

ICS 13.040.20

**Luftqualität –
Ansatz zur Schätzung der Messunsicherheit bei Referenzverfahren für
Außenluftmessungen;
Deutsche Fassung CR 14377:2002**

Air quality –
Approach to uncertainty estimation for ambient air reference measurement methods;
German version CR 14377:2002

Zur Erstellung einer DIN SPEC können verschiedene Verfahrensweisen herangezogen werden:
Das vorliegende Dokument wurde nach den Verfahrensregeln eines Fachberichts erstellt.

Gesamtumfang 46 Seiten

Nationales Vorwort

Das der DIN SPEC 1168 zugrunde liegende Dokument (CEN Report CR 14377:2002) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird. An der Erstellung dieses Dokuments waren deutsche Experten des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss — beteiligt.

ICS 13.040.20

Deutsche Fassung

Luftqualität – Ansatz zur Schätzung der Messunsicherheit bei Referenzverfahren für Außenluftmessungen

Air quality – Approach to uncertainty estimation for ambient
air reference measurement methods

Dieser CEN Bericht wurde vom CEN am 10. November 2001 angenommen. Er wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 erarbeitet.

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



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

Management Centre: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Einleitung.....	4
2 Auslegung der EG-Rahmenrichtlinie zur Luftqualität und ihrer Tochterrichtlinien	5
2.1 Anhänge der Tochterrichtlinien	5
2.2 Definitionen und Interpretation von Messunsicherheit, Vertrauensniveau und Vertrauensbereich in den Tochterrichtlinien zur Luftqualität.....	5
2.2.1 Allgemeines.....	5
2.2.2 Messunsicherheit.....	5
2.2.3 Vertrauensniveau.....	6
2.2.4 Zusammenhang zwischen Vertrauensbereich und Messunsicherheit	6
2.3 Leitlinien zu den Referenzverfahren.....	7
3 Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit	8
3.1 Allgemeines.....	8
3.2 Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen	8
3.3 Internationale Norm ISO 5725, Teil 1 bis Teil 6.....	9
3.4 Internationales Wörterbuch der Metrologie	10
3.5 Weitere Internationale Normen.....	10
4 Empfehlungen zur Beurteilung der Messunsicherheit bei Luftqualitäts-Messverfahren	10
4.1 Einleitung.....	10
4.1.1 Allgemeines.....	10
4.1.2 Automatische Messverfahren.....	11
4.1.3 Nichtautomatische Messverfahren	11
4.1.4 Verwendung rückverfolgbarer Kalibriernormale und zertifizierter Referenzmaterialien	13
4.1.5 Feldkalibrierungen und Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung.....	13
4.2 Einheitlicher Ansatz zur Beurteilung der Messunsicherheit in den Tochterrichtlinien zur Luftqualität.....	13
4.2.1 Allgemeines.....	13
4.2.2 Arten von Prüfverfahren	14
4.2.3 Beispiele für den Ansatz zur Schätzung der Messunsicherheit.....	18
4.2.4 Anwendbarkeit der Prüftypen.....	18
5 Anforderungen an die fortlaufende Qualitätssicherung und Qualitätslenkung von Feldmessungen nach EG-Richtlinien	19
5.1 Überblick über die Anforderungen	19
5.2 Spezifische Anforderungen der Rahmenrichtlinie	19
5.3 Arten der beteiligten Organisationen	20
5.4 Anforderung an die Rückverfolgbarkeit auf national oder international anerkannte Normale.....	20
5.5 Kompetenznachweis von Organisationen, die Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung durchführen	21
5.6 Die Funktion der Qualitätssicherung und Qualitätslenkung für kontinuierliche Feldmessungen.....	21
5.7 Verfahren zur regelmäßigen Auditierung von Laboratorien, die mit Qualitätssicherungs- und Qualitätslenkungsmaßnahmen betraut sind.....	22
5.8 Schlussfolgerungen	23
6 Konzept zur Entwicklung zukünftiger Verfahren für Außenluftmessungen.....	23
Anhang A In den EG-Tochterrichtlinien zur Luftqualität festgelegte Prinzipien der Referenzverfahren	24
Anhang B In der Tochterrichtlinie zu Benzol und Kohlenmonoxid enthaltene Datenqualitätsziele	25
Anhang C Referenzverfahren zur Umsetzung von EG-Richtlinien zur Luftqualität.....	27

Anhang D Beispiele zur Erläuterung des Ansatzes zur Schätzung der Messunsicherheit bei Verfahren für Außenluftmessungen	29
Anhang E Definitionen der verwendeten Begriffe zur Messunsicherheit	38
Anhang F Beschreibung einer Methodik für ein Leistungsprüfungsprogramm zur Unterstützung der europaweiten Harmonisierung von Messungen zur Luftqualität	40
Anhang G Mitglieder der Ad-hoc-Gruppe für einen Ansatz zur Schätzung der Messunsicherheit bei Referenzverfahren für Außenluftmessungen	42
Anhang H Danksagung	43
Literaturhinweise	44

Vorwort

Dieses Dokument (CR 14377:2002) wurde vom Technischen Komitee (CEN/TC 264 „Luftqualität“) erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist ein Arbeitsdokument.

Dieser CEN Bericht wurde von einer Ad-hoc-Gruppe des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftqualität“ in Zusammenarbeit mit dem Joint Research Centre, Ispra, Italien, der Europäischen Kommission erarbeitet.

