

Methoden der Qualitätssicherung bei der Messung von Luftverunreinigungen bei Feldexperimenten

Von der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Konrad Glaser

aus Maienfels

Hauptberichter: Prof. Dr- Ing.habil. G. Baumbach

Mitberichter: Prof. Dr. J. Baumüller

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2001

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart

2001

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen/ Abkürzungen	V
Zusammenfassung / Abstract	IX
1 Einführung	1
2 Übersicht: Feldexperimente und die Bedeutung der Qualitätssicherung	5
2.1 Übersicht über Feldexperimente der Vergangenheit	5
2.2 Beispiele zur Bedeutung der Qualitätssicherung bei Feldexperimenten	6
3 Meßsysteme der Universität Stuttgart	11
3.1 Möglichkeiten der luftgestützten Messung von Luftverunreinigungen	11
3.2 Fesselballonsystem	12
3.3 Ferngesteuertes Luftschiff LOTTE	15
3.4 Beispiele für Einsätze des IVD	16
4 Grundlagen der Bewertung der Qualität von Messungen	18
4.1 Allgemeines	18
4.2 Charakterisierung von Meßverfahren durch Verfahrenskenngrößen	21
4.2.1 Allgemeines	21
4.2.2 Präzision und Richtigkeit	23
4.2.3 Genauigkeit	25
4.2.4 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	26
4.2.4.1 Definitionen	26
4.2.4.2 Bestimmung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	28
4.3 Bestimmung von Meßunsicherheiten: Grundlegende Methode	29
4.3.1 Vorbemerkungen	29
4.3.2 Begriffe	30
4.3.3 Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz und Bestimmung kombinierter Standard- unsicherheiten	31
4.3.4 Kriterien für die Ermittlung von Modellfunktionen	34
4.3.5 Bestimmung von Standardunsicherheiten von Eingangsgrößen	35
4.3.6 Berechnung erweiterter Unsicherheiten	37
4.3.7 Angabe von Meßunsicherheiten in Abhängigkeit von der Meßgröße	38
4.4 Unsicherheit von Meßverfahren mit linearer Kalibrierfunktion (bottom-up Methode) ...	41
4.4.1 Vorbemerkungen	41
4.4.2 Meßunsicherheit bei vernachlässigbarer Drift	42
4.4.3 Meßunsicherheit bei nicht vernachlässigbarer Drift	44
4.5 Bestimmung der Meßunsicherheit durch Vergleichsmessungen (top-down Methode) ...	49
4.5.1 Allgemeines	49
4.5.2 Vergleichsmessungen über Referenzmaterialien / Ringversuche	50
4.5.3 Vergleichsmessung am realen Medium	53
4.5.4 Zum Umgang mit dem "bias"	55

5	Bestimmung von Unsicherheiten beim Messen von Luftverunreinigungen	60
5.1	Meßverfahren für Fesselballon und Luftschiff (Übersicht)	60
5.2	Allgemeines zur Bestimmung von Meßunsicherheiten	62
5.3	Messung von O ₃	63
5.3.1	Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen	63
5.3.2	Unsicherheit durch Vergleich mit einem Referenzverfahren	65
5.3.3	Zusammenfassung	66
5.4	Messung von NO ₂ / NO _x	67
5.4.1	Allgemeines	67
5.4.2	LMA4 (NO ₂ , NO _x)	68
5.4.2.1	Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen	68
5.4.2.2	Unsicherheit durch Vergleich mit einem Referenzverfahren	70
5.4.2.3	Zusammenfassung	72
5.4.3	NO ₂ -Sonde	74
5.4.3.1	Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen	74
5.4.3.2	Berücksichtigung des nichtlinearen Verhaltens für kleine Meßwerte	75
5.5	Messung von SO ₂	77
5.5.1	Allgemeines	77
5.5.2	Auswertung von Laborexperimenten	77
5.5.3	Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen	79
5.5.4	Vergleich der Ergebnisse	80
5.6	Messung von CO ₂	81
5.6.1	Allgemeines	81
5.6.2	Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen	81
5.6.3	Zusammenfassung	82
5.7	Messung von Kohlenwasserstoffen (VOC)	84
5.7.1	Allgemeines	84
5.7.2	Bestimmung der Präzision	85
5.7.3	Bestimmung der Richtigkeit	89
5.7.4	Bestimmung der Meßunsicherheit	93
5.8	Tabellarische Übersicht über Meßunsicherheiten	94
6	Beispiel für die Anwendung von Meßunsicherheiten: Projekt OLAK	97
6.1	Zielsetzung von OLAK	97
6.2	Durchführung der Vergleichsmessungen	98
6.2.1	Messung von Vertikalprofilen	98
6.2.1.1	Fesselballon und Flugzeug	98
6.2.1.2	LIDAR	98
6.2.2	Qualitätssicherung bei den In-Situ-Messungen (Referenzverfahren für die LIDAR-Messung)	99
6.2.3	Erstellung der O ₃ -Referenzprofile	99
6.3	Bestimmung der Unsicherheit der Referenzdaten	101
6.4	Vergleich von Vertikalprofilen (Beispiele)	102

7	Qualitätssicherung als Gemeinschaftsaufgabe bei Feldexperimenten	104
7.1	Allgemeines	104
7.2	Maßnahmen zur Qualitätssicherung	105
7.3	Auswertung von Maßnahmen zur Qualitätssicherung	106
7.3.1	Harmonisierung von Datensätzen	106
7.3.2	Überprüfung von Meßunsicherheiten aufgrund von Außenluftvergleichen	107
7.3.3	Überprüfung von Meßunsicherheiten aufgrund ergänzender Vergleiche	110
7.4	Form der Meßdaten und Angabe der Qualität	111
7.5	Durchführung von Vergleichsmessungen	113
8	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	115
Anhang A	Meßtechnik für chemische Größen	118
A 1	Messung von O ₃	118
A 2	Messung von NO ₂ und NO _x	120
A 2.1	Allgemeines zum Luminolverfahren	120
A 2.2	LMA4	121
A 2.3	NO ₂ -Sonde	122
A 2.4	Bereitstellung von Prüfgasen für NO und NO ₂	124
A 3	Messung von SO ₂	127
A 4	Messung von CO ₂	128
A 5	Messung von Kohlenwasserstoffen (VOC)	130
A 5.1	Grundlage der Methode	130
A 5.2	Probenahme	131
A 5.3	Probenaufbereitung	134
A 5.4	Analyse der Probe und Angabe des Meßergebnisses	134
Anhang B	Bestimmung der Meßunsicherheit des Saltzman-Verfahrens	136
Anhang C	Beispiel für die Bestimmung der Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen	137
Anhang D	Beispiele für die Auswertung von Qualitätssicherungsmaßnahmen bei Feldmeßkampagnen	141
D 1	Beispiele zu Kapitel 7.3.2	141
D 2	Beispiel zu Kapitel 7.3.3	143
Literaturverzeichnis		144

Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
a_0, a_1, a_2	divers	Koeffizienten eines Polynoms zur Beschreibung der Unsicherheit oder der Präzision als Funktion der Meßgröße
b_0, b_1	divers	Koeffizienten einer linearen Funktion, z. B. einer linearen Kalibrierfunktion oder einer Ausgleichsgeraden
c	divers	Meßgröße (in der Regel ein Luftbeschaffenheitsmerkmal)
c_0	divers	Konzentration des Nullgases ($c_0 = 0$)
c_1	divers	Konzentration des Prüfgases
c_I, c_{II}	divers	Meßergebnis des Meßsystems I bzw. II
c_{korrr}	divers	Meßergebnis, das um eine Abweichung korrigiert wurde, die durch eine nichtlineare Kennlinie hervorgerufen wurde
c_{ref}	divers	Meßwert des Referenzmeßverfahrens
c_{NWG}	divers	Nachweisgrenze
Δc	divers	Korrektur eines Meßergebnisses c , die durch eine nichtlineare Kennlinie erforderlich wird.
d	divers	systematische Abweichungskomponente, auch genannt "bias"
e	divers	Empfindlichkeit
E	hPa	Sättigungsdampfdruck
\bar{e}	divers	arithmetisches Mittel von Empfindlichkeiten
Δe	divers	zufällige Abweichung der Empfindlichkeit
f_p	-	Korrekturfaktor zur Druckkorrektur der Empfindlichkeit
f_r	-	Korrekturfaktor zur Feuchtekorrektur der Empfindlichkeit
f_T	-	Korrekturfaktor zur Temperaturkorrektur der Empfindlichkeit
g	-	Exponent
i, j	-	Laufzahlen
k	-	Erweiterungsfaktor zur Bestimmung der erweiterten Unsicherheit
m	-	Anzahl von Reihen wiederholter Messungen; z.B Anzahl der Labors bei Ringversuchen
n	-	Anzahl der Wiederholungen innerhalb einer Meßreihe
p	hPa	Luftdruck
Δp	hPa	Druckabfall
p_0	hPa	Luftdruck beim Bezugszustand

p_1, p_2	hPa	Umgebungsdruck beim Zustand 1 bzw. 2
$p_{H_2O,0}$	hPa	Wasserdampfpartialdruck beim Bezugszustand
p_N	hPa	Normdruck (= 1013 hPa)
q	-	Anzahl der Konzentrationsniveaus bei einem Ringversuch
r	divers	Wiederholgrenze
r_{H_2O}	-	relative Luftfeuchte
R	divers	Vergleichsgrenze
s	divers	empirische Standardabweichung
$s_{\bar{y}}$	divers	Standardabweichung der Labormittelwerte \bar{y}_i bei einem Ringversuch
s_{CO_2}	divers	Standardabweichung der Anzeige des CO_2 -Geräts bei wiederholter Aufgabe von Prüfgas
$s_{\Delta y}$	divers	Standardabweichung der Korrektur Δy
s_e	divers	Standardabweichung der Empfindlichkeit
s_L	divers	die Inter-Laborstandardabweichung als Maß für die Varianz zwischen den Labors bei einem Ringversuch
s_{NWG}	divers	Standardabweichung von Meßwerten an der Nachweisgrenze
s_r	divers	Wiederholstandardabweichung
s_R	divers	Vergleichsstandardabweichung
s_{y_0}	divers	Standardabweichung der Signale am Nullpunkt
$s_{y_0, 90}$	divers	Standardabweichung des Signals am Nullpunkt aus 90 Meßwerten eines Laborexperiments
$s_{e, 90}$	divers	Standardabweichung der Empfindlichkeit aus 90 Meßwerten eines Laborexperiments
T	K	Lufttemperatur
Δt	divers	Zeitraum, innerhalb dessen eine konstante Analysenfunktion verwendet wird.
T_0	K	Lufttemperatur beim Bezugszustand
T_1, T_2	K	Temperatur beim Zustand 1 bzw. 2
T_N	K	Normtemperatur (= 273,15 K)
$t_{v,0,95}$	-	Studentfaktor für einen Grad des Vertrauens von $1-\alpha = 0,95$ und der Anzahl von Freiheitsgraden v
u	divers	Standardunsicherheit
U	divers	erweiterte Unsicherheit

U_I, U_{II}	divers	Erweiterte Unsicherheit des Meßsystems I bzw. II
U_{ref}	divers	Erweiterte Unsicherheit des Referenzmeßverfahrens
U_{vergl}	divers	Erweiterte Unsicherheit, durch Vergleichsmessungen bestimmt
V	l	Volumen
\dot{V}	l/min	Volumenstrom
\dot{V}_1, \dot{V}_2	l/min	Volumenstrom beim Zustand 1 (p_1, T_1) bzw. beim Zustand 2 (p_2, T_2)
$\dot{V}_{1,N}, \dot{V}_{2,N}$	l/min	Normvolumenstrom beim Zustand 1 (p_1, T_1) bzw. beim Zustand 2 (p_2, T_2)
x	divers	Schätzwert für die Eingangsgröße X
X	divers	Eingangsgröße
\bar{x}	divers	arithmetisches Mittel einer Reihe von Bestimmungen einer Eingangsgröße x
y	divers	Meßsignal, unkorrigiertes Meßergebnis, Schätzwert für ein Meßergebnis
Y	divers	Meßgröße allgemein.
\bar{y}	divers	arithmetisches Mittel einer Reihe von Einzelergebnissen einer Messung
$\bar{\bar{y}}$	divers	Mittelwert aller Analysen aller Labors bei einem Ringversuch
\bar{y}_0	divers	arithmetisches Mittel der Signale am Nullpunkt
\hat{y}	divers	Schätzwert des Ergebnisses eines Testmeßverfahrens
Δy	divers	Aufgrund einer systematischen Abweichung vorzunehmende Korrektur
Δy_0	divers	zufällige Abweichung des Signals am Nullpunkt
y_0	divers	Signal des Meßgeräts bei Aufgabe des Nullgases
y_1	divers	Signal des Meßgeräts bei Aufgabe des Prüfgases mit der Konzentration c_1
y_{corr}	divers	Um den Betrag Δy korrigiertes Meßergebnis y
y_D	divers	kritischer Wert des Meßsignals bei der Bestimmung der Nachweisgrenze
ν	-	Zahl der Freiheitsgrade
ν_{eff}	-	Zahl der effektiven Freiheitsgrade
ρ	kg/m ³	Dichte
ρ_1, ρ_2	kg/m ³	Dichte beim Zustand 1 (p_1, T_1) bzw. beim Zustand 2 (p_2, T_2)

Abkürzungsverzeichnis

BERLIOZ	Berlin Ozon Experiment
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
EVA	Emissionsdatenevaluierung Augsburg
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
ICG 2	Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre, Forschungszentrum Jülich
IfU	Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung
ISD	Institut für Statik und Dynamik der Luft- und Raumfahrtkonstruktionen
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfesselwesen
LIDAR	L ight D etection and R anging
OLAK	Ozon-Lidar Aerosolkorrektur
PAN	Peroxiacetylnitrat
SLOPE	S chauinsland O zone P recursor E xperiment
TFS	Förderschwerpunkt Troposphärenforschung
TRACT	T ransport of P ollutants over C omplex T errain

Zusammenfassung:

Für ein verbessertes Verständnis der Vorgänge und Zusammenhänge in der Atmosphäre und für unsere Fähigkeit, kurzfristige und langfristige Vorhersagen über deren Zustand zu machen, werden unter anderem experimentelle Untersuchungen benötigt. Bei solchen Feldexperimenten werden für die Messung von Luftverunreinigungen im allgemeinen eine Vielzahl von unterschiedlichen Meßsystemen eingesetzt, deren Meßdaten nach dem Experiment in einem gemeinsamen Datenpool zusammengeführt werden. Für eine wissenschaftliche Auswertung muß die Qualität der in den gemeinsamen Pool eingebrachten Daten bekannt sein.

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden zur Qualitätssicherung bei Feldexperimenten vorgestellt, die in eine quantifizierbare Angabe der Qualität von Meßergebnissen münden. Die eindeutigste und universellste Information über die Qualität von Meßergebnissen ist die Angabe der Meßunsicherheit entsprechend den gültigen internationalen Vereinbarungen. Die grundsätzlichen Empfehlungen und die konkreten Beispiele der vorliegenden Arbeit zielen daher stets auf die Angabe der Unsicherheit von Messungen ab. Besonders zu beachten ist, daß die Angabe der Meßunsicherheit und deren Überprüfung im Rahmen des Feldexperiments stets unter Feldbedingungen erfolgen sollten.

Die vorliegende Arbeit richtet sich an alle, die Feldmeßkampagnen planen und organisieren sowie an alle, die an solchen Vorhaben als Experimentatoren teilnehmen. Sowohl im allgemeinen Teil der Arbeit als auch bei der Umsetzung an konkreten Beispielen kann sich darüber hinaus jeder Anregungen holen, der Umweltanalysen durchführt, vor allem dann, wenn es sich bei den eigenen Meß- und Analysenverfahren um wenig etablierte (nicht-Routine-) Meßverfahren handelt. Die hier vorgestellten Methoden stellen den Versuch einer bestmöglichen Synthese aus den theoretischen Anforderungen der Qualitätssicherung und deren praktischer Realisierbarkeit bei Feldexperimenten dar.

Abstract

For an improved understanding of the phenomena and interrelations in the Atmosphere and for our ability for short term and long term predictions about its condition experimental investigations are necessary. During such field experiments a large number of different systems for the measurement of air pollutants are used. The measurement data usually are brought together in a common data pool. For the scientific evaluation information about the quality of the data in the common pool is required.

In this thesis methods for quality assurance during field experiments are presented, which finally deliver quantitative information about data quality. The most unequivocal and most universal declaration about data quality is the statement of uncertainty in accordance with the international agreements. Therefore, the basic recommendations and the concrete examples always aim at the statement of uncertainty. It is especially important that the stated uncertainties and their validation during field experiments do take place under the conditions of field experiments.

This thesis addresses to all people who are involved in the planning and organisation of field experiments as well as to all who will take place as experimentators. In addition, in the more general part as well as by the concrete examples the reader may find suggestions for all kinds of environmental analysis, especially if less established (non routine) measurement methods have to be used. The methods presented here are the attempt to create the best synthesis from the theoretical requirements of quality assurance and its practical realisation under the aggravating circumstances of field experiments.

1 Einführung

Von den in unserer Lufthülle ablaufenden Vorgängen sind die Menschen seit jeher betroffen. Daher ist der Wunsch naheliegend, diese Vorgänge zu verstehen und vorhersagen zu können. Mit durch den Menschen verursachten Veränderungen der Lufthülle begann man sich intensiver zu beschäftigen, als diese Veränderungen merkliche negative Auswirkungen zeigten. Wirklich einschneidende Ereignisse waren Smogkatastrophen, bei denen es innerhalb kurzer Zeit eine große Zahl von Opfern gab [1].

Seitdem wurden nach und nach weitere Probleme erkannt und in der umweltpolitischen und wissenschaftlichen Diskussion thematisiert. Allgemein bekannte Beispiele sind der sogenannte "saure Regen", das Thema "Waldsterben", troposphärisches Ozon als Indikator für Sommersmog, die weltweite Zunahme von Treibhausgasen und das sogenannte "Ozonloch". Neben die ursprünglich noch lokalen Auswirkungen bei Smogereignissen sind demnach längst länderübergreifende und sogar weltweite Bedrohungen getreten.

Politische Entscheidungen, welche die derzeit aktuellen Probleme betreffen, stoßen nicht immer auf ungeteilte Zustimmung, da die erforderlichen Maßnahmen für alle Bürger einschneidende Änderungen und Einschränkungen bedeuten würden. Als Beispiel seien die heftig diskutierten Fahrverbote zur Verminderung des Sommersmogs genannt, was von vielen als gravierender ökonomischer wie persönlicher Eingriff gewertet wird. Außerdem ist die Wirksamkeit derartiger Maßnahmen umstritten, da es Hinweise gibt, daß kurzfristige Maßnahmen zur Reduzierung der Emission von Ozonvorläuferstoffen zu keiner Reduktion von bodennahem Ozon führen [2][3]. Ein anderes Beispiel ist die Minderung der Emission von Treibhausgasen, welche eine grundlegende Umstellung unserer Lebensweise erfordert, wenn wirklich eine deutliche Emissionsminderung erreicht werden soll. Aus diesem Grund verlangt die Politik von der Wissenschaft nicht nur einen eindeutigen Beleg für die Relevanz der erkannten Probleme, sondern auch eine exakte Beschreibung der Zusammenhänge und der Wirkungsmechanismen und darauf aufbauend Empfehlungen für die wirksamsten Maßnahmen.

Zum Beleg des Zustandes und von Veränderungen der Atmosphäre durch anthropogene Einflüsse sind zunächst beobachtende Messungen erforderlich. Kontinuierlich betriebene Meßstationen und Meßnetze bestehen je nach Zielsetzung auf kommunaler, nationaler oder auf globaler Ebene. Derartige Messungen müssen zur Beobachtung von Trends in der Regel langfristig angelegt sein und entsprechend der Zielsetzung (z.B. Langzeitbeobachtung oder Luftüberwachung im Rahmen von Smogwarnplänen) konzipiert sein. Der weltweite Anstieg von Treibhausgasen [4] oder ein Anstieg von Ozonhintergrundkonzentration in den bodennahen Luftschichten in Europa konnten durch langfristig angelegte Meßreihen an gezielt platzierten Meßstationen belegt werden [4]-[7]. In der Bundesrepublik Deutschland wurden im Rahmen der allgemeinen Luftüberwachung auf Länderebene umfangreiche Meßnetze eingerichtet. Durch diese Meßnetze konnte eine Verbesserung der lufthygienischen Situation in Deutschland belegt werden. Zumindest einige Luftverunreinigungen wie zum Beispiel SO_2 , CO oder Blei im Schwebstaub treten heute im Mittel mit geringeren Konzentrationen auf als noch Mitte der achtziger Jahre [8]. Mit einer weiteren Verringerung darf gerechnet werden.

Die beispielhaft angeführten Erkenntnisse, die aus Meßnetzen gewonnen werden können, sind nur möglich, wenn die Meßdaten mit einer ausreichenden Qualität gewonnen werden. Die wichtigsten Anforderungen an die Qualität von Meßdaten aus Meßnetzen betreffen die Vergleichbarkeit von Ergebnissen der Meßstationen untereinander zum Erkennen und Quantifizieren räumlicher Unterschiede und die Vergleichbarkeit von zeitlich aufeinander folgenden Messungen zum Erkennen und Quantifizieren zeitlicher Trends. Für die Planung und den Betrieb von Messnetzen bestehen ausgearbeitete Konzepte, die sich in der Praxis bewährt haben [9]-[12].

Zusätzlich zu der Feststellung des Zustandes und der Veränderung der Atmosphäre durch Dauermessungen im Rahmen von Meßnetzen sind umfangreiche Untersuchungen zum Verständnis der Ursachen und Wirkungen innerhalb des Systems Atmosphäre erforderlich. Die Untersuchungen umfassen die Quantifizierung und Lokalisierung von Emissionen, das Verständnis von chemischen und physikalischen Vorgängen in der Atmosphäre, die Ausbreitung von Luftverunreinigungen auf allen Größenskalen und Bestimmung bzw. Vorhersage von Wirkungen.

Für diese Maßnahmen zur Verbesserung des Systemverständnisses der Atmosphäre auf allen Größenskalen sind Messungen erforderlich, die über die Langzeitbeobachtung an wenigen Punkten hinausgehen. Für viele Anwendungen wird ein zeitlich und räumlich hoch aufgelöstes Abbild des Zustandes der Atmosphäre benötigt. Dazu müssen chemische Schlüsselparameter und meteorologische Größen zeitgleich in hoher zeitlicher und räumlicher Dichte gemessen werden. Derartige Messungen sind so aufwendig, daß sie aus Kostengründen meistens nur episodenhaft durchgeführt werden können. In der Regel sind Bodenstationen und fliegende Meßplattformen (Flugzeuge, Fesselballons) beteiligt. Für bestimmte Anwendungen kommen außerdem Fernmeßverfahren zum Einsatz.

Solche Experimente erfolgen in der Regel unter Beteiligung einer großen Anzahl nationaler und internationaler Partner. Die eingesetzten Meß- und Analysensysteme sind auch dann, wenn von mehreren Partnern die selben Parameter gemessen werden, höchst unterschiedlich in ihrer Bauart und im Meßprinzip und manchmal nicht so ausgereift und charakterisiert, wie dies bei Routinemessungen in stationären Meßnetzen der Fall ist.

Eine besondere Herausforderung ist bei solchen Feldexperimenten die Qualitätssicherung des Datensatzes, der durch die Verbundpartner mit ihren höchst unterschiedlichen Meßsystemen erzeugt wird. Neben der Gewährleistung der Genauigkeit der Messungen ist vor allem die Harmonisierung des Datensatzes wichtig, das heißt die Quantifizierung und unter Umständen die Korrektur von Abweichungen der Meßsysteme untereinander. Die Datenqualität muß so dokumentiert sein, daß auch ein an der Messung selbst nicht beteiligter Nutzer der erzeugten Daten die unvermeidbaren Unsicherheiten der Daten und gegebenenfalls diejenigen seiner eigenen Auswertungen quantifizieren kann.

Eine methodisch korrekte und andererseits praktikable Richtlinie oder einheitliche Vorgehensweise zur Qualitätssicherung ist für diesen Fall bisher nicht etabliert [13]. Die für den Routinebetrieb von Meßnetzen bestehenden Richtlinien und Veröffentlichungen zur Qualitätssicherung decken die speziellen Probleme bei der Qualitätssicherung bei Feldexperimenten nicht vollständig ab. Hinzu kommt, daß für die Angabe der Unsicherheit beim Messen seit dem Jahr 1995 ein einheitliches Verfahren international gültig ist [14], das jedoch bisher im Bereich der Umweltanalytik nicht konsequent angewandt wird, auch nicht im Bereich der Routinemessungen [15].

Es ist auch in der näheren und weiteren Zukunft damit zu rechnen, daß Feldexperimente auf allen Größenskalen durchgeführt werden. Künftige Bemühungen der Forscher werden sich einerseits angesichts der als weltweiten Bedrohung angesehenen Veränderungen (Treibhauseffekt, Ozonloch) verstärkt dem Verständnis des Systems Atmosphäre als Ganzes sowie den Wechselwirkungen mit der Biosphäre, dem Wasserkreislauf etc. widmen müssen [16][17]. Andererseits können die in den Industrienationen scheinbar gebannten Probleme mit lokaler Luftverschmutzung nicht Anlaß sein, dieses Thema zu vernachlässigen, da die lufthygienische Situation in den Ballungszentren der Schwellen- und Entwicklungsländer nach den Maßstäben der Industrienationen bereits heute untragbar ist. Angesichts des Wachstums der Städte in diesen Ländern ist eine Verbesserung ohne aktive lokale Umweltpolitik dort nicht zu erwarten. Auch diese künftigen Untersuchungen werden nicht ohne Maßnahmen zur Qualitätssicherung bei der Messung von Luftverunreinigungen auskommen.

Zielsetzung dieser Arbeit:

Vom Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart (IVD) werden seit Ende der achtziger Jahre Fesselballons als fliegende Meßplattform eingesetzt. Die Meßsysteme wurden seither laufend ergänzt und verbessert. Die Vielfalt der neben den meteorologischen Größen mit diesem System meßbaren Luftverunreinigungen dürfte weltweit einmalig sein. Zudem wurde erstmals in Ergänzung zu einem Fesselballonsystem ein vom Institut für Statik und Dynamik der Luft- und Raumfahrtkonstruktionen der Universität Stuttgart (ISD) entwickelter Kleinzeppelin als Trägerplattform zur Messung von Luftverunreinigungen eingesetzt. Der Einsatz eines derartigen Kleinzeppelins für die Messung von Luftverunreinigungen ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Die Einsatzbereiche der Meßsysteme der Universität Stuttgart sind mittlerweile vielfältig und es erfolgt häufig eine Einbindung in nationale und internationale Vorhaben. Die Messungen sind vor allem dann gefragt, wenn die räumliche und zeitliche Verteilung luftchemischer und meteorologischer Parameter im mikro- und mesoskaligen Bereich erforderlich ist. Häufig wird gemeinsam mit Meßflugzeugen operiert.

