

# Durchführungsbestimmungen für Ringversuche von § 26-Messstellen (gasförmige Immissionskomponenten)

## 1. Allgemeines

### 1.1 Durchführungsziel und Grundlagen

Ziel der Ringversuche ist eine Qualitätssicherung von Messstellen, die nach § 26 BImSchG für die Ermittlung von Immissionen anorganischer und organischer Gase bekannt gegeben sind. Grundlage für die Durchführungsbestimmungen sind die Empfehlungen des LAI zur Bewertung von Ringversuchen vom Oktober 1995 bzw. vom Mai 1997.

### 1.2 Veranstalter:

Veranstalter ist das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA) im Auftrag der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden der Bundesländer.

## 2. Durchführung:

### 2.1 Häufigkeit, Ort und Dauer

Eine Aufforderung zur Teilnahme der für die entsprechenden Bereiche bekannt gegebenen Messstellen erfolgt einmal alle drei Jahre.

Ort des Ringversuchs ist die Ringkanalanlage des LUA in Essen:

LUA NRW  
Wallneyer Str. 6  
45133 Essen  
Tel.: 0201 79 95 - 0  
Fax.: 0201 79 95 - 1446

Ansprechpartner:

Herr Dr. Pfeffer:                   Tel.: -1264 Fax.: -1575  
Herr A. Wagner:                   Tel.: -1237 Fax.: -1575

Die Dauer des Ringversuchs beträgt ca. 2,5 Tage; Einzelheiten wie z. B. der genaue Zeitplan werden mit der Teilnahmeaufforderung versandt.

### 2.2 Teilnahmeaufforderung und Termine

Die Aufforderung zur Teilnahme erfolgt auf Vorschlag des LUA durch die nach Landesrecht zuständige Behörde, wobei die Auswahl grundsätzlich nach dem Zufallsprinzip auf der Basis der aktuellen Version von RESYMESA (Recherchensystem Messstellen und Sachverständige) erfolgt.

Dabei können dem LUA auch andere Messstellen aus besonderem Anlass (z. B. Wiederholer oder Stellen, auf deren bevorzugte Prüfung die für die Bekanntgabe zuständigen Behörden Wert legen) genannt werden. Der Anteil der nicht nach dem Zufallsprinzip gesetzten Teilnehmer soll kleiner als 50 % sein. Die nach Landesrecht zuständigen Behörden können die Aufforderung zur Teilnahme an das LUA delegieren.

Die Aufforderung zur Teilnahme erfolgt in der Regel 3 Monate, spätestens jedoch 2 Monate vor dem Ringversuchstermin. Die Teilnahme ist von der Messstelle auf einem beigefügten Antwortformular schriftlich oder per Fax innerhalb von 14 Tagen zu bestätigen.

Da die Teilnahme am Ringversuch eine sehr hohe Priorität besitzt, wird eine Absage nur mit Entschuldigungsgründen akzeptiert, an die strengste Maßstäbe anzulegen sind. Absagen bedürfen der schriftlichen Zustimmung der zuständigen Landesbehörde.

Eine fehlende Antwort auf eine Teilnahmeaufforderung wird als unentschuldigtes Fehlen gewertet.

### 3. Messungen

Pro Ringversuch werden die Komponenten Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Benzol angeboten. Als Messverfahren sind die vom Teilnehmer in der Praxis benutzten Messverfahren anzuwenden, bei Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid sind dies üblicherweise kontinuierlich registrierende Verfahren (Analysatoren).

Die Teilnehmer haben alle Geräte und Verbrauchsmittel, die zur Anwendung des vollständigen Messverfahrens erforderlich sind, mitzubringen. Die bei Verwendung diskontinuierlicher Verfahren erforderliche analytische Aufarbeitung wird in der Regel in den Laboratorien der Messinstitute durchgeführt.

Weitere Einzelheiten, insbesondere der zeitliche Ablauf des Ringversuches und Angaben zur Dosierung der Angebotskomponenten (gemeinsam oder in Folge), sind der Aufforderung zur Teilnahme zu entnehmen.

