

**Nr. 27**

Anlage zur  
Qualitätssicherung  
von Immissionsmessungen

Diese Arbeit ist zugleich als Bericht  
für das Forschungs- und Entwicklungs-  
vorhaben Nr. 10402253 des Umwelt-  
bundesamtes, Berlin, erschienen

Herausgeber:

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen

Wallneyer Str. 6

D - 4300 Essen 1

1982

ISSN 0720-8499

Luftüberwachung

Anlage zur Qualitätssicherung von Immissionsmessungen (Aqim)

Air Pollution Control

Apparatus for Quality Control of Immission Measurements (Aqim)

Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von  
Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in  
der Außenluft

Dr. H. <sup>[Lust]</sup>Manns, H. <sup>[Gies]</sup>Gies und G. <sup>[Nitz]</sup>Nitz

Diese Arbeit wurde gefördert als <sup>[Umweltforschungsplan]</sup>Forschungs- und Entwicklungs-  
vorhaben Nr. 104 02 253 des Umweltbundesamtes, Berlin

# Inhaltsverzeichnis

- 1. Zusammenfassung  
Summary
- 2. Einleitung
- 3. Probeluftverteileranlage
  - 3.1. Hauptteil der Probeluftverteileranlage
    - 3.1.1. Anschlußstelle zur Prüfgasentnahme
  - 3.2. Vorrichtung zur Prüfluftherzeugung
    - 3.2.1. Bereitstellung von Grundgas
  - 3.3. Verpackung und Transport
- 4. Prüfgasangebot
  - 4.1. Prüfgasüberwachung
  - 4.2. Feuchte der Prüfgase
  - 4.3. Prüfgas mit Benzol (B), Toluol (T) und Xylol (X) aus Kapillardosierung
    - 4.3.1. Grundgas für BTX-Prüfgas
    - 4.3.2. Kapillardosierung der Beimengung BTX
    - 4.3.3. Prüfgas mit BTX für eine Vergleichsmessung
  - 4.4. Prüfgas mit Vinylchlorid
  - 4.5. Prüfgas mit Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid
    - 4.5.1. Grundgas für NO/NO<sub>2</sub>-Prüfgas
    - 4.5.2. Beimengung von NO/NO<sub>2</sub> über Blendenzumischung
    - 4.5.3. Befeuchten des Prüfgases
    - 4.5.4. Feuchtes NO/NO<sub>2</sub>-Prüfgas für eine Vergleichsmessung
- 5. Vorschläge zur Abwicklung von Ringanalysen und Vergleichsmessungen sowie zur Auswertung für den Bereich der Luftanalytik
  - 5.1. Planung und Organisation
    - 5.1.1. Ankündigung; Merkblatt, Meldebogen
    - 5.1.2. Aufbau der Versuchsanlage und Vorbereitung der Arbeitsplätze
    - 5.1.3. Durchführung der Messungen für den Ringversuch
  - 5.2. Auswertung und Berichterstellung
- 6. Varianzanalyse
  - 6.1. Formeln und Voraussetzungen
- 7. Ergebnisse von Vergleichsmessungen
  - 7.1. Vergleichsmessung Aromaten

- 7.2. Vergleichsmessung Vinylchlorid
- 7.3. Vergleichsmessung Stickstoffoxide
- 7.4. Vergleichsmessung Schwefeldioxid
- 8. Probenahme von aromatischen Kohlenwasserstoffen
- 9. Schrifttum
- Tabellen-, Formblatt-, Programm- und Bildanhang
- 10. Tabellen
- 11. Anhänge
- Anhang 1 Allgemeine Informationen
- Anhang 2 Anweisungen für den Ringversuch
- Anhang 3 Merkblatt
- Anhang 4 Formularmuster Anmeldung
- Anhang 5 Formularmuster Ergebnismeldung
- Anhang 6 Formularmuster Meßblatt zur Ergebnismeldung
- Anhang 7 Teileliste der PLV
- Anhang 8 Programm für Taschenrechner
- Anhang 9:
- 1. Programm für Tischrechner in Basic
- 1.1. Beschreibung einiger Programmgrundlagen
- 1.2. Programmbedienung
- 1.3. Erläuterung der Dialogfragen
- 1.3.3. Programmteil Menue
- 1.3.2. Programmteil Ein
- 1.3.3. Programmteil Lies
- 1.3.4. Programmteil Schreib
- 1.3.5. Programmteil Anz
- 1.3.6. Programmteil Var
- 1.3.7. Programmteil Ausg
- 1.3.8. Programmteil Plot
- 2. Auflistung des Programms "Varianz 49"
- 2.1. Listing Menue
- 2.2. Listing Ein
- 2.3. Listing Lies
- 2.4. Listing Schreib
- 2.5. Listing Anz
- 2.6. Listing Var
- 2.7. Listing Ausg
- 2.8. Listing Plot
- 12. Abbildungen

## 1. Zusammenfassung

Es wurde eine Anlage zur Durchführung von Vergleichsmessungen auf dem Immissionsmeßgebiet entwickelt, die im wesentlichen aus einer Dosier- sowie einer Probeluftverteileranlage besteht. Diese Anlage ermöglicht die Durchführung von vergleichenden Messungen zur Prüfung verschiedener Meßverfahren und die Durchführung von Ringanalysen zur Kontrolle und Steigerung der Qualität von Laboratorien. Mit dieser Arbeit wurden die technischen Voraussetzungen geschaffen, die ein zeitgleiches Prüfgasangebot für etwa 30 Teilnehmer eines Ringversuches gestattet. Nunmehr ausgeführte Ringversuche mit Immissionsmeßverfahren für die Messung der Schadstoffe  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , Vinylchlorid und die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol haben die Funktionsfähigkeit und Brauchbarkeit der Anlage nachgewiesen. Die Probeluftverteileranlage kann sowohl mit Umgebungsluft als auch mit synthetischen Prüfgasen betrieben werden. Je nach Wahl der Dosiervorrichtung und der Grundgasversorgung kann Prüfgas oder auch Eichgas angeboten werden. Die Zumischung ausgewählter Störstoffe zu den Prüfgasen ist möglich. Die im Ringversuch eingesetzten Meßverfahren werden unter Feldbedingungen an der Probeluftverteileranlage betrieben.

Diese neue technische Einrichtung ist ein wichtiges Element der Qualitätssicherung von Immissionsmessungen. Sie eignet sich nämlich ausgezeichnet, um an einem definierten Meßgut gleichzeitig vielen Teilnehmern die Möglichkeit zum Training durch Anwendung der Immissionsmeßverfahren selbst zu bieten. Darüber hinaus trägt auch der fast zwangsläufig entstehende Erfahrungsaustausch unter den Teilnehmern dazu bei, ebenso wie der Ringversuch selbst, die Qualität der Immissionsmessungen zu verbessern.

Bisher wurden an der Anlage 10 Vergleichsmessungen durchgeführt. Hierbei handelte es sich sowohl um Messungen, die von verschiedenen Arbeitsgruppen der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft initiiert wurden als auch um Ringversuche zwischen den Länderinstituten, zur Qualitätssicherung der in den telemetrischen Meßnetzen ermittelten Meßdaten. Darüber hinaus wurde im Rahmen der Zusammenarbeit im EG-Raum eine Vergleichsmessung an der An-

lage zwischen niederländischen, belgischen und deutschen Meßinstituten mit Meßeinrichtungen für Schwefeldioxid in Meßwagen vorgenommen.

Mit der erstellten Anlage ist es also möglich, nicht nur im nationalen Bereich, sondern auch im internationalen Rahmen eine Harmonisierung der Durchführung von Immissionsmessungen zu fördern. Es sei an dieser Stelle auf die Bestrebungen der europäischen Gemeinschaft hingewiesen, in Verfolg der EG-Direktive über die Messung und Beurteilung von Schwefeldioxid und Schwebstoffen ein Programm zur Qualitätssteigerung von Immissionsmeßergebnissen, die von den EG-Mitgliedsländern erzeugt werden, vorzubereiten.

Neben den Arbeiten zur Erstellung der Dosier- und Probeluftverteileranlage wurde die Probenahme von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Sorption an Tenax GC nach der Temperaturgradientenrohr-Methode untersucht und die Verfahrensbedingungen zur Vermeidung von Zersetzungserscheinungen des Tenax GC verbessert. Es werden Vorschläge zu einer einfacheren Modifikation der Aromatenprobenahme an Tenax GC gemacht.

## S u m m a r y

A small experimental plant, consisting mainly of a metering unit and a sample-air manifold, was developed for comparative measurements of ambient-air pollution. This plant allows the realization of comparative measurements for testing different measuring procedures and interlaboratory tests for control and improvement of laboratory quality. Technical prerequisites for offering a test gas mixture to about 30 participants of an interlaboratory test simultaneously have thereby been created. So far, interlaboratory tests with procedures for the measurement of ambient concentrations of SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, vinyl chloride, and the aromatic hydrocarbons benzene, toluene, and xylene have proven the usefulness and functional capacity of the plant. The sample-air manifold can be operated with ambient air as well as with synthetic test gas mixtures. Depending upon the metering device and basic gas supply either test gas or a calibrated gas mixture can be offered. Addition of selected interfering compounds is possible. Measuring procedures applied in the interlaboratory tests at the sample-air manifold are conducted under field conditions.

This novel technical device is an important element in securing quality in ambient-air measurements. It is very well suited to give a large number of participants simultaneously on a defined object the chance of gaining experience in the application of procedures for ambient-air measurements. Moreover, the almost inevitable exchange of experiences among participants as well as the interlaboratory test itself are contributions towards improving the quality of ambient-air measurements.

To date, ten interlaboratory tests have been conducted at the plant. These were measurements initiated by the different sections of the VDI-Commission for the Prevention of Air Pollution, as well as interlaboratory tests of state institutions for the securing of quality of data determined by the telemetric measuring network. In addition, there was, within the context of cooperation in the EC area, a comparative measurement carried out

between Dutch, Belgian, and German institutes with mobile measuring equipment for sulfur dioxide.

Therefore, with the existing plant it is possible to advance, not only on a national scale but also internationally, a harmonization in the implementation of ambient-air measurements. There should be noted in this connection the efforts of the European Community in applying the EC directive for measurement and evaluation of sulfur dioxide and suspended materials and thereby preparing a program for quality improvement of ambient-air data generated by the member countries.

Besides assembling the metering and sample-air manifold plant the sampling of aromatic hydrocarbons by sorption on Tenax GC according to the temperature gradient tube method was investigated and conditions to avoid disintegration of Tenax GC were improved. Suggestions are made for a simpler modification of aromatics sampling on Tenax GC.

## 2. Einleitung

Immissionsmessungen sind ein unabdingbares Hilfsmittel zur Durchsetzung der gesetzlich geforderten immissionsschutzrechtlichen Maßnahmen zur Luftreinhaltung. Je nach Aufgabenstellung kommen unterschiedliche Meßverfahren und Vorgehensweisen zur Anwendung. Ob es sich um anlagenbezogene Messungen im Zusammenhang mit einem Genehmigungsverfahren oder einer nachträglichen Maßnahme handelt, oder ob es um die großräumige Immissionsüberwachung in Belastungsgebieten geht, ob die telemetrische Echtzeitmessung im Zusammenhang mit Smogalarmsystemen in Rede steht oder ob an die Untersuchung physikalischer und chemischer Reaktionen in der Atmosphäre gedacht ist:

Da die im Meßgut enthaltenen Schadstoffe im Verhältnis zu den Hauptbestandteilen der Luft von  $1:10^{-6}$  (ppm) bis weit unter  $1:10^{-12}$  (ppt) auftreten, kommen stets nur spurenanalytische Meßverfahren zur Anwendung, mit denen man derartig kleine Mengen eines Stoffes in einer Luftprobe nachweisen kann.

Mit der im letzten Jahrzehnt stark angestiegenen Zahl der Immissionsmessungen unter Anwendung chemisch-physikalischer Spurenmeßverfahren hat sich auch der Kreis der damit betrauten Laboratorien vergrößert. Damit stellte sich sowohl in den betroffenen Laboratorien auch immer häufiger die Frage nach der Güte der eigenen Immissionsmessung als auch wurde die Notwendigkeit der Qualitätssicherung der von verschiedenen Instituten oder Sachverständigen durchgeführten Immissionsmessungen zu immissionsschutzrechtlichen Verfahren erkannt.

Die durch Anwendung dieser spurenanalytischen Verfahren auszuführenden Immissionsmessungen sind mit großen meßtechnischen Schwierigkeiten behaftet. Sie erfordern spezielle Fachkenntnisse und langjährige Erfahrungen, um die erforderliche Qualität der Meßdaten zu erbringen [11, 18]. Aber auch der erfahrene und gewissenhafte Analytiker ist es gewohnt, seine Meßergebnisse immer wieder in Frage zu stellen und sie einer Überprüfung zu unterwerfen. Diese aus der selbstkritischen Überprüfung der eigenen Arbeitsweise entstehenden Zweifel haben schon in Bereichen, von denen hier nur beispielhaft die Wasser-, die Lebensmittel-, die Rückstands- und die Produktanalytik [3, 4, 5, 7, 11, 20, 22, 23]

aufgeführt sein sollen, zur Praxis von Ringanalysen als Mittel der Qualitätskontrolle von Meßergebnissen, d.h. der Qualitätskontrolle der die Messungen ausführenden Laboratorien, geführt. In einem brauchbaren Konzept der Qualitätssicherung von Immissionsmeßergebnissen hat die Ringanalyse zur Qualitätskontrolle der Laboratorien neben dem Instrumentarium der Aufstellung von Mindestanforderungen für Immissionsmeßverfahren, gekoppelt mit diesbezüglichen Eignungsprüfungen, einen besonderen Stellenwert. Derartige Ringanalysen sind umso notwendiger, als mit der im letzten Jahrzehnt stark angestiegenen Zahl der Immissionsmessungen sich auch der Kreis der ausführenden Laboratorien stark vergrößert hat.

Die im nachstehenden im einzelnen beschriebene und von der LIS entwickelte Apparatur ermöglicht die Durchführung von Ringanalysen zur Qualitätssicherung von Immissionsmessungen. Daneben können an der Anlage auch andere Vergleichsmessungen, d.h. Vergleichsmessungen mit anderen Zielen als sie die Ringanalyse hat, vorgenommen werden. Hierzu gehört z.B. der Vergleich verschiedener Meßverfahren, die für die Messung einer bestimmten Immissionskomponente geeignet sind oder in der Praxis angewandt werden. Als Beispiel hierfür sei auf die von STRATMANN und BUCK [17] mit dem TCM-Verfahren [25] und dem Silikagelverfahren [24] bereits in den 60er Jahren durchgeführten Vergleichsmessungen hingewiesen.

Untersuchungen mit spurenanalytischen Meßverfahren zum Zwecke des Vergleichs der Leistungsfähigkeit für eine vorgegebene Meßaufgabe sind eine sachgerechte Fortsetzung der kritischen Beobachtungen analytischer Verfahrensweisen wie sie schon von H. KAISER und H. SPECKER [13] als "Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren" diskutiert wurden.

Wie BUCK [1] es ausführlich dargelegt hat, hat das methodische Hilfsmittel "Ringanalyse" demgegenüber bei der Entwicklung einer Meßmethode keine große Bedeutung, da die Erstellung einer "Kochvorschrift" mit weitaus geringerem Aufwand von einem oder wenigen, entsprechend qualifizierten Laboratorien mit spezieller Erfahrung erbracht werden kann. Die Ermittlung von Verfahrenskenngrößen (z.B. Vergleichbarkeit) im Sinne einer vom Anwender unab-

hängigen Verfahrensgütekennzeichnung ist wegen der kaum zu gewährleistenden Randbedingung, wie der ausschließlichen Teilnahme ausgewählter und hochqualifizierter Laboratorien, mit gleicher Arbeitsqualität bei dem eingesetzten Meßverfahren durch Ringanalysen ebenfalls nicht möglich.

Die in diesem Zusammenhang vielfach vorgeschlagene Verfahrensweise der Anpassung von den im Ringversuch anfallenden und zur Auswertung gelangenden Meßdaten durch Selektion einzelner Meßwerte mittels der in großer Zahl angepriesenen statistischen Ausreissertests trägt auch nicht zur sicheren Kenndatenermittlung bei, zumal solche Methoden der Meßwertkollektivschönung oder der Anpassung an einen Erwartungswert auch nicht zur Richtigkeit der Analysenergebnisse beitragen können, wie TOELG [20] es beispielhaft gezeigt hat.

Es ist nahezu eine Selbstverständlichkeit, daß bei Ringanalysen aus dem Ring der Teilnehmer auch Hinweise zum Meßverfahren erhalten werden, die zur Verbesserung der Arbeitsvorschrift beitragen können. Ohnehin ist es als ein Nebenprodukt anzusehen, daß anlässlich einer Ringanalyse jeder Teilnehmer die von ihm erreichten Verfahrenskenndaten (z.B. die Vergleichsstandardabweichung) ermittelt. Daneben darf nicht unbeachtet bleiben, daß durch die hier zwangsläufig an einem Ort versammelten Teilnehmer der Austausch von Erfahrungen mit dem Meßverfahren sowie über Lösungen damit zusammenhängender technischer und handwerklicher Probleme als Gewinn einer jeden Ringanalyse angesehen werden muß.

Es ist darüberhinaus durch Vergleichsmessung möglich, die in den verschiedenen Laboratorien eingesetzten Eichstandards indirekt über den Vergleich der mit den verschiedenen Verfahren oder mit Hilfe ein und desselben Verfahrens ermittelten Messdaten miteinander zu vergleichen. Es sollte hierbei jedoch nicht von einer Richtigkeitsprüfung von Analysenergebnissen schlechthin gesprochen werden, da durch einen Sollwert- Istwertvergleich nur die "Richtigkeit" des gefundenen Ergebnisses in Bezug auf den verwendeten Eichstandard und unter den Randbedingungen einer Ringanalyse, die normalerweise von den Bedingungen einer Feldmessung abweichen, beurteilt werden kann.

Ringanalysen im Bereich der Immissionsmeßtechnik sind also vornehmlich ein Mittel zur Qualitätssicherung der teilnehmenden Laboratorien und tragen so zur Qualitätssicherung von Immissionsmeßergebnissen bei.

Auf Initiative der mit der Erstellung der VDI-Richtlinie 3482 "Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen (I)" betrauten Arbeitsgruppe der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft wurde, gefördert durch ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben des Umweltbundesamtes, von der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen im Rahmen ihrer Aufgaben sowie in Zusammenarbeit mit dem Inhaber des Lehrstuhles für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. G. BERGMANN, diese Arbeit durchgeführt. Insbesondere die Untersuchungen über das Verhalten eines Probenahmesystems zur Messung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Luft wurden im Rahmen einer Diplomarbeit des Herrn K.P. HENKE ausgeführt. Die Diplomarbeit ist dem F+E-Bericht Nr. 10402253 als Anlage in einigen Exemplaren beigelegt.

### 3. P r o b e l u f t v e r t e i l e r a n l a g e (PLV)

Die Probeluftverteileranlage (Abb. 1) besteht aus Vorrichtungen zur Prüfluftherzeugung, im Hauptteil aus Vorrichtungen zur Entnahme der Prüfluft und zum Aufbau der Probenahmegeräte sowie aus einer Vorrichtung zur Ableitung des Prüfluftüberschusses.

#### 3.1. Hauptteil der Probeluftverteileranlage

Der Hauptteil der Probeluftverteileranlage besteht aus einer Reihe von Segmenten (Abb. 2), die in gerader Linie hintereinander bis zu einer max. vorhandenen Stückzahl von 15 aufgebaut werden können (Abb. 3 und 4). Mit Hilfe von Winkelstücken ist ein Aufbau z.B. in L- oder U-Form möglich.

Ein Segment besteht aus einer Glasleitung (handelsübliche KS-Rohre DN 40 mit einer Länge von 1000 mm) zur Führung der Prüfgase/Prüfluft. Zur Entnahme der Prüfgase sind Prüfgasauslässe (Abb. 3) vorgesehen, die aus unsymmetrischen T-Stücken (DN 40/25) bestehen. Die Glasleitungssegmente und die T-Stücke können über PTFE-Ringdichtungen und Schellenverbindungen aneinander geflanscht werden. Die Auslaßöffnungen (DN 25) der T-Stücke sind mit einem Anschlußstück DN 25/Schraubverbindung versehen. In die Schraubverbindung werden gläserne Anschlußteile (siehe Kap. 3.1.1.) zum Anschluß der Probenahmegeräte von Meßverfahren eingesetzt.

Die Glasleitung wird an einem Stativ befestigt, das gleichzeitig eine Arbeitsfläche und eine Steckerleiste zur Versorgung mit elektrischer Energie bietet. Das Stativ besteht aus handelsüblichen Einzelteilen wie feuerverzinkten Gestellrohren R 1 1/4 Zoll und passenden Rohrverbindern und Rohrhaltern. Die Anordnung der Einzelteile ist der Abb. 2 zu entnehmen. Eine Aufstellung der Einzelteile findet sich im Anhang 7.

Durch Auflage einer Tischlerplatte mit passenden Rohrbefestigungen auf das Stativ entsteht eine feste Arbeitsfläche.

Das Stativsegment hat eine Breite von 177,5 cm bei einer Höhe von 183 cm und einer Tiefe von 80 cm. Die Glasleitung ist in einer Höhe von 175 cm befestigt. Die Arbeitsfläche ist in einer Höhe von 80 cm angebracht. Sowohl die Glasleitung als auch die Steckerleiste sind in der Höhe verstellbar.

Unebenheiten des Aufstellortes können über die Stativstützen ausgeglichen werden.

### 3.1.1. Anschlußteile zur Prüfgasentnahme

Ein Y-Anschlußteil (siehe Abb. 1, Probenahmeanschluß 13) dient zur Prüfgasentnahme bei der Probenahme mit Gassammelrohren nach der Richtlinie VDI 3482, Blatt 2 und 3 [29,30]. Die Einlaßstutzen der Gassammelrohre werden bei dieser Kurzzeitprobenahme in die offenen Schenkel des Y-Stückes geführt und gegen den am Ende der Schenkel des Y-Stückes überstehenden Silikonschlauch gedrückt, wodurch eine Dichtung zwischen dem Schenkel und dem Gassammelrohr erreicht wird.

Ein Anschlußteil wie am Probenahmeanschluß 14 in Abb. 1 dargestellt, erlaubt den gleichzeitigen Anschluß von vier Probenahmeröhrchen bis zu einem Außendurchmesser von 6 mm wie etwa die mit Aktivkohle gefüllten NIOSH-Röhrchen oder Röhrchen nach den Meßverfahren VDI 3482, Blatt 4E und 5E [31, 32]. Die Röhrchen werden in die offenen Stutzen geschoben und dabei von einem kurzen Silikonschlauch, der von der äußeren Wandung des Stutzens auf die äußere Wandung des Probenröhrchens übergeht, gehalten (Abb. 6). Die Probenahme ist so gegen Falschlufzufuhr aus der Umgebung gesichert.

Ein Anschlußteil (Abb. 5) wie vorbeschrieben, jedoch statt der Schlauchdichtung mit Glasschliffverbindungen NSH 10 versehen, erlaubt die gleichzeitige Probenahme von vier Probenahmeverrichtungen, die mit NSK 10-Glasschliffverbindungen versehen sind wie z.B. nach dem Verfahren VDI 3494, Blatt 1 [26].

### 3.2. Vorrichtung zur Prüfluftherzeugung

Die Vorrichtung zur Prüfluftherzeugung (Abb. 7) besteht aus einem Einlaßteil mit sieben Schlauchnippeln und einer Mischstrecke, aus der die Prüfluft in den Hauptteil der Probenluftverteileranlage übergeht. Sowohl das Einlaßteil als auch die Mischstrecke bestehen aus Glas, wobei in der Mischstrecke über eine Länge von 100 cm Verwirbelungsbleche aus Edelstahl angeordnet sind. Die als Meßobjekt und/oder Störstoff einzusetzenden Beimengungen werden vom jeweiligen Betreiber der PLV über eine von ihm beizustellende Anlage angeboten und in den Einlaßteil der PLV geleitet. Für die Dosierung von Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) sind Teile für die Kapillardosierung der Anlage beigegeben. Die zur Prüfgaserzeugung benötigte Menge an Grundgas wird ebenfalls vom Betreiber in einer von ihm beizustellenden Anlage erzeugt und dem Einlaßteil der PLV zugeführt. Beispiele zur Erzeugung von Grundgas sind in 3.2.1. aufgeführt.

#### 3.2.1. Bereitstellung von Grundgas

Die Menge, Art und Reinheit des benötigten Grundgases für die Erzeugung eines Prüfgases zu einer Vergleichsmessung ist in jedem Einzelfall den Vorgaben der Vergleichsmessung anzupassen. Zur Vermeidung von Kontaminationen des Prüfgases während einer Vergleichsmessung darf das Prüfgas **n u r** im Druckbetrieb und nicht im Saugbetrieb bereitgestellt werden. Dazu bieten sich die Methoden des Einblasens von Außenluft mit Hilfe von Ventilatoren oder Ringverdichtern sowie des Eindrückens über Pumpen oder aus vorhandenen Druckluftanlagen an. Schließlich ist die Entnahme des Grundgases aus Druckgasflaschen möglich.

Als Grundgas kann dienen:

- 1) Umgebungsluft
- 2) gereinigte Druckluft
- 3) Gas aus Druckgasvorratsbehältern

Aus der Meßaufgabe resultieren die Anforderungen an das Grundgas und die zu dosierenden Beimengungen. Dies soll im folgenden Beispiel der Messung von Kohlenmonoxid (CO) dargestellt werden:

Es wird ein dynamisch erzeugtes Kalibriergas benötigt, das als Beimengung CO enthält. Die Qualitätsanforderung an das Kalibriergas verlangt eine definierte sowie konstante Beimengungskonzentration, die von der Güte des Grundgases unabhängig ist. Aus diesem Grunde muß die CO-Konzentration des Grundgases unterhalb der Nachweisgrenze des Meßverfahrens liegen. In gereinigter Druckluft schwankt die CO-Konzentration in Abhängigkeit von dem CO-Gehalt der zur Druckluftbereitung angesaugten Umgebungsluft. Dagegen enthalten Gase aus Druckgasbehältern eine konstante CO-Konzentration, die sich mit dem Erneuern des Druckgasbehälters ändern kann. Diese Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Druckgasbehältern können sehr groß sein. Aus diesem Grunde müssen alle Gase, die als Grundgas für das CO-Kalibriergas Verwendung finden sollen, speziell nachgereinigt werden.

Ein Prüfgas für Testzwecke ( Meßgas ) wird eingesetzt, wenn die Meßergebnisse von CO-Meßverfahren nur miteinander verglichen werden sollen. Dann reicht das Angebot eines dynamisch erzeugten Prüfgases auch dann aus, wenn bei zeitgleicher Prüfgasentnahme die Beimengung CO schwankt. Hier ist deshalb für das als Grundgas verwendete Gas keine Nachreinigung notwendig. Die CO-Konzentration im Grundgas wird dann, soweit erforderlich, mit reinem CO auf den entsprechenden Prüfgaswert aufgestockt.

Unter Beachtung der zuvor benannten Prüfgasqualitäten (Testgemisch oder Kalibriergas) wird Umgebungsluft immer dann als Grundgas verwendet, wenn Meßverfahren unter normalen Einsatzbedingungen verglichen werden sollen. Wenn die Vergleichsmessung unter extremen Bedingungen, wie z.B. hoher relativer Prüfgasfeuchte (> 80 %) und gleichzeitig konstanter Konzentration der Beimengung (Kalibrierbedingung) durchgeführt werden soll, ist Umgebungsluft als Grundgas wegen der schnell veränderlichen meteorologischen Einflüsse und der schwankenden Gehalte der Beimengungskomponenten für das Prüfgas nicht geeignet.

Die Regelung der Dosierung der Beimengung zur Umgebungsluft erfolgt hier manuell, so daß bei konstanten Dosierraten der Grundpegel erhöht und die natürlichen Konzentrationsschwankungen der Beimengungen im Grundgas auf ein höheres Niveau verlagert werden.

Sollen jedoch die natürlichen Konzentrationsschwankungen der Beimengungskomponenten im Grundgas durch wechselnde (variable) Dosieraten der Beimengungen ausgeglichen werden, um ein Kalibrier- gas zu erhalten, so läßt sich dies nur mit rechnergesteuerten Dosieranlagen erreichen. Da solche gesteuerten Anlagen, die die Echtzeitmessung der Beimengungskomponenten im Grundgas erfordern, nicht zur Verfügung stehen, kann hilfsweise in diesem Falle gereinigte Druckluft oder Gas aus Druckvorratsbehältern als Grundgas verwendet werden, dem die gewünschten Beimengungen, das sind die Meß- und Störkomponenten, über handgesteuerte Dosierer zugemischt werden.

Gereinigte Druckluft läßt sich überall dort als Grundgas einsetzen, wo Beimengungen definiert zugemischt werden sollen (z.B. Kalibriergas) und alle anderen Begleitstoffe der Außenluft nicht erforderlich sind. Ob eine spezielle Nachreinigung des Grundgases notwendig wird, hängt von der Meßaufgabe und dem dafür herzustellenden Prüfgas ab. So muß zur Herstellung von Prüfgasen mit der Beimengung CO, NO und aliphatischer Kohlenwasserstoffe die gereinigte Druckluft einer speziellen Nachreinigung unterzogen werden. Der bereitstellbare Grundgasmengenstrom ist damit von der Wirksamkeit und der Größe des Nachreinigers bestimmt. So ist z.B. eine Nachreinigung der Druckluft von aliphatischen Kohlenwasserstoffen einschließlich Methan für einen Grundgasbedarf von  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  unter Beachtung eines vertretbaren technisch, finanziellen Aufwandes kaum möglich. Statt dessen bietet sich der Einsatz von Gasen aus Druckgasvorratsbehältern an.

Gase aus Druckgasvorratsbehältern lassen sich überall dort als Grundgas einsetzen, wo Beimengungen definiert zugesetzt werden sollen und die Nachreinigung von Gasen aus anderen Quellen schwierig und kostenintensiv ist. Welche der handelsüblichen und preisgünstigen Gasarten (z.B. synth. Luft, Stickstoff, Argon, Helium o.a.) als Grundgas zu wählen ist, kann nur im Zusammenhang mit der Meßaufgabe beantwortet werden.

### 3.3. Verpackung und Transport

Die Probeluftverteileranlage ist vollständig in kleine Teile zerlegbar, so daß ein Transport mit den üblichen Beförderungsmitteln

in angemessener Verpackung durchgeführt werden kann. Die bei der Deutschen Bundesbahn zum Teil kostenlos bereitgestellten Transportbehälter für den Bahntransport der Serie Collico sowie die fahrbaren Transportbehälter von der Fa. Richter liegen dem folgenden Vorschlag der Verpackung zugrunde. Die benötigten Verpackungshilfsstoffe wie Pappen, Schüttgut zur Füllung von Hohlräumen und Schaumstoffe sind jeweils vom Versender beizustellen.

#### Verpackungsplan

Transportbehälter				Transportgut
Typ	L	B	H	
Collico CA 8	1000	700	450	Kugelschliffrohre KS 1,5/1000
Collico CA 8	1000	700	450	KS 1,5/500; KBA 90/1,5; KTG 1,5/1; KHF 1; KHF 1,5; KHM 1,5; KBM 1,5; KBF 1,5; KBF 1; Probenahmestutzen
Collico CA 6	1000	600	600	Oxymat 2; Schreiber BD41; Kabeltrommeln; Druckschlauch; Abgasschlauch; Kleinteile
Richter CD	1900	1100	1425	Rohrgestell (Stativstuhl)
Richter CD	1900	1100	1425	Arbeitsplatten mit Auflagerohren
Richter CD	1900	1100	1425	Steckerleiste, Verbindungsrohr mit KS-Rohrhalterungen

#### 4. P r ü f g a s a n g e b o t

Jedes für Vergleichsmessungen benötigte Prüfgas wird definiert durch die Anforderungen der jeweiligen Meßaufgabe und ist von daher gemäß dem Versuchsziel spezifiziert. Die für Vergleichsmessungen mit Immissionsmeßverfahren an der PLV benötigten Prüfgase müssen wegen der großen bereitzustellenden Menge und der einige Stunden betragenden Angebotszeit dynamisch erzeugt werden. Beispiele für einige Prüfgase sind in den folgenden Kapiteln beschrieben. Für die Bereitstellung von dynamisch erzeugtem Prüfgas mit konstanten Konzentrationen der Beimengungen während der gesamten Angebotszeit wird zur erfolgreichen Durchführung der Vergleichsmessungen eine kontinuierliche Prüfgasüberwachung benötigt, die zum einen durch fortlaufend messende Analysatoren für die Beimengung erreicht werden kann, die aber auch durch fortlaufende Messung von Leitkomponenten durchgeführt werden kann, insbesondere soll

die letztgenannte Überwachung immer dann eingesetzt werden, wenn mehr als eine Meßkomponente im Prüfgas enthalten sein soll.

#### 4.1. Prüfgasüberwachung

##### Verwendung des Gasanalysengerätes "Oxymat 2"

Mit dem Gasanalysengerät Oxymat 2 der Firma Siemens sind über die Messung des Sauerstoffs in einem Gasgemisch folgende Bestimmungen möglich:

- Volumenstrombestimmung
- Kontinuierliche Volumenstromkontrolle
- Feuchtebestimmung
- Bestimmung des Sauerstoffanteils in einem Gasgemisch
- Kalibrierung von Schwebkörperdurchflußmessern, Gasvolumenzählern und Anemometern für Volumenströme  $> 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

##### Grundlagen:

Das Gasanalysengerät Oxymat 2 ermöglicht durch die Ausnutzung des Paramagnetismus des Sauerstoffs dessen Gehaltsbestimmung in Gasgemischen. Die hier eingesetzte Geräteversion ist hinsichtlich des angezeigten Meßbereiches modifiziert auf eine Anzeige von 18-23 % Sauerstoff im Gasgemisch. Das von Null bis 20 mA reichende Meßsignal wird nach elektrischer Spreizung und Wandlung in ein Spannungssignal (5 Ohm Widerstand) 0-100 mV mit einer Breite von 50 mV auf einen Registrierschreiber mit 200 mm Schreibbreite übertragen. 1 mm Schreibbreite entsprechen dann etwa 0,012 % Sauerstoffanteil.

Unter der Annahme, daß bei Vergleichsmessungen an der Probeluftverteileranlage entweder Luft oder ein synthetisches Gasgemisch eingesetzt wird, ist von gleichbleibenden Sauerstoffanteilen in dem Gasgemisch, das als Grundgas dient, auszugehen. Dem Grundgas wird eine definierte Menge reinen Sauerstoffs zugemischt, die etwa einer Aufstockung des Sauerstoffgehaltes der Luft um 1 % v/v entspricht. Aus der Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt des Grundgases und dem des dotierten Grundgases bzw. des getrockne-

ten Grundgases werden die oben genannten Bestimmungen abgeleitet. Die Änderung des Sauerstoffanteils kann auch durch die Zugabe von Stickstoff erreicht werden. Der Aufbau der Meßanordnung ist in Abbildung 8 schematisch wiedergegeben.

### E i c h u n g

Die Eichung des Oxymaten 2 wird mit synthetischen Gasgemischen vorgenommen.

Im vorliegenden Fall wurde aus reinem Stickstoff und Sauerstoff über eine Gasmischpumpe von Wösthoff unter Berücksichtigung der zuvor erneut ausgemessenen Hubvolumina der Mischpumpe eine Eichung ausgeführt. Aus folgenden Eichmessungen errechnet sich die Analysenfunktion

$$c = 20,2806 + 0,01158 * x$$

für den Sauerstoffanteil  $c$  im Meßgas aus der Signalhöhe  $x$ .

Tabelle 1: Eichung Oxymat 2

Sauerstoffanteil [ppm]	Signalhöhe [mm]
223 929	182,48
221 643	162,69
219 364	142,97
217 075	123,18
214 809	103,60
212 532	83,93
210 254	64,28
208 027	45,07
205 813	25,99
203 555	6,54

Die Änderung um 1 % v/v Sauerstoff im Gasgemisch ergibt eine Änderung von etwa 100 mm auf dem Registrierschreiber ( $b = 0,01158$ ). Der Ordinatenabschnitt ist hier durch den Nullabgleich des Registrierschreibers auf den Meßpunkt von synthetischer Luft gegeben.

### Volumenstrombestimmung

Es wird ein Referenzpunkt für die Meßsignalanzeige durch Messung von über Phosphorpentoxid getrockneter synthetischer Luft festgelegt.

Der Sauerstoffgehalt des Grundgases wird gemessen.

Eine exakt bemessene Menge reinen Sauerstoffs (ausgemessen mit einem geeichten Volumeter von Brooks, Meßvolumen 450 ml) wird gleichmäßig zum Grundgas dotiert. Dieser Volumenstrom des hier als Leitkomponente dienenden Sauerstoffs muß konstant gehalten werden. Nun wird der Sauerstoffgehalt des dotierten Grundgases bestimmt und dann der Volumenstrom nach folgender Formel bestimmt:

$$V_s = B * ((R-G_a)/(G_a-G))$$

$V_s$  = Volumenstrom (l/h)

$B$  =  $V_s$  der beigegebenen Leitkomponente (l/h)

$R$  = Reinheitsgrad der Leitkomponente (Vol%)

$G_a$  = Leitkomponentenanteil im Gas nach Aufstockung (Vol%)

$G$  = Leitkomponentenanteil im Gas vor Aufstockung (Vol%)

### Volumenstromkontrolle

Die Änderung des zur Prüfgasherstellung benötigten Grundgasstromes kann an der Änderung des registrierten Meßsignals des Oxymaten erkannt werden, vorausgesetzt bleibt die konstante Dotierung der Leitkomponente.

Kalibrierungen von Schwebekörperdurchflußmessern, Gasvolumenzählern und Anemometern können so mit Hilfe des kontinuierlich überwachten Volumenstromes durchgeführt werden.

### 4.2. Feuchte der Prüfgase

Der Feuchtegehalt des Grundgases wird dargestellt durch das Teilvervolumen, das das Wasservolumen im Gesamtvolumen des Grundgases einnimmt. Der Partialdruck des Wassers kann aus der Differenz der Sauerstoffanteile des feuchten und trockenen Grundgases berechnet werden.

Der Partialdruck des Wasserdampfes im Gasgemisch errechnet sich nach folgender Formel:

$$C_{pw} = 1013 * (1 - G_f/G_t)$$

$C_{pw}$  = Partialdruck des Wasserdampfes (mbar)

$G_f$  = Sauerstoffanteil des feuchten Gases (Vol%)

$G_t$  = Sauerstoffanteil des trockenen Gases (Vol%)

#### 4.3. Prüfgas mit Aromaten

Für die dynamische Prüfgaserzeugung wird eine Vorrichtung eingesetzt, deren Kernstück z.B. die Dosierung der drei Komponenten Benzol (B), Toluol (T) und p-Xylol (X) über einen Kapillardosierer darstellt. Die Meßkomponenten werden durch Zumischen gereinigter Druckluft als Grundgas auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Aus Kenntnis der Dosierleistung und der Verdünnungsstufe läßt sich die Sollkonzentration errechnen. Gereinigte Druckluft ohne Dosierung von Aromaten dient als Nullgas. Diese Vorrichtung gestattet die dynamische Erzeugung eines Prüfgasvolumenstromes von  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  mit einer Unsicherheit der Konzentrationsangabe von etwa 2 %. Während der Vergleichsmessung wird zur Funktionskontrolle des Kapillardosierers das Prüfgas kontinuierlich mit Hilfe eines Gesamtkohlenwasserstoff-Analysators gemessen.