Dieser CEN Bericht ist informativ.

1 Einleitung

Die Europäische Rahmenrichtlinie über die Beurteilung und Kontrolle der Luftqualität und ihre Tochterrichtlinien fordern von den Mitgliedstaaten der EU die Durchführung von Messungen mit festgelegten Referenzverfahren (siehe Anhang A) sowie die Berichterstattung über die Messergebnisse für bestimmte Luftverunreinigungen mit festgelegten Datenqualitätszielen. Zweck dieses CEN-Berichts ist es, jenen Arbeitsgruppen des CEN/TC 264, die Referenzverfahren für die Messung der Luftqualität nach den Anforderungen der EG-Tochtrichtlinien erarbeiten, einen Leitfaden in Bezug auf die Ermittlung der Messunsicherheit an die Hand zu geben, sowie die Anforderungen an die Maßnahmen zur Qualitätssicherung (QA) und Qualitätslenkung (QC), mit denen die Validität der Feldmessungen und die kontinuierliche Einhaltung der EG-Datenqualitätsziele sichergestellt wird, zu verdeutlichen.

Die Tochtrichtlinien legen zwar die Prinzipien der Referenzverfahren fest, es obliegt aber dem Europäischen Normungskomitee (CEN), diese für die jeweiligen Schadstoffe als Europäische Normen zu publizieren und so den Mitgliedstaaten zur Verfügung zu stellen. Teilweise sind die Referenzverfahren in den EG-Richtlinien als kontinuierliche oder semi-kontinuierliche automatische Messverfahren vorgegeben, teilweise als manuelle oder diskontinuierliche Verfahren, bestehend aus einem Probennahmegerät und einer separaten, laborgebundenen Analyseneinrichtung. Für bestimmte Aufgaben lassen die Richtlinien Verfahren für orientierende Messungen, die höhere Messunsicherheiten aufweisen dürfen, zu.

Für einige Luftschadstoffe gelten Grenzwerte für verschiedene Mittelungszeiträume (z. B. 1-Stunden-, Tages- und Jahresmittelwerte), für andere nur für Jahresmittel.

Die Europäische Rahmenrichtlinie und ihre Tochtrichtlinien legen zudem fest, dass zur Schätzung der Messunsicherheit die im ISO-Leitfaden *zur Angabe der Unsicherheit beim Messen* sowie die in der Internationalen Norm ISO 5725 beschriebenen Ansätze anzuwenden sind, wobei die beiden Ansätze als Alternativen genannt werden. Im vorliegenden Bericht wird die allgemeine Methodik beschrieben, mit der die entsprechenden CEN-Arbeitsgruppen die in diesen Dokumenten beschriebenen Ansätze in die Europäischen Normen integrieren sollten, wobei aber eine übergeordnete, auf statistischen Grundsätzen beruhende Methodik beibehalten wird.

Dieser Bericht wurde nach Beratungen mit Fachleuten einer zur Diskussion der genannten Sachverhalte gegründeten Ad-hoc-Gruppe erarbeitet. Diese Fachleute verfügen über Erfahrungen sowohl in Bezug auf die Überwachung der Luftqualität als auch auf Messunsicherheitsstatistik. Die Mitglieder dieser Gruppe sind im Anhang G genannt. Sämtliche Arbeitsgruppen des CEN/TC 264, die zurzeit mit der Normierung von Messverfahren zur Luftqualität befasst sind, waren in dieser Ad-hoc-Gruppe vertreten.

Mitgliedstaaten dürfen andere Verfahren als diese Referenzverfahren anwenden, vorausgesetzt, sie können nachweisen, dass damit gleichwertige Ergebnisse erzielt werden. Die Gleichwertigkeit von Messverfahren und deren Nachweis wird in diesem Bericht aber nicht erörtert.

2 Auslegung der EG-Rahmenrichtlinie zur Luftqualität und ihrer Tochterrichtlinien

2.1 Anhänge der Tochterrichtlinien

Die Tochterrichtlinien enthalten einen Anhang, in dem die zur Beurteilung der Luftqualität erforderlichen Datenqualitätsziele für den/die jeweiligen Schadstoff(e) festgelegt sind. Diese Anhänge legen die „Genauigkeit“ oder die „Unsicherheit“ fest, die die Messergebnisse bei der Berichterstattung durch die Mitgliedstaaten erfüllen müssen, um den Anforderungen der Richtlinien gerecht zu werden. In diesem Bericht werden die Begriffe „Genauigkeit“ und „Unsicherheit“ synonym gesehen. Deshalb werden nur die Begriffe „Unsicherheit“ oder „Messunsicherheit“, entsprechend der Definition im *ISO-Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen* (1993), im Folgenden GUM genannt, verwendet. Abschnitt 3.2 gibt einen Überblick über den GUM.

Im oben genannten Anhang der Tochterrichtlinien ist ein Absatz zu den Anforderungen an die Genauigkeit (Unsicherheit) enthalten, in dem verlangt wird, dass der *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen* (1993) oder ISO 5725 *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen* anzuwenden sind. In Anhang B ist als Beispiel der entsprechende Anhang (Entwurf) einer der Tochterrichtlinien, in dem die geforderten Unsicherheitswerte der Referenzverfahren für Benzol und Kohlenmonoxid genannt sind, angegeben.

