

Diese Norm wurde in das VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5 aufgenommen

ICS 13.040.40

Vornorm

**Emissionen aus stationären Quellen –
Laborinterne Validierung von Alternativverfahren durch Vergleich mit
einem Referenzverfahren;
Deutsche Fassung CEN/TS 14793:2005**

Stationary source emission –
Intralaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference
method;
German version CEN/TS 14793:2005

Emissions de sources fixes –
Méthode de validation intralaboratoire d' une méthode alternative comparée à une
méthode de référence;
Version allemande CEN/TS 14793:2005

Gesamtumfang 32 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Die Europäische Technische Spezifikation CEN/TS 14793 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 16 „Referenzmessverfahren für NO_x-, SO_x-, O₂-, CO- und Wasserdampfemissionen“ (Sekretariat und Obmannschaft: Frankreich) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) erarbeitet.

Eine Vornorm ist das Ergebnis einer Normungsarbeit, das wegen bestimmter Vorbehalte zum Inhalt oder wegen des gegenüber einer Norm abweichenden Aufstellungsverfahrens vom DIN noch nicht als Norm herausgegeben wird.

Zur vorliegenden Vornorm wurde ein Entwurf veröffentlicht.

Die vorliegende, nicht verbindliche Technische Spezifikation gibt vor, ein Verfahren zur Überprüfung der Gleichwertigkeit und damit zur Validierung eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren zu beschreiben. Weiterhin gibt diese Technische Spezifikation vor, dass das Labor, das die gesamte Validierung durchgeführt hat, das Alternativverfahren als Standardreferenzverfahren in dem Anwendungsbereich verwenden darf, für den die Äquivalenz nachgewiesen wurde, wenn das Alternativverfahren die Anforderungen des hier beschriebenen Validierverfahrens erfüllt. Dazu ist Folgendes festzustellen.

Der Einsatz von Standardreferenzverfahren (SRM) zur Messung von Emissionen wird in der europäischen und nationalen Gesetzgebung (z. B. EU-Richtlinien, Verordnungen zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, TA Luft) sowohl zur diskontinuierlichen Ermittlung von Emissionen als auch zur Kalibrierung von automatischen Messeinrichtungen gefordert. Diese Standardreferenzmessverfahren (SRM) sind in Deutschland in DIN-Normen und VDI-Richtlinien festgelegt und liefern definitionsgemäß ein statistisch unabhängiges Messergebnis der untersuchten Messgröße. Die Verwendung anderer Messverfahren, beispielsweise Alternativverfahren im Sinne dieser Technischen Spezifikation, ist im gesetzlich geregelten Bereich nicht gestattet. Solche Alternativverfahren können auch dann nicht zu Standardreferenzverfahren (SRM) erklärt werden, wenn sie eine laborinterne Überprüfung nach den Anforderungen dieser Technischen Spezifikation bestehen.

Für Messaufgaben außerhalb des gesetzlich geregelten Bereiches können jedoch auch andere Messverfahren (z. B. Hausverfahren) verwendet werden, soweit die Vertragspartner dies vereinbaren. Es kann sinnvoll sein, die Leistungsfähigkeit des verwendeten Messverfahrens (Alternativverfahren) durch einen Vergleich mit dem Standardreferenzverfahren (SRM) zu überprüfen, soweit ein entsprechendes Verfahren existiert. Die Anwendung von Alternativverfahren im Sinne dieser Technischen Spezifikation bleibt jedoch beschränkt auf die Ermittlung von Emissionen, wo zwar die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten ist, jedoch nicht die Unabhängigkeit des Messverfahrens von einem anderen zu beurteilenden Messverfahren (z. B. bei der Kalibrierung oder Funktionsprüfung nach DIN EN 14181). Eine Anwendung solcher Alternativverfahren bei Kalibrierungen nach DIN EN 14181 würde die dort beschriebenen statistischen Bewertungsverfahren nicht anwendbar machen.

Zur Charakterisierung (Validierung) eines Messverfahrens sind alle relevanten Verfahrenskenngrößen zu bestimmen, die sich in Abhängigkeit vom Anwendungsbereich auf das Messergebnis auswirken. Gemäß Definition in dieser Technischen Spezifikation wird das Alternativverfahren jedoch nicht vollständig validiert, sondern es wird lediglich durch Vergleich der in einem bestimmten Anwendungsbereich ermittelten Messergebnisse mit Ergebnissen eines Referenzverfahrens die Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse bestätigt. Die Angabe einer Gesamtunsicherheit zur Charakterisierung des Alternativverfahrens ist keinesfalls ausreichend. Angaben wie Nachweisgrenzen, Wiederfindungsraten, Linearität und Querempfindlichkeiten sind zur Charakterisierung des Messverfahrens unabdingbar, um den möglichen Anwendungsbereich festlegen zu können. Die Überprüfung der Gleichwertigkeit der Messergebnisse des Alternativverfahrens stellt somit keine Validierung dieses Verfahrens dar.