##### 4.3.1. Grundgas für BTX-Prüfgas

Als Grundgas wird Druckluft aus der Hausanlage verwendet, die über einen selbstregenerierenden Luft- und Gastrockner von Wasserdampf und einigen anderen Verunreinigungen wie z.B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Aromaten weitgehend befreit wird. In Abänderung der Arbeitsvorschrift für den Lufttrockner wird im Trockner Kieselgel (KC-Perlen) als Säulenmaterial verwendet. Die KC-Perlen sind abriebfester als das vorgeschriebene Molekularsieb des Typs 13X. Dagegen ist die Restfeuchte in der mit Kieselgel gereinigten Druckluft höher als in der mit Molekularsieb gereinigten Luft. Sie liegt bei einem Taupunkt von etwa 243 K, was einer Wasserdampfkonzentration von  $0,296 \text{ g/N m}^3$  oder 1,6 % relativer Feuchte bei 293 K entspricht. Für die Versuchsdurchführung ist diese Restfeuchte im Grundgas ohne Bedeutung. Dagegen ist das Rückhaltevermögen für Aromaten an Kieselgel höher als am Molekularsieb des

Typs 13X, was wiederum für die Versuchsdurchführung vorteilhafter ist (siehe Tabelle 2 und 3). Der Grundgasvolumenstrom wird mittels variablen Gasdrucks über 4 gleich große Lochblenden und eine wesentlich kleinere Düse eingestellt. Änderungen des Grundgasvolumenstromes durch Variieren des Gasdruckes vor den Lochblenden werden mit 2 parallel geschalteten Druckminderern vom Typ Zwergregulus, Regelbereich 0-4 bar, durchgeführt. Die Aufteilung des Grundgasstromes auf 5 Teilgasströme hat den Grund darin, daß die Verdünnung der Beimengung über 5 Stufen zu einer besseren Homogenisierung des Prüfgases führt als es einstufig möglich ist. Der Restgehalt an Kohlenwasserstoffen im Grundgas ist aus der Tabelle 2 und 3 zu entnehmen.

#### 4.3.2. Kapillardosierung der Beimengung BTX

Die Beimengungen werden dem Grundgasstrom über einen Kapillardosierer [9,33] kontinuierlich zugemischt. Da die Beimengungen in flüssiger Form vorliegen, muß die Dosierkapillare besonders eng sein, damit die dosierte Menge in der gewünschten Größenordnung angeboten werden kann. Bei sehr engen Kapillaren tritt häufig im Zusammenhang mit eingeschleusten Luftblasen, die beispielsweise beim Wechseln der Flüssigkeitsvorlage in die Kapillare eindringen, Verstopfung der Kapillare auf, die nur mit relativ hohem Druck zu beseitigen ist. Aus diesem Grunde wird ein Kapillardosierer verwendet, der bis zu Drucken von 10 bar eingesetzt werden kann. Im allgemeinen werden verstopfte Kapillare nach kurzzeitiger Druckerhöhung auf etwa 7 bar wieder betriebsbereit. Der Arbeitsdruckbereich für den Kapillardosierer liegt zwischen 0,2 und 3,1 bar.

Das anzubietende Komponentenverhältnis Benzol, Toluol, p-Xylol soll 1:1:1 betragen. Die Komponenten werden auf einer oberschaligen Waage eingewogen, gemischt und als Lösungsmittelgemisch dosiert. Da die einzelnen Lösungsmittel unterschiedliche Dampfdrucke haben, ist die Zusammensetzung der Gasphase anders als die der Flüssigphase. Der Dampfdruck bei 293 K beträgt für Benzol 100 mbar, Toluol 29 mbar und p-Xylol 13 mbar. Im Kapillardosierer (siehe dazu Abb. 9) steht im Vorratsgefäß die Gasphase der Beimengungen mit dem Druckgas in direktem Kontakt, so daß die Gasphase über den Druckgasablaß mit dem Druckgas abgeführt werden kann.

Zur Aufrechterhaltung der Gasphase verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch im Vorratsbehälter die Komponenten in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck in unterschiedlicher Menge. Ist der Lösungsmittelvorrat im Dosierer klein und der Gasphasenabtransport groß, so wird nach kurzer Zeit eine Verarmung der Flüssigphase an den leichter flüchtigen Komponenten zu beobachten sein. Umgehen läßt sich dieser Kontakt zwischen Gasphase im Vorratsbehälter und dem Druckgas nur mit großem technischen Aufwand. Mit einfachen Mitteln kann aber wohl das Ableiten der Gasphase minimiert werden. Durch den Einbau einer Mikroblende (4 in Abb. 9), wie sie für die Brenngasregulierung bei Flammenionisationsdetektoren eingesetzt wird, in die Druckleitung unmittelbar vor dem Dosiergefäß mit dem Lösungsmittelvorrat kann die Diffusion der Gasphase in den Überstrom des Druckgases so deutlich reduziert werden, daß eine Verschiebung der Zusammensetzung der Flüssigphase innerhalb von 24 Stunden Dosierzeit nicht festgestellt werden konnte.

Die Dosierrate des Kapillardosierers wird für jede vorgesehene Druckeinstellung bestimmt. Hierzu wird das Lösungsmittelgemisch in den Kapillardosierer gebracht und dieser in Betrieb genommen. Ein  $\text{CO}_2$ -freier Grundgasvolumenstrom (synth. Luft kohlenwasserstofffrei) ist so gering zu bemessen, daß nach der vollständigen katalytischen Verbrennung des Lösungsmittelgemisches eine meßbare  $\text{CO}_2$ -Konzentration erhalten wird. Diese kann dann mit einem empfindlichen und primär kalibrierten  $\text{CO}_2$ -Analysator bestimmt werden. Aus der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, dem Grundgasvolumenstrom und dem mittleren C-Gehalt des Komponentengemisches läßt sich die Dosierleistung berechnen. Zwischen der Dosierleistung und dem vorgegebenen Druck besteht ein linearer Zusammenhang (siehe Tabelle 4).

#### 4.3.3. Prüfgas mit BTX für eine Vergleichsmessung

Die Beimengungen werden auf einer Vormischstrecke von etwa 500 mm Länge mit Grundgas fünfstufig verdünnt. Nach der Vormischung schließt sich eine 1000 mm lange Homogenisierungsstrecke an, die in ihrem Aufbau keinen nennenswerten Luftwiderstand darstellt.

Das Prüfgas soll für die Vergleichsmessung trocken angeboten werden. Somit erübrigt sich eine Wasserdosierung. Der Wasserdampftaupunkt des Prüfgases liegt bei etwa 243 K.

Wegen der hohen Beteiligung an den Vergleichsmessungen wurde ein Prüfgasvolumenstrom von etwa  $7,2 \text{ m}^3/\text{h}$  benötigt. Damit ein Prüfgasüberschuß über die Verbrauchsmenge sichergestellt ist, wurde der Prüfgasvolumenstrom auf  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  erhöht. Die Strömungsgeschwindigkeit im Probeluftverteilerrohr beträgt  $2,21 \text{ m/s}$  bei einem Volumenstrom von  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ . Während der Probenahme, das heißt bei einer Prüfgasentnahme von  $7,2 \text{ m}^3/\text{h}$ , fällt die Strömungsgeschwindigkeit am Rohrende auf  $0,62 \text{ m/s}$  ab. Dieser Prüfgasüberschuß reicht aus, um Konzentrationsverfälschungen durch Diffusion von Umgebungsluft in das Prüfgas zu vermeiden. Das Prüfgas wurde praktisch drucklos angeboten. Der Prüfgasdruck am Entnahmestutzen 2 beträgt  $23 \text{ mm}$  Wassersäule.

Die aromatischen Beimengungen Benzol, Toluol und p-Xylol sollen in folgenden Konzentrationsbereichen angeboten werden:

Angebot	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
C 0	0
C 1	10-15
C 2	60-70
C 3	etwa 200

Hierzu muß der Kapillardosierer mit einem Druck von 0; 0,2; 1,0 und 3,1 bar betrieben und die Beimengungen kontinuierlich in den Grundgasvolumenstrom von  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  überführt werden.

Die Messung und Überprüfung des Grundgasvolumenstromes erfolgt über eine Sauerstoffbestimmung mit dem Sauerstoffmeßgerät Oxymat 2, wobei der Sauerstoff als Leitkomponente dient. Wird dem Grundgas ein bekannter Volumenstrom an reinem Sauerstoff zugesetzt, so kann aus der Sauerstofferhöhung im Grundgas der Volumenstrom des Grundgases berechnet werden. Das Meßsignal des Oxymaten wird fortlaufend registriert, so daß bei konstanter Sauerstoffzufuhr eine Schwankung im Volumenstrom des Grundgases zu einem veränderten Sauerstoffgehalt des Prüfgases führt und dieser angezeigt wird.

Der Prüfgasvolumenstrom  $V_s$  kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$V_s = B * ((R-Ga)/(Ga-G))$$

$V_s$  = Volumenstrom (l/h)

$B$  =  $V_s$  der beigegebenen Leitkomponente (l/h)

$R$  = Reinheitsgrad der Leitkomponente (Vol%)

$G_a$  = Leitkomponentenanteil im Gas nach der Aufstockung (Vol%)

$G$  = Leitkomponentenanteil im Gas vor der Aufstockung (Vol%)

Wie durch Analysen (Tabellen 5 und 6) nachgewiesen wurde, entsteht bei dem oben beschriebenen Aromatenprüfgas weder ein Konzentrationsprofil noch ist eine nennenswerte Einstellzeit zu beobachten.

Die Unsicherheit der Konzentrationsangabe kann aus folgender Betrachtung abgeschätzt werden:

Unsicherheiten aus dem Grundgasvolumenstrom

- a) Die Unsicherheit der Volumenstrombestimmung aus der Messung der Leitkomponente Sauerstoff ist mit einem mittleren Fehler von 0,5 % behaftet.
- b) Die Konstanz des Grundgasvolumenstromes ist geprägt durch Druckschwankungen in der Druckluftversorgung, die nicht ausgeglichen werden konnten. Der Einschaltpunkt der Kompressoranlage liegt bei etwa 4,8 bar, während der Abschaltpunkt bei etwa 5,8 bar liegt. Diese Druckunterschiede im Leitungsnetz der Druckluftversorgung bewirken eine mittlere Schwankung des Grundgasvolumenstromes von 1,5 %.

Unsicherheit aus der Dosierung der Beimengung

Die Unsicherheit der Druckeinstellung für den Vordruck des Kapillardosierers liegt bei 0,002 bar absolut. Hieraus ergeben sich für die Einstellung der Dosierdrucke folgende Fehler:

0,2 bar - 1 %

1,0 bar - 0,2 %

3,1 bar - 0,06 %

Die Unsicherheit für die Angabe der Sollkonzentration beträgt somit:

Angebot	Konz. [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[%]
C 1	14 +/- 0,4	3
C 2	65 +/- 1,4	2
C 3	203 +/- 4,3	2

#### 4.4. Prüfgas mit Vinylchlorid

Für eine Vinylchloridvergleichsmessung mit Immissionsmeßverfahren sollte ein Prüfgerät mit großer Ähnlichkeit zur Außenluft angeboten werden, wobei die Beimengungskonzentration konstant bleiben sollte. Zur Erzeugung des Vinylchlorid-Prüfgases wurde als Grundgas unbearbeitete Druckluft der hauseigenen Druckluftanlage entnommen. Die Druckluftanlage bezieht ihre Eingangsluft aus der Außenluft am Meßort. Da die Außenluft am Meßort zur Zeit der Vergleichsmessung keinen nachweisbaren Gehalt an Vinylchlorid hatte, konnte durch Zumischen eines Prüfgases von 100 ppm Vinylchlorid in Stickstoff über eine Blendenvorrichtung in das Grundgas ein Prüfgas auf der Basis der Umgebungsluft bei konstantem Beimengungsgehalt angeboten werden. Dieses Prüfgas enthält also neben der Beimengung auch noch Luftfeuchtigkeit. Die zur Prüfgaserzeugung eingesetzten Apparaturen sind in den Kapiteln 4.3. und 4.5. beschrieben.

Für eine weitere Vinylchloridvergleichsmessung wurde ein wie oben beschriebenes Prüfgas zusätzlich befeuchtet, um eine relative Gasfeuchte von etwa 70 % zu erhalten.

#### 4.5. Prüfgas mit Stickstoffmonoxid

Zur dynamischen Prüfgasherstellung werden die Komponenten Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) aus vorverdünnten Gasen in Druckgasbehältern über Lochblenden dem Grundgas zugemischt. Das Grundgas soll frei von NO und  $\text{NO}_2$  sein. Aus Kenntnis der Grundgasvolumenströme, der Konzentrationen der Beimengungen im vorverdünnten Gas und deren Volumenströme lassen sich die Prüfgaskonzentrationen errechnen. Als Nullgas dient das Grundgas.

Für die vorgesehene Vergleichsmessung wird zur dynamischen Erzeugung eines NO/NO<sub>2</sub>-Prüfgasvolumenstromes von 6 m<sup>3</sup>/h eingesetzt. Sollkonzentrationen können nicht angegeben werden, weil die Dosieraten der Beimengungen wegen der Reaktivität des NO<sub>2</sub> nicht reproduzierbar sind. Während der Vergleichsmessungen wurde zur Funktionskontrolle der Dosieranlage die eingestellte NO/NO<sub>2</sub>-Prüfgaskonzentration mit Hilfe eines NO/NO<sub>2</sub>-Analysators überwacht.

#### 4.5.1. Grundgas für NO/NO<sub>2</sub>-Prüfgas

Die Grundgasherstellung und -dosierung wird in gleicher Weise vorgenommen, wie sie für das Aromaten-Prüfgas beschrieben wurde.

Die gereinigte Druckluft ist als Grundgas für ein NO/NO<sub>2</sub>-Prüfgas nicht geeignet, weil sie NO in Abhängigkeit von der NO-Konzentration der atmosphärischen Luft enthalten kann. NO gehört zu den wenigen Gasen, die den mit Kieselgel gefüllten Lufttrockner durchströmen ohne dabei in ihrer Konzentration abzunehmen. Um ein NO-freies Grundgas zu erhalten, muß die gereinigte Druckluft nachgereinigt werden. Dies geschieht mit Hilfe einer NO-Sorptionspatrone. Sie sitzt in der Zuluftleitung hinter dem Gastrockner aber unmittelbar vor den Druckminderern und arbeitet bei einem Gasdruck von etwa 4,5 bar. Die NO-Sorptionspatrone enthält ein Gemisch aus Aktiv-Kohle (Korngröße 2,5 mm), Molekularsieb 4 A (Korngröße 2 mm) und Natronkalk (Korngröße 3 mm) im Verhältnis 1:1:1 gemäß der VDI-Richtlinie 2453, Blatt 5 [34]. Das Patronenfüllvolumen beträgt 1 l. Durch die Reinigungspatrone wird die NO-Konzentration im Grundgas praktisch auf Null gesenkt. Ein Nachlassen der NO-Sorption konnte während einer Versuchsdauer von zwei Wochen nicht beobachtet werden. Die Reinigungskapazität der Patrone wurde nicht gesondert ermittelt.

#### 4.5.2. Beimengungen von NO/NO<sub>2</sub> über Blendenzumischung

Die Beimengungen werden dem Grundgasstrom über Lochblenden kontinuierlich zugemischt. Sie liegen als vorverdünnte Gase vor, so daß ihre Volumenströme in der Größenordnung l/h liegen. Das vorverdünnte Gas wird mittels eines Feindruckreglers mit Präzisionsmanometer über Lochblenden in das Grundgas dosiert. Bei einem

konstanten Grundgasvolumenstrom ist mit einer einzigen Lochblende nur ein begrenzter Konzentrationsbereich (von  $c$  bis  $c \cdot 10$ ) einstellbar. Soll der einstellbare Konzentrationsbereich wesentlich vergrößert werden (z.B. von  $c$  bis  $c \cdot 100$ ), so ist die Dosierung mit Lochblenden unterschiedlicher Größe zu betreiben. Die Abstufung der Lochblenden mit dem Regelbereich des Feindruckreglers ist in Tabelle 7 wiedergegeben. Bei aggressiven Gasen wie  $\text{NO}_2$  ist es angebracht, das Präzisionsmanometer durch Vorschalten einer Natronkalkpatrone vor Korrosion zu schützen. Die Volumenströme der Beimengungen lassen sich mit einem Seifenblasenströmungsmesser bestimmen. Aus der Konzentration und dem Volumenstrom der vorverdünnten Beimengung läßt sich die Dosierrate und in Verbindung mit dem Grundgasvolumenstrom die Prüfgaskonzentration berechnen. Eine exakte Konzentrationsangabe ist für die Beimengung  $\text{NO}_2$  jedoch nicht möglich, weil das korrosive Gas die Lochblende angreift und verstopft. Die Lochblenden für das  $\text{NO}_2$ -Gas wurden täglich im Ultraschallbad gereinigt.

#### 4.5.3. Befeuchten des Prüfgases

Das Prüfgas soll mit einem Wasserdampf-Taupunkt von 287 K angeboten werden. Das bedeutet, daß bei einer Prüfgastemperatur von 293 K die relative Feuchte etwa 70 % betragen soll.

Zur Einstellung der Feuchte werden für einen Prüfgasvolumenstrom von  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  etwa 76 g Wasser pro Stunde benötigt. Das Wasser wird von einer in der Fördermenge stufenlos regelbaren Flüssigkeitsdosierpumpe (Typ dosapro Roy) in eine direkt beheizte Verdampferstrecke geleitet und verdampft. Unregelmäßigkeiten bei der Förderung des Wassers, wie sie beim Auftreten von Gasblasen in der Fördereinrichtung beobachtet werden konnten, können vermieden werden, wenn das Wasser ausgekocht und im warmen Zustand der Dosierpumpe angeboten wird. Der Wasserdampf wird mit einem aufgeheizten Teilgasstrom des Grundgases (etwa  $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ) in die Vormischstrecke der PLV befördert. Der relativ heiße Teilgasstrom erwärmt das gesamte Prüfgas, das bei der vorgegebenen Strömung erst 1 m hinter der Homogenisierungsstrecke auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Durch das aufgewärmte Prüfgas wird bei sehr hohen Feuchtigkeiten eine lokale Wasserdampfkondensation vor und in der Homogenisie-

rungsstrecke vermieden. Hinter der Homogenisierungsstrecke ist das Prüfgas so gut gemischt, daß selbst bei relativen Feuchten bis zu 93 % eine lokale Wasserdampfkondensation nicht beobachtet werden konnte. Kondensationen sind nur dann zu beobachten, wenn bei sehr hohen relativen Feuchten die Umgebungstemperatur an der PLV z.B. durch Zugluft partiell gesenkt wird und dadurch die Taupunkttemperatur an Teilen der Rohrleitung unterschritten wird.

Die Messung der Wasserdampfkonzentration erfolgt über eine Sauerstoffbestimmung mit dem Sauerstoffmeßgerät Oxymat 2, wobei der Sauerstoff als Leitkomponente dient. Dem trockenen Prüfgas wird kontinuierlich Wasserdampf in einer konstanten Menge pro Zeiteinheit zugesetzt. Aus der Abnahme der Sauerstoffkonzentration kann die Wasserdampfkonzentration berechnet werden.

Folgende Formeln dienen der Berechnung der Wasserdampfkonzentration  $C_w$  und des Wasserdampfdruckes  $C_{pw}$ :

$$C_w = 803,6 (1 - GF/GT) \quad \text{g/m}^3$$

$$C_{pw} = 1013 (1 - GF/GT) \quad \text{mbar}$$

$G_f$  = Sauerstoffgehalt des trockenen Prüfgases in Vol%

$G_t$  = Sauerstoffgehalt des feuchten Prüfgases in Vol%

#### 4.5.4. Feuchtes Prüfgas mit NO/NO<sub>2</sub> für eine Vergleichsmessung

Die Beimengungen einschließlich Wasserdampf werden in einer Vormischkammer mit Grundgas mehrstufig verdünnt. In einer sich anschließenden Homogenisierungsstrecke wird das Gasgemisch so verwirbelt, daß ein homogenes Prüfgas entsteht (Tabelle 8). Der Wasserdampftaupunkt des Prüfgases soll bei 287 K liegen.

Der Probeluftbedarf der an der Vergleichsmessung beteiligten Meßverfahren beträgt etwa 2,5 m<sup>3</sup>/h. Zur Sicherstellung eines Prüfgasüberschusses wird ein Volumenstrom von etwa 6 m<sup>3</sup>/h angeboten. Die Strömungsgeschwindigkeit im Probeluftverteilerrohr beträgt bei diesem Volumenstrom 1,32 m/s. Während der Probenahme, also bei einer Prüfgasentnahme von 2,5 m<sup>3</sup>/h, fällt die Strömungsgeschwindigkeit am Rohrende auf 0,77 m/s ab. Die Messung und Überprüfung des Grundgasvolumenstromes erfolgt über eine Sauerstoff-

bestimmung (siehe Kap. 4.1. und 4.3.3.), die des Prüfgases über einen NO/NO<sub>2</sub>-Analysator.

Folgende Stickstoffoxid-Konzentrationen sollen angeboten werden:

Angebot	Konzentrationen [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	
	NO	NO <sub>2</sub>
c 0	0	0
c 1 $\triangleleft$ IW 1	40	20
c 2 IW 1	200	100
c 3 IW 2	600	300

## 5. V o r s c h l ä g e z u r A b w i c k l u n g v o n R i n g v e r s u c h e n u n d V e r g l e i c h s - m e s s u n g e n

### 5.1. Planung und Organisation

Der Initiator eines Ringversuches oder einer Vergleichsmessung muß die Abwicklung des Ringversuches an das Versuchsziel anpassen, das u.a. gesehen werden kann in

- Übung und Orientierung der beteiligten Laboratorien im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit
- Verbesserung einer vorliegenden analytischen Arbeitsvorschrift
- Ermittlung von Kenndaten zur Qualitätskennzeichnung von Laboratorien oder Analysenverfahren. Vor der Ermittlung von Qualitätskenndaten ist die Frage der Repräsentanz der teilnehmenden Laboratorien zu prüfen.

Nach der Festlegung des Versuchszieles sind

- ein Versuchsleiter zu ernennen,
- ein Zeitplan für den Ablauf der Versuchsdurchführung aufzustellen,
- der Teilnehmerkreis festzulegen,
- Ablauf und Dauer des Prüfgasangebotes festzulegen,
- die analytischen Arbeitsvorschriften (Meßverfahren) vorzugeben,
- technische Angaben zur Probenahme und Analysendurchführung zu machen,

- Auswerteverfahren festzulegen.

Der Versuchsleiter organisiert den Ringversuch, führt ihn durch und wertet die Einzelergebnisse aus. Zum Zwecke der Einhaltung der Anonymität von Teilnehmermeßergebnissen ist es häufig vorteilhaft, die Meldungen der Teilnehmer über einen Organisator abzuwickeln, der durch Codierung der Teilnehmerbezeichnung die Anonymität wahrt.

Sofern die strikte Einhaltung der Anonymität gefordert ist, müssen bei der Ergebnisdarstellung alle Angaben vermieden werden, die die Anonymität auch nur teilweise aufdecken können.

#### 5.1.1. Ankündigung, Merkblatt, Meldebogen

Die Versuchsleitung soll nun nach der Zielsetzung die Ankündigungen einschließlich der Verteilerliste über den Ringversuch zusammen mit einem Merkblatt und einem Meldebogen an die vorgesehenen Teilnehmer versenden. Beispiele hierzu sind in den Anhängen 2 bis 4 gegeben. Das Merkblatt soll Angaben enthalten zu

- dem Ort der Durchführung des Ringversuches
- Art der Versuchsausrüstung
- den verfügbaren Stell- und Arbeitsflächen
- den Anschlußverbindungen für die Probenahmegeräte und Analysenapparaturen
- den räumlichen Bedingungen wie Temperaturen (Kleidung der Teilnehmer), Wetterschutz, Abgasführung
- den angebotenen Energien
- der Zwischenlagerung und dem Transport der Proben, insbesondere zur Vermeidung von Eigenkontaminationen
- den vorgesehenen analytischen Meßverfahren
- der analytischen Aufbereitung der Proben
- dem Zeitplan mit Pausenangaben und Verpflegungshinweisen
- dem Probegas
- der Auswertung
- den Kosten
- den Übernachtungsmöglichkeiten
- dem Anreiseweg

Der Meldebogen soll Fragen enthalten zu

- der Anschrift des Teilnehmers und Angabe der zur Verfügung stehenden Kommunikationsmittel wie Fernsprechananschluß, Telex u.a.m.
- den verantwortlichen Bearbeiter ggf. mit Anschrift und Rufnummer
- Anschrift des Meldebogenempfängers (Versuchsleitung)
- der verbindlichen Teilnahmezusage
- der Bezeichnung des vom Teilnehmer eingesetzten Meßverfahrens
- den Bedarf an Probeluft, Energie u.a.m.
- den teilnehmenden Personen (Anzahl und Namen)
- Hinweis auf den Meldeschluß

Weiterhin gehört zum Meldebogen ein Datenblatt mit Angaben über das vom Teilnehmer eingesetzte Meßverfahren wie z.B.:

- Bezeichnung des Meßverfahrens (Richtlinie, Arbeitsvorschrift)
- Kenndaten wie Nachweisgrenze, Wiederholstandardabweichung und die Art deren Ermittlung
- Einsatzhäufigkeit
- Datum der letzten Kalibrierung
- Prinzip oder Methode der Prüfgasherstellung
- Häufigkeit der Überprüfung der Meßwertanzeige
- Wirkungsgraden von analytischen Verfahrensteilen (z.B. Konverter)
- Angaben zur Vollständigkeit und Eindeutigkeit der Meßverfahrensbeschreibung

#### 5.1.2. Aufbau der Versuchsanlage und Vorbereitung der Arbeitsplätze

Der Versuchsleiter hat als nächsten Arbeitsschritt die als Versuchsanlage dienende Probeluftverteileranlage am Versuchsort gemäß den Vorgaben aus Abb. 2 und den örtlichen Gegebenheiten aufzubauen, die benötigten Betriebsmittel bereitzustellen und einen Probelauf der PLV durchzuführen. Dabei ist besondere Aufmerksamkeit auf die Vermeidung von Kontaminationen in der prüfgasführenden Glasleitung zu legen.

Der Prüfgasvolumenstrom soll größer sein als die Summe der Probegasvolumenströme der Meßverfahren aller Teilnehmer. Darüberhinaus ist es vorteilhaft, die Kapazität der Prüfgaserzeugungsanlage so groß zu wählen, daß bei Öffnung aller Prüfgasauslässe an der Glasleitung ein deutlicher Prüfgasüberschuß in die Abluftleitung fließt.

Die Einstellzeit der Prüfgaskonzentration am letzten Prüfgasauslaß der Glasleitung muß ermittelt werden. Sie bestimmt die minimale Pausenzeit beim Wechsel des Prüfgasangebotes zwischen zwei Konzentrationen.

Der Prüfgasüberschuß soll in eine Abluftanlage geleitet werden, ebenso ist in einigen Fällen für die Abgase von Meßgeräten eine gesonderte Abgasführung zu legen.

Die Versuchsleitung teilt die Arbeitsplätze an der PLV für die Teilnehmer nach deren Bedarf ein und kennzeichnet diese Bereiche an der PLV.

Zufahrtsmöglichkeiten für Personenkraftwagen zur PLV sowie Parkplätze sollten vom Versuchsleiter vorgesehen werden. Bei Bedarf ist ein Versammlungs- oder Aufenthaltsraum vorzusehen.

### 5.1.3. Durchführung der Messung für den Ringversuch

Die Versuchsleitung beschickt rechtzeitig vor Beginn der Probenahmen die PLV mit Prüf- oder Probegas. Es empfiehlt sich in Abhängigkeit von den Zielen des Ringversuches durch die Versuchsleitung eine Qualitätsüberwachung des Probeluftstromes und ggf. der Konzentrationen durch Stichprobenmessungen oder kontinuierliche Überwachung durchzuführen.

Während der Probenahmezeiten sollten Stichprobenmessungen der Umgebungsluft an der PLV ausgeführt werden, um später eine Hilfestellung zur Aufdeckung von Unregelmäßigkeiten bei den Analyseergebnissen zu bieten.

Die Versuchsleitung sorgt für eine strikte Einhaltung des Versuchsplanes und aller Vereinbarungen, damit keine zusätzlichen Einflußgrößen als die vorgesehenen Parameter und Randbedingungen wirksam werden. Insbesondere hat die Versuchsleitung für eine einheitliche Durchführung der Vergleichsmessung zu sorgen. Die Probenahme durch die Teilnehmer muß synchronisiert werden (Hilfsmittel z.B. Trillerpfeife). Es sollte z.B. nicht zugelassen sein, daß einzelne Teilnehmer schon in den Pausenzeiten die Sorptionsvorrichtungen ihrer Meßverfahren an die Anschlüsse der PLV stecken. Der zum Transport des Probegases in der Glasleitung und zur Vermeidung von Kontaminationen bestehende geringe Überdruck des Prüfgases von wenigen Millimetern Wassersäule kann dann schon zur Beaufschlagung der Sorptionsvorrichtungen führen. Die Folge ist eine Verschlechterung des Versuchsergebnisses. Zur Vermeidung dieser Fehler sollten die Probegasentnahmestutzen während der Pausen und Wechselzeiten geschlossen bleiben.

Werden kontinuierlich anzeigende Meßverfahren im Ringversuch eingesetzt, so ist dafür zu sorgen, daß deren Meßergebnisse nicht zufällig von anderen Ringversuchsteilnehmern abgelesen werden können.

Neben Meßgasen mit verschiedenen Meßobjektkonzentrationen sollten zur allgemeinen Orientierung über die Lage der Nachweisgrenze für die Versuchsauswertung sowie zur Hilfestellung für die Teilnehmer immer auch meßobjektfreie Proben (Nullgase) angeboten werden. Darüberhinaus wird die Mitführung von Leerproben empfohlen, um z.B. mögliche Kontaminationen während des Transportes oder der Manipulation während der Probenaufbereitung ausschließen zu können.

Die am Meßort herrschende Umgebungstemperatur und der atmosphärische Luftdruck sind festzuhalten und den Versuchsteilnehmern bekanntzugeben. Gegebenenfalls ist die Temperatur des Probegases in der PLV festzuhalten.

Werden die Ringversuche zur Verbesserung auch der Probenahmetechnik durchgeführt, so kann z.B. eine fotografische Dokumentation der Probenahmesysteme während der Probenahme beim Ringversuch und eine exakte Beschreibung der für die Probenahme benutzten Werkstoffe die/Optimierungsarbeiten unterstützen.

Trotz der bei vielen Ringversuchen beabsichtigten Anonymität hinsichtlich der von den Teilnehmern erzielten Meßergebnisse sei die Versuchsleitung aus Gründen der leichteren Kommunikation und der gesellschaftlichen Höflichkeit gehalten, folgende Punkte zu beachten:

- Bekanntmachung der Versuchsleitung und des Bedienungspersonals der PLV gegenüber den Versuchsteilnehmern auch durch das Tragen von Namensschildern an der Kleidung
- Anschlag der aktualisierten Teilnehmerliste mit den Namen der Firmen, Institutionen sowie den Namen der anwesenden Personen am Meßort
- Bereitstellung von Namensschildern für die teilnehmenden Personen

## 5.2. Auswertung und Berichterstellung

Der Bericht über die Ringmessung soll folgende Punkte enthalten:

- Teilnehmerstatistik
- Zusammenstellung der Meldeergebnisse zu den beteiligten Meßverfahren
- Angaben über den Prüfgaszustand während der Probenahmen (Temperatur, Feuchte, Sollwert der Konzentrationen mit Fehlerabschätzung)
- Bemerkungen zu besonderen Vorkommnissen bei der Messung einzelner Teilnehmer (Anonymität wahren!)
- Bemerkungen zu besonderen Vorkommnissen beim Ringversuch wie Abweichungen von den gewünschten Prüfgaszuständen, Ergebnisse der Umgebungsluftanalysen u.a.m.
- Bemerkungen zur Abwicklung des Ringversuches
- Bemerkungen der Teilnehmer zu den eingesetzten Meßverfahren

Die Auswertung hat sich grundsätzlich an der Aufgabenstellung zu orientieren, wobei statistische Tests und deren Signifikanzniveaus vorher abgesprochen sein sollten.

In die Auswertung gehen grundsätzlich alle von den Teilnehmern abgelieferten Meßergebnisse ein. Die Teilnehmer haben vor der Abgabe ihre Meßwertkollektive von Unfallwerten (erklärbare Fehlmessungen) zu reinigen. Statistische Ausreißertests sind in diesem Stadium unsinnig, da sie ohnehin auch nur bei nachträglichen Ergebnisinterpretationen eine Hilfestellung zur Erkennung einzelner systematischer Abweichungen sein können.

Die Auswertung sollte folgende Darstellungen geben:

- Einheitlichkeit der Wiederholbarkeit bei den Teilnehmern
- Abhängigkeit der Wiederholbarkeit von Teilnehmern und der Konzentration
- Lage der Mittelwerte zum Gesamtmittelwert aller Teilnehmer bzw. dem Sollwert (Sind Hinweise auf die Richtigkeit ableitbar?)
- Vergleichbarkeit gegen die Wiederholbarkeit (F-Tests)
- Beschreibung besonderer erwähnenswerter Vorkommnisse
- Aufstellung aller Einzelwerte
- Balkendiagramme zur Verdeutlichung der Ergebnisse mit Kennzeichnung der Streubereiche

Die dargestellten Ergebnisse sollten durch Angabe von Randbedingungen und Grenzen soweit verdeutlicht werden, daß die Aussagekraft und der Geltungsbereich eindeutig erkennbar werden.

Die in der einschlägigen Literatur beschriebenen Auswerteverfahren können eingesetzt werden. An dieser Stelle sei nur eine einfache Varianzanalyse im Kapitel 6. wiedergegeben.

## 6. Varianzanalyse

Die für die Auswertung von Vergleichsmessungen und Ringversuchen zur Hilfe zu nehmenden statistischen Testverfahren sollen grundsätzlich an der gewählten Aufgabenstellung orientiert sein. Da Testverfahren dieser Art in der einschlägigen Literatur [12, 19, 22] hinreichend beschrieben sind, sei im folgenden nur die Vari-

anzanalyse wiedergegeben, mit deren Hilfe für viele Vergleichsmessungen mit Immissionsmeßverfahren Kenndaten erhalten werden können. Die Anwendung von Ausreißertests, so hilfreich sie bei der Ursachensuche von Anomalien in der Meßergebniserzeugung sein können, birgt deutlich die Gefahr, Datenkollektive so lange zurechtzustutzen, bis sie der vorgefaßten Erwartung genehm sind [16, 20]. Bereinigungen von Datenkollektiven durch Ausreißertests sollten gerade deshalb nicht vorgenommen werden, weil einige Daten im zur Auswertung gelangenden Datenkollektiv so weit von den übrigen Daten abweichen, daß sie die Werte der Endkenndaten erheblich beeinflussen.

### 6.1. Formeln und Voraussetzungen zur Varianzanalyse - Ringversuch

Es mögen  $L$  Stichproben zur Bestimmung einer als konstant vorausgesetzten Meßgröße  $X$  betrachtet werden. Der Umfang der  $i$ -ten Stichprobe sei  $N_i$  ( $i = 1, \dots, L$ ). Die gewonnenen Meßwerte seien durch zwei Indizes gekennzeichnete  $X_{ij}$ . Der erste Index charakterisiere die Stichprobe, der zweite sei Laufindex innerhalb der Stichproben. Als grundlegende Stichprobenfunktionen werden betrachtet das Stichprobenmittel  $\bar{X}_i$  und die Stichprobenvarianz  $S_i^2$ .

$$\bar{X}_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} X_{ij} \quad (1)$$

$$S_i^2 = \sum_{j=1}^{N_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 / (N_i - 1) \quad (2)$$

Unter den Voraussetzungen, daß (1.) die Meßgröße  $X_{ij}$  als normalverteilt eingestuft werden kann und daß (2.) die Stichprobenvarianzen einen gemeinsamen Erwartungswert haben, erlaubt die einfache Varianzanalyse zu prüfen, ob die Abweichungen der Stichprobenmittel vom Erwartungswert der Meßgröße zufälliger Natur sind, ohne denselben zu kennen.

Sind die Elementarfehler der nicht notwendigerweise gleichartigen Meßverfahren, welche bei der Stichprobennahme zur Anwendung kommen, additiv und voneinander unabhängig, so kann die erste Forderung als erfüllt betrachtet werden (Zentraler Grenzwertsatz).

Die Einhaltung der zweiten Forderung ist zu prüfen, wenn sie sich nicht aus der Gleichartigkeit der Meßverfahren ergibt. Diese Prüfung wird vereinfacht, wenn alle Stichproben denselben Umfang  $N$  aufweisen. In diesem Fall ist der F-Test anwendbar. Die zu prüfende Stichprobenfunktion ist das Verhältnis  $Z$  aus der größten und der kleinsten vorgefundenen Stichprobenvarianz

$$Z = S_k^2 / S_L^2 \quad (3)$$

mit

$$S_k^2 = \max \{ S_i^2 ; i = 1, \dots, L \} \quad (4a)$$

$$S_L^2 = \min \{ S_i^2 ; i = 1, \dots, L \} \quad (4b)$$

Sofern  $S_k^2$  und  $S_L^2$  einen gemeinsamen Erwartungswert  $G^2$  haben, ist  $Z$  F-verteilt mit den Freiheitsgraden  $(N-1, N-1)$ .

Die Nullhypothese  $E(S_k^2) = E(S_L^2) = G^2$  wird abgelehnt mit dem Risiko  $\alpha$ , wenn

$$Z > F(\alpha; N-1, N-1) \quad (5)$$

wobei  $F(\alpha; N-1, N-1)$  das  $\alpha$ -Fraktile der F-Verteilung der Freiheitsgrade  $(N-1, N-1)$  ist.

Im Fall  $Z \leq F(\alpha; N-1, N-1)$  gilt dies auch für alle anderen möglichen Varianz-Paare.

Sind die Stichprobenumfänge nicht identisch, so kann die Varianzhomogenität mit Hilfe des BARTLETT-Tests geprüft werden.

In diesem Fall ist die zu testende Stichprobenfunktion gegeben [19] durch

$$Z = [2.3026 (f * \lg s^2 - \sum_{i=1}^L f_i * \lg S_i^2)] / c \quad (6)$$

mit

$$f = \sum_{i=1}^L f_i \quad (7a) \quad ; \quad f_i = N_i - 1 \quad (7b)$$

und

$$s^2 = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^L f_i S_i^2 \quad (8)$$

$$c = 1 + \sum_{i=1}^L \left( \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f} \right) / ((L-1) * 3) \quad (9)$$

Im Fall der Gültigkeit der Nullhypothese  $E(S_i^2) = \sigma^2$  für  $i = 1, \dots, L$  weist die Stichprobenfunktion  $Z$  eine  $\chi^2$ -Verteilung mit Freiheitsgrad  $F = L - 1$  auf. Dies erlaubt die Ablehnung der Nullhypothese mit Risiko  $\alpha$ , wenn

$$Z > \chi_{\alpha, F}^2 \quad (10)$$

wobei  $\chi_{\alpha, F}^2$  das  $\alpha$ -Fraktile der  $\chi^2$ -Verteilung mit Freiheitsgrad  $F$  darstellt.

Im Fall der Annahme der Nullhypothese "die Stichprobenvarianzen besitzen einen gemeinsamen Erwartungswert" kann die Varianzanalyse zur Anwendung gelangen. Der Fall der Ablehnung der Nullhypothese ist gesondert zu behandeln.

Bei Annahme der Nullhypothese kann, basierend auf  $L$  Stichproben, die folgende Schätzung für die Varianz  $\sigma^2$  angegeben werden.

$$S_i^2 = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{N_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 / (N - L) \quad (11)$$

mit

$$N = \sum_{i=1}^L N_i \quad (12)$$

$S_i^2$  wird Wiederholvarianz genannt.

Da die  $X_{ij}$  normalverteilt sind, weist die Stichprobenfunktion  $(N - L) S_i^2 / \sigma^2$  eine  $\chi^2$ -Verteilung mit Freiheitsgrad  $f = N - L$  auf.

Bezeichnet man mit  $\mu$  den Erwartungswert des Stichprobenmittels  $\bar{X}_i$  und mit  $\mu$  den Erwartungswert des Gesamtmittels  $\bar{X}$ , gegeben durch

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^L N_i \bar{X}_i / N \quad (13)$$

so kann gezeigt werden [12], daß die Stichprobenfunktion

$$S_z^2 = \sum_{i=1}^L N_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2 / (L - 1) \quad (14)$$

eine erwartungstreue Schätzung ist für

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^L N_i (\mu_i - \mu)^2 / (L - 1) \quad (15)$$

$S_z^2$  wird Vergleichsvarianz genannt.

Aufgrund der vorausgesetzten Normalverteilung der  $X_{ij}$  weist die Stichprobenfunktion  $(L - 1) S_z^2 / \sigma^2$  eine Chi-Quadrat-Verteilung mit Freiheitsgrad  $f = L - 1$  auf.