Im vorliegenden Bericht wird davon ausgegangen, dass sich GUM und ISO 5725 nicht gegenseitig ausschließen und die Tochterrichtlinien nicht darauf abzielen, CEN oder andere auf die Anwendung eines der beiden Dokumente einzuschränken. In diesem Bericht wird vorgeschlagen, die Grundsätze des GUM zur Identifikation und Zusammenfassung der Unsicherheitsbeiträge des entsprechenden Referenzverfahrens anzuwenden und ISO 5725 (einschließlich einiger seiner sechs Teile) gegebenenfalls als Hilfsmittel bei dieser Auswertung einzusetzen (siehe Abschnitt 3). In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass der GUM eine (freiwillige) Europäische Norm ist (ENV 13005).

Die zuständigen Arbeitsgruppen des CEN/TC 264 sind davon ausgegangen, dass die Datenqualitätsziele der Tochterrichtlinien erreicht werden, wenn die mit den Referenzverfahren gewonnenen Messergebnisse die mit diesen Datenqualitätsziele verbundenen Anforderungen bezüglich der Unsicherheit erfüllen. Dieser Bericht schließt sich dieser Auffassung an.

Weitere ISO-Normen zur Statistik (siehe 3.5) können für die Ermittlung der Messunsicherheit zweckdienlich sein. Es wird davon ausgegangen, dass die Tochterrichtlinien die Anwendung dieser oder anderer Normen nicht ausschließen, solange die im GUM genannten Grundsätze eingehalten werden.

2.2 Definitionen und Interpretation von Messunsicherheit, Vertrauensniveau und Vertrauensbereich in den Tochterrichtlinien zur Luftqualität

2.2.1 Allgemeines

Die EG-Tochterrichtlinien zur Luftqualität legen Datenqualitätsziele fest, die die EU-Mitgliedstaaten einhalten müssen, wenn sie die ermittelten Ergebnisse an die Europäische Kommission melden. Die im Zusammenhang mit der Messunsicherheit genannten Definitionen, auf die in den Anhängen der Tochterrichtlinien verwiesen wird, werden nachstehend erörtert.

2.2.2 Messunsicherheit

Die Luftqualitätsrichtlinien fordern eine dem GUM entsprechende Ermittlung der Unsicherheit der Beurteilungsverfahren (oder Messverfahren) und somit ist die im GUM verwendete Definition der Unsicherheit zu verwenden. Sie lautet:

Messunsicherheit: dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können.

Dabei sind immer die Bedingungen anzugeben, unter denen die Unsicherheit der Messergebnisse zu ermitteln ist. Dieser Punkt wird in diesem Bericht ebenfalls behandelt.

2.2.3 Vertrauensniveau

Neben dem oben genannten Begriff „Messunsicherheit“ wird in den Tochterrichtlinien auch der Begriff „Vertrauensbereich“ verwendet, der ebenfalls im GUM definiert ist. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Begriffen wird in 2.2.4 behandelt.

Entsprechend dem GUM besteht das übliche Verfahren zur Bestimmung der Unsicherheit eines gegebenen Messparameters darin, die kombinierte Standardunsicherheit u_c durch Kombination der einzelnen Standardunsicherheiten, die vom Typ A oder Typ B sein können, zu ermitteln. Dann ist ein Bereich um das Messergebnis anzugeben, der einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messung vernünftigerweise zugeordnet werden können. In Bild 1 ist dies grafisch dargestellt. Dieser Bereich wird erweiterte Messunsicherheit U genannt und durch Multiplikation der Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k bestimmt:

$$U = k \times u_c$$

Das Messergebnis wird üblicherweise ausgedrückt als:

$$Y = y \pm U$$

Das bedeutet, dass y die beste Schätzung des Y zugewiesenen Wertes ist und dass erwartet werden kann, dass das Intervall $y - U$ bis $y + U$ einen großen Teil der Verteilung der Y -Werte umfasst.

U kann also interpretiert werden als das Intervall um das Messergebnis, das einen großen Anteil p der durch das Ergebnis und dessen zugehörige Unsicherheit charakterisierten Wahrscheinlichkeitsverteilung umfasst. Dieser Anteil p ist dann das „Vertrauensniveau“ dieses Intervalls. Im Allgemeinen sowie im konkreten Fall der Anforderungen der Tochterrichtlinien ist dieses Vertrauensniveau p gleich 95 %, d. h. 95 % der einzelnen Messparameter liegen innerhalb von $\pm U$ des bestmöglichen Schätzwertes y , und 5 % außerhalb.

Unabhängig vom tatsächlich verwendeten Vertrauensniveau muss es zusammen mit dem Ergebnis und der erweiterten Messunsicherheit eindeutig angegeben werden. Es ist zu beachten, dass der Erweiterungsfaktor k , der als Multiplikand für u_c verwendet wird, um ein zweckmäßiges Vertrauensniveau zu erreichen, von der Anzahl der unabhängigen (unkorrelierten) Bestimmungen dieser Messgröße abhängt (d. h. der Anzahl der Freiheitsgrade), aus der sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung (wie im GUM beschrieben) ergibt. Deshalb darf $k = 2$ nur dann verwendet werden, wenn eine hinreichend große Anzahl derartiger Freiheitsgrade gegeben ist.