#### 3.1 Prüfgasangebote

Pro Komponente sollen drei Konzentrationsstufen angeboten werden. Die Konzentrationen bewegen sich dabei im Bereich folgender (nur als grober Anhaltspunkt zu verstehender) Fixpunkte:

Komponente	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Benzol
	(Angaben in µg/m <sup>3</sup> )		
Stufe 1	350	200	30
Stufe 2	125	100	10
Stufe 3	20	40	5

### 3.2 Ermittlung und Angabe von Ergebnissen

Je Konzentrationsstufe und Komponente ist vom Teilnehmer ein Konzentrationswert in der Einheit  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  zu ermitteln und abzuliefern.

Bei den anorganischen Gasen  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  wird pro Stufe für ca. 60 Minuten ein stabiles Prüfgas angeboten, innerhalb dieser Zeit erfolgt während eines definierten Zeitraumes die Messung eines 30-Minuten-Mittelwertes. Bei der organischen Komponente Benzol dauert das Angebot eines stabilen Prüfgases pro Konzentrationsstufe etwa 2 Stunden und es sind drei Halbstundenwerte innerhalb dieses Zeitraumes zu messen.

Die Messergebnisse müssen auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $101,3\text{ kPa}$  bezogen sein. Für  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  haben die Angaben keine, für Benzol eine Nachkommastelle. Die vorläufigen Messergebnisse sind unmittelbar nach Abschluss der Messreihen bzw. deren Vorliegen beim Ringversuchsleiter zu hinterlegen. Sie dienen lediglich Kontrollzwecken und gehen nicht in die Auswertung ein. Bei deutlichen Abweichungen zwischen vorläufigem und eingereichtem Ergebnis ist diese Diskrepanz von der Messstelle nachvollziehbar aufzuklären.

Alle Ergebnisse müssen bis spätestens 14 Tage nach Abschluss des Ringversuches dem Veranstalter übermittelt worden sein.

## 4. Auswertung des Ringversuchs

Die Auswertung (siehe auch Anhang) erfolgt nach dem z-score-Verfahren. Für jedes Messergebnis eines i-ten Teilnehmers wird ein z-score  $z_i$  berechnet nach der Gleichung:

$$z_i = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

mit  $x_i$  = Ergebnisangabe des i-ten Teilnehmers  
 $X$  = Sollwert der Prüfgaskonzentration  
 $\sigma$  = Präzisionsvorgabe (Standardunsicherheit), Vorgabe für die max. Abweichung des Teilnehmerergebnisses vom Sollwert ( $0,5 \times u_{\text{Vorgabe}}$ )

Der **Sollwert für die Schadgaskonzentration** der jeweiligen Konzentrationsstufe wird vom Veranstalter vorgegeben. Die Ermittlung der Größe wird dabei nachvollziehbar dokumentiert (siehe Anhang).

Die **Vorgabe für die maximale Abweichung des Teilnehmerergebnisses** vom Sollwert (Präzisionsvorgabe) leitet sich von der einzuhaltenden Messunsicherheit  $u_{\text{Vorgabe}}$  ab, die drei Komponenten berücksichtigt: die "Unsicherheit des Sollwertes"  $u_{\text{ref}}$ , die "Unsicherheit des Teilnehmer-Messergebnisses"  $u_{\text{Lab}}$  und die "Unsicherheit einer Messung in der Nähe des Nullpunktes"  $u_0$ .

Die "Unsicherheit des Sollwertes" der Prüfgaskonzentration wird vom Veranstalter angegeben, die zulässige "Unsicherheit des Teilnehmer-Messergebnisses" leitet sich von den Datenqualitätszielen der entsprechenden EU-Tochtrichtlinien bzw. der 22. BImSchV ab (siehe Anhang), ist konzentrationsabhängig und beträgt für

SO <sub>2</sub> und NO <sub>2</sub>	bei der Konzentration X:	$u_{Lab} = 7,5 \% \text{ von } X$
Benzol	bei der Konzentration X	$u_{Lab} = 12,5 \% \text{ von } X$

Die "Unsicherheit einer Messung in der Nähe des Nullpunktes" wird als beste Schätzung angenommen mit:

SO <sub>2</sub> :	5 µg/m <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub> :	4 µg/m <sup>3</sup>
Benzol:	0,5 µg/m <sup>3</sup>

Die Berechnung der einzuhaltenden Messunsicherheit erfolgt nach der Gleichung (1) bzw. (2) (siehe Begründung im Anhang):

$$u_{Vorgabe} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_{Lab}^2} \quad (1) \quad \text{bzw.} \quad u_{Vorgabe} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_0^2} \quad (2)$$

Die Gleichung (2) ist anzuwenden, wenn bei niedrigen Konzentrationen  $u_{Lab} < u_0$  wird.