Es ist zu beachten, dass in der vorliegende Technische Spezifikation bei der Verwendung von kontinuierlichen Messverfahren als Alternativverfahren der Aspekt der Kalibrierung nicht behandelt wird. Insofern ist es fraglich, ob die mit solchen Verfahren erzielten Messergebnisse ohne Kalibrierung überhaupt verwendet werden können.

Der Umfang der Untersuchungen, die in der vorliegenden Technischen Spezifikation zum Nachweis der Gleichwertigkeit beschrieben werden, ist möglicherweise für den im Anhang beschriebenen Vergleich ausreichend, bei dem lediglich das Analysenverfahren unterschiedlich ist, nicht jedoch die grundsätzliche Probenahme, die maßgeblich für die Repräsentativität der Ergebnisse verantwortlich ist. Bei kontinuierlichen Messverfahren als Vergleich zu manuellen Verfahren ist der beschriebene Untersuchungsumfang in jedem Fall unzureichend.

Für die in diesem Dokument zitierte Internationale Norm wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2:2002, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

**Emissionen aus stationären Quellen
Laborinterne Validierung von Alternativverfahren durch
Vergleich mit einem Referenzverfahren**

Stationary source emission —
Intralaboratory validation procedure for an alternative
method compared to a reference method

Emissions de sources fixes —
Méthode de validation intralaboratoire d'une méthode
alternative comparée à une méthode de référence

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 1. März 2004 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
3.1 Allgemeines Vokabular.....	5
3.2 Symbole	8
4 Inhalt der Validierung	9
4.1 Allgemeines	9
4.2 Beschreibung des Alternativverfahrens	10
4.3 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen	10
4.3.1 Allgemeines	10
4.3.2 Manuelles Verfahren	11
4.3.3 Automatische Verfahren.....	11
4.4 Berechnung der Gesamtunsicherheit.....	12
4.5 Validierung im Feld	12
4.5.1 Umfang der Validierung im Feld	12
4.5.2 Ermittlung der Wiederholpräzision und der nichtsystematischen Abweichungen von dem Referenzverfahren.....	13
5 Zusammenfassung der durchgeführten Experimente	16
Anhang A (informativ) Beispiel für die Messung der Wiederholpräzision und der Richtigkeit des Thorin-Verfahrens durch Vergleich mit der Ionenchromatographie bei der SO ₂ -Messung im Abgaskanal.....	18
Anhang B (informativ) Statistische Tabellen	26
B.1 Verteilung der Student-Wahrscheinlichkeitsfunktion	26
B.2 Kritische Werte des Grubbs-Tests	27
Literaturhinweise.....	28

Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 14793:2005) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation anzukündigen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Die Anhänge A und B sind informativ.

Einleitung

In der Fachliteratur wurde viel über die Validierung von Verfahren durch gemeinsame Untersuchungen veröffentlicht. Die Arbeitsgruppen des CEN/TC 264 bemühen sich, diesen Verfahrensvalidierungen zu folgen, wenn eine neue Norm erarbeitet wird. In diesem Fall ist die gemeinschaftliche Untersuchung wahrscheinlich die bevorzugte Vorgehensweise zur Durchführung der Validierung. Jedoch ist dies nicht immer eine geeignete Vorgehensweise für akkreditierte Labors. Die Anwendung, für die das Verfahren benötigt wird, kann so einzigartig sein, dass kein anderes Labor an einer Zusammenarbeit interessiert wäre. Jene Labors, die Interesse zeigen, können Konkurrenten sein.

Die vorliegende Technische Spezifikation liefert ein mögliches Verfahren zur Überprüfung der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren.

1 Anwendungsbereich

Der Zweck dieser Technischen Spezifikation ist die Festlegung eines Validierverfahrens zum Nachweis, ob ein Alternativverfahren (AM) an Stelle des Standardreferenzverfahrens (SRM) angewendet werden kann, die beide zur Bestimmung derselben Messgröße eingesetzt werden. Dieses Dokument richtet sich an Laboratorien, die mit der Messung von Luftverunreinigungen befasst sind (daher werden Beispiele aus diesem Bereich in den Anhängen dargestellt)

Diese Technische Spezifikation enthält insbesondere statistische Methoden und verschiedene Kriterien zur Bewertung des Alternativverfahrens. Das entbindet aber nicht die für diese Validierung verantwortliche Person von der Aufgabe, die Auswertung der verschiedenen Kriterien technisch und analytisch zu beurteilen.