2.2.4 Zusammenhang zwischen Vertrauensbereich und Messunsicherheit

Der Zusammenhang zwischen Messunsicherheit und Vertrauensbereich I einer statistischen Verteilung von Messergebnissen ist in Bild 1 beispielhaft dargestellt. Dabei ist:

$T_1 = \theta - 1,96\sigma_0$ die untere Vertrauensgrenze für eine große Anzahl von Freiheitsgraden, in diesem Beispiel angegeben für ein Vertrauensniveau von 95 %;

$T_2 = \theta + 1,96\sigma_0$ die obere Vertrauensgrenze für eine große Anzahl von Freiheitsgraden, in diesem Beispiel angegeben für ein Vertrauensniveau von 95 %;

σ_0 die mit der statistischen Verteilung der Grundgesamtheit verbundene Standardabweichung (Unsicherheit).

Die im GUM definierte Breite des Vertrauensbereichs I für eine große Anzahl von Freiheitsgraden, angegeben für ein Vertrauensniveau von 95 %, ist dann:

$$I = T_2 - T_1 = 2 \times 1,96 \times \sigma$$

Somit beträgt die mit diesem Vertrauensbereich I verknüpfte Standardabweichung (Unsicherheit):

$$\sigma = \frac{I}{2 \times 1,96}$$

Die mit dem Vertrauensbereich I verbundene erweiterte Unsicherheit U (für eine große Anzahl von Freiheitsgraden, angegeben für ein Vertrauensniveau von 95 %) kann dann angegeben werden als:

$$U = 1,96 \times \sigma = 0,5 \times I$$

Diese Interpretation steht im Einklang mit der Definition und der Verwendung des Begriffs „erweiterte Unsicherheit“ im GUM und mit den Zielen der Tochterrichtlinien.

Die Schlüsselbegriffe, die zur Beschreibung der mit der Messung der Unsicherheit verbundenen statistischen Verfahren verwendet werden, sind im Anhang E definiert.

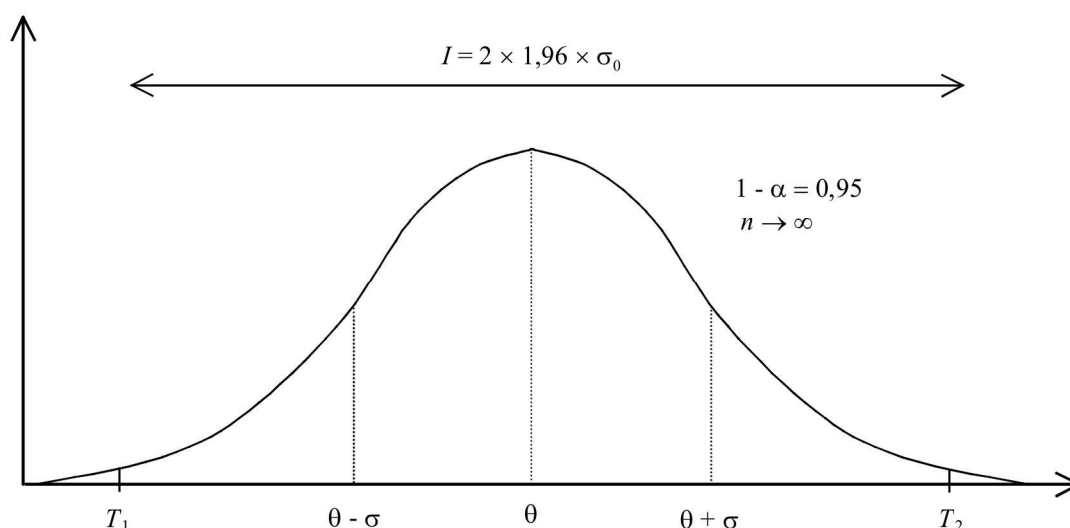


Bild 1 — Grafische Darstellung der aus wiederholten Beobachtungen abgeleiteten Unsicherheitsverteilung einer Messgröße

2.3 Leitlinien zu den Referenzverfahren

Die Europäische Kommission hat Leitlinien (Terms of Reference) erarbeitet, die Anforderungen an die Inhalte Europäischer Normen zur Luftqualität festlegen und deren Erarbeitung unterstützen. Im Anhang C ist deren aktuelle Fassung wiedergegeben. Obwohl diese Leitlinien erst im Entwurfsstadium vorliegen und noch Gegenstand der Überarbeitung sind, werden sie die Prinzipien des aktuellen Entwurfs beibehalten. Diese Leitlinien lassen wegen der Vielfalt der zur Messung der Luftbeschaffenheit zur Verfügung stehenden Messgeräte und Messeinrichtungen die Eignungsbekanntgabe von Messgeräten zu. Folglich sind jene Messgeräte, die nach demselben Prinzip arbeiten wie jene Geräte, die die Anforderungen an das in der entsprechenden Europäischen Norm vorgeschriebene Referenzverfahren erfüllen, ebenfalls zulässig, sofern nachgewiesen wurde, dass sie diesen Leistungskriterien entsprechen und die Anforderungen in Bezug auf die in der entsprechenden EG-Tochterrichtlinie genannten Datenqualitätsziele erfüllen.

