

23.05.2023

DIE BERECHNUNG VON UNSICHERHEITEN ZERTIFIZIERTER WERTE VON REFERENZMATERIALIEN UND DEREN NUTZUNG ZUR BERECHNUNG VON VERFAHRENSMESSUNSICHERHEITEN

Kristin Vogel, Silke Richter

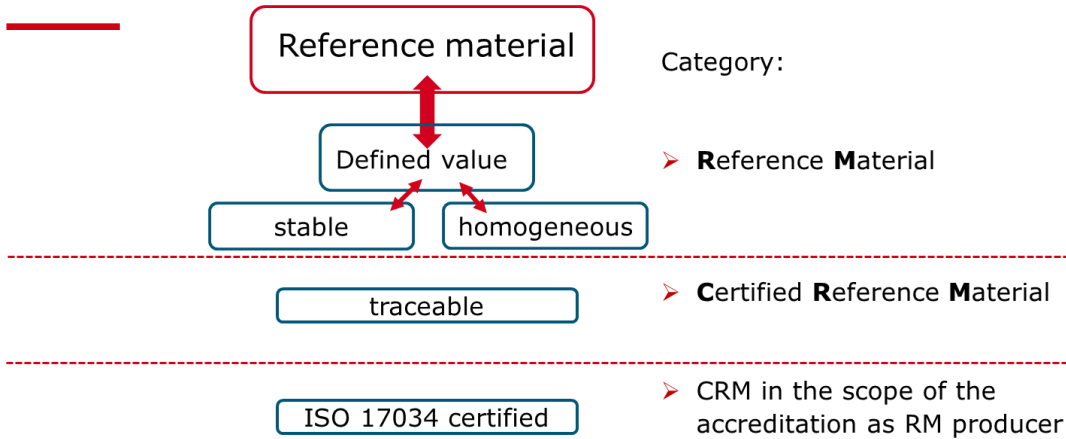
324. PTB Seminar

Use of (C)RMs

- Calibration of analytical instrumentation
- Validation of measurement procedures (ISO 17025, §5.4.5)
- for verification of analyses and ongoing quality control (ISO 17025, §5. 9.1)
- for uncertainty assessment of analyses ISO 17025, §5.4.6)
- for realization of traceability of analytical results (ISO 17025, §5.6; §5.6.2.1.2)



(Certified) Reference Material

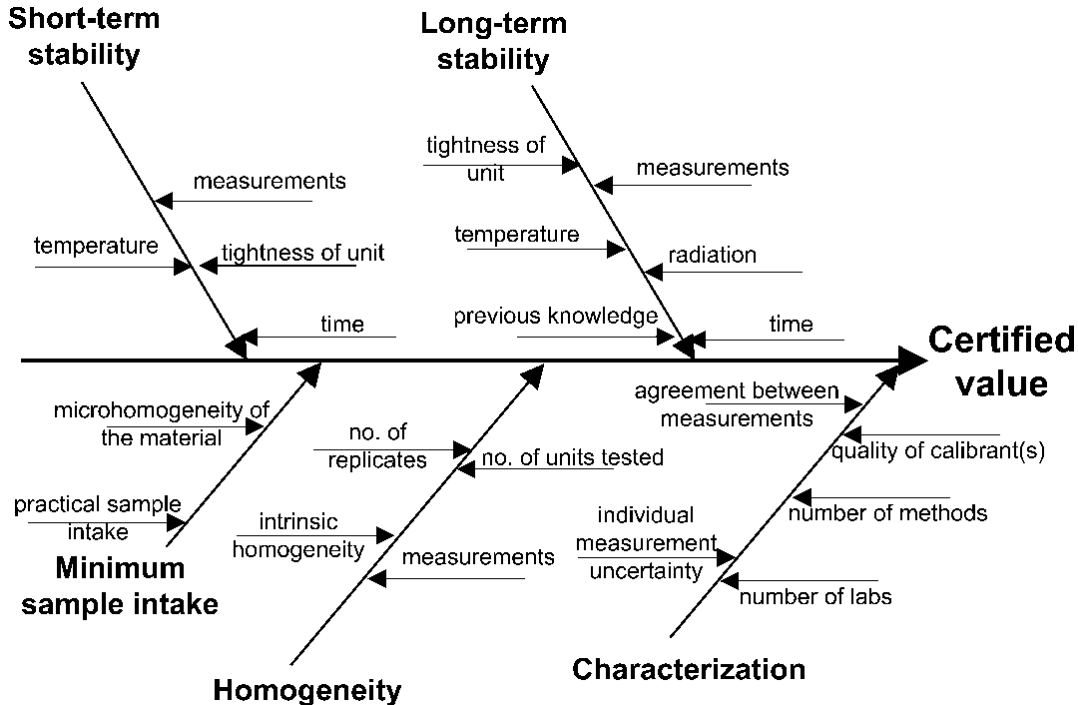


Material or substance

- sufficiently homogeneous and stable
- one or more property values are specified
- incl. associated **uncertainties** and metrological traceabilities



Uncertainties in certified values



Emons, Hendrik, Held, Andrea and Ulberth, Franz.
"Reference materials as crucial tools for quality assurance
and control in food analysis" *Pure and Applied Chemistry*,
vol. 78, no. 1, 2006, pp. 135-143.