Wann immer eine Einbindung der Meßsysteme der Universität Stuttgart in große Feldexperimente erfolgt, müssen erhebliche Anstrengungen zur Qualitätssicherung der eigenen Systeme aber auch des Gesamtdatensatzes aller Teilnehmer des Experiments unternommen werden. Am Beispiel der Meßsysteme der Universität Stuttgart sollen daher geeignete Methoden der Qualitätssicherung erarbeitet und konkret angewandt werden. Die Darstellung der Methoden erfolgt so, daß eine Übertragung möglichst auf andere Meßaufgaben möglich ist. Gleichzeitig wird der zwischenzeitlich erreichte Stand der Technik bei den Meßsystemen der Universität Stuttgart dokumentiert. Dies erscheint besonders angebracht, da den weiter oben dargestellten künftigen Aufgaben der Forschung zufolge auch in Zukunft mit weiterem Bedarf an Messungen mit diesen Systemen zu rechnen ist.

Besonderer Wert wird auf die praktische Realisierung von Maßnahmen zur Qualitätssicherung gelegt. Die Erfahrung zeigt nämlich, daß speziell bei Feldexperimenten immer ein Kompromiß eingegangen werden muß zwischen dem, was für die Qualitätssicherung wünschenswert wäre (z.B. durch penible Umsetzung einer Normvorschrift), und dem, was angesichts der zeitlichen,

personellen und finanziellen Ressourcen möglich ist. Diese Arbeit soll beides leisten, die Erfordernis von Qualitätssicherungsmaßnahmen trotz der Hemmnisse aufzeigen und gleichzeitig möglichst einfach praktizierbare aber methodisch korrekte Methoden zur Umsetzung zeigen. Alle Maßnahmen sollen so ausgerichtet sein, daß aufgrund der Ergebnisse die Angabe der Meßunsicherheit entsprechend der grundlegenden Methoden des ISO-Leitfadens [14] möglich ist. Damit wird ein vereinheitlichtes Maß für die Qualität von Messungen bereitgestellt, dessen konsequente Anwendung im Bereich der Umweltanalytik noch in den Anfängen steckt, das jedoch aufgrund seiner universellen Bedeutung dringend einer verbreiteten Anwendung bedarf.

2 Übersicht: Feldexperimente und die Bedeutung der Qualitätssicherung

2.1 Übersicht über Feldexperimente der Vergangenheit

Die generelle Motivation für Feldexperimente liegt im Bedarf nach einem besseren Verständnis der Ursachen und Wirkungen innerhalb des Systems Atmosphäre begründet. Die Untersuchungen umfassen die Quantifizierung und Lokalisierung von Emissionen, das Verständnis von chemischen und physikalischen Vorgängen in der Atmosphäre, die Ausbreitung von Luftverunreinigungen auf allen Größenskalen und die Bestimmung bzw. Vorhersage von Wirkungen.

Im Bereich der Emissionen ist man auf Hochrechnungen angewiesen, denen neben auf Messungen beruhenden Emissionsfaktoren zahlreiche Annahmen zugrunde liegen. Für viele Substanzen und für bestimmte Quellarten wie diffuse Quellen oder natürliche Quellen liegen bisher nur unzureichende Kenntnisse über die Zusammensetzung der Emissionen und der Emissionsraten vor.

Die chemischen und physikalischen Vorgänge in der mit Emissionen belasteten Luft werden sowohl in Laborversuchen als auch durch Beobachtungen in der Außenluft untersucht. Gegenstand der Untersuchungen sind beispielsweise die Bildung und der Abbau von Photooxidantien und deren Vorläufersubstanzen in städtischen Abluftfahnen ("City-Plume"-Experimente) aber genauso die Bildung von Aerosolen und deren Auswirkung auf die Wolkenbildung und die Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre.

Beides, sowohl die Emissionsdaten als auch die Erkenntnisse über chemische und physikalische Prozesse sind für die modellmäßige Beschreibung erforderlich. Computergestützte Modellierungen atmosphärischer Vorgänge gibt es für alle Größen- und Zeitskalen, angefangen bei der Simulation von Ausbreitungsvorgängen in Straßenschluchten bis hin zu weltumspannenden Modellierungen.

Feldmeßkampagnen, die der Erforschung der genannten Problembereiche dienen, heben sich von den Dauermessungen der Meßnetze dadurch ab, daß die Beobachtungen episodenhaft sind und in der Regel nur bei für den jeweiligen Zweck der Meßkampagne geeigneten Wetterbedingungen durchgeführt werden. Normalerweise werden Daten über den Zustand der Atmosphäre aus allen drei Raumdimensionen und mit hoher zeitlicher Auflösung benötigt. Deshalb ist die Art der eingesetzten Meßsysteme und deren bodengestützte und fliegende Trägersysteme meistens sehr vielfältig, genauso wie die Anzahl der gemessenen luftchemischen und meteorologischen Parameter. Ähnlich wie bei den Meßnetzen reicht dabei die Ausdehnung des Meßgebiets von lokal bis weltweit, je nach Zielsetzung des Vorhabens.

Tab. 2-1 bietet als Übersicht und als Anregung zur Vertiefung eine Zusammenstellung von Feldexperimenten, die in der Literatur beschrieben sind. Mit enthalten sind auch Experimente, die im Rahmen des Förderschwerpunkts Troposphärenforschung (TFS) [18] in den Jahren 1996 bis 1999 durchgeführt wurden. Bei diesem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) aufgelegten Förderschwerpunkt wurden mehrere Feldstudien unter Beteiligung einer großen Zahl wissenschaftlicher Gruppen durchgeführt. Bei den in Tab. 2-1 aufgeführten Expe-

rimenten EVA [19] und BERLIOZ [20], kamen die Meßsysteme der Universität Stuttgart zum Einsatz. Diese Vorhaben sind in Kapitel 3.4 etwas näher beschrieben.

Tab.2-1: Zusammenstellung verschiedener Feldexperimente aus der Vergangenheit

Zielsetzung der Kampagnen	Literatur
Quantifizierung und Lokalisierung von natürlichen und anthropogenen Emissionen	[19][21][22][23][24][25]
Verbesserung des Verständnisses physikalischer und chemischer Vorgänge in der Atmosphäre	[26] [27] [28]
Verbesserung des Verständnisses der Ausbreitung von Luftverunreinigungen	[29]
"City-Plume" Experimente	[20][30][31][32][33]

Die genannten Beispiele zeigen, wie höchst unterschiedlich Meßkampagnen sind, was den Umfang der Arbeiten und die Zielsetzung angeht. Allen Vorhaben gemein ist jedoch, daß eine Auswertung nach wissenschaftlichen Methoden ohne die Kenntnis der Qualität der Meßergebnisse nicht möglich ist. Im nachfolgenden Kapitel soll zur Verdeutlichung anhand einiger Beispiele die Bedeutung der Qualitätssicherung bei solchen Feldexperimenten aufgezeigt werden.

2.2 Beispiele zur Bedeutung der Qualitätssicherung bei Feldexperimenten

Die nachfolgenden Beispiele stammen von Feldexperimenten an denen das IVD mit Fesselballon- und Luftschiffmessungen beteiligt war. Anhand dieser Beispiele aus der Praxis soll demonstriert werden, welche Bedeutung Maßnahmen zur Qualitätssicherung bei Feldexperimenten zukommt, bzw. auf welche Schwierigkeiten man stoßen kann, wenn man auf solche Maßnahmen verzichtet.

Beispiel 1

Ein Grund, weshalb man mehrere und verschiedenartige Meßsysteme an einem Feldexperiment einsetzt, liegt darin, daß aufgrund der gleichzeitigen Beobachtung des Zustandes der Atmosphäre an mehreren Orten bestimmte Erkenntnisse gewonnen werden sollen. Erkenntnisse können sich sowohl aus gemessenen räumlichen Unterschieden als auch aus dem Nichtvorhandensein von Unterschieden gewonnen werden. Man denke als Beispiel an die Untersuchung der Ozonbildung in der Abgasfahne einer Stadt, bei der die Luft in verschiedenen Abständen von der Stadt in- und außerhalb der Abgasfahne analysiert wird.

Vor einer Interpretation eines auf diese Weise gewonnenen Datensatzes der räumlichen Verteilung von Ozon muß geklärt werden, inwieweit mit Unterschieden bei den Meßergebnissen allein aufgrund der Meßunsicherheit der einzelnen Systeme gerechnet werden muß. Ansonsten läuft man Gefahr, Sachverhalte zu interpretieren, die in Wirklichkeit möglicherweise gar nicht vorhanden waren oder die zumindest meßtechnisch nicht eindeutig nachgewiesen wurden.

Aufschluß darüber kann man erhalten, wenn die verschiedenen Systeme zur Messung von Ozon gemeinsam an einen Ort zusammengezogen werden und dort zeitgleich Messungen durchführen, so daß aufgrund der räumlichen Nähe und der zeitgleichen Messung alle Systeme praktisch die selbe Luft analysieren. Bild 2-1 zeigt ein Beispiel einer solchen Vergleichsmessung, die im Rahmen der SLOPE-Kampagne durchgeführt wurde [27].

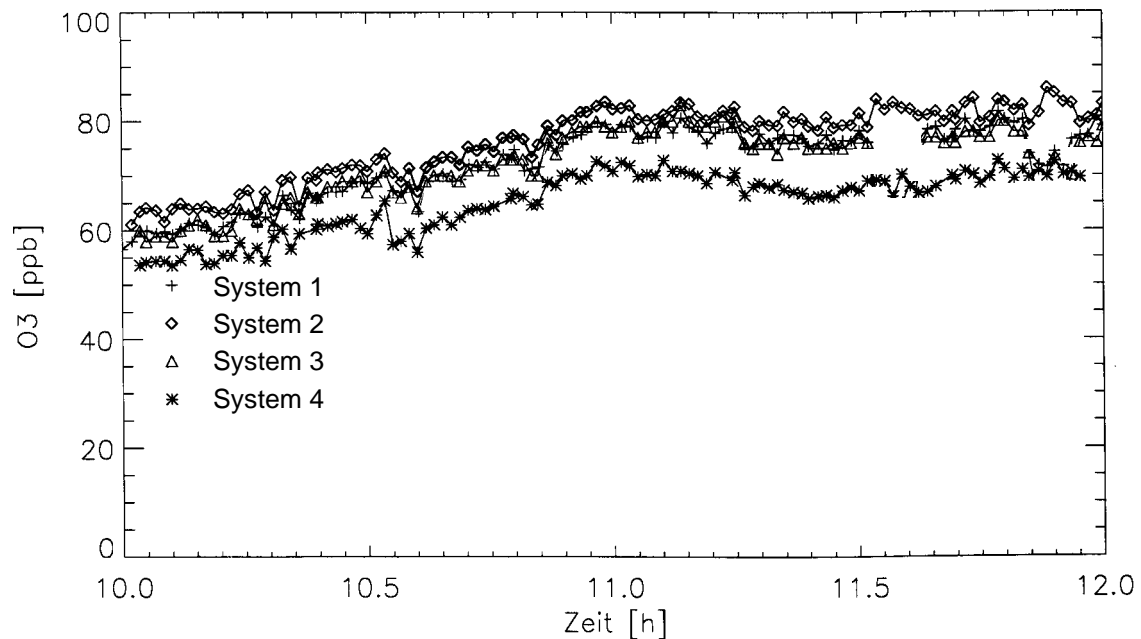


Bild 2-1: Ozonkonzentrationen, die von vier unterschiedlichen Systemen gemessen wurden. Die Messungen erfolgten zeitgleich am selben Ort als Maßnahme zur Qualitätssicherung im Rahmen der SLOPE-Kampagne [27].

Man erkennt, daß besonders die Ergebnisse eines der Meßsysteme (System 4, unterste Kurve) deutlich von jenen der restlichen Systeme abweichen. Dieses Meßsystem liefert niedrigere Konzentrationen und täuscht so einen Unterschied in den Ozonkonzentrationen gegenüber den anderen Meßsystemen vor, der aber tatsächlich nicht vorhanden war. Ohne diesen Meßvergleich, wäre eine korrekte Auswertung des während der Kampagne entstandenen Datensatzes nicht möglich gewesen.

Auch bei den verbleibenden Meßsystemen, die relativ ähnliche Meßergebnisse liefern (Systeme 1 bis 3), erkennt man, daß die Abweichungen der Systeme untereinander im Bereich einiger ppb v/v liegen. Eine erste qualitative Folgerung daraus ist, daß auch Unterschiede dieser Größenordnung bei gemessenen Konzentrationen, wenn diese bei der eigentlichen Meßkampagne beobachtet werden, allein durch die Meßunsicherheit erklärbar sind und man auf weitere Interpretationen über die mögliche Ursache dieser Unterschiede verzichten kann. Die weiteren Ausführungen in dieser Arbeit werden zeigen, wie man von dieser vorläufig qualitativen Betrachtung zu einer quantitativen Aussage kommt.

Nicht immer fallen Vergleichsmessungen so eindeutig aus, wie beim in Bild 2-1 dargestellten Beispiel. Bei diesem Beispiel konnte ein Meßsystem (System 4) mit klar abweichenden Ergebnissen identifiziert werden. Die Abweichung wurde für alle Meßwerte in gleichem Maß festgestellt, so daß eine nachträgliche Korrektur der Ergebnisse dieses Meßsystems möglich wurde.

Beim folgenden Beispiel ist eine solche Korrektur nicht möglich. In diesem Fall kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Abweichungen der Ergebnisse der an der Vergleichsmessung beteiligten Meßsysteme stets reproduzierbar im gleichen Maß auftreten.

Beispiel 2

Bild 2-2 zeigt die Ergebnisse einer Vergleichsmessung, die im Rahmen der BERLIOZ-Kampagne durchgeführt wurde [34]. Beteiligt waren neun unterschiedliche Systeme zur Messung von Stickstoffdioxid. Man erkennt, daß die Ergebnisse einiger Systeme erstens einen wesentlich unruhigeren zeitlichen Verlauf aufweisen und zweitens erhebliche Abweichungen zu den Ergebnissen der restlichen Systeme zeigen. Diese Abweichungen treten jedoch nicht stets in gleichem Maße auf und sind unter anderem deshalb nicht korrigierbar. Eine weitergehende Diskussion dieser speziellen Problematik erfolgt in [34].

Für dieses Feldexperiment gilt, daß man beim Auswerten des Datensatzes mit erheblichen Abweichungen der mit verschiedenen Systemen gemessenen NO_2 -Konzentrationen rechnen muß, daß diese Abweichungen jedoch allein durch die Unsicherheit der Messung erklärbar sind. Ohne Maßnahmen zur Qualitätssicherung, die genau zu dieser Erkenntnis führen, würde man der Gefahr von Fehlinterpretationen unterliegen.

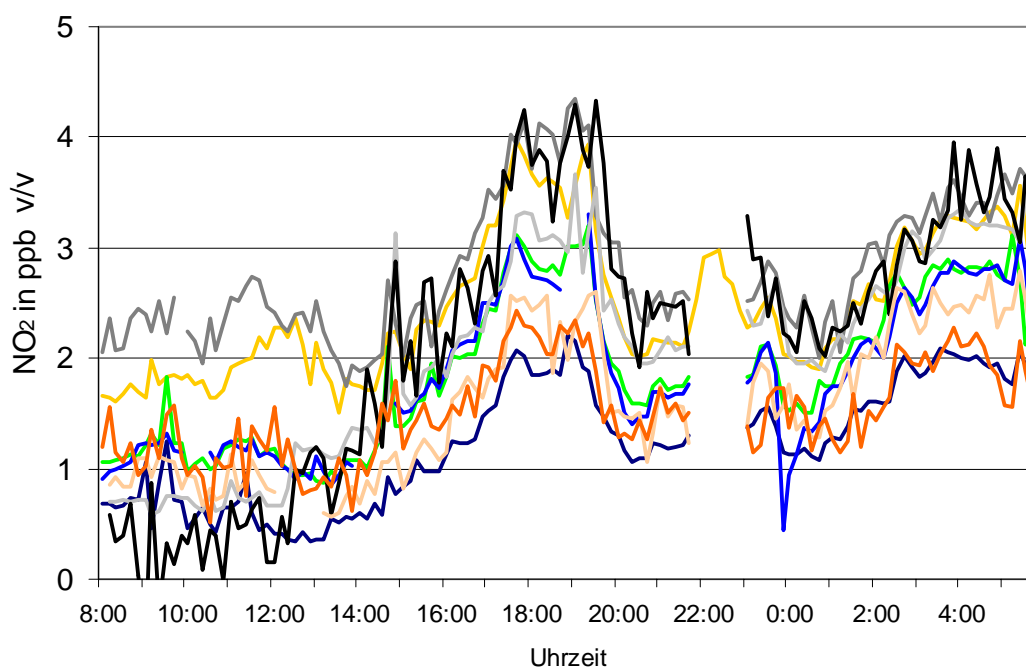


Bild 2-2: NO_2 -Konzentrationen, die von neun unterschiedlichen Systemen gemessen wurden. Die Messungen erfolgten zeitgleich am selben Ort im Rahmen der BERLIOZ-Kampagne [34].

Beispiel 3

Dieses abschließende Beispiel zeigt die Messung von Kohlenwasserstoffen in der Außenluft mit Hilfe gaschromatografischer Verfahren, bei denen für die Messung mehrerer Substanzen ein und das selbe Meßsystem verwendet wird. Das Beispiel verdeutlicht, daß aufgrund der

Übereinstimmung der Ergebnisse mehrerer Systeme bei der Messung einer bestimmten Substanz nicht automatisch geschlossen werden kann, daß eine Übereinstimmung bei Ergebnissen für andere Meßgrößen ebenfalls vorhanden sein muß.

Bild 2-3 zeigt Meßergebnisse unter Beteiligung von vier unterschiedlichen Systemen, mit denen bei einer Vergleichsmessung jeweils die Größen Benzol und n-Pentan bestimmt wurden. Die Vergleichsmessungen erfolgten im Rahmen des Experiments EVA [19].

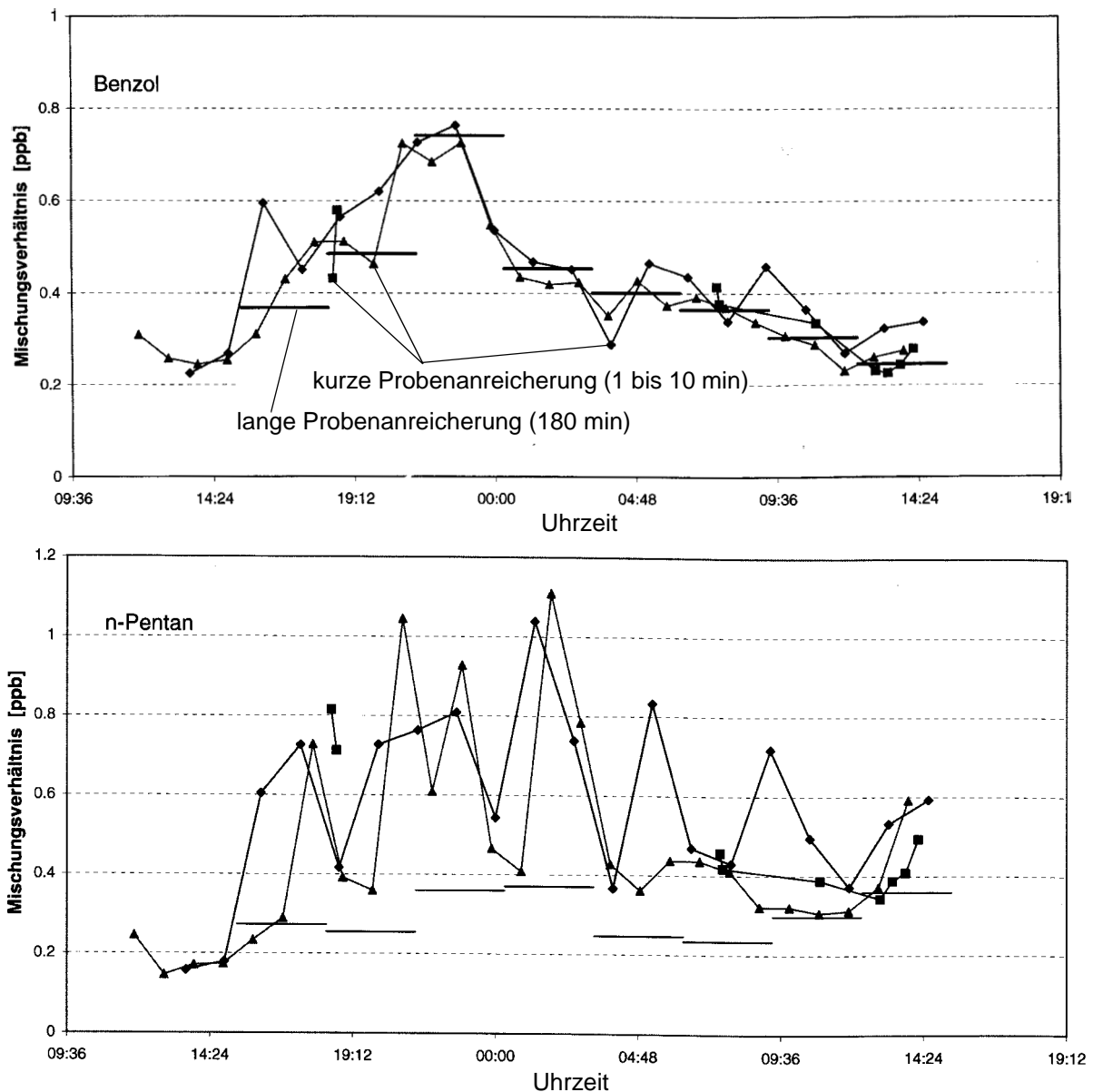


Bild 2-3: Benzol- und n-Pentan-Konzentrationen, die von vier unterschiedlichen Systemen gemessen wurden. Die Messungen erfolgten zeitgleich am selben Ort im Rahmen der EVA-Kampagne [19].

Drei der vier Meßsysteme verfügen über eine relativ kurze Anreicherungszeit bei der Proben-sammlung (1 bis 10 Minuten), d.h. die Meßwerte repräsentieren einen Mittelwert über ein kurzes Zeitintervall. Die Meßergebnisse dieser Systeme sind deshalb als Punkte dargestellt. Das vierte Verfahren benötigt ein langes Probenahmeintervall (180 Minuten), d.h. jedes Meßergeb-

nis dieses Systems repräsentiert einen Mittelwert über 180 Minuten. Deshalb sind die Meßergebnisse dieses Systems durch waagerechte Linien dargestellt, deren Länge die Probenahmedauer repräsentiert.

Man erkennt in Bild 2-3 die gute Übereinstimmung der Ergebnisse aller vier Systeme für die Meßgröße Benzol, die trotz der höchst unterschiedlichen Probenahmeintervalle zu beobachten war. Dagegen treten bei der Messung von n-Pentan relativ große Abweichungen auf. Unterstellt man, daß derartige Abweichungen nicht nur während der Vergleichsmessung auftreten, sondern auch während des eigentlichen Feldexperiments, darf auch aus diesem Beispiel geschlossen werden, daß ohne Maßnahmen zur Qualitätssicherung und die daraus gewonnenen Erkenntnisse der Datensatz eines Feldexperiments kaum auswertbar ist.

3 Meßsysteme der Universität Stuttgart

3.1 Möglichkeiten der luftgestützten Messung von Luftverunreinigungen

Bei allen im vorangegangenen Kapitel beispielhaft aufgeführten Meßkampagnen der Vergangenheit waren neben bodengebundenen Meßsystemen auch solche Meßsysteme erforderlich, die hochaufgelöste räumliche und zeitliche Verteilungen messen können. Für diese Aufgabe kommen neben den Meßsystemen der Universität Stuttgart (Fesselballon / Luftschiff) hauptsächlich Flugzeuge und freifliegende Ballone (bemannt und unbemannt) in Frage. Tab. 3-1 bietet eine Übersicht über Berichte aus der Literatur, in denen der Einsatz dieser Systeme beschrieben wird.

Tab.3-1: Berichte aus der Literatur über den Einsatz von Meßplattformen, die eine luftgestützte Messung von Luftverunreinigungen erlauben

Meßplattform	Literatur
Flugzeug	[35]-[40]
unbemannte Ballone (freifliegend, für Stratosphärenuntersuchungen)	[41][42]
bemannte Ballone (für Untersuchungen der unteren Troposphäre)	[43][44]

Für die Erhebung von Daten im unteren Bereich der Troposphäre bis etwa 1000 m über Grund werden Fesselballone eingesetzt. Diese Systeme liefern eine ortsfeste Vertikalmessung mit hoher vertikaler Auflösung. Sie stellen oft die einzige Möglichkeit zur Untersuchung des untersten Bereichs der Atmosphäre dar, der aufgrund der meistens vorgeschriebenen Mindestflughöhe nicht mit Flugzeugen zugänglich ist. Zudem können die Sondierungen zu allen Tageszeiten erfolgen und aufeinanderfolgende Sondierungen können über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Für die meisten anderen fliegenden Meßsysteme bestehen erhebliche Einschränkungen, was die Einsatzdauer angeht. Trotz ihrer geringen Zuladung sind daher Fesselballonsysteme eine wertvolle Ergänzung von Programmen mit luftgestützten Messungen. Tab. 3-2 bietet eine Auswahl über Berichte aus der Literatur, in denen über den Einsatz von Fesselballons berichtet wird.

Tab.3-2: Berichte aus der Literatur über den Einsatz von Fesselballons zur Messung von Vertikalprofilen von meteorologischen Größen und Luftverunreinigungen

Meßgrößen	Literatur
meteorologische Größen, O ₃	[45]
meteorologische Größen, O ₃ , NO ₂	[46]
meteorologische Größen, CH ₄	[25]
meteorologische Größen, NO _x , diskontinuierlich	[47]
meteorologische Größen, VOC, diskontinuierlich	[48]
meteorologische Größen, PM _{2,5} Feinstaub, diskontinuierlich	[49]

Bei Betrachtung der Berichte über Fesselballonmessungen in der Literatur wird deutlich, daß sich die Meßsysteme des IVD insofern abheben, als eine ungewöhnlich große Vielzahl an Größen kontinuierlich gemessen werden kann. Über Kohlenwasserstoffmessungen, die mit der Methode des IVD vergleichbar sind, wurde bisher noch nicht berichtet. Auch der vom IVD für Umweltmessungen eingesetzte ferngesteuerte Kleinzeppelin stellt ein Unikum dar. Zwar sind die einzigartigen Möglichkeiten von Luftschiffen für die Troposphärenforschung bekannt und auch dokumentiert [50], jedoch gibt es bisher keine Berichte über den praktischen Einsatz bemannter oder unbemannter Luftschiffe für die Messung von Luftverunreinigungen. Insofern wurde durch den Einsatz des ferngesteuerten Luftschiffs der Universität Stuttgart Neuland betreten.