Im Fall der Gültigkeit der Nullhypothese  $H_0; \mu_i = \mu$  für  $i = 1, \dots, L$ , ist folglich die Stichprobenfunktion

$$F_T = S_z^2 / S_i^2 \quad (16)$$

F - verteilt mit den Freiheitsgraden  $(L - 1, N - L)$ .

Die Nullhypothese  $H_0$  wird mit Risiko  $\alpha$  abgelehnt, sofern

$$F > F(\alpha; L-1, N-L), \quad (17)$$

wobei  $F(\alpha; L - 1, N - L)$  das  $\alpha$ -Fraktil der F-Verteilung mit den Freiheitsgraden  $(L - 1, N - L)$  darstellt.

Für die Auswertung von Ringversuchen unter Anwendung der zuvor beschriebenen Varianzanalyse sind in den Anhängen 8 und 9 je ein Programm für einen programmierbaren Taschenrechner bzw. einen Kleinrechner wiedergegeben.

## 7. Ergebnisse von Vergleichsmessungen

Vorausschickend sei erwähnt, daß es an dieser Stelle müßig ist, weil nicht erlaubt [1], die aus statistischen Berechnungen zu erhaltenden Ringversuchs-Kenngrößen wie Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit auf die hier referierten Ringversuche anzuwenden, da es Ziel dieser Ringversuche zunächst war, den Teilnehmern eine Übungsmöglichkeit zu bieten und sich im Rahmen der Ergebnisse über ihre eigene Leistungsfähigkeit Klarheit zu verschaffen. Die Teilnehmer setzten sich daher rein zufällig zusammen sowohl aus Laboratorien, die die betroffenen Meßverfahren routinemäßig häufig einsetzen als auch aus Laboratorien, die nur im Bedarfsfall auf das im Ringversuch eingesetzte Meßverfahren zurückgreifen wollen und dies deshalb im Rahmen der Beteiligung am Ringversuch probeweise einsetzen. Die Randbedingungen für Ringversuche, die zum Vergleich der Kenngrößen Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit aufzustellen sind, müssen hinsichtlich der Auswahl der Teilnehmer und deren Qualifikation bezüglich ihres Kenntnisstandes im Umgang mit einem Meßverfahren erheblich schärfer gefaßt werden. Derartige Ringversuche bleiben zukünftigen Aktivitäten vorbehalten; sie sind nur dann sinnvoll, wenn die Ringanalyse als Mittel der Qualitätskontrolle in einem Konzept der Qualitätssicherung von Immissionsmeßergebnissen gesehen wird und wenn der hohe Aufwand und die Kostendeckung auf lange Sicht gesichert werden können.

Eine Wiedergabe von Einzelmeßwerten der Vergleichsmessungen würde ebenfalls an dieser Stelle keine sinnvolle Information geben. Die gewählte Ergebnisdarstellung in Diagrammform zeigt für alle dargestellten Ringversuche ein Ergebnis, das für die zufällige Zusammensetzung des Teilnehmerkreises erwartet werden konnte. So ist eine deutliche Streuung der Teilnehmermittelwerte um den Sollwert zum einen verbunden mit einer großen Streuung der Meßwerte des einzelnen Teilnehmers, zum anderen fällt jedoch auch auf, daß Teilnehmer mit sehr kleinen Wiederholstreuungen deutlich vom Sollwert abweichen. Der erste Fall sollte den betroffenen Teilnehmer zur weiteren kritischen Bearbeitung seines Meßverfahrens veranlassen, während im zweiten Fall sicherlich ein Schwerpunkt der Fehlersuche im Bereich der Eichung des Meßverfahrens liegen wird.

Allgemein kann als Orientierung zur Beurteilung von Ringanalysenergebnissen dieser Art herangezogen werden, daß ein Spurenmeßverfahren zur Messung der Schadstoffimmission eine Unsicherheit (U) aufweisen sollte, die kleiner 10 % des Sollwertes (G) der angebotenen Prüfgaskonzentration ist, wobei der Sollwert in der Nähe des für die Meßaufgabe zugrunde liegenden Immissionsgrenzwertes liegen kann.

$$U \leq \pm 0,1 G$$

Dabei sollte aber berücksichtigt werden, daß gerade bei Spurenmeßverfahren die Streuung umso mehr zunimmt, je näher der Meßwert an die Nachweisgrenze des Meßverfahrens heranrückt.

Nachfolgend wird eine kurze Darstellung der Ergebnisse von Vergleichsmessungen gegeben, die im Laufe der Arbeiten zum Aufbau der Probeluftverteileranlage an derselben durchgeführt wurden.

#### 7.1. Vergleichsmessung Aromaten

Die VDI-Arbeitsgruppe "Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen (I)" veranstaltete am 7. und 8. Mai 1980 die erste an der PLV ausgeführte Vergleichsmessung, über die an anderer Stelle von FROHNE, REIS und WERNER [6] detailliert berichtet wird. Die Randbedingungen für die Vergleichsmessungen waren folgende:

- Die Teilnahme war offen für die Arbeitsgruppenmitglieder sowie andere interessierte Laboratorien.
- Den Teilnehmern sollte ein trockenes, komponentenfreies Meßgas (Nullgas) sowie nacheinander drei weitere Meßgase mit verschiedenen Konzentrationen dotierter Meßobjekte angeboten werden.
- Die Zeitbasis für eine Probenahme war mit 30 Minuten vorgegeben.

Die Forderung eines zeitgleichen Prüfgasangebotes für etwa 30 Teilnehmer während der Vergleichsmessung konnte durch die Größe der PLV erfüllt werden. Das Prüfgasangebot mit den Beimengungen Benzol, Toluol und p-Xylol in gereinigter Druckluft ist im Kapitel

4.3. dieser Arbeit beschrieben. Der bereitgestellte Prüfgasvolumenstrom von  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  reichte aus, um die von den Teilnehmern benötigten Probenmengen anzubieten. Die Probenahmen sollten an zwei Arbeitstagen hintereinander durchgeführt werden. Um innerhalb dieser Zeit die geforderte Anzahl von 10 Einzelmeßwerten je Prüfgasangebot zu erreichen, wurde jeweils während der halbstündigen Probenahme Doppelproben gezogen. Dadurch konnten an zwei Arbeitstagen 4 Prüfgasangebote bereitgestellt werden und gleichzeitig bot sich den Teilnehmern mit der parallelen Probenahme die Möglichkeit, laborintern ihre Messungen zu überprüfen.

Die Abbildungen 11, 12 und 13 stellen die Meßergebnisse für die Komponenten Benzol, Toluol und p-Xylol dar und enthalten jeweils die Meßergebnismittelwerte der Teilnehmer (Teilnehmermittelwerte) und deren Vertrauensbereiche sowie die Sollwerte der angebotenen Prüfgase. Die Mittelwerte erreichen durchweg nicht die Höhe der Sollwerte. Dies läßt auf systematische Abweichungen schließen. Die großen Wiederholstreuungen einzelner Teilnehmer deuten auf mangelnde Erfahrung in der Handhabung des Meßverfahrens hin, wo hingegen sich auch hier erweist, daß trotz großer Wiederholstreuung die Abweichung des Mittelwertes einiger Teilnehmer von dem Mittelwert aller Teilnehmer bzw. vom Sollwert nicht auffällig ist.

Aus den Mitteilungen einiger Teilnehmer über Beobachtungen bei der Handhabung der eingesetzten Meßverfahren sind wertvolle Hinweise erhalten worden, die durch Überarbeitung der Meßverfahrensvorschrift zur Verringerung systematischer Fehler beitragen können.

Im folgenden sind die Teilnehmer dieser Vergleichsmessung aufgelistet:

VEBA Oel AG, Gelsenkirchen-Buer  
 Hoechst AG, Frankfurt/Main  
 Erdölchemie GmbH, Köln  
 Amt für Umweltschutz der Stadt Köln, Köln  
 Deutsche Shell AG, Hamburg  
 ARAL AG, Bochum  
 ESSO AG, Hamburg  
 Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München  
 Deutsche Texaco AG, Hamburg

Niedersächsisches Landesverwaltungsamt, Hannover  
 TÜV Hannover e.V., Hannover  
 BASF AG, Ludwigshafen  
 Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-  
 Westfalen, Essen  
 Deutsche BP AG, Voerde  
 Bayer AG, Leverkusen  
 Bundesgesundheitsamt/WaBoLu, Berlin  
 ING-TNO, Delft (NL)  
 TÜV Rheinland e.V., Köln  
 Union Kraftstoff AG, Wesseling  
 RW TÜV e.V., Essen  
 Batelle-Institut, Frankfurt  
 Ruhr-Universität Bochum, Bochum

In den Abbildungen 11-13 gibt die erste Ziffer des Codes das jeweils angewandte Meßverfahren, die zweite und dritte Ziffer den Teilnehmern in willkürlicher Reihenfolge an:

- 3.. = VDI 3482 Blatt 3
- 4.. = VDI 3482 Blatt 4
- 5.. = VDI 3482 Blatt 5
- 6.. = sonstige Verfahren (z.B. Thermogradientenrohr)

## 7.2. Vergleichsmessung Vinylchlorid

In den Abbildungen 14 und 15 sind Ergebnisse zweier Vergleichsmessungen zur Komponente Vinylchlorid dargestellt. Zwischen den beiden Messungen lag eine Zeitspanne von 8 Monaten. Diese Vergleichsmessungen wurden von einer VDI-Arbeitsgruppe mit dem Ziel durchgeführt, die von Experten aufgestellte Verfahrensvorschrift [26, 27, 28] durch die Laboratorien der beteiligten Arbeitsgruppenmitglieder ausführen zu lassen. Dabei sollte die Handhabbarkeit der Verfahren beurteilt werden und die so gewonnenen Erfahrungen sollten zur Ergänzung und Verbesserung der Arbeitsvorschrift diskutiert werden. Dies galt umso mehr, als einige der Laboratorien zwar bislang mit Teilschritten der vorgegebenen Meßmethodik vertraut waren, sie aber jedoch die nun vorgeschriebene Technik der Dampfzuchtanalyse nach einer fest vorgegebenen, ausgetesteten

Arbeitsvorschrift anwenden sollten. Darüberhinaus waren Meßgeräte zur Vergleichsmessung zugelassen, die ein kontinuierlich arbeitendes, vollautomatisiertes Meßverfahren für Vinylchlorid in Luft darstellen. Ein Teilnehmer beteiligte sich jeweils mit einem Meßverfahren, dessen Probenahme mit der Tieftemperatursorptionstechnik ausgeführt wurde.

Die Abbildungen 14 und 15 enthalten für die Teilnehmer Codierungen, die rein zufällig vergeben wurden und in beiden Abbildungen jeweils einen anderen Teilnehmer wiedergeben.

Eine deutliche Streuung der Teilnehmermittelwerte und starke Abweichungen von den Sollwerten der Prüfgase, die durch Aufstockung von Umgebungsluft (siehe Kap. 4.4.) sehr realistisch waren, kennzeichnen die Meßergebnisse der ersten Vergleichsmessung für Vinylchlorid-Immissionsmeßverfahren (Abb. 14). Die durch Erfahrungsaustausch über diese Vergleichsmessung gewonnenen Erkenntnisse deuteten zum einen auf mangelnde Erfahrung in der Handhabung der Meßverfahren wegen zu kurzer Einarbeitungszeit bei diesem neuen Meßverfahren hin, zum anderen wurden Unterschiede in der Eichung insbesondere hinsichtlich der Erzeugung der benötigten Eichgase deutlich. Die Tatsache, daß als Prüfgas in der Vergleichsmessung Umgebungsluft eingesetzt war, die zum Meßzeitpunkt kein Vinylchlorid, aber alle anderen ortsüblichen Begleitstoffe der Luft enthielt, ergab sehr realistische Prüfbedingungen und gestattete den Teilnehmern die Prüfung auf ausreichende Selektivität ihrer Meßanordnung.

Sehr hilfreiche Hinweise wurden zur Verpackung, zum Transport und der Lagerung der Proben erhalten. Unter Beachtung aller dieser Hinweise wurde die zweite Vergleichsmessung für Vinylchlorid-Immissionsmeßverfahren durchgeführt, durch die zunächst weitere Verbesserungen der Verfahrensvorschrift durch den Erfahrungsaustausch erarbeitet werden sollten. Dazu wurde die höchste angebotene Prüfgaskonzentration ( $146 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dieser Vergleichsmessung allen Teilnehmern als Bezugskonzentration bekannt gegeben. Die Meßwerte der weiteren Messungen (Abb. 15) sind auf diesen Wert bezogen. Es zeigt sich nun, daß zwar die Wiederholstreuungen der Teilnehmer sich nicht nennenswert geändert haben, jedoch die Abweichungen der Teilnehmermittelwerte vom Sollwert geringer gewor-

den sind. Dies muß auf die Verringerung von Eichfehlern zurückgeführt werden.

Bei beiden Vergleichsmessungen zeigen die Meßgeräte-Automaten (Code 31 und 32 in Abb. 14 und Code 23, 24 und 25 in Abb. 15) erwartungsgemäß geringere Wiederholstreuungen und auffallend geringe Abweichungen ihrer Mittelwerte vom Sollwert.

Durch einen Gerätedefekt gezwungen, machte während der ersten Vergleichsmessung ein Teilnehmer aus der Not eine Tugend und arbeitete die Proben mit den ihm verbliebenen technischen Mitteln auf. Das Ergebnis des aus der Not geborenen Meßverfahrens (Code 41 in Abb. 14) führte zur Ausarbeitung einer weiteren Meßverfahrensvorschrift für die Vinylchlorid-Immissionsmessung. Dies Verfahren wurde auch in der zweiten Vergleichsmessung eingesetzt und es zeigte dabei ebenfalls hervorragende Ergebnisse (Code 21 in Abb. 15).

Im folgenden sind die Teilnehmer an den VC-Vergleichsmessungen aufgelistet:

TÜV Hannover e.V., Hannover  
 ICI Bremerhaven GmbH, Wilhelmshaven  
 Hoechst AG, Knapsack  
 Dynamit Nobel AG, Niederkassel  
 Wacker-Chemie GmbH, Köln  
 Bayer AG, Leverkusen  
 Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Essen  
 TÜV Rheinland e.V., Köln  
 Chemische Werke Hüls AG, Marl  
 Niedersächsisches Landesverwaltungsamt, Hannover  
 Amt für Umweltschutz der Stadt Köln, Köln  
 BASF AG, Ludwigshafen

### 7.3. Vergleichsmessung Stickstoffoxide

Am 12. und 13. Mai 1981 wurde von der zuständigen VDI-Arbeitsgruppe eine Vergleichsmessung mit Immissionsmeßverfahren zur Bestimmung von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Luft an

der PLV durchgeführt. Das angebotene Prüfgas enthielt gleichzeitig sowohl Stickstoffmonoxid als auch Stickstoffdioxid und war angefeuchtet (siehe Kapitel 4.5). Als Teilnehmer waren die Arbeitsgruppenmitglieder und weitere Interessenten aufgerufen. In der Vergleichsmessung sollten vorzugsweise die Meßverfahren nach den VDI-Richtlinien 2453 Blatt 1, 2, 3, 5 und 6 eingesetzt werden [34, 35, 36, 37, 38].

Die Teilnehmer waren überwiegend durch ihre meßtechnische Ausrüstung in der Lage, die angebotenen Konzentrationen entweder sofort bestimmen zu können insoweit sie mit automatisierten Meßgeräten teilnahmen oder sie erhielten ihren Meßwert nach kurzer Zeit in den Fällen, in denen die Teilnehmer mit den manuellen Meßverfahren nach SALTZMAN [35 und 36] die Messung noch am Versuchsort vollständig ausführten.

Wegen der Voraussetzungen zu diesen Vergleichsmessungen ist es auch an dieser Stelle nicht möglich, statistische Ringversuchskenngrößen wie Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit zu diskutieren, da die statistischen Randbedingungen dafür nicht erfüllt sind.

Eine anschauliche Ergebnisdarstellung ist in den Abb. 16 bis 19 wiedergegeben. Sie zeigen die Teilnehmermittelwerte jeweils einer Meßkomponente von einem Meßtag, an dem 3 unterschiedliche Konzentrationen angeboten wurden. Alle Teilnehmer waren danach grundsätzlich in der Lage, mit ihrem Meßverfahren die Konzentrationen der Beimengungen in der richtigen Größenordnung zu bestimmen. Interessant wird jedoch die Betrachtung der Meßergebnisse in Kenntnis einiger Randbedingungen des Versuchsablaufes. So wurden an den Meßtagen die Prüfgase in der Reihenfolge hohe, niedrige und mittlere Konzentration angeboten. Die in Abb. 16-19 dargestellten Sollwerte sind die Mittelwerte nach dem SALTZMAN-Verfahren gemäß VDI 2453, Blatt 1 [35], gemessen vom Betreiber der Anlage.

Die Abweichungen der Teilnehmermittelwerte vom Sollwert sind am 1. Meßtag deutlicher ausgeprägt als am 2. Meßtag. Eine Verminderung der Wiederholstreuung bei den Teilnehmern vom 1. zum 2. Meßtag kann auf den während der Vergleichsmessung stattgefundenen Erfah-

rungsaustausch zurückgeführt werden. Gleiches ist anzunehmen für die geringere Abweichung einzelner Teilnehmermittelwerte vom Sollwert am 2. Meßtag. Am 1. Meßtag war für das erste Prüfgasangebot (höchste Konzentration) durch eine technische Störung kurzzeitig die Konzentration der Beimengung sehr niedrig. Wenngleich dieser Vorfall zur Begründung der starken Abweichungen der Teilnehmermittelwerte vom Sollwert bzw. vom Gesamtmittelwert an einigen Stellen herangezogen wurde, so kann dies keine Untauglichkeit der Meßverfahren bedeuten. Es würde demnach schlicht heißen, daß die eingesetzten Meßverfahren bei deutlich schwankenden Konzentrationen versagen würden. Da jedoch die gleiche Tendenz der Streuung bei der hohen Prüfgaskonzentration am 2. Meßtag aufzufinden ist, muß am 1. Meßtag zu Beginn der Messungen das verständlicherweise auch bei Meßtechnikern in einem solchen Wettbewerb - so kann eine Vergleichsmessung auch gesehen werden - auftretende Lampenfieber einen Beitrag zur Streuung der Meßergebnisse geleistet haben.

Im folgenden sind die Teilnehmer an der NO/NO<sub>2</sub>-Vergleichsmessung aufgelistet:

Amt für Umweltschutz der Stadt Köln, Köln  
 BASF AG, Ludwigshafen  
 Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden  
 Höchst AG, Frankfurt/Main  
 Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen,  
 Stuttgart  
 Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-  
 Westfalen, Essen  
 Landesanstalt für Umweltschutz des Landes Baden-  
 Württemberg, Karlsruhe  
 Technische Universität, Fachgebiet Luftreinhaltung,  
 Berlin  
 TÜV Hannover, Hannover  
 TÜV Rheinland, Köln  
 Umweltbundesamt, Pilotstation, Frankfurt/Main  
 VEBA Oel AG, Gelsenkirchen-Buer

#### 7.4. Vergleichsmessung Schwefeldioxid

Vom 9. bis zum 13. November 1981 führten die Staatlichen Immissionsmeß- und Erhebungsstellen (STIMES) der Bundesrepublik Deutschland an der PLV eine Vergleichsmessung mit Immissionsmeßverfahren zur Bestimmung von Schwefeldioxid durch und setzten ihre Vergleichsmessungen am 3. bis 7. Mai 1982 für Immissionsmeßverfahren zur Bestimmung von Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid fort. Eine Wiederholung der Stickstoffoxid-Vergleichsmessung wird in Kürze vorgenommen. Weitere Komponenten sind in diesem Teilnehmer-ring zur Vergleichsmessung vorgesehen. Die Meßergebnisse werden nach Abschluß der Meßserien veröffentlicht.

Die Teilnehmer sind routinemäßig mit Immissionsmeßaufgaben befaßt und betreiben zum größten Teil sehr umfangreiche Telemetrische-Echtzeit-Meßsysteme zur Überwachung der Luftqualität in ihren jeweiligen Aufgabenbereichen. Die von den Teilnehmern eingesetzten Meßverfahren entstammen daher entweder direkt den telemetrischen Meßsystemen soweit es sich um automatisierte Meßgeräte handelte oder es waren die für Stichprobenerhebungen sowie zur Sicherung der Qualität der telemetrischen Meßergebnisse eingesetzten manuellen Bezugsverfahren wie das TCM- oder Kieselgelverfahren [25 und 24]. Das angebotene Prüfgas war trocken und wurde nach der für die Stickstoffoxidprüfgase beschriebenen Methode (siehe Kapitel 4.5.) hergestellt. Die Aufgabe eines Sollwertes erübrigte sich in diesem Fall, da der Sollwert über eine Konzentrationsbestimmung mit dem TCM-Verfahren ermittelt werden mußte. Da die TCM-Verfahren selbst als Verfahren in die Vergleichsmessung eingebracht waren, bietet sich hilfsweise als Sollwert der Mittelwert der TCM-Verfahren an.

Die Teilnehmer setzten neben dem TCM- und dem Kieselgelverfahren [25 und 24] folgende Meßgeräte ein:

Ultragas von Wösthoff

Philips PW 9755

Bendix 8302

Thermo Electron Model 43

Picoflux 2T und 3T von Hartmann & Braun

Die Teilnehmer an der Vergleichsmessung "STIMES SO<sub>2</sub>" sind im folgenden aufgelistet:

Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München  
 Landesanstalt für Umweltschutz des Landes Baden-  
 Württemberg, Karlsruhe  
 Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden  
 Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin  
 Umweltbundesamt, Pilotstation, Frankfurt/Main  
 Staatliches Institut für Hygiene und  
 Infektionskrankheiten, Saarbrücken  
 Landesgewerbeaufsichtsamt für Rheinland-Pfalz,  
 Meßstelle Mainz  
 Gewerbeaufsichtsamt Itzehoe, Itzehoe  
 Behörde für Bezirksangelegenheiten, Naturschutz und  
 Umweltgestaltung, Hamburg  
 Niedersächsisches Landesverwaltungsamt, Hannover  
 Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-  
 Westfalen, Essen

Die nun begonnenen Serien von Vergleichsmessungen zeigen wie stark das Interesse an Vergleichsmessungen ist und wie wichtig die PLV als Instrument zur Qualitätssicherung für die staatlichen Immissionsmeßstellen der Bundesrepublik Deutschland ist.

Ein gutes Ergebnis einer Vergleichsmessung [15], die am 24. bis 26. März 1980 mit Meßwagen einer internationalen Arbeitsgruppe an der PLV durchgeführt wurde, ist in der Abb. 20 dargestellt. Die Teilnehmer waren ebenfalls Meßinstitute, die routinemäßig mit der Luftüberwachung befaßt sind. Hier bleiben die Meßergebnisse an einem SO<sub>2</sub>-Prüfgas innerhalb des 10-%-Bereiches.

Folgende Meßgeräte wurden eingesetzt:

Picoflux  
 Thermo Electron Model 43  
 Meloy, Flammenphotometer  
 Philips  
 sowie das TCM-Verfahren

Die Teilnehmer an dieser internationalen Vergleichsmessung sind im folgenden aufgelistet:

Institut für Hygiene und Epidemiologie, Abteilung  
Luft, Brüssel, Belgien  
Reichsinstitut für Volksgesundheit, Bilthoven,  
Holland  
Kernforschungszentrum, Mol, Belgien  
Umweltbundesamt, Pilotstation, Frankfurt/Main,  
Deutschland  
Amt für Umweltschutz der Stadt Köln, Köln, Deutsch-  
land  
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München,  
Deutschland  
Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes  
Nordrhein-Westfalen, Essen, Deutschland

#### 8. P r o b e n a h m e n v o n a r o m a t i s c h e n K o h l e n w a s s e r s t o f f e n

Ein Teil der in der Luftanalytik eingesetzten Probenahmeverfahren benutzt die diskontinuierliche Probenahme entweder durch Sammeln der Luft in Gassammelgefäßen oder durch Sorption der Luftinhaltsstoffe an einer festen oder flüssigen Sammelphase. Gegenstand dieser Untersuchung ist die Technik der Sorption an einer festen Sammelphase wie sie in Form der Tieftemperatursorption Eingang in die Luftanalytik gefunden hat. Zur Geschichte dieser Technik und zu Einzelheiten der durchgeführten Untersuchung sei auf die Anlage zu diesem Bericht verwiesen, die als Diplomarbeit des Herrn Klaus-Peter HENKE an der Ruhr-Universität Bochum mit dem Titel "Optimierung der Probenahme zur quantitativen Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffe in Luft mit Hilfe der Gas-Chromatographie" 1981 angefertigt wurde.

Nach bisherigen Untersuchungen sind die Immissionskonzentrationen von organischen Stoffen wie in diesem Fall z.B. der aromatischen Kohlenwasserstoffe überwiegend kleiner als  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zu erwarten. Die in luftanalytischen Meßverfahren eingesetzten Trennmethoden

der Gas-Chromatographie erlauben für viele Verfahren eine Probenahme und Probenverarbeitung, die ohne Anreicherung der Probeninhaltsstoffe auskommt. Dabei können Stoffe in Konzentrationen von größer  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ohne größeren verfahrenstechnischen Aufwand nachgewiesen werden. Hier reichen Gassammelgefäße häufig zur Probenahme aus.

Wird allerdings die mit der Beschreibung der Immissionsituation gestellte Meßaufgabe als Randbedingung für ein Analysenverfahren herangezogen, so muß das Meßverfahren auch Konzentrationen der Schadstoffe von kleiner  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  erfassen können. Die Vielzahl der in einer Probe möglicherweise vorhandenen Stoffe erfordert des weiteren eine leistungsfähige Trennmethode, die zwar mit der Gas-Chromatographie (GC) gegeben ist, die aber dennoch für hier übliche niedrige Konzentrationen eine Anreicherung der Probeninhaltsstoffe gerade so weit erfordert, daß die gewählte GC-Variante die gesuchten Stoffe noch erkennbar macht!

Die bisher vorgeschlagenen Immissionsmeßverfahren für organische Komponenten wenden einerseits die einfache Gasvolumenprobenahme in Gassammelgefäßen an oder sie reichern gleichzeitig mit der Probenahme die gesuchten Komponenten auf einer Sammelphase an, wobei häufig in der weiteren Probenbearbeitung vor der GC-Analyse eine Zwischenstufe der Probenbearbeitung in Form einer Desorption oder Elution der Probeninhalte gewählt wird. Lediglich eine aliquote Teilmenge der Probe wird dabei zur Trennung in die GC-Analyse gegeben. Allein diese Aliquotierung der Probe gab Anlaß, die Probenbearbeitung so zu variieren, daß die ungeteilte gesammelte Probe in die GC-Analyse eingebracht werden konnte. Dadurch wird der verfahrenstechnische Spielraum der zur Probenahme eingesetzten Sammelphasen und der gerätetechnischen Parameter erweitert.

Als Sammelphasen bieten sich zudem Substanzen an, die bei Anwendung als Trennphase in der GC durch ein hohes Rückhaltevermögen für organische Stoffe bekannt sind und die sich auch wegen anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften in geeigneter geometrischer Anordnung als Sammelphase einsetzen lassen. Sie versprechen dabei unter bestimmten Voraussetzungen gar eine gewisse Vortrennung der Probe während der Probenahme und der Probenüber-

gabe in den Gas-Chromatographen ohne eine Aliquotierung vornehmen zu müssen. Als Vorschlag in dieser Richtung wurde hier eine Variante der Probenahme- und Anreicherungstechnik mit gepackten Vorsäulen ausgewählt wie sie von KAISER [14] als Temperaturgradientenrohr-Verfahren (TGR) vorgestellt wurde, zumal die für diese Technik erforderliche Apparatur im Handel angeboten wurde und die grundsätzliche Eignung dieser Methode für Immissionsmessungen durch die Arbeit von ULLRICH und SEIFERT [21] bestätigt waren. Diese Autoren setzten dabei u.a. als Sammelphase das in der Fachliteratur wegen seiner guten Sorptions- und Desorptionseigenschaften für eine Vielzahl von Stoffen bekannte T e n a x GC ein. Hinsichtlich der Praktikabilität dieses Probenahmeverfahrens wiesen schon ULLRICH und SEIFERT auf mögliche Störung der Probenahme durch ausfrierendes Wasser hin. Hilfsweise kann dies Problem durch Vortrockner umgangen werden.

Ausgehend von dieser Arbeit stellt sich hier die Aufgabe der Optimierung eines Probenahmesystems für die Immissionsmessung von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die für die Immissionsmessung eingesetzte Analytik kennt aus ihrer historischen Entwicklung zunächst überwiegend Meßverfahren, die in allen Teilschritten des Analysenganges wie Probenahme, Probenaufbereitung und Signalerzeugung auf die Messung eines vorwiegend anorganischen Stoffes ausgelegt sind. Steigende Nachfrage aus gewachsenem Umweltbewußtsein nach der Anzahl und Qualität der Immissionsmessungen und die Vergrößerung der Komponentenzahl bei der Überwachung der Luftqualität führen zwangsläufig zu einem erheblich erhöhten analytischen Aufwand, der wiederum die Kosten der Luftqualitätsüberwachung steigen läßt. Deshalb bleibt es auch für den Verfahrensentwickler ein Gebot bei dieser Aufgabenstellung, die technischen Hilfsmittel für die Luftüberwachung so auszuwählen, daß wenig Kosten entstehen und zugleich viel Information aus jeder analysierten Luftprobe zu erhalten ist. Es liegt nahe, die Analytik so auszuwählen, daß eine Vielzahl der interessierenden Stoffe in der Luft mit einer Analyse der Luftprobe gemessen werden können. Die Grundlage für eine solche Verfahrensweise kann nur eine Methode sein, die durch eine hohe Trennleistung für die Probeninhaltsstoffe eine selektive Bestimmung der

Stoffe möglich macht. Für die Kohlenwasserstoffe ist hier die Methode der Wahl die Gas-Chromatographie, die wegen ihrer hohen Trennleistung als Hauptbestandteil eines Analysenganges zur Trennung und zur Anzeige der Stoffe geeignet ist. Können nun die Anfangsschritte eines Analysenganges wie Probenahme, Probentransport, Probenaufbereitung und Probenübergabe an die GC mit wenigen Verfahrensschritten so gestaltet werden, daß die Probe unverfälscht in die GC-Analyse gelangt, dann wäre zur Leistungsfähigkeit der GC-Analyse eine adäquate Probenahme vorhanden. Dies verspricht mit einer Vielfalt von Anwendungsvarianten das oben genannte Temperaturgradientenrohr-Verfahren, zumal wenn das TGR-Verfahren das polymere Produkt Tenax GC als Sammelphase [2] einsetzt und durch Tiefkühlung der Sammelphase mit flüssigem Stickstoff während der Probenahme die Erfassung von Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Kondensationspunkt ab Ethen möglich ist. Das Meßverfahren [21] besteht dann nur aus einem über extreme Temperaturspannen temperierbaren Probenahmerohr, das verschlossen nach der Probenahme zum Gas-Chromatographen transportiert wird und an dessen Einlaßteil zur Probenübergabe angeschraubt wird. Mit der Wahl geeigneter GC-Bedingungen stellt sich so ein leistungsfähiger und leicht variabler, das heißt auf verschiedene Komponenten-gruppen ausrichtbarer Analysengang vor, dessen Probenahmeverrichtung sogar immer wiederverwendet werden kann.

Das auch hier zum Ausgangspunkt der Arbeit gemachte Temperaturgradientenrohr besteht aus einem Edelstahlrohr von 40 cm Länge und einem Innendurchmesser von 0,3 cm, das auf einer Länge von 25 cm mit Tenax GC (60-80 mesh) gefüllt ist und in einem Edelstahlmantel nach Art eines Liebigschen Kühlers eingebettet ist.

Zur Probenahme wird das TGR mit flüssigem Stickstoff auf eine vorgewählte Temperatur gekühlt und bei dieser Temperatur wird eine ebenfalls vorgewählte Probeluftmenge durch das TGR gesaugt. Das nach der Probenahme gasdicht verschlossene Rohr wird bei Umgebungstemperaturen zur GC-Analyse befördert und dort nach erneutem Abkühlen auf die Probenahmetemperatur an den GC angeschlossen. Nach dem Aufheizen des TGR mit einem Heißluftgebläse auf eine Temperatur von 270-290 Grad Celsius zur vollständigen Desorption aller Probeninhaltsstoffe wird die Probe in Ansaugrich-

tung aus dem TGR in den GC gespült. Das TGR ist nach kurzer Nachspülzeit wieder für eine neue Probenahme verwendbar.

Die hohen Desorptionstemperaturen belasten die Sammelphase des TGR außerordentlich stark, so daß beim Aufbau und der Inbetriebnahme der für diese Arbeit eingesetzten Apparaturen schon Hinweise auf die Unbeständigkeit der in der Literatur so gelobten Sammelphase Tenax GC erhalten wurden. Die Arbeit zur Optimierung des Probenahmesystems setzte deshalb an dieser Stelle ein, wobei gleichzeitig eine Anregung von DE GREFF et al. [8] aufgegriffen wurde, nach der es sinnvoll ist, zur Analyse von Mehrkomponentengemischen organischer Stoffe eine Unterteilung nach dem Kohlenstoffgehalt vorzunehmen in eine Gruppe mit Verbindungen mit einer Kohlenstoffzahl von 1-5 je Molekül (C1-C5) und eine Gruppe von Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen von größer 5 je Molekül. Als weitere Randbedingung wird ins Auge gefaßt, die Probenahme bei den üblichen Umgebungstemperaturen für Immissionsmessungen auszuführen und damit auf das Kühlmittel flüssiger Stickstoff zu verzichten.

Die mit dem TGR-Verfahren durchgeführten Untersuchungen zur Temperaturbeständigkeit der Sammelphase Tenax GC zeigen, daß für die Kohlenwasserstoffmessungen bisher in der Literatur empfohlene Desorptionstemperaturen um 270 Grad Celsius wegen der dabei auftretenden Zersetzungsprodukte nicht gewählt werden sollen. Wie die Abb. 21 (= Abb. 4.3. der Anlage) deutlich zeigt, stören die Zersetzungsprodukte die Analyse der Aromaten. Eine Störung ist erst unterhalb Desorptionstemperaturen von 190 Grad Celsius und einer Eluierzeit von 5 Minuten ausgeschlossen. Die Eluierzeit muß jedoch auf 15 Minuten erhöht werden, wenn ein auf der Sammelphase verbleibender Restgehalt an Aromaten den Wert von 2 % (bei einer Aromatenbelegung von 4 x 440 µg mit den Testkomponenten Benzol, Toluol, p-Xylol und o-Xylol (BTXX) je Rohr) nicht überschreiten soll.

Weitere Untersuchungen mit dem TGR unter diesen Desorptionsbedingungen zum Einfluß der Luftfeuchtigkeit, zum Durchbruchverhalten, zur Lagerfähigkeit und zur Ermittlung von Verfahrenskenndaten sind in der Anlage ausführlich dargestellt, deren Ergebnis hier

zusammengefaßt wiedergegeben wird:

Bei der angewendeten Arbeitsweise der Probenahme mit dem TGR ohne Trockenpatrone bei 273 K konnte kein Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den gesamten Analysengang festgestellt werden. Konzentrationen von max.  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pro Einzelkomponente sind bei einem Probenahmevolumen von 6 l noch quantitativ zu erfassen.

Die Lagerfähigkeit von konditionierten TG-Rohren wurde durch einen Lagertest von 6 Tagen überprüft; es wurde keine Veränderung der Blindwerte festgestellt.

Für eine Reihe von Messungen wurde eine Variante der TGR-Methode, das "Vorsäulenverfahren", angewendet.

Es enthält die Probenahme bei 273 K auf einer reduzierten Tenaxmenge und der Desorption bei 463 K ohne Temperaturgradienten.

Bei dieser Arbeitsweise ergibt sich eine Verbesserung der Nachweisgrenze sowie eine Verkürzung der Analysenzeit. Für einen Einsatz als Routineverfahren ist eine Verbesserung der Handhabung und ggf. der Thermostatisierung bei der Probenahme sowie bei der Desorption unter Einhaltung der optimalen Desorptionstemperatur erforderlich.

Folgende Verfahrenskenngrößen wurden für die beiden Verfahrenswesen ermittelt:

Nachweisgrenze:	TGR [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Vorsäulenverf. [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
Benzol	1,0	0,4
Toluol	0,8	0,6
p-Xylol	1,0	0,5
o-Xylol	2,4	0,2

## 9. S c h r i f t t u m

- [1] BUCK, M.  
Überlegungen zur Qualitätssicherung von  
Immissionsmeßverfahren und Immissionsmessungen  
Staub-Reinhalt. Luft: 41 (1981) 365-369
- [2] BROWN, R.H., C.J. PURNELL  
Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants  
in Ambient Atmospheres. The Performance of a Tenax-GC  
Adsorbent Tube.  
J. Chromatography: 178 (1979) 79-90
- [3] DINKLOH, L., W.J. BECKER, A. BEYER, S. BÖHMKE, V. DAMMANN,  
W. DÜRR, W. FUNK, H.P. HESSE, R. KLOPP, B. KOLLOCH,  
H. KRUTZ, W. REGNET, U. SCHLEICHERT, A. SCHULTE,  
W. WEISBRODT  
Ringversuche in der Wasseranalytik, I. Planung und  
Organisation  
Z. Wasser Abwasser Forsch.: 13 (1980) 54-58
- [4] DINKLOH, L., weitere Autoren wie unter (3)  
Ringversuche in der Wasseranalytik, II. Planung und  
Organisation  
Z. Wasser Abwasser Forsch.: 13 (1980) 174-187
- [5] FAHR, E., E. BÜTTNER, W. DINDORF  
Ringversuch "Massenspektrometrische  
Präzisionsmassenbestimmung"  
Z. anal. Chem.: 294 (1979) 366-371
- [6] FROHNE, J.-Ch., J. REIS, W. WERNER  
VDI-Ringversuch "Immissionsmessungen Aromaten"  
Staub-Reinhalt. Luft: 41 (1981) 8-13

- [ 7 ] GOETSCH, P.-H., W. KRÖNERT, D. OLSCHIMKE, U. OTTO,  
S. VIERKÖTTER  
Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen  
Bericht 1/78 aus dem Max von Pettenkofer-Institut des  
Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1978
- [ 8 ] DE GRAF, J., M. DE PROFT, F. DE WINTER  
Gaschromatographic Determination of Ethylene in Large  
Air Volumes at the Fractional Parts -per- Billion Level  
Anal. Chem. 48 (1976) 38-41
- [ 9 ] HARTKAMP, H.  
Kapillardosierer für die Herstellung primärer Standards  
zu Eich- und Prüfzwecken  
Schriftenreihe der LIS: H29 (1973) 69-70
- [10] HUBER, W.  
Probleme der Wasseranalyse  
Nachr. Chem. Tech. Lab.: 29 (1981) 548-552
- [11] HERPERTZ, E.  
Probleme und Methoden der Immissionsmessung  
Staub-Reinhalt. Luft: 33 (1973) 432-435
- [12] KRICKENBERG, K., H. ZIEZOLD  
Stochastische Methoden  
Springer-Verlag, Berlin 1979
- [13] KAISER, H., H. SPECKER  
Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren  
Z. anal. Chem.: 149 (1956) 46-66
- [14] KAISER, R. E.  
Enriching Volatile Components by a Temperature Gradient  
Tube  
Anal. Chem.: 45 (1973) 965-967

- [15] RUDOLPH, W.  
Vergleichsmessungen der Luftqualität mit Meßwagen  
im Rahmen der 4-Länder-Zusammenarbeit  
Staub-Reinhalt. Luft: 42 (1982) 27-30
- [16] STREULI, H.  
Fehlerhafte Interpretation und Anwendung von Ausreißer-  
Tests, insbesondere bei Ringversuchen zur Überprüfung  
analytisch-chemischer Untersuchungsmethoden  
Z. anal. Chem.: 303 (1980) 406-408
- [17] STRATMANN, H., M. BUCK  
Vergleichsmessungen mit dem Silikagelverfahren und dem  
TCM-Verfahren zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der  
Atmosphäre  
Int. J. AirWat. Poll.: 9 (1965) 199-218
- [18] STRATMANN, H., M. BUCK  
Allgemeine Grundlagen der Emissions- und Immissionsmes-  
sungen  
Schriftenreihe der LIS: H6 (1967) 7-27
- [19] SACHS, L.  
Angewandte Statistik, Kap. 7  
Springer-Verlag, Berlin 1978
- [20] TÖLG, G.  
Spurenanalyse der Elemente - Zahlenlotto oder exakte  
Wissenschaft?  
Naturwissenschaften: 63 (1976) 99-110
- [21] ULLRICH, D., B. SEIFERT  
Gas-chromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffen  
in der Außenluft nach Probenahme mit dem Tieftemperatur-  
gradientenrohr  
Z. anal. Chem.: 291 (1978) 299-307

- [22] DIN ISO 5725 Entwurf März 1978  
Bestimmung von Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit
- [23] DIN 51848 Teil 1 bis 3, Dezember 1977  
Prüfung von Mineralölen, Prüffehler
- [24] VDI Richtlinie 2451 Blatt 1, August 1968  
Messen gasförmiger Immissionen, Messung der Schwefeldioxid-Konzentration, Adsorptionsverfahren (Silikagel)
- [25] VDI 2451 Blatt 3, August 1968  
Messen gasförmiger Immissionen; Messung der Schwefeldioxid-Konzentration, Photometrisches Verfahren (TCM-Verfahren)
- [26] VDI 3494 Blatt 1, Entwurf  
Messen gasförmiger Immissionen. Messen von Vinylchlorid-Konzentration. Gaschromatographische Bestimmung. Manuelle und automatische Dampfraumanalyse
- [27] VDI 3494 Blatt 2, Entwurf  
Messen gasförmiger Immissionen. Messen von Vinylchlorid - Konzentration. Gaschromatographische Bestimmung. Bestimmung mit der Trennsäulenschalteneinrichtung für live-Chromatographie
- [28] VDI 3494 Blatt 3, Entwurf  
Messen gasförmiger Immissionen. Messen von Vinylchlorid-Konzentration. Automatisches gaschromatographisches Verfahren (Kipp Analytica Modell 755 GC)
- [29] VDI 3482 Blatt 2, Februar 1979  
Messung gasförmiger Immissionen; Gaschromatographische Bestimmung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen - Komponentenprobenahme -

- [30] VDI 3482 Blatt 3, Februar 1979  
Messung gasförmiger Immissionen; Gas-chromatographische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen - Momentprobenahme -
- [31] VDI 3482 Blatt 4, Entwurf Februar 1980  
Messung gasförmiger Immissionen; Gas-chromatographische Bestimmung von organischen Verbindungen mit Kapillarsäulen, Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle
- [32] VDI 3482 Blatt 5, Entwurf Februar 1980  
Messung gasförmiger Immissionen; Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle
- [33] VDI 3490 Blatt 10, Entwurf November 1979  
Messen von Gasen; Herstellen von Prüfgasen durch Mischen von Volumenströmen - Kapillardosierer
- [34] VDI 2453 Blatt 5, Dezember 1979  
Messen gasförmiger Immissionen; Messen von Stickstoffmonoxid - Gehalten, Messen von Stickstoffdioxid - Gehalten und Verwendung eines Konverters. Chemilumineszenz - Analysator Monitor Labs 8440
- [35] VDI 2453 Blatt 1, November 1972  
Messung gasförmiger Immissionen; Messen der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentration; Übersicht und manuelles photometrisches Verfahren (Saltzman)
- [36] VDI 2453 Blatt 2, Januar 1974  
Messen gasförmiger Immissionen; Bestimmen von Stickstoffmonoxid, Oxidation zu Stickstoffdioxid und Messung nach dem photometrischen Verfahren (Saltzman)
- [37] VDI 2453 Blatt 3, Januar 1974  
Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Stickstoffdioxid-Konzentration, Registrierendes photometrisches Verfahren, MIKOMETER

[38] VDI 2453 Blatt 6, November 1980

Messen gasförmiger Immissionen; Messen von Stickstoffmonoxid - Gehalten, Messen von Stickstoffdioxid - Gehalten unter Verwendung eines Konverters. Chemilumineszenz - Analysator Bendix 8101 C

Tabellen-, Formblatt-, Programm- und Bildanhang

## 10. Tabellen

Tabelle 1 : siehe Kapitel 4.1.