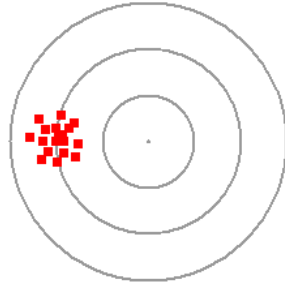
<https://doi.org/10.1351/pac200678010135>

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{lts}^2} \quad (\text{ISO Guide 35})$$

- u_{char} standard uncertainty associated with **characterization**
- u_{hom} standard uncertainty associated with **heterogeneity**
- u_{lts} standard uncertainty associated with **long term stability**

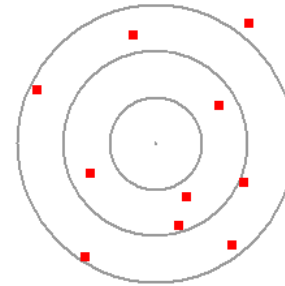
systematic error / bias

- low accuracy



random error

- low precision



Short-term:

Within-day bias

Repeatability

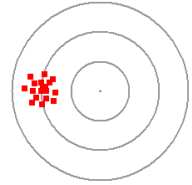
Long-term:

Long-term bias

(Lab and method bias)

Intermediate precision

(within-lab reproducibility)



systematic error / bias

- low accuracy

Accuracy experiment

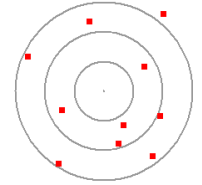
between laboratory
variance

$$s_L^2$$

random error

- low precision

Repeatability



Intermediate precision

Variance of measured values

$$s_r^2$$

Reproducibility

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad \text{DIN ISO 5725}$$

Characterization can be achieved by using one or several methods in one or several laboratories. ISO 17034 lists several basic approaches to characterization:

- using a single reference measurement procedure (as defined in ISO/IEC Guide 99) in a single laboratory;
- characterization of a non-operationally defined measurand using two or more methods of demonstrable accuracy in one or more competent laboratories;
- characterization of an operationally-defined measurand using a network of competent laboratories;
$$u_{char} = \frac{sd(y_{lab}, i)}{\sqrt{no\ labs}}$$
- value transfer from a reference material to a closely matched candidate reference material performed using a single measurement procedure performed by one laboratory;
- characterization based on mass or volume of ingredients used in the preparation of the reference material. [*ISO Guide 35*]

Heterogeneity u_{hom}

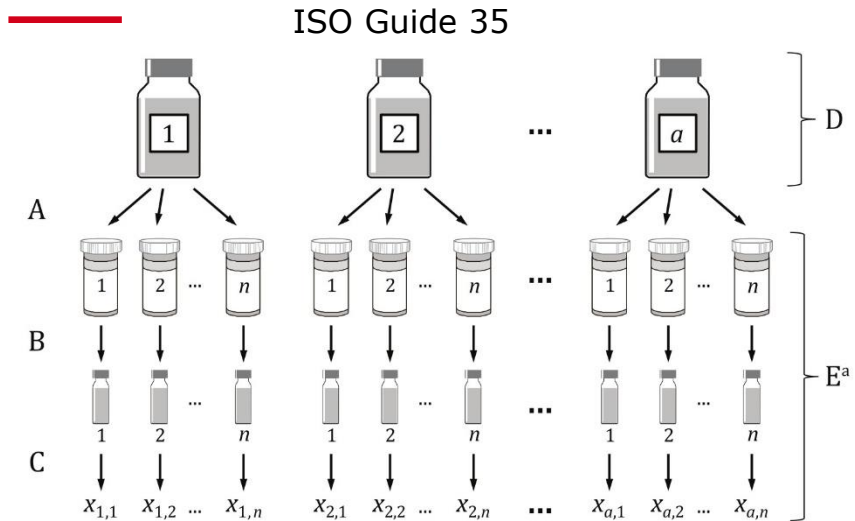
Uncertainty from Homogeneity studies

Homogeneity includes **within-** and **between-unit** homogeneity

$$u_{\text{hom}} = \sqrt{(u_{bb}^2 + u_{wb}^2)}$$

- **Between-unit homogeneity** ensures that each RM unit carries the same value
- **Within-unit homogeneity** is important where subsamples can be taken

Between-unit homogeneity



$$x_{ij} = \mu + B_i + \epsilon_{ij}$$

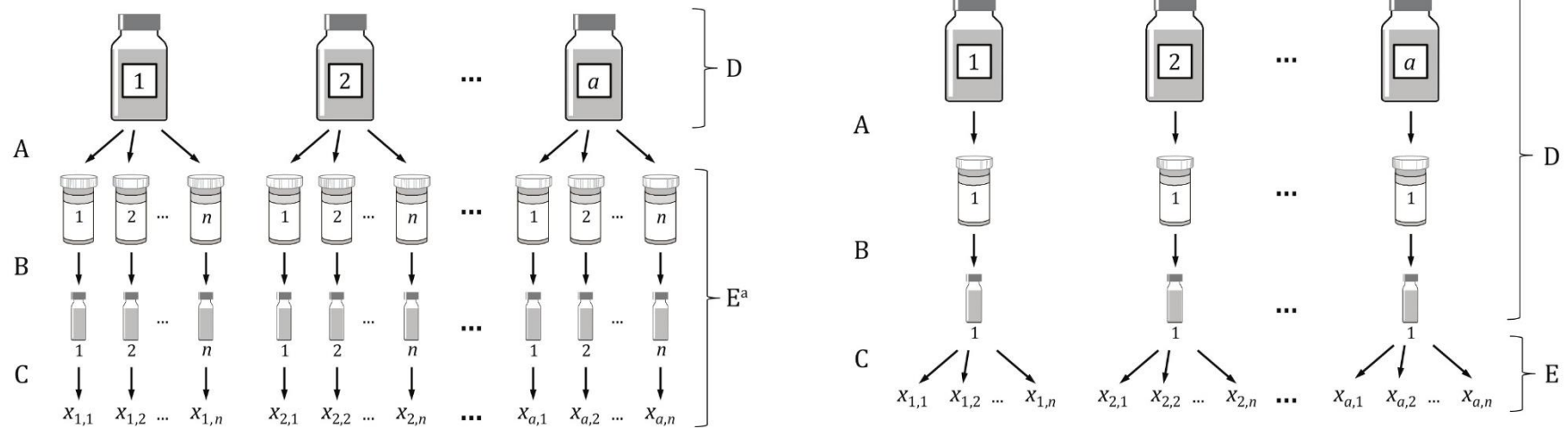
population mean **deviation of bottle i** random error