3.2 Fesselballonsystem

Die Messung von Vertikalprofilen meteorologischer Parameter und von Luftverunreinigungen mit Hilfe von Fesselballons wird vom IVD seit 1988 betrieben. Eine umfassende Beschreibung des Systems und der Meßeinsätze bis 1992 erfolgte 1994 [51]. Eine zusätzliche Beschreibung des Meßsystems in einer Fachzeitschrift erfolgte 1993 [52]. In der Zwischenzeit wurde das System laufend erweitert und verbessert. Gegenüber den in den genannten Literaturstellen gegebenen Beschreibungen haben sich inzwischen viele Neuerungen ergeben. Lediglich die Messung meteorologischer Parameter sowie die Datenerfassung und Datenübertragung blieben praktisch unverändert. Alle anderen Komponenten, sei es die reine Ballontechnik (Seilwinde, Ballon, Seil, etc.) oder seien es die eingesetzten Meßgeräte für Luftverunreinigungen, wurden inzwischen ersetzt. Eine Beschreibung der Meßtechnik für Luftverunreinigungen erfolgt im Anhang A. Für die Beschreibung der Messung meteorologischer Parameter wird auf [51] verwiesen. In diesem Abschnitt soll die Beschreibung der Ballontechnik und des Gesamtsystems erfolgen.

Bild 3-1 zeigt die prinzipielle Meßanordnung. Zentraler Teil des Systems ist ein kommerziell erhältliches Sondiersystem für Fesselballons mit integrierter Datenübertragung. Es handelt sich um das "Atmospheric Data Acquisition System (ADAS)" der Fa. AIR Inc. [53]. Es besteht aus einer Meßsonde für meteorologische Parameter, die mit einem Sender ausgestattet ist, und einem Empfangsgerät am Boden. Das Empfangsgerät ist mit einem Personal-Computer verbunden, auf dem die Meßdaten gespeichert werden. Bei der Sonde am Fesselballon ist eine Datenerfassung für vier Analogsignale (Spannungssignale 0-2 V) vorgesehen, die für die Erfassung der Signale der Meßgeräte für Luftverunreinigungen genutzt werden. Im Abstand von ca. 10 s werden die Daten der vier Analogkanäle und der meteorologischen Größen zum Empfänger am Boden gesandt.

In der Bodenstation ist neben dem Empfänger und der Datenerfassung die Infrastruktur zum Betrieb der Meßsonden untergebracht. Dazu gehören insbesondere die Transferstandards, z.B. Prüfgase, zur Kalibrierung der Meßsonden für die einzelnen Luftverunreinigungen. Kalibrierungen werden so häufig wie möglich durchgeführt. Diese Kalibrierungen schließen dabei grundsätzlich das gesamte System ein, d.h. auch die Datenerfassung am Ballon und die Funkübertragung zur Bodenstation. Die Stromversorgung an Bord des Fesselballons erfolgt über

12V Akkus, die meistens während der Kalibrierung am Boden gewechselt und in der Bodenstation aufgeladen werden.

Vertikalprofile werden in der Regel durch kontinuierliches Auf- oder Ablassen des Fesselballons gemessen. Die Aufstiegs- oder Abstiegsgeschwindigkeit wird entsprechend der Meßaufgabe gewählt. Bei einer Aufstiegs- oder Abstiegsgeschwindigkeit von 0,5 m/s und der genannten Meßfrequenz von 0,1 Hz (alle 10 s) können auf diese Weise Daten im vertikalen Abstand von etwa 5 m gewonnen werden. Die Abrollgeschwindigkeit des Seils und damit die Aufstiegs- oder Abstiegsgeschwindigkeit des Ballons können stufenlos zwischen 0 und 3 m/s geregelt werden.

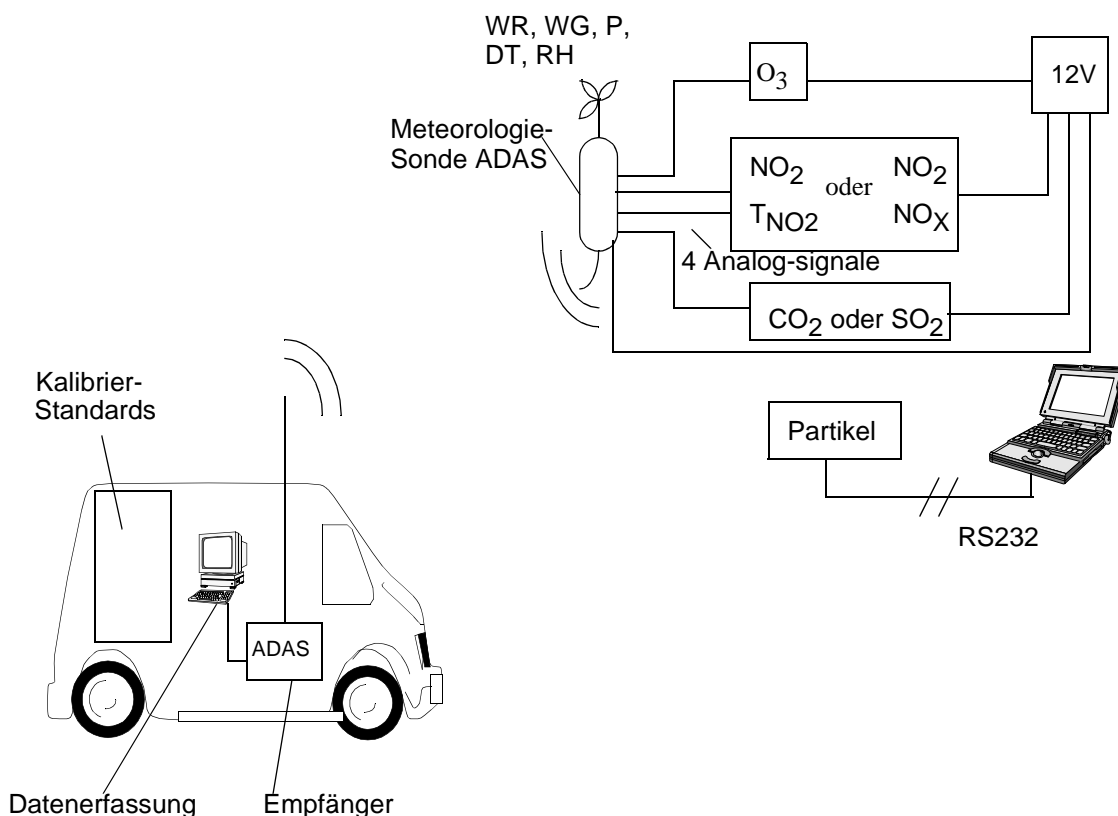


Bild 3-1: Prinzipskizze eines Fesselballon-Meßsystems. Zeichenerklärungen: WS: Windgeschwindigkeit, WD: Windrichtung, DT: Trockentemperatur, RH: relative Feuchte, P: absoluter Luftdruck, T_{NO2}: Meßzellentemperatur der NO₂-Sonde

Bei der Messung von Kohlenwasserstoffen kann bei kontinuierlichem Auf- und Ablassen des Ballons nur ein Integralwert über die Aufstieghöhe gemessen werden, da es sich um ein Probensammelverfahren handelt. Häufig erfolgt die Probensammlung deshalb an einem separaten Ballon, der während der Probensammlung in einer konstanten Höhe gehalten wird.

Dem IVD stehen mehrere Ballonhüllen mit Volumina von 7, 30, 56 und 85 m³ Füllvolumen zur Verfügung. Als Füllgas wird Helium verwendet. Der aerostatische Auftrieb beträgt bis 30 daN beim größten und bis 4 daN beim kleinsten Ballon. Abhängig von der Luftdichte (Wetterlage, Temperatur, Meereshöhe), dem Befall mit Tau und der Seillänge kann der effektive Auftrieb auch weniger betragen. Die Ballone sind zeppelinförmig gebaut und haben Heckflossen, damit sie sich im Wind ausrichten. Bild 3-2 zeigt ein Foto des Ballons mit 56 m³ Fassungsvermögen.

Bei Windgeschwindigkeiten bis 10 m/s verhalten sich die Ballone gutmütig, d.h. sie richten sich sauber im Wind aus, ohne stark abzudriften. Die Abdrift wird mit zunehmender Windgeschwindigkeit und abnehmendem aerostatischem Auftrieb größer. Die Abweichung gegenüber der Vertikalen beträgt jedoch nie mehr als 30°, da die Windanströmung nicht nur eine Abdrift des Ballons, sondern zusätzlich einen aerodynamischen Auftrieb verursacht. Dieser Auftrieb kann so stark werden, daß ein Seilriß droht, wenn die Windgeschwindigkeit zu hoch wird.



Bild 3-2: Fesselballon der Universität Stuttgart mit 56 m³ Fassungsvermögen

Bei Windgeschwindigkeiten bis 10 m/s ist die Seilkraft jedoch so gering, daß ein Seilriß aus diesem Grund nicht zu erwarten ist. Dennoch wird der Ballon aus Sicherheitsgründen spätestens bei dieser Windgeschwindigkeit eingeholt. Infolge der direkten Datenübertragung ist eine ständige Kontrolle der aktuellen Windgeschwindigkeit möglich.

Als Halteseil kommen Polyethylen-Seile mit Polyesterummantelung zum Einsatz. Der Durchmesser beträgt 2 bis 4,5 mm, je nach Ballontyp. Die Seile (Handelsname Dyneema) enthalten spezielle Polyethylenfasern, mit denen neben Aramid-Fasern (Kevlar) die höchsten Reißfestigkeiten bei Kunststoffseilen erreicht werden. Der Polyesterarmantel trägt nicht wesentlich zur Reißfestigkeit bei, sondern dient dem Schutz der Dyneema-Fasern vor mechanischen Beschädigungen. Die nominelle Reißfestigkeit der eingesetzten Seile beträgt 300 bis 1200 daN. In der Praxis ist ein Seilriß bei einer Kraft von etwa 50-70% des nominellen Betrags zu erwarten, da der Befestigungsknoten eine entscheidende Schwächung des Seils bedeutet.

Eine Sichtbarmachung des Halteseils durch Markierungen ist unerlässlich. Bei Tag erfolgt diese mit ca. 4 m langen Windsäcken und bei Nacht durch Blitzlampen (Sichtweite ca. 8km). Weitere wichtige Maßnahmen zur Flugsicherheit werden im Rahmen der behördlichen Genehmigung auferlegt. Dazu gehört insbesondere die Abstimmung mit der regionalen Flugsicherung, die rechtzeitige Bekanntgabe der Aufstiege und die Einhaltung der maximalen Flughöhe.

3.3 Ferngesteuertes Luftschiff LOTTE

Ausgehend von dem Gedanken, daß die Vertikalmessung mit Hilfe von Fesselballons einer ergänzenden Profilmessung in horizontaler Richtung bedarf, wurden 1994 erste Messungen mit einem ferngesteuerten Luftschiff unternommen [54]. Bei dem Luftschiff LOTTE handelt es sich um ein vom Institut für Statik und Dynamik der Luft- und Raumfahrtkonstruktionen der Universität Stuttgart (ISD) zu Forschungszwecken entwickeltes, unbemanntes Luftschiff, das über eine Fernsteuerung vom Boden aus geflogen wird. Über das Luftschiff und dessen Technologie wird eingehender in [55] und [56] berichtet. Bild 3-3 zeigt ein Foto von LOTTE. Das Luftschiff ist 16m lang und hat eine Füllung von 109 m^3 Helium. Die Nutzlast beträgt ca. 10 kg und ist damit ähnlich wie bei einem Fesselballon. Für die Messungen von Luftverunreinigungen kommen deshalb auch die selben Meßgeräte zum Einsatz. Allerdings sind die Meßgeräte in das Bordnetz und Datenerfassungssystem des Luftschiffs eingebunden. Die Meßdaten werden sowohl in einem Bordrechner gespeichert als auch über eine Funkstrecke zum Boden gesandt, so daß auch eine direkte Überwachung und Lenkung der Messung möglich ist. An Bord des Luftschiffs sind die Meßsonden in einer speziellen Gondel untergebracht, die unter dem Schwerpunkt des Luftschiffs angehängt wird.



Bild 3-3: Foto des ferngesteuerten Luftschiffs LOTTE

Das Luftschiff besitzt einen emissionsfreien Elektroantrieb, der wahlweise aus Solarzellen oder aus Akkus gespeist wird. Der Einsatz von Solarzellen erhöht die mögliche Flugdauer, reduziert aber die Nutzlast. Bei Messung von Luftverunreinigungen kann eine Flugdauer von 30 bis 45 min realisiert werden. Der Aktionsradius beträgt bei Einsatz mehrerer Piloten ca. drei km in jede Richtung vom Startpunkt weg bei einer Reisegeschwindigkeit von 30-35 km/h. Als Flughöhe können etwa 400 m über Grund erreicht werden. Bei vergangenen Meßvorhaben konnte jeweils realisiert werden, daß sich der Startpunkt des Luftschiffs in unmittelbarer Nähe zum Fesselballon befand. So konnte die Pflege, Wartung und Kalibrierung der Meßgeräte für Luftverunreinigungen von der Bodenstation des Fesselballons aus durchgeführt werden.

3.4 Beispiele für Einsätze des IVD

Die Einsätze von Fesselballonmessungen und kombinierten Messungen mit Fesselballon und Luftschiff waren zwischen 1994 und 1999 sehr zahlreich und die Aufgabenstellungen vielfältig. Dieser Abschnitt soll einen kurzen Abriss der Meßaufgaben bieten, wobei für das Studium von Details auf die im folgenden genannten Veröffentlichungen verwiesen wird.

- Ein erster wichtiger Anwendungsbereich besteht aus Beiträgen zu Forschungsvorhaben, bei denen das Studium von chemischen und physikalischen Prozessen in der Atmosphäre im Zentrum steht. Beispiele dafür sind die Vorhaben BERLIOZ [20] und SLOPE [26][27], bei denen jeweils Beiträge zur Beschreibung des Transports und der vertikalen Schichtung von Luftverunreinigungen geleistet werden konnten. Diese Beiträge sind vor allem für die Interpretation von Bodenmessungen von Bedeutung, da die Vertikalprofile oft die Erklärung für die zeitliche Dynamik von Luftverunreinigungen und deren Herkunft liefern können.
- Ein zweiter Anwendungsbereich besteht in der Bestimmung von Emissionen von Luftverunreinigungen in einem Untersuchungsgebiet mit Hilfe der Bilanzierung von Massenströmen von Luftverunreinigungen. Erste Ansätze dazu konnten im Rahmen des Ozon-Versuchs Heilbronn/Neckarsulm [57] im Jahr 1994 verwirklicht werden, als mit Hilfe zweier Fesselballons die Messung von Vertikalprofilen im Luv und im Lee eines Stadtgebiets gelang. Bei geeigneter Windrichtung und Vorliegen einer niedrigen Mischungsschicht konnte unter der Annahme einer homogenen horizontalen Verteilung von Luftverunreinigungen eine Massenbilanz für Ozon und NO_2 bestimmt werden, aus der die Emission des Stadtgebiets zwischen den Ballonstandorten bestimmt und mit berechneten Emissionen verglichen werden konnte [58]. Bei dem späteren Vorhaben EVA im Jahr 1998 sollte die Annahme der luv- und leeseitigen homogenen Vermischung der Luftverunreinigungen nicht erforderlich sein, da hier im Luv und im Lee der Stadt Augsburg Horizontalprofile gemessen wurden. Hierbei kam neben zweier Meßflugzeuge auch das Luftschiff LOTTE zum Einsatz. Über erste Ergebnisse der Messungen wurde in [58], [59] und [60] berichtet.
- Ein dritter Anwendungsbereich sind stadtklimatologische Untersuchungen, bei denen es beispielsweise um Untersuchungen lokaler Windsysteme und deren Beitrag zur Luftqualität in Städten oder um den Beitrag bedeutender Quellen in einem Untersuchungsgebiet

geht. Entsprechende Studien basierend auf Messungen mit Fesselballons wurden in den Städten Freiburg [54], Stuttgart [61] und Izmir [62][63] durchgeführt.

- Ein vierter Anwendungsbereich besteht in der Messung von Vertikalprofilen als Referenz für Fernerkundungsverfahren. Im Jahr 1999 wurden im Rahmen des Vorhabens OLAK im Zentrum von Berlin Vertikalprofile von Ozon und NO₂ bis 700 m über Grund gemessen, die von einem Meßflugzeug bis in Höhen über 3000 m fortgeführt wurden. Parallel dazu erfolgte die Messung mit vier LIDAR Systemen. Das Ziel war die Evaluierung der LIDAR-Systeme durch Vergleich mit in-situ-Messungen. Über die Ergebnisse des Meßvergleichs wird in [64] berichtet.

Die jüngsten unter den genannten Meßvorhaben sind die Experimente BERLIOZ, EVA und OLAK. Diese Vorhaben wurden im Rahmen des Förderschwerpunkts Troposphärenforschung (TFS) [18] durchgeführt, innerhalb dessen alle experimentellen Vorhaben von externen Qualitätssicherungsmaßnahmen begleitet waren. Die Ergebnisse dieser externen und der eigenen internen Qualitätssicherungsmaßnahmen werden in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet.

4 Grundlagen der Bewertung der Qualität von Messungen

4.1 Allgemeines

Die Grundintention bei der Qualitätssicherung von Umweltmessungen besteht in der Gewährleistung einer zur gestellten Aufgabe adäquaten Qualität der Meß- oder Analysenergebnisse. Konkret bedeutet dies einer klassischen Definition [11] entsprechend, daß die Messungen mit ausreichender Präzision, Richtigkeit und Repräsentativität erfolgen müssen. Im Zuge der neueren Entwicklung wäre dem hinzuzufügen, daß das universellste Kriterium für die Eignung eines Meßergebnisses zum Ziehen bestimmter Schlüsse die Meßunsicherheit ist, für die im Jahr 1995 eine international einheitliche Methodik zur Bestimmung und zu ihrer Angabe veröffentlicht wurde [14]. Eine genaue Definition der genannten Begriffe erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

Konzepte der Qualitätssicherung

Für die Qualitätssicherung im Bereich der Messung von Luftverunreinigungen bestehen für den Betrieb von Meßnetzen, also für Routinemessungen, ausgearbeitete Konzepte [9][10][11][12]. Der erforderliche Gesamtaufwand für die Qualitätssicherung wird mit 25-30% der Analysenaufwendungen beziffert [11]. Für die in dieser Arbeit behandelten, nicht routinemäßig durchführbaren Messungen bei Feldexperimenten ist mindestens mit dem gleichen Anteil der Analysenaufwendungen zu rechnen.

Die genannten Konzepte zur Qualitätssicherung umfassen die folgenden wesentlichen Grundelemente. Zur Erleichterung des Studiums der englischsprachigen Literatur sind einige englische Schlüsselbegriffe in Klammern mit angegeben. Unter dem Oberbegriff „**Qualitätssicherung**“ (**quality assurance**) sind zwei wichtige Bereiche zusammengefaßt, die einerseits mit „**Qualitätslenkung**“ (**quality control**) und andererseits mit „**Qualitätsfeststellung**“ (**quality assessment**) titulierte werden können.

„**Qualitätslenkung**“ (**quality control**)

Unter „**Qualitätslenkung**“ (**quality control**) versteht man zusammengefaßt alle Maßnahmen und Voraussetzungen, die intern von den Betreibern von Meßeinrichtungen und von deren Auftraggebern gewährleistet werden müssen, um dem im ersten Absatz dieses Kapitels genannten Hauptziel der Qualitätssicherung gerecht zu werden. Dazu gehören insbesondere Maßnahmen und Voraussetzungen wie:

- Ausbildungsstand des Personals;
- Laborausstattung;
- "gute Laboratoriumspraxis": Organisation und Sauberkeit, Dokumentation, Kalibrierungen und Blindproben, Funktionskontrollen, regelmäßige Wartung;
- regelmäßige Kontrolle von Laborstandards (z.B. Prüfgasen) mit Basisverfahren oder anerkannten Referenzstandards zur Sicherstellung der Rückführbarkeit (traceability) der Messung;

- Anwendung standardisierter, vollständiger Meßverfahren, die in Richtlinien beschrieben sind (standard operational procedures, SOP);
- standardisierte Regeln zur Planung, Durchführung und Auswertung von Messungen.

In der Bundesrepublik Deutschland besteht die VDI-Richtlinie 4220 [65], in welcher diese und weitere Anforderungen genauer beschrieben sind.

Ein wichtiger Teil der Qualitätslenkung besteht bereits bei der Planung von Messungen in Form einer aufgabenadäquaten Auswahl der Meßverfahren und deren Anwendern. Dazu werden quantifizierbare Datenqualitätsziele festgelegt, die im allgemeinen die Präzision, die Richtigkeit und die Vollständigkeit betreffen ("fitness for purpose"). Die Verwendung der Meßunsicherheit als Datenqualitätsziel ist bisher nicht üblich, wird jedoch diskutiert [15].

„Qualitätsfeststellung“ (quality assessment)

Zur Feststellung dessen, ob die internen Maßnahmen zur Qualitätskontrolle erfolgreich sind, ob also die erforderliche und angestrebte Qualität der Messungen erreicht werden kann, dienen entsprechende Maßnahmen zur Qualitätsfeststellung (quality assessment) wie:

- Ringversuche (accuracy experiment)
- Vergleichsmessungen
- Laborleistungstests (proficiency testing)
- Betriebsbegehungen (system audits)

Eine besonders wichtige Rolle spielen Ringversuche, an denen eine große Zahl von Meßtechnik-Anwendern teilnehmen. Vor allem dann, wenn alle Teilnehmer am Ringversuch die selbe, standardisierte Meßmethode anwenden, können gute Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von Meßverfahren gewonnen werden. Über Ringversuche, an denen die staatlichen Immissionsmeß- und Erhebungsstellen in der Bundesrepublik Deutschland beteiligt waren, wird in [66] berichtet. Es muß allerdings betont werden, daß die Ergebnisse von Ringversuchen einen wesentlichen Faktor nicht berücksichtigen, nämlich den, daß sich Meßsysteme am Ort und unter den Bedingungen ihres Einsatzes anders verhalten können als unter den Bedingungen des Ringversuchs, der in der Regel im Labor stattfindet.

Besonderheiten der Qualitätssicherung bei Feldexperimenten

Diese zuletzt genannte Regel gilt in noch viel stärkerem Maße für die in dieser Arbeit behandelten, nicht routinemäßig einsetzbaren Meßverfahren. Auch andere der genannten Prinzipien der Qualitätssicherung sind bei vielen Feldmeßkampagnen schwer umsetzbar, was verständlich wird, wenn man die Besonderheiten von Feldmeßkampagnen beispielsweise gegenüber dem Betrieb von Meßnetzen betrachtet:

- Die Vielzahl der gemessenen chemischen und physikalischen Parameter ist meistens sehr hoch.
- Noch größer ist gewöhnlich die Anzahl der unterschiedlichen Meßverfahren, da meistens für ein und den selben Parameter unterschiedliche Meßverfahren zum Einsatz

kommen. Der Stand des Wissens über die Leistungsfähigkeit von Meßverfahren ist nicht in allen Fällen gleich, da auch wenig etablierte Sondermeßverfahren eingesetzt werden.

- Die Arbeitsweise und die Auswerteverfahren der Teilnehmer eines Feldexperiments sind meist so unterschiedlich, daß in den wenigsten Fällen von standardisierten Meßverfahren gesprochen werden kann. Nur in den wenigsten Fällen würden die teilnehmenden Labors den Anforderungen der VDI 4220 gerecht. Oft beruht der Erfolg oder Mißerfolg einer Messung auf den Erfahrungen und auf dem persönlichen Einsatz eines Bearbeiters.
- Die verschiedenen Meßsysteme (Flugzeuge, Bodenstationen, Ballone, Fernmeßverfahren) messen mit unterschiedlicher Zeit- und Raumauflösung .
- Für viele Meßkampagnen gibt es mehrere Zielsetzungen und mehrere Arten der Nutzung der Ergebnisse. Wenn also einheitliche Datenqualitätsziele verwendet werden, so stellen diese einen Kompromiß dar.
- Andererseits entfallen bei Feldmessungen bestimmte Anforderungen, wie sie häufig an Meßnetze gestellt werden, wie zum Beispiel die sofortige Verfügbarkeit der Meßergebnisse. In der Regel wird der Datensatz einer Feldmeßkampagne erst Wochen oder Monate nach Ende der Kampagne zur Verfügung stehen.

Ein erprobtes und einheitliches Verfahren zur Qualitätssicherung ist für Feldmeßkampagnen nach heutigem Stand nicht verfügbar [13]. Man ist daher auf Lösungen von Fall zu Fall angewiesen. Ein Großteil der Initiative liegt bei den einzelnen Betreibern der Meßsysteme. Diese müssen ihre Verfahren und Methoden dokumentieren und genaue Angaben über die erreichte Qualität machen, wobei in der Praxis eine individuelle Prüfung der Organisation und Arbeitsweise der Projektpartner kaum möglich ist. Gleichwohl kann durch zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahmen bei Feldexperimenten von einer zentralen Stelle geprüft werden, ob die vom Betreiber gemachten Angaben über die Qualität seiner Messung für das Experiment Gültigkeit haben.

Bei Meßkampagnen wird angestrebt, daß der erzeugte Datensatz in sich stimmig ist, d.h. daß Abweichungen der Meßsysteme untereinander im Sinne der Nutzung der Daten tolerierbar sind. Man spricht auch von Harmonisierung der Daten. Die erzeugten Daten sollen jedoch nicht nur in sich stimmig sein, sondern auch mit anderweitig erzeugten Daten vergleichbar sein (Richtigkeit). Dies muß durch die Rückführbarkeit auf anerkannte Referenzmeßverfahren oder auf Referenzstandards gewährleistet werden. Die Rückführbarkeit ist notwendige Voraussetzung für die Bestimmung der Richtigkeit und der Meßunsicherheit [67].

Schwerpunkte dieser Arbeit

Die Qualitätssicherung bei Feldmeßkampagnen betreffend werden in dieser Arbeit folgende Aspekte behandelt, wobei die konkrete Umsetzung am Beispiel der eigenen Meßsysteme Fesselballon und Luftschiff gezeigt wird:

1. Dokumentation des Verfahrens unter anderem durch Verfahrenskenngrößen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Verfahrens (Kap. 5);
2. Angabe von Meßunsicherheiten als universelles Maß der Qualität von Meßergebnissen (Kap. 5). Die angegebenen Unsicherheiten stammen aus praktischen Anwendungen und

sind Werte, die typischerweise erreicht werden. Die Methode zur Bestimmung der Unsicherheit ist für jede Meßgröße genau beschrieben. Teilweise wurden die angegebenen Meßunsicherheiten im Rahmen von Meßkampagnen durch zusätzliche Maßnahmen geprüft.