Die Tochterrichtlinien enthalten von der Europäischen Kommission festgelegte Konzentrationsgrenzwerte. Diese sind auf einen bestimmten Mittelungszeitraum bezogen, der bis zu einem Jahr betragen kann. Bei diskontinuierlichen Verfahren kann dies Schwierigkeiten bei der Erarbeitung und Validierung der entsprechenden Europäischen Normen hervorrufen, nicht nur im Hinblick auf das Probennahmeverfahren, sondern auch bei der Ermittlung der Unsicherheit der Messergebnisse. In diesen Fällen kann im Sinne einer pragmatischen Lösung davon ausgegangen werden, dass die Messunsicherheit des Referenzverfahrens, die während der Labor- und Feldversuche für kürzere Mittelungszeiträume ermittelt wurde, auch für die in den Richtlinien festgelegten längeren Mittelungszeiträume gilt. Dabei sollte dann der längste Mittelungszeitraum aus den Labor- und Feldversuchen verwendet werden.

3 Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit

3.1 Allgemeines

Die Tochterrichtlinien legen Datenqualitätsziele für die Unsicherheit der Messergebnisse fest. Diese werden als höchstzulässiger Prozentsatz des/der Luftqualitäts-Grenzwerte(s) angegeben und sollten in Bezug auf die in den Richtlinien festgelegten Mittelungszeiträume berechnet werden. Die Leitlinien (siehe 2.3) stellen fest, dass diese Datenqualitätsanforderungen Kriterien sind, anhand derer das Referenzverfahren mittels einer Kombination von Labor- und Feldprüfungen zu beurteilen ist. Es muss deshalb sichergestellt werden, dass die Beurteilung der Messunsicherheit nach den Normen des CEN/TC 264 valide Vergleiche mit den Zielen der Richtlinien sowohl im Hinblick auf die tatsächlichen Konzentrationen, die festgelegten Grenzwerte und die zugehörigen Mittelungszeiträume zulässt. Das hat Auswirkungen auf die anschließende Anwendung der Referenzverfahren und das Konzept zur fortlaufenden Qualitätssicherung und Qualitätslenkung (QA/QC), deren Kenntnis notwendig ist, um beispielsweise eine Messunsicherheit in Bezug auf ein Jahresmittel abzuleiten, wenn die Prüfungen nur über Wochen oder Monate durchgeführt werden.

Die Tochterrichtlinien gestatten die Anwendung des GUM oder der Normenreihe ISO 5725 zur Beurteilung der Messunsicherheit der Referenzverfahren. Deren Ansätze sind nicht deckungsgleich, können sich aber gegenseitig ergänzen (siehe Abschnitt 4). Im Folgenden werden kurz die für diesen Bericht relevanten Dokumente, die sich mit Messunsicherheit beschäftigen, erläutert.

3.2 Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen

Der Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM) stellt das allgemeine Konzept für die Schätzung von Messunsicherheiten zur Verfügung. Er wurde von den relevanten Organisationen auf dem Gebiet der physikalischen Metrologie und analytischen Chemie (z. B. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP), International Electrotechnical Commission (IEC) und der International Organisation of Legal Metrology (OIML)) erarbeitet und von der ISO veröffentlicht. Der GUM beschreibt ein Verfahren zur Beurteilung der kombinierten Unsicherheit eines Messverfahrens, bei dem alle potentiellen Unsicherheitsquellen beurteilt und kombiniert werden. Dieses Verfahren umfasst:

- das Erstellen einer Modellgleichung und eines Unsicherheitsbudgets, in dem alle potentiellen Unsicherheitsquellen enthalten sind. Dabei ist sicherzustellen, dass keine doppelte Erfassung erfolgt und Korrelationen zwischen Unsicherheitsquellen erkannt werden;
- die Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen als Standardunsicherheiten (Standardabweichungen), entweder mittels Experiment und der statistischen Analyse wiederholter Messungen (Unsicherheiten des Typs A) oder durch eine andere Ermittlung (im Allgemeinen eine Annahme bezüglich der wahrscheinlichen Verteilung, die die Unsicherheit der Quelle charakterisiert).

ANMERKUNG Diese Methodik kann grundsätzlich immer angewendet werden. Bei einer komplexen Modellgleichung kann es jedoch sinnvoll sein, gegebenenfalls einige Unsicherheitskomponenten der Modellgleichung zu vernachlässigen. In diesen Fällen kann anhand der in 3.3 beschriebenen, auf ISO 5725 basierenden Ermittlungsverfahren geprüft werden, ob Komponenten mit signifikantem Beitrag vernachlässigt wurden. Diese identifizierten Komponenten sollten dem GUM

entsprechend in die Unsicherheit der Messergebnisse einbezogen werden. Falls sich diese Vorgehensweise als unpraktisch erweist, sollte das in prEN ISO 14956 festgelegte Ermittlungsverfahren zur Identifikation gegebenenfalls vorhandener (zusätzlicher) Unsicherheitskomponenten verwendet werden (siehe 4.1).

- die Kombination der einzelnen Unsicherheitsbeiträge unter Berücksichtigung der Empfindlichkeitskoeffizienten jeder Komponente, die als partielles Differential der Modellgleichung oder experimentell bestimmt wurden. Falls Korrelationen vorhanden sind, sollten sie entsprechend den im GUM beschriebenen Verfahren berücksichtigt werden;
- das Erweitern der kombinierten Unsicherheit unter Verwendung eines *Erweiterungsfaktors* (normalerweise ein Faktor, der sich aus der Student-*t*-Verteilung mittels der entsprechenden Anzahl von Freiheitsgraden ergibt) zur erweiterten Unsicherheit bei einem festgelegten Vertrauensniveau, das im Zusammenhang mit den Tochterrichtlinien 95 % beträgt. Dadurch ist es nicht notwendig, das in bestimmten Tochterrichtlinien verwendete Konzept einer getrennten Betrachtung von systematischer Messabweichung (Bias) und Standardabweichung zu verwenden.