group/between-bottle variation is derived with ANOVA

- A subsampling
 - B preparation
 - C measurement
 - D contributes to the observed between-unit variation
 - E operations contributing to observed within-unit variation
- $x_{i,j}$ denotes the j -th aliquot for unit i

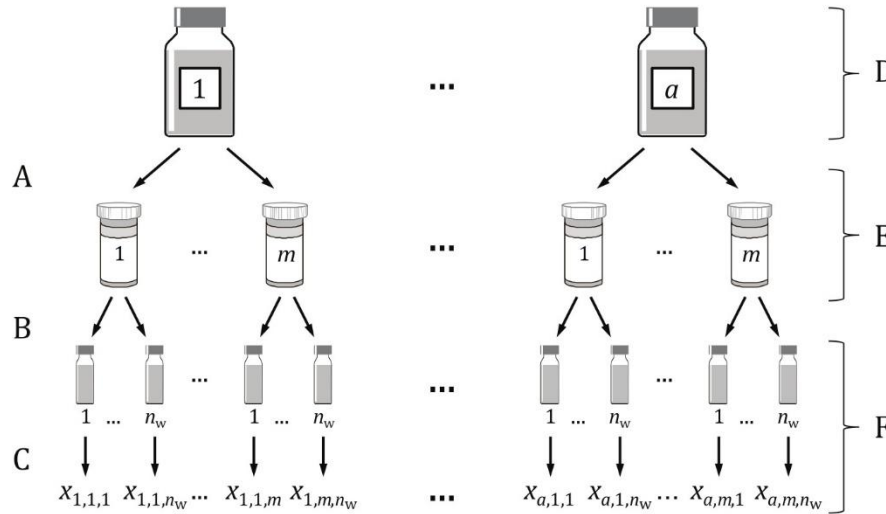
Between-unit homogeneity Layout

ISO Guide 35



- A subsampling
 - B preparation
 - C measurement
 - D contributes to the observed between-unit variation**
 - E operations contributing to observed within-unit variation
- $x_{i,j}$ denotes the j -th aliquot for unit i

Within-unit homogeneity



A subsampling

B preparation

C measurement

D contributes to the observed between-unit variation

E operations contributing to observed within-unit, between-subsample variation

F operations contributing to observed within-subsample variation

Situations involving:

- minimum sample size substantially less than the unit size;
- a material prepared by mixing powders or granular materials;
- a material prepared by mixing a small quantity of one component into a bulk matrix; or
- a material with previously known within-unit heterogeneity

Two types of (in)stability:

- the **long-term stability** of the material (i.e. the stability of the material during the period of validity under specified **storage** conditions)
- the stability under reasonably expected conditions of **transport** (“transportation stability”, „short-term stability”)

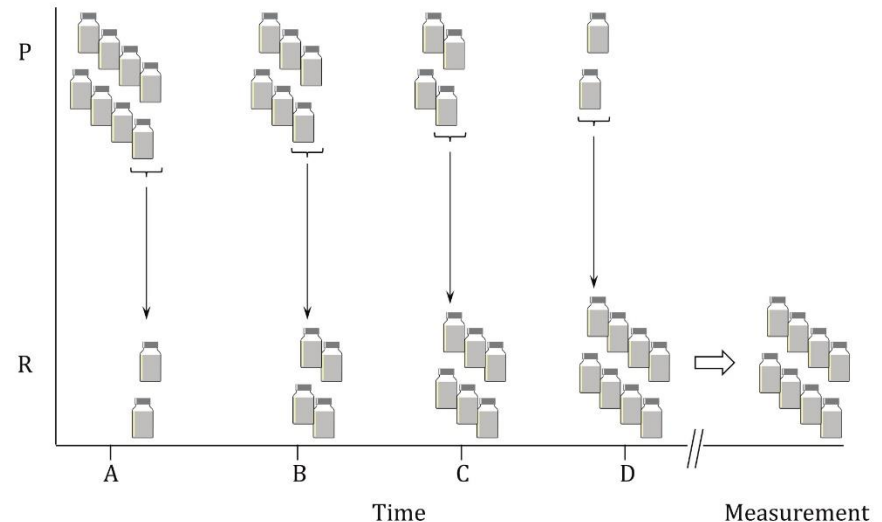
Classical stability studies - Intermediate conditions of measurement

- individual samples are measured as time elapses
- **intermediate conditions** of measurement/within-laboratory reproducibility

Isochronous stability studies -

Repeatability conditions of measurement

- storage under reference conditions,
- RM units are exposed to different degradation conditions
- measured in a short period of time, ideally under **repeatability conditions**