Das Validierverfahren beinhaltet drei Schritte:

- Beschreibung des Alternativverfahrens und Festlegung des Äquivalenzbereichs (Spanne und Art der Gaszusammensetzung);
- Bestimmung der Verfahrenskenngrößen des Alternativverfahrens und gegebenenfalls Berechnung der Gesamtunsicherheit sowie Überprüfung der Einhaltung der für das Standardreferenzverfahren maximal zulässigen Gesamtunsicherheit;
- Überprüfung der Wiederholpräzision und des Fehlens systematischer Abweichungen des Alternativverfahrens im Feldeinsatz durch Vergleich mit dem Standardreferenzverfahren für eine dem festgelegten Äquivalenzbereich entsprechende Abgasmatrix.

ANMERKUNG Einige Teile des zweiten Schritts der Validierung des Alternativverfahrens sollten von einem anerkannten Prüflaboratorium durchgeführt werden.

Wenn das Alternativverfahren die Anforderungen des Validierverfahrens erfüllt, darf das Labor, das die gesamte Validierung durchgeführt hat, das Alternativverfahren als Standardreferenzverfahren in dem Anwendungsbereich verwenden, für den die Äquivalenz nachgewiesen wurde.

Wenn jedoch an der Validierung mindestens vier verschiedene akkreditierte Laboratorien beteiligt sind, die gleichzeitig Vergleichsmessungen im Feldeinsatz durchführen, und wenn das Alternativverfahren alle Prüfungen erfolgreich besteht, kann dieses Verfahren CEN vorgeschlagen werden, das dann beschließen kann, dieses Alternativverfahren als neues Referenzverfahren (ARM) zu betrachten.

Die Anwendung dieses Validierverfahrens setzt voraus, dass ein Referenzverfahren von der Behörde oder vertraglich festgelegt und validiert wurde.

Diese Technische Spezifikation befasst sich nur mit linearen quantitativen Methoden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Normen sind für die Anwendung dieses Dokumentes erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokumentes (einschließlich aller Änderungen).

ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*.

EN ISO 14956:2002, *Luftbeschaffenheit – Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*.

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*.

3 Begriffe

Für den Zweck dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Allgemeines Vokabular

3.1.1

anerkannter Referenzwert (siehe ENV 13005)

Wert, der als anerkannter Referenzwert (oder als vereinbarter richtiger Wert) der Probe dient und der als arithmetischer Mittelwert der Messwerte, die durch wiederholte Anwendung des Standardreferenzverfahrens ermittelt wurden, angegeben wird (siehe 3.1.19)

3.1.2

Alternativverfahren (AM)

Messverfahren (3.1.15), das den in dieser Technischen Spezifikation aufgestellten Kriterien in Bezug auf das Referenzverfahren (SRM) entspricht

ANMERKUNG: Ein alternatives Analysenverfahren kann aus der Vereinfachung des Referenzverfahrens bestehen.

3.1.3

automatische Messeinrichtung (AMS)

Messeinrichtung für eine oder mehrere Luftbeschaffenheitsmerkmale, die als Ausgangssignal die Messergebnisse liefert, die in den physikalischen Einheiten dieser Luftbeschaffenheitsmerkmale angegeben werden

3.1.4

Kalibrierung

Tätigkeiten zur Ermittlung, unter festgelegten Bedingungen, der systematischen Unterschiede, die zwischen den von der Messeinrichtung angezeigten Werten und den entsprechenden Werten einer Referenz bestehen können, wobei die Referenz durch Referenzmaterialien mit ihren anerkannten Werten repräsentiert wird (abgeleitet aus VIM 6.11 und ISO 11095:1996, Abschnitt 4)

ANMERKUNG 1 Das Ergebnis einer Kalibrierung erlaubt sowohl die Zuordnung der Werte der Messgröße zu Messanzeigen als auch die Bestimmung von Korrekturen für die Messanzeigen.

ANMERKUNG 2 Durch Kalibrierungen können auch andere metrologische Eigenschaften bestimmt werden, z. B. die Wirkung von Einflussgrößen.