3. Allgemeine Empfehlungen für die Vorgehensweise zur Durchführung und Bewertung von zusätzlichen Qualitätssicherungsmaßnahmen bei Feldexperimenten, die über die interne Qualitätskontrolle der einzelnen Meßtechnikbetreiber hinaus gehen (Kap. 7). Dazu gehören insbesondere Vergleichsmessungen. Die Empfehlungen basieren einerseits auf theoretischen Überlegungen und andererseits auf praktischen Erfahrungen, die bei zahlreichen Meßkampagnen der Vergangenheit gemacht werden konnten.

Der konkreten Bestimmung von Verfahrenskenngrößen und Meßunsicherheiten für die Meßsysteme des IVD geht dieses Kapitel 4 voran, in dem allgemeine Methoden beschrieben werden, die anschließend in den folgenden Kapiteln angewandt werden. Der allgemeine Teil ist so gestaltet, daß die beschriebenen Methoden möglichst zur Nachahmung auch für andere Fälle verwendet werden können.

Die vorliegende Arbeit kann nicht alle bisher genannten Aspekte der Qualitätssicherung abdecken. So bleiben beispielsweise Fragen der Repräsentativität und der Gewährleistung der Vollständigkeit unberücksichtigt. Beides ist in erster Linie durch eine exakte, der gestellten Aufgabe angepaßte Meßplanung zu erreichen. Zu diesem Thema besteht eine entsprechende VDI-Richtlinie (VDI 4280-1) [68], die bei der Planung von Meßvorhaben unterstützend herangezogen werden kann. Im speziellen Fall der Untersuchung von Phänomenen in der Troposphäre kommt hinzu, daß für die Gewährleistung von repräsentativen Messungen geeignete meteorologische Bedingungen angetroffen werden müssen, was bei der Meßplanung berücksichtigt werden muß (ausreichend langer Meßzeitraum, passende Jahreszeit). An die Vollständigkeit von Meßergebnissen müssen im Bereich der Forschung andere Maßstäbe angelegt werden, als bei Routine-messungen. Diese hängt vom Grad des Entwicklungsstandes von Meßgeräten/systemen und manchmal auch vom persönlichen Einsatz der Anwender ab.

4.2 Charakterisierung von Meßverfahren durch Verfahrenskenngrößen

4.2.1 Allgemeines

Verfahrenskenngrößen dienen zur Feststellung, ob ein Verfahren für eine bestimmte Aufgabe geeignet ist. Dabei stehen nicht nur Fragen der Genauigkeit von Meßergebnissen im Mittelpunkt, sondern zahlreiche praktische Aspekte, die etwa den Energieverbrauch, das Gewicht des Meßgeräts oder die Zeitauflösung der Messung betreffen. Meist sind jedoch diese praktischen Aspekte zur Klärung, ob ein Verfahren für eine Aufgabe geeignet ist, einfach zu beantworten, während die Frage der Genauigkeit stets schwierig ist.

Verfahrenskenngrößen sind, wenn möglich, für das vollständige Meßverfahren anzugeben. Dazu gehören im Fall der Messung von Luftverunreinigungen in der Regel eine

- Probenahme,
- eine Analyse unter Ausnutzung einer chemischen oder physikalischen Eigenschaft des gemessenen Stoffs,
- eine Datenerfassung und
- eine Kalibrierung mit einem Standard möglichst vor und nach der Messung oder zumindest in regelmäßigen Abständen.

Bei kontinuierlich arbeitenden Meßverfahren ist zudem für einige Verfahrenskenngrößen entscheidend, was eigentlich unter einem Meßergebnis verstanden wird, d.h. über welchen Mittelungszeitraum Meßergebnisse angegeben werden. In der Praxis vorkommende Mittelungszeiträume reichen von weniger als einer Sekunde bis zur Bildung von Jahresmittelwerten.

Die Definition und die praktische Bestimmung von Verfahrenskenngrößen ist in nationalen und internationalen Normen und Richtlinien sowie weiteren Veröffentlichungen zur Vereinheitlichung empfohlen worden. Einige Literaturstellen beziehen sich konkret auf die Messung der Luftbeschaffenheit, andere auf Messungen und Analysen allgemein. Tab. 4-1 bietet dazu eine Übersicht ausgewählter Normen und Richtlinien.

Tab.4-1: Übersicht über ausgewählte nationale und internationale Normen zur Definition und zur praktischen Bestimmung von Verfahrenskenngrößen

	Definition	praktische Bestimmung
Messung der Luftbeschaffenheit	DIN ISO 6879 [69] VDI 2449-2 [70]	DIN ISO 9169 [74] VDI 2249-1 [75]
Messungen und Analysen allgemein	DIN 55350-13 [71] DIN 1319-1 [72] DIN ISO 5725-1 [73] ISO-Leitfaden [14]	DIN ISO 5725-2 und -4 [76][77] DIN 32645 [78]

Die Definition der Verfahrenskenngrößen ist in diesen Normen und Richtlinien weitgehend konsistent, d.h. die Definitionen sind zwar nicht im Wortlaut, aber vom Inhalt her weitgehend gleichartig. Ausnahmen davon bestehen vor allem bei den Verfahrenskenngrößen, die in Kapitel 4.2.2 bis Kapitel 4.2.4 behandelt werden. Dort wird auf diese Ausnahmen aufmerksam gemacht.

Die in den folgenden Abschnitten wiedergegebenen Definitionen entsprechen außer bei der *Richtigkeit* jenen von DIN ISO 6879. Es wurden nur die wichtigsten, die Fragen der Genauigkeit von Messungen betreffenden Verfahrenskenngrößen ausgewählt. Die Klarstellung der Bedeutung dieser Begriffe erscheint erforderlich, da vom Autor sowohl bei Fachdiskussionen als auch beim Studium der Literatur festgestellt wurde, daß die Begriffe uneinheitlich und oft nicht im Sinne der geltenden Normen und Richtlinien verwendet werden. Die englischen Übersetzungen wurden beigelegt, um Mißverständnissen beim Studium englischsprachiger Literatur vorzubeugen.

In DIN ISO 6879 und in VDI 2249-1 werden außer den hier behandelten zahlreiche weitere Verfahrenskenngrößen für Verfahren zur Messung von Luftverunreinigungen definiert. Da keine wesentlichen Widersprüche bestehen und da die verbleibenden Verfahrenskenngrößen aufgrund ihrer Definition keiner weiteren Erklärungen bedürfen, wird bei Bedarf auf das Studium der genannten Standards verwiesen.

4.2.2 Präzision und Richtigkeit

Präzision (DIN ISO 6879): “Ausmaß der Übereinstimmung zwischen unabhängigen Prüfergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen ermittelt werden.”
(precision)

Für die “festgelegten Bedingungen” werden in DIN ISO 6879 zwei Extremfälle genannt:

Wiederholbedingungen: Bedingungen, unter denen unabhängige Prüfergebnisse mit derselben Meßmethode an identischen Prüfmaterialien in dem selben Laboratorium durch den selben Beobachter innerhalb einer kurzen Zeitspanne gewonnen wurden,

und

Vergleichsbedingungen: Bedingungen, unter denen Prüfergebnisse mit der selben Meßmethode an identischen Prüfmaterialien in unterschiedlichen Laboratorien mit unterschiedlichen Beobachtern und unter Benutzung unterschiedlicher Geräte gewonnen wurden.

Je nach Bedingungen heißt die Präzision dann *Wiederholpräzision (repeatability)* oder *Vergleichspräzision (reproducibility)*. Die Begriffe *Wiederholpräzision* bzw. *Vergleichspräzision* sind qualitative Begriffe. Quantitative Maße für die Präzision sind:

Wiederholstandardabweichung s_r : "Standardabweichung von Prüfergebnissen, die unter
(repeatability standard deviation) *Wiederholbedingungen* gewonnen wurden."

Vergleichsstandardabweichung s_R : "Standardabweichung von Prüfergebnissen, die unter
(reproducibility standard deviation) *Vergleichsbedingungen* gewonnen wurden."

Alternativ kann als quantitatives Maß für die *Präzision* die *Wiederholgrenze r* bzw. die *Vergleichsgrenze R* angegeben werden:

Wiederholgrenze r /
Vergleichsgrenze R : "Betrag, unterhalb dessen der Absolutwert der Differenz zwischen zwei Prüfergebnissen, die unter
(Repeatability limit / Wiederhol- bzw. Vergleichsbedingungen gewonnen wurden, mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann."
Reproducibility limit)

- s_j : laborspezifische Wiederholstandardabweichung als Maß für die Streuung der n_j Analysen des j-ten Labors;
- s_r : *Wiederholstandardabweichung* des Meßverfahrens, bestimmt aus der Gesamtheit aller s_j unter Verwendung von Gl.(4-19). Damit ist die Verfahrenskenngröße *Wiederholpräzision* bestimmt;
- \bar{y}_j : arithmetisches Mittel aller Einzelanalysen des j-ten Labors;
- \bar{y} : Mittelwert aller Analysen aller Labors;
- d : *systematische Abweichungskomponente* des Meßverfahrens, berechnet aus der Differenz zwischen \bar{y} und dem *anerkannten Referenzwert*. Damit ist die Verfahrenskenngröße *Richtigkeit* des Meßverfahrens bestimmt;
- $s_{\bar{y}}$: Standardabweichung der Labormittelwerte \bar{y}_j ;
- s_L : die Inter-Laborstandardabweichung $s_L^2 = s_{\bar{y}}^2 - s_r^2/n$ als Maß für die Varianz zwischen den Labors (vereinfachte Schreibweise der Berechnung unter der Annahme einer konstanten Anzahl n für alle m Labors);
- s_R : die *Vergleichsstandardabweichung* $s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$, damit ist die Verfahrenskenngröße *Vergleichspräzision* bestimmt.;
- R/r : die *Wiederholgrenze* $r = t\sqrt{2} \cdot s_r$ bzw. die *Vergleichsgrenze* $R = t\sqrt{2} \cdot s_R$ als alternative Quantifizierung für die Präzision. Der Studentfaktor t ist entsprechend dem vereinbarten Vertrauensniveau von 95% und der Anzahl der Freiheitsgrade ν zu bestimmen.

4.2.3 Genauigkeit

Genauigkeit (DIN ISO 6879): “Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem Meßergebnis und dem anerkannten Referenzwert.”
(accuracy)

In DIN ISO 6879 wird nicht weiter ausgeführt, ob es sich bei der *Genauigkeit* um eine qualitative oder um eine quantitative Größe handelt. In drei Normen wird zu dieser Frage in unterschiedlicher Weise Stellung genommen, wobei die Definition des Begriffs *Genauigkeit* in allen Fällen keine grundsätzlichen Unterschiede zur oben genannten Definition nach DIN ISO 6879 aufweist.

- In DIN 55350-13 wird *Genauigkeit* als qualitative Größe ausgewiesen. Quantitative Angaben dürfen danach nicht mit der Bezeichnung *Genauigkeit* versehen werden.
- Nach DIN ISO 5725-1 ist die *Genauigkeit* eine qualitative Größe, die durch die gemeinsame Angabe von Präzision und Richtigkeit beschrieben wird.
- Nach DIN 1319-1 ist die *Genauigkeit* ein qualitativer Begriff, der durch die Meßunsicherheit quantifiziert wird.

Alle drei Stellungnahmen wären in Einklang zu bringen, wenn geklärt wäre, wie aus den beiden Angaben Präzision und Richtigkeit die Angabe der Unsicherheit erfolgen kann. Hier offenbart sich ein grundsätzliches Problem, für das weder in den genannten Normen über Verfahrenskenngrößen noch im ISO-Leitfaden zur Angabe der Meßunsicherheit eine befriedigende Antwort gegeben wird. Genauere Ausführungen zu diesem Thema erfolgen in Kapitel 4.5.4.

VDI 2249-2 weicht komplett von der Definition nach DIN ISO 6879 ab. In VDI 2249-2 wird unter *Genauigkeit* das verstanden, was hier die *Richtigkeit* ist. Auch beim Studium der Literatur begegnet man häufiger dieser nicht mit den internationalen Standards konformen Verwendung des Begriffs *Genauigkeit* (z.B. [11] [79]).

4.2.4 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

4.2.4.1 Definitionen

Zur Festlegung der unteren Grenze des Meßbereichs eines Meßverfahrens wird eine quantitative Angabe in Form der *Nachweis-* bzw. *Bestimmungsgrenze* benötigt. Diese untere Grenze ist durch die Variabilität des Meßsignals beim Messen von Leerwerten und durch die Empfindlichkeit des Meßverfahrens bestimmt. Die *Nachweisgrenze* ist vor allem im Bereich der Spurenanalytik von Bedeutung, wenn beispielsweise Grenzwerte für den Gehalt von Verunreinigungen dergestalt festgelegt werden, daß der Gehalt "nicht nachweisbar" sein darf, um den Grenzwert einzuhalten [80]. Besonders in einem solchen Fall muß sowohl das Analyseverfahren als auch die praktische Bestimmung der Nachweisgrenze festgelegt werden.

Nachweisgrenze (DIN ISO 6879): "Wert des Luftbeschaffenheitsmerkmals, der dem kritischen Wert des Meßsignals unter Verwendung der Kalibrierfunktion zugeordnet ist."

Zur Veranschaulichung dieser Definition ist die Darstellung in Bild 4-1 hilfreich. Dargestellt ist der lineare Zusammenhang zwischen der Meßgröße c und dem Signal y des Meßverfahrens. Der Begriff "Signal" ist hier etwas mißverständlich, weil die physikalische Einheit des Signals auch diejenige des Meßergebnisses sein kann, nämlich dann, wenn es sich beim "Signal" um ein vorläufiges Meßergebnis handelt, welches lediglich noch mit einer linearen Funktion korrigiert werden muß. Die lineare Korrekturfunktion hat die Form

$$y = b_0 + b_1 \cdot c. \quad (4-1)$$

Die in der Grafik eingezeichnete Glockenkurve symbolisiert die Streuung des Meßsignals bei einer Leerprobe, die durch die Standardabweichung s_{y_0} gekennzeichnet ist. Die Leerprobe liefert mit einer Wahrscheinlichkeit von (vereinbarungsgemäß) 5% ein Meßsignal oberhalb des kritischen Werts y_D des Meßsignals. Die *Nachweisgrenze* selbst ist auf der Merkmalsachse (x -Achse) definiert und wird durch Umkehrung von Gl.(4-1) berechnet:

$$c_{NWG} = \frac{(Y_D - b_0)}{b_1} \quad (4-2)$$

Diese Definition der *Nachweisgrenze* nach DIN ISO 6879 deckt sich mit derjenigen in DIN 32645 und steht gleichzeitig im Widerspruch zu einigen älteren, vielzitierten Veröffentlichungen zur *Nachweisgrenze* [80]-[84], bei denen entweder die *Nachweisgrenze* auf der Signalachse (y-Achse) definiert wurde oder bei denen unter der *Nachweisgrenze* das verstanden wird, was in DIN ISO 6879 die *Bestimmungsgrenze* ist.

Die Definition der *Nachweisgrenze* in VDI 2249 entspricht ebenfalls derjenigen in DIN ISO 6879, ist jedoch wesentlich anschaulicher formuliert. Danach ist die *Nachweisgrenze* “der kleinste Wert, der mit einer (vereinbarten) Sicherheit von 95% von einem Zustand Null unterschieden werden kann”.

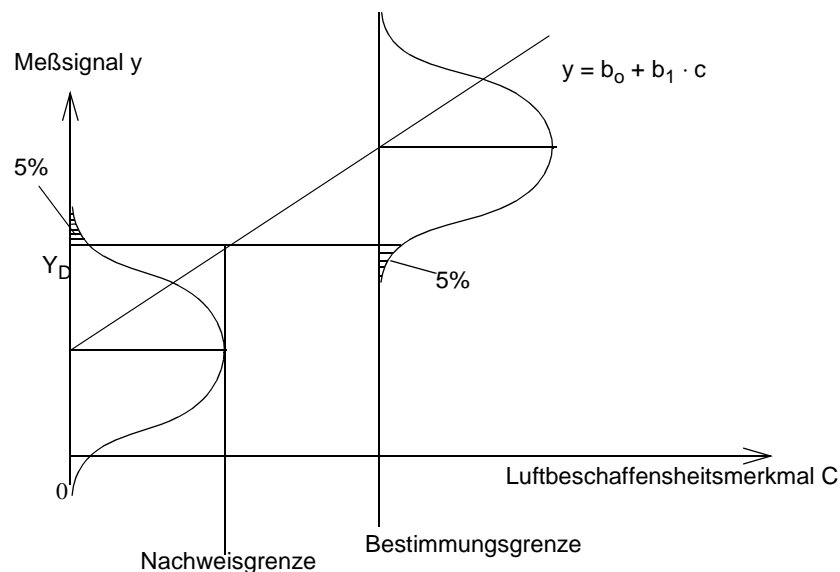


Bild 4-1: Veranschaulichung von Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze und der zu ihrer Bestimmung notwendigen Größen (Nach DIN ISO 6879 [69]).

Bestimmungsgrenze (DIN ISO 6879): "Wert des Luftbeschaffenheitsmerkmals, oberhalb dessen die Werte des Meßsignals den kritischen Wert des Meßsignals mit einer Wahrscheinlichkeit von mindestens 95 % überschreiten."

In DIN 32645 hat der Begriff “*Erfassungsgrenze*” die Bedeutung der *Bestimmungsgrenze* von DIN ISO 6879, wie oben definiert. Da DIN ISO 6879 hier als Maßstab gelten soll, wird der Begriff in dieser Arbeit so verwendet.

Die *Bestimmungsgrenze* nach VDI 2249 ist “der kleinste Wert der Zustandsgröße, der mit einer (vereinbarten) Sicherheit von 95% von der *Nachweisgrenze* unterschieden werden kann”. Die Definition ist damit praktisch gleichbedeutend wie die von DIN ISO 6879, nur ist sie, ähnlich wie bei der *Nachweisgrenze*, anschaulicher formuliert.

4.2.4.2 Bestimmung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Für die praktische Bestimmung der *Nachweisgrenze* besteht derzeit keine international vereinheitlichte Vorgehensweise [85]. Es gibt aber zwei nationale Standards bzw. Richtlinien (DIN 32645 und VDI 2249-1). Prinzipiell werden zwei Verfahren unterschieden, die *Leerwertmethode* und die *Kalibriergeradenmethode*.

Die *Leerwertmethode* kann unter drei Voraussetzungen angewandt werden:

- es stehen Proben mit dem Gehalt null zur Verfügung;
- Das Meßverfahren liefert sogenannte Leerwerte;
- Die Verteilung der Leerwerte entspricht jener der Meßwerte für kleine Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze ($s_{NWG} = s_{y_0}$).

Reale Proben wie Luftproben, Wasserproben oder Lebensmittelproben mit dem Gehalt null sind manchmal nicht herstellbar. Stattdessen werden teilweise synthetische Proben verwendet. Da die natürliche Variabilität einer realen Probenmatrix theoretisch die Verteilung von Meßsignalen beeinflussen kann, ist der als Drittes genannte Punkt zu prüfen. Außerdem ist notwendige Voraussetzung, daß das Verfahren auch negative Meßsignale zuläßt, da sonst die Verteilung der Leerwerte niemals derjenigen der Meßsignale entsprechen kann. Aus einer Anzahl n Bestimmungen des Leerwertes läßt sich die Standardabweichung der Leerwerte s_{y_0} bestimmen. Für die Nachweisgrenze gilt dann nach DIN 32645:

$$NWG = \frac{1}{b_1} s_{y_0} \cdot t_{v, 0, 95} \sqrt{1 + \frac{1}{n}} \quad (4-3)$$

Nach VDI 2249-1 gilt

$$NWG = \frac{1}{b_1} s_{y_0} \cdot t_{v, 0, 95} \cdot \quad (4-4)$$

Man erkennt, daß für eine große Anzahl n die beiden Methoden gleichwertig sind.

Die *Kalibriergeradenmethode* liefert in der Regel ähnliche Ergebnisse und muß angewandt werden, wenn eine der drei oben genannten Bedingungen nicht erfüllt ist. Bei dieser Methode muß der kritische Wert des Meßsignals aufgrund einer Kalibriergeraden geschätzt werden. Die Kalibriergerade muß experimentell bestimmt werden, indem unterschiedliche Proben bekannten Gehalts mehrfach analysiert werden. Aufgrund der zusätzlichen, durch die Schätzung der Kalibriergeraden bedingten Unsicherheit werden Nachweisgrenzen nach der *Kalibriergeradenmethode* ca. 20 % höher ermittelt als nach der *Leerwertmethode*. Die genaue Vorgehensweise und Auswertemethode ist in DIN 32645 beschrieben. In DIN ISO 9169 kommt diese Methode im Rahmen der Bestimmung weiterer Verfahrenskenngrößen ebenfalls zur Anwendung.

Die *Bestimmungsgrenze* kann nach VDI 2249-1 und nach DIN 32645 als zweifache *Nachweisgrenze* bestimmt werden, da die Vertrauensniveaus für beide Kenngrößen definitionsgemäß gleich sind.

4.3 Bestimmung von Meßunsicherheiten: Grundlegende Methode

4.3.1 Vorbemerkungen

Wenn das Ergebnis der Messung einer physikalischen Größe vorgelegt wird, muß auch eine Angabe über die Unsicherheit der Messung erfolgen. Für die Nutzer von Meßdaten ist die Angabe der Meßunsicherheit die wichtigste und universellste Information über die Qualität eines Meßergebnisses. Als Beispiel sei nur die Überwachung von Grenzwerten durch Messungen genannt. Die Entscheidung, ob ein Grenzwert sicher unter- oder überschritten ist, kann nur getroffen werden, wenn zum jeweiligen Meßergebnis die Unsicherheit bekannt ist. Nach heutigem Stand erfolgt diese Entscheidung jedoch in der Regel nicht aufgrund der Unsicherheit des Meßergebnisses, sondern aufgrund der generellen Eignung des Verfahrens. Die Eignung wird im allgemeinen durch die Methodvalidierung, also durch Vergleiche, Ringversuche und Laborleistungstests bestimmt, bei denen Verfahrenskenngrößen wie Präzision und Richtigkeit ermittelt werden. Die Forderung nach einer quantifizierten Meßunsicherheit existiert dagegen bisher in der Umweltgesetzgebung praktisch nicht [15].

Im Auftrag des Comité International des Poids et Mesures (CIPM) wurde im Jahr 1995 im Namen sieben weiterer Organisationen, darunter die Internationale Organisation für Normung (ISO) und das Internationale Büro für Maß und Gewicht (BIPM), ein Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen herausgegeben [14]. Der Leitfaden wird im folgenden als ISO-Leitfaden bezeichnet.

Mit dem ISO-Leitfaden ist erstmals eine geltende internationale Übereinkunft formuliert, wie die Unsicherheit von Messungen als quantitative Angabe über die Qualität der Messung zu ermitteln und anzugeben ist. Die Vorgehensweise ist dabei so allgemein gehalten, daß sie praktisch auf alle Arten von Messungen anwendbar ist. Zur Illustration sind ausgewählte Beispiele vorhanden.

In der neueren Literatur und in einigen Normen sind diese Vorgaben übernommen und teilweise auch für die Bedürfnisse bei der Messung von Luftverunreinigungen weiter konkretisiert worden [86]-[97]. Im Bereich der chemischen Analytik, zu der die Messung von Luftverunreinigungen zu zählen ist, bestehen besondere Schwierigkeiten bei der Umsetzung der Vorgaben des ISO-Leitfadens. Dennoch stellt Hässelbarth in seinem Aufsatz [67] fest, daß das übergeordnete Ziel der Qualitätssicherung auch in der chemischen Analytik die Bestimmung von Meßunsicherheiten sein muß. In [67] wird gezeigt, daß bestehende Konzepte wie Vergleichbarkeit, Rückführbarkeit oder Methodvalidierung (Bestimmung von Verfahrenskenngrößen wie Robustheit, Linearität, Selektivität, Präzision etc.) letztlich in die Angabe einer Meßunsicherheit münden müssen.

Ein Versuch einer weiteren Konkretisierung der Methoden des ISO-Leitfadens unter besonderer Berücksichtigung der Probleme der chemischen Analytik ist der EURACHEM-Guide [98]. Hier wird dargestellt, wie durch genaue Aufschlüsselung aller Einzelschritte eines Analysenvorgangs die Einzelbeiträge vieler Eingangsgrößen analysiert und zu einer Gesamtunsicherheit kombiniert werden können. Erste Erfahrungen mit der Umsetzung dieser Vorgaben erfolgen in [99].

Dieser sogenannte "bottom-up approach" wurde im folgenden als zu aufwendig und zu unsicher kritisiert [91][93][100] und es wurde von einigen Autoren der sogenannte. "top-down approach" als Alternative angeboten, der im Prinzip bei der Bewertung von Analyseverfahren schon lange praktiziert wird [92][93]. Auch dieser Ansatz ist mit den Grundprinzipien des ISO-Leitfadens grundsätzlich vereinbar, wobei eine wesentliche Vereinfachung dadurch erreicht wird, daß man die Bewertung eines Meß- oder Analysenverfahrens an ein bestehendes und etabliertes Meßverfahren anknüpft.

Ziel dieses Kapitels ist es, die allgemeinen Prinzipien für die Bestimmung von Meßunsicherheiten nach dem ISO-Leitfaden und deren Umsetzung für die Messung von Luftverunreinigungen darzustellen. Dazu werden aufgrund ihrer großen Bedeutung einige Grundbegriffe aus dem ISO-Leitfaden hier wiedergegeben. Unter Zuhilfenahme der einschlägigen Literatur und eigener Überlegungen soll dann das theoretische Werkzeug für die Bestimmung von Unsicherheiten der in dieser Arbeit vorgestellten Meßsysteme erarbeitet werden. Gleichzeitig sollen die erarbeiteten Methoden dem Leser Hilfen und Anregungen bei der Bearbeitung eigener Probleme im Zusammenhang mit der Bestimmung von Meßunsicherheiten bieten. Zudem wird aufgezeigt, welche Zusammenhänge zwischen dem Konzept der Verfahrenskenngrößen und dem Konzept der Meßunsicherheit herstellbar sind. Dabei wird deutlich, daß auf dem Wege der Bestimmung der Meßunsicherheit eine Reihe von Verfahrenskenngrößen mitbestimmt werden können und daß andererseits einige Verfahrenskenngrößen unter bestimmten Umständen mit der Unsicherheit gleichzusetzen sind.

4.3.2 Begriffe

Zu Beginn sind einige Begriffsdefinitionen entsprechend dem ISO-Leitfaden erforderlich, die hier wiedergegeben und diskutiert werden:

Meßunsicherheit: "Dem Meßergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Meßgröße zugeordnet werden könnte".