Model: $x_i = b_0 + b_1 \cdot t_i$

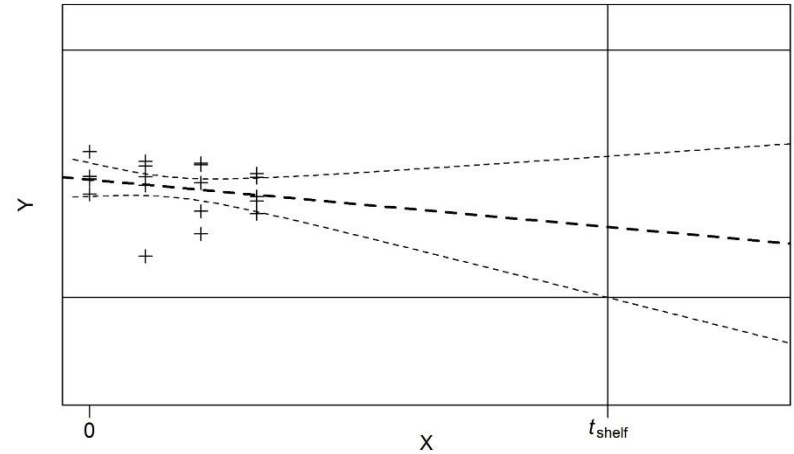
- test for statistically significant change, e.g. t-test

in the absence of significant trends

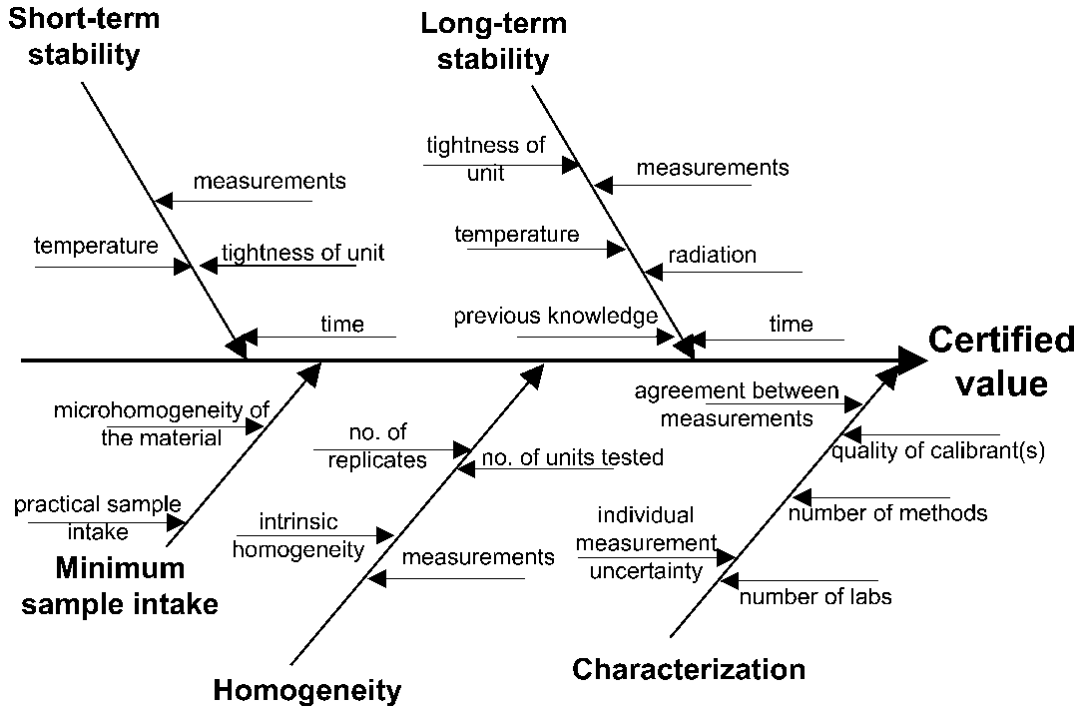
$$u_{lts} = s(b_1) \cdot t_{cert}$$

in case of a known significant trend

- provide a time-dependent certified value or
- increase prediction uncertainty by $S_{degradation} = \frac{b_1 \cdot t_{cert}}{2\sqrt{3}}$ (rectangular distribution)



Uncertainties in certified values



$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{lts}^2}$$

Emons, Hendrik, Held, Andrea and Ulberth, Franz.

"Reference materials as crucial tools for quality assurance and control in food analysis" *Pure and Applied Chemistry*,

vol. 78, no. 1, 2006, pp. 135-143.

<https://doi.org/10.1351/pac200678010135>

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien – Bsp. zur Wasserbeschaffenheit (DIN ISO 11352)

Bestimmung von Orthophosphat in Meerwasserproben

Tabelle B.1 — Ergebnisse der Analysen der Qualitätskontrollprobe

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PO ₄ ³⁻ -P, µmol/l	2,16	2,40	2,31	2,33	2,36	2,27	2,37	2,27	2,27	2,10	2,26	2,58	2,23	2,47	2,37
Nummer	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
PO ₄ ³⁻ -P, µmol/l	2,39	2,30	2,26	2,42	2,67	2,36	2,37	2,36	2,30	2,50	2,17	2,43	2,35	2,16	2,30

Aus diesen Qualitätskontrolldaten werden die folgenden Werte berechnet:

Mittelwert: $\bar{c} = 2,336 \text{ µmol/l}$

Standardabweichung: $s_{R_w} = 0,122 \text{ µmol/l}$

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien – Bsp. zur Wasserbeschaffenheit (DIN ISO 11352)