3.1.5

Anwendungsbereich des Messverfahrens

Verknüpfung der verschiedenen Arten der Matrix (3.1.12) mit dem Konzentrationsbereich (3.1.14) der zu messenden Substanzen, auf die das Messverfahren (3.1.15) angewendet wird

ANMERKUNG Der Anwendungsbereich des Messverfahrens weist nicht nur auf die Bedingungen für zufrieden stellende Leistung für jeden Faktor hin, sondern kann auch Warnungen bezüglich bekannter Störungen durch andere Komponenten oder die Nichtanwendbarkeit bestimmter Matrizen bei bestimmten Bedingungen enthalten.

WARNUNG 1 Der Anwendungsbereich eines Alternativverfahrens kann den Anwendungsbereich des Referenzverfahrens teilweise oder ganz überdecken. Wenn er aber den Anwendungsbereich mehrerer Referenzverfahren abdeckt (Horizontalmethode), sollen mehrere Bewertungen jedes Referenzverfahrens durchgeführt werden (z. B. Mehrkomponentenmesseinrichtungen wie FTIR).

WARNUNG 2 Die Definition des Anwendungsbereichs hängt ganz von dem Laboratorium ab, das für die Validierung verantwortlich ist, und von dem Wissen, das während der Entwicklung des Verfahrens erworben wurde. Es ist manchmal günstig, den Anwendungsbereich in kleinere Bereiche aufzuteilen, statt zu versuchen, das Verfahren über einen weiten Bereich zu validieren. In diesem Fall soll für jeden Anwendungsbereich eine Dokumentation der Validierung angelegt werden.

3.1.6**Wiederholbedingungen im Feldeinsatz**

Bedingungen, unter denen unabhängige Messergebnisse von einem Laboratorium erhalten werden, das das selbe Verfahren mit zwei Messeinrichtungen verwendet, wobei die Messeinrichtungen die Konzentrationen der zu messenden Substanzen nach einer schriftlich festgelegten Vorgehensweise gleichzeitig messen

[ISO 5725-1:1994]

3.1.7**Vergleichbedingungen im Feldeinsatz**

Bedingungen, unter denen unabhängige Messergebnisse von mindestens zwei Laboratorien erhalten werden, die dasselbe Verfahren mit zwei Messeinrichtungen verwenden, wobei die Messeinrichtungen die Konzentrationen der zu messenden Substanzen nach einer schriftlich festgelegten Vorgehensweise gleichzeitig messen

[ISO 5725-1:1994]

3.1.8**Lack-of-fit**

systematische Abweichung innerhalb des Anwendungsbereichs zwischen dem nach Anwendung der linearen Modellgleichung auf das beobachtete Messsignal erhaltenen Messwert und dem entsprechenden anerkannten Wert des Referenzmaterials

ANMERKUNG 1 Lack-of-fit kann eine Funktion des Messergebnisses sein.

ANMERKUNG 2 Weil Bias als zu speziell und zu schwierig experimentell zu bestimmen angesehen wird, wurde für diese Technische Spezifikation der Begriff Lack-of-fit gewählt.

3.1.9**Nachweisgrenze (L_D)**

kleinste Konzentration der Messgröße (3.1.14), die unter den für das Verfahren beschriebenen Bedingungen nachgewiesen, aber nicht quantitativ bestimmt werden kann

3.1.10**Bestimmungsgrenze (L_Q)**

kleinste Konzentration der Messgröße (3.1.14), die unter den für das Verfahren beschriebenen Bedingungen quantitativ bestimmt werden kann

3.1.11**Linearität**

Vermögen eines Messverfahrens (3.1.15), innerhalb gewisser Grenzen ein Messsignal oder Ergebnis zu liefern, das der Messgröße (3.1.14) proportional ist, die in der Probe zu bestimmen ist

ANMERKUNG 1 Die Proportionalität wird durch eine a priori definierte mathematische Gleichung ausgedrückt.

ANMERKUNG 2 Die Linearitätsgrenzen sind die Grenzen der Konzentrationen im Experiment, zwischen denen ein lineares Kalibriermodell mit einem bekannten Vertrauensniveau angewendet werden kann.

3.1.12**Matrix**

alle Bestandteile einer Probe außer der Messgröße (3.1.14), welche die Messungen beeinflussen können

3.1.13**maximal erlaubte Fehler**

für ein betrachtetes Messgerät durch Spezifikationen, Vorschriften usw. zugelassene Extremwerte für einen Fehler (VIM:1994, 5.21)

3.1.14**Messgröße**

Gegenstand der Untersuchung mit einem Messverfahren (3.1.15)