Tabelle 2 : Grundgasanalyse A

Luftreiniger mit verschiedenen Saeulenfuellungen

a) Molekularsieb 13 X

b) Kieselgel KC - Perlen

Konzentrationen in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Komponente	Saeulenfuellung	
	a)	b)
Methan	2110	1490
Ethan	110	66
Ethen	5	3
Ethin	20	2
Propen+Propen	67	26
Butan+Buten	35	6
Pentan+Penten	13	0
Benzol	2	0
Toluol	0	0
XyloI	0	0

Tabelle 3 : Grundgasanalyse B

Kohlenwasserstoff - Konzentrationen im Nullgas der Aromaten - Vergleichsmessung

Konzentrationen in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Komponente	Probe 1	Probe 2
Methan	1540	2260
Ethan	41	110
Ethen	6	9
Ethin	4	4
Propan	20	50
Propen	2	2
i - Butan	3	8
n - Butan	6	13
i - Pentan	4	7
n - Pentan	2	4
Benzol	0	0
Toluol	0	0
p - XyloI	0	0

Tabelle 4 : Beimengung BTX, Dosierrate in Abhaengigkeit vom Druck

BTX = Loesungsmittelgemisch von Benzol, Toluol und p-Xylol

Druck vor der Kapillare	Dosierrate
bar	ug/h
3,1	6080
2,7	5305
1,4	2726
1,0	1962
0,2	411
0,1	189

Eichfunktion :  $c = 0,5 + 1961 \cdot p$ 

Tabelle 5 : Einstellzeit nach einer Konzentrationsaenderung

Pruefgasvolumenstrom :  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  (trocken,  $T_p = 243 \text{ K}$ )

Dosierrate : Aenderung von 1000 auf 1800 ug/h

Probenahme : Momentprobenahme am Entnahmestutzen 15, das ist das Ende der Probeluftverteileranlage

Konzentrationsbestimmung : nach Richtlinie VDI 3482 Blatt 3

Zeitdifferenz zur Konz.-umschaltung in Minuten	gemessene Konzentrationen		
	Benzol ug/m <sup>3</sup>	Toluol ug/m <sup>3</sup>	P-Xylol ug/m <sup>3</sup>
-3	97	94	88
0	Umschaltung		
3	190	180	160
8	180	170	170
13	180	180	160
18	180	160	160
23	190	180	160
28	180	170	160

Tabelle 6 : Abhängigkeit der Konzentration von der Länge des Probeluftverteilerrohres

Pruefgasvolumenstrom : 10 m<sup>3</sup>/h, trocken Tp 243 K  
 Probenahme : Momentprobenahme an Entnahmestutzen A2, A11 und A15  
 Konzentrationsbestimmung : nach Richtlinie VDI 3482 Blatt 3, Angaben in ug/m<sup>3</sup>  
 Mittelwert der Konz. : cmi  
 Streuung : s  
 Benzol = B; Toluol = T; p-Xylol = X

Probenahmezeit	Konzentration an den Entnahmestutzen								
	A2			A11			A15		
	B	T	X	B	T	X	B	T	X
10:00	94	89	86	94	93	89	91	89	85
10:30	97	93	93	97	93	75	99	94	93
11:30	96	91	91	99	98	83	96	90	87
12:00	97	97	91	94	93	83	98	95	85
cmi	96,0	92,5	90,3	96,0	94,3	82,5	96,0	92,0	87,5
s	1,4	3,4	3,0	2,4	2,5	5,7	3,5	2,9	3,8

Tabelle 7 : NO/NO2 - Dosierung

Konzentration der vorverduennten Beimengung :

NO -Starkgas (NO in Stickstoff) 100 ppm = 134 ug/m<sup>3</sup>  
 NO2-Starkgas (NO2 in synth.Luft) 750 ppm = 1540 ug/m<sup>3</sup>

Grundgasvolumenstrom : 6 m<sup>3</sup>/h  
 Durchmesser der Lochblende : Dmm  
 Gasdruck vor der Lochblende : p

Komponente	Pruefgas= konz. ug/m <sup>3</sup>	Vol.strom Starkgas l/h	Dmm mm	p bar
NO	40	1,79	0,07	0,5
	200	8,95	0,07	2,2
	600	26,86	0,11	2,0
NO2	20	0,078	0,015	0,2
	100	0,389	0,015	1,6
	300	1,168	0,021	2,8

Tabelle 8 : Verteilung der NO<sub>2</sub>-Konzentration im Probeluftverteilerrohr in Abhängigkeit von der Feuchte

Pruefgasvolumenstrom : 2000 l/h  
 Stroemungsgeschwindigkeit : 0,44 m/s  
 Taupunkt : Tp  
 relative Feuchte im Pruefgas : RF  
 NO<sub>2</sub> - Bestimmungsverfahren : nach Richtlinie VDI 2453 Blatt 1  
 Die Streuung des Bestimmungsverfahrens betraegt etwa 2%.

Feuchte		NO <sub>2</sub> - Konzentration am Entnahmestutzen					
Ip	RF	A2		A8		A16	
K	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
260	8,1	121,4	100,0	121,3	99,9	122,6	101,0
270	21,8	121,4	100,0	121,1	99,8	123,6	101,8
278	41,0	121,4	100,0	122,0	100,5	122,6	101,0
281	48,0	124,4	100,0	122,7	98,6	122,6	98,6
287	72,9	124,6	100,0	123,5	99,1	121,6	97,6

## 11. ANHÄNGE

## ANHANG 1.

Allgemeine Informationen

=====

- Es wird gebeten, die Anschlagtafel der Versuchleitung zu beachten.
- Um eine störungsfrei Messung zu ermöglichen, bitten wir Sie dringend, im Versuchsraum nicht zu rauchen.
- In der Zeit von 12 bis 13,30 Uhr kann in der Kantine der LIS ein Mittagessen zum Tagespreis eingenommen werden.
- Toiletten befinden sich jeweils in der Nähe von Treppenaufgängen.
- Korrigieren Sie bitte Ihre Anschriften auf der Teilnehmerliste !
- Wünschen Sie während Ihres Aufenthaltes hier eine Führung durch die LIS, dann teilen Sie dies bitte der Versuchleitung möglichst zu Anfang Ihres Aufenthaltes mit. Wir werden bemüht sein, eine Hausführung zu ermöglichen.
- Aufenthaltsräume:  
Während der Versuchstage stehen als Aufenthalts- und Besprechungsraum in der LIS zur Verfügung :

Saal A im Zentralgebäude

## A u s h a n g

## Anweisungen fuer den Ringversuch

=====

- 1) Jeder Probenehmer bedient seine Probenahmeapparatur nach der jeweiligen Messverfahrensvorschrift.
- 2) Die Probenahme wird von allen Versuchsteilnehmern  
g l e i c h z e i t i g  
auf ein Zeichen der Versuchsleitung begonnen.
- 3) Die Dauer der Probenahme richtet sich nach der Vorgabe der Messverfahrensvorschrift. Seitens der Versuchsleitung kann eine Probenahmezeit von max. etwa 35 Minuten zugestanden werden.
- 4) Die Probengasausgaenge an der Probeluftverteilerleitung sollen nur zur Probenentnahme geoeffnet werden. In der uebrigen Zeit muss der Entnahmestutzen verschlossen sein.

## M e r k b l a t t

---

zum Ringversuch "Immissionsmessung Aromaten"  
am ... Mai 1982 bei LIS, Essen

---

### 1. Ort

---

Landesanstalt fuer Immissionsschutz des Landes NW, Wallneyer Strasse 6,  
D4300 Essen 1  
Telefon 0201 79 95 - 1, Telex 8579065 lisd

Versuchsleiter: Dr. H. Mamms, LIS, Telefon 0201 79 95 374

### 2. Probeluftverteileranlage

---

Jeden Teilnehmer stehen fuer je ein Messverfahren insgesamt etwa 0,65 m  
Arbeitstischbreite, 2 Probenahmeanschluesse sowie 2 Stromanschluesse (220V)  
zur Verfuegung.

Probenahmeanschluss: Glasrohr, Durchmesser innen 7 mm  
Durchmesser aussen 10 mm

oder NS 10 H

Probeluftangebot: drucklos

Die Arbeitsplaetze werden den Teilnehmern durch Aushang am  
Veranstaltungsort bekannt gegeben.

### 3. Messverfahren

---

Folgende Messverfahren sollen eingesetzt werden :

Manuelle Verfahren: VDI 3482 Blatt 3  
VDI 3482 Blatt 4  
VDI 3482 Blatt 5

Andere Messverfahren oder Messgeraete nach Massgabe der zur  
Verfuegung stehenden Arbeitsflaeche.

Aus Gruenden der statistischen Auswertung sind Doppelbestimmungen  
durchzufuehren.

#### 4. Zeitplan

---

11. Mai	Anreise und Aufbau		
	Zeit		
12. Mai	7:30 - 8:00	Aufbau	
	8:00 - 10:40	Messfolge 1	Messgasangebot ohne Stoerkomponenten trocken
	11:00 - 11:30	Nullgas	
	11:50 - 14:40	Messfolge 2	Messgasangebot mit Stoerkomponenten, trocken
	15:00 - 16:05	Messfolge 3	Messgasangebot mit Stoerkomponenten und angefeuchtetem Grundgas
	16:10 - 17:15	Messfolge 4	Messgasangebot mit Stoerkomponenten, angefeuchtetem Grundgas und pulsierendem Beimengungsgehalten
	17:30	Ende der Vergleichsmessungen	

#### 5. Messgasangebot

---

Das Messgasangebot umfasst jeweils die drei Aromaten Benzol, Toluol und p-Xylol im Konzentrationsbereich  $< 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

In den Messfolgen 1 und 2 sollen  $5 \times 1/2$  h-Werte als Doppelbestimmungen gemessen werden, bei den Messfolgen 3 und 4 jeweils  $2 \times 1/2$  h-Werte als Doppelbestimmungen.

#### 6. Auswertung

---

An die Teilnehmer werden Protokollvordrucke ausgegeben, deren Ruecksendung bis zu einem noch zu vereinbarenden Termin erbeten wird.

Die Messergebnisse werden von der Kommission Reinhaltung der Luft codiert und ausgewertet.

Die Messergebnisse sollen auf Normalbedingungen bezogen sein.

Nach Diskussion der Ergebnisse ist vorgesehen, die Anonymitaet - bei Einstimmigkeit der Teilnehmer der Auswertebesprechung - wieder aufzuheben.

#### 7. Kosten

---

Jeder Teilnehmer traegt die ihm entstehenden Kosten selbst.

Teilnehmergebuehren werden vom Veranstalter bzw. von der LIS nicht erhoben.

Teilnehmer, die Hotelzimmer benoetigen, werden gebeten, sich an den Verkehrsverein Essen e.V., Hollestr.1, D4300 Essen 1, Telefon 0201 20401, zu wenden.

## ANHANG 4

VDI - Vergleichsmessung "Immissionsmessung Aromaten"  
am ... Mai 1982 bei LIS, Essen

VDI Kommission  
Reinhaltung der Luft  
Postfach 1139

Absenderanschrift:

D 4000 Duesseldorf 1

A n m e l d u n g

=====

Wir sagen unsere Beteiligung am Ringversuch verbindlich zu ja / nein

Wir nehmen teil mit folgenden Verfahren:

Manuelle Verfahren nach VDI 3482 Blatt 3	....
VDI 3482 Blatt 4	....
VDI 3482 Blatt 5	....
Mit einem anderen Verfahren	....

Verfahrensbezeichnung:.....

Anzahl der teilnehmenden Personen : ....

Wir benoetigen:	Probegasmenge pro 30 min	.....1
	Probegasvolumenstrom	.....l/h
	fluessigen Stickstoff	.....1
	.....	.....

.....  
Unterschrift

-----  
Ruecksendung, auch Fehlanzeige, erbeten bis zum .....

VDI - Vergleichsmessung "Immissionsmessung Aromaten"  
 am ... Mai 1982 bei LIS, Essen

Ergebnismeldung bestehend aus  
 =====

- a) diesem Blatt und
- b) .... Stueck anliegenden Messblaettern

Fuer jedes Messverfahren wird eine getrennte Ergebnismeldung vorgenommen!

Teilnehmer: \*\*\*\*\*  
 (Institut, Firma; \*       \*  
 verantw. Bearbeiter) \*       \*  
\*       \*  
\*\*\*\*\*

Angaben zum Messverfahren:

Verfahrensbezeichnung .....

Verfahrenskenngrößen	Benzol	Toluol	p-Xylol
Nachweisgrenze *) (ug/m <sup>3</sup> )	.....	.....	.....
bez. auf Probeluftvolumen (l)	.....	.....	.....
und ggf. Probenteilungsverhaeltnis	.....	.....	.....
Standardabweichung **) fuer n >= 10 ; (ug/m <sup>3</sup> ) des Blindwertes (Leerwert)	.....	.....	.....
bei 5 ug/m <sup>3</sup>	.....	.....	.....
bei 30 ug/m <sup>3</sup>	.....	.....	.....
bezogen auf Probeluftvolumen (l)	.....	.....	.....
und ggf. Probenteilungsverhaeltnis	.....	.....	.....

\*) Wie definiert und ermittelt? .....

  Art des Nullgases ? .....

\*\*) Wie definiert und ermittelt? .....

Einsatzhaeufigkeit (bitte ankreuzen):		Kalibrierung :	
haeufig ( > 2 mal /Woche) .....		taeglich .....	
gelegentlich (2-8 mal / Monat) .....		woechentlich .....	
selten .....		bei jeder Messserie .....	

Datum der letzten Kalibrierung:.....

Prinzip oder Methode der Pruefgasherstellung:

.....

Ist das Verfahren in der VDI - Richtlinie exakt beschrieben, und laesst es sich in der Praxis gut nacharbeiten? Ggf. Maengel beschreiben!

.....

Sind Sie an einer Wiederholung des Ringversuches interessiert? ja/nein

Wann sollte ein weiterer Ringversuch ggf. stattfinden ? .....

## ANHANG 6

## M e s s b l a t t

VDI - Vgl. "Immissionsmessung Aromaten",...Mai 1982, LIS

Komponente : . . . . . \*\*\*\*\*  
 Bearbeiter : . . . . . \* \*  
 Messverfahren: . . . . . \* \*  
 Lgz = Lagerzeit der Proben von der Probenahme bis zur \* \*  
 Messung \*\*\*\*\*

Die Messergebnisse sind auf Normalbedingungen reduziert.

...Mai 1982	* Probe, Einzelbestg.	gemessene Konzentration (ug/m <sup>3</sup> )	*Lgz	* Bem.
Mess- Zeit	* Probe, Einzelbestg. 3482,3	Mittel	* * *	* * *
folge	* x		* * *	* * *
1	8:00 - 8:30	a	.....	.....
1		b	.....	.....
1	8:35 - 9:05	a	.....	.....
1		b	.....	.....
1	9:10 - 9:40	a	.....	.....
1		b	.....	.....
1	9:45 - 10:15	a	.....	.....
1		b	.....	.....
1	10:20 - 10:50	a	.....	.....
1		b	.....	.....
-----				
Null=	11:00 - 11:30	a	.....	.....
gas		b	.....	.....
-----				
2	11:50 - 12:20	a	.....	.....
2		b	.....	.....
2	12:25 - 12:55	a	.....	.....
2		b	.....	.....
2	13:00 - 13:30	a	.....	.....
2		b	.....	.....
2	13:35 - 14:05	a	.....	.....
2		b	.....	.....
2	14:10 - 14:40	a	.....	.....
2		b	.....	.....
-----				
3	15:00 - 15:30	a	.....	.....
3		b	.....	.....
3	15:35 - 16:05	a	.....	.....
3		b	.....	.....
-----				
4	16:10 - 16:40	a	.....	.....
4		b	.....	.....
4	16:45 - 17:15	a	.....	.....
4		b	.....	.....

## ANHANG 7

## Teileliste der Probenahmeverteilerleitung

Pos.	Anzahl	Bezeichnung	
1	4	Kugelschliffrohr	KS 1,5/500
2	25	Kugelschliffrohr	KS 1,5/1000
3	22	Kugelschliff T - Stueck	KTG 1,5/1
4	4	Kugelschliff 90 grad - Bogen	KBA 90/1,5
5	22	Kugelschliff Schlauchanschluss	KHF 1
6	1	Kugelschliff Schlauchanschluss	KHF 1,5
7	1	Kugelschliff Schlauchanschluss	KHM 1,5
8	1	Kugelschliff Blindflansch	KBM 1,5
9	1	Kugelschliff Blindflansch	KBF 1,5
10	6	Kugelschliff Blindflansch	KBF 1
11	22	Komplette Verbindungen	CT 1
12	50	Komplette Verbindungen	CT 1,5
13	26	PTFE-Ringdichtungen	TR 1
14	50	PTFE-Ringdichtungen	TR 1,5
15	34	Rohrhalter	HR 1,5A
16	34	Stirnplatte fuer Rohrhalter	HRH 1,5/2
17	36	Gestellrohrverbinder	10 - 7
18	18	Gestellrohrverbinder	26 - 7
19	36	Gestellrohrverbinder	35 - 7
20	36	Gestellrohrverbinder	61 - 7
21	34	Gestellrohrverbinder	045- 75
22	96	Gestellrohrverbinder	050- 7
23	2	Schluessel	99 - 7
24	36	Gummistopfen	RP - 7
25	16	Schuko-Steckdosenleiste	
26	4	Kabeltrommel mit 25 m Gummikabel	3 x 1,5
27	18	Gestellrohr 1 1/4" Laenge:	1810 mm
28	48	Gestellrohr 1 1/4" Laenge:	1610 mm
29	18	Gestellrohr 1 1/4" Laenge:	780 mm
30	36	Gestellrohr 1 1/4" Laenge:	640 mm
31	34	Gestellrohr 1 1/4" Laenge:	200 mm
32	16	Arbeitsplatte	
33	16	Halterung fuer Steckerleiste	
34	1	Druckschlauch 20 x 30 mm	25 m
35	1	Abgasschlauch 40 x 50 mm	20 m
36	1	Sauerstoffmessgeraet Oxymat 2	
37	1	Doppelschreiber BD 41	
38	16	Probenahmekamm Schlauchanschluss	
39	17	Probenahmekamm NS 10 K	
40	13	Probenahme -y-Stueck	

## 1. Programm fuer Taschenrechner

Das Programm wurde geschrieben fuer den Taschenrechner Texas Instruments TI 59 mit Drucker PC 100. Es soll die Auswertung von Ringanalyseenergebnissen fuer die im Kapitel 6. beschriebene Varianzanalyse ermoeglichen.

### 1.1. Programmbedienung

Das Programm kann gemaess der nachfolgend beschriebenen Reihe von Arbeitsschritten angewendet werden :

1. Rechner und Drucker einschalten und ueber die Magnetkarten das Programm einlesen.
2. Starten des Vorbereitungsprogramms fuer die gesamte Varianzanalyse durch Druetzen der Taste B.
3. Nach dem Ausdruck der Frage "W ?" ( fuer Werte ) koennen die Messwerte des 1. Messverfahrens (1. Datenkollektiv) eingegeben werden. Dies geschieht durch Eingeben des Messwertes und anschliessender Betaetigung der Taste 'R/S'. Der Messwert wird sodann mit einer Laufzahl ausgedruckt.
4. Nach Abschluss der Eingabe aller Messwerte eines Messverfahrens (Stichprobenkollektivs) wird die Taste A betaetigt und es erfolgt der Ausdruck des Stichprobenmittels sowie der Stichprobenvarianz.
5. Sobald auf dem Drucker die Frage "W ?" erschienen ist, koennen weitere Messwerte eines anderen Messverfahrens in der zuvor beschriebenen Weise eingegeben werden.
6. Nach Abschluss der Eingabe der Messwerte aller auszuwertenden Messverfahren wird die Endauswertung durch Druetzen der Taste E eingeleitet. Es erfolgt der Ausdruck des Gesamtmittels, der Wiederhol- und Vergleichsvarianz, der Pruefgroesse und der Freiheitsgrade sowie einer Liste der Anteile der Verfahrensmittelwerte an dem Gesamtmittelwert (Gesamtmittelwert = 100%). Diese Liste wird beim Ueberschreiten einer Verfahrenszahl von 13 nicht mehr ausgegeben, statt derer erfolgt dann der Ausdruck der Gesamtzahl der Messverfahren. Die Anzahl der Messverfahren ist nicht begrenzt.

Korrektur von falsch eingegebenen Messwerten:

Durch nochmalige Eingabe des falsch eingegebenen Messwertes und der Betaetigung der Taste C wird die Berechnung dieses Datenkollektivs korrigiert. Auf dem Ausdruck erscheint der falsche Messwert mit der korrigierten Laufzahl dieser Stichprobe.

### Speicherbelegungen

---

1-6	Belegt vom internen Statistikprogramm
7	Anzahl der Verfahren
8	Indirekte Adressierung
9	Gesamtmittelwert $\bar{X}$ $\mu$
10	N ges., Summenspeicher
11-14	Rechenspeicher
15	Summenspeicher $\sum N_i * \bar{X}_i$
16	Summenspeicher $\sum (- N_i * (\bar{X}_i) + \sum X_i)$
17	Summenspeicher $\sum N_i * (X_i)$
20-59	Einzelmittelwerte der Verfahren 1-39

### Labelbelegung

---

Lb1 B	Vorbereitungsprogramm Speicherloeschung, Statistikprogramm
Lb1 Sto	Eingabe der Einzelwerte eines Verfahrens, Schleife ueber R/S
Lb1 A	Abschluss eines Verfahrens, Summierung der Zwischenwerte im Speicher 15-17 Speicher des Mittelwertes $\bar{X}_i$ im Speicher 20-59
Lb1 C	Eliminierung von fehlerhaft eingegebenen Einzelwerten vor Abschluss der Berechnung
Lb1 E	Endauswertung

## ANHANG 8:

## Programmliste TI 59

000	76	LBL	052	03	3	104	43	RCL
001	12	B	053	07	7	105	03	03
002	58	FIX	054	69	DP	106	44	SUM
003	02	02	055	04	04	107	10	10
004	61	GTO	056	43	RCL	108	43	RCL
005	16	R'	057	07	07	109	03	03
006	76	LBL	058	85	+	110	65	X
007	42	STD	059	01	1	111	79	X
008	99	PRT	060	95	=	112	95	=
009	78	Σ+	061	69	DP	113	44	SUM
010	43	RCL	062	06	06	114	15	15
011	03	03	063	04	4	115	43	RCL
012	58	FIX	064	03	3	116	03	03
013	00	00	065	07	7	117	65	X
014	99	PRT	066	01	1	118	79	X
015	58	FIX	067	69	DP	119	33	X <sup>2</sup>
016	02	02	068	04	04	120	95	=
017	98	ADV	069	69	DP	121	94	+/-
018	91	R/S	070	05	05	122	44	SUM
019	61	GTO	071	58	FIX	123	16	16
020	42	STD	072	02	02	124	43	RCL
021	76	LBL	073	00	0	125	02	02
022	10	E'	074	98	ADV	126	44	SUM
023	01	1	075	91	R/S	127	16	16
024	44	SUM	076	61	GTO	128	43	RCL
025	11	11	077	42	STD	129	03	03
026	43	RCL	078	91	R/S	130	65	X
027	11	11	079	76	LBL	131	79	X
028	85	+	080	11	R	132	33	X <sup>2</sup>
029	01	1	081	01	1	133	95	=
030	09	9	082	44	SUM	134	44	SUM
031	95	=	083	07	07	135	17	17
032	42	STD	084	43	RCL	136	06	6
033	08	08	085	07	07	137	07	7
034	92	RTN	086	85	+	138	69	DP
035	00	0	087	01	1	139	04	04
036	76	LBL	088	09	9	140	79	X
037	16	R'	089	95	=	141	69	DP
038	47	CMS	090	42	STD	142	06	06
039	00	0	091	08	08	143	22	INV
040	42	STD	092	05	5	144	79	X
041	07	07	093	07	7	145	32	X:T
042	76	LBL	094	32	X:T	146	25	CLR
043	23	LN <sub>X</sub>	095	43	RCL	147	32	X:T
044	36	PGM	096	08	08	148	99	PRT
045	01	01	097	77	GE	149	03	3
046	71	SBR	098	43	RCL	150	06	6
047	25	CLR	099	79	X	151	02	2
048	58	FIX	100	72	ST*	152	04	4
049	00	00	101	08	08	153	69	DP
050	69	DP	102	76	LBL	154	04	04
051	00	00	103	43	RCL	155	69	DP

156	05	05	208	03	3	260	02	02
157	98	ADV	209	69	DP	261	43	RCL
158	61	GTO	210	04	04	262	13	13
159	23	LN $\bar{X}$	211	58	FIX	263	50	I $\times$ I
160	76	LBL	212	02	02	264	69	DP
161	15	E	213	43	RCL	265	06	06
162	00	0	214	13	13	266	76	LBL
163	42	STD	215	50	I $\times$ I	267	34	FX
164	18	18	216	69	DP	268	03	3
165	76	LBL	217	06	06	269	03	3
166	18	C'	218	42	STD	270	02	2
167	43	RCL	219	14	14	271	02	2
168	15	15	220	00	0	272	69	DP
169	55	÷	221	43	RCL	273	04	04
170	43	RCL	222	10	10	274	43	RCL
171	10	10	223	65	$\times$	275	13	13
172	95	=	224	43	RCL	276	55	÷
173	42	STD	225	09	09	277	43	RCL
174	09	09	226	33	$\times^2$	278	14	14
175	02	2	227	95	=	279	95	=
176	02	2	228	94	+/-	280	50	I $\times$ I
177	06	6	229	44	SUM	281	69	DP
178	07	7	230	18	18	282	06	06
179	69	DP	231	43	RCL	283	02	2
180	04	04	232	17	17	284	01	1
181	43	RCL	233	44	SUM	285	69	DP
182	09	09	234	18	18	286	04	04
183	69	DP	235	43	RCL	287	32	X $\bar{I}$ T
184	06	06	236	18	18	288	43	RCL
185	98	ADV	237	55	÷	289	10	10
186	43	RCL	238	53	(	290	75	-
187	16	16	239	43	RCL	291	43	RCL
188	55	÷	240	07	07	292	07	07
189	53	(	241	75	-	293	95	=
190	43	RCL	242	01	1	294	69	DP
191	10	10	243	54	)	295	06	06
192	75	-	244	95	=	296	32	X $\bar{I}$ T
193	43	RCL	245	42	STD	297	69	DP
194	07	07	246	13	13	298	04	04
195	54	)	247	58	FIX	299	43	RCL
196	95	=	248	00	00	300	07	07
197	42	STD	249	03	3	301	75	-
198	13	13	250	06	6	302	01	1
199	58	FIX	251	04	4	303	95	=
200	00	00	252	02	2	304	69	DP
201	03	3	253	06	6	305	06	06
202	06	6	254	00	0	306	00	0
203	04	4	255	00	0	307	42	STD
204	03	3	256	03	3	308	11	11
205	06	6	257	69	DP	309	69	DP
206	00	0	258	04	04	310	00	00
207	00	0	259	58	FIX	311	06	6

312	07	7	364	22	INV
313	69	DP	365	77	GE
314	01	01	366	35	1/X
315	06	6	367	98	ADV
316	03	3	368	91	R/S
317	02	2	369	76	LBL
318	02	2	370	24	CE
319	06	6	371	98	ADV
320	07	7	372	98	ADV
321	06	6	373	58	FIX
322	01	1	374	00	00
323	69	DP	375	43	RCL
324	02	02	376	07	07
325	69	DP	377	99	PRT
326	05	05	378	98	ADV
327	43	RCL	379	91	R/S
328	07	07	380	76	LBL
329	32	X:T	381	13	C
330	76	LBL	382	42	STD
331	35	1/X	383	12	12
332	71	SBR	384	22	INV
333	10	E'	385	78	$\Sigma+$
334	05	5	386	02	2
335	07	7	387	06	6
336	32	X:T	388	69	DP
337	43	RCL	389	04	04
338	08	08	390	69	DP
339	77	GE	391	05	05
340	24	CE	392	43	RCL
341	58	FIX	393	12	12
342	00	00	394	99	PRT
343	43	RCL	395	43	RCL
344	11	11	396	03	03
345	99	PRT	397	58	FIX
346	73	RC*	398	00	00
347	08	08	399	99	PRT
348	55	÷	400	98	ADV
349	43	RCL	401	58	FIX
350	09	09	402	02	02
351	65	x	403	91	R/S
352	01	1	404	61	GTD
353	00	0	405	42	STD
354	00	0	406	91	R/S
355	95	=			
356	58	FIX			
357	02	02			
358	99	PRT			
359	43	RCL			
360	07	07			
361	32	X:T			
362	43	RCL			
363	11	11			

## 1. Programm fuer Tischrechner in Basic

### 1.1. Beschreibung einiger Programmgrundlagen

Das Programm "Varianz 49" erlaubt die Berechnung der im Kapitel 6.1. beschriebenen statistischen Groessen unter Anwendung der dort wiedergegebenen Formeln, wobei die Berechnung aus einem gespeicherten Datensatz erfolgt. Der Datensatz enthaelt alle Einzelwerte einer Stichprobe L, wobei innerhalb einer Stichprobe je nach deren Umfang und Zugehoerigkeit zu einem vorgegebenen Sollwert die Menge der speicherbaren Daten und deren Ablageplaetze frei waelibar sind.

Das Programm wurde auf einem Rechner vom Typ APPLE II mit 48 K Speicherumfang unter Anwendung der Fliesskomma - Programmierung in Basic (Applesoft) entwickelt. Das Programm basiert auf der Verfuegbarkeit zweier kleiner Diskettenlaufwerke und einer Ausgabeeinheit, hier teletype KSR 43 (Zeilenbreite 130 Zeichen).

Der Datensatz wird im Rechner in einem dreidimensionalen Datenfeld abgelegt, waehrend die Ablage auf der Diskette in einem binarem File und einem ergaenzenden Textfile (Jobdaten) in sequentieller Ablageform erfolgt.

#### Im Datenfeld

D(U,V,W) werden in der

Reihe U  
die Einzelwerte (Messwerte), in der

Reihe V  
die Messkomponentenkennung fuer z.B. Benzol, Toluol und Xylol und in der

Reihe W  
die beteiligten Messverfahren ( oder Laboratorien) aufgenommen.

Sind gleichzeitig mehrere Messobjektniveaus (Konzentrationen) zu betrachten, so koennen deren Daten in der Reihe U in verschiedenen Bereichen (lfd.Nr.) abgelegt werden. Anfang und Ende eines solchen Bereiches muessen vom Bearbeiter festgehalten werden und bei jeder Programmbedienung exakt beachtet werden.

#### Beispiel (Abb. 9) :

In einem Ringversuch werden Vergleichsmessungen mit mehreren Messverfahren ausgefuehrt, wobei im Messgut die Konzentrationen von drei Messkomponenten Benzol, Toluol und Xylol bestimmt werden. Die Messungen werden darueberhinaus auch an einer zweiten Konzentration der Messkomponenten ausgefuehrt. Das Programm erfragt ueber Dialog den Umfang der zu erwartenden Daten ab und fordert danach im Dialog die Einzelmesswerte mit ihrer Zuordnung ab.

Die Messdaten des Messverfahrens A eines Teilnehmers werden z.B. im Datenfeld D(U,V,W) unter W = 1 abgelegt, wobei dort fuer die Komponenten Benzol V = 1, Toluol V = 2, und Xylol V = 3 gewaehlt wurden. Der Bearbeiter am Rechner entscheidet sich, 10 vorhandene von 20 maximal moeglichen Messwerten des Konzentrationsniveaus A unter den laufenden Nummern 1-10 in der Reihe U (U = 1-20) des Datenfeldes D(U,V,W) abzulegen. Die ueberzaehligten Speicher unter U = 11 - 20 benutzt er als Puffer zum Datensatz des Konzentrationsniveaus B, fuer dessen Beginn und Ende er den Bereich von U = 21 - 40 (entspricht lfd. Nr. 21 - 40 in der Dialogabfrage) waehlt, um darin 20 Messwerte zu speichern.

Jeder Datensatz enthaelt am Anfang (U = 0) der Datenkolonnen im Datenfeld rechnerinterne Kodierungen.

### Zur Bearbeitung

der Daten werden nach einer Dialogabfrage zur Auswahl und zum Umfang der zu bearbeitenden Daten die gewuenschten Datensaeetze der Berechnung unterzogen und das Ergebnis wahlweise mit den Einzelwerten ausgegeben.

Das Programm ist in einzelne Programmabschnitte aufgeteilt, die beim Programmablauf aneinandergekettet werden. Dazu ist fuer den hier eingesetzten Rechner ein Hilfsprogramm "CHAIN" erforderlich, das jeweils mit den Befehlen :

```
PRINT CHR$(4);"BLOAD CHAIN,A520,D1" und
CALL 520"<Programmname>"
```

aufgerufen und ausgefuehrt wird.

Diese Programmteile koennen unter Abaenderung der zuvor genannten Befehle auch als Unterprogramme des Programmteils "Varianz 49 Menu" umgearbeitet werden, wobei auf ausreichenden Umfang des Arbeitsspeichers geachtet werden muss (>= 64 K).

### 1.2. Programmbedienung

Die folgenden Arbeitsschritte werden fortlaufend gezaehlt.

- 1) Rechner und periphere Einheiten einschalten.
- 2) Programmplatte in Diskettenlaufwerk "drive 1" und die Datenplatte in das Laufwerk "drive 2" einlegen.
- 3) Programmsprache Basic Applesoft (Fliesskomma) einrichten.
- 4) Programmstart mit RUN VARIANZ 49,D1 und nachfolgend betaetigter RETURN - Taste.

Die Betaetigung der RETURN - Taste schliesst die jeweilige manuelle Befehlseingabe an den Rechner ab. Da auch bei anderen Rechnern aehnliche Befehlsabschlussoperationen wie z.B. ENTER erfolgen muessen, wird dieser Arbeitsschritt nicht weiter aufgefuehrt und unter dem Begriff

"eingeben" verstanden.

- 5) Auswahl der einzelnen Programmabschnitte durch Eingabe der auf dem Bildschirm angezeigten Stichworte (Menu) wie z.B. VAR, AUSG, LIES, . . . .

#### A C H T U N G

fuer den Programmteil EIN :

Sollen Daten in einem auf einer Platte bestehenden Datenfile ergaenzt werden, so muss dieser File zunaechst mit dem Programmteil LIES eingelesen werden. Dann den Programmteil EIN aufrufen.

- 6) Beantworte die Dialogfragen.  
Erlaeuterung der Fragen im Kapitel 1.3..

### 1.3. Erlaeuterung der Dialogfragen

Bei allen Fragen im Dialog zwischen Bearbeiter und Rechner wird bei Ja - oder Nein - Antworten fuer 'nein' ein N eingegeben, fuer 'ja' kann jede beliebige Taste betaetigt werden.

Die Eingabe 0 wird im Programm in vielen Faellen intern als Verzweigungsanweisung benutzt und soll deshalb ueberall dort nicht eingesetzt werden, wo numerische Kennzeichnungen erfragt werden.

#### 1.3.1. Programmteil MENUE

Die Auswahl der im Menue angebotenen Stichworte verursacht eine Loeschung des im Rechner vorhandenen Programms und eine anschliessende Beladung des Rechners mit dem gewaehlten Programm (Chain). Die Datenspeicherinhalte bleiben dabei erhalten.

#### 1.3.2. Programmteil EIN

"Ergaenzen, aendern oder loeschen vorhandener Daten ?"

Die Antwort 'nein' wird immer gewaehlt, wenn ein neues Datenkollektiv unter einem neuen Datenkollektivnamen eingegeben wird.

Nach der Eingabe "N" erscheint folgende Kontrollbedienungsanweisung, die zur Sicherung gegen Fehlbedienungen vorgesehen ist:

"L = loescht alle Speicher und setzt die Eingabe fort, jede andere Eingabe geht zurueck zur letzten Abfrage"

Mit der nun folgenden Frage

"Datenkollektivname ? (max. 22 Zeichen)"

erfolgt die Eingabe der Bezeichnung des Datenkollektivs, unter der die Daten in einem File auf der Platte gespeichert werden. Der Datenkollektivname darf nicht

mehr als 22 Zeichen umfassen. Ist der Datenkollektivname laenger als 22 Zeichen, kehrt das Programm zu dieser Frage zurueck.