Berechnung der mit dem Verfahrens- und Labor-Bias zusammenhängenden Messunsicherheitskomponente

Da nur ein Referenzmaterial verfügbar ist, müssen drei Komponenten für die mit dem Verfahrens- und Labor-Bias zusammenhängende Messunsicherheitskomponente, u_b , berücksichtigt werden:

- die Differenz zwischen dem mittleren Messwert und dem anerkannten Referenzwert, Bias,
- die Standardabweichung der Messwerte des Referenzmaterials, s_b , und
- die Unsicherheit des Referenzwerts $u_{C_{ref}}$

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien – Bsp. zur Wasserbeschaffenheit (DIN ISO 11352)

Unsicherheit des Referenzwerts $u_{C_{ref}}$

Das dem Referenzmaterial beigefügte Zertifikat enthält die folgenden Informationen:

- Zertifizierter Wert, C_{ref} , und Konfidenzintervall für Orthophosphat-P: $(2,43 \pm 0,41) \mu\text{mol/l}$.
- Das Konfidenzintervall ($\pm 0,41$) entspricht drei Standardabweichungen, abgeleitet aus dem Ringversuch zur Festsetzung des zertifizierten Referenzwerts.

Daraus folgt die Unsicherheit des Referenzwerts, $u_{C_{ref}}$:

$$u_{C_{ref}} = \frac{0,41}{3} \mu\text{mol/l} = 0,137 \mu\text{mol/l}$$

Die relative Unsicherheit des Referenzwerts, $u_{C_{ref},rel}$, ist gegeben durch:

$$u_{C_{ref},rel} = \frac{u_{C_{ref}}}{C_{ref}} = \frac{0,137}{2,43} = 0,056$$

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien – Bsp. zur Wasserbeschaffenheit (DIN ISO 11352)

Bias

Der Bias, b , wird berechnet aus dem Mittelwert der Messwerte der Kontrollprobe \bar{c}

$$b = \bar{c} - C_{\text{ref}} = 2,336 - 2,43 = -0,094$$

Der relative Bias, b_{rel} , ist dann:

$$b_{\text{rel}} = \frac{\bar{c} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} = \frac{2,336 - 2,43}{2,43} = -0,0387$$

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien – Bsp. zur Wasserbeschaffenheit (DIN ISO 11352)

Variationskoeffizient der Messwerte

Tabelle B.1 — Ergebnisse der Analysen der Qualitätskontrollprobe

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PO ₄ ³⁻ -P, µmol/l	2,16	2,40	2,31	2,33	2,36	2,27	2,37	2,27	2,27	2,10	2,26	2,58	2,23	2,47	2,37
Nummer	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
PO ₄ ³⁻ -P, µmol/l	2,39	2,30	2,26	2,42	2,67	2,36	2,37	2,36	2,30	2,50	2,17	2,43	2,35	2,16	2,30

Mittelwert: $\bar{c} = 2,336 \text{ µmol/l}$

Standardabweichung: $s_{R_w} = 0,122 \text{ µmol/l}$

Daraus kann die relative Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors, $u_{R_w,rel}$, berechnet werden:

$$u_{R_w,rel} = \frac{s_{R_w}}{\bar{c}} = \frac{0,122}{2,336} = 0,052 \quad 1 = 5,21 \%$$

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien – Bsp. zur Wasserbeschaffenheit (DIN ISO 11352)

Mit diesen Daten wird die mit dem Verfahrens- und Labor-Bias zusammenhängende Messunsicherheitskomponente, $u_{b,rel}$, berechnet:

$$u_{b,rel} = \sqrt{b_{rel}^2 + \left(\frac{C_{V,b}}{\sqrt{n_M}}\right)^2} + u_{C_{ref},rel} = \sqrt{(-0,0387)^2 + \left(\frac{0,0521}{\sqrt{30}}\right)^2} + 0,0562 = 0,0689 = 6,89 \%$$

23.05.2023

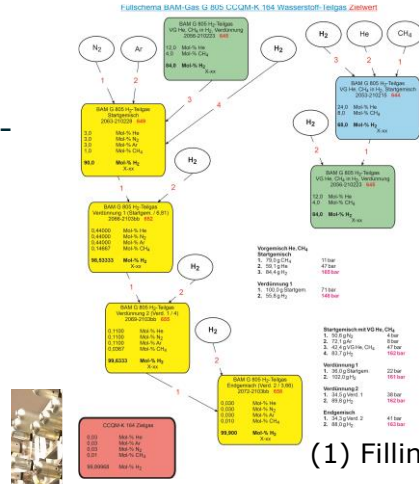
MESSUNSICHERHEIT ALS ENTSCHEIDUNGSKRITERIUM

Anwendungsbeispiel Gasanalytik:
Akzeptanz von Messergebnissen bei der
Referenzmaterialherstellung nach ISO 17034

Primary Reference Gas Mixtures Preparation

Preparation

- Filling Scheme (Use of pre-mixtures)
- Pre-treatment of cylinders
- Gas dosing station
- Mechanical Balance 25 kg ± 6 mg
- High Accuracy
- Metrological Traceability



(2) Gas cylinder pre-treatment



(3) Weighing of liquid species



(4) Dosing of liquid species

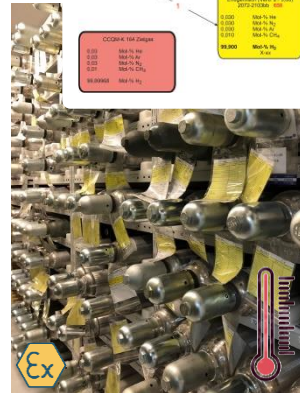
Gas	Density (kg/m ³)
H ₂	0.0887
CH ₄	0.7057
N ₂	1.2323