3.3 Internationale Norm ISO 5725, Teil 1 bis Teil 6

Die Internationale Norm ISO 5725, Teil 1 bis Teil 6, beschreibt Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen, mit denen die Genauigkeit von Messverfahren und Messergebnissen ermittelt wird. Die wichtigste Norm im Zusammenhang mit diesem Bericht ist Teil 5. Teil 1 (Definitionen) sowie Teil 3 und Teil 4 sind ebenfalls von Bedeutung. Diese Normen unterscheiden zwischen:

- Wiederholpräzision: Schwankung von Ergebnissen, die mit identischen Verfahren, Einrichtungen, Personal usw. erzielt werden, innerhalb eines Laboratoriums;
- Vergleichpräzision: Schwankung von Ergebnissen verschiedener Laboratorien mit verschiedenen Einrichtungen und/oder verschiedenem Personal usw.

ANMERKUNG Bei Vergleichpräzision ist nicht ausdrücklich festgelegt, welche Variablen sich ändern. Deshalb ist dieser Begriff nicht ganz präzise. In einem gegebenen Zusammenhang sollte deshalb immer festgelegt sein, welche Variablen sich ändern.

In ISO 5725 wird nicht der Begriff „Unsicherheit“, sondern „Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision)“ verwendet. Dennoch dürfen die durch die Anwendung dieser Normen erzielten Ergebnisse in einer übergreifenden Auswertung nach GUM verwendet werden. ISO 5725 eignet sich besonders für die Beurteilung der Messunsicherheit von Analysenverfahren mit komplexen Matrices oder einer großen Anzahl laborinterner Unsicherheitsquellen, sodass es unpraktisch (oder zu kostspielig) ist, die einzelnen Beiträge zur Gesamtunsicherheit getrennt zu ermitteln. Stattdessen können diese anhand von nach ISO 5725-5 gestalteten Ringversuchen ermittelt werden. Eine Untersuchung nach ISO 5725 sollte im Rahmen der Erarbeitung einer Europäischen Norm dann erfolgen, wenn dieser Ansatz geeignet ist. Die dabei gewonnenen Ergebnisse können mit anderen Unsicherheitsbeiträgen (Typ A und Typ B) unter Verwendung des GUM-Ansatzes kombiniert werden. Dabei ist jedoch sicherzustellen, dass alle Angaben der Präzision und Richtigkeit in Bezug auf Varianzen und Kovarianzen korrekt angegeben sind und keine doppelte Erfassung von Unsicherheitsquellen erfolgt. Es ist zu beachten, dass nach ISO 5725 eine große Anzahl von Laboratorien und Proben erforderlich sein können, um für die ermittelten Unsicherheiten das erforderliche Vertrauensniveau sicherzustellen. Die Untersuchung ist so umfassend zu gestalten, dass alle Einflussgrößen angemessen berücksichtigt werden können.

Mit dieser Methodik sollten auch andere („äquivalente“) Messverfahren, die den Anforderungen der Norm entsprechen, implementiert werden können. Diese äquivalenten Verfahren erfordern aber ebenfalls eine Beurteilung der Messunsicherheit unter Anwendung der ISO 5725-5 (oder des GUM-Ansatzes, falls dieser geeigneter ist), die vom Anwender durchzuführen ist, um die Gleichwertigkeit nachzuweisen.

3.4 Internationales Wörterbuch der Metrologie

Das Internationale Wörterbuch der Metrologie (auch als VIM bezeichnet) wurde von der ISO im Jahre 1984 mit Unterstützung von BIPM, IEC, ISO und OIML veröffentlicht und 1993 neu aufgelegt. Es ist eine nützliche Ergänzung zum GUM, da es die Definitionen der in diesem Bericht verwendeten Schlüsselbegriffe enthält (von denen einige im Anhang E aufgeführt sind).

3.5 Weitere Internationale Normen

Einige Internationale Normen stellen Hilfsmittel zur Verfügung, die im Rahmen des GUM-Ansatzes zur Beurteilung der Unsicherheit von Messergebnissen verwendet werden können. Dazu zählen:

- **ISO 9169, *Performance characteristics of air quality measuring methods***, mit der zugehörigen Norm ISO 6879, *Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods*. Diese Norm legt Labor- (und Feld-)Prüfungen fest, die zur Ermittlung bestimmter Verfahrenskenngrößen von Luftqualitäts-Messverfahren verwendet werden können;
- **prEN ISO 14956, *Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit***, die das Verfahren zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit eines Messverfahrens aus dessen Verfahrenskenngrößen beschreibt, speziell in Bezug auf die in ISO 9169 und ISO 6879 behandelten Luftqualitäts-Messverfahren (einschließlich z. B. der Behandlung des durch Störkomponenten verursachten Beitrags zur Messunsicherheit). Sie enthält außerdem eine Anforderung an Feldprüfungen, die zum Feststellen der Validität der aus den Laborprüfungen abgeleiteten Messunsicherheit durchgeführt werden. In der Norm wird dem Umstand Rechnung getragen, dass die Varianz eines Messergebnisses im Allgemeinen die gewichtete Summe der Varianzen und Kovarianzen sämtlicher Einflussgrößen ist. Damit ist prEN ISO 14956 in Übereinstimmung mit dem GUM;
- **ISO/DIS 11222, *Determination of the uncertainty of the time average of air quality measurements***. Diese Norm dient zur Ermittlung der Messunsicherheit von z. B. Tages-, Monats- oder Jahresmittelwerten (der Konzentration), wenn die Probennahmedauer kürzer als die geforderte Mittelungszeitspanne ist. Die Norm kann zur Ermittlung der Messunsicherheit von Langzeitmittelwerten angewendet werden, die aus Validierungen und Kalibrierungen stammen, die über kurze Zeiträume durchgeführt wurden. Eingangsdaten sind Unsicherheitswerte, die aus den Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung, also Validierungs-, Kalibrier- und Driftkontrollverfahren sowie Ringversuchen, abgeleitet wurden. Die Unsicherheiten der durch Anwendung der ISO/DIS 11222 gewonnenen Mittelwerte werden entweder als (kombinierte) Standardunsicherheit oder als erweiterte Messunsicherheit bei einem gegebenen Vertrauensniveau quantifiziert.

4 Empfehlungen zur Beurteilung der Messunsicherheit bei Luftqualitäts-Messverfahren

4.1 Einleitung

4.1.1 Allgemeines

Die Beurteilung der Messunsicherheit beruht auf dem im GUM beschriebenen Ansatz. Der spezifische Ansatz hängt von der Art des Messverfahrens ab, das zur Bestimmung des/der betreffenden Luftschadstoffe(s) angewendet wird. Eine Zusammenstellung der Prinzipien der relevanten Referenzverfahren findet sich im Anhang A. Diese Verfahren können in automatische und nichtautomatische Messverfahren unterteilt werden. Die Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit unterscheiden sich für diese beiden Gruppen, wie nachfolgend beschrieben, bis zu einem gewissen Grad.

4.1.2 Automatische Messverfahren

Automatische Messverfahren können angewendet werden, wenn es praktikabel ist, die gesamte Messeinrichtung im Feld zu platzieren; die Ergebnisse werden dann mit einer „Black Box“ mit eigenem Probeneingang, die in regelmäßigen Abständen kalibriert und überprüft wird, ermittelt. Bei diesen Messeinrichtungen sind Abweichungen auf die Ausführung der Geräte und die zur Kalibrierung eingesetzten Hilfsmittel beschränkt (auch wenn z. B. bei der automatisierten, gaschromatographischen Benzolmessung das Probennahmeverfahren und die GC-Säule geändert werden können). In diesem Fall erfolgt die Beurteilung der Messunsicherheit im Wesentlichen durch folgende Maßnahmen:

- Durchführung einer Reihe von (hauptsächlich) im Labor stattfindenden Prüfungen im Rahmen der Eignungsprüfung der Messgeräte (Hersteller und Gerätetyp), die nach den in den entsprechenden Europäischen Normen vorgeschriebenen Prinzipien des/der Referenz-Messverfahren(s) arbeiten. Damit wird der immanente Unsicherheitsbeitrag der Messergebnisse, die mit diesem Gerätetyp ermittelt werden, bewertet. Diese Prüfungen sollten alle in den entsprechenden Europäischen Normen festgelegten Leistungskriterien berücksichtigen, die signifikant zur Messunsicherheit der Ergebnisse beitragen.
- Sicherstellung, dass die Eignungsprüfung so umfassend und streng wie praktisch möglich gestaltet ist. Da diese Prüfungen aber auch Feldbedingungen repräsentieren, ist dies nicht immer vollständig zu erreichen. So ist es z. B. relativ schwierig, den Einfluss von kurzzeitigen Schwankungen der Einflussgrößen auf die Messergebnisse zu simulieren. Deshalb sollten die Prüfverfahren im Rahmen der entsprechenden Europäischen Norm so umfassend wie möglich festgelegt werden; anschließend sollten zusätzlich, wie nachstehend beschrieben (und in prEN ISO 14956 festgelegt), zielgerichtete Feldversuche durchgeführt werden, um festzustellen, ob diese Messunsicherheit unter Feldbedingungen robust ist.
- Sicherstellung, dass die Prüfungen ausreichend streng bezüglich Genauigkeit, Präzision, Linearität usw. durchgeführt werden, sodass aus den Prüfverfahren selbst entstehende Unsicherheiten nicht signifikant zur Messunsicherheit der Ergebnisse der Eignungsprüfung beitragen. (Wenn zum Beispiel von der entsprechenden Europäischen Norm für ein kontinuierlich arbeitendes Messgerät eine Linearität von 2 % gefordert wird, dann sollten die entsprechenden Prüfungen so gestaltet sein, dass deren eigene Nichtlinearitäten nachweislich um einen signifikanten Faktor kleiner sind.)
- Durchführung von Feldmessungen mit dem Messgerät zur Bestätigung, dass die aus der Eignungsprüfung abgeleitete Messunsicherheit valide ist, wenn das automatische Messverfahren im Feld eingesetzt wird (entsprechend prEN ISO 14956).