"Wieviele Messwerte je Teilnehmer (max.) ?"

Hier soll die etwa erwartete Anzahl der Messdaten je Verfahren ueber alle moeglichen Konzentrationsniveaus eingegeben werden. (Reihe U im Datenfeld D(U,V,W)).

"Wieviele Komponenten je Teilnehmer ?"

Anzahl der Komponenten, die mit einem Verfahren bestimmt wurden und deren Messdaten in die Auswertung des Ringversuches eingehen sollen (Reihe V im Datenfeld D(U,V,W)).

"Komponente x ?"

Hier wird der Komponentennamen eingegeben und es erfolgt eine Zuordnung von Komponentennamen und Komponentencodenzahl, unter der in der weiteren Programmbearbeitung diese Komponente bezeichnet wird.

"Wieviele Teilnehmer (max.) ?"

Maximale Anzahl der Teilnehmer, deren Daten im File gespeichert werden sollen (Reihe W im Datenfeld D(U,V,W)).

"Welche Dimension ?"

"ug/m<sup>3</sup> = 1"

"ppb = 2"

Mit der Antwort wird die Dimensionsbezeichnung der Messdaten gewaehlt, die auch spaeter im Ausdruck erscheint.

"Welche Teilnehmernummer soll eingegeben werden (Nr.) ?"

Hier muss eine Kennzahl (Codierung der Ringversuchsteilnehmer bzw. Verfahren) eingegeben werden.

Mit 0 wird an dieser Stelle das Menu aufgerufen.

"Welche Messkomponente ?"

Eingabe der Kennzahl fuer die Messkomponente, deren Messwerte nach den weiteren Fragen eingegeben werden sollen.

"Zu Teilnehmernr. < Kennzahl > Komp. < Kennzahl >"

"lfd. Nr. ?"

Eingabe der Nummer (= Adresse fuer U in Datenfeld D(U,V,U)), unter der der Messwert abgelegt werden soll).  
Eingabe von 0 geht zurueck zur Frage "Welche Teilnehmernummer soll eingegeben werden (Nr.) ?".

"Messwert ?"

Hier wird der Zahlenwert des Messwertes eingegeben.

Die nun aufgereihten Fragen folgen nur auf die Bejahung der oben stehenden Frage "Ergaenzen, aendern oder loeschen vorhandener Daten?".

"Loeschen eines Teilnehmers ?"

Mit der verneinenden Antwort (= N) wird die Absicht bekundet, Messdaten zu ergaenzen. Die Programmverzweigung fuehrt darum zur Frage "Welcher Teilnehmer soll eingegeben werden ?".  
Die bejahende Antwort ist mit jeder beliebigen Taste moeglich ; sie leitet ueber zu den folgenden Fragen.

"Welcher Teilnehmer soll geloescht werden (Nr.) ?"

Eingabe der Kennzahl des Messverfahrens.  
Mit Eingabe einer 0 erfolgt ein Sprung zur Frage "Welcher Teilnehmer soll eingegeben werden?".

"Soll Teilnehmer <Nr.> geloescht werden ?"

"Ja = 'shift P' "

Die fuer die Bejahung der Frage stehende Betaetigung der Tastenfolge 'shift P' loest die Loeschung aller Daten des benannten Messverfahrens aus.  
Jede andere Taste wird als Verneinung interpretiert und veranlasst einen Sprung zur Frage "Welches Messverfahren soll geloescht werden ?".

### 1.3.3. Programmteil LIES

Dieses Programm meldet sich mit folgendem Text:

"Liest Daten von der Platte in Laufwerk 2 und loescht alle Speicher"

"Jetzt wird der Datenspeicher geloescht"

" 'shift P' = Loeschen, und dann weiter"

Mit der Antwort fuer Loeschen werden vom Programm mit dem Befehl 'CLEAR' alle Speicher und Dimensionierungen geloescht !  
Alle anderen Tasten einschliesslich H fuehren zurueck zum Menue.

"Datenkollektivname ?"

Vor dieser Frage wurde der Filekatalog der Datenplatte aufgefuehrt. Die Filenamen bestehen aus den Datenkollektivnamen und Ergaenzungen mit dem Bezeichnungsbeginn 'DATA (DATA \$)', die vom Programm angefuegt werden. In diesen Programmteil sind Fehlererkennungsroutinen eingebaut, die immer zu dieser Frage zurueckfuehren.

Nach der Eingabe des Datenkollektivnamens wird der Datenfile in den Rechner eingelesen und danach das Menue angeboten.

#### 1.3.4. Programmteil SREIB

Der Programmteil SREIB wird vom Menue her aufgerufen und legt dann die Programmdateien auf der Platte ab. Anschliessend kehrt sofort das Menue zurueck.

#### 1.3.5. Programmteil ANZ

Nach dem Aufruf ueber das Menue listet dieses Programmteil alle vorhandenen Messverfahrensnummern des Datenkollektivs auf. Danach folgt die Frage :

"Welcher Teilnehmer ?"

Eingabe der gewuenschten Verfahrensnummer.

"Welche Messkomponente ?"

Eingabe der Kennung fuer die Komponente.

"Noch eine Seite ?"

Nach der Auflistung der Messwerte soll diese Frage beantwortet werden. Sie fuehrt bei Verneinung zurueck zum Menue.

Bei Bejahung werden weitere Messwerte angezeigt. Sind keine weiteren Messwerte vorhanden, dann kehrt auch das Menue zurueck.

#### 1.3.6. Programmteil VAR

Dieses Programmteil dient nur zur Ausgabe der Variablenlisten, die ueber ein gesondertes Menue erfolgt. Bediene das Menue.

Hier kann der Bearbeiter eigene Bemerkungen zum Programm unterbringen.

#### 1.3.7. Programmteil AUSG

Der Programmteil Ausgabe erlaubt die Ausgabe von Messdaten in den folgenden 3 Formen:

Messdaten und Berechnung nach der Varianzanalyse  
 Berechnung der Varianzanalyse ohne Ausdruck der Messdaten  
 Ausdruck der Messdaten ohne Berechnung der Varianzanalyse.

Darueber hinaus kann eine Datenaufbereitung fuer das Programm Apple - Plot erfolgen.

Der Dialog des Ausgabeprogramms beginnt mit der Frage

"Wieviel Ausdruecke ?"

Durch Eingabe der Zahl 0 erfolgt ein Sprung zur Frage

"Wird Datenaufbereitung fuer Apple - Plot gewuenscht ?"

Durch Verneinung dieser Frage erfolgt der Hinweis "ESC Verlaesst Varianz 49 Ausg"

Wird nun die Taste ESC betaetigt erfolgt ein Ruecksprung zum Menue. Jede andere Antwort setzt den Dialog fuer Apple - Plot - Datenaufbereitung fort.

Wird als Antwort auf die Frage nach der Zahl der Ausdruecke eine Zahl >1 geantwortet,so fordert der Dialog mit dem Hinweis

"Legé bei Bedarf eine neue Platte in Laufwerk 2 ein (weiter mit Space)"

fuer den Fall auf,dass die augenblicklich benutzte Datenplatte nicht mehr genuegend freien Speicherplatz besitzt.Mit der Leertaste wird das Programm mit den beiden Fragen nach der Projektbezeichnung und der Bezeichnung der Konzentration fortgesetzt.Beide Antworten werden auf den Ausdrucken in den Kopfzeilen ausgegeben.

Die nachfolgenden Fragen nach dem Ausdruck der Daten, dem Ausdruck der Berechnung, der Auswahl der Messkomponenten und welcher Messwerte dienen der Festlegung eines Ausdrueckes. Durch die Wahl der Messwerte von lfd. Nr. X bis lfd.Nr. Y werden die zu einer Messserie gehoerenden Messdaten in der Art ausgesucht, wie sie bei der Eingabe der Messdaten unter den gleichen laufenden Nummern festgelegt wurde.

Die folgende Frage

"Berechnung ueber alle Teilnehmer ?"

laesst nach der Verneinung die gesonderte Auswahl einer Ausgabe nur ueber bestimmte Teilnehmer zu.

Ende der Auswahl durch Eingabe von " 0 ".

Bei Bejahung wird der Ausdruck ueber alle im Datenspeicher vorhandenen Teilnehmer angefertigt.

Nach Fertigstellung des Ausdrueckes erscheint die Frage

"Wird Datenaufbereitung fuer Apple - Plot gewuenscht ?",  
die mit "hein" beantwortet zum Menue zurueck fuehrt.

Wird jedoch eine Datenaufbereitung fuer Apple - Plot gewuenscht, so empfiehlt es sich, eine Platte mit noch verfuegbarem Speicherraum im Plattenlaufwerk 2 zu haben. Durch Beantwortung der im weiteren Dialog gestellten Fragen wird die Erstellung zweier Daten - Files veranlasst, die zum einen die Standartabweichungswerte, gekennzeichnet mit dem Buchstaben ST am Ende und zum anderen die Mittelwerte, gekennzeichnet mit den Buchstaben MI am Ende des Filenamens, enthalten. Vorsicht bei der Auswahl des Filenamens ! Zur Vermeidung des Verlustes von Messdaten sollte in jedem Falle ein noch nicht benutzter Filename gewaehlt werden.

### 1.3.8. Programmteil PLOT

Das Programmteil Plot dient nur Anwendern des im Handel erhaeltlichen Programms "APPLEPLOT". Daher werden hier die Dialogfragen nicht weiter behandelt. Der Anwender wird erkennen, dass die Dialogfragen zum Einrichten der Plot - Parameter dienen. Dieses Programm Plot erzeugt dazu zwei Datensaeetze mit je max. 100 Datenpunkten, die als Kompatibler Datenfile fuer Appleplot auf einer Diskette gespeichert werden.

2. AUFLISTUNG DES PROGRAMMS "VARIANZ 49"

2.1. LISTING MENUE

```
1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM          VARIANZ 49 MENUE
2000 REM
2010 REM
2020 REM
2030 HOME :FO = 0: CALL 1002
2040 PRINT TAB( 11)"VARIANZANALYSE": PRINT : PRINT
2050 PRINT "***** WAHLE ZWISCHEN : *****"
2060 PRINT
2070 PRINT : PRINT "VAR  = VARIABLENLISTE"
2080 PRINT
2090 PRINT "EIN  = EINGABE DER DATEN"
2100 PRINT
2110 PRINT "AUSG = AUSGABE DER DATEN/RECHNUNG"
2120 PRINT
2130 PRINT "ANZ  = ANZEIGE DER DATEN"
2140 PRINT
2150 PRINT "LIES = LIES DATEN VON DER PLATTE"
2160 PRINT
2170 PRINT "SREIB = SCHREIBT DATEN AUF DIE PLATTE"
2180 PRINT
2190 PRINT "ENDE = STOPPT PROGRAMM"
2200 PRINT : PRINT
3000 REM
3010 REM
3020 REM
3030 INPUT E$: IF E$ = "EIN" THEN GOSUB 4030: CALL 520"VARIANZ 49 EIN"
3040 IF E$ = "AUSG" THEN GOSUB 4030: CALL 520"VARIANZ 49 AUSG"
3050 IF E$ = "ANZ" THEN GOSUB 4030: CALL 520"VARIANZ 49 ANZ"
3060 IF E$ = "LIES" THEN GOSUB 4030: CALL 520"VARIANZ 49 LIES"
3070 IF E$ = "SREIB" THEN GOSUB 4030: CALL 520"VARIANZ 49 SREIB"
3080 IF E$ = "VAR" THEN GOSUB 5030: CALL 520"VARIANZ 49 VAR"
3090 IF E$ = "ENDE" THEN POKE 34,0: HOME : VTAB (10): PRINT TAB( 17)"E N D E":
END
3100 IF E$ < > "EIN" THEN 2030
4000 REM
4010 REM
4020 REM
4030 IF E$ = "LIES" OR E$ = "EIN" THEN 5030
4040 IF U < 1 THEN HOME : PRINT : FLASH : PRINT "PROGRAMMSTART NUR MIT EIN ODER
LIES !": NORMAL : POKE 34,3: POP : GOTO 2030
5000 REM
5010 REM
5020 REM
5030 POKE 34,0: PRINT CHR$( 4)"NOHONC": PRINT CHR$( 4);"BLOAD CHAIN,A520,D1"
```

## 2.2. LISTING EIN

```

1010 REM
1020 REM
1030 REM      VARIANZ 49 EINGABE DER DATEN
1040 REM
1050 REM
1060 REM
1070 GOTO 3030
2000 REM
2010 REM
2020 REM
2030 REM      KORREKTUR DES STACK BEI UP ABBRUCH
2040 REM
2050 REM
2060 REM
2070 IF E$ = CHR$(27) THEN POP : GOTO 9070
2080 IF E$ = "0" THEN POP : GOTO 3030
2090 RETURN
2100 IF E = 0 THEN POP : GOTO 3030
2110 RETURN
2200 REM
2210 REM
2220 REM
2230 REM      AUSDRUCK "BITTE WARTEN"
2240 REM
2250 REM
2260 REM
2270 HOME : VTAB 9: HTAB 13: FLASH : PRINT "BITTE WARTEN !": NORMAL : RETURN
2300 REM
2310 REM
2320 REM
2330 REM      SUCHT AKTUELLE POSITION IM DATENBLOCK
2340 REM
2350 REM
2360 REM
2370 FOR LA = 0 TO W - 1
2380 IF D(0,0,LA) = E THEN RETURN
2390 IF D(0,0,LA) > E THEN LX = LA:LA = W - 1: NEXT :LA = LX: GOTO 9170
2400 NEXT LA
2410 FOR LA = 0 TO W
2420 IF D(0,0,LA) = 0 THEN RETURN
2430 NEXT LA: RETURN
2500 REM
2510 REM
2520 REM
2530 REM      DIMENSIONIERUNG
2540 REM
2550 REM
2560 REM
2570 DIM D(U + 5,V,W),A(W),B(W),BL(4),C(W),R(V),ZX(100,3): RETURN
3000 REM
3010 REM
3020 REM

```

```

3030 HOME : PRINT "JETZT MIT ESC ZUM MENU!"; VTAB 9
3040 PRINT "ERGAENZEN, AENDERN ODER LOESCHEN VORHANDER DATEN ?"; GET E$: GOSUB
2070: IF E$ = "N" THEN PRINT " NEIN": PRINT : GOTO 8070
3050 PRINT " JA": PRINT
3060 PRINT "LOESCHEN EINES TEILNEHMERS ? "; GET E$: GOSUB 2070: IF E$ = "N" THEN
PRINT "NEIN": PRINT : GOTO 5070
3070 FLASH : PRINT " JA ": NORMAL : PRINT
4000 REM
4010 REM
4020 REM
4030 REM LOESCHEN EINES TEILNEHMERS
4040 REM
4050 REM
4060 REM
4070 HOME
4080 VTAB 6: INPUT "WELCHER TEILNEHMER SOLL GELOESCHT WERDEN (NR.) ?";E: IF E = 0
THEN 5070
4090 PRINT : PRINT "SOLL TEILNEHMER NR. "E" GELOESCHT WERDEN (JA = SHIFT P (P) ?
"; GET E$
4100 IF E$ < > "0" THEN 4070
4110 GOSUB 2270
4120 LX = 0:LY = 1: FOR LO = 0 TO W: IF D(0,0,LO) = E THEN LX = LO:LO = W:LY = 0:
GOTO 4130
4130 NEXT LO: IF LY = 1 THEN HOME : VTAB 6: PRINT "TEILNEHMER NR. "E" NICHT IM
SPEICHER ": GOTO 4080
4140 FOR LW = LX TO W: IF D(0,0,LW) = 0 THEN LQ = LW:LW = W
4150 NEXT LW
4160 FOR LY = 0 TO V: FOR LZ = 0 TO U:D(LZ,LY,LX) = D(LZ,LY,LX + 1): NEXT LZ: NEXT
LY
4170 LX = LX + 1: IF LX < LQ THEN 4160
4180 GOTO 4070
5000 REM
5010 REM
5020 REM
5030 REM EINGABE EINES TEILNEHMERS
5040 REM
5050 REM
5060 REM
5070 TEXT : HOME : PRINT
5080 PRINT : INPUT "WELCHER TEILNEHMER SOLL EINGEGEBEN WERDEN ? (NR) ";E: IF E = 0
THEN 9070
5100 GOSUB 2270
5110 GOSUB 2370: HOME : VTAB 6: IF LA < W THEN IF D(0,0,LA) = 0 OR D(0,0,LA) = E
THEN D(0,0,LA) = E: GOSUB 6070: GOTO 7070
5120 PRINT : FLASH : PRINT "SPEICHER FUER TEILNEHMER VOLL ! ": NORMAL : GOTO 9070
6000 REM
6010 REM
6020 REM
6030 REM UP KOMPONENTENEINGABE
6040 REM
6050 REM
6060 REM
6070 PRINT : PRINT
6080 PRINT : PRINT TAB( 10)"KOMPONENTEN ": FOR R = 1 TO V

```

```

6090 PRINT NH$(R), " = " "R: NEXT R
6100 RETURN
7000 REM
7010 REM
7020 REM
7030 REM EINGABE DER MESSWERTE
7040 REM
7050 REM
7060 REM
7070 PRINT : INPUT "WELCHE MESSKOMPONENTE ?";E: IF E < 1 OR E > V THEN GOSUB 6070:
GOTO 7070
7080 LB = E:D(0,LB,LA) = E:R = E
7090 HOME : PRINT " ( SHIFT P GEHT ZURUECK ZUR FRAGE LFD .NR. ) ": PRINT : PRINT
"ZUM TEILNEHMER "D(0,0,LA)" KOMP. "NH$(R): PRINT : PRINT "MAX. "U" MESSWERTE":
PRINT
7100 VTAB 8: PRINT "MESSWERT LFD NR.?";: PRINT TAB( 20)" MESSWERT ?": POKE 34,8:
VTAB 24
7110 INVERSE : POKE 36,10: PRINT NR;: POKE 36,9: NORMAL
7120 INPUT E$: IF LEN (E$) < 1 THEN VTAB 23: POKE 36,10: PRINT NR: GOTO 7140
7130 NR = VAL (E$): IF NR = 0 THEN 5070
7140 IF NR > U OR NR < 1 THEN PRINT : FLASH : PRINT " LFD.NR. "NR" NICHT ERLAUBT
": NORMAL : PRINT : GOTO 7110
7150 VTAB 23: HTAB 20: INPUT E$: IF E$ = "0" THEN 7110
7160 IF E$ = "-1" THEN 7180
7170 IF LEN (E$) > 1 AND VAL (E$) < 0.1 THEN PRINT : FLASH : PRINT "EINGABE
NICHT KORREKT ODER ZAHL ZU KLEIN": NORMAL : PRINT : GOTO 7150
7180 D(NR,LB,LA) = VAL (E$):NR = NR + 1: GOTO 7110
8000 REM
8010 REM
8020 REM
8030 REM NEUAUFBAU DATENSATZ
8040 REM
8050 REM
8060 REM
8070 PRINT : PRINT "SIE BEGINNEN JETZT EINEN NEUEN DATENSATZ !": PRINT : PRINT " L
= LOESCHT ALLE SPEICHER UND SETZT"
8080 PRINT : PRINT " DIE EINGABE FORT , JEDE ANDERE EINGABE"
8090 PRINT : PRINT " GEHT ZURUECK ZUR LETZTEN ABFRAGE ": GET E$: IF E$ < > "L"
THEN 3030
8100 HOME : PRINT : PRINT -
8110 CLEAR : PRINT : INPUT "DATENKOLLEKTIVNAME ? (MAX. 22 ZEICHEN ) ";I$: IF LEN
(I$) > 22 OR LEN (I$) < 1 THEN HOME : PRINT : FLASH : PRINT "
DATENKOLLEKTIVNAME ZU LANG " : NORMAL : GOTO 8110
8120 HOME : PRINT : PRINT " ZUM DATENKOLLEKTIVNAME : "I$
8130 PRINT : INPUT "WIEVIEL MESSWERTE JE TEILNEHMER (MAX.) ? " ;U:E = U: GOSUB
2100: PRINT : INPUT "WIEVIEL KOMPONENTEN JE TEILNEHMER (MAX.) ? " ;V:E = V: GOSUB
2100: FOR R = 1 TO V
8140 PRINT : PRINT "KOMPONENTE "R" = NAME ?";: INPUT NH$(R)
8150 NEXT R
8160 PRINT : INPUT "WIEVIEL TEILNEHMER (MAX.)? " ;U:E = U: GOSUB 2100: GOSUB 2570:
PRINT
8170 PRINT "WELCHE DIMENSION ?": PRINT
8180 PRINT "UG/M^3 = 1": PRINT "PPB = 2": GET E$: I=VAL(E$): IF I<>2 THEN
I=1

```

```

8190 IF I = 1 THEN M$ = CHR$ (117) + CHR$ (103) + "/" + CHR$ (109) + " 3": GOTO
5070
8200 IF I = 2 THEN M$ = CHR$ (112) + CHR$ (112) + CHR$ (98): GOTO 5070
8210 HOME : PRINT : PRINT : PRINT : GOTO 8170
9000 REM
9010 REM
9020 REM
9030 REM ZURUECK ZUM MENUE
9040 REM
9050 REM
9060 REM
9070 CALL 1002: PRINT : PRINT CHR$ (4);"BLOAD CHAIN,A520,D1"
9080 CALL 520"VARIANZ 49"
9100 REM
9110 REM
9120 REM
9130 REM SORTIERT NEUE TEILNEHMERNUMMER IN DEN DATENSATZ
9140 REM
9150 REM
9160 REM
9170 LX = W: IF D(0,0,LX) < > 0 THEN FLASH : PRINT "DATEN SPEICHER VOLL": NORMAL :
PRINT : GOTO 9070
9180 IF D(0,0,LX) = 0 THEN LX = LX - 1: GOTO 9180
9190 FOR LY = 0 TO V: FOR LZ = 0 TO U:D(LZ,LY,LX + 1) = D(LZ,LY,LX): NEXT LZ: NEXT
LY
9200 LX = LX - 1: IF LX > = LAB THEN 9190
9210 FOR LY = 0 TO V: FOR LZ = 0 TO U:D(LZ,LY,LA) = 0: NEXT LZ: NEXT LY
9220 RETURN

```

## 2.3. LISTING LIES

```

1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM   TEIL LIEST DATEN VON DER PLATTE
1040 REM
1050 REM
1060 REM
1070 HOME : PRINT : PRINT
1080 PRINT "LIEST DATEN VON DER PLATTE IM LAUFWERK 2 ": PRINT "UND ";: FLASH :
PRINT "LOESCHT ALLE SPEICHER": NORMAL
1090 PRINT : PRINT "JETZT WIRD DER DATENSPEICHER GELOESCHT !": PRINT
1100 PRINT "  SHIFT P = LOESCHEN, UND DANN WEITER ...": GET E$
1110 IF E$ < > "0" THEN CALL 1002: PRINT : GOTO 5070
2000 REM
2010 REM
2020 REM
2030 REM   INPUT FILENAME
2040 REM
2050 REM
2060 REM
2070 GOTO 2090
2080 HOME : PRINT : PRINT : INVERSE : PRINT " FILE DATA $ ";I$ " ";: NORMAL : FLASH
: PRINT "NICHT VORHANDEN !": NORMAL
2085 CLEAR
2090 CLEAR : PRINT : PRINT CHR$(4)"CATALOG,D2": PRINT : INPUT "DATENKOLLEKTIVNAME
(OHNE DATA ($)) ? ";I$
2095 IF I$ = "REDIM" THEN DN$ = I$: INPUT I$
2100 IF LEN (I$) < 2 THEN HOME : PRINT : PRINT : GOTO 2090
2110 D$ = CHR$(4): PRINT D$"OPEN DATA $ ";I$;" ,D2": PRINT D$"CLOSE DATA $ ";I$
2120 PRINT : DIM BL(4)
2130 ONERR GOTO 7070
3000 REM
3010 REM
3020 REM
3030 REM   LIEST STRING-DATEN
3040 REM
3050 REM
3060 REM
3070 PRINT D$;"OPEN DATA $ ";I$: PRINT D$;"READ DATA $ ";I$
3080 FOR I = 0 TO 3: INPUT BL(I): NEXT I
3100 FOR R = 1 TO BL(1): INPUT NH$(R): NEXT R
3110 INPUT M$
3120 PRINT D$;"CLOSE DATA $ ";I$
4000 REM
4010 REM
4020 REM
4030 REM   DIMENSIONIERT DATA-ARRAY
4040 REM
4050 REM
4060 REM
4070 POKE 216,0
4080 VP = 0: TEXT : HOME

```

```

4090 L = BL(3):U = BL(0):V = BL(1):W = BL(2)
4100 VTAB 9: HTAB 15: FLASH : PRINT "BITTE WARTEN": NORMAL
4110 DIM A(W),ZX(100,3),D(U + 5,V,W):D(0,0,0) = D(0,0,0)
4120 GOSUB 6170
5000 REM
5010 REM
5020 REM
5030 REM ZURUECK ZUM MENUE
5040 REM
5050 REM
5060 REM
5070 PRINT CHR$(4);"NOMON C": PRINT CHR$(4)"BLOAD CHAIN,A520,D1": CALL
520"VARIANZ 49"
6000 REM
6010 REM
6020 REM
6030 REM ERMITTELT BIN. STARTADRESSE
6040 REM
6050 REM
6060 REM
6070 POKE 60, PEEK (131): POKE 61, PEEK (132):VP = PEEK (60) + PEEK (61) * 256:
RETURN
6100 REM
6110 REM
6120 REM
6130 REM LAEDT BIN. DATEN
6140 REM
6150 REM
6160 REM
6170 GOSUB 6070
6180 INVERSE : PRINT D$"BLOAD DATA "I$" ,A "VP: NORMAL
6190 IF DM$ < > "REDIM" THEN RETURN
6200 REM
6210 REM
6230 REM
6240 REM REDIM ROUTINE
6250 REM
6260 REM
6270 REM
6280 PRINT D$"OPEN DATA ZZ": PRINT D$"DELETE DATA ZZ"
6290 PRINT D$"OPEN DATA ZZ": PRINT D$"WRITE DATA ZZ"
6295 FOR I = 0 TO 3: PRINT BL(I): NEXT I
6297 FOR R = 1 TO BL(1): PRINT NH$(R): NEXT R: PRINT M$
6300 FOR LC = 0 TO U: FOR LB = 0 TO V: FOR LA = 0 TO W
6310 PRINT D(LC,LB,LA): NEXT LA: NEXT LB: NEXT LC
6315 PRINT I$
6320 CLEAR :D$ = CHR$(4)
6330 PRINT D$"READ DATA ZZ,B0"
6340 FOR I = 0 TO 3: INPUT BL(I): NEXT I
6350 FOR R = 1 TO BL(1): INPUT NH$(R): NEXT R: INPUT M$
6355 PRINT D$"CLOSE"
6360 U = BL(0):V = BL(1):W = BL(2):U1 = U:V1 = V:W1 = W
6370 HOME : PRINT : PRINT "REDIM DATEI"
6380 PRINT : PRINT "WIEVIELE TEILNEHMER (MAX.) "W: VTAB ( PEEK (37)): HTAB (27):

```

```

INPUT U
6390 PRINT : PRINT "WIEVIEL MESSWERTE JE TEILNEHMER "U: VTAB ( PEEK (37)): HTAB
(32): INPUT U
6400 PRINT : PRINT "WIEVIEL KOMPONENTEN (MAX.) "V: VTAB ( PEEK (37)): HTAB (27):
INPUT V
6410 PRINT : FOR R = 1 TO V: PRINT "KOMPONENTE "R" = "NH$(R): VTAB ( PEEK (37)):
HTAB (14): INPUT NH$(R): NEXT R
6420 DIM A(U),ZX(100,3),D(U + 5,V,W)
6425 HOME : VTAB 9: HTAB 15: FLASH : PRINT "BITTE WARTEN": NORMAL
6430 PRINT D$"OPEN DATA ZZ": PRINT D$"READ DATA ZZ"
6440 FOR I = 0 TO 3: INPUT X: NEXT I
6450 FOR R = 1 TO BL(1): INPUT X$: NEXT R: INPUT M$
6460 FOR LC = 0 TO U1: FOR LB = 0 TO V1: FOR LA = 0 TO W1: INPUT D(LC,LB,LA): NEXT
LA: NEXT LB: NEXT LC
6465 INPUT I$
6470 PRINT D$"DELETE DATA ZZ"
6480 GOTO 5070
7000 REM
7010 REM
7020 REM
7030 REM  ON ERROR ROTINE
7040 REM
7050 REM
7060 REM
7070 IF PEEK (222) = 6 THEN POKE 216,0: PRINT D$;"DELETE DATA $ ";I$: GOTO 2080
7080 IF PEEK (222) = 5 THEN POKE 216,0: PRINT D$;"DELETE DATA,$ ";I$: GOTO 2080
7090 POKE 216,0: GOTO 2120

```

## 2.4. LISTING SREIB

```

1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM      VARIANZ 49 SREIBT AUF DIE PLATTE
1040 REM
1050 REM
1060 REM
1070 D$ = CHR$(4): PRINT : IF U < 1 THEN 4070
1080 HOME : VTAB 10: INVERSE : PRINT "SCHREIBT AUF DIE PLATTE IN LAUFWERK 2 ":
NORMAL
1090 VP = 0: TEXT
2000 REM
2010 REM
2020 REM
2030 REM      BERECHNET DIE BIN. LAENGE DES DATA ARRAYS
2040 REM
2050 REM
2060 REM
2070 L = (U + 6) * (V + 1) * (W + 1) + 4
2080 VL = (L + 1) * 5:D(0,0,0) = D(0,0,0): GOTO 5170
3000 REM
3010 REM
3020 REM
3030 REM      SCHREIBT DIE STRING DATEN
3040 REM
3050 REM
3060 REM
3070 PRINT D$;"OPEN DATA $ ";I$: PRINT D$;"UNLOCK DATA $ ";I$: PRINT D$;"DELETE
DATA $ ";I$: PRINT D$;"OPEN DATA $ ";I$: PRINT D$;"WRITEDATA $ ";I$
3080 BL(3) = L:BL(0) = U:BL(1) = V:BL(2) = W
3090 FOR I = 0 TO 3: PRINT BL(I): NEXT I
3100 FOR R = 1 TO V: PRINT NH$(R): NEXT R
3110 PRINT H$
3120 PRINT D$;"CLOSE DATA $ ";I$: PRINT D$;"LOCK DATA $ ";I$
3130 PRINT : PRINT "ERLEDIGT! ZURUECK ZUM MENU!"
4000 REM
4010 REM
4020 REM
4030 REM      ZURUECK ZUM MENUE
4040 REM
4050 REM
4060 REM
4070 PRINT D$;"BLDAD CHAIN,A520,D1"
4080 CALL 520"VARIANZ 49"
5000 REM
5010 REM
5020 REM
5030 REM      BERECHNET DIE BIN. STARTADRESSE DES DATA ARRAYS
5040 REM
5050 REM
5060 REM
5070 POKE 60, PEEK (131): POKE 61, PEEK (132):VP = PEEK (60) + PEEK (61) * 256:

```

```
RETURN
5100 REM
5110 REM
5120 REM
5130 REM   SCHREIBT DIE BIN. DATEN
5140 REM
5150 REM
5160 REM
5170 GOSUB 5070
5180 ONERR GOTO 6070
5190 PRINT D$"UNLOCK DATA ";I$,D2"
5200 PRINT D$"DELETE DATA ";I$
5210 POKE 216,0
5220 PRINT : PRINT D$"BSAVE DATA "I$" ,A "VF",L "VL: NORMAL : PRINT D$"LOCK DATA
"I$: POKE 216,0: GOTO 3070
6000 REM
6010 REM
6020 REM
6030 REM   ON ERROR ROTINE
6040 REM
6050 REM
6060 REM
6070 POKE 216,0: IF PEEK (222) = 6 THEN 5210
6080 GOTO 5200
```

## 2.5. LISTING ANZ

```

1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM      VARIANZ 49: ANZEIGE DER DATEN
1040 REM
1050 REM
1060 REM
1070 HOME : CALL 1002: PRINT : PRINT
1080 GOTO 4070
2000 REM
2010 REM
2020 REM
2030 REM      SUCHT AKTUELLE POSITION IM DATENBLOCK
2040 REM
2050 REM
2060 REM
2070 FOR LA = 0 TO W
2080 IF D(0,0,LA) = E THEN RETURN
2090 NEXT LA
2100 FOR LA = 0 TO W
2110 IF D(0,0,LA) = 0 THEN RETURN
2120 NEXT LA: RETURN
3000 REM
3010 REM
3020 REM
3030 REM      EINGABE MESSKOMPONENTE
3040 REM
3050 REM
3060 REM
3070 PRINT : PRINT "WELCHE MESSKOMPONENTE ?": PRINT
3080 PRINT : FOR R = 1 TO V
3090 PRINT NH$(R)," =           "R: NEXT R
3100 RETURN
4000 REM
4010 REM
4020 REM
4030 REM      EINGABE TEILNEHMER
4040 REM
4050 REM
4060 REM
4070 IF U < 1 THEN 6070
4080 PRINT "VORHANDENE TEILNEHMER NR. ": FOR LA = 0 TO W - 1: PRINT D(0,0,LA),:
NEXT LA
4090 PRINT : PRINT : INPUT "WELCHER TEILNEHMER ? "E: IF E = 0 THEN 6070
4100 FOR LA = 0 TO W - 1: IF D(0,0,LA) = E THEN EE = E:E = LA:EE$ = STR$(EE):LA =
W - 1: NEXT LA: GOTO 5030
4110 NEXT LA
4120 HOME : VTAB 3: PRINT "TEILNEHMERNUMMER "E" NICHT VORHANDEN": PRINT : GOTO 4070
5000 REM
5010 REM
5020 REM
5030 LA = E: GOSUB 3070: PRINT : INPUT E: IF E < 1 OR E > V THEN PRINT : PRINT
"KOMPONENTE NICHT ERLAUBT ": PRINT : GOTO 5030

```

```

5040 LB = E:EF$ = NH$(E)
5050 EE$ = "TEILNEHMER NUMMER : " + EE$
5060 EF$ = "KOMPONENTE : " + EF$
5070 HOME
5080 PRINT EE$: PRINT EF$: PRINT
5090 ZI = 0:LC = 0
5100 LC = LC + 1: IF LC > 9 THEN 5120
5110 EG$ = " " + STR$(LC): GOTO 5130
5120 EG$ = STR$(LC)
5130 EJ$ = " "
5140 EH$ = STR$(D(LC, LB, LA)):EH = LEN(EH$)
5150 EH$ = EH$ + RIGHT$(EJ$, (10 - EH))
5160 IF LC + 20 > U THEN 5190
5170 EI$ = STR$(D(LC + 20, LB, LA)):EI = LEN(EI$)
5180 EI$ = EI$ + RIGHT$(EJ$, (10 - EI))
5190 EG$ = " " + EG$ + " " + EH$ + " "
5200 IF LC + 20 > U THEN 5220
5210 EG$ = EG$ + STR$(LC + 20) + " " + EI$
5220 PRINT EG$
5230 ZI = ZI + 1: IF ZI = 20 THEN LC = LC + 20: GOTO 5250
5240 IF LC < U THEN 5100
5250 PRINT "NOCH EINE SEITE ?"; GET E$: IF E$ = "N" THEN 5280
5260 PRINT : HOME : PRINT EE$: PRINT EF$: PRINT
5270 ZI = 0: IF LC < U THEN 5100
5280 HOME : PRINT "WEITERE ANZEIGEN ?": GET E$: IF E$ < > "N" THEN 1070
6000 REM
6010 REM
6020 REM
6030 REM ZURUECK ZUM MENUE
6040 REM
6050 REM
6060 REM
6070 CALL 1002: PRINT :: PRINT CHR$(4)"BLOAD CHAIN,A520,D1"
6080 CALL 520"VARIANZ 49"

```

## 2.6. LISTING VAR

```

1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM   VARIANZ 49 VARIABLENLISTE
1040 REM
1050 REM
1060 REM
1070 HOME : PR# 0: PRINT TAB( 97)"V A R"
1080 PRINT TAB( 121)" 0 = ZURUECK ZUM MENUE" TAB( 41)" 1 = VARIABLENLISTE" TAB(
41)" 2 = ANMERKUNGEN ZUM PROGRAMM"
1090 PRINT : PRINT : PRINT : GET F: ON F GOTO 1120,9000
1100 IF F < > 0 THEN 1070
1110 GOTO 8070
1120 PR# 0: HOME : CALL 1002: PRINT : PRINT "VARIABLENLISTING ZUR VARIANZANALYSE":
PRINT : PRINT
1130 PRINT "***** WAEHLE ZWISCHEN *****": PRINT : PRINT : PRINT "EIN =
EINGABE DER DATEN": PRINT : PRINT "AUSG = AUSGABE DER DATEN"
1140 PRINT : PRINT "ANZ = ANZEIGE DER DATEN": PRINT : PRINT "LIES = LIEST DATEN
VON DER PLATTE"
1150 PRINT : PRINT "SREIB = SCHREIBT DATEN AUF DIE PLATTE"
1160 PRINT : PRINT "PLOT = INTERFACE APPLE - PLOT": PRINT : PRINT "ENDE = ZURUECK
ZUM MENUE": PRINT : PRINT
1170 INPUT E$: PR# 1: IF E$ = "EIN" THEN GOSUB 1570: GOTO 2070
1180 IF E$ = "AUSG" THEN GOSUB 1570: GOTO 6070
1190 IF E$ = "ANZ" THEN GOSUB 1570: GOTO 5070
1200 IF E$ = "LIES" THEN GOSUB 1570: GOTO 4070
1210 IF E$ = "SREIB" THEN GOSUB 1570: GOTO 3070
1215 IF E$ = "PLOT" THEN GOSUB 1570: GOTO 7500
1220 IF E$ = "ENDE" THEN 8070
1230 GOTO 1080
1500 REM
1510 REM
1520 REM
1530 REM   UP UEBERSCHRIFT
1540 REM
1550 REM
1560 REM
1570 PR# 1: PRINT "", "", "V A R I A B L E N L I S T E": PRINT : PRINT : RETURN
2000 REM
2010 REM
2020 REM
2030 REM   E I N G A B E   D E R   D A T E N
2040 REM
2050 REM
2060 REM
2070 PRINT : PRINT : PRINT "", "E I N G A B E": PRINT : PRINT
2080 PRINT "A( )", "= ZWISCHENSPEICHER FUER VERFAHRENSADRESSEN IM AUSGABEPROGRAMM"
2090 PRINT "BL( )", "= ZWISCHENSPEICHER ZUR UEBERTRAGUNG DER D I M - D A T E N AUF
DIE PLATTE"
2100 PRINT "D( , , )", "= MESSDATEN"
2110 PRINT "E", "= EINGABE"
2120 PRINT "I", "= FLAG"
2130 PRINT "LA", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN

```

```

VERFAHREN"
2140 PRINT "LB", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DER IM BETRIEB BEFINDLICHEN
KOMPONENTE"
2150 PRINT "LO", "= ZAEHLER"
2160 PRINT "LQ", "= ZWISCHENSPEICHER"
2170 PRINT "LW", "= ZAEHLER"
2180 PRINT "LX", "= ZWISCHENSPEICHER FUER U"
2190 PRINT "LY", "= ZWISCHENSPEICHER FUER V"
2200 PRINT "LZ", "= ZWISCHENSPEICHER FUER U"
2210 PRINT "NR", "= NUMMER DES MESSWERTES ZUR MOMENTAN BENUTZTEN KOMPONENTE IM
MOMENTAN BENUTZTEN VERFAHREN"
2220 PRINT "R", "= ZAEHLER"
2230 PRINT "U", "= ANZAHL DER MESSWERTE JE KOMPONENTE UND JE VERFAHREN"
2240 PRINT "V", "= ANZAHL DER KOMPONENTEN JE VERFAHREN"
2250 PRINT "W", "= ANZAHL DER VERFAHREN"
2260 PRINT "ZX( )", "= ZWISCHENSPEICHER DATENAUFBEREITUNG APPLE-PLOT"
2270 PRINT : PRINT
2280 PRINT "E$", "= EINGABE"
2290 PRINT "I$", "= FILENAME"
2300 PRINT "M$", "= EINHEIT ZU DEN MESSDATEN"
2310 PRINT "NH$( )", "= NAMEN DER MESSKOMPONENTEN"
2320 GOTO 1080
3000 REM
3010 REM
3020 REM
3030 REM S C H R E I B T A U F D I E P L A T T E
3040 REM
3050 REM
3060 REM
3070 PRINT : PRINT : PRINT " ", "S R E I B": PRINT : PRINT
3080 PRINT "BL( )", "= ZWISCHENSPEICHER ZUR UEBERTRAGUNG DER D I M - D A T E N A U F
DIE PLATTE"
3090 PRINT "D( , , )", "= MESSDATEN"
3100 PRINT "I", "= ZAEHLER"
3110 PRINT "L", "= LAENGE DES AUF DER PLATTE ABZUSPEICHERNDEN ARRAY'S"
3120 PRINT "R", "= ZAEHLER"
3130 PRINT "U", "= ANZAHL DER MESSWERTE JE KOMPONENTE UND JE VERFAHREN"
3140 PRINT "V", "= ANZAHL DER KOMPONENTEN JE VERFAHREN"
3150 PRINT "VL", "= BLOCKLAENGE DES ABZUSPEICHERNDEN ARRAY'S IN BYTES"
3160 PRINT "VP", "= STARTADRESSE DES AUF DER PLATTE ABZUSPEICHERNDEN BLOCKS"
3170 PRINT "W", "= ANZAHL DER VERFAHREN"
3180 PRINT : PRINT
3190 PRINT "D$", "= CTRL D ( DOS - BEFEHL )"
3200 PRINT "I$", "= FILENAME"
3210 PRINT "M$", "= EINHEIT ZU DEN MESSDATEN"
3220 PRINT "NH$( )", "= KOMPONENTENNAMEN"
3230 GOTO 1080
4000 REM
4010 REM
4020 REM
4030 REM L I E S T V O N D E R P L A T T E .
4040 REM
4050 REM
4060 REM

```

```

4070 PRINT : PRINT : PRINT "", "L I E S": PRINT : PRINT
4080 PRINT "A( )", "= ZWISCHENSPEICHER FUER VERFAHRENSADRESSEN IM AUSGABEPROGRAMM"
4090 PRINT "BL( )", "= ZWISCHENSPEICHER ZUR UEBERTRAGUNG DER D I M - D A T E N VON
DER PLATTE"
4100 PRINT "D( , , )", "= MESSDATEN"
4110 PRINT "I", "= ZAEHLER"
4120 PRINT "L", "= LAENGE DES ZUUEBERNEHMENDEN ARRAY'S"
4122 PRINT "LA", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN
VERFAHREN"
4124 PRINT "LB", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DER IM BETRIEB BEFINDLICHEN
KOMPONENTE"
4126 PRINT "LC", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN
MESSWERTES"
4130 PRINT "R", "= ZAEHLER"
4140 PRINT "U", "= ANZAHL DER MESSWERTE JE KOMPONENTE UND JE VERFAHREN"
4145 PRINT "U1", "= ZWISCHENSPEICHER U"
4150 PRINT "V", "= ANZAHL DER KOMPONENTEN JE VERFAHREN"
4155 PRINT "V1", "= ZWISCHENSPEICHER V"
4160 PRINT "VP", "= STARTADRESSE DES VON DER PLATTE ZUUEBERNEHMENDEN DATENBLOCKS"
4170 PRINT "W", "= ANZAHL DER VERFAHREN"
4172 PRINT "W1", "= ZWISCHENSPEICHER W"
4174 PRINT "X", "= OFFSET INPUT (TEXTFILE DOS)"
4180 PRINT "ZX(,)", "= ZWISCHENSPEICHER APPLE-PLOT-DATEN"
4190 PRINT : PRINT
4200 PRINT "D$", "= CTRL D ( DOS BEFEHL )"
4205 PRINT "DM$", "= FLAG ZUGANG REDIM-ROUTINE"
4210 PRINT "E$", "= EINGABE"
4220 PRINT "I$", "= FILENAME"
4230 PRINT "M$", "= EINHEIT ZU DEN MESSDATEN"
4240 PRINT "NH$( )", "= KOMPONENTENNAMEN"
4245 PRINT "X$", "= OFFSET INPUT (TEXTFILE DOS)"
4250 GOTO 1080
5000 REM
5010 REM
5020 REM
5030 REM ANZEIGE DER DATEN
5040 REM
5050 REM
5060 REM
5070 PRINT : PRINT : PRINT "", "A N Z E I G E": PRINT : PRINT
5080 PRINT "D( , , )", "= MESSDATEN"
5090 PRINT "E", "= EINGABE"
5100 PRINT "EE", "= ZWISCHENSPEICHER E"
5110 PRINT "EH", "= LAENGE EH$"
5120 PRINT "EI", "= LAENGE EI$"
5130 PRINT "LA", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN
VERFAHRENS"
5140 PRINT "LB", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DER IM BETRIEB BEFINDLICHEN
KOMPONENTE"
5150 PRINT "LC", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN
MESSWERTES"
5160 PRINT "R", "= ZAEHLER"
5170 PRINT "U", "= ANZAHL DER MESSWERTE JE KOMPONENTE UND JE VERFAHREN"
5180 PRINT "V", "= ANZAHL DER KOMPONENTEN JE VERFAHREN"

```

```

5190 PRINT "W", "= ANZAHL DER VERFAHREN"
5200 PRINT "ZI", "= ZEILENZAEHLER"
5210 PRINT : PRINT
5220 PRINT "E$", "= EINGABE"
5230 PRINT "EE$", "= AKTUELLE VERFAHRENSNUMMER"
5240 PRINT "EF$", "= AKTUELLER KOMPONENTENNAME"
5250 PRINT "EG$", "= AUSGABESTRING"
5260 PRINT "EH$", "= AUSGABETEILSTRING 1"
5270 PRINT "EI$", "= AUSGABETEILSTRING 2"
5280 PRINT "EJ$", "= 10 LEERZEICHEN"
5290 PRINT "NH$( )", "= KOMPONENTENNAMEN"
5300 GOTO 1080
6000 REM
6010 REM
6020 REM
6030 REM A U S G A B E U N D B E R E C H N U N G D E R D A T E N
6040 REM
6050 REM
6060 REM
6070 PRINT : PRINT : PRINT "", "A U S G A B E": PRINT : PRINT
6080 PRINT "A( )", "= ZWISCHENSPEICHER FUER VERFAHRENSADRESSEN (W) ZUR AUSGABE"
6090 PRINT "AA", "= FLAG"
6100 PRINT "AB", "= ZWISCHENSPEICHER"
6110 PRINT "BL()", "= ZWISCHENSPEICHER DIM-DATEN"
6120 PRINT "D( , , )", "= MESSWERTE"
6130 PRINT "D(U+1,V,W)", "= MITTELWERT ZUM VERFAHREN (W) UND ZUR KOMPONENTE (V)"
6140 PRINT "D(U+2,V,W)", "= S*S/EZ"
6150 PRINT "D(U+3,V,W)", "= QS-D(U+2,V,W)"
6160 PRINT "D(U+4,V,W)", "= STICHPROBENVARIANZ"
6170 PRINT "D(U+5,V,W)", "= ANZAHL DER EINZELWERTE IM VERFAHREN (W) UND ZUR
KOMPONENTE (V)"
6180 PRINT "E", "= ZWISCHENSPEICHER"
6190 PRINT "EE", "= ZWISCHENSPEICHER"
6200 PRINT "EM", "= FLAG"
6210 PRINT "EN", "= FLAG"
6220 PRINT "EY", "= LAENGE DES STRINGS IN EZ$"
6230 PRINT "EZ", "= ANZAHL DER EINZELWERTE IM LAUFENDEN VERFAHREN"
6240 PRINT "F", "= FLAG"
6250 PRINT "FO", "= FLAK ZUR RUECKKEHR AUS UP-VARIANZ 49 PLOT"
6260 PRINT "FB", "= FLAG"
6270 PRINT "FC", "= FLAG"
6280 PRINT "FG", "= PRUEFGROESSE"
6290 PRINT "FI", "= RUNDUNGSFAKTOR (1 STELLIG = 1 : 2 STELLIG = 10 : 3 STELLIG = 100
: U.S.W )"
6300 PRINT "FJ", "= ZWISCHENSPEICHER FUER FI"
6310 PRINT "FV", "= FREIHEITSGRAD ZUR VERGLEICHSVARIANZ"
6320 PRINT "FW", "= FREIHEITSGRAD ZUR WIEDERHOLVARIANZ"
6330 PRINT "I", "= ZAEHLER"
6340 PRINT "IK", "= ZAEHLER , ZAEHLT ANZAHL DER MESSWERTE JE AUSGABEZEILE"
6350 PRINT "IL", "= ZAEHLER"
6360 PRINT "IM", "= IM=0 = UNGEBROCHENE ZAHL / IM-1= STELLENZAHL VOR DEM KOMMA"
6370 PRINT "J", "= ZAEHLER"
6410 PRINT "KO", "= EINGANGS -/ AUSGANGSVARIABLE ZUR BENUTZUNG DER RUNDUNGSROTINE"
6420 PRINT "L", "= ANZAHL DER AUSZUGEBENEN VERFAHREN"

```

6430 PRINT "LA", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN  
 VERFAHRENS"  
 6440 PRINT "LB", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DER IM BETRIEB BEFINDLICHEN  
 KOMPONENTE"  
 6450 PRINT "LC", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DES IM BETRIEB BEFINDLICHEN  
 MESSWERTES"  
 6460 PRINT "LE", "= UNTERE VERFAHRENSNUMMER ZUR AUSGABE"  
 6470 PRINT "LF", "= OBERE VERFAHRENSNUMMER ZUR AUSGABE"  
 6480 PRINT "LJ", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6490 PRINT "LZ", "= ZWISCHENSPEICHER FUER LA"  
 6560 PRINT "MX", "= GESAMTMITTELWERT"  
 6570 PRINT "N", "= ANZAHL DER EINZELWERTE"  
 6580 PRINT "NR", "= UNTERE MESSWERTSNUMMER (U) ZUR AUSGABE"  
 6590 PRINT "QS", "= SUMME DER QUADRATE DER EINZELWERTE"  
 6600 PRINT "R", "= ZAEHLER"  
 6610 PRINT "RN", "= OBERE MESSWERTSNUMMER (U) ZUR AUSGABE"  
 6620 PRINT "S", "= SUMME DER EINZELWERTE IM LAUFENDEN VERFAHREN"  
 6630 PRINT "SPBR", "= SPALTENBREITE"  
 6640 PRINT "SS", "= SUMME ALLER EINZELWERTE"  
 6650 PRINT "ST", "= INTEGERLAENGE DER ZURUNDENDEN ZAHL"  
 6660 PRINT "TF", "= LAENGE DES STRINGS TF\$"  
 6670 PRINT "U", "= ANZAHL DER MESSWERTE JE KOMPONENTE UND JE VERFAHREN"  
 6680 PRINT "V", "= ANZAHL DER KOMPONENTEN JE VERFAHREN"  
 6690 PRINT "VP", "= STARTADRESSE DES AUF DER PLATTE ABZUSPEICHERNDEN BLOCKS"  
 6700 PRINT "VQ", "= VERGLEICHSVARIANZ"  
 6710 PRINT "VV", "= (VQ-SS\*SS/N)/FV"  
 6720 PRINT "W", "= ANZAHL DER VERFAHREN"  
 6730 PRINT "WQ", "= WIEDERHOLVARIANZ"  
 6740 PRINT "WV", "= WQ/FW"  
 6750 PRINT "X", "= FLAG"  
 6760 PRINT "ZI", "= ZAEHLER"  
 6770 PRINT "ZN", "= ZAEHLER"  
 6790 PRINT "ZX(,)", "= ZWISCHENSPEICHER FUER APPLE-PLOT"  
 6810 PRINT "ZY", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6820 PRINT "ZZ", "= ZAEHLER"  
 6830 PRINT : PRINT  
 6840 PRINT "AA\$", "= FLAG"  
 6850 PRINT "D\$", "= CTRL D (DOS BEFEHL)"  
 6860 PRINT "DR\$", "= EINGABE (DATENAUSDRUCK J/N)"  
 6870 PRINT "E\$", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6880 PRINT "E1\$", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6890 PRINT "E2\$", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6900 PRINT "EE\$", "= AUSGABESTRING"  
 6910 PRINT "EF\$", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6920 PRINT "EG\$", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6930 PRINT "EN\$", "= ZWISCHENSPEICHER"  
 6940 PRINT "EZ\$", "= ANZAHL DER EINZELWERTE IM LAUFENDEN VERFAHREN"  
 6950 PRINT "F\$", "= UNTERSCHIEDLICH LANGE LEERSTRINGS ABHAENIG VON DER  
 PROGRAMMSTELLE"  
 6960 PRINT "FG\$", "= PRUEFGROESSE"  
 6970 PRINT "FV\$", "= FREIHEITSGRAD ZUR VERGLEICHSVARIANZ"  
 6980 PRINT "FW\$", "= FREIHEITSGRAD ZUR WIEDERHOLVARIANZ"  
 6990 PRINT "I\$", "= FILENAME"  
 7000 PRINT "KO\$", "= AUSGANG RUNDUNGSROTINE"

```

7010 PRINT "LR$", "= KONZENTRATION"
7020 PRINT "M$", "= EINHEIT ZU DEN MESSDATEN"
7060 PRINT "MX$", "= GESAMTMITTEL"
7070 PRINT "N$", "= ANZAHL DER EINZELWERTE"
7080 PRINT "NH$( )", "= KOMPONENTENNAMEN"
7090 PRINT "QI$", "= ZWISCHENSPEICHER FUER M$"
7100 PRINT "RE$", "= EINGABE (BERECHNUNG J/N)"
7120 PRINT "TE$", "= STICHPROBENVARIANZ DES LAUFENDEN VERFAHREN"
7130 PRINT "TF$", "= MITTELWERT DES LAUFENDEN VERFAHREN"
7140 PRINT "TH$", "= ZWISCHENSPEICHER"
7150 PRINT "TY$", "= ZWISCHENSPEICHER"
7160 PRINT "VV$", "= STRING VV"
7170 PRINT "WV$", "= STRING WV"
7180 PRINT "X$", "= PROJEKTBEZEICHNUNG"
7190 PRINT "Z$( )", "= ZWISCHENSPEICHER AUSDRUCK"
7200 PRINT "ZD$", "= FILENAME"
7210 PRINT "ZE$( )", "= ZWISCHENSPEICHER AUSDRUCK KOPF"
7230 PRINT "ZX$", "= DRUCKSTRING"
7240 PRINT "ZZ$", "= ZWISCHENSPEICHER DRUCKSTRING"
7250 GOTO 1080
7500 REM
7510 REM
7520 REM
7530 REM DATENAUFBEREITUNG APPLE-PLOT
7540 REM
7550 REM
7560 REM
7570 PRINT "AA", "= FLAG"
7580 PRINT "E", "= FLAG"
7590 PRINT "F", "= ZWISCHENSPEICHER"
7600 PRINT "I", "= ZAEHLER"
7610 PRINT "J", "= ZAEHLER"
7620 PRINT "K", "= ANZAHL ROHDATENPAARE FUER APPLE-PLOT"
7630 PRINT "K1", "= MAXIMALER Y-WERT FUER APPLE-PLOT"
7640 PRINT "K2", "= MINIMALER Y-WERT FUER APPLE-PLOT"
7650 PRINT "LB", "= ZEIGER , ZEIGT AUF SPEICHERPLATZ DER IM BETRIEB BEFINDLICHEN
KOMPONENTE"
7660 PRINT "M1", "= MAXIMALWERT X-ACHSE (APPLE-PLOT"
7670 PRINT "M2", "= MINIMALWERT X-ACHSE (APPLE-PLOT"
7680 PRINT "M3", "= MAXIMALWERT Y-ACHSE (APPLE-PLOT"
7690 PRINT "M4", "= MINIMALWERT Y-ACHSE (APPLE-PLOT"
7700 PRINT "M5", "= UNTERTEILUNG X-ACHSE (APPLE-PLOT"
7710 PRINT "M6", "= UNTERTEILUNG X-ACHSE (APPLE-PLOT"
7720 PRINT "NR", "= UNTERE MESSWERTSNUMMER (U) ZUR AUSGABE"
7730 PRINT "RN", "= OBERE MESSWERTSNUMMER (U) ZUR AUSGABE"
7740 PRINT "ZN", "= ZAEHLER"
7750 PRINT "ZX", "= ZAEHLER"
7760 PRINT "ZX( )", "= ZWISCHENSPEICHER FUER APPLE-PLOT"
7770 PRINT "ZY( )", "= ZWISCHENSPEICHER FUER ZX(,)"
7800 PRINT : PRINT
7805 PRINT "D$", "= CTRL D (DOS BEFEHL)"
7810 PRINT "E$", "= ZWISCHENSPEICHER"
7820 PRINT "E1$", "= ZWISCHENSPEICHER"
7830 PRINT "I$", "= FILENAME"

```

```
7840 PRINT "M1$","= BEZEICHNUNG X-ACHSE (APPLE-PLOT)"
7850 PRINT "M2$","= BEZEICHNUNG Y-ACHSE (APPLE-PLOT)"
7860 PRINT "M3$","= TITEL DER GRAPHIK (APPLE-PLOT)"
7870 PRINT "ST$","= FILENAME FUER APPLE-PLOT-DATEN"
7880 PRINT "X$","= FILENAME APPLE-PLOT-FILE"
7890 PRINT "ZS$()", "= DATENSPEICHER APPLE-PLOT"
8000 REM
8010 REM
8020 REM
8030 REM ZURUECK ZUM MENUE
8040 REM
8050 REM
8060 REM
8070 PR# 0: CALL 1002: PRINT : PRINT CHR$(4);"BLOAD CHAIN,A520,D1"
8080 CALL 520"VARIANZ 49"
9000 REM
9010 REM
9020 REM
9030 REM ANMERKUNGEN
9040 REM
9050 REM
9060 REM
9890 GOTO 20
```

## 2.7. LISTING AUSG

```

1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM  VARIANZ 49 AUSGABE UND BERECHNUNG
1040 REM
1050 REM
1060 REM
1065 IF FO = 1 THEN 8600
1070 PRINT FRE (0): GOTO 5000
2000 IF KO > = 9999999 THEN KO = INT (KO): GOTO 2020
2010 KO = INT ((KO * FI + 0.5)) / FI
2020 KO$ = STR$ (KO)
2030 RETURN
2100 REM
2110 IF AA = 0 THEN RETURN
2120 REM
2130 IF AA = 1 THEN PR# 1: PRINT ZX$: PR# 0: RETURN
2140 ZZ = ZZ + 1: ZX$ = "?" + ZX$: ZD$ = "VARIANZ 49 DRUCK": PRINT D$;"APPEND ";ZD$:
PRINT D$"WRITE ";ZD$: PRINT ZX$: PRINT D$;"CLOSE ";ZD$: RETURN
2200 ZX(ZN,0) = ZN:ZX(ZN,1) = D(U + 1, LB, LA):ZX(ZN,3) = D(0,0,LA): RETURN
2300 ZX(ZN,2) = KO:ZN = ZN + 1: RETURN
2400 SPBR = 5
2410 ST = LEN ( STR$ ( INT (KO))):FI = SPBR - 1 - ST:FI = 10 ^ FI: RETURN
2500 IF LEN ( STR$ (KO)) < = 8 THEN RETURN
2510 TY$ = LEFT$ ( STR$ (KO),8):KO = VAL (TY$): RETURN
2600 E = LEN (E$): IF E < 3 THEN E$ = " " + E$: GOTO 2600
2610 RETURN
2700 FOR LA = 0 TO W: IF D(0,0,LA) = E THEN AB = LA:LA = W: NEXT :LA = AB: RETURN
2710 NEXT : FOR LA = 0 TO W: IF D(0,0,LA) = 0 THEN AB = LA:LA = W: NEXT :LA = AB:
RETURN
2720 NEXT : RETURN
3000 E = LEN (E$)
3010 IF E > FB THEN FI = FB - 1 - ST:FI = 10 ^ FI:KO = VAL (E$): GOSUB 2000:E$ =
KO$:E = LEN (E$)
3020 IM = 0: FOR IL = 1 TO E: IF MID$ (E$,IL,1) = "." THEN IM = IL:IL = E
3030 NEXT : IF FB < 7 AND DR$ = "N" THEN RETURN
3040 IF E = FB THEN EE$ = EE$ + E$ + " ":IK = IK + 1: RETURN
3050 IF IM < > 0 THEN 3080
3060 IF E > FC THEN 3100
3070 E$ = " " + E$: GOTO 3000
3080 IF IM = 1 THEN E$ = "0" + E$: GOTO 3000
3090 IF IM < = FC + 1 THEN 3070
3100 E$ = E$ + " ": GOTO 3000
3110 EN = 10: IF DR$ = "N" THEN EN$ = "X":LC = INT ((LC + 10) / 10) * 10: RETURN
3120 EN$ = " NICHT TEILGENOMMEN": IF LEN (EE$) > 32
THEN ZX$ = EE$: GOSUB 2110:EE$ = EF$ + F$
3130 EE$ = EE$ + EN$:LC = INT ((LC + 10) / 10) * 10:IK = 11: RETURN
3140 IF IK > 10 THEN :IK = 1:ZX$ = EE$:EE$ = EF$ + F$: IF DR$ < > "N" THEN GOSUB
2110
3150 EE$ = EE$ + " ":IK = IK + 1: RETURN
4000 LJ = LEN (X$):LJ = INT ((128 - LJ) / 2):ZD$ = "
":ZE$(1) = LEFT$ (ZD$,LJ) + X$:ZE$(0) = " ":ZE$(2)
= " "

```

```

4010 LJ = LEN (NH$(LB)) + 15:LJ = INT ((128 - LJ) / 2):ZE$(3) = LEFT$ (ZD$,LJ) +
"KOMponente " + NH$(LB)
4020 ZE$(4) = " ":ZE$(5) = LEFT$ (ZD$,29) + "MESSWERTE VON LFD.NR. " + STR$ (NR)
+ " BIS " + STR$ (RN) + " ( KONZENTRATIONSANGABEN IN " + M$ + " )":ZE$(6) = " "
4030 LJ = LEN (LR$):LJ = INT ((128 - LJ) / 2):ZE$(7) = LEFT$ (ZD$,LJ) +
LR$:ZE$(8) = " ":ZE$(9) = " ":QI$ = M$
4040 FOR ZI = 0 TO 9:ZX$ = ZE$(ZI): GOSUB 2110: NEXT : RETURN
4500 E$ = " ":E1$ = E$:E2$ = E$:F$ = "": IF DR$ < > "N" THEN 4550
4510 F$ = " "
4520 IF RE$ = "N" THEN 4560
4530 ZE$(0) = " ":ZE$(3) = " ":ZE$(1) = F$ + "TEILNEHMER " + E2$ + " MITTEL=
STREUUNG" + E1$ + " ANZAHL DER"
4540 ZE$(2) = F$ + " NR. " + E$ + " WERT " + E1$ + "
EINZELWERTE": GOTO 4570
4550 E$ = "
":E2$ = LEFT$ (E$,33) + "MESSWERTE" + LEFT$ (E$,33): GOTO 4520
4560 F$ = " ":ZE$(0) = " ":ZE$(3) = " ":ZE$(1) = F$ +
"TEILNEHMER":ZE$(2) = F$ + " NR."
4570 FOR ZI = 0 TO 3:ZX$ = ZE$(ZI): GOSUB 2110: NEXT : RETURN
5000 ZZ = 0: HOME : VTAB 6
5010 AA$ = " ": INPUT "WIEVIEL AUSDRUCKE ? ";AA: IF AA = 0 THEN 8210
5020 IF AA < 2 THEN 5050
5030 PRINT : PRINT "LEGE BEI BEDARF EINE NEUE PLATTE IN LAUFWERK 2 EIN (WEITER
MIT SPACE)": GET X$:ZD$ = "VARIANZ 49 DRUCK":D$ = CHR$ (4)
5040 ZZ$ = "333": PRINT : PRINT D$;"OPEN";ZD$;"D2": PRINT D$;"DELETE";ZD$: PRINT
D$;"OPEN";ZD$: PRINT D$;"WRITE";ZD$: PRINT ZZ$: PRINT AA: PRINT D$;"CLOSE";ZD$
5050 HOME : VTAB 6: PRINT "DIE ANTWORTEN AUF DIE NACHFOLGENDEN FRAGEN WERDEN
AUF DEM DRUCKER IN DEN KOPFZEILEN AUSGEGEBEN"
5060 PRINT : INPUT "PROJEKTBEZEICHNUNG ? ";X$: PRINT : INPUT "BEZEICHNUNG DER
KONZENTRATION ? ";LR$: PRINT : HOME : VTAB 6
5070 PRINT "AUSDRUCK DER DATEN ? "; GET DR$: IF DR$ = "N" THEN PRINT "NEIN": GOTO
5090
5080 PRINT "JA"
5090 PRINT : PRINT "AUSDRUCK DER BERECHNUNG ? "; GET RE$: IF RE$ = "N" THEN PRINT
"NEIN": GOTO 5110
5100 PRINT "JA"
5110 IF DR$ = "N" AND RE$ = "N" THEN 8250
5120 PRINT : PRINT "VORHANDENE MESSKOMPONENTEN ?": FOR R = 1 TO V: PRINT TAB(
81)NH$(R)," "R: NEXT R: PRINT : INPUT "MESSKOMPONENTE ? ";LB: PRINT : IF
LB > V THEN 5110
5130 PRINT : PRINT "WELCHE MESSWERTE ? ": PRINT "( VON MIN. 1 BIS MAX. "U" ) ":
PRINT TAB( 41)"BEACHT E DIE MESSWERTZUORDNUNG BEI DER EINGABE DER DATEN !": PRINT
5140 INPUT " LFD.NR VON ? ";NR: PRINT : INPUT " BIS ? ";RN: IF RN
> U OR NR = 0 THEN PRINT : FLASH : PRINT "UNKORREKTE EINGABE !": NORMAL : GOTO 5130
5150 PRINT : PRINT "BERECHNUNG UEBER ALLE TEILNEMER ? ": GET E$: PRINT
5160 IF DR$ < > "N" THEN 5190
5170 IF RE$ < > "N" THEN 5190
5180 GOTO 8100
5190 IF E$ = "N" THEN E$ = "X": GOTO 5230
5200 HOME : VTAB 10: PRINT "AUSGABE !": GOSUB 4000
5210 IF E$ = "X" THEN 7000
5220 IF E$ < > "N" THEN 6100
5230 I = 1
5240 INPUT "WELCHE TEILNEHMER VON ? ";LE: PRINT

```

```

5250 IF LE = 0 THEN L = I - 1: GOTO 5200
5260 INPUT "          BIS ? ";LF
6000 IF LE = LF THEN E = LE: GOSUB 2700: IF D(0,0,LA) < > LEB THEN PRINT : GOTO
5240
6010 IF LE = LF THEN A(I) = LE:I = I + 1: PRINT : GOTO 5240
6020 E = LE: GOSUB 2700: IF D(0,0,LA) = LEB THEN A(I) = LE: IF LE < LF THEN LE = LE
+ 1:I = I + 1: GOTO 6020
6030 IF LE < LF THEN LE = LE + 1: GOTO 6020
6040 I = I + 1:A(I) = LF: PRINT : GOTO 5240
6100 LZ = LA:LA = 0:I = 1
6110 A(I) = D(0,0,LA)
6120 IF A(I) = 0 THEN 6140
6130 LA = LA + 1:I = I + 1: IF I < = W THEN 6110
6140 L = I - 1:LA = LZ
7000 SS = 0:WDS = 0:N = 0:VDS = 0:ZN = 1: IF L = 0 THEN 8100
7010 GOSUB 4500: FOR I = 1 TO L:E = A(I): GOSUB 2700:EZ = 0:S = 0:QS = 0:AB = LC:LC
= NR
7020 E = D(LC,LB,LA): IF E < > 0 THEN LC = AB: GOTO 7050
7030 LC = LC + 1: IF LC > = RN + 1 THEN 7200
7040 GOTO 7020
7050 EF$ = "          ":EE$ = STR$(D(0,0,LA)):EE = LEN(EE$)
7060 EE$ = F$ + LEFT$(EF$(6 - EE)) + EE$ + "          ":IK = 1: FOR LC = NR TO RN:E =
D(LC,LB,LA): IF E < 0 THEN 7090
7070 VTAB 23: PRINT TAB( 20)E
7080 IF E < > 0 THEN S = S + E:QS = QS + E * E:EZ = EZ + 1
7090 FB = 6:FC = 2:EN$ = " ": IF E = 0 THEN GOSUB 3140: GOTO 7160
7100 IF E < 0 THEN GOSUB 3110: GOTO 7160
7110 KO = E:SPBR = 6: GOSUB 2410
7120 FJ = FI:KO = E: GOSUB 2000
7130 IF IK > 10 THEN IF DR$ < > "N" THEN ZX$ = EE$: GOSUB 2110:IK = 1:EE$ = EF$ +
F$
7140 IF DR$ = "N" THEN EN = 10
7150 E$ = KO$: GOSUB 3000
7160 NEXT LC
7170 IF RE$ = "N" AND EN = 10 AND EZ = 0 THEN 7370
7180 IF DR$ = "N" AND EN = 10 AND EZ = 0 THEN 7310
7190 IF EN = 10 AND EZ = 0 THEN L = L - 1:ZX$ = EE$: GOSUB 2110: GOTO 7350
7200 IF EZ = 0 THEN L = L - 1: GOTO 7400
7210 D(U + 1,LB,LA) = S / EZ:D(U + 5,LB,LA) = EZ: GOSUB 2200:D(U + 2,LB,LA) = S * S
/ EZ:D(U + 3,LB,LA) = QS - D(U + 2,LB,LA): IF D(U + 3,LB,LA) < 10 ^ - 6 THEN D(U +
3,LB,LA) = 0
7220 IF EZ = 1 THEN D(U + 4,LB,LA) = D(U + 3,LB,LA): GOTO 7240
7230 D(U + 4,LB,LA) = D(U + 3,LB,LA) / (EZ - 1)
7240 R = D(0,LB,LA)
7250 KO = SQR(D(U + 4,LB,LA)): IF KO > 99999999 THEN TE$ = "> 9.9^6 ": GOTO 7280
7260 SPBR = 5: GOSUB 2410
7270 GOSUB 2000:TE$ = STR$(KO): GOSUB 2300: IF RE$ = "N" THEN 7350
7280 E = S / EZ:FI = FJ:KO = E: GOSUB 2000:TF$ = STR$(KO):TF = LEN(TF$):EZ$ =
STR$(EZ):EY = LEN(EZ$):FB = 10:FC = 3:E$ = TE$:TH$ = EE$: GOSUB 3000:EE$ =
TH$:TE$ = E$: IF TF = 7 THEN 7300
7290 FB = 7:FC = 2:E$ = TF$:TH$ = EE$: GOSUB 3000:EE$ = TH$:TF$ = E$
7300 EG$ = " " + TF$ + " " + TE$ + " " + LEFT$(EF$,7 - EY) + EZ$
7310 IF EN$ = "X" AND EN = 0 THEN EG$ = "          NICHT TEILGENOMMEN"
7320 IF DR$ = "N" THEN EE$ = STR$(D(0,0,LA)):EE = LEN(EE$):EE$ = LEFT$(EF$,6

```

```

- EE)) + EE$ + "      ":EE$ = F$ + EE$ + "      "
7330 IF DR$ < > "N" THEN EE = LEN (EE$): IF EE < 91 THEN EE$ = EE$ + "      ":
GOTO 7330
7340 EE$ = EE$ + EG$:EN = 0:EM = 0:ZX$ = EE$: GOSUB 2110
7350 IF DR$ = "N" THEN 7380
7360 IF RE$ < > "N" THEN 7380
7370 ZX$ = EE$: GOSUB 2110
7380 SS = SS + S:WQS = WQS + D(U + 3, LB, LA)
7390 VQS = VQS + D(U + 2, LB, LA):N = N + EZ
7400 NEXT I
7410 IF N = 0 THEN ZX$ = "      K E I N E   M E S S W E R T E
      I M   S P E I C H E R": GOSUB 2110: GOTO 8100
7420 MX = SS / N:FW = N - L:FV = L - 1: IF FW = 0 THEN 8100
7430 WVAR = WQS / FW: IF FV = 0 THEN GOTO 8100
7440 VVAR = (VQS - SS * SS / N) / FV: IF WVAR < > 0 THEN FG = WVAR / WVAR
7450 IF RE$ < > "N" THEN 7490
7460 GOTO 8100
7470 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
7480 PRINT : CALL 1002
7490 FB = 10:FC = 4:KD = WVAR: GOSUB 2400: GOSUB 2500: GOSUB 2000:E$ = KO$: GOSUB
3000:WVAR$ = E$
7500 KO = WVAR: GOSUB 2400: GOSUB 2500: GOSUB 2000:E$ = STR$ (KO): GOSUB 3000:WVAR$
= E$:KO = MX: GOSUB 2400: GOSUB 2500: GOSUB 2000:E$ = STR$ (KO): GOSUB 3000:MX$ =
E$:KO = FG: GOSUB 2400: GOSUB 2500: GOSUB 2000:E$ = STR$ (KO): GOSUB 3000:FG$ = E$
7510 E$ = STR$ (N): GOSUB 3000:N$ = E$:E$ = STR$ (FW): GOSUB 2600:FW$ = E$:E$ =
STR$ (FV): GOSUB 2600:FV$ = E$
8000 ZD$ = "      ":EE$ = " "
8010 ZE$(1) = LEFT$ (ZD$,20) + "WIEDERHOLVARIANZ      " + WVAR$ + "
      FREIHEITSGRAD " + FW$
8020 EE$ = " ":ZE$(3) = LEFT$ (ZD$,20) + "VERGLEICHSVARIANZ      " + VVAR$ + "
      FREIHEITSGRAD " + FV$
8030 ZE$(5) = LEFT$ (ZD$,20) + "GESAMTMITTEL      " + MX$ + " " + QI$
8040 ZE$(7) = LEFT$ (ZD$,20) + "ANZAHL DER EINZELWERTE      " + N$
8050 ZE$(9) = LEFT$ (ZD$,20) + "PRUEFGROESSE      " + FG$ + "
      PRUEFGROESSE (TABELLE) "
8060 FOR ZI = 0 TO 8 STEP 2:ZE$(ZI) = " ": NEXT ZI: FOR ZI = 0 TO 9:ZX$ = ZE$(ZI):
GOSUB 2110: NEXT ZI
8100 IF AA > 1 THEN ZZ$ = STR$ (ZZ):E$ = "00000":ZZ$ = LEFT$ (E$,5 - LEN (ZZ$))
+ ZZ$: PRINT D$;"OPEN":ZD$: PRINT D$;"WRITE":ZD$: PRINT ZZ: PRINT D$"CLOSE":ZD$
8200 IF AA$ < > "!" THEN 8220
8210 PRINT : PRINT "WIRD DATENAUFBEREITUNG FUER APPLE-PLOT GEWUENSCHT ";: GET AA$:
IF AA$ < > "N" AND AA = 0 THEN RE$ = "J":DR$ = "N": GOTO 5120
8220 IF AA$ < > "N" THEN 8400
8230 IF AA > 1 THEN 8700
8240 IF AA$ < > "N" THEN 8800
8250 PRINT : PRINT " ESC VERLAESST VARIANZ 49 AUSG!": GET E$: IF E$ < > CHR$
(27) THEN 5000
8260 CALL 1002: PRINT : PRINT CHR$ (4);"BLOAD CHAIN,A520,D1": CALL 520"VARIANZ 49"
8400 CALL 1002: PRINT : PRINT CHR$ (4);"BLOAD CHAIN,A520,D1": CALL 520"VARIANZ 49
PLOT"
8600 PRINT AA"      ":AA = PEEK (16384):AA$ = "&": PRINT AA: GOTO 8230
8700 IF AA$ < > "&" THEN FOR I = 1 TO LEN (I$):F = ASC ( MID$ (I$,I,1)): POKE
(16384 + I),F: NEXT I: POKE 16384 + I,64
8710 CLEAR :D$ = CHR$ (4):ZD$ = "VARIANZ 49 DRUCK": PRINT : PRINT

```

```

D$;"OPEN";ZD$;"D2": PRINT D$;"READ";ZD$: INPUT ZZ$: INPUT AA:ZZ = VAL (ZZ$)
8720 DIM Z$(ZZ): FOR I = 1 TO ZZ: INPUT Z$(I): NEXT I
8730 PRINT D$;"CLOSE";ZD$
8740 HOME : VTAB 12: PRINT "   STELLE DAS DRUCKERPAPIER AUF DIE           ABRISSEKANTE
EIN (WEITER MIT SPACE)": GET E$: FOR I = 1 TO ZZ:Z$(I) = RIGHT$(Z$(I), LEN (Z$(I))
- 1): NEXT I
8750 PR# 1: FOR J = 1 TO AA: FOR I = 1 TO ZZ: PRINT Z$(I): NEXT I:X = 7:ZY = ZZ
8760 IF ZY + X < 73 THEN 8780
8770 ZY = ZY - 72:X = 0: GOTO 8760
8780 ZY = 72 - ZY: FOR I = 1 TO ZY: PRINT : NEXT I: NEXT J: PR# 0
8800 HOME : VTAB 12: PRINT "   LEGE DIE MESSDATENPLATTE           LAUFWERK 2
EIN (WEITER MIT SPACE)": GET E$: CLEAR :I = 1:I$ = ""
8810 F = PEEK (16384 + I): IF F < > 64 THEN I$ = I$ + CHR$(F):I = I + 1: GOTO
8810
8820 DIM BL(4):D$ = CHR$(4): PRINT : PRINT D$;"OPEN DATA $ ";I$;"D2": PRINT
D$;"READ DATA $ ";I$
8830 FOR I = 0 TO 3: INPUT BL(I): NEXT I: DIM NH$(BL(1)): FOR R = 1 TO BL(1): INPUT
NH$(R): NEXT R: INPUT M$: PRINT D$;"CLOSE DATA $ ";I$
8840 L = BL(3):U = BL(0):V = BL(1):W = BL(2): DIM A(W),ZX(100,3),D(U + 5,V,W)
8850 VP = 0: PRINT FRE (0): TEXT : HOME : VTAB 10: HTAB 15: FLASH : PRINT "BITTE
WARTEN": NORMAL :D(0,0,0) = D(0,0,0): GOSUB 8880: GOTO 8250
8860 VTAB 10: PRINT TAB( 5)"WEITERE AUSGABEN ?": GET E$: IF E$ = "N" THEN 8250
8870 POKE 60, PEEK (131): POKE 61, PEEK (132):VP = PEEK (60) + PEEK (61) * 256:
RETURN
8880 GOSUB 8870: INVERSE : PRINT D$;"BLOAD DATA ";I$;"A":VP: NORMAL : RETURN