Alle Unsicherheitsangaben verstehen sich als erweiterte Messunsicherheit, d. h. sie enthalten bereits einen Erweiterungsfaktor von 2 gegenüber der Angabe einer Standardabweichung/Standardunsicherheit. Es gilt deshalb für den Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und der *Vorgabe für die maximale Abweichung des Teilnehmerergebnisses vom Sollwert*:

$$u_{Vorgabe} = 2 \times \sigma \quad \text{bzw.} \quad \sigma = u_{Vorgabe} / 2$$

Die Werte für  $\sigma$  und die z-scores werden mit einer Kommastelle mehr als die dazugehörigen Ergebnisse  $x_i$  angegeben. Bei der Auswertung wird nur mit der angegebenen Genauigkeit (Stellenzahl) gerechnet.

## 5. Bewertung und Mitteilung der Ergebnisse

### 5.1 Bewertung

Durch die Normierung auf die Präzisionsvorgabe gibt es für die z-scores ein allgemeines Bewertungsschema:

$ z_i  \leq 2$	Ergebnis zufriedenstellend
$2 <  z_i  < 3$	Ergebnis fraglich
$ z_i  \geq 3$	Ergebnis unzureichend

Grundsätzlich wird allen Teilnehmern, die z-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analysenverfahren zu überprüfen.

Um für eine Ringversuchskomponente die Bewertung "erfolgreiche Teilnahme" zu erhalten, muss für mindestens zwei der drei Konzentrationsstufen ein z-score-Betrag kleiner gleich 2 erzielt werden, für höchstens eine Stufe darf der z-score-Betrag auch den Wert 2 überschreiten, muss aber kleiner als 3 bleiben.

Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so sind die Ursachen hierfür während des Ringversuchs schriftlich zu dokumentieren und bei der Ringversuchsleitung zu hinterlegen. Die Teilnahme soll dann bei Anerkennung der Gründe als erfolgreich bewertet werden, wenn beide z-score-Beträge kleiner oder gleich 2 sind.

Ein unentschuldigtes Fehlen am Ringversuch wird ebenfalls als "nicht erfolgreiche" Teilnahme gewertet. Für vorgebrachte Entschuldigungsgründe gilt das unter 2.2 Gesagte.

Ringversuchsteilnehmer, die ihre Teilnahme nicht mit "erfolgreich" abschließen konnten, werden zu einem Wiederholungstermin eingeladen. Die Wiederholung des Ringversuchs hat nur für die Komponenten (Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Benzol) zu erfolgen, für die die Erstteilnahme als "nicht erfolgreich" bewertet wurde.

## 5.2 Ergebnismitteilung

Die Mitteilung der Ergebnisse an die Teilnehmer in Form einer Gesamtübersicht erfolgt bis spätestens 2 Monate nach Ablauf der Abgabefrist für die Ergebnisse. Die Versendung erfolgt an alle Ringversuchsteilnehmer unter Angabe jeweils ihrer eigenen Teilnehmernummer sowie an die nach Landesrecht zuständige Behörden, die einen kompletten Codierungsschlüssel erhalten.

## 6. Maßnahmen

Bei zweimaliger Verfehlung einer "erfolgreichen Teilnahme" wird der nach Landesrecht zuständigen Behörde empfohlen, die entsprechende Bekanntgabe ("Ermittlung der Immissionen anorganischer Gase" bei SO<sub>2</sub> oder NO<sub>2</sub>, "Ermittlung der Immission organisch-chemischer Verbindungen" bei Benzol) für das betroffene Messinstitut auszusetzen, bis eine "erfolgreiche Teilnahme" an einem Ringversuch für die in Frage kommende Komponente nachgewiesen wird. Dem Messinstitut wird innerhalb eines Jahres Gelegenheit gegeben, erneut an einem Ringversuch teilzunehmen.

## 7. Widersprüche, Beschwerden

Widersprüche und Beschwerden jeglicher Art sind jeweils an die für die Bekanntgabe nach Landesrecht zuständige Behörde zu richten.

## 8. Kosten

Eine Teilnahmegebühr wird in Form einer Kostenpauschale erhoben, deren genauer Betrag auf der Teilnahmeaufforderung genannt wird.