(5) Filling of gaseous species



(6) High-precision weighing



(7) T controlled storage

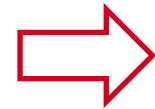
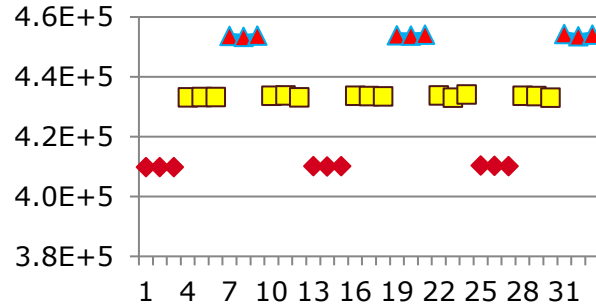
- Natural Gases
- Automotive Exhaust Gases
- Uncertainties $U (k = 2) \sim 0.02-0.8 \%$

Dissemination of National Reference Gas Mixtures

Energy- and Automotive Exhaust Gases



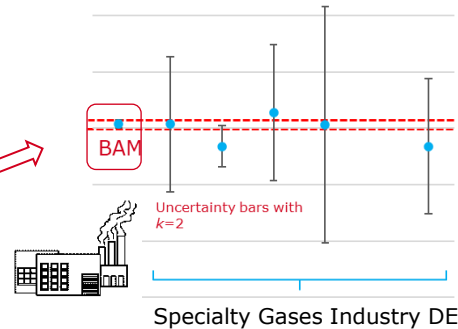
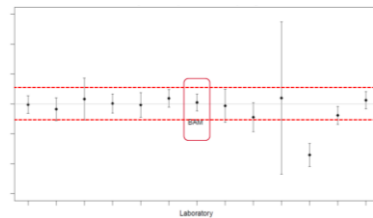
High precision comparison by bracketing



Example:

- H₂-enriched natural gas
- Interlaboratory comp. CCQM-K118
- Piloting by BAM and VSL (NL), completed 2022
- Passing on to speciality gas industry through national interlaboratory test

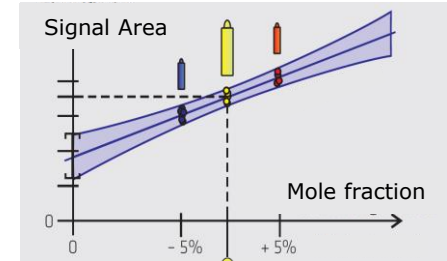
int. comparison: Metre Convention



Einklammerung

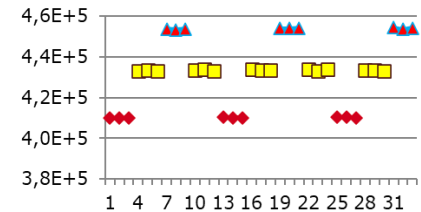
Vorüberlegung

Das Ziel der Messungen ist es, durch Vergleich mit Primärnormalen, den Zielwert mit einer möglichst kleinen Unsicherheit zu reproduzieren. Die in der Gasanalytik bevorzugte Methode ist das sog. Bracketing (Einklammerung), d. h. mittels zweier Gase mit geringfügig (normalerweise + 5 % und - 5 %) unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei Linearität des Signals vorausgesetzt wird.



Validierung der Kalibriergase

Im speziellen Fall des Bracketing werden für eine Validierung drei voneinander unabhängig hergestellte Kalibriergase mit der nominellen Zusammensetzung - 5 %, „0“ (= anvisierte Zusammensetzung) und + 5 % eingesetzt. Für jede Komponente wird die **Differenz der aus der Messung beobachteten und der gravimetrischen Zusammensetzung der Flasche mit der Zusammensetzung „0“ ins Verhältnis zur Unsicherheit der Differenz gesetzt** (DoE = Degree of Equivalence). Ist das Verhältnis kleiner als 2, gelten die drei Flaschen bzgl. der Komponente als validiert.



Validierung der Kalibriergase

Validierung jeder einzelnen Messung

Jede Messung wird mit der Auswertemaske wie in BAM-1.4-GAS-StAA-061 „Auswertemaske für GC-Messungen (Bracketing- und Direct-Match Verfahren)“ beschrieben ausgewertet.

Gemäß der dort in Abschnitt 9.27 und 9.28 beschriebenen Vorgehensweise werden die **Verhältnismerte** gebildet.

Finden sich hier **innerhalb der Unsicherheit identische Werte**, bedeutete das, dass beide Kalibriergase kompatible Ergebnisse liefern, d. h. dass sowohl die **Linearität gegeben ist, als auch die Klammern kompatibel sind**.

Document header: Datum 16. Mai 2019, Auswertemaske für GC-Messungen (Bracketing- und Direct-Match-Verfahren), BAM-1.4-GAS-StAA-061, BAM Logo.

BAM-1.4-GAS-StAA-061
Auswertemaske für GC-Messungen (Bracketing- und Direct-Match-Verfahren)

1 Zweck
Bei den typischen GC-Messungen (Dampfdruckauswerteln) fallen viele Messdaten an, die ausgewertet werden müssen. Dafür gibt es eine EXCEL-Auswertemaske, deren Funktion und Anwendung hier beschrieben werden.