Die Meßunsicherheit kann als *Standardunsicherheit* u oder als *erweiterte Unsicherheit* U angegeben werden. Bei Angabe als Standardunsicherheit ist der dem Meßergebnis zugeordnete Parameter zur Kennzeichnung der Streuung eine Standardabweichung. Bei Angabe einer erweiterten Unsicherheit bezeichnet der Parameter die halbe Weite eines Bereichs um das Meßergebnis. Der Bereich hat einen festgelegten Grad des Vertrauens, der in der Regel 95% beträgt. Die Angabe einer Unsicherheit als erweiterte Unsicherheit beinhaltet gegenüber der Standardunsicherheit keine neue Information, ist jedoch anschaulicher als die bloße Angabe einer Streuung. Die Meßunsicherheit sollte nicht verwechselt werden mit der (stets unbekanntem) Meßabweichung, die bei großer Unsicherheit trotzdem zufällig sehr klein sein kann.

Wahrer Wert: "Wert, der mit der Definition einer betrachteten speziellen Größe übereinstimmt".

Der *wahre Wert* ist eine theoretische Größe, die man bei einer idealen Messung erhalten würde, die jedoch stets unbekannt ist. Nach den Vorgaben des ISO-Leitfadens ist der Begriff zu meiden. Für viele praktische Untersuchungen, zum Beispiel bei der Feststellung systematischer Abweichungen von Analyseverfahren ist man jedoch auf einen ähnlichen Begriff angewiesen:

Richtiger Wert: “Durch Vereinbarung anerkannter Wert, der einer betrachteten Größe zugeordnet wird und der mit einer dem jeweiligen Zweck angemessenen Unsicherheit behaftet ist”.

Für den *richtigen Wert* gibt es in der Literatur alternative Bezeichnungen: *anerkannter Referenzwert*, *zugewiesener Wert*, *bester Schätzwert*, *Referenzwert* oder *konventionell richtiger Wert*. Trotz der unterschiedlichen Bezeichnungen kommt jedem der genannten Begriffe die selbe, oben genannte Bedeutung zu. In dieser Arbeit soll der Begriff *anerkannter Referenzwert* oder kurz *Referenzwert* verwendet werden.

In der chemischen Analytik beziehen sich anerkannte Referenzwerte immer auf den Gehalt eines Stoffs in einer Probe. Die Probe kann ein künstliches Gemisch sein (z.B. ein Prüfgas) oder eine natürliche Probe. Bei künstlich hergestellten Proben kann der Referenzwert durch das Herstellungsverfahren der Probe (z.B. Verdünnung von reinen Substanzen) oder durch die Analyse mit einem Referenzmeßverfahren bestimmt werden. Bei natürlichen Proben kann der Referenzwert nur durch Messungen bestimmt werden. Diese Messungen müssen von einem anerkannten Zertifizierlabor unter Verwendung eines Standardisierten Meßverfahrens durchgeführt worden sein. Unter Umständen kann der Referenzwert auch durch Mittelwertbildung aus den Ergebnissen mehrerer gleichwertiger Meßverfahren gewonnen werden.

Meßabweichung: “Meßergebnis minus den wahren Wert der Meßgröße”.

Die *Meßabweichung* ist wie der *wahre Wert* stets unbekannt. Nach den Vorgaben des ISO-Leitfadens ist dieser Begriff zu vermeiden. Auch wenn man anstatt des *wahren Wertes* den *anerkannten Referenzwert* einsetzt, wird die Meßabweichung nicht exakt bestimmbar, da auch der *anerkannte Referenzwert* eine gewisse Unsicherheit besitzt. In der Praxis kann man allerdings aus einer großen Serie von Messungen durch Vergleich mit dem *anerkannten Referenzwert* die *systematische Abweichungskomponente* ("bias") und die *Präzision* bestimmen.

4.3.3 Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz und Bestimmung kombinierter Standardunsicherheiten

Eine zu messende Größe Y ist im allgemeinen Fall abhängig von mehreren Eingangsgrößen $X_1 \dots X_N$:

$$Y = f(X_1 \dots X_N) \quad (4-5)$$

Man erhält als Meßergebnis lediglich einen Schätzwert y aus den Schätzwerten der Eingangsgrößen x_i .

$$y = f(x_1 \dots x_N) \quad (4-6)$$

Die Schätzwerte der Eingangsgrößen sind mit den Standardunsicherheiten $u(x_i)$ behaftet. Im ISO-Leitfaden stehen Anweisungen, wie diese Standardunsicherheiten bestimmt werden können. y ist mit einer Standardunsicherheit behaftet, die aus den Unsicherheiten $u(x_i)$ der zu y beitragenden x_i als kombinierte Standardunsicherheit $u(y)$ berechnet werden kann. Für unkorrelierte Eingangsgrößen x_i gilt:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (4-7)$$

Die Ausführungen in diesem Kapitel betreffen grundsätzlich unkorrelierte Eingangsgrößen x_i . Gl.(4-7) ist auch als "Fehlerfortpflanzungsgesetz" bekannt. Im Zuge der neuen Terminologie nach dem ISO-Leitfaden wird sie "Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz" genannt.

Für den Fall, daß mehrere, beispielsweise n unabhängige Beobachtungen eines Satzes von x_1 bis x_N und damit der Größe y vorliegen, kann die Standardunsicherheit des arithmetischen Mittels folgendermaßen berechnet werden [14][81][96][101]:

$$u(\bar{y}) = \frac{u(y)}{\sqrt{n}} \quad (4-8)$$

$u(\bar{y})$ wird auch "Standardabweichung des Mittelwerts" genannt. Es sei betont, daß die n Beobachtungen wirklich unabhängig sein müssen, was in der Praxis seltener vorkommt als es vielleicht scheint. Beispielsweise sind Meßwerte, die mit ein und demselben Meßsystem nacheinander gemessen wurden nicht wirklich unabhängig, so daß die Unsicherheit eines Jahresmittelwerts selbstverständlich nicht verschwindend gering wird, nur weil er als arithmetisches Mittel aus 17520 Halbstundenmittelwerten berechnet wird. Die gesamten Halbstundenwerte eines Jahres sind allein deshalb nicht vollständig unabhängig, weil das Meßsystem in der Regel stets mit dem selben Standard kalibriert wurde.

In den meisten Fällen gibt es bei der Messung von Luftverunreinigungen ohnehin lediglich nur $n = 1$ Beobachtungen, da eine Wiederholung der Messung unter exakt den selben Bedingungen meist nicht möglich ist.

Im folgenden soll die Bestimmung von kombinierten Standardunsicherheiten aus den Unsicherheiten von Eingangsgrößen an einigen einfachen aber nicht unbedeutenden Beispielen demonstriert werden:

Das Ergebnis y einer Messung sei in einem ersten einfachen Beispiel bestimmt durch die Differenz zweier Eingangsschätzwerte x_1 und x_2 . Die Modellfunktion lautet:

$$y = x_1 - x_2 \quad (4-9)$$

Für die Unsicherheit eines Meßergebnisses y gilt dann durch Anwendung von Gl.(4-7)

$$u(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2)} . \quad (4-10)$$

Angenommen, die Eingangsschätzwerte x_1 und x_2 seien Meßergebnisse ein und des selben Meßverfahrens zur Messung von Spurenstoffkonzentrationen in der Außenluft. Der Zweck der Differenzbildung sei zum Beispiel die Messung der Änderung dieser Spurenstoffkonzentration beim Überstreichen eines Luftpakets über ein Stadtgebiet. Die Standardunsicherheit des Meßverfahrens sei bekannt und betrage u für die in Frage kommenden Konzentrationsbereiche. Die kombinierte Standardunsicherheit $u(y)$ der Differenzmessung beträgt dann

$$u(y) = \sqrt{2} \cdot u \quad (4-11)$$

Die Annahme, u sei konstant für die in Frage kommenden Eingangsgrößen x_1 und x_2 ist zum Beispiel gerechtfertigt, wenn x_1 und x_2 nahe beieinander liegen.

Ein weiterer wichtiger Fall wäre derjenige, daß anstatt der Differenz das Verhältnis zweier Eingangsgrößen X_1/X_2 gesucht ist, etwa bei der Beurteilung des chemischen Alters einer Luftmasse, das sich aus den Konzentrationsverhältnissen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlicher Reaktivität abschätzen läßt.

$$y = \frac{x_1}{x_2} \quad (4-12)$$

Für die kombinierte Standardunsicherheit $u(y)$ des gemessenen Konzentrationsverhältnisses y gilt nach Anwendung von Gl.(4-7):

$$u(y) = \sqrt{\left[\frac{u(x_1)}{x_1} \cdot y\right]^2 + \left[\frac{u(x_2)}{x_2} \cdot y\right]^2} \quad (4-13)$$

Wenn man relative Unsicherheiten $u(y)/y$ verwendet, vereinfacht sich Gl.(4-13):

$$\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\left[\frac{u(x_1)}{x_1}\right]^2 + \left[\frac{u(x_2)}{x_2}\right]^2}; \quad (4-14)$$

d.h. die relative Unsicherheit der Ausgangsgröße y kann direkt aus den relativen Unsicherheiten der Eingangsgrößen x_i berechnet werden. Gl.(4-12) und Gl.(4-14) können auch in etwas allgemeinerer Form geschrieben werden. Wenn Y von der Form

$$Y = k \cdot X_1^{g_1} \cdot X_2^{g_2} \dots X_n^{g_n} \quad (4-15)$$

ist, läßt sich die kombinierte Standardunsicherheit des Schätzwerts y berechnen durch:

$$\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\sum \left(\frac{g_i u(x_i)}{x_i} \right)^2} \quad (4-16)$$

Die Exponenten g_i können dabei positiv oder negativ sein. Viele Modellfunktionen $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ entsprechen dieser Form. Damit ist die Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit einfach durch vektorielle Addition möglich, wenn die relativen Unsicherheiten der Eingangswerte x_i bekannt sind.

4.3.4 Kriterien für die Ermittlung von Modellfunktionen

Eine Modellfunktion dient der Beschreibung des Meßvorgangs, aus der hervorgeht, in welcher Weise die verschiedenen Eingangsgrößen zusammenwirken. Eine vollständige Beschreibung ist dabei, wie bei jeder Modellierung, unmöglich. Beim Aufstellen der Modellgleichung muß also entschieden werden, welche Eingangsgrößen relevante Beiträge zur Unsicherheit des Meßergebnisses haben.

Dies geschieht am besten dadurch, daß zunächst das vollständige Meßverfahren in die Betrachtung einbezogen wird und dabei die kritischen Eingangsgrößen identifiziert werden. Einzelne Detailschritte eines analytischen Meßverfahrens können sein:

- Probensammlung,
- Probenlagerung,
- Probenvorbereitung,
- Kalibrierung,
- Analyse,
- Datenerfassung und Datenbehandlung.

Im EURACHEM-Guide [98] bestehen dazu genauere Ausführungen im Anhang C. In der Praxis der Luftanalytik können vor allem folgende Größen als Eingangsgrößen in einer Modellgleichung zu berücksichtigen sein:

- Rohsignale;
- Volumina, Massen oder Durchflüsse bei der Probenahme;
- Meßwertanzeigen beim Kalibrieren;
- Wirkungsgrade von Konvertern oder Wiederfindungsraten;
- Gehalte von Bezugsnormalen (z.B. Prüfgase, Nullgas);
- Naturkonstanten;
- Einflüsse aller Art: Druckeinfluß, Umgebungstemperatur, Querempfindlichkeiten;
- Abweichungen beim Vergleich mit Referenzmessungen.

Einige anschauliche Beispiele für die Ermittlung von Modellfunktionen finden sich in den Beispielen von [14], [96] und [98].

Bei klassischen Fehlerbetrachtungen werden meistens systematische und zufällige Abweichungen unterschieden. Bei der im ISO-Leitfaden beschriebenen Methode werden beide Arten von Abweichungen gleichwertig behandelt. Bei zufälligen Abweichungen kann die Standardabweichung der betrachteten Größe direkt als Maß für die Unsicherheit derselben verwendet werden. Bei systematischen Abweichungen muß eine Erweiterung der Modellfunktion um eine weitere Eingangsgröße vorgenommen werden. Diese weitere Eingangsgröße ist die aufgrund der festgestellten systematischen Abweichung vorzunehmende Korrektur des Meßergebnisses. Diese Korrektur wiederum ist nur mit einer gewissen Unsicherheit bekannt, so daß die Unsicherheit der zusätzlichen Eingangsgröße zur kombinierten Unsicherheit des Meßergebnisses beiträgt.

Bei der Vorgehensweise nach dem ISO-Leitfaden ist nicht vorgesehen, daß man unter Umständen auf die Korrektur einer festgestellten Abweichung verzichten möchte. Auf dieses Problem wird in Kapitel 4.5.4 näher eingegangen, da dieser Fall in der Praxis der Messung von Luftverunreinigungen relativ häufig vorkommt.

4.3.5 Bestimmung von Standardunsicherheiten von Eingangsgrößen

Die Beispiele aus Kapitel 4.3.3 zeigen exemplarisch, wie kombinierte Standardunsicherheiten bestimmt werden können, wenn die Modellfunktion einmal ermittelt wurde. Die Problematik liegt dabei weniger bei der Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes als darin, für die Schätzwerte der Eingangsgrößen x_i die richtigen Standardunsicherheiten $u(x_i)$ zu finden. Im Prinzip ließe sich für jede Eingangsgröße X_i ebenfalls eine Modellgleichung aufstellen, nach der diese Eingangsgröße selbst wiederum das Ergebnis verschiedener (gemessener oder konstanter, auf jeden Fall unsicherer) Eingangsgrößen ist. Die Eingangsgröße X_i könnte beispielsweise der Gehalt eines Transferstandards sein (z.B. die Konzentration eines Prüfgases). Die Unsicherheit des Transferstandards seinerseits ist das Ergebnis mehrerer Eingangsgrößen, etwa der Bestimmung von Volumina, wenn der Standard durch Verdünnung hergestellt wurde.

Im ISO Leitfaden werden praktische Hinweise gegeben und Methoden gezeigt, wie Standardunsicherheiten bestimmt werden können. Die zur Bestimmung der Standardunsicherheit benutzbaren Informationen können sehr unterschiedlicher Natur sein. Dazu gehören beispielsweise:

- wiederholte, unabhängige Messung einer Größe;
- Daten aus früheren Messungen;
- Herstellerangaben;
- Kalibrierscheine und Zertifikate;
- Reinheit von Reagentien;
- Referenzdaten aus der Literatur (z. B. Naturkonstanten);
- Bereich möglicher Werte, die eine Einflußgröße annehmen kann; Verteilung der Werte innerhalb dieses Bereichs (z.B. mögliche Werte der Temperatur eines Analysators, wenn dessen Empfindlichkeit von der Temperatur abhängt);
- Meßauflösung einer Datenerfassung.

Zur weiteren Vertiefung, wie solche unterschiedlichen Informationen zur Bestimmung von Standardunsicherheiten benutzt werden können, wird das Studium des ISO-Leitfadens [14] und des EURACHEM-Guide [98] empfohlen.

Dem ersten der genannten Punkte ("wiederholte, unabhängige Messung einer Größe") kommt bei der Methodik des ISO-Leitfadens besondere Bedeutung zu. Informationen, über die Unsicherheit, die aus Reihen von Beobachtungen einer Größe entnommen sind, werden im ISO-Leitfaden als Kategorie A klassifiziert. Alle anderen Informationen entsprechen der Kategorie B. Häufig besteht in der chemischen Analytik allgemein und bei der Messung von Luftverunreinigungen im besonderen das Problem, daß Informationen der Kategorie A auf zu

wenigen Einzelwerten beruhen. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, wie man durch Kombination mehrerer Serien von Beobachtungen diese Anzahl erhöhen kann und damit die statistische Aussage verbessern kann.

Die durch eine endliche Anzahl von Daten berechnete Standardabweichung stellt immer einen Schätzwert für die tatsächliche Standardabweichung einer Verteilung dar. Erstere wird deshalb auch *empirische Standardabweichung* genannt. Das Symbol für die *empirische Standardabweichung* ist s , während die tatsächliche Standardabweichung einer Verteilung das Symbol σ trägt. Die Bestimmung der *empirischen Standardabweichung* $s(x)$ aus n unabhängigen Bestimmungen ein und der selben Größe mit den Resultaten x_i und deren arithmetischem Mittel \bar{x} erfolgt nach

$$s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (4-17)$$

Die Standardunsicherheit der Schätzung von σ durch s beträgt 24% bei einer Anzahl von Freiheitsgraden von beispielsweise $(n-1)=10$ [14]. Die Verwendung der folgenden Gleichungen Gl.(4-18) oder Gl.(4-19) führt dazu, daß die Zahl der Beobachtungen und damit die Zahl der Freiheitsgrade erhöht werden kann. Häufig liegen mehrere, beispielsweise m Gruppen von Beobachtungen vor, die aus jeweils einer kleinen Anzahl von n_j Einzelwerten ($1 \leq j \leq m$) bestehen. Die Einzelwerte x_{ji} jeder der m Gruppen haben das arithmetische Mittel \bar{x}_j . Die im Englischen als "pooled standard deviation" bezeichnete Standardabweichung kann nach Gl.(4-18) berechnet werden [81][101][102]:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{\left(\sum_{j=1}^m n_j\right) - m}} \quad (4-18)$$

Eine alternative Schreibweise von Gl.(4-18), die ebenfalls in der Literatur vorkommt [14][76], ist die folgende:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j - 1) \cdot s_j^2}{\left(\sum_{j=1}^m n_j\right) - m}} \quad (4-19)$$

s_j ist dabei die Standardabweichung der Werte innerhalb der j -ten Gruppe von Messungen. Beispiele für die Berechnung einer Standardabweichung nach Gl.(4-18) oder Gl.(4-19) sind:

Beispiel 1: Es soll die Streuung der Ergebnisse eines Meßverfahrens bestimmt werden, indem mehrere, beispielsweise m Labors ein und die selbe Probe mit dem selben Verfahren jeweils n_j -fach analysieren. Dies wird zum Beispiel bei Ringversuchen nach DIN ISO 5725 durchgeführt. Die Wiederholstandardabweichung des Meßverfahrens wird dann nach Gl.(4-19) berechnet.

Beispiel 2: Die Bestimmung eines Merkmals einer Probe erfolgt durch mehrfaches paralleles Messen mit baugleichen Meßgeräten/Meßsystemen. Derartige Mehrfachbestimmungen sind zum Beispiel beim Messen in Außenluft erforderlich, wenn Effekte, die nur in der realen Matrix

des zu untersuchenden Stoffs vorhanden sind, mit in eine Untersuchung einbezogen werden sollen. Beispielsweise kann die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in der Außenluft durch nicht identifizierte Störkomponenten beeinträchtigt sein. In künstlich hergestellten Prüfgasen, die prinzipiell ebenfalls für wiederholte Messungen verwendet werden könnten, fehlen diese Störkomponenten. Die mehrfache Durchführung einer Parallelmessung mit mehreren gleichartigen Meßgeräten/Systemen liefert einen Datensatz, nach dem mit Hilfe von Gl.(4-18) oder Gl.(4-19) die Wiederholpräzision des Verfahrens bestimmt werden kann. Die Bestimmung der Wiederholpräzision kann ein Teilschritt auf dem Weg der Bestimmung der Meßunsicherheit sein.

Beispiel 3: Im Laufe der Entwicklung eines Analyseverfahrens kann es sein, daß bei unterschiedlichen Gelegenheiten immer wieder Referenzmaterialien mehrfach analysiert werden. Insbesondere bei aufwendigen Analyseverfahren oder bei teuren Referenzmaterialien kann der Experimentator darauf angewiesen sein, anstatt neue Analysen vorzunehmen, alle vorhandenen Informationen zu benutzen, also auch solche aus vergangenen Messungen. Die mehrfache Analyse eines einzelnen Referenzmaterials mag als Datengrundlage nicht ausreichen. Die Zusammenfassung der Daten und die Berechnung der Standardabweichung nach Gl.(4-18) oder Gl.(4-19) dagegen kann aufgrund der erhöhten Anzahl von Analysen eine bessere Aussage über die Standardabweichung liefern.

Beispiel 4: Bei mehreren, mit größerem zeitlichem Abstand aufeinander folgenden Einsätzen/Kampagnen eines Meßgeräts/Systems werden zur Überprüfung des Nullpunkts und der Empfindlichkeit Prüfgase aufgegeben. Die Anzeige des Meßgeräts bei diesen Prüfgasaufgaben kann als Eingangsgröße für die Berechnung des Meßwerts verwendet werden. Die Standardabweichung der Anzeige des Meßgeräts bei Aufgabe von Prüfgas ist ein Maß für die Unsicherheit dieser Eingangsgröße. Wenn pro Kampagne nur wenige Prüfgasaufgaben erfolgen, reichen diese nicht aus, um die Standardabweichung zuverlässig zu bestimmen. Eine Zusammenfassung der Daten und die Berechnung der Standardabweichung nach Gl.(4-18) oder Gl.(4-19) dagegen kann die Datengrundlage deutlich erhöhen.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Berechnung der Standardabweichung nach Gl.(4-18) oder Gl.(4-19) ist, daß die Standardabweichung nur unwesentlich vom Wert x abhängt, wenn beispielsweise in den m Gruppen Proben unterschiedlichen Gehalts untersucht wurden. Andernfalls sollten nur Analysen herangezogen werden, deren Mittelwerte \bar{x}_j nahe beieinander liegen. Alternativ kann auch überlegt werden, ob die Berechnung als relative Standardabweichung günstiger ist, weil unter Umständen die Abhängigkeit der relativen Standardabweichung vom Wert x geringer ausfällt als die absolute Standardabweichung [98].

4.3.6 Berechnung erweiterter Unsicherheiten

Die Angabe von erweiterten Unsicherheiten ist in vielen Fällen anschaulicher als die Angabe einer Standardunsicherheit, weil bei ersterer eine konkrete Angabe über einen dem Meßergebnis zugeordneten Bereich gemacht wird, von dem erwartet werden kann, daß er einen großen Teil der Verteilung der Werte umfaßt, die man vernünftigerweise dem Meßergebnis zuordnen könnte. In der Praxis wird die erweiterte Unsicherheit als Vielfaches der Standardunsicherheit

durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor k bestimmt. Der Erweiterungsfaktor k wird unter Berücksichtigung der Verteilung der Meßwerte, der Zahl der effektiven Freiheitsgrade und unter Berücksichtigung des Grades des Vertrauens bestimmt.

Der Ermittlung der erweiterten Unsicherheit aus der Standardunsicherheit unter Verwendung eines Faktors k ist im ISO-Leitfaden ein eigenes Kapitel gewidmet. Dort wird gezeigt, daß in der Regel bei der Verteilung einer Größe Y von einer Normalverteilung ausgegangen werden kann, selbst dann, wenn viele Eingangsgrößen nicht normalverteilt sind. Wenn die Zahl der sog. effektiven Freiheitsgrade ν_{eff} groß genug ist ($\nu_{\text{eff}} > 10$), kann für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ gesetzt werden. Damit ist für die erweiterte Unsicherheit $U = 2u$ der Grad des Vertrauens annähernd 95 %.

Die effektiven Freiheitsgrade werden aus der Anzahl der Freiheitsgrade jeder Eingangsgröße bestimmt. Die genaue Berechnungsvorschrift ist im entsprechenden Kapitel im ISO-Leitfaden angegeben (Welch-Satterthwaite approach).

Trotz dieser Vereinfachung sollte bei der Bestimmung der erweiterten Unsicherheit geprüft werden, ob die im ISO-Leitfaden genannten Bedingungen für die vereinfachte Vorgehensweise erfüllt sind. Gegebenenfalls muß für den Erweiterungsfaktor nicht 2, sondern der von der Anzahl der effektiven Freiheitsgrade und vom Grad des Vertrauens abhängige Studentfaktor $t_{\nu, 1-\alpha}$ eingesetzt werden.

4.3.7 Angabe von Meßunsicherheiten in Abhängigkeit von der Meßgröße

In vielen Fällen wird es bei Messungen nicht möglich sein, zu jedem individuellen Meßwert einer Meßreihe die Unsicherheit explizit anzugeben. Normalerweise ist dem Nutzer von Daten genauso gedient, wenn eine Rechenvorschrift angegeben wird, nach der die Unsicherheit berechnet werden kann. Man benötigt für diesen Fall eine Funktion, die den Zusammenhang zwischen Meßwert und Unsicherheit beschreibt. Im einfachsten Fall handelt es sich um die Funktion

$$u(c) = a_0, \quad (4-20)$$

d.h. die Unsicherheit nimmt für jeden Meßwert den konstanten Wert a_0 an. Alternativ besteht die Möglichkeit, daß die Unsicherheit proportional zum Meßergebnis ist:

$$u(c) = a_2 \cdot c. \quad (4-21)$$

Dies ist die am häufigsten angetroffene Beziehung. Beispielsweise entsprechen Genauigkeitsangaben wie "Unsicherheit beträgt 6%" genau dieser Beziehung mit $a_2 = 0,06$.

In der Regel gilt, daß Meßunsicherheiten für gegen null strebende Meßwerte einen festen Wert annehmen, während sie für große Meßwerte proportional zur Meßgröße sind. Deshalb sind Genauigkeitsangaben nach einer der beiden Gl.(4-20) oder Gl.(4-21) meistens nicht für den gesamten Meßbereich eines Meßsystems ausreichend. Ein geeigneter Vorschlag für eine Funktion, die diesen Nachteil vermeidet, ist beispielsweise in [95] zu finden:

$$u(c) = \sqrt{a_0^2 + a_2^2 \cdot c^2} \quad (4-22)$$

Häufig findet man Angaben zur Unsicherheit der Form " $u = a_0$ oder $u/c = a_2$ ", je nachdem, was größer ist". a_0 entspricht dabei der halben Nachweisgrenze und a_2 der relativen Standardunsicherheit, die meistens in % angegeben wird. Diese Angaben kann man einfach in eine Funktion der Form von Gl.(4-22) umsetzen. In Bild 4-2 ist eine solche Funktion qualitativ dargestellt. Mit dargestellt ist außerdem die Abhängigkeit der Unsicherheit vom Meßergebnis c für das Modell " $u = a_0$ oder $u/c = a_2$ ". Man erkennt, daß die Funktion mit der Form von Gl.(4-22) stets zu einer höheren Unsicherheit führt, da für jeden Meßwert c beide Größen, a_0 und a_2 wirksam werden und nicht jeweils nur eine. Damit ist diese Funktion realistischer als das andere Modell, da es leicht vorstellbar ist, daß beispielsweise Nullpunktschwankungen sich auf jedes Meßergebnis auswirken und nicht nur auf kleine Meßwerte.