Für den Einsatz dieser automatischen Messverfahren im Feld sind strenge und umfassende Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung festzulegen, um sicherzustellen, dass die bei der Eignungsprüfung ermittelte Messunsicherheit auch unter Feldbedingungen gilt. Diese Maßnahmen sollten insbesondere jene Schritte des Messverfahrens berücksichtigen, die bei der Eignungsprüfung am schwierigsten zu kontrollieren sind, und sie sollten jene Komponenten der Messeinrichtung berücksichtigen, die von der Eignungsprüfung ausgeschlossen sind (z. B. die Probennahme- und Sammelleitungen in Messstationen, die durch die in 2.3 genannten Leitlinien ausgeschlossen sind). Diese Anforderungen werden in 4.1.4 und Abschnitt 5 näher erörtert.

4.1.3 Nichtautomatische Messverfahren

Nichtautomatische Messverfahren haben getrennten Probennahme- und Analysenschritte. Damit können signifikante Unterschiede bei den die Analyse durchführenden Laboratorien auftreten, z. B. aufgrund unterschiedlicher Geräte, Bediener, Chemikalien oder Kalibriereinrichtungen.

Für diese „zusammengesetzten“ Messverfahren ist eine Eignungsprüfung nicht praktikabel. Stattdessen können einzelne Bestandteile der Messeinrichtung geprüft werden, z. B. die Probennahmepumpe, bei der die Genauigkeit des Durchflusses über eine festgelegte Probennahmedauer validiert werden kann, oder ein Probennahmegerät, bei dem z. B. der Probennahmewirkungsgrad oder der Blindwert ermittelt werden kann.

In diesen Fällen kann der Ansatz zur Beurteilung der Messunsicherheit aus drei Schritten bestehen (nachstehend a, b und c).

- a) Prüfung des Leistungsvermögens des Verfahrens durch ein oder mehrere das Verfahren anwendende Laboratorien gegen vorgegebene Kriterien:
- Beurteilung der Standardunsicherheit aller Teilschritte des Messverfahrens, die zur Messunsicherheit der Messergebnisse beitragen;
 - ausreichende laborinterne Qualitätslenkung und Durchführung der Messungen in einer Weise, die eine Beeinflussung der Prüfergebnisse ausschließen.
- b) Durchführung eines Ringversuchs nach ISO 5725-5, wobei möglichst viele Schritte des Verfahrens, die zu Abweichungen zwischen Laboratorien führen, zu berücksichtigen sind. Dieser Ringversuch sollte sowohl die Probennahme als auch die Analyse berücksichtigen. Wo es notwendig erscheint¹⁾, sollten diese Prüfungen zudem bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt werden, um den Einfluss des Konzentrationsniveaus auf die verfahrensbedingte Unsicherheit zu ermitteln. In diesem Fall sollten die Vergleichsmessungen wie folgt organisiert werden:
- eine ausreichend große Anzahl an ausgewählten Laboratorien (allgemein > 5) führt jeweils mindestens sechs Messungen²⁾ bei einer Anzahl an Konzentrationen, die für den erwarteten Konzentrationsbereich repräsentativ ist, durch;
 - die teilnehmenden Laboratorien sollten zuvor nachweisen, dass sie für die Durchführung der betreffenden Probennahme und/oder Analyse geeignet sind (z. B. im Hinblick auf die Nachweisgrenzen oder ihre Fähigkeit, zertifiziertes Referenzmaterial oder Kalibriernormale mit der erforderlichen Genauigkeit zu analysieren). Die Probennahme und/oder Analyse sollte nach einer strengen Vorschrift durchgeführt werden, die nach entsprechenden Europäischen Normen zur Qualitätssicherung abgefasst wurde;
 - Proben sollten bis zur Analyse unter Bedingungen aufbewahrt werden, die ihre Stabilität nicht beeinflussen, und unter laborinternen Bedingungen der Vergleichspräzision analysiert werden (d. h. separate Kalibrierungen für jede Probe, Proben verschiedener Niveaus können kombiniert werden). Einzelheiten zu den Kalibrierverfahren und der Bestimmung des Desorptionswirkungsgrads sollten den Anforderungen der Verfahrensvorschrift entsprechend aufgezeichnet werden, um die Bewertung des Einflusses der laborübergreifenden Messunsicherheiten durch unabhängige Organisationen zu ermöglichen;
 - die Varianz(en) aus dem Vergleich der Laboratorien sollte(n) für Probennahme- und Analysenschritt, sofern zutreffend, anhand der Ergebnisse bei jedem Konzentrationsniveau berechnet werden. Bei Abwesenheit systematischer Fehler sollte das 95 %-Vertrauensniveau bestimmt und dann durch 2 dividiert werden, um u_L zu berechnen. Dann sollte die Unsicherheit der Messergebnisse für jedes Laboratorium berechnet werden, indem zu dieser laborübergreifenden Messunsicherheit u_L die laborinternen Beiträge addiert werden, die z. B. für Probennahme, Probenstabilität und Einflüsse externer Parameter ermittelt und unter a) bewertet wurden.

1) Die auszuwählenden Konzentrationen orientieren sich an dem/den Konzentrationsniveau(s) und der/den Bezugszeitspanne(n) des/der Luftqualitätsgrenzwerte(s), der/die in den Richtlinien zur Luftqualität festgelegt sind.

2) Im Prinzip sollte der Probennahmeschritt im Ringversuch enthalten sein, was in der Praxis jedoch nicht immer möglich ist. In diesen Fällen sollte die unter a) bestimmte Messunsicherheit die Elemente der laborübergreifenden Messunsicherheit einschließen.