```

## 2.8. LISTING PLOT

```

1000 REM
1010 REM
1020 REM
1030 REM   VARIANZ 49 APPLE-PLOT
1040 REM
1050 REM
1060 REM
8400 IF AA < 2 THEN PRINT : PRINT "LEGE BEI BEDARF EINE NEUE PLATTE IN
LAUFWERK 2 EIN (WEITER MIT SPACE)": GET X$
8410 FOR I = 1 TO LEN (I$):F = ASC ( MID$ (I$,I,1)): POKE (16384 + I),F: NEXT :
POKE (16384 + I),64: POKE (16385 + I),NR: POKE (16386 + I),RN: POKE (16387 + I),LB:
POKE 16384,AA
8415 PRINT "PLOT  "AA
8420 D$ = CHR$ (4): PRINT : PRINT D$;"OPEN DATA Z,D2": PRINT D$;"WRITE DATA Z": FOR
ZN = 0 TO 100: FOR I = 0 TO 3: PRINT ZX(ZN,I): NEXT : NEXT : PRINT D$;"CLOSE DATA Z"
8430 CLEAR :D$ = CHR$ (4): DIM ZX(100,3),ZS$(450),ZY(100,3):I = 1
8440 F = PEEK (16384 + I): IF F < > 64 THEN I = I + 1: GOTO 8440
8450 NR = PEEK (16385 + I):RN = PEEK (16386 + I):LB = PEEK (16387 + I)
8460 HOME : PRINT "UNTER WELCHEN NAMEN SOLLEN DIE APPLE PLOT DATEN AUF DER PLATTE
ABGELEGT WERDEN ?": POKE 34,2: PRINT D$"CATALOG": INPUT ST$: POKE 34,0
8470 PRINT : PRINT D$;"OPEN DATA Z": PRINT D$;"READ DATA Z": FOR ZN = 0 TO 100: FOR
I = 0 TO 3: INPUT ZX(ZN,I): NEXT : NEXT ZN: PRINT D$;"DELETE DATA Z":J = 1
8480 J = 1
8490 IF ZX(J,0) < > 0 THEN J = J + 1: GOTO 8490
8500 K = (J - 1) * 2: GOSUB 9000:I = 2
8510 ZS$(0) = STR$ (K / 2):ZS$(1) = ZS$(0):I = 2:X$ = ST$ + STR$ (NR) + "/" +
STR$ (RN) + "K" + STR$ (LB)
8520 FOR J = 1 TO K / 2:ZS$(I) = STR$ (ZX(J,0)):I = I + 1:ZS$(I) = STR$ (ZX(J,1)
+ ZX(J,2)):I = I + 1: NEXT J
8530 FOR J = 1 TO K / 2:ZS$(I) = STR$ (ZX(J,0)):I = I + 1:ZS$(I) = STR$ (ZX(J,1)
- ZX(J,2)):I = I + 1: NEXT J
8540 GOSUB 9300
8550 PRINT D$;"OPEN ";X$;"ST": PRINT D$;"WRITE";X$;"ST": FOR I = 0 TO K * 2 + 38:
PRINT ZS$(I): NEXT : PRINT D$;"CLOSE":I = 2
8560 FOR J = 1 TO K / 2:ZS$(I) = STR$ (ZX(J,0)):I = I + 1:ZS$(I) = STR$
(ZX(J,1)):I = I + 1: NEXT J
8565 FOR J = 1 TO K / 2:ZS$(I) = "0":I = I + 1:ZS$(I) = "0":I = I + 1: NEXT J
8570 ZS$(0) = STR$ (K / 2):ZS$(1) = ZS$(0)
8580 GOSUB 9300
8590 PRINT D$;"OPEN";X$;"MI": PRINT D$;"WRITE";X$;"MI": FOR I = 0 TO K * 2 + 38:
PRINT ZS$(I): NEXT : PRINT D$;"CLOSE"
8595 FO = 1
8598 CALL 1002: PRINT : PRINT CHR$ (4);"BLOAD CHAIN,A520,D1": CALL 520"VARIANZ 49
AUSG"
9000 K1 = 0:K2 = 99999999
9010 FOR J = 1 TO K / 2
9020 IF ZX(J,1) + ZX(J,2) > K1 THEN K1 = ZX(J,1) + ZX(J,2)
9030 IF ZX(J,1) - ZX(J,2) < K2 THEN K2 = ZX(J,1) - ZX(J,2)
9040 NEXT J
9050 PRINT "SOLLEN DIE TEILNEHMER FORTLAUFEND": PRINT "DURCHNUMMERIERT WERDEN (J/N)
?"; GET E$: GET E1$
9055 E = 0: IF E$ = "N" THEN E = 1

```

```

9060 PRINT "MAXIMALWERT Y-ACHSE("K1") ";;: INPUT M3
9070 PRINT "MINIMALWERT Y-ACHSE("K2")";: INPUT M4
9080 INPUT "ANZAHL UNTERTEILUNGEN Y-ACHSE ";M6
9085 IF ZX(K / 2,0) > 49 THEN E = 1
9090 IF E = 1 THEN 9150
9100 ZX = 1: FOR J = 1 TO K / 2
9110 IF ZX(J,3) < > ZX THEN ZY(ZX,2) = 0:ZY(ZX,1) = M4:ZY(ZX,0) = ZX:ZX = ZX + 1:
GOTO 9110
9120 FOR I = 1 TO 3:ZY(ZX,I) = ZX(J,I): NEXT I:ZY(ZX,0) = ZX:ZX = ZX + 1: NEXT J
9130 K = (ZX - 1) * 2
9140 FOR I = 0 TO 3: FOR J = 1 TO K:ZX(J,I) = ZY(J,I): NEXT J: NEXT I
9150 PRINT "MAXIMALWERT X-ACHSE("K / 2") ";;: INPUT M1:M2 = 0
9160 FOR J = K / 2 + 1 TO M1:ZX(J,0) = J:ZX(J,1) = J:ZX(J,2) = M4: NEXT J
9170 PRINT "ANZAHL UNTERTEILUNGEN X-ACHSE("M1") ";;: INPUT M5
9180 INPUT "BEZEICHNUNG X-ACHSE ";M1$
9190 INPUT "BEZEICHNUNG Y-ACHSE ";M2$
9200 INPUT "TITEL DER GRAPHIK ";M3$
9210 RETURN
9300 FOR J = 1 TO I + 36:ZS$(J) = "0": NEXT J
9310 ZS$(I + 13) = "1":ZS$(I + 14) = "1"
9320 ZS$(I + 16) = "N":ZS$(I + 17) = "N"
9330 ZS$(I + 29) = "N":ZS$(I + 32) = "N"
9340 ZS$(I + 35) = "3":ZS$(I + 36) = "3"
9350 ZS$(I) = "1":ZS$(I + 1) = STR$(K / 2)
9360 ZS$(I + 2) = "1":ZS$(I + 3) = STR$(K / 2)
9370 ZS$(I + 4) = STR$(M5):ZS$(I + 5) = STR$(M6)
9380 ZS$(I + 6) = STR$(M1):ZS$(I + 7) = STR$(M2)
9390 ZS$(I + 8) = STR$(M3):ZS$(I + 9) = STR$(M4)
9400 ZS$(I + 18) = STR$(M1):ZS$(I + 19) = STR$(M3)
9410 ZS$(I + 10) = M1$:ZS$(I + 11) = M2$:ZS$(I + 12) = M3$
9420 RETURN

```

## 12. A b b i l d u n g e n

- 1) Aufbauschema der Probeluftverteileranlage
- 2) PLV, Segment des Hauptteiles
- 3) Teilansicht der Probeluftverteileranlage
- 4) Teilansicht der PLV mit Umlenkbogen
- 5) Probenahmeanschluss
- 6) Probenahmeanschluss mit Probenahmeverrichtung
- 7) Dosierstand zur Pruefgaserzeugung
- 8) Aufbauschema der Pruefgasueberwachung mit dem Oxyrat 2
- 9) Kapillardosierer fuer Fluessigkeitsdosierung
- 10) Aufbau des Datenfeldes D(U,V,W)
- 11) 1.Vergleichsmessung Aromaten, Teilnehmermittelwerte Benzol
- 12) 1.Vergleichsmessung Aromaten, Teilnehmermittelwerte Toluol
- 13) 1.Vergleichsmessung Aromaten, Teilnehmermittelwerte p-Xylol
- 14) 1.Vergleichsmessung Vinylchlorid, Teilnehmermittelwerte
- 15) 2.Vergleichsmessung Vinylchlorid, Teilnehmermittelwerte
- 16) 1.Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO2 1.Messtag
- 17) 1.Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO 1.Messtag
- 18) 1.Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO2  
2.Messtag
- 19) 1.Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO 2.Messtag
- 20) Vergleichsmessung Messwagen, SO2 - Kalibriergas
- 21) Chromatogramme von Pyrolyseprodukten aus Tenax GC

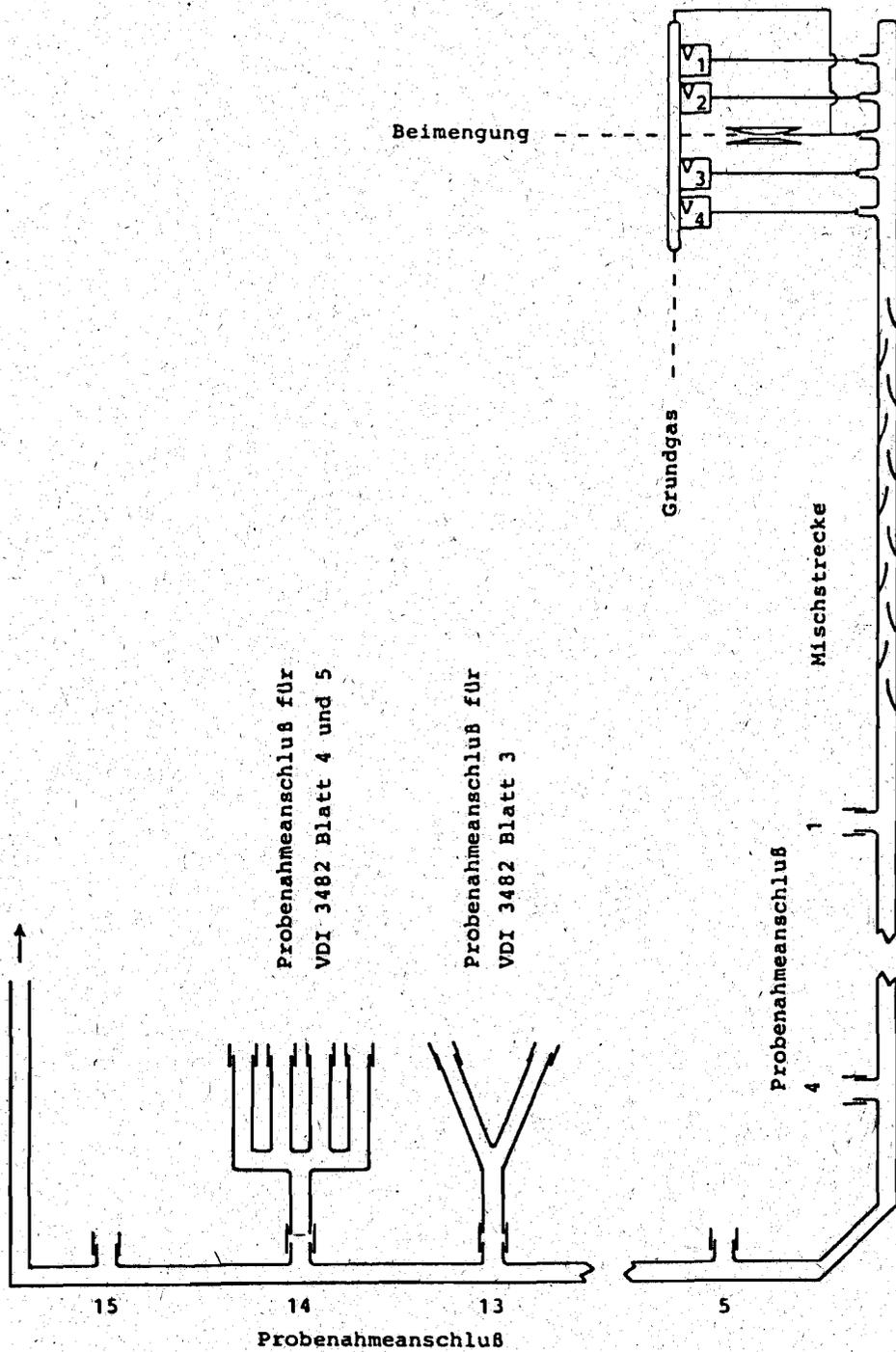


Abb. 1: Aufbauschema der Probeluftverteileranlage

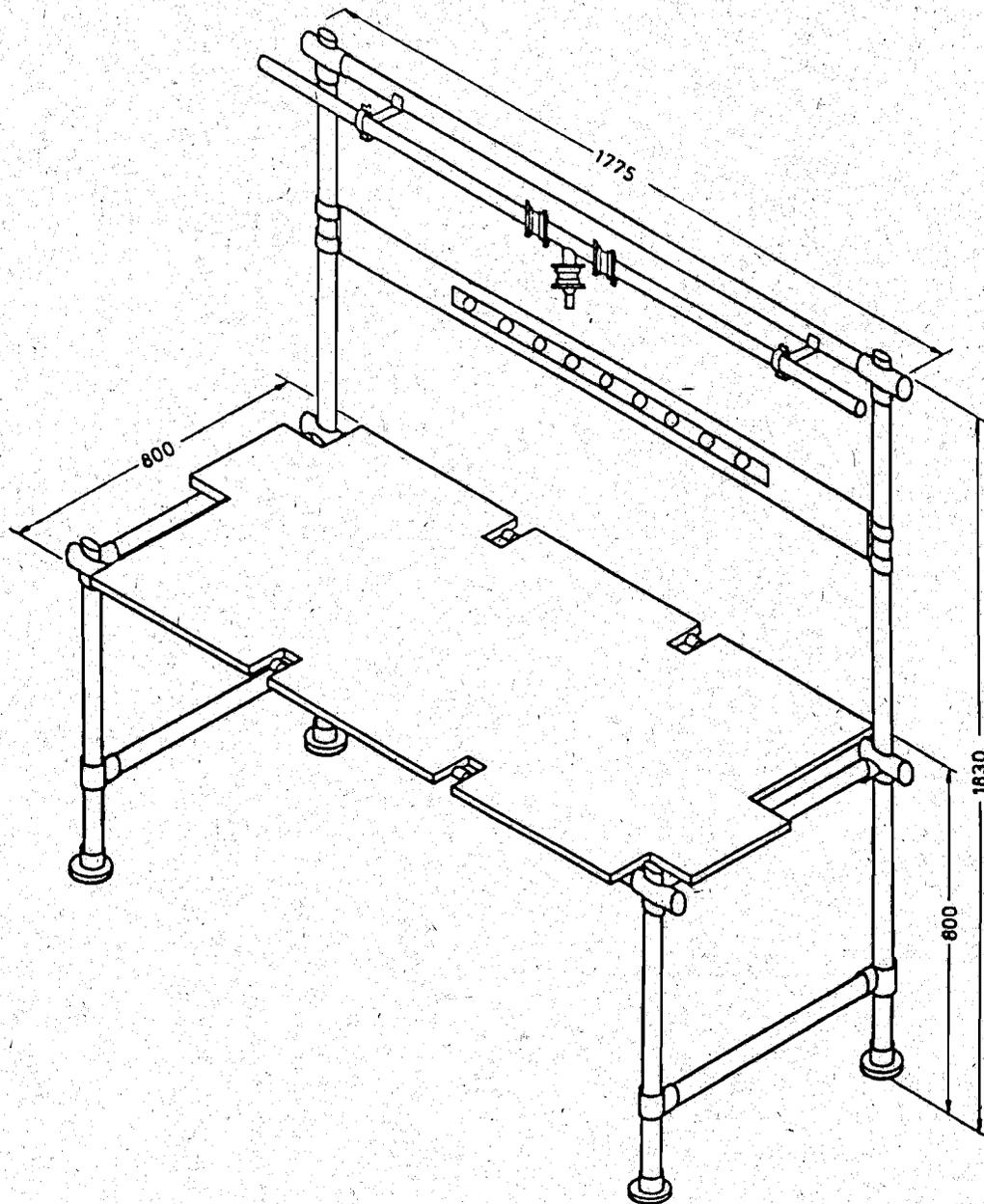


Abb. 2: Probeluftverteileranlage, Segment des Hauptteiles

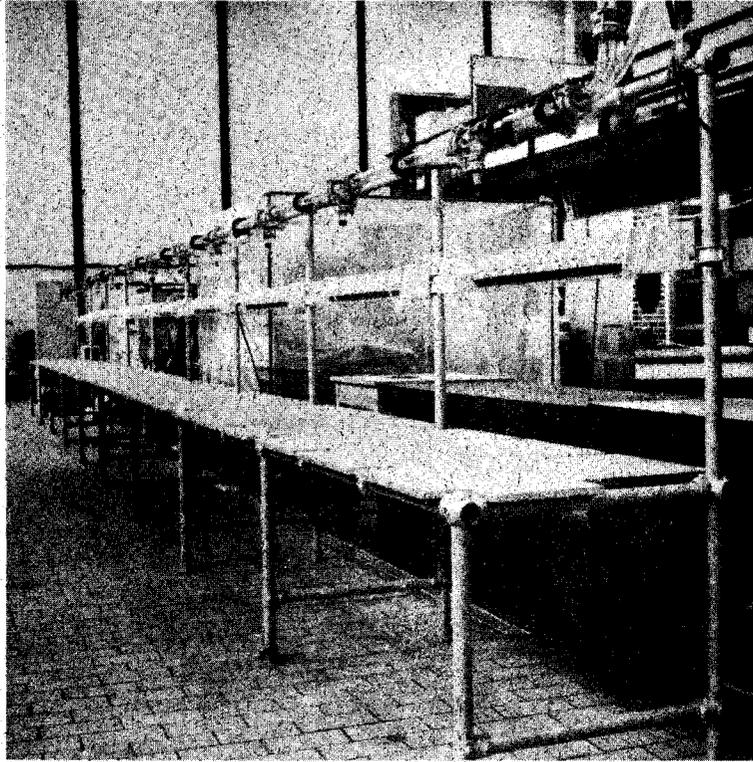


Abb. 3: Teilansicht der Probeluftverteileranlage

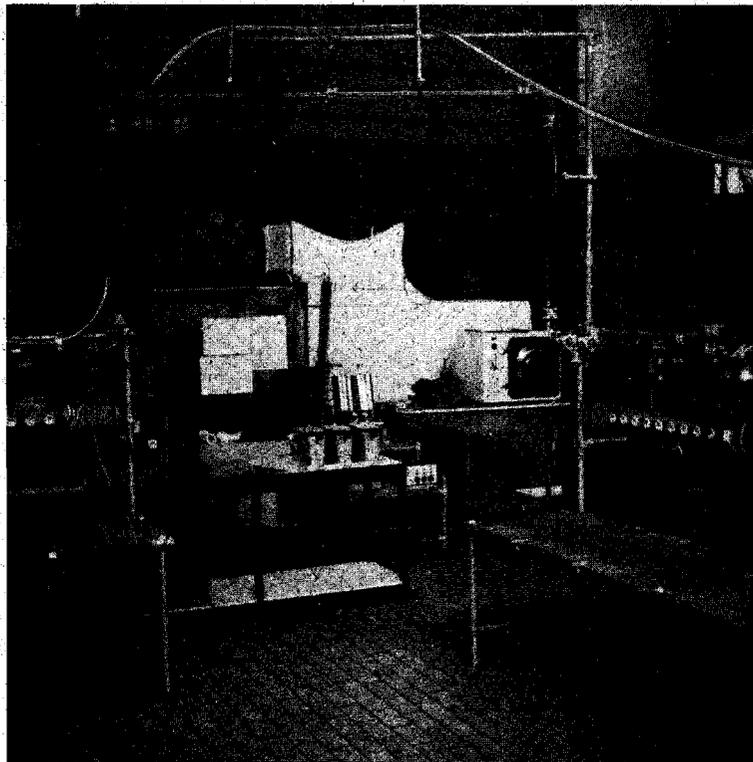


Abb. 4: Teilansicht der PLV mit Umlenkbogen

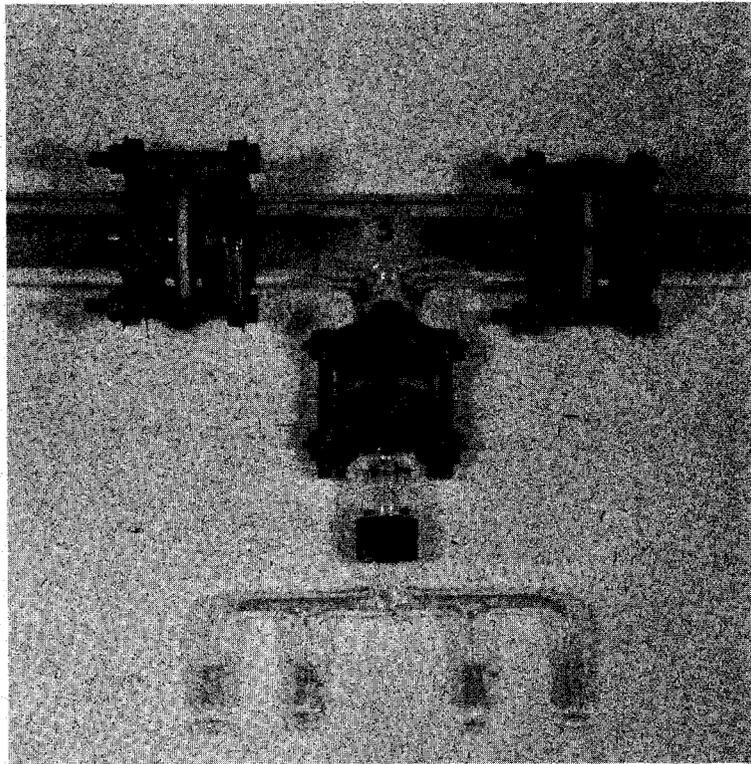


Abb. 5: Probenahmeanschluß

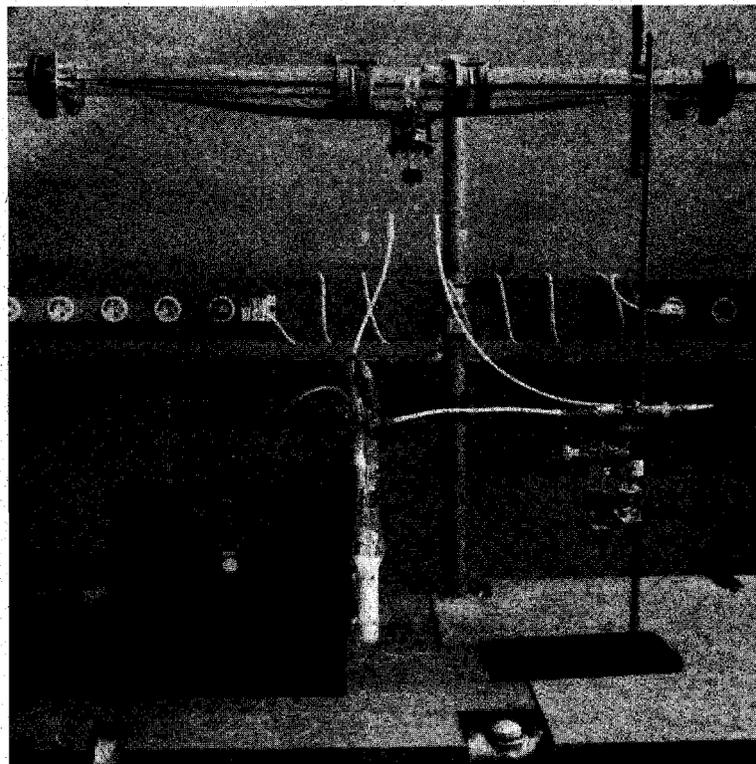


Abb. 6: Probenahmeanschluß mit Probenahmeverrichtung

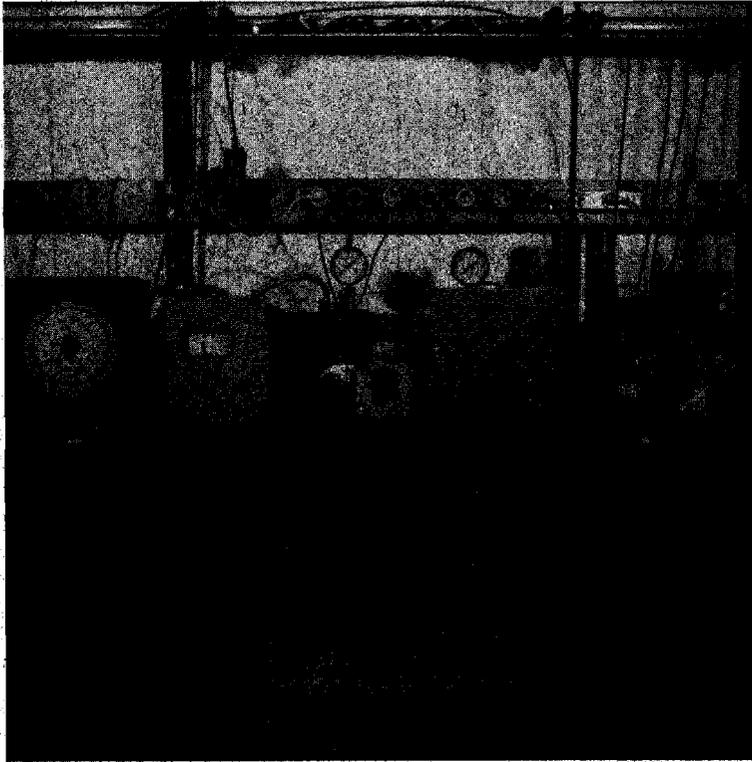


Abb. 7: Dosierstand zur Prüfgaserzeugung

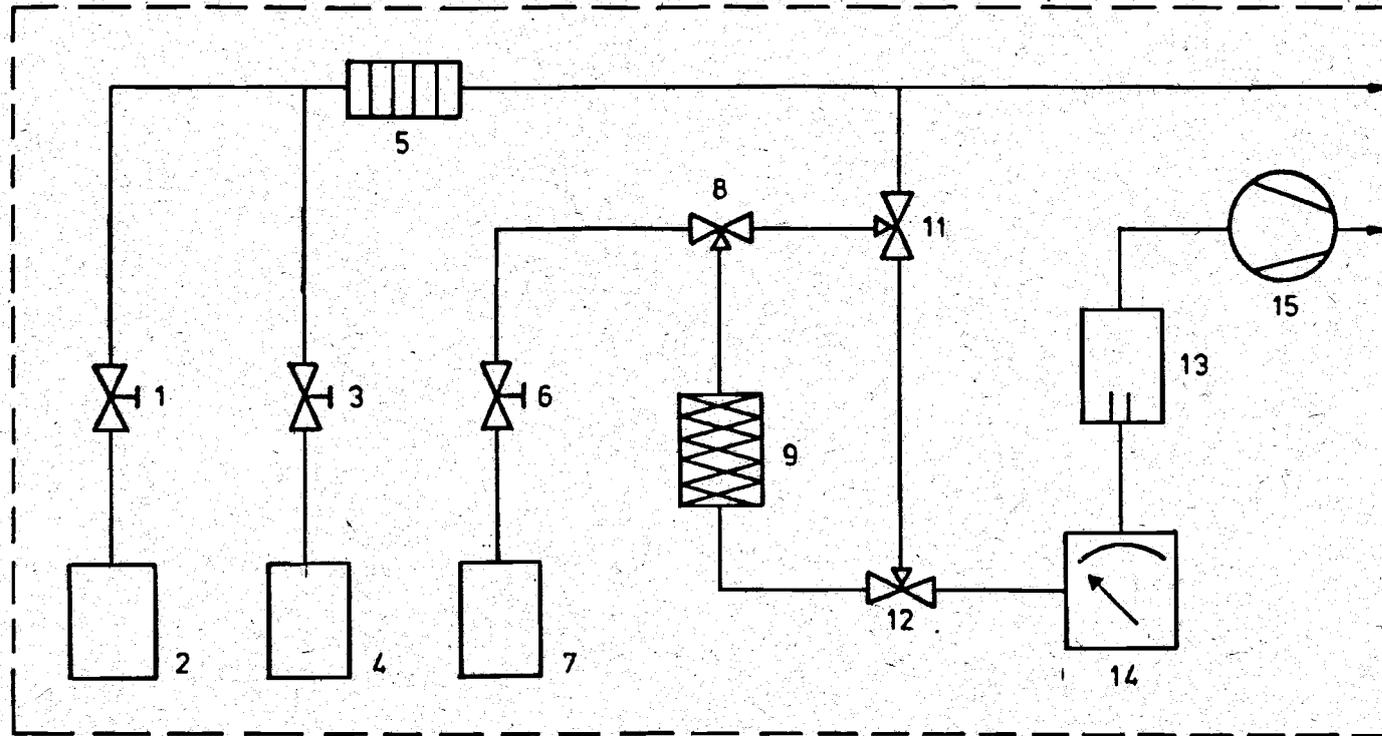


Abb. 8: Aufbauschema der Prüfgasüberwachung mit dem Oxymat 2-

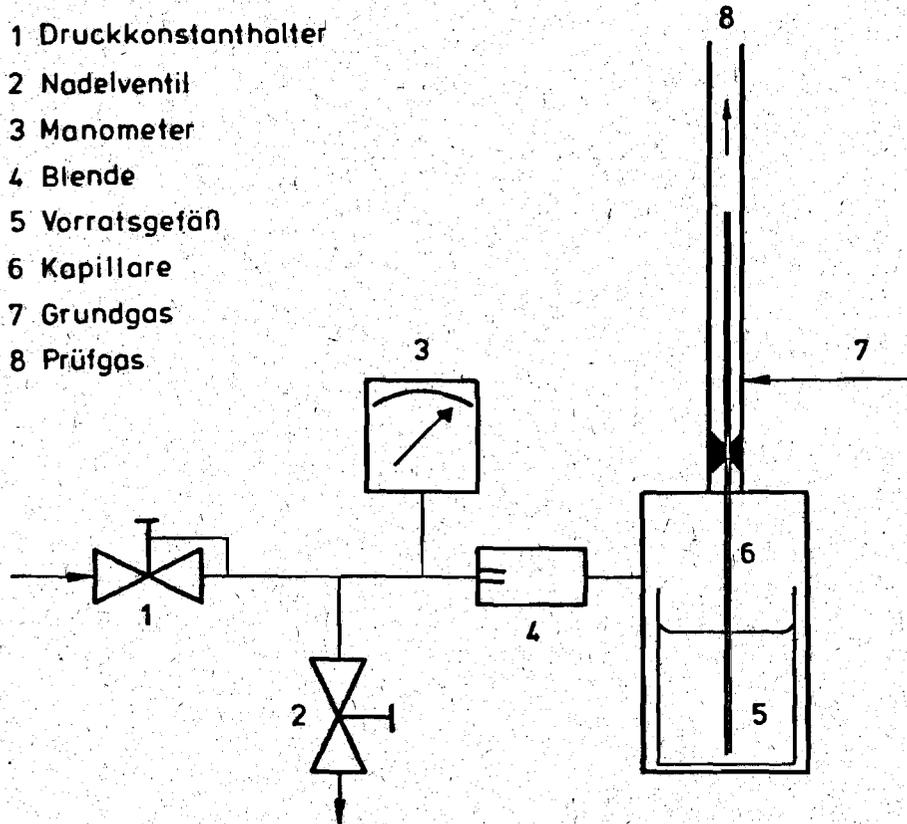


Abb. 9: Kapillardosierer für Flüssigkeitsdosierung

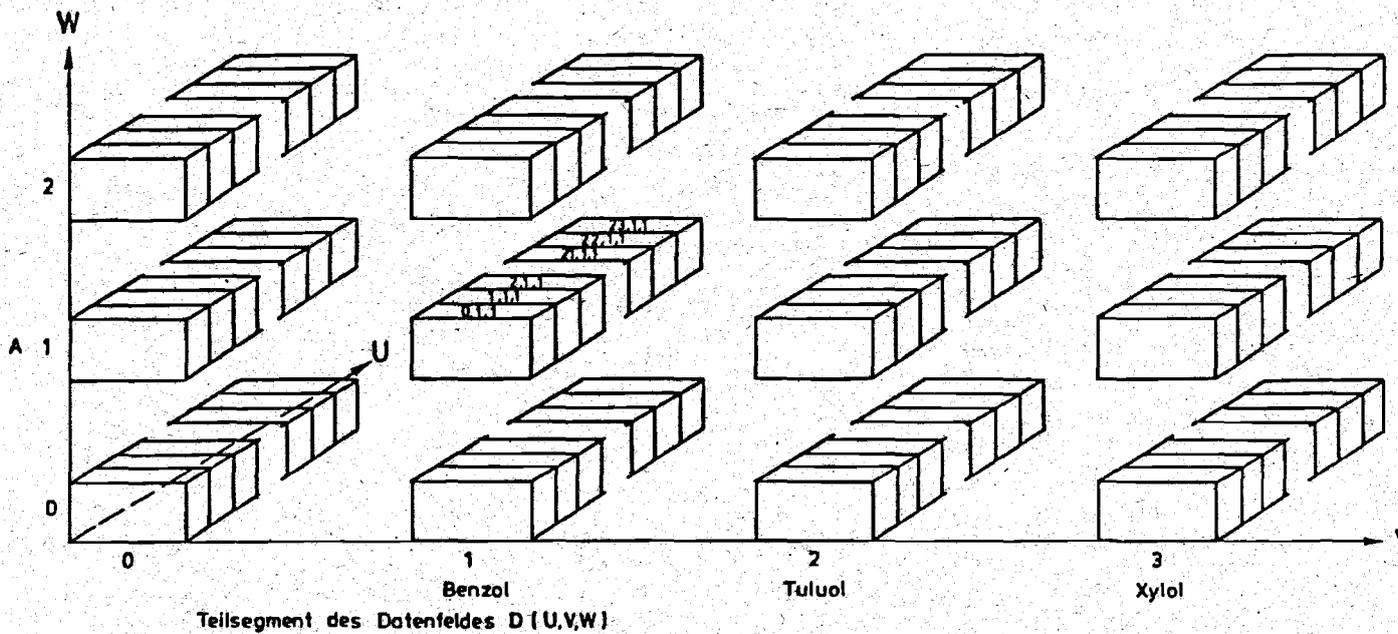


Abb.10: Aufbau des Datenfeldes D(U, V, W)

Abkürzungen: siehe Anhang 9

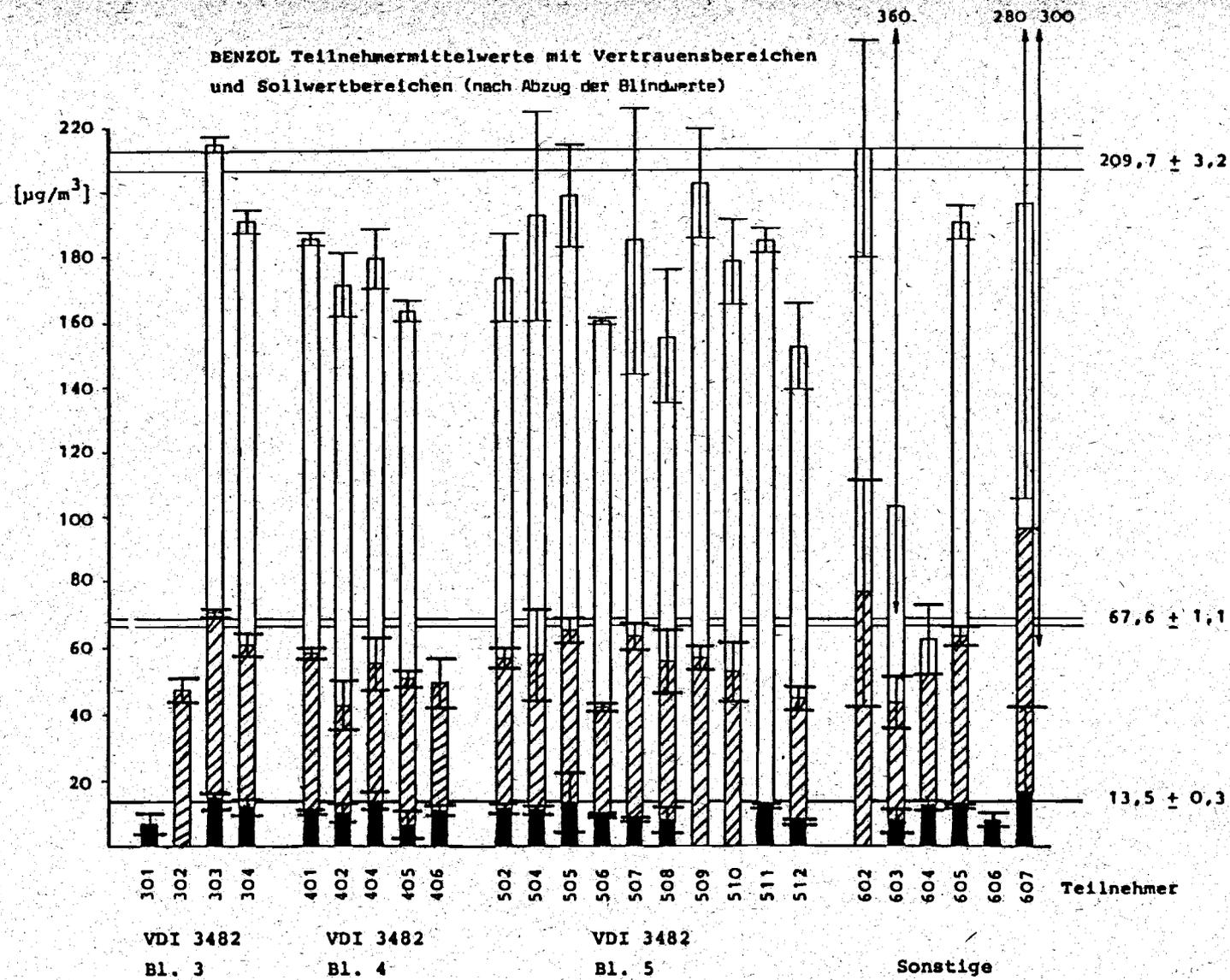


Abb. 11: 1. Vergleichsmessung Aromaten, Teilnehmermittelwerte Benzol  
7. u. 8. Mai 1980 LIS Essen

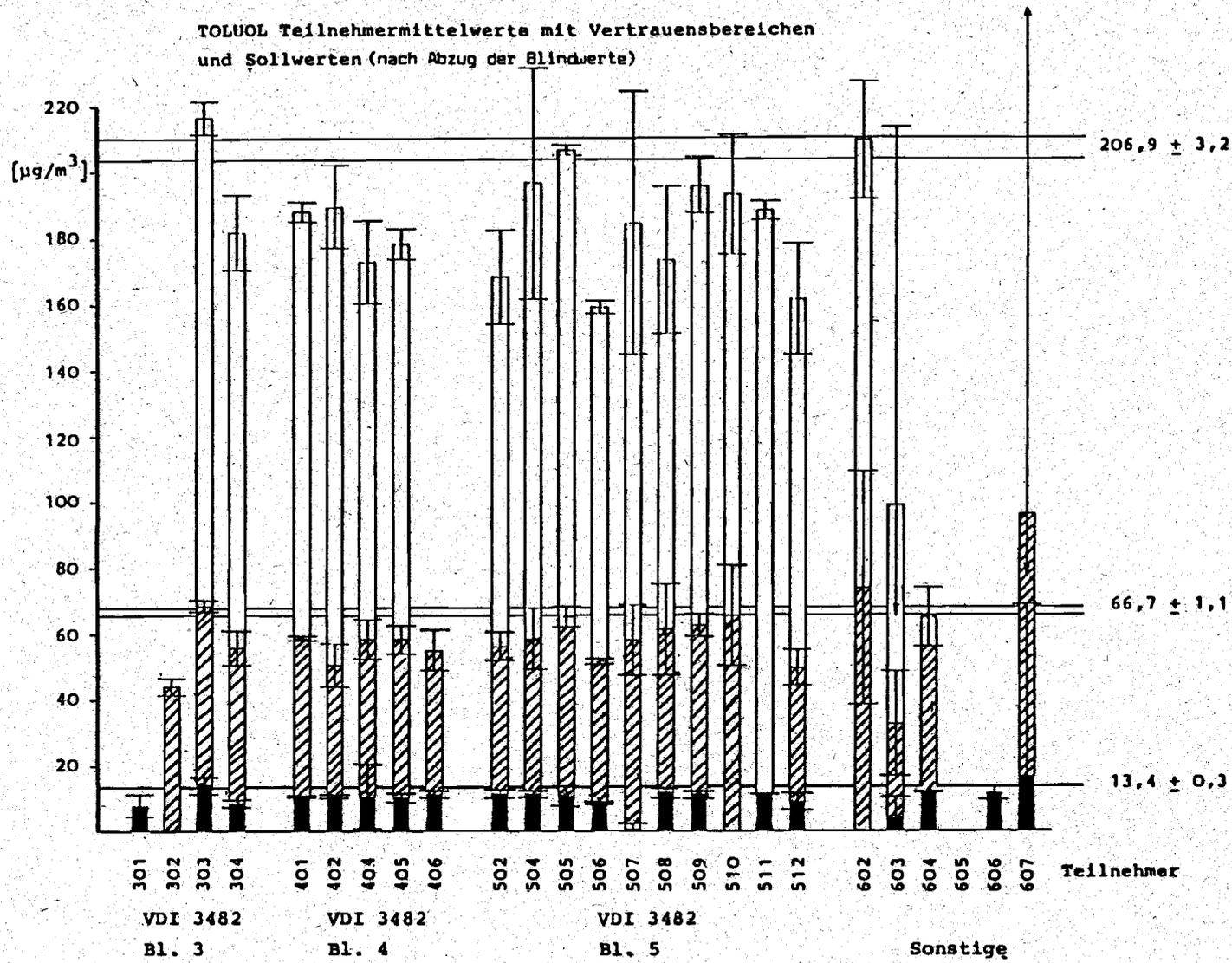


Abb. 12: 1. Vergleichsmessung Aromaten, Teilnehmermittelwerte Toluol  
7. u. 8. Mai 1980 LIS Essen