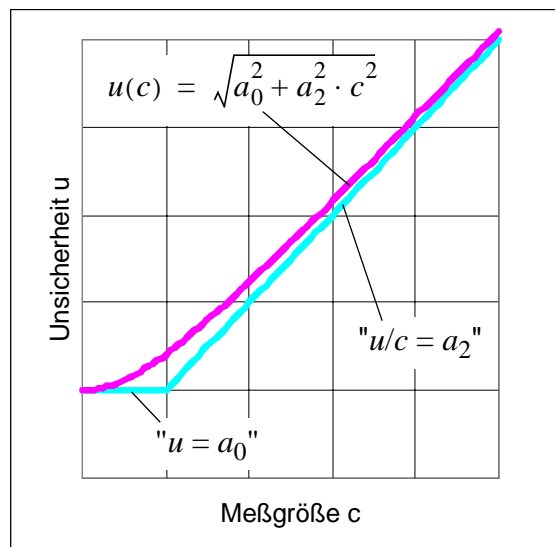


Bild 4-2: qualitative Veranschaulichung der Angabe " $u = a_0$ oder $u/c = a_2$ " und deren Umsetzung in eine Funktion der Struktur von Gl.(4-22)

Andere Funktionen als die durch die Gl.(4-20) bis Gl.(4-22) beschriebenen sind ebenfalls vorstellbar. Einen weiteren, in dieser Arbeit verwendeten Funktionstyp erhält man, indem man Gl.(4-22) um einen Term $a_1^2 c$ erweitert:

$$u(c) = \sqrt{a_0^2 + a_1^2 c + a_2^2 \cdot c^2} \quad (4-23)$$

Wenn die Unsicherheit als erweiterte Unsicherheit angegeben wird und beispielsweise die Form von Gl.(4-22) oder Gl.(4-23) hat, kann auf einfache Weise die Nachweisgrenze bestimmt werden, bzw. die Angabe der Nachweisgrenze wird dann unnötig, da die erforderliche Information bereits in der Angabe der Unsicherheit enthalten ist [92]. Die Nachweisgrenze ist nämlich dann erreicht, wenn die Meßwerte so klein sind, daß ihre erweiterte Unsicherheit gerade so groß ist wie der Meßwert selbst, wenn also die Meßwerte nur noch mit einem Grad des Vertrauens von 95% vom Zustand Null unterscheidbar sind. Es gilt dann die Bedingung $U(c) = c = c_{NWG}$.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze muß lediglich der Erweiterungsfaktor k (in der Regel gilt $k = 2$) bestimmt und die Gleichung so umgeformt werden, daß man denjenigen Meßwert berechnen kann, bei dem die erweiterte Unsicherheit gerade so groß ist wie der Meßwert selbst ($U(c) = c = c_{NWG}$). Unter dieser Bedingung läßt sich beispielsweise Gl.(4-22) umformen:

$$c_{NWG} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{1}{k^2} - a_2^2}} \quad (4-24)$$

Man erkennt, daß in der Praxis in vielen Fällen für die Nachweisgrenze $NWG = 2a_0$ eingesetzt werden kann. Wenn beispielsweise gilt $k = 2$ und $a_2 = 0,10$ erhält man für die Nachweisgrenze $c_{NWG} = 2,04 a_0$.

4.4 Unsicherheit von Meßverfahren mit linearer Kalibrierfunktion (bottom-up Methode)

4.4.1 Vorbemerkungen

Bei Meßsystemen mit linearer Kalibrierfunktion besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Signal des Meßsystems y und dem zu bestimmenden Merkmal, also der Meßgröße. Das wichtigste zu messende Merkmal in der Umweltanalytik sind Konzentrationen, weshalb in den kommenden Ausführungen für die Meßgröße das Symbol c verwendet wird. Die überwiegende Mehrzahl der Meßsysteme in der Umweltmeßtechnik besitzt eine solche lineare Kalibrierfunktion. Außerdem kann in vielen Fällen mit nichtlinearer Kalibrierfunktion eine rechnerische Linearisierung durchgeführt werden.

Bei Veröffentlichungen basieren die Angaben zur Genauigkeit von Messungen ("Fehlerbetrachtung") häufig auf den Angaben der Hersteller von Meßgeräten oder auf den Ergebnissen von Eignungsprüfungen der Meßsysteme. Die Erfahrung zeigt, daß in der Praxis erhebliche Unterschiede zwischen den Herstellerangaben oder Ergebnissen von Eignungsprüfungen und den tatsächlich erreichten Genauigkeiten bestehen. Dies mag einerseits an aus Gründen der Verkaufsstrategie "optimierten" Genauigkeitsangaben der Meßgerätehersteller liegen, zum anderen aber auch an den häufig in der Praxis angetroffenen, nicht optimalen Einsatzbedingungen der Meßsysteme. Genauigkeitsangaben der Hersteller von Meßgeräten basieren jedoch in der Regel auf dem Betrieb der Meßgeräte unter optimalen Bedingungen. Hinzu kommt, daß das Einbinden eines Meßgeräts in ein Meßsystem mit seiner Probenahmeverrichtung und seiner Datenerfassung weitere Unsicherheiten zur Folge hat. Andererseits scheuen sich viele Anwender von Meßtechnik davor, eigene Angaben zur Meßunsicherheit zu machen, weil der Aufwand zu groß erscheint.

Ziel der Ausführungen in diesem Kapitel 4.4 und dem folgenden Kapitel 4.5 ist daher die Beschreibung methodisch korrekter Vorgehensweisen zur Bestimmung von Meßunsicherheiten unter gleichzeitiger Berücksichtigung der spezifischen Probleme bei derartigen Messungen. Dazu soll der Aufwand zur Erzeugung des erforderlichen Datenmaterials so gering wie möglich gehalten werden. So werden, wenn möglich, Kalibrierdaten einbezogen, die beim Routinemeßbetrieb ohnehin anfallen. Auch werden Methoden gezeigt, wie zur Erhöhung des Datenumfangs Daten früherer Messungen zusammengefaßt werden können.

Eine Besonderheit, die bei Umweltmessungen allgemein sehr häufig zutrifft, besteht darin, daß die Messung eines Merkmals nur ein einziges Mal erfolgen kann. Dies liegt darin begründet, daß Beobachtungen in der Natur normalerweise einmalig sind und in dieser Form nicht wieder vorkommen. Insofern scheiden bei natürlichem Meßgut wiederholte, unabhängige Messungen als Datengrundlage für die Bestimmung der Meßunsicherheiten meist aus, d.h. die Unsicherheiten der jeweiligen Eingangsgrößen müssen in der Regel aufgrund anderer Informationen ermittelt werden. Die im ISO Leitfadens beschriebenen Methoden und Beispiele befassen sich schwerpunktmäßig mit Problemen, die im Labor reproduziert werden können. Es muß daher auf ergänzende Literatur und auf eigene Überlegungen zurückgegriffen werden. Wenn die Methoden der Literatur entnommen sind, erfolgt eine Beschreibung derselben nur so weit, daß dem Leser

die Entscheidung ermöglicht wird, ob die Methode auf eine spezifische Problemstellung angewandt werden könnte. Eine Fortentwicklung und Anpassung von Methoden, die den spezifischen Anforderungen der in dieser Arbeit vorgestellten Meßsysteme gerecht werden, wird dagegen ausführlich beschrieben.

Die Bestimmung der Meßunsicherheit erfolgt in diesem Kapitel 4.4 in der Form, daß die wesentlichen Einflußgrößen eines Meßsystems beschrieben werden und deren Beitrag zur Unsicherheit quantifiziert wird. Wichtige Eingangsdaten stammen bei dieser Methode von Kalibrierungen der Meßsysteme mit Kalibrierstandards.

Bei diesem sogenannten "bottom-up-approach" besteht prinzipiell das Problem, daß möglicherweise Meßabweichungen unerkannt bleiben und somit die ermittelte Unsicherheit zu gering wird. Ein wichtiges Beispiel hierfür sind Effekte, die dem Unterschied der Matrix von Referenzmaterialien und der Matrix des zu analysierenden Materials zuzuschreiben sind. Bei der hier behandelten Methode zur Bestimmung der Unsicherheit wird angenommen, daß das Meßsystem auf den zu analysierenden Stoff im Referenzmaterial genau gleich reagiert wie auf den zu analysierenden Stoff in der realen Probe. Wenn Grund zur Annahme besteht, daß diese Voraussetzung nicht gewährleistet ist, kann die Unsicherheit auf die im folgenden beschriebene Weise nicht bestimmt werden.

4.4.2 Meßunsicherheit bei vernachlässigbarer Drift

Wie oben erwähnt, besitzt ein großer Teil der in der Umweltanalytik eingesetzten Meßsysteme eine lineare Kennlinie. Der lineare Zusammenhang zwischen Meßsignal y und Meßgröße c unterliegt allerdings kurzzeitigen und manchmal auch längerfristigen Änderungen. Vernachlässigbare Drift bedeutet, daß die langfristigen Änderungen klein sind gegenüber den kurzfristigen Änderungen.

Diese Eigenschaft ermöglicht es, durch eine relativ kurzzeitige Beobachtung des Meßsystems eine Aussage auch für den längerfristigen Meßeinsatz des Systems zu machen. Die Unsicherheit des Meßverfahrens kann also durch systematische Untersuchungen im Labor quantifiziert werden, auch wenn diese Untersuchungen nicht so lange dauern, wie ein einmal kalibriertes Meßgerät gewöhnlich im Einsatz ist. Die Laboruntersuchungen bestehen in der Regel aus wiederholten Messungen von Standards unterschiedlicher Konzentration. Voraussetzung für die Durchführung derartiger Experimente ist, daß Standardmaterialien mit unterschiedlichen Konzentrationen und in ausreichender Menge vorhanden sind, also z. B. Prüfgase oder Referenzmaterialien unterschiedlichen Gehalts.

Das zu untersuchende Meßverfahren kann sowohl ein kontinuierliches Verfahren sein als auch ein diskontinuierliches (z.B. ein handanalytisches Verfahren oder ein Verfahren mit Probenanreicherung). Bei kontinuierlichen Verfahren muß festgelegt werden, auf welchen Mittelungszeitraum die Untersuchungen angelegt werden, denn auch die resultierende Unsicherheit gilt letztlich für diesen Mittelungszeitraum. Es ist leicht vorstellbar, daß bei Signalen, die einem gewissen Rauschen unterliegen, die Unsicherheit eines Einminutenmittelwerts erheblich größer ist als diejenige eines Halbstundenmittelwerts. Außerdem sind bei kontinuierlichen Verfahren die Einstellzeiten bei sprunghafter Änderung des zu messenden Merkmals zu beachten.

Eine Hilfestellung bei der Auslegung geeigneter Laborexperimente bietet DIN ISO 9169 [74]. Diese Norm legt die Vorgehensweise bei der experimentellen Bestimmung von Verfahrenskenngrößen bei der Messung von Luftbeschaffenheitsmerkmalen fest. Ein Experiment umfaßt zunächst die mindestens zehnmahlige Aufgabe von Prüfgasen bei mindestens 5 Konzentrationsniveaus. Dies bedeutet, daß mindestens 50 Analysen gemacht werden müssen. Die dafür erforderliche Zeit kann also leicht einen ganzen Tag betragen oder mehr, da nicht nur die 50-fache Integrationszeit des Meßverfahrens zu Buche schlägt sondern auch die Zeit, die zur Aufgabe eines Prüfgases erforderlich ist.

Man erhält bei Anwendung von DIN ISO 9169 eine von der Konzentration c abhängige Standardabweichung (Varianzfunktion), die ein Maß für die Unsicherheit darstellt. Nicht berücksichtigt wird dabei die Unsicherheit des Kalibrierstandards (Prüfgases). Außerdem ist die durch verschiedene Einflüsse bedingte Unsicherheit (Umgebungsbedingungen, Querempfindlichkeiten) nur insoweit enthalten, wie die Einflußgrößen bei der Erstellung des Datensatzes zufällig variiert wurden. Aus diesen Gründen bleibt die Bestimmung der Unsicherheit unvollständig, wenn nicht begründet werden kann, daß weder die Unsicherheit der Standards noch eventuelle Einflußgrößen relevant sind.

Der Nachteil, daß die Unsicherheit des Kalibrierstandards nicht bei der Bestimmung der Meßunsicherheit berücksichtigt wird, kann bei der in [89] beschriebenen Methode vermieden werden. Voraussetzung ist ein Kalibrierexperiment mit mindestens drei Konzentrationsniveaus und mehrfacher Prüfgasaufgabe. Eine Einschränkung der Methode besteht darin, daß die Unsicherheit nur signalunabhängig ermittelt wird, also eine einzige Unsicherheit für den gesamten Wertebereich aller möglichen Meßergebnisse ermittelt wird. Wünschenswert wäre jedoch die Angabe einer Meßunsicherheit in Abhängigkeit des Meßwerts.

Ein Vorschlag, bei dem auch diese Einschränkung entfällt, ist durch den Entwurf der VDI 2449-3 [97] gegeben. In diesem Richtlinienentwurf wird ein Verfahren vorgeschlagen, wie die Unsicherheit eines Meßverfahrens basierend auf standardisierten Kalibrierverfahren etwa nach VDI 2449-1 [75] unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Kalibrierstandards bestimmt werden kann. Hinzu kommt, daß keine Einschränkung hinsichtlich der Funktionsform der Kalibrier- bzw. Analysenfunktion besteht. Es werden im Gegenteil Kriterien eingeführt, welche die Eignung bestimmter Funktionstypen belegen oder ablehnen. Für die aufwendigen, teils iterativen Berechnungen werden zusammen mit dem Text der Richtlinie zwei Computerprogramme bereitgestellt, die auf PC unter DOS lauffähig sind.

Wie eingangs erklärt, muß bei allen genannten Verfahren die Drift der Kalibrierfunktion vernachlässigbar sein, was jedoch in der Praxis bei vielen Meßverfahren nicht gegeben ist. Die Gründe dafür sind vielfältig und reichen von nicht genügend kontrollierten Meßbedingungen bis zu Verschmutzung von Geräten und Alterung von Hilfsstoffen oder elektronischen Bauteilen. Bei vielen dieser Probleme könnte zumindest bei Dauermessungen durch sorgfältigen Aufbau der Meßeinrichtungen an einem klimatisierten Ort und durch regelmäßige Wartung von Meßgeräten eine Verbesserung erreicht werden. Die Praxis des Hochschulalltags zeigt, daß weniger die Unkenntnis um diese Umstände als die stets vorhandene Knappheit an Zeit- und Geldressourcen die Anwender von Meßtechnik zu Kompromissen zwingt. Andere Geräte, wie die leichtgewichtigen Versionen für Fesselballon- und Luftschiffmessungen unterliegen bauartbedingt bestimmten Driften. Es ist daher erforderlich, diesen Umständen bei der Bestimmung von

Meßunsicherheiten ebenfalls Rechnung zu tragen. Eine Möglichkeit dazu soll im folgenden Kapitel gezeigt werden.

4.4.3 Meßunsicherheit bei nicht vernachlässigbarer Drift

Viele Meßgeräte für Luftverunreinigungen, ganz besonders die leichtgewichtigen Versionen für die Meßplattformen der Universität Stuttgart (IVD und ISD) haben die Eigenschaft, daß ihr Nullpunkt und ihre Empfindlichkeit mehr oder weniger starken Driften unterworfen sind. Diese Driften von Nullpunkt und Empfindlichkeit sind die für die Unsicherheit des Meßverfahrens dominierenden Einflüsse. Deswegen muß dieser Einfluß vorrangig minimiert und quantifiziert werden. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zu den Meßgeräten mit stabiler Kalibrierfunktion bei diesen Geräten häufig die Kalibrierfunktion neu bestimmt werden muß. Dies geschieht in der Praxis dadurch, daß möglichst oft eine Zweipunktkalibrierung durchgeführt wird. Zweipunktkalibrierungen sind beim Feldeinsatz dann erlaubt, wenn eine lineare Kennlinie des Meßgeräts gewährleistet ist. In der Regel werden dann zeitlich nahe beieinander liegende Kalibrierfunktionen zusammengefaßt, d.h. es wird eine mittlere Kalibrierfunktion für einen bestimmten Zeitraum berechnet, die aus zwei oder mehr Einzelfunktionen basiert. Zum Beispiel kann für die Zeit zwischen zwei Kalibrierungen eine mittlere Kalibrierfunktion eingesetzt werden, die aus der Kalibrierfunktion am Anfang und am Ende des Zeitraums berechnet wird.

Die Vorgehensweise, daß Kalibrierdaten aus dem praktischen Einsatz eines Meßsystems bei der Bestimmung der Meßunsicherheit verwendet werden, hat den Vorteil, daß in der Regel dessen Verhalten unter Feldbedingungen sehr gut erfaßt wird. In vielen Fällen zeigt sich, daß unter Feldbedingungen größere Schwankungen von Nullpunkt und Empfindlichkeit auftreten als dies unter Laborbedingungen zu beobachten ist.

Zusammenfassend läßt sich das Meßverfahren, für dessen Bestimmung der Unsicherheit hier ein Verfahren vorgestellt werden soll, also wie folgt charakterisieren:

- Kontinuierliche Messung einer Größe; Erfassung derselben über ein Datenerfassungssystem;
- Lineare Kennlinie für den interessierenden Bereich des zu messenden Merkmals; die Linearität des Verfahrens wird vor und nach Einsatz des Geräts im Labor überprüft und für die Dauer einer Meßkampagne als gegeben angenommen.
- Meßwerte und verarbeitete Meßsignale sind Mittelwerte einer zu definierenden Zeitspanne. Die Zeitspanne richtet sich nach der Meßaufgabe. Bei stationären Messungen beträgt sie häufig 30 min, bei Meßsonden für den Fesselballon z.B. 1 Minute.
- Die Berechnung der Meßergebnisse erfolgt durch Umrechnung des Meßsignals basierend auf einer für einen festzulegenden Zeitraum gültigen Analysenfunktion. Die Analysenfunktion wird aus mehreren, während des festzulegenden Zeitraums durchgeführten Zweipunkt-Kalibrierungen bestimmt, indem die einzelnen Kalibrierfunktionen zusammengefaßt werden. Der Zeitraum, während dessen eine Analysenfunktion gültig ist, wird so gewählt, daß zu erwartende Driften des Nullpunkts und der Empfindlichkeit weitgehend ohne Bedeutung sind.

Für die Bestimmung der Meßunsicherheit unter diesen Bedingungen gibt es keine entsprechende Literatur. Zwar wird in DIN ISO 9169 eine Näherungsformel zur Berechnung der Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen beschrieben, jedoch fehlt eine Beschreibung des zugrundegelegten Verfahrens, so daß die Vorgehensweise nicht genau nachvollzogen werden kann. Außerdem wird die Unsicherheit des Kalibrierstandards dabei nicht berücksichtigt.

Ziel dieses Unterkapitels ist es daher, ein nachvollziehbares Verfahren zur Bestimmung der Unsicherheit eines Meßverfahrens aufzuzeigen, das dem oben skizzierten Fall entspricht, der in der Praxis der Emissions- und Immissionsmeßtechnik relativ häufig vorkommt.

Bild 4-3 verdeutlicht nochmals die relevanten Größen, die bei der Messung nach dem eben charakterisiertem Verfahren betrachtet werden müssen. Bei Beaufschlagung des Meßgeräts mit Prüfgas der Konzentration c_1 erhält man ein Meßsignal y_1 . Ebenso erhält man ein Meßsignal y_0 , wenn Nullgas (Konzentration $c_0=0$) aufgegeben wird. Bei Wiederholung der Zweipunktkalibrierung erhält man streuende Werte von y_1 und y_0 , was durch die Glockenkurven in Bild 4-3 symbolisiert werden soll. Die Kalibrierfunktion lautet:

$$y = y_0 + \frac{(y_1 - y_0)}{(c_1 - c_0)} \cdot c \quad (4-25)$$

Die Signale y können sowohl elektrische Signale als auch als unkorrigierte Meßergebnisse in einer Konzentrationseinheit sein. Das hängt davon ab, ob die von der Datenerfassung aufgeschriebenen Meßsignale intern bereits umgerechnet werden oder nicht. Bei Messungen mit dem Fesselballon des IVD erscheinen zum Beispiel im Datenfile häufig nur die Spannungssignale. Bei stationären Messungen bemüht man sich, möglichst aussagekräftige Werte an den Bildschirm bzw. auf das Speichermedium zu bekommen, d.h. die Meßsignale werden im allgemeinen von der Datenerfassung in Meßwerte der gesuchten Einheit (z. B. ppb v/v) umgerechnet. Allerdings handelt es sich meistens um Rohdaten, die einer weiteren Auswertung unterzogen werden. Die dabei anzubringenden Änderungen werden in diesem Fall gering ausfallen.

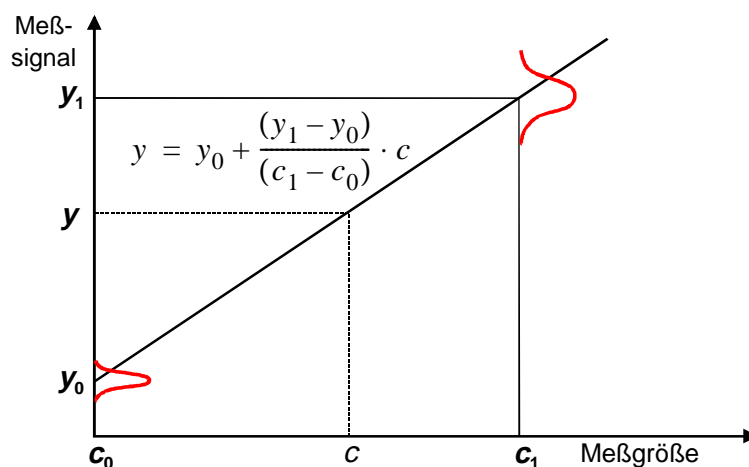


Bild 4-3: Zweipunktkalibrierung bei einem Meßverfahren mit linearer Kennlinie

Die Analysenfunktion und damit die Modellfunktion zur Bestimmung der Meßgröße c lautet

$$c = \frac{(y - y_0)}{(y_1 - y_0)} \cdot (c_1 - c_0) . \quad (4-26)$$

In der Regel ist es für die Bestimmung der Meßunsicherheit günstiger, als Eingangsgröße die Empfindlichkeit $e = (y_1 - y_0)/(c_1 - c_0)$ einzuführen, da y_1 und y_0 oft korreliert sind. Die Modellfunktion hat in diesem Fall die Form:

$$c = \frac{(y - y_0)}{e} \quad (4-27)$$

Für das weitere Vorgehen sollen zunächst die Standardunsicherheiten $u(y_0)$ und $u(e)$ bestimmt werden. Entsprechend dem hier behandelten Meßverfahren wird aufgrund mehrerer Zweipunkt-Kalibrierungen eine geschätzte mittlere Analysenfunktion eingesetzt, indem ein Schätzwert für den mittleren Nullpunkt \bar{y}_0 und für die mittlere Empfindlichkeit \bar{e} bestimmt wird. Diese mittlere Analysenfunktion ist für einen ausgewählten Zeitraum Δt gültig. Bei den Meßsonden, die am Fesselballon/Luftschiff eingesetzt werden, beträgt diese Dauer meistens ca. 2-3 Stunden, bei anderen Geräten kann sie Tage oder Wochen betragen. Je mehr Einzelbestimmungen den Schätzwerten des Nullpunkts und der Empfindlichkeit zugrunde liegen, um so genauer kann die Bestimmung der mittleren Analysenfunktion erfolgen.

Hinzu kommt, daß jeder einzelne Meßwert aus dem Zeitraum Δt mit einer Analysenfunktion bestimmt wird, die geringfügig von der mittleren Analysenfunktion abweicht, da die tatsächlich auftretenden Werte für den Nullpunkt und die Empfindlichkeit innerhalb des festgelegten Zeitraums Δt eine gewisse Streuung um ihre Mittelwerte aufweisen. Wenn während des Zeitraums Δt genügend Zweipunkt-Kalibrierungen durchgeführt wurden, ist eine Schätzung dieser Streuungen möglich. In vielen Fällen werden jedoch so starke Driften von Nullpunkt und Empfindlichkeit beobachtet, daß die Annahme einer mittleren Analysenfunktion über einen längeren Zeitraum nicht angebracht erscheint. Im Extremfall wird deshalb lediglich die Zweipunkt-Kalibrierung zu Beginn und zum Ende des Zeitraums Δt zur Schätzung der mittleren Analysenfunktion herangezogen. In diesem Fall, daß die Anzahl der Zweipunkt-Kalibrierungen nicht ausreicht, kann die Standardabweichung des Nullpunkts und der Empfindlichkeit durch Zusammenfassen der Kalibrierungen vorangegangener Einsätze des Meßsystems unter Verwendung von Gl.(4-18) erfolgen. Die Einsätze müssen nicht notwendigerweise in engem zeitlichem Zusammenhang stehen, jedoch sollten die Einsatzbedingungen und die Kalibriermethode (z. B. Konzentration und Art des Prüfgases) vergleichbar sein. Wenn zum Beispiel m mittlere Analysenfunktionen verwendet wurden, von denen jede einzelne auf n_j Zweipunkt-Kalibrierungen basiert, so kann die Standardabweichung des Nullpunkts s_{y_0} und der Empfindlichkeit s_e nach Gl.(4-18) bestimmt werden:

$$s_{y_0} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (y_{0,ji} - \bar{y}_{0,j})^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}} \quad \text{bzw.} \quad s_e = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (e_{ji} - \bar{e}_j)^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}} \quad (4-28)$$

Die innerhalb einer Zeitspanne Δt tatsächlich auftretenden Nullpunkte und Empfindlichkeiten sind unbekannt, jedoch kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die beiden Größen angegeben werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung kann durch Angabe des Erwartungswerts und durch Angabe der Standardabweichung eindeutig beschrieben werden. Die Erwartungswerte der Größen werden durch die arithmetischen Mittel \bar{y}_0 und \bar{e} aus n Zweipunktkalibrierungen geschätzt. Die tatsächlichen Werte von y_0 und e weichen von ihren Erwartungswerten um einen zufälligen Betrag Δy_0 bzw. Δe ab, so daß die Größen wie folgt beschrieben werden können:

$$y_0 = \bar{y}_0 + \Delta y_0 \quad \text{bzw.} \quad e = \bar{e} + \Delta e. \quad (4-29)$$

Der Erwartungswert der zufälligen Abweichungen Δy_0 und Δe ist null, ihre Standardabweichung und damit ihre Standardunsicherheit beträgt $u(\Delta y_0) = s_{y_0}$ bzw. $u(\Delta e) = s_e$. Die Unsicherheit der Schätzwerte \bar{y}_0 bzw. \bar{e} hängt von der Anzahl n ihrer Bestimmungen innerhalb des Zeitraums Δt ab und kann durch Anwendung von Gl.(4-8) bestimmt werden:

$$u(\bar{y}_0) = \frac{s_{y_0}}{\sqrt{n}} \quad \text{bzw.} \quad u(\bar{e}) = \frac{s_e}{\sqrt{n}} \quad (4-30)$$

Für die Standardunsicherheiten von y_0 und e ergibt sich nach Anwendung von Gl.(4-29) auf das Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz Gl.(4-7)

$$u(y_0) = s_{y_0} \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)} \quad \text{bzw.} \quad u(e) = s_e \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)}. \quad (4-31)$$

Die Unsicherheiten zweier wichtiger Eingangsgrößen sind damit bestimmt. Bei Verwendung von Gl.(4-27) als Modellgleichung kann unter vorläufiger Vernachlässigung der Unsicherheiten weiterer Eingangsgrößen die kombinierte Standardunsicherheit des Meßergebnisses c berechnet werden:

$$u(c) = \frac{1}{e} \sqrt{u^2(y_0) + c^2 \cdot u^2(e)} \quad \text{oder.} \quad (4-32)$$

$$u(c) = \frac{1}{e} \sqrt{\left(s_{y_0}^2 + c^2 \cdot s_e^2\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{n}\right)} \quad (4-33)$$

Man erkennt, daß die Unsicherheit der Messung nicht unabhängig vom Wert der Meßgröße selbst ist. Für sehr kleine Werte von c wird die Unsicherheit hauptsächlich durch die Varianz am Nullpunkt bestimmt, während für zunehmende Werte der Meßgröße mehr die Varianz der Empfindlichkeit an Bedeutung gewinnt. Wenn $c > c_1$ ist, gewinnt $u(e)$ stark an Bedeutung. Daraus läßt sich folgern, daß die Kalibrierung bei höherer Konzentration durchgeführt werden sollte als die eigentliche Messung. Im Anhang C befindet sich ein detailliert ausgeführtes Beispiel, an dem die einzelnen bis hierher beschriebenen Schritte nochmals nachvollzogen werden können.