2 Grundprinzip
Die Auswertung ist in einer EXCEL-Vorlage automatisiert. In erster Linie ist sie für GC-Messungen gedacht. Im Prinzip können die Rohdaten von jedem Messgerät stammen, sofern die Datenstruktur mit der für eine Zertifizierungsanalyse identisch ist. Dazu werden die entsprechenden formalen Rohdaten vom Gerät (z. B. Mausum-Prozess-GC, Labor-GCS, Mikro-GCS) in entsprechende Tabellenblätter hineinkopiert. Neben den Daten der Kalibriergase (Zusammensetzung und Unsicherheit, in der Einheit Molprozent) werden Kunden- und Daten zum Bearbeiter sowie Vorinformationen (Erfassungsart/Datum oder vorherige Prüfungen) eingegeben. Weitere Informationen können in den dafür freigegebenen Feldern eingegeben werden.

Die Maske wertet diese Daten bei der Verwendung von **zwei Kalibriergasen** nach der **Bracketing bzw. Verhältnismerte-Methode** für eine zu prüfende Flasche aus und bei der Verwendung von **nur einem Kalibriergas** nach der **Direct-Match-Methode** für zwei zu prüfende Flaschen aus.

Die Auswertemaske ist für bis zu maximal vier Messreihen (Degradaten) vorgesehen, die jeweils einzeln ausgewertet werden. Die 17 auswertbaren Komponenten entsprechen der Komponentenzahl des Gases G.450, sofern andere Komponenten ausgewertet werden, ist die Maske entsprechend anzupassen. Als Endergebnis wird die Zusammensetzung der zu prüfenden Lase **nebst Unsicherheit** (in Molprozent) berechnet. Zwischenergebnissen, Kontrollfelder und grafische Darstellungen sind als Diagnostikum implementiert. Die richtige Funktionsweise der Auswertemaske wurde mit validierten Datensätzen diverser Kalibriergase (Prüfnormalen) überprüft, und auch mit der vorherigen Auswertemaske verglichen, die Unsicherheitsberechnung wurde mit GUM-Workbench gegegenprüft.

3 Mitgehende Unterlagen

- JCGM 100:2008 (Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM 1995 with minor corrections).
- EXCEL-Auswertemaske: Masd_V(GC)D(9)S(SER)M(4)B(MS)Prüfung-Analyse-Zulassung(Vorlagen_Masum_Auswertemaske_MK3)0-Maske-Auswertung.xlsx.
- StAA BAM-1.4-RL-Q04 Allgemeine Richtlinien zur Berechnung von Messunsicherheiten.
- Anlage 1 Validierung

Signature block: Dr. H. Klopffer (Verfasser, 16. MAI 2019, BAM 1.4), Dr. Dirk Tuma (Inhaltliche Freigabe, 16. MAI 2019, BAM 1.4), Dr. M. Hönig (Freigabe, 16. MAI 2019, BAM 1.4).

Document header: Datum 16. Mai 2019, Auswertemaske für GC-Messungen (Bracketing- und Direct-Match-Verfahren), BAM-1.4-GAS-StAA-061, BAM Logo.

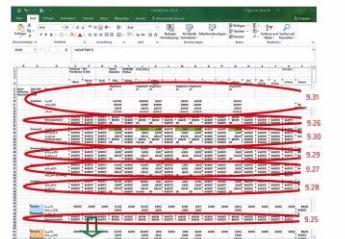


Abbildung 16: Screenshot der Auswertemaske (Filter „Ausw_Max 1“, Teil 10/10 (5. Abschnitt 9)).

9.25 Die beiden Marker, welche zeigen, ob die Streuung innerhalb und zwischen den Dreier-Datensätzen für ein Klammernpaar hinreichend klein sind, werden aus 3.8 direkt übernommen. Das gilt auch (hier nicht dargestellt) für die Zeilen 54 und 55 bezogen auf das andere Klammernpaar, wo die entsprechenden Marker aus 9.16 übernommen werden.

9.26 Die beiden Marker, welche zeigen, ob die Streuung innerhalb und zwischen den Dreier-Datensätzen für das Probengas hinreichend klein sind, werden aus 3.8 ein weiteres Mal direkt übernommen. Ein zusätzlicher Marker zeigt an, ob die Streuung der Kalibriergasdaten (aus Zeile 20) negativ ist. Ist das der Fall, so bedeutet das, dass die höhere Konzentration ein geringeres Signal gibt, was zunächst ungewöhnlich erscheint. Dieser Fall kann aber auftreten, wenn die beiden Kalibrierpunkte sehr eng beieinanderliegen und praktisch ununterscheidbar werden, was im Widerspruch zur Erprobung steht. Liegt die Zusammensetzung der Probe auch sehr ähnlich, nähert man sich dem Direct-Match-Fall, hier ist eine Extrapolation möglich.

9.27 Hier werden Verhältnismerte 1 **nebst Unsicherheit** aus 9.15 sowie der Marker zur Katalogunsicherheit aus 9.16 übernommen.

9.28 Hier werden Verhältnismerte 3 **nebst Unsicherheit** analog zu 9.15 sowie der Marker zur Katalogunsicherheit analog zu 9.16 übernommen.

9.29 Hier werden Gesamtverhältnismerte **nebst Unsicherheit** aus 9.15 sowie der Marker zur Katalogunsicherheit aus 9.18 übernommen.

9.30 Hier sind der Karvenwert **nebst Unsicherheit** aus 9.9 sowie die Marker für die Extrapolation aus 9.19 und der zur Katalogunsicherheit aus 9.12 übernommen.