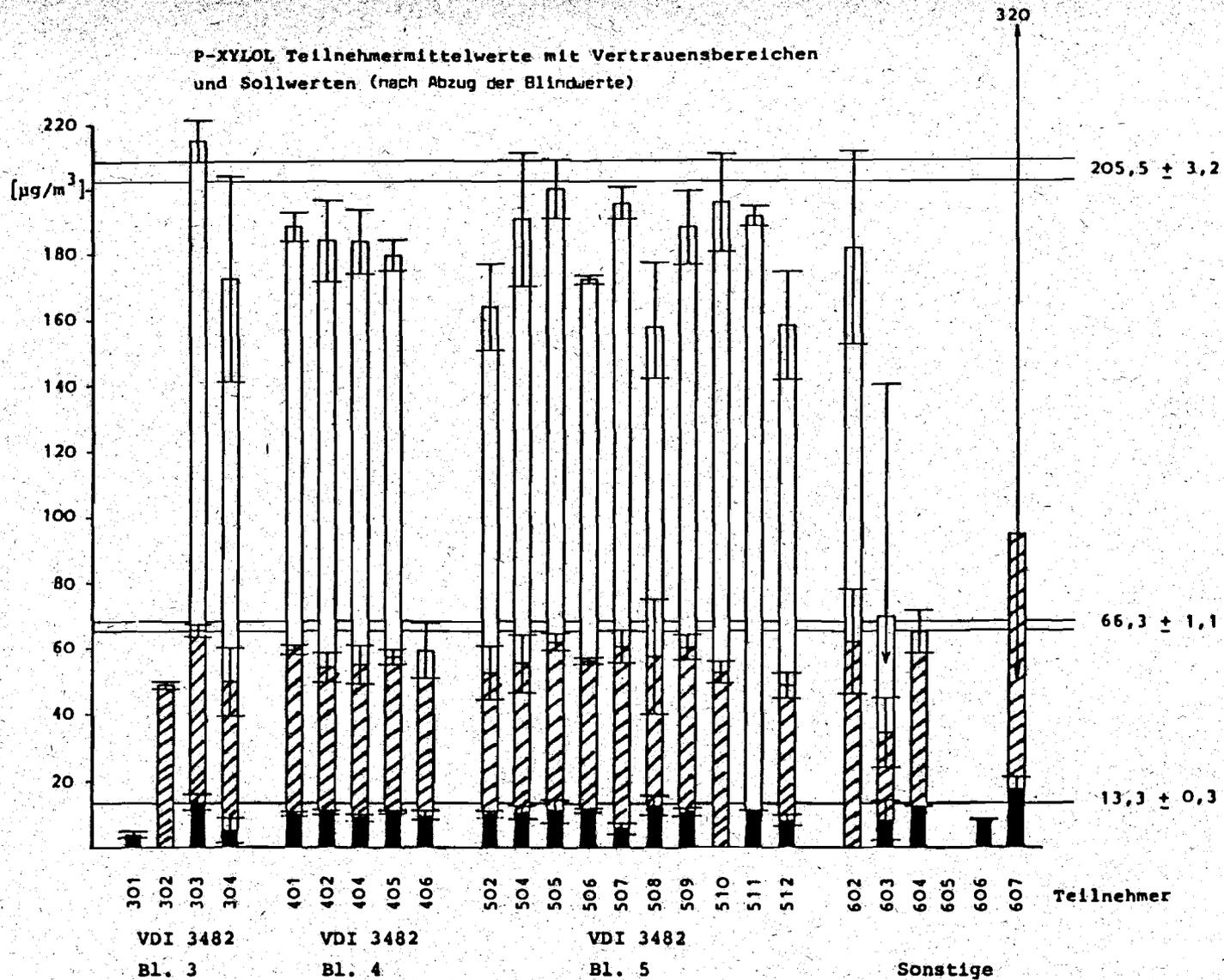


Abb. 13: 1. Vergleichsmessung Aromaten, Teilnehmermittelwerte p-XyloL  
7. u. 8. Mai 1980 LIS Essen

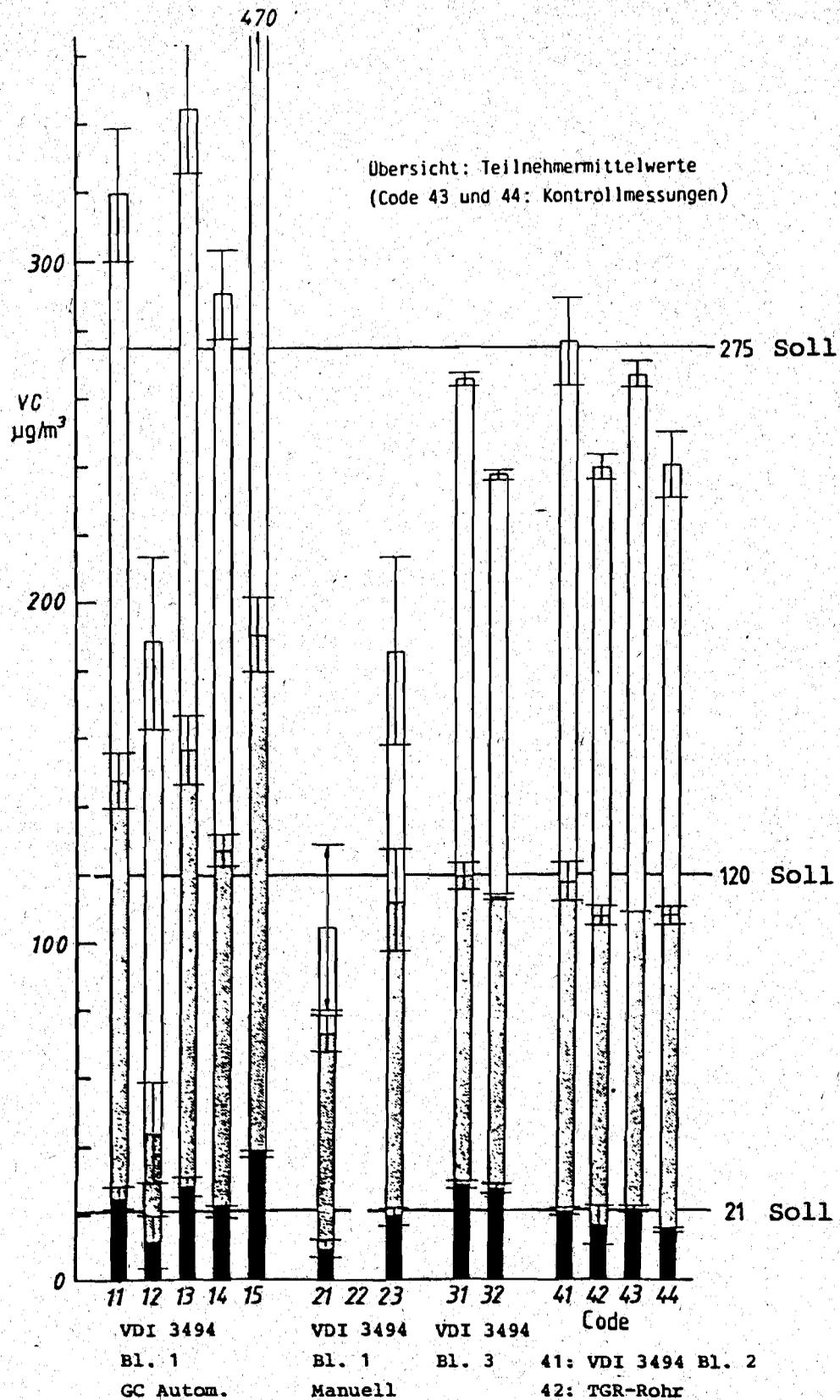


Abb. 14:

1. Vergleichsmessung Vinylchlorid, Teilnehmermittelwerte.

6. u. 7. Oktober 1980 LIS Essen

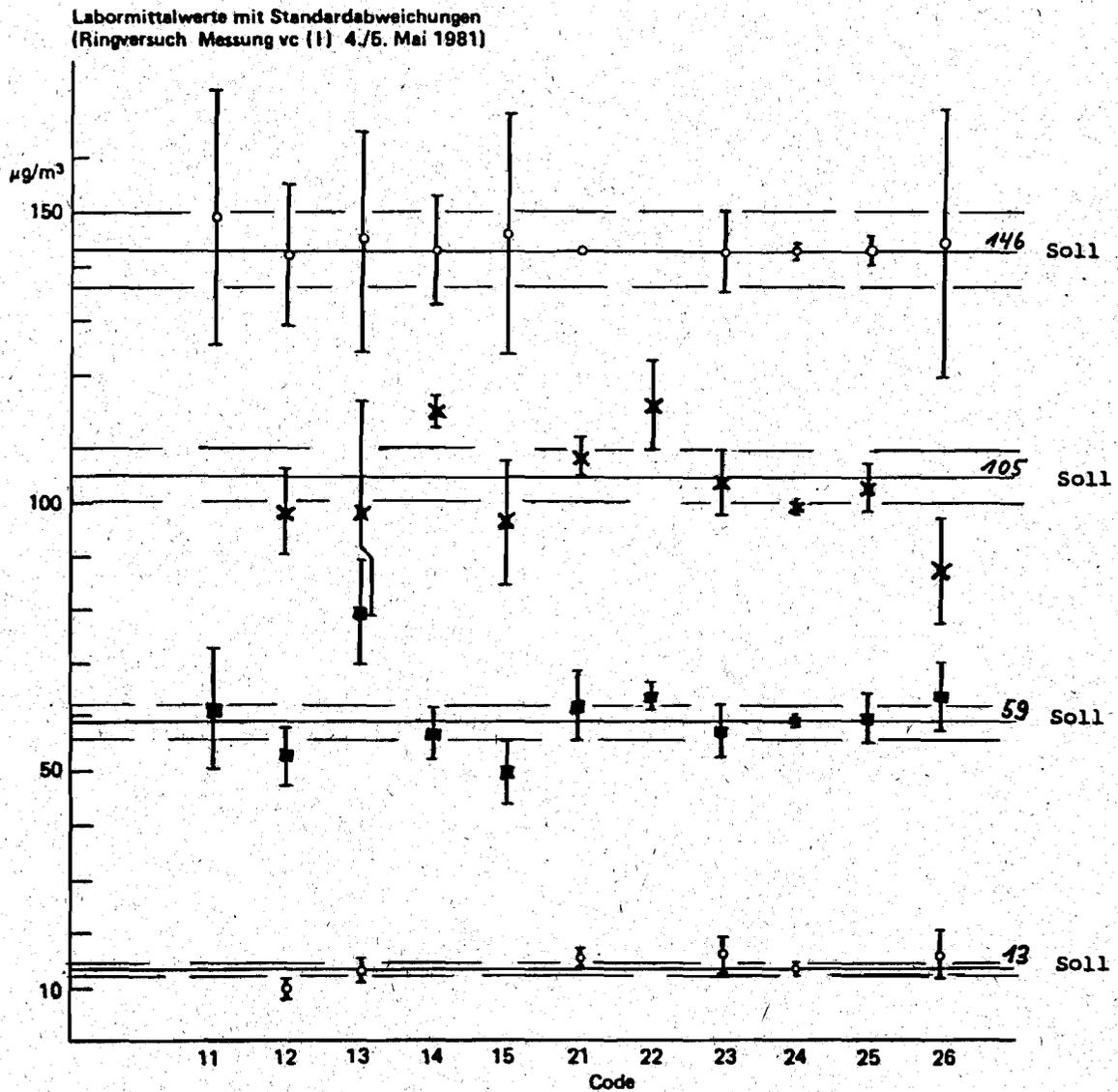


Abb. 15:

## 2. Vergleichsmessung Vinylchlorid, Teilnehmermittelwerte

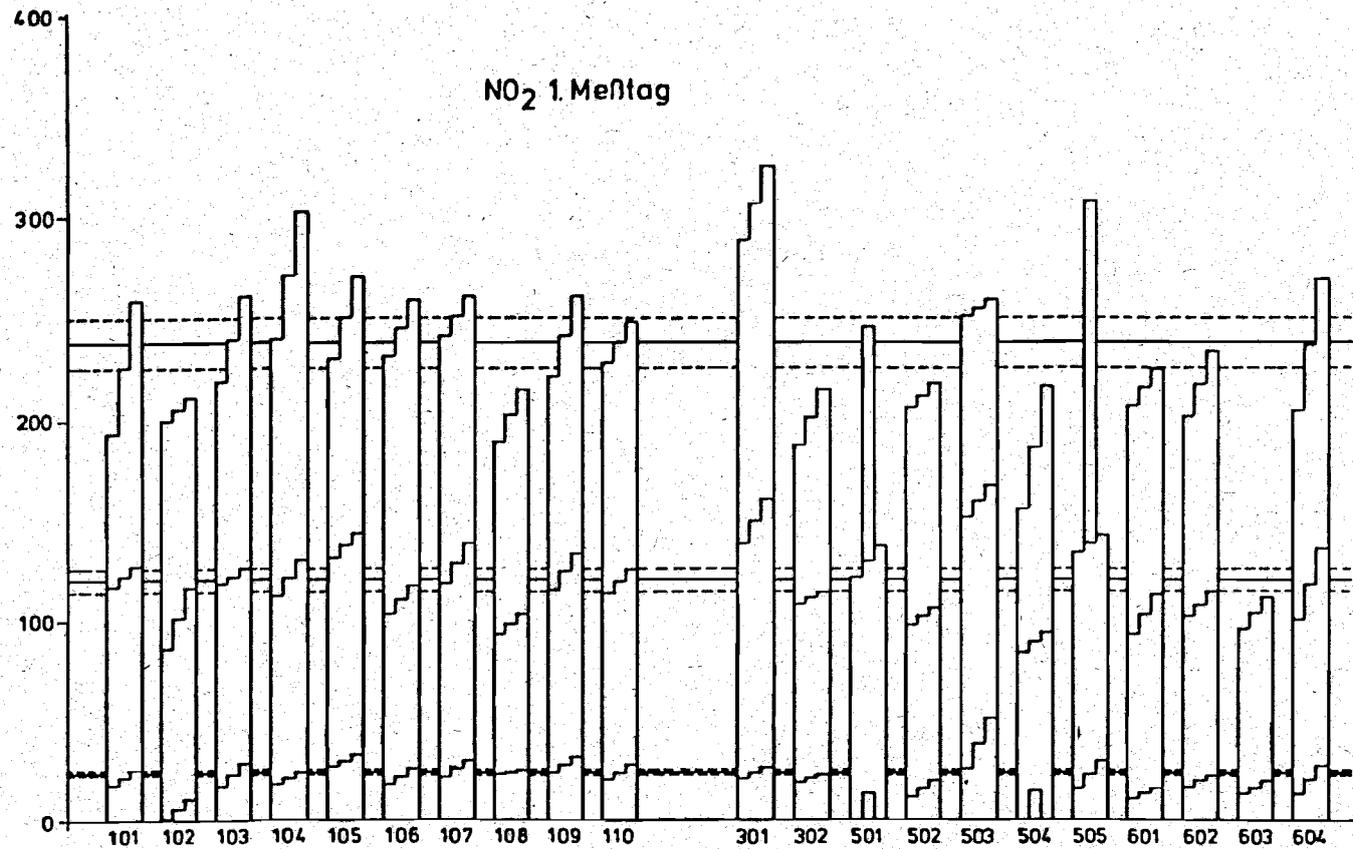


Abb. 16: 1. Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO<sub>2</sub>. 12. Mai 1981

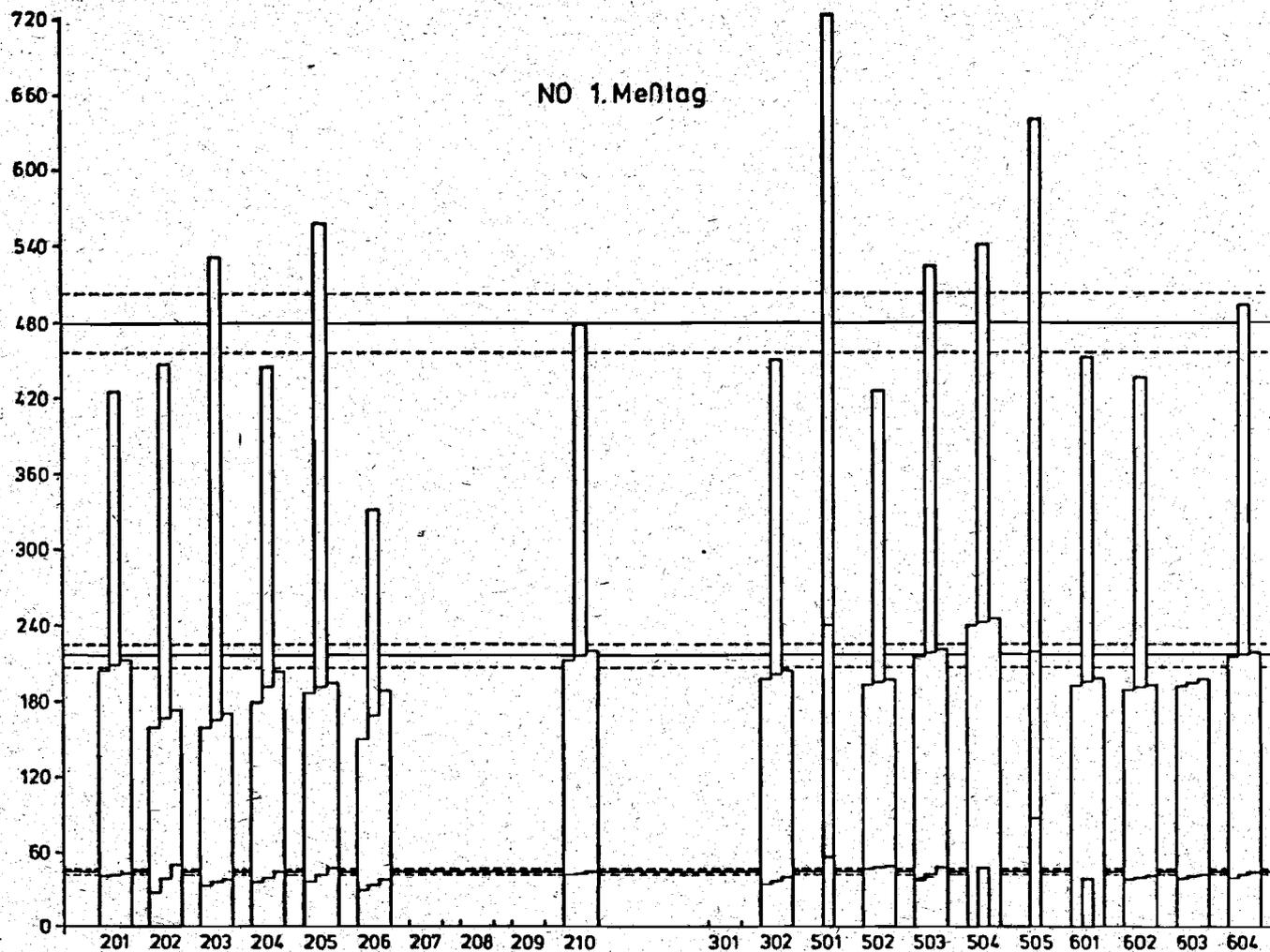


Abb. 17: 1. Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO. 12. Mai 1981

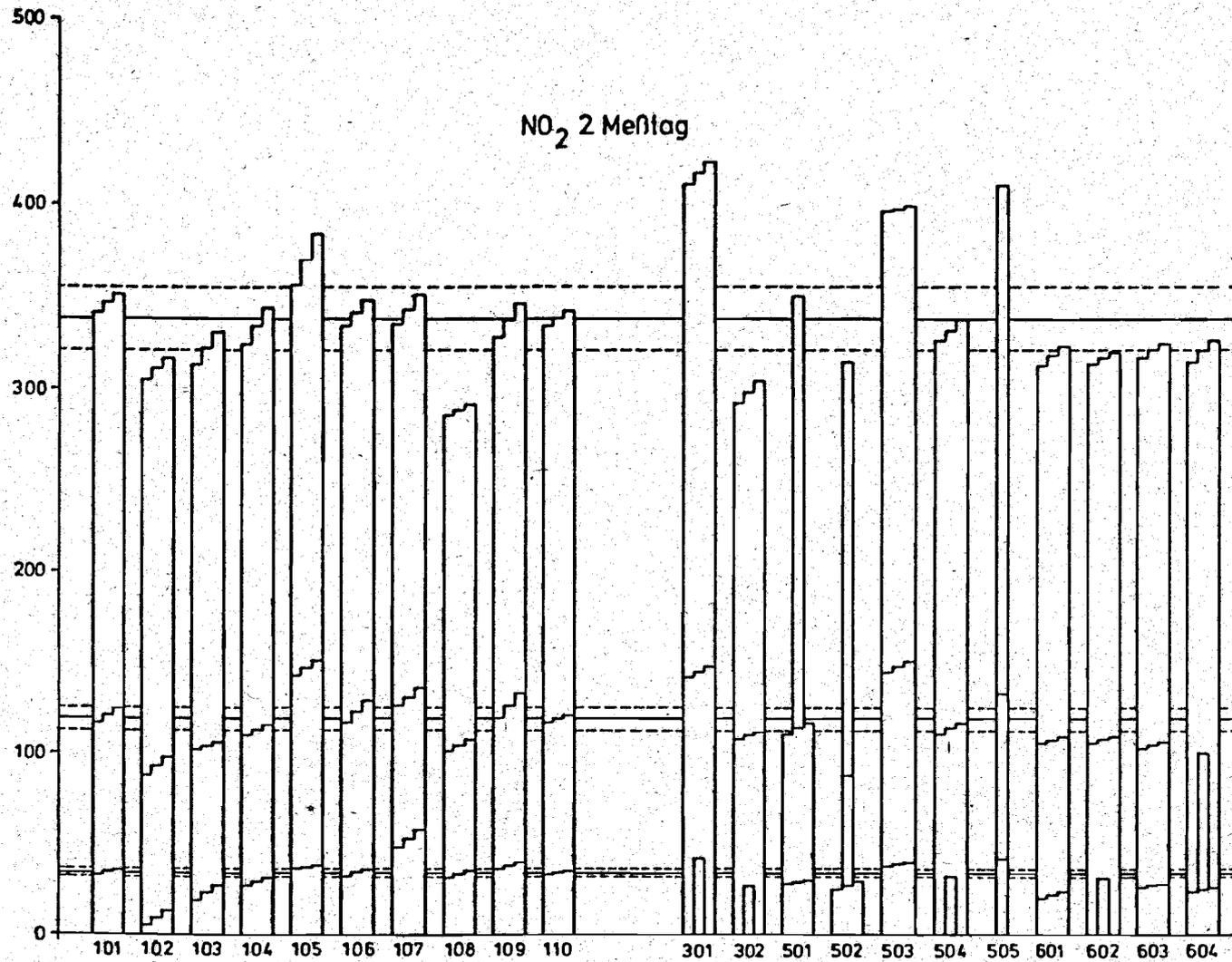


Abb. 18: 1. Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmerwerte NO<sub>2</sub>  
13. Mai 1981

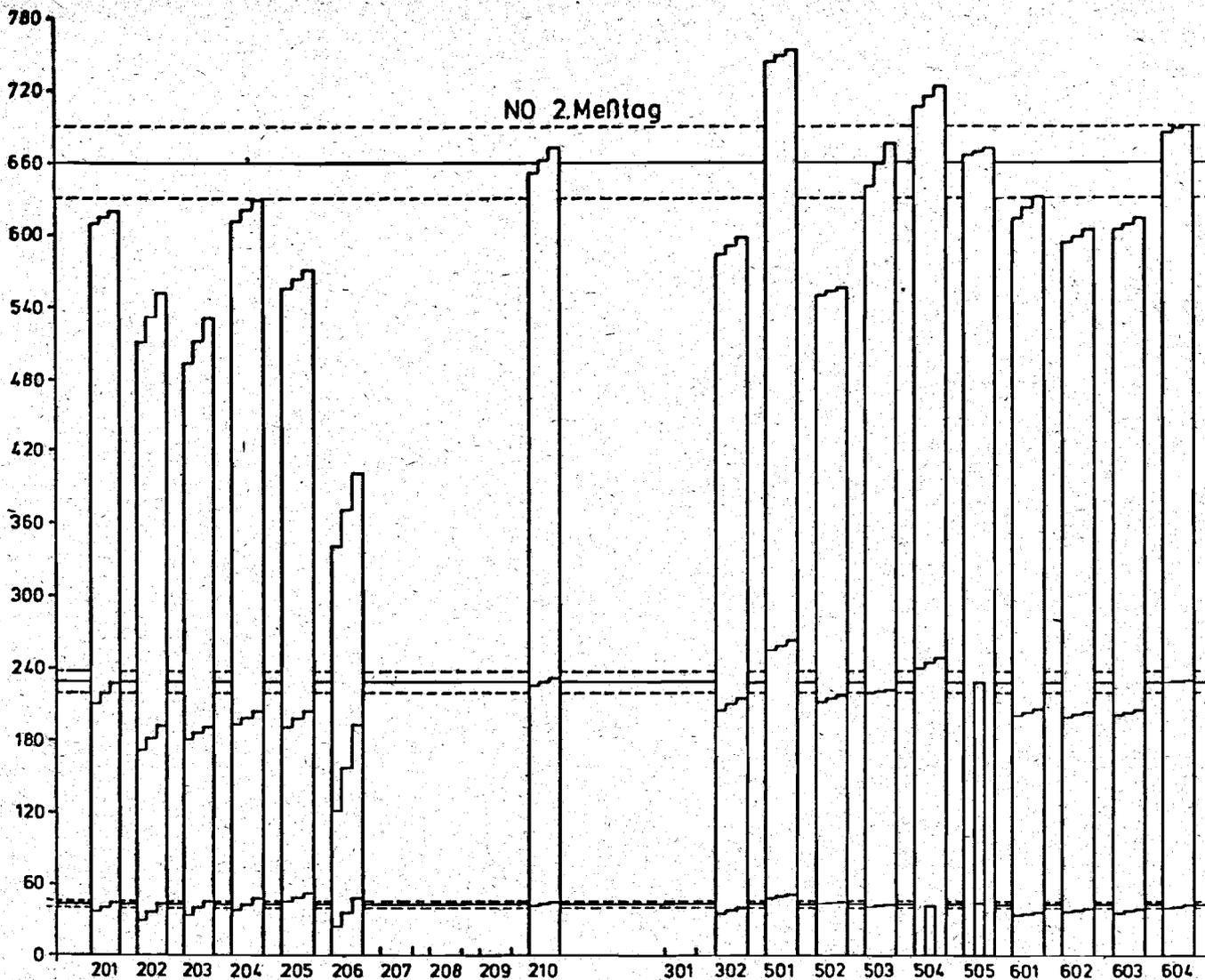


Abb. 19: 1. Vergleichsmessung Stickstoffoxide, Teilnehmermittelwerte NO. 13. Mai 1981

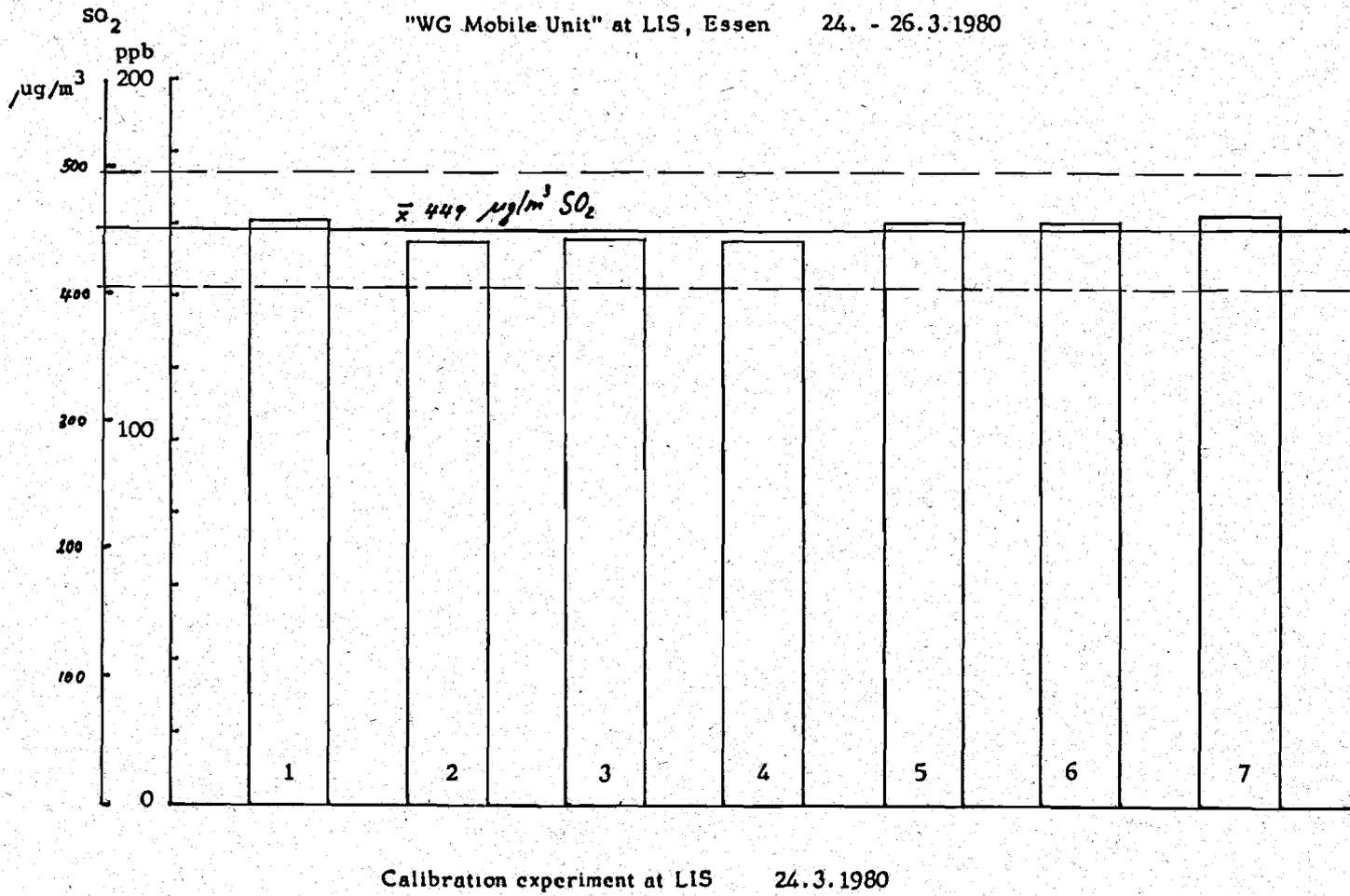


Abb. 20: Vergleichsmessung Meßwagen, SO<sub>2</sub>-Kalibriergas

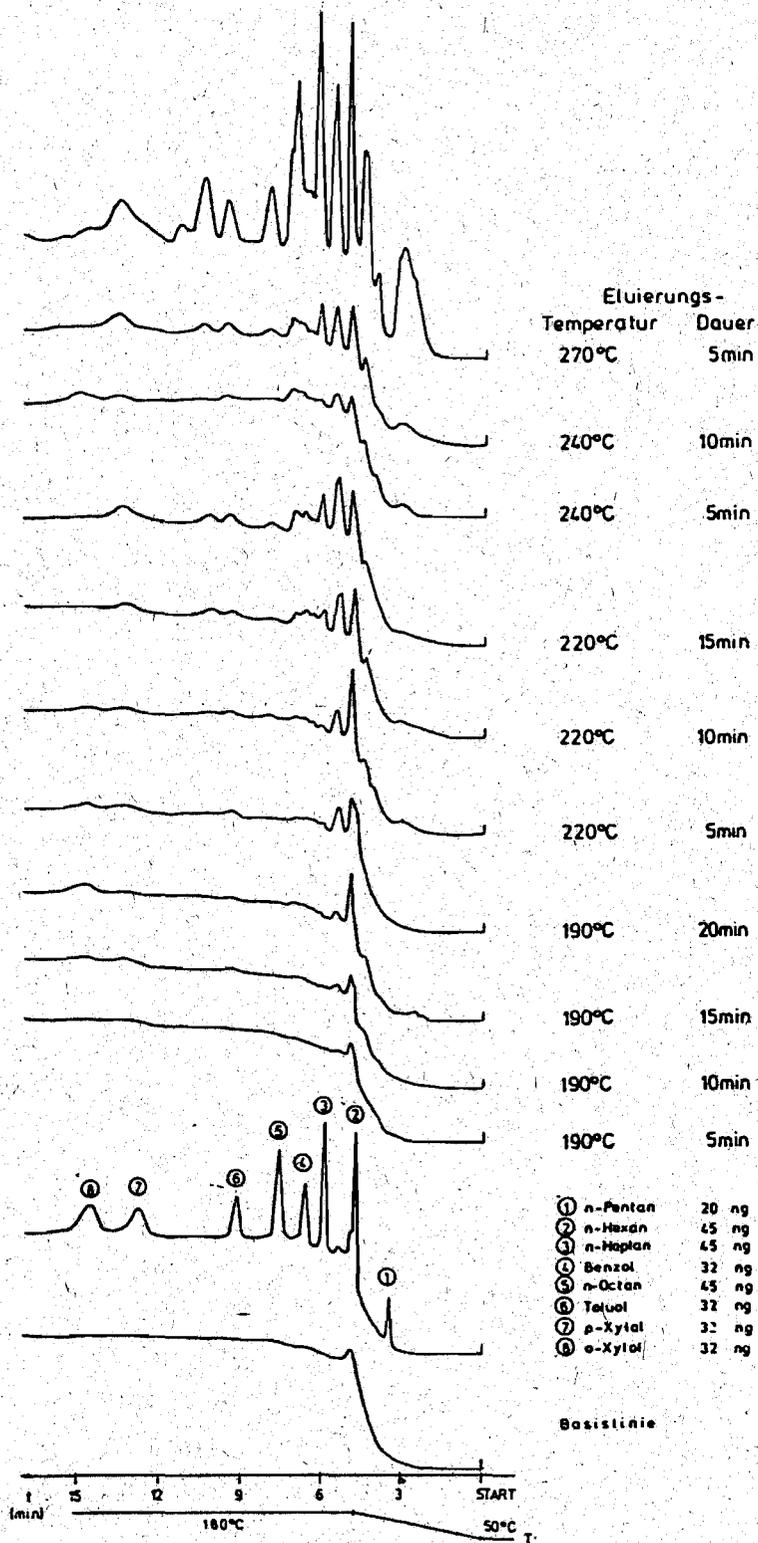


Abb. 21: Chromatogramme von Pyrolyseprodukten aus Tenax GC

Berichte der

LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, ESSEN

- LIS-Berichte -

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Einzelexemplare werden Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt.

Anforderungen sind zu richten an die

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6  
4300 E s s e n 1

- Bericht-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:  
LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.  
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems -  
Kurztitel: Fernüberwachung mit LIDAR  
1978. 47 Seiten mit 11 Abbildungen, 6 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.  
vergriffen
- Bericht-Nr. 2: BÜCK, M.:  
Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität.  
Kurztitel: Randbedingungen bei der Beurteilung der Luftqualität.  
1978. 44 Seiten mit 8 Abbildungen, 10 Tabellen und 20 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 3: SCHEICH, G.: -  
Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA.  
Kurztitel: Luftüberwachung und Ausbreitung - Ein USA-Reisebericht -  
1979. 47 Seiten mit 17 Abbildungen und 74 Literaturhinweisen.  
vergriffen
- Bericht-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:  
Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau.  
Kurztitel: Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten.  
1979. 133 Seiten mit 53 Abbildungen, 13 Tabellen und 6 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:  
Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.  
Kurztitel: Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.  
1979. 52 Seiten mit 13 Abbildungen, 2 Tabellen und 27 Literaturhinweisen.

- Bericht-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. Goldberg:  
Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege.  
Kurztitel: Dämmwirkung von Dachentlüftern.  
1979. 33 Seiten mit 13 Abbildungen, 2 Tabellen und 7 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:  
Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Fälschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen,  
Kurztitel: Fälschfarbenfotografie - Ein Mittel zur Erkennung von Pflanzenschäden.  
1980. 43 Seiten mit 9 Abbildungen, 2 Tabellen und 11 Karten.
- Bericht-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:  
Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern.  
Kurztitel: Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schmiedehämmern.  
1980. 59 Seiten mit 15 Abbildungen, 5 Tabellen und 7 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 9: STRAUCH, H.:  
Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen.  
Kurztitel: Konzept für Lärminderungspläne.  
1980. 49 Seiten mit 11 Abbildungen und 18 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 10: HILLEN, R.:  
Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung  
-Ziele, Methodik, Ergebnisse-  
Kurztitel: Flächenbezogene Geräusch-Immissionen.  
1980. 75 Seiten mit 18 Abbildungen, 7 Tabellen und 12 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:  
Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft.  
Kurztitel: Schwebstaubmeßgerät FH62I für die automatische Immissionsmessung.  
1980. 26 Seiten mit 10 Abbildungen und 2 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 12: GIEBEL, J.:  
Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten.  
Kurztitel: Verhalten atmosphärischer Sperrschichten.  
1981. 39 Seiten mit 12 Abbildungen, 3 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:  
Abscheidgrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen.  
1981. 44 Seiten mit 7 Abbildungen, 13 Tabellen und 14 Literaturhinweisen.

- Bericht-Nr. 14: BRANDT, C.J.:  
Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen.  
Kurztitel: Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum.  
1981. 140 Seiten mit 37 Abbildungen, 22 Tabellen und 149 Literaturhinweisen.  
(Abdruck der Dr. agr.-Dissertation vom 13. August 1979, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität, Landwirtschaftliche Fakultät, Bonn)
- Bericht-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:  
Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwefelgaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht -  
Kurztitel: Thallium-Emissionen bei der Herstellung von Portlandzement-Klinker.  
1981. 67 Seiten mit 29 Abbildungen und 16 Tabellen.
- Bericht-Nr. 16: PRINZ, B.:  
Umweltpolitik in der VR China und technologische Entwicklung.  
(In Vorbereitung).
- Bericht-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen.  
Kurztitel: Dioxin-Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen.  
1982. 25 Seiten mit 2 Abbildungen, 6 Tabellen und 8 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region.  
Kurztitel: Entwicklung der Immissionsbelastung in der Rhein-Ruhr-Region seit 1965.  
1982. 56 Seiten mit 7 Abbildungen, 14 Tabellen und 27 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:  
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen.  
Kurztitel: Das Telemetrische Immissionsmeßsystem TEMES.  
1982. 45 Seiten mit 12 Abbildungen, 4 Tabellen und 23 Literaturhinweisen.

- Bericht-Nr. 20: BACH, R.W.:  
Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit  
luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben.  
Kurztitel: Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der  
Grundgesamtheit.  
1982. 43 Seiten mit 17 Abbildungen, 5 Tabellen und 22 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 21: STRAUCH, H.:  
Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel.  
1982. 92 Seiten mit 40 Abbildungen und 15 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 22: SPLITTGERBER, H.:  
Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von  
Erschütterungsimmissionen.  
Kurztitel: Erschütterungsmeß- und Beurteilungsverfahren.  
1982. 71 Seiten mit 9 Abbildungen, 6 Tabellen und 23 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:  
Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten  
Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13.  
Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981.  
Kurztitel: Immissionswirkungen auf Pflanzen - ein USA-Reisebericht -.  
1982. 74 Seiten mit 1 Abbildung und 32 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 24: KÜLSKE, S.:  
Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen  
im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982.  
Kurztitel: Hohe lokale Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet im Januar 1982.  
1982. 80 Seiten mit 31 Abbildungen, 15 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:  
Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation.  
Kurztitel: Fluorwasserstoff-Wirkungen auf Pflanzen.  
1982. 27 Seiten mit 1 Abbildung, 4 Tabellen und 43 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:  
Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in  
Bauleitplanverfahren.  
Kurztitel: Empfehlungen bezüglich Immissionsschutzgutachten in Bauleitplan-  
verfahren.  
1982. 53 Seiten mit 10 Tabellen und 12 Literaturhinweisen.