Die Annahme der Vernachlässigbarkeit der Unsicherheit der weiteren Eingangsgrößen ist für die Eingangsgrößen y und c_0 realistisch. Das Meßsignal y ist üblicherweise ein Spannungs- oder Stromsignal, das von einer Datenerfassung so genau gemessen wird, daß die Unsicherheit vernachlässigt werden kann. Allenfalls für sehr kleine Signale ist zu prüfen, ob diese mit ausrei-

chender Meßauflösung erfaßt wurden. Die Annahme, daß die Unsicherheit der Nullgaskonzentration vernachlässigbar ist, erscheint ebenfalls in den meisten Fällen vernünftig.

Anders verhält es sich mit dem Kalibrierstandard mit der Konzentration c_1 . Die Bereitstellung von Prüfgasen ist, abhängig vom zu analysierenden Stoff, teilweise recht aufwendig und fehlerbehaftet. Die Bestimmung der Standardunsicherheit der Konzentration eines Kalibrierstandards (c_1) kann auf unterschiedliche Weise vorgenommen werden. Im einfachsten Fall handelt es sich um ein zertifiziertes Prüfgas, bei dem die Hersteller im allgemeinen Angaben zur Genauigkeit machen. Wenn keine Standardunsicherheit direkt angegeben wird, muß die jeweilige Angabe nach den Vorgaben des ISO-Leitfadens in eine solche umgerechnet werden.

Die Unsicherheit der Größe c_1 wirkt sich infolge $e = y_1 - y_0 / (c_1 - c_0)$ auf die Unsicherheit der Empfindlichkeit aus. Die Unsicherheit der Größe c_1 ist bei der bisherigen Methode zur Bestimmung der Unsicherheit $u(e)$ nach Gl.(4-30) allerdings nicht mit erfaßt, da davon ausgegangen werden kann, daß c_1 zwar unsicher ist, daß diese Unsicherheit jedoch nicht zu den Streuungen der Empfindlichkeit führt, die bei der Bestimmung von s_e zugrundeliegen. Die Unsicherheit von c_1 führt zu einer unbekannt systematischen Abweichung. Die nach Gl.(4-32) berechnete Unsicherheit dagegen beinhaltet keine systematische Abweichung, sondern nur zufällige Abweichungen und kann damit der Präzision unter Wiederholbedingungen gleichgesetzt werden.

Die Unsicherheit der Empfindlichkeit e unter Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards läßt sich bestimmen durch:

$$u(e) = \sqrt{s_e^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{n}\right) + \frac{e^2}{c_1^2} u^2(c_1)} \quad (4-34)$$

Für die kombinierte Standardunsicherheit des Meßergebnisses gilt damit durch Einsetzen von Gl.(4-34) in Gl.(4-32):

$$u(c) = \sqrt{\frac{1}{e^2} \cdot (s_{y_0}^2 + c^2 \cdot s_e^2) \cdot \left(1 + \frac{1}{n}\right) + c^2 \frac{u^2(c_1)}{c_1^2}} \quad (4-35)$$

Die Unsicherheit des Kalibrierstandards gewinnt also besonders für große Meßwerte an Bedeutung. Die Konzentration c_1 des Kalibrierstandards sollte nach Möglichkeit so gewählt werden, daß die erwarteten Meßwerte c kleiner als diese Konzentration sind, da sonst die Unsicherheit des Kalibrierstandards $u(c_1)$ überproportional zu Buche schlägt.

4.5 Bestimmung der Meßunsicherheit durch Vergleichsmessungen (top-down Methode)

4.5.1 Allgemeines

Die bisherigen Anwendungen zur Bestimmung von Meßunsicherheiten gingen davon aus, daß bei hinreichend genauer Betrachtung der Einzelprozesse eines Meßverfahrens eine kombinierte Standardunsicherheit des Meßverfahrens bestimmt werden kann. Diesem in der Literatur als "bottom-up approach" bezeichneten Ansatz steht der sogenannte "top-down approach" gegenüber. Aus Sicht der chemischen Analytik ist dieser Ansatz wesentlich einfacher umsetzbar und wird von einigen Autoren eindeutig favorisiert [92][93].

Dieser alternative Weg zu einer Bestimmung der Meßunsicherheit führt über den Vergleich mit *anerkannten Referenzwerten* durch Ringversuche und Vergleichsmessungen. *Anerkannte Referenzwerte* erhält man zum Beispiel in Form von zertifizierten Referenzmaterialien. Der Gehalt solcher Proben kann entweder durch das Herstellungsverfahren (z.B. Verdünnung reiner Substanzen) oder durch die Analyse mit einem oder mehreren Referenzverfahren bestimmt worden sein. *Anerkannte Referenzwerte* bei der Messung von Luftverunreinigungen kann man auch erhalten, wenn eine Parallelmessung in der Außenluft mit dem zu untersuchenden Meßverfahren (Testverfahren) und einem Referenzverfahren durchgeführt wird. Diese Vorgehensweise bietet sich in vielen Fällen bei Feldexperimenten an, wenn höchst unterschiedliche Meßsysteme zum Einsatz kommen, die am gleichen Ort parallel zu einem Meßsystem betrieben werden, das nach einem Referenzverfahren arbeitet.

Die Innovation der Ballon- und Luftschiffmessungen zum Beispiel liegt nicht darin, daß bestimmte Stoffe zum ersten Mal nachgewiesen oder gemessen werden, sondern darin, daß leichtgewichtige und autarke in-situ-Meßgeräte dreidimensionale Informationen über die Verteilung von Luftverunreinigungen in der Troposphäre liefern. Insofern ist es berechtigt, wenn die Qualitätssicherung dieser Art von Messungen durch Referenz auf etablierte und wohlcharakterisierte Meßverfahren erfolgt.

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, welche Informationen über die Meßunsicherheit aus Daten der Methodvalidierung und aus Meßvergleichen gezogen werden können. Indem das Ergebnis einer Messung eines Testverfahrens direkt mit demjenigen eines Referenzverfahrens verglichen wird, kann eine Reduktion der Modellgleichung auf zwei Eingangsgrößen erreicht werden:

$$C = X_1 + X_2 \tag{4-36}$$

Die Eingangsgröße X_1 ist das unkorrigierte Meßergebnis des Testverfahrens y . Es wird angenommen, daß X_1 unter Anwendung des vollständigen Meßverfahrens und unter Wahrnehmung aller Möglichkeiten der internen Qualitätssicherung entsteht. Die Eingangsgröße X_2 ist die im Rahmen eines Meßvergleichs ermittelte Korrektur Δy . Den mit umgekehrtem Vorzeichen versehenen Wert der Korrektur nennt man auch "bias" oder die *systematische Abweichungskomponente* $d = -\Delta y$. Der *bias* ist ein quantitatives Maß für die *Richtigkeit* des Testverfahrens und wird über die Differenz zwischen dem Mittelwert einer großen Serie von Messungen mit dem Testverfahren und dem anerkannten Referenzwert bestimmt. Aus Gl.(4-36) wird also:

$$c = y - \Delta y \quad (4-37)$$

Für die kombinierte Standardunsicherheit für ein Ermittlungsergebnis c gilt durch Anwendung von Gl.(4-37) auf Gl.(4-7):

$$u(c) = \sqrt{u^2(y) + u^2(\Delta y)} \quad (4-38)$$

Diese Gleichung gilt auch dann, wenn die anzubringende Korrektur $\Delta y = 0$ bestimmt wurde. Die Unsicherheit des unkorrigierten Meßergebnisses des Testverfahrens $u(y)$ kann durch die bei wiederholter, unabhängiger Messung unter festgelegten Bedingungen festgestellte Standardabweichung der Ergebnisse quantifiziert werden. Diese Unsicherheit kann also zum Beispiel über die Präzision (Wiederhol bzw. Vergleichspräzision) des Testverfahrens bestimmt werden.

Die Bestimmung der Unsicherheit der anzubringenden Korrektur $u(\Delta y)$ ist ungleich schwieriger, da hier die Verteilung der möglichen, aber meist nicht festgestellten Werte von Δy angegeben werden muß. Nach DIN 1319-3 [96] wird "die Standardabweichung einer Verteilung benutzt, die nach Maßgabe der vorliegenden oder aus der Erfahrung ableitbaren Informationen über Δy vernünftigerweise möglich sind".

Solche Informationen sind beispielsweise aus den Daten von Ringversuchen ableitbar, wenn eine große Zahl von Labors am Ringversuch beteiligt war und somit die Verteilung der möglichen systematischen Abweichungen bestimmbar wird. Betrachtet man ein einzelnes Meßsystem oder Labor, das die Messungen ausführt, ist die Bestimmung der systematischen Abweichung und deren Unsicherheit ebenfalls möglich. Es muß jedoch in diesem Fall die Annahme getroffen werden, daß eine durch Vergleich mit anerkannten Referenzwerten festgestellte systematische Abweichung auch dann genau gleich vorhanden ist, wenn bei späteren Messungen keine Referenzwerte zur Verfügung stehen. Diese Annahme ist am ehesten gerechtfertigt, wenn Vergleichsmessung und Einsatz des Meßsystems zeitlich nahe beieinander liegen und weder beim Personal noch beim Material ein Wechsel vorgenommen wird.

Prinzipiell lassen sich also zwei unterschiedliche Vorgehensweisen bei Vergleichsmessungen unterscheiden: Zum einen können zertifizierte Referenzmaterialien analysiert werden, deren Gehalt entweder durch das Herstellungsverfahren bestimmbar ist oder dadurch, daß dieses Referenzmaterial von einem Referenzverfahren analysiert wurde. Die andere Möglichkeit ist, daß Vergleichsmessungen am realen Medium über eine gewisse Zeit durchgeführt werden, indem mit dem Referenzverfahren und mit dem Testverfahren gleichzeitig am selben Ort die gleichen Größen gemessen werden. Auf diese beiden Grundtypen von Vergleichsmessungen soll im folgenden näher eingegangen werden.

4.5.2 Vergleichsmessungen über Referenzmaterialien / Ringversuche

Der wichtigste Vorzug der hier vorgestellten Vorgehensweise besteht darin, daß mit Hilfe des Referenzmaterials Mehrfachmessungen desselben erfolgen können, ohne daß sich der Gehalt der Probe ändert. Wenn solche Untersuchungen als Ringversuch nach DIN ISO 5725 angelegt wurden, kann aus den Ergebnissen neben den Verfahrenskenngrößen s_R (Vergleichsstandardab-

weichung), s_r (Wiederholstandardabweichung) und d (systematische Abweichungskomponente, "bias") unter bestimmten Bedingungen auch die Unsicherheit des Meßverfahrens berechnet werden.

Eine eingehende Diskussion, inwieweit sich Daten aus Ringversuchen zur Bestimmung der Unsicherheit einer Meßmethode eignen, erfolgt in [92] und [95]. Demnach sind solche Daten am ehesten für Routinemeßverfahren geeignet, die an geeigneter Stelle ausführlich beschrieben sind und die konsequent entsprechend der Dokumentation angewandt werden. Dennoch wird von den Autoren davor gewarnt, die Ergebnisse von Ringversuchen in unkritischer Weise für die Bestimmung von Meßunsicherheiten zu verwenden. Folgende Bedingungen müssen nämlich erfüllt sein, wenn die Unsicherheit eines Meßergebnisses aufgrund der Ergebnisse eines (möglicherweise länger zurückliegenden) Ringversuchs angegeben werden soll:

- Die Messung muß von einem geeigneten Labor durchgeführt worden sein (beim Ringversuch werden Ausreißerwerte und u.U. auch Ausreißerlabors eliminiert). Die Eignung sollte nachgewiesen werden, am besten dadurch, daß das Labor am Ringversuch teilgenommen hat oder dadurch, daß Präzision und Richtigkeit des Labors gleichwertig sind mit jenen Daten aus dem Ringversuch.
- Die reale Matrix muß der Probenmatrix beim Ringversuch entsprechen. Wenn dies nicht gewährleistet werden kann, so muß versucht werden, die Variabilität des bias durch Erfahrungswerte zu schätzen.
- Die Unsicherheit der zertifizierten Werte des während des Ringversuchs eingesetzten Referenzmaterials muß vernachlässigbar sein oder zusätzlich berücksichtigt werden. Eine Methode dazu wird in [95] beschrieben.
- Es dürfen gegenüber dem Ringversuch keine weiteren Unsicherheiten durch Proben-sammlung, Lagerung und Behandlung entstehen.
- Die Meßbedingungen (z.B. Konzentrationsniveau, Störeinflüsse) müssen gegenüber dem Ringversuch vergleichbar sein oder es muß dem durch Erhöhung der Unsicherheit und Berücksichtigung von Störeinflüssen Rechnung getragen werden.

Wenn eine Messung unter diesen Voraussetzungen durchgeführt wurde, können die Unsicherheit des unkorrigierten Meßergebnisses y und die Unsicherheit des bias d angegeben werden:

$$u^2(x_1) = u^2(y) = s_R^2 \quad \text{bzw.} \quad u^2(x_2) = u^2(d) = s_{\bar{y}}^2/n \quad (4-39)$$

s_R ist die Vergleichstandardabweichung des beim Ringversuch untersuchten Meßverfahrens. $s_{\bar{y}}$ ist die Standardabweichung der Labormittelwerte. In s_R ist neben den zufälligen Abweichungen des messenden Labors auch die Variabilität der laborspezifischen systematischen Abweichungen enthalten. Nicht enthalten ist die verbleibende systematische Abweichung des Meßverfahrens, ausgedrückt durch den bias d und dessen Unsicherheit $u(d) = s_{\bar{y}}$. Die Unsicherheit des um d korrigierten Meßergebnisses c beträgt:

$$u^2(c) = u^2(x_1) + u^2(x_2) = s_R^2 + s_{\bar{y}}^2/n \quad (4-40)$$

Eine weitere Möglichkeit, Meßunsicherheiten aus den bei Ringversuchen gewonnenen Informationen zu gewinnen, besteht in der Angabe der Unsicherheit einer Differenzmessung. Eine

entsprechende Fragestellung, die einer Differenzmessung bedarf, tritt häufig dann auf, wenn Veränderungen des Zustands eines Untersuchungsgegenstands festgestellt werden sollen. Für folgenden Fall kann die Unsicherheit der Messung einer Differenz direkt aus der Vergleichsstandardabweichung s_R angegeben werden:

- es liegen zwei unabhängige Meßergebnisse c_1 und c_2 vor, die jeweils mit einem Verfahren bestimmt wurden, dessen Vergleichsstandardabweichung s_R bekannt ist;
- der Bias des Verfahrens hängt unwesentlich von der Meßgröße ab, d.h. die Differenz Δc läßt sich bestimmen aus $\Delta c = (c_2 + d - (c_1 + d)) = c_2 - c_1$;
- Es gelten die genannten Bedingungen hinsichtlich der Anwendbarkeit von s_R für die Bestimmung von Unsicherheiten.

Für die Unsicherheit der Differenz gilt dann nach Gl.(4-11)

$$u(\Delta c) = \sqrt{2} \cdot s_R \text{ bzw. } U(\Delta c) = 2\sqrt{2} \cdot s_R = R \quad (4-41)$$

Die Unsicherheit der Differenzmessung ist also gleich der *Vergleichsgrenze* R , wie sie in Kapitel 4.2.2 definiert wurde. Anders ausgedrückt, beschreibt die *Vergleichsgrenze* jene Differenz, die mindestens gemessen werden muß, damit diese Differenz nicht mehr allein durch die Unsicherheit der Messungen erklärt werden kann.

Ein analoger Fall kann für die Wiederholgrenze r angegeben werden:

$$u(\Delta c) = \sqrt{2} \cdot s_r \text{ bzw. } U(\Delta c) = 2\sqrt{2} \cdot s_r = r \quad (4-42)$$

Die Wiederholgrenze ist die Unsicherheit der Messung einer Differenz, wenn zusätzlich zu den oben genannten Bedingungen gewährleistet ist, daß die Messungen unter Wiederholbedingungen stattgefunden haben, d.h. vom selben Labor mit der selben Geräteausstattung, unter Verwendung des selben Kalibrierstandards etc.. Zudem darf wiederum die systematische Abweichung der Meßergebnisse des Labors nur unwesentlich vom Meßergebnis abhängen. Letztere Anforderung ist jedoch erfüllt, wenn im Vergleich zur Meßgröße kleine Differenzen gemessen werden.

Grundsätzlich ist im Bereich der Analytik die Angabe von Unsicherheiten dann schwierig, wenn systematische Abweichungen nicht vernachlässigt werden können, aber gleichzeitig nur wenige Informationen über deren Ausmaß und Variabilität vorliegen. Tatsächlich bestehen im Bereich der Messung von Luftverunreinigungen praktisch keine Ringversuchsdaten, die sich für eine Auswertung nach DIN ISO 5725 eignen würden, zumindest nicht für Meßverfahren, die von den Teilnehmern an Feldexperimenten eingesetzt werden. Wenn Daten aus Vergleichsmessungen für diese Verfahren vorliegen, beschränken sich diese auf ein einziges oder wenige Meßsysteme, die somit eine individuelle Betrachtung erfordern.

Vordergründig könnte man argumentieren, die Vorgehensweise bei einer individuellen Betrachtung müsse analog zu der in Gl.(4-40) mündenden Vorgehensweise sein, denn auch für ein einzelnes Labor ist die Präzision und die Richtigkeit der Messungen des Labors (laborspezifischer bias) durch Vergleich der Meßwerte mit dem anerkannten Referenzwert feststellbar. Diese Vorgehensweise wird beispielsweise in [98], [91] und [103] vorgeschlagen. Für die

Unsicherheiten des unkorrigierten Meßergebnisses $u(y)$ und für die Unsicherheit des bias $u(d)$ gilt:

$$u(y) = s_r \quad \text{bzw.} \quad u(d) = \frac{1}{\sqrt{n}} s_r \quad (4-43)$$

Dabei ist die für die Praxis kritische Annahme erforderlich, daß die einmal festgestellte systematische Abweichung stets den selben, festen Wert annimmt, dessen Unsicherheit dadurch bestimmbar ist, daß er durch Mittelung mehrerer (unsicherer) Einzelmessungen berechnet wird. Deshalb sollten, wie in Kapitel 4.5.1 ausgeführt, in diesem Fall die Vergleichsmessungen und die Messungen am Untersuchungsobjekt in möglichst engem Zusammenhang stehen (kein Wechsel der Transferstandards des Labors, der Datenerfassung, des Personals, etc.).

In vielen praktischen Fällen ist jedoch die Annahme, daß eine einmal festgestellte systematische Abweichung jederzeit Gültigkeit hat, dennoch nicht zu halten. Dies führt unter Umständen dazu, daß die Korrektur um eine festgestellte Abweichung beim Meßergebnis gar nicht vollzogen wird und stattdessen zusätzlich zur geschätzten Unsicherheit der Abweichung die geschätzte Abweichung selbst bei der Unsicherheit berücksichtigt wird. Diesem zentralen Problem widmet sich Kapitel 4.5.4.

Trotz der Einschränkung, daß eine einmal festgestellte systematische Abweichung der Ergebnisse eines Meßsystems nicht unbedingt für alle Einsätze desselben gelten muß, ist die Beurteilung eines Meßsystems durch direkten Vergleich mit einem anerkannten Referenzverfahren ein wichtiges Instrument bei der Qualitätssicherung bei Feldexperimenten. Besonders gute Aussichten, daß die bei einer Vergleichsmessung festgestellten Werte für die Präzision und die Richtigkeit der Ergebnisse eines Meßsystems auf einen nachfolgenden Meßeinsatz übertragen werden können, ist dann gegeben, wenn die Vergleichsmessung am realen Untersuchungsobjekt und nicht an künstlichen oder natürlichen Referenzmaterialien stattfindet. Ein vielversprechender Ansatz zur Auswertung einer solchen Vergleichsmessung ist durch DIN ISO 13752 gegeben. Diese Methode wird im nun folgenden Kapitel beschrieben.

4.5.3 Vergleichsmessung am realen Medium

Bei der Messung von Luftverunreinigungen ist es schwierig, entsprechende Referenzmaterialien bereitzustellen, vor allem, wenn bei den zu untersuchenden Meßverfahren Einflußgrößen vermutet werden, die zwar in der Außenluft vorliegen, nicht jedoch im künstlich hergestellten Referenzmaterial. Bei natürlichen Referenzmaterialien (also Außenluft), die etwa in Druckflaschen bereitgestellt werden können, besteht das Problem, daß viele Substanzen chemisch nicht stabil sind und sich somit die Zusammensetzung ändert. Deswegen werden häufig als Maßnahme zur Qualitätssicherung bei Feldexperimenten Vergleichsmessungen in der Außenluft durchgeführt.

Bei solchen Vergleichsmessungen ist in der Regel ein Meßsystem beteiligt, das die Funktion des Referenzverfahren übernimmt. Der Ort und der Zeitraum der Vergleichsmessung sollte so gewählt werden, daß eine möglichst große Vielzahl an Zuständen der Außenluft (z.B. Konzen-

trationen, Temperatur, Luftfeuchte, chemisches Alter der Luft) angetroffen wird, denn Aussagen, die aus der Vergleichsmessung abgeleitet werden, gelten in erster Linie für die dabei angetroffenen Zustände. In Kapitel 7.5 erfolgt eine vertiefte Diskussion über Vergleichsmessungen, bei der die Erfahrungen vergangener Meßkampagnen einfließen.

Bei Meßvergleichen müssen die vollständigen Meßverfahren angewandt werden, d.h. die Messung muß exakt so erfolgen, wie dies bei der späteren (oder vorangegangenen) Meßkampagne auch der Fall ist. Dazu gehören zum Beispiel auch die Probenahme, die Kalibrierung, die Stromversorgung, die Datenerfassung und -übertragung sowie die Algorithmen zur Datenauswertung.

Zur Auslegung und Auswertung einer Vergleichsmessung am realen Medium und zur Berechnung der Meßunsicherheiten kann DIN ISO 13752 [86] angewandt werden. Die Anwendung dieser Norm beinhaltet folgende Anforderungen/Einschränkungen:

- Die Ergebnisse einer Vergleichsmessung müssen als Datenpaare bestehend aus dem Referenzwert c_{ref} und dem Meßwert y des Testverfahrens vorgelegt werden;
- lineare Kennlinie von Referenz- und Testverfahren, wobei eine geringfügige Nichtlinearität beim Testverfahren nicht stört, weil damit verbundene Meßabweichungen automatisch in die Unsicherheit eingehen;
- über den vorhandenen Datenumfang hinaus sind keine Aussagen möglich, d.h. eine Extrapolation der Ergebnisse für höhere oder niedrigere Konzentrationen als diejenigen, die bei der Vergleichsmessung auftreten, ist nicht zulässig;
- die Unsicherheit des Referenzverfahrens muß vernachlässigbar sein gegenüber der Unsicherheit des Testverfahrens;
- der Unterschied der Zusammensetzung der vom Referenz- und vom Testverfahren analysierten Proben muß vernachlässigbar sein.

Falls die beiden zuletzt genannten Punkte nicht zutreffen, kann das Verfahren trotzdem angewandt werden, jedoch führt dies zu einer Überschätzung der Meßunsicherheit des Testverfahrens. Während der Vergleichsmessung sollten deswegen Ereignisse notiert werden, die insbesondere die letzte Voraussetzung zweifelhaft erscheinen lassen. Gegebenenfalls sollten dann entsprechende Datenpaare nicht bei der Auswertung nach DIN ISO 13752 verwendet werden.

Mit der in DIN ISO 13752 beschriebenen Auswertemethode können folgende Ergebnisse erzielt werden:

- eine Varianzfunktion der Form $s_y^2 = a_0 + a_1^2 c + a_2^2 c^2$, die den Zusammenhang zwischen der Streuung (ausgedrückt als Standardabweichung) der Ergebnisse des Testverfahrens s_y um die Ausgleichsgerade (s. nächster Punkt) und dem zu messenden Merkmal c angibt. Diese Standardabweichung ist ein Maß für die Präzision der Messung. Für einen oder zwei der Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 kann zur Vereinfachung des Modells wahlweise auch der Wert null vorgegeben werden.
- Eine Ausgleichsgerade der Form $\hat{y} = b_0 + b_1 c$, welche die beste Schätzung für den Zusammenhang zwischen den Meßergebnissen des Referenzverfahrens c_{ref} und den Ergebnissen des Testmeßverfahrens y wiedergibt. Wenn die Koeffizienten $a_1=0$ und $a_2=0$

gewählt werden, entspricht die Ausgleichsgerade derjenigen, die man durch die klassische Methode der Minimierung der Fehlerquadrate erhält. Wenn $a_1 \neq 0$ oder/und $a_2 \neq 0$ gewählt werden, unterscheidet sich die Ausgleichsgerade geringfügig. Mit Hilfe der Ausgleichsgeraden kann für jeden Wert y die erforderliche Korrektur $\Delta y = b_0 + (b_1 - 1)c$ bestimmt werden. Die Korrektur ist ein Maß für die Richtigkeit des Testmeßverfahrens. Das korrigierte Meßergebnis lautet dann $y_{corr} = c = y - \Delta y$.