## Anhang

### Begründungen zu Punkt 4 "Auswertung des Ringversuchs"

**Vorgabe des Sollwertes durch den Veranstalter LUA-NRW:** Das LUA-NRW ist gegenüber der EU für die Durchführung der EU-Luftqualitätsrichtlinien als nationales Referenzlaboratorium benannt und besitzt eine Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025. Der Veranstalter verfügt über die Kompetenz, Prüfgase zu erzeugen und darin die Konzentration der Stoffe mit einer definierten Messunsicherheit zu bestimmen. Die Übernahme des Sollwertes vom Veranstalter dient als Verfahrensvereinfachung und wurde in den diesbezüglichen Fachgesprächen einvernehmlich befürwortet.

#### Präzisionsvorgabe:

Die Vorgabe für die maximale Abweichung des Teilnehmerergebnisses vom Sollwert (Präzisionsvorgabe) leitet sich ab von der Anforderung an die einzuhaltende Messunsicherheit des Teilnehmerergebnisses  $u_{Vorgabe}$ . Diese setzt sich aus den wesentlichen Unsicherheitsbeiträgen zusammen:

- der Unsicherheit der Prüfgaskonzentration/des Sollwertes ( $u_{ref}$ ); sie wird vom Veranstalter zusammen mit dem Sollwert angegeben und nachvollziehbar begründet,
- der maximal zulässigen Messunsicherheit des Teilnehmerergebnisses ( $u_{Lab}$ ); sie leitet sich aus den Datenqualitätszielen der entsprechenden EU-Tochtrichtlinien ab. Die in den EU-Richtlinien angegebenen Werte gelten für Feldmessungen; da unter Ringversuchsbedingungen eine Reihe von Messunsicherheitskomponenten wie Probenahmeeffekte, Langzeitdriften oder Querempfindlichkeiten nicht zum Tragen kommen, wurden die zulässigen Toleranzen der Datenqualitätsanforderungen halbiert. Das bedeutet für SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> eine Anforderung von 7,5 % statt 15 % und für Benzol von 12,5 % statt 25 %. Entsprechende Unsicherheitsberechnungen nach dem Muster der VDI 4202 bzw. den CEN-Entwürfen EN 14211 und 14212 für NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> haben gezeigt, dass die o. g. Anforderungen eine plausible Größenordnung darstellen.
- der Messunsicherheit in der Nähe des Nullpunktes ( $u_0$ ); die aus den Datenqualitätszielen der EU-Richtlinien abgeleitete zulässige Messunsicherheit gilt zunächst für den Bereich des Grenzwertes. Die prozentuale Angabe mit Bezug auf die Messgutkonzentration lässt sich nicht unverändert bis zu niedrigen Konzentrationen als alleinige Anforderung beibehalten, da die zulässige Messunsicherheit sonst unrealistisch klein wird. Bei niedrigen Konzentrationen muss vielmehr die Messunsicherheit in der Nähe des Nullpunktes berücksichtigt werden, die für einen unteren Konzentrationsbereich als konstant angesehen werden kann. Sie wird mit 5 µg/m<sup>3</sup> für SO<sub>2</sub>, 4 µg/m<sup>3</sup> für NO<sub>2</sub> und 0,5 µg/m<sup>3</sup> für Benzol berücksichtigt. Diese Werte entsprechen gerade auch einem 10 % Anteil der jeweiligen Jahresgrenzwerte aus TA Luft und 22. BImSchV.

Grundsätzlich ergibt sich nach dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung (Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen – GUM) die maximal zulässige Abweichung vom Sollwert zu

$$u_{Vorgabe} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_{Lab}^2}$$

Wird für niedrige Konzentrationen der Wert für  $u_{Lab} < u_0$ , wird in die obige Gleichung der größere Wert von  $u_0$  eingesetzt:  $u_{Vorgabe} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_0^2}$

Die in den Berechnungsformeln verwendeten Unsicherheitsangaben  $u$  verstehen sich bereits als 'erweiterte Messunsicherheit' mit einem Erweiterungsfaktor 2. Im Verhältnis zur Präzisionsvorgabe  $\sigma$ , die den Charakter einer Standardabweichung hat, gilt daher der folgende Zusammenhang

$$u_{Vorgabe} = 2 \times \sigma \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \frac{u_{Vorgabe}}{2}$$