Validierung eines Satzes Kalibriergase



EU-Projekt MefHySto 2021

Bemerkungen:		Val G455 (G432 + 10% H2) EMPIR																	
normiert		Helium	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenmonoxid	Methan	Kohlendioxid	Ethylen	Ethan	Propan	Propylen	iso-Butan	n-Butan	neo-Pentan	iso-Pentan	n-Pentan	n-Hexan	
Kunde	EMPIR	$x_{\text{Zert}} / \%$	9,982319		0,854989		76,513296	1,304421		8,110379	2,694308		0,180065	0,180200	0,045051	0,044919	0,045032	0,045023	
Flaschen Nr.	6079-210111	$u(x_{\text{Zert}}) / \%$	0,004382		0,000425		0,006986	0,002767		0,004749	0,000847		0,000085	0,000089	0,000053	0,000055	0,000103	0,000069	
Barcode		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Zert}})$	4,4E-04		5,0E-04		9,1E-05	2,1E-03		5,9E-04	3,1E-04		4,7E-04	5,0E-04	1,2E-03	1,2E-03	2,3E-03	1,5E-03	
Hersteller	BAM	$U_{\text{rel}}(x_{\text{Zert}})$	8,8E-04		9,9E-04		1,8E-04	4,2E-03		1,2E-03	6,3E-04		9,4E-04	9,9E-04	2,4E-03	2,5E-03	4,6E-03	3,1E-03	
$u(\text{Zert})$ vs $u(\text{Katalog})$			OK		OK		OK	OK		OK	OK		OK	OK	OK	OK	OK	OK	
6079-210111	$\Delta(x_{\text{Zert}} - x_{\text{Hersteller}}) / \%$		-0,004127		-0,000066		0,002909	0,000008		-0,000062	0,001173		0,000040	0,000043	0,000029	0,000005	0,000039	0,000028	
	$u(\Delta) / \%$		0,004585		0,000433		0,007152	0,002768		0,004763	0,000885		0,000090	0,000103	0,000055	0,000056	0,000103	0,000069	
	$u(x_{\text{Katalog}}) / \%$		0,025000		0,002138		0,019125	0,003915		0,012150	0,004050		0,000450	0,000450	0,000113	0,000113	0,000113	0,000113	
	$k = 2 \Delta u(\Delta) < k$		OK		OK		OK	OK		OK	OK		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	$u(\Delta) / u(x_{\text{Katalog}})$		0,2		0,2		0,4	0,7		0,4	0,2		0,2	0,2	0,5	0,5	0,9	0,6	
$\Delta < u(\Delta) < u(x_{\text{Katalog}}) ?$	Befund		OK		OK		OK	OK		OK	OK		OK	OK	OK	OK	OK	OK	
Stream 1	2024-210111	$x_{\text{Zert}} / \%$	9,517042		0,813727		77,659052	1,241788		7,691089	2,563831		0,171424	0,170990	0,042797	0,042662	0,042807	0,042773	
		$u(x_{\text{Zert}}) / \%$	0,001428		0,000085		0,001941	0,000093		0,000500	0,000333		0,000033	0,000052	0,000013	0,000009	0,000009	0,000007	
		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Zert}})$	1,5E-04		1,1E-04		2,5E-05	7,5E-05		6,5E-05	1,3E-04		2,0E-04	3,1E-04	3,1E-04	2,1E-04	2,1E-04	1,6E-04	
		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Zert}})$	3,0E-04		2,1E-04		5,0E-05	1,5E-04		1,3E-04	2,6E-04		3,9E-04	6,1E-04	6,2E-04	4,1E-04	4,1E-04	3,2E-04	
Stream 3	2029-210111	$x_{\text{Zert}} / \%$	10,510379		0,898284		75,298722	1,368238		8,522109	2,835368		0,189009	0,188811	0,047290	0,047154	0,047261	0,047355	
		$u(x_{\text{Zert}}) / \%$	0,001577		0,000090		0,001882	0,000096		0,000511	0,000340		0,000032	0,000054	0,000015	0,000010	0,000010	0,000010	
		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Zert}})$	1,5E-04		1,0E-04		2,5E-05	7,0E-05		6,0E-05	1,2E-04		1,7E-04	2,9E-04	3,1E-04	2,1E-04	2,1E-04	7,0E-05	
		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Zert}})$	3,0E-04		2,0E-04		5,0E-05	1,4E-04		1,2E-04	2,4E-04		3,4E-04	5,7E-04	6,2E-04	4,1E-04	4,1E-04	1,4E-04	
Hersteller-Zert	6079-210111	$x_{\text{Hersteller}} / \%$	9,986446		0,855055		76,510387	1,304413		8,110441	2,693135		0,180025	0,180157	0,045022	0,044914	0,044993	0,044995	
		$u(x_{\text{Hersteller}}) / \%$	0,001348		0,000081		0,001530	0,000078		0,000365	0,000256		0,000030	0,000051	0,000014	0,000009	0,000009	0,000007	
		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Hersteller}})$	1,4E-04		9,5E-05		2,0E-05	6,0E-05		4,5E-05	9,5E-05		1,7E-04	2,9E-04	3,1E-04	2,1E-04	2,1E-04	1,6E-04	
		$U_{\text{rel}}(x_{\text{Hersteller}})$	2,7E-04		1,9E-04		4,0E-05	1,2E-04		9,0E-05	1,9E-04		3,3E-04	5,7E-04	6,2E-04	4,1E-04	4,1E-04	3,2E-04	