- Die Unsicherheit der Korrektur, ausgedrückt als Standardabweichung $s_{\Delta y}$.
- Die Unsicherheit des (korrigierten) Meßergebnisses $y_{corr} = c = y - \Delta y$ kann durch Einsetzen der über die Varianzfunktion berechneten Standardabweichung $s_y = u(y)$ und von $s_{\Delta y} = u(\Delta y)$ in Gl.(4-38) bestimmt werden:

$$u(c) = \sqrt{s_y^2 + s_{\Delta y}^2} \quad (4-44)$$

Es muß jedoch geprüft werden, ob die festgestellte systematische Abweichung wirklich korrigiert werden soll. Diese Entscheidung wird in Kapitel 4.5.4 nochmals diskutiert.

Da sowohl s_y als auch $s_{\Delta y}$ von c abhängige Größen sind, erhält man die Unsicherheit des Testmeßverfahrens ebenfalls als Funktion von c . Die Auswertung nach DIN ISO 13752 erfolgt mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft Excel, wobei das Add-In "Solver" installiert sein muß. Dazu muß ein entsprechendes Arbeitsblatt gemäß den Anweisungen in der Norm vorbereitet werden. Bei der Auswertung werden die Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 sowie b_0 und b_1 iterativ ermittelt. Aus diesen Koeffizienten sind alle weiteren Ergebnisse der Auswertung ableitbar. Die beste Anpassung der Koeffizienten wird dabei über ein Maximum-Likelihood-Kriterium erreicht.

4.5.4 Zum Umgang mit dem "bias"

In den vorangegangenen Kapiteln wurde wiederholt auf bestehende Probleme beim Umgang mit dem bias und der damit zusammenhängenden Angabe von Unsicherheiten hingewiesen. Diese Fragestellungen sind derzeit Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion [67], ohne daß bisher allgemeingültige Empfehlungen getroffen werden konnten. Die Fragen im einzelnen sind:

- In welchen Fällen sollte ein bias bei der Bestimmung von Meßergebnissen berücksichtigt bzw. nicht berücksichtigt werden?
- Wie wird die Meßunsicherheit angegeben, wenn die aus dem bias resultierende Korrektur nicht durchgeführt wird?
- Was ist zu tun, wenn ein bias nur deswegen nicht korrigiert wird, weil er aufgrund eines vorgegebenen Kriteriums als nicht signifikant erkannt wurde?

In den bisherigen Teilen von Kapitel 4.5 wurde davon ausgegangen, daß eine durch Vergleichsmessungen festgestellte systematische Abweichung eines Verfahrens bei Berechnung von Meßergebnissen berücksichtigt wird, daß also eine Korrektur vorgenommen wird. Die

Unsicherheit der Korrektur wurde bei der Berechnung der Meßunsicherheit berücksichtigt. Es gibt jedoch eine Reihe unterschiedlicher Gründe, weshalb man gewogen sein kann, eine festgestellte Abweichung nicht zu korrigieren. Gründe, die Abweichung nicht zu berücksichtigen, können zum Beispiel sein:

- Der Bias wurde aufgrund eines definierten Kriteriums als vernachlässigbar erkannt. Ein Reihe von Autoren schlagen vor, systematische Abweichungen erst zu berücksichtigen, wenn diese signifikant sind [86][91][92][95][98]. Als Kriterium wird ein t-Test durchgeführt, der allgemein aufgrund zweier Stichproben prüft, ob die Mittelwerte der zu den Stichproben gehörenden Grundgesamtheiten gleich sind oder nicht [104].
- Eine festgestellte systematische Abweichung wird im Rahmen von Datenqualitätszielen eines Meßvorhabens als tolerierbar angesehen und deswegen nicht korrigiert.
- Es liegen nur wenige Informationen über die systematische Abweichung eines Meßsystems vor (wenige Datenpunkte).
- Festgestellte Abweichungen sind widersprüchlich oder nicht erklärbar. Beispielsweise kann man beim Außenluftvergleich zweier Meßsysteme eine andere systematische Abweichung erhalten, als dies aufgrund der Abweichung der ebenfalls untersuchten Transferstandards zu erwarten wäre.
- Die Korrektur wird unterlassen, weil sie aufwendig ist. Ein Beispiel wäre der Fall einer nichtlinearen Kennlinie eines Meßsystems, die zu systematischen Abweichungen bekannten Ausmaßes führt, die jedoch nicht korrigiert werden, weil die Korrektur aufwendig ist und weil die durch die unterlassene Korrektur erhöhte Meßunsicherheit im Rahmen der gestellten Zielsetzung der Messung tolerierbar ist.

Die bei Außenluftvergleichen festgestellten Abweichungen zwischen Meßsystemen können dagegen korrigiert werden, wenn man glaubt, die Ursachen für die Abweichungen verstanden zu haben. Mögliche Erklärungen für systematische Abweichungen können zum Beispiel bei abweichenden Transferstandards, einer fehlerhaften Flußmessung, oder einem elektrischen Offset in der Datenerfassung gefunden werden.

Eine gewisse Sonderrolle spielen in diesem Zusammenhang O_3 -Messungen mit Geräten nach dem UV-Absorptionsverfahren. Diese Geräte werden im allgemeinen während einer Meßkampagne nicht kalibriert, da ihr Nullpunkt und ihre Empfindlichkeit ausreichend stabil sind. Aus diesem Grund werden die bei Außenluftvergleichen festgestellten Abweichungen bei O_3 der abweichenden Grundkalibrierung der Geräte zugeschrieben und die Korrekturen, die sich aus der Vergleichsmessung ergeben, sind in der Regel auch bei Messungen außerhalb der Vergleichsmessung anwendbar. Zuvor sollten jedoch andere mögliche Ursachen für abweichende Meßergebnisse bei der Vergleichsmessung ausgeschlossen werden. Ein Beispiel, bei dem solche Korrekturen für O_3 -Meßsysteme bei einer Feldmeßkampagne durchgeführt wurden, ist in [27] beschrieben.

Manchmal ist es möglich, daß während einer Vergleichsmessung festgestellte Abweichungen nur teilweise erklärt werden können. In diesem Fall ist es empfehlenswert, eine Korrektur der Abweichung nur insoweit durchzuführen, wie diese verstanden sind. Dies bedeutet, daß ein Teil der systematischen Abweichung nicht ausgeglichen wird.

Eine nicht ausgeglichene systematische Abweichung muß bei der Angabe der Unsicherheit des unkorrigierten Meßergebnisses berücksichtigt werden. Im folgenden sollen unterschiedliche, in der Literatur vorkommende Ansätze zur Berechnung der Meßunsicherheit für diesen Fall aufgezeigt und diskutiert werden. Allen nun folgenden Vorschlägen aus der Literatur ist gemein, daß eine festgestellte systematische Abweichung d bzw. daraus resultierend die anzubringende Korrektur Δy bei der Berechnung der Unsicherheit genauso behandelt wird wie eine Standardabweichung, was im streng mathematischen Sinne nicht korrekt ist, was jedoch eine konservative Schätzung des Beitrags der Abweichung zur Gesamtunsicherheit bedeutet. Eine weitergehende Rechtfertigung für diese Vorgehensweise ist in [87] zu finden. Zur Berechnung der erweiterten Unsicherheit wird einheitlich der Erweiterungsfaktor $k = 2$ verwendet.

Methode nach DIN ISO 13752 [86]

In DIN ISO 13752 wird für den Fall, daß eine systematische Abweichung nicht korrigiert wird, diese folgendermaßen bei der Berechnung der Unsicherheit des nicht korrigierten Meßergebnisses y berücksichtigt:

$$U = 2\sqrt{u^2(y) + \Delta y^2} \quad (4-45)$$

Es fällt auf, daß die Unsicherheit $u(\Delta y)$ in Gl.(4-45) gegenüber Gl.(4-44) nicht mehr erscheint. Allerdings kommt nach DIN ISO 13752 nur dann eine Korrektur überhaupt in Frage, wenn das in dieser Norm genannte Kriterium für die Signifikanz der Abweichung erfüllt ist. Wenn das Signifikanzkriterium erfüllt ist, dann ist die Unsicherheit $u(\Delta y)$ bereits klein gegenüber Δy .

Methode nach DIN EN 482 [105]

EN 482 legt allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messungen an Arbeitsplätzen fest. Diese Norm ist eines der seltenen Beispiele, bei denen die eigentlich unverzichtbare Angabe der Meßunsicherheit bei der Überwachung und Kontrolle von Umweltdaten vorgeschrieben wird. Der Ansatz nach DIN EN 482 ist pragmatisch und besteht aus einer skalaren Addition eines Präzisionsmaßes und eines Richtigkeitsmaßes:

$$U = ks_y + \Delta y \quad (4-46)$$

Die erweiterte Unsicherheit wird als k -faches einer Standardabweichung s_y berechnet, die bei wiederholten Messungen unter definierten Bedingungen bestimmt worden sein muß. s_y ist somit ein Präzisionsmaß für die Messung. Der Erweiterungsfaktor beträgt $k = 2$. Die Korrektur Δy entspricht dem Betrag einer durch Vergleichsmessungen festgestellten systematischen Abweichung d . Es wird davon ausgegangen, daß diese sich nicht ändert, egal ob die Messung bei der Erprobung des Verfahrens oder beim tatsächlichen Einsatz erfolgt. Die Norm sieht vor, daß zur Bestimmung der Präzision und der Abweichung d nach Möglichkeit typische Bedingungen hergestellt werden, wie sie bei der Messung an Arbeitsplätzen angetroffen werden. Wenn dies konsequent angewandt wird, dürfte ein großer Teil der erwartbaren Variation der Abweichungen in der so bestimmten Standardabweichung s_y enthalten sein. Durch Einsetzen von $k = 2$ und $s_y = u(y)$ in Gl.(4-46) erhält man:

$$U = 2u(y) + \Delta y \quad (4-47)$$

Methode nach Ellison [95]

Dieser Vorschlag sieht die Erweiterung der Berechnung der Standardunsicherheit um den Term $\Delta y/k$ vor, wobei k der Erweiterungsfaktor ist, der später bei der Berechnung der erweiterten Unsicherheit eingesetzt wird:

$$u = \sqrt{u^2(y) + \frac{\Delta y^2}{k^2} + u^2(\Delta y)} \quad (4-48)$$

Für die erweiterte Unsicherheit gilt mit $k = 2$:

$$U = 2 \sqrt{u^2(y) + \frac{\Delta y^2}{4} + u^2(\Delta y)} \quad (4-49)$$

Methode nach Wöger und Lira [94] und EURACHEM Guide 7.4.8 [98]

Bei diesen Vorschlägen werden sowohl die nicht angebrachte Korrektur Δy als auch die Unsicherheit der Korrektur $u(\Delta y)$ voll berücksichtigt:

$$u = \sqrt{u^2(y) + \Delta y^2 + u^2(\Delta y)} \quad \text{bzw.} \quad (4-50)$$

$$U = 2 \sqrt{u^2(y) + \Delta y^2 + u^2(\Delta y)} \quad (4-51)$$

Für die Auswertungen in dieser Arbeit soll dieses letzte Modell zur Anwendung kommen, da die volle Berücksichtigung aller Größen, der Unsicherheit des unkorrigierten Meßergebnisses $u(y)$, der nicht angebrachten Korrektur Δy und deren Unsicherheit $u(\Delta y)$ bei der Abschätzung der Unsicherheit voll enthalten ist. Ein weiterer Vorteil der Methode ist, daß sowohl Standardunsicherheiten als auch erweiterte Unsicherheiten angegeben werden können, was zum Beispiel bei der Methode nach DIN EN 482 nicht möglich ist.

Nicht korrigierte systematische Abweichungen sollen in dieser Arbeit grundsätzlich bei der Angabe der Unsicherheit berücksichtigt werden, auch dann, wenn diese als nicht signifikant erkannt wurden. Nicht signifikante systematische Abweichungen sind klein im Vergleich zu anderen Einflüssen auf die Unsicherheit und führen nicht zu einer entscheidenden Erhöhung der Meßunsicherheit, wenn sie berücksichtigt werden. Jedoch sind die so bestimmten Unsicherheiten in sich konsistenter, denn wenn sich der Betrag einer systematischen Abweichung im Grenzbereich zwischen signifikant und nicht signifikant befindet, kann dies zu einer sprunghaftigen Änderung der berechneten Unsicherheit führen, wenn die Abweichung nur um einen geringen Betrag verändert wird.

Bei Messungen von Luftverunreinigungen werden sehr häufig Meßergebnisse zusammengefaßt und das arithmetische Mittel der Einzelwerte berechnet, etwa wenn aus Halbstundenmittelwerten Tagesmittelwerte berechnet werden. Wenn in Meßunsicherheiten systematische Abweichungen enthalten sind, muß vor dem Gebrauch von Gl.(4-8) gewarnt werden, die besagt, daß sich die Unsicherheit eines Meßergebnisses um Faktor $1/\sqrt{n}$ verringert, wenn das Meßergebnis der arithmetische Mittelwert von n unabhängigen Beobachtungen ist. Die Betonung muß dabei auf *unabhängig* gelegt werden, denn Meßergebnisse, die eine (möglicherweise auch unbekannt) systematische Abweichung enthalten, sind in diesem Sinne nicht unabhängig. Re-

duziert wird durch die Mehrfachmessung lediglich der Einfluß zufälliger Abweichungen. Wenn \bar{y} das arithmetische Mittel von n Messungen ist, die nicht um eine systematische Abweichung korrigiert wurden, kann bei Verwendung des Modells Wöger und Lira die Unsicherheit durch

$$u(\bar{y}) = \sqrt{\frac{u^2(y)}{n} + \Delta y^2 + u^2(\Delta y)} \quad (4-52)$$

angegeben werden.

5 Bestimmung von Unsicherheiten beim Messen von Luftverunreinigungen

5.1 Meßverfahren für Fesselballon und Luftschiff (Übersicht)

Die Meßeinrichtungen für Luftverunreinigungen an Bord eines Fesselballons oder des ferngesteuerten Luftschiffs sind der aufwendigste Teil des Meßsystems. Etwa 70% des Personal- und Materialaufwands bei der Vorbereitung, Durchführung und Auswertung von Meßeinsätzen sind durch die Messung von Luftverunreinigungen bedingt. Sowohl die Einzelteile, als auch das System als Ganzes müssen vor jedem Einsatz auf Funktion und Vollständigkeit geprüft werden. Während des Einsatzes ist eine intensive Betreuung der Meßtechnik erforderlich, die mit einem entsprechenden hohen personellen Aufwand verbunden ist. Diese Betreuung umfaßt Wartungsarbeiten (Betriebsmittel, Stromversorgung, Funktionschecks etc.), regelmäßige Zweipunktkalibrierungen und deren Dokumentation sowie eine Plausibilitätskontrolle der Meßergebnisse, um Fehlfunktionen frühzeitig zu erkennen.

Für die kontinuierlich gemessenen chemischen Parameter (O_3 , NO_2 , NO_x , SO_2 , CO_2) gilt, daß die Kalibrierungen während der Meßeinsätze mit geeigneten gasförmigen Transferstandards und die zugehörige Auswertung entsprechend der in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Methode erfolgen. Die bei der Kalibrierung verwendeten Transferstandards müssen ihrerseits in der Vorbereitungsphase einer Kampagne und danach ebenfalls geprüft werden. In manchen Fällen erfolgt diese Überprüfung im Rahmen von gemeinsamen Meßvergleichen, wenn bei Verbundexperimenten mit weiteren Partnern operiert wird. Die Kalibrierungen der Meßsonden erfolgen grundsätzlich im Verbund des Gesamtmeßsystems, d.h. die Stromversorgung geht über das Bordnetz, die Gasansaugungen gehen über die selben Leitungen und Filter wie beim Meßeinsatz auch und die Datenerfassung erfolgt über die Telemetriestrecke. Dagegen findet bei der Messung von Kohlenwasserstoffen während des Meßeinsatzes lediglich die Probenahme statt, während die Analyse und Auswertung im Labor durchgeführt werden.

Die nachfolgende Tab. 5-1 bietet eine Übersicht über die Meßgeräte für die einzelnen Meßgrößen und die wichtigsten Verfahrenskenngrößen bzw. technischen Daten. Im Anhang A werden die Meßgeräte für die einzelnen Meßgrößen beschrieben. Dort wird auf die Angaben in Tab. 5-1 näher eingegangen. Für die unter "technische Daten" zusammengefaßten Angaben gilt dies jedoch nur soweit, wie dies zum Verständnis erforderlich ist. Eine bedeutende Rolle spielen auch praktische Erfahrungen mit den Geräten. Auf wichtige, die Verfügbarkeit beeinträchtigende Eigenheiten der Geräte wird deshalb im Anhang A ebenfalls eingegangen.

In vielen Fällen bestehen Einflüsse der Umgebungsbedingungen (Druck- und Temperatur der Umgebungsluft), die von Seiten der Geräte nicht oder nicht vollständig kompensiert sind. Diese Einflüsse müssen speziell beim Messen in verschiedenen Höhen wie an Bord eines Fesselballons vernachlässigbar klein sein oder hinreichend genau bekannt sein, so daß eine rechnerische Korrektur möglich ist. Auch Querempfindlichkeiten gegenüber anderen chemischen Substanzen sind teilweise bekannt. Die Angaben über Druck- und Temperatureinfluß sowie über Querempfindlichkeiten stammen teilweise aus Literaturangaben und teilweise aus eigenen Untersuchungen.

Tab.5-1: Zusammenstellung der Meßverfahren für Luftverunreinigungen für die Meßsysteme Fesselballon und Luftschiff

	O ₃	NO ₂ /NO _x	NO ₂	SO ₂	CO ₂	VOC		
Beschreibung in Anhang	A1	A2	A2	A3	A4	A5		
Bezeichnung des Geräts:	GFAS OS-2-B	LMA4	NO ₂ -Sonde	Eigenbau	CIRAS-L	METEK 2500B (nur Probensammlung)		
Meßprinzip:	Chemi- lumineszenz	Chemilumineszenz (Luminol)	Chemilumineszenz (Luminol)	Konduktometrie	IR-Absorption	Sammlung auf NIOSH-Röhrchen		
Technische Daten	Rüstzeit: ¹	30 min	30 min	30 min	120 min	30 min	15 min	
	Einlaufzeit: ¹	2h	120 min	120 min	60 min	30 min	10 s	
	Luftvolumenstrom: ²	100 l/min	0,1-0,3 l /min	1,5 l/min	0,55 l/min	0,1 l/min	1 l/min	
	Einstellzeit: ¹	23 ms	< 10 s	< 10 s	6 min	< 10 s	entfällt	
	Hilfsenergien: ¹	12 V= bis 15 W	12 V = bis 50 W	12 V= bis 10 W	12 V= 20 W	12 V= 1 W	autark, 8 h Betriebsdauer	
	Masse: ³	1,2 kg	11 kg	1,5 kg	5,3 kg	2,6 kg	0,8 kg	
	Umgebungs- anforderun- gen ¹ :	Temperatur: Luftfeuchte: Lage:	-50 bis +50 °C 0 – 95 % jede Lage	5 - 50°C 5-95% aufrecht	5- 50 °C 5 – 95% aufrecht	-5 - 40°C 0 - 100% aufrecht	0 - 50°C 5 - 100% jede Lage	- 10 - 50°C 0 - 100% jede Lage
	linearer Meßbereich: ⁴	0 – 250 ppb v/v	0 - 80 ppb v/v	3 - 80 ppb v/v	0 - 150 ppb v/v	300 - 1000 ppm	0 - 10 ppm	
	Datenausgabe:	0 - 2 V	0 - 1 V	0 - 1 V	0 - 1 V	0-1 V oder RS232	entfällt	
relevante Querempfindlichkeiten:		PAN	PAN	(CO ₂)				
Kompensation erforderlich für Änderungen von	Luftdruck: Temperatur: Luftfeuchte:	ja ja ja	nein nein nein	ja ja nein	ja nein nein	ja ja nein		

1) Definition siehe VDI 2449 Blatt 2 [70];

2) Volumenstrom der vom Gerät zur Analyse benötigten Gasmenge

3) Masse ohne Akkus zur Stromversorgung 4) Bereich der Meßgröße, innerhalb der das Gerät eine lineare Kennlinie besitzt

5.2 Allgemeines zur Bestimmung von Meßunsicherheiten

In den folgenden Abschnitten erfolgen für die chemischen Größen O_3 , NO_2 , NO_x , CO_2 , SO_2 und VOC konkrete Angaben zur Meßunsicherheit beim Einsatz der Meßsysteme des IVD (Fesselballon und Luftschiff). Für die Bestimmung der Meßunsicherheiten werden hauptsächlich Daten aus der Qualitätssicherung vergangener Einsätze genutzt, so daß die daraus abgeleiteten Angaben der Meßunsicherheit als typische, in der Praxis erreichbare Werte anzusehen sind. Bei künftigen Einsätzen sind diese Werte zu prüfen oder neu zu bestimmen. In Einzelfällen kommen auch Daten aus Laboruntersuchungen zum Einsatz, an denen gezeigt wird, inwieweit die daraus abgeleiteten Meßunsicherheiten für Messungen unter Praxisbedingungen Gültigkeit haben.

Für die Bestimmung der Meßunsicherheit werden, soweit möglich, die unterschiedlichen, in Kapitel 4 beschriebenen Möglichkeiten angewandt und die Ergebnisse verglichen und diskutiert. Gleichzeitig werden weitere Kenngrößen wie Präzision, Richtigkeit ("bias") und Nachweisgrenze bestimmt, deren Kenntnis für die Bestimmung der Meßunsicherheit erforderlich ist bzw. die aus der Meßunsicherheit direkt ableitbar sind.

Zwei spezielle Ansätze zur Bestimmung der Meßunsicherheit kommen häufiger zur Anwendung (vgl. Kap. 4.4.3 und Kap. 4.5.3). Beim ersten Ansatz, der Methode nach Kapitel 4.4.3 wird versucht, die Streuungen des Nullpunkts und der Empfindlichkeit zu quantifizieren, da diese in der Regel die wichtigste Quelle für die Unsicherheit darstellen. Die Bestimmung dieser Streuungen kann erfolgen, indem die während vergangener Feldmessungen regelmäßig durchgeführten Zweipunktkalibrierungen in geeigneter Weise ausgewertet werden. Ein weiterer bedeutsamer Eingangsparameter ist die Unsicherheit des verwendeten Kalibrierstandards.

In einem ersten Schritt wird die Unsicherheit ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards aus den regelmäßigen Zweipunktkalibrierungen vergangener Meßkampagnen berechnet. In einem zweiten Schritt wird die Unsicherheit des Kalibrierstandards hinzugenommen. Beim Kalibrierstandard kann angenommen werden, daß der zertifizierte Wert der Konzentration zwar unsicher ist, daß jedoch diese Unsicherheit zu einer (unbekannten) systematischen Abweichung führt, von der alle Meßwerte einer Kampagne im gleichen Maß betroffen sind. Insofern kann die zuerst zu berechnende Unsicherheit ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards mit der Präzision des Meßverfahrens gleichgesetzt werden.

Weitere Quellen für Unsicherheiten werden in den nachfolgenden Berechnungen nach der Methode entsprechend Kapitel 4.4.3 vernachlässigt. Deswegen sind für die Gültigkeit von derart bestimmten Meßunsicherheiten insbesondere folgende Annahmen erforderlich:

- Druck- Temperatur- und Querempfindlichkeiten müssen vernachlässigbar sein oder deren Wirkung korrigiert werden und die Unsicherheit der Korrektur muß vernachlässigbar sein. Bei den Zweipunktkalibrierungen erfolgt in der Regel keine ausreichende Variation dieser Einflußgrößen, so daß deren Wirkung nicht oder nicht vollständig in den festgestellten Streuungen von Nullpunkt und Empfindlichkeit enthalten ist.
- Das Meßsystem muß auf die zu messende Spezies (z.B. NO_2) stets in gleicher Weise reagieren, unabhängig davon, ob die Spezies im künstlichen Kalibrierstandard oder in der natürlichen Matrix von Stoffgemischen der Außenluft enthalten ist ("Matrixeinfluß").

- Die durch die nicht vollkommen lineare Kennlinie hervorgerufene Unsicherheit der Meßergebnisse muß vernachlässigbar sein.

Der zweite häufiger angewandte Ansatz zur Bestimmung der Meßunsicherheit entspricht der “top-down” Methode entsprechend Kapitel 4.5.3, bei der diese Annahmen nicht erforderlich sind, da unter realen Meßbedingungen mit einem Referenzverfahren verglichen wird. Wenn diese Auswertungen zusätzlich zu den Auswertungen nach dem ersten Ansatz erfolgen, bieten sie eine Möglichkeit der Überprüfung, inwieweit die für die erste Methode erforderlichen Annahmen realistisch waren bzw. inwieweit die ermittelten Unsicherheiten übereinstimmen.

Die infolge solcher Außenluftvergleiche berechneten Meßunsicherheiten sind jedoch ebenfalls mit Einschränkungen behaftet:

- Die Unsicherheit des Referenzverfahrens geht zu Lasten des Testverfahrens, d.h. das Testverfahren wird unter Umständen als zu schlecht eingeschätzt.
- Die Bedingungen beim Meßvergleich müssen für die Bedingungen beim realen Einsatz der Meßsysteme repräsentativ sein (Konzentrationsbereich der zu messenden Spezies, Vorkommen von Stoffen, für die Querempfindlichkeiten bestehen, Änderungen der Matrix, Temperaturänderungen).
- Der Einfluß von Luftdruckänderungen muß vernachlässigbar sein oder korrigiert werden und die Unsicherheit der Korrektur muß vernachlässigbar sein.

Die erste Bedingung konnte bei den hier verwendeten Meßvergleichen eingehalten werden, da ausreichend genaue Referenzverfahren zur Verfügung standen. Auch die zweite Bedingung konnte im allgemeinen eingehalten werden. Eine Ausnahme stellt in einigen Fällen der Umgebungsluftdruck dar, der bei Vergleichsmessungen nicht ausreichend variiert werden kann, da die Meßvergleiche am Boden erfolgen. Deswegen ist die dritte Einschränkung erforderlich. Für die Meßverfahren am Ballon bzw. Luftschiff sind die Abhängigkeiten vom Luftdruck jedoch bekannt und es erfolgt eine Korrektur mit vernachlässigbarer Unsicherheit.

In den folgenden Abschnitten dieses 5. Kapitels kommen für Auswertungen entsprechend Kapitel 4.5.3 Daten von Vergleichsmessungen mit Referenzverfahren zur Auswertung, die über längere Zeit (ca. 24 h) in Außenluft durchgeführt wurden. Diese Daten entstanden während unterschiedlicher Meßvergleiche, die sämtlich im Rahmen des Förderschwerpunkts Troposphärenforschung (TFS) für die Projekte EVA und BERLIOZ als Maßnahmen zur Qualitätssicherung durchgeführt wurden [34][106]. Jeweils ein Meßsystem aus dem Teilnehmerkreis der wissenschaftlichen Gruppen lieferte bei den Vergleichsmessungen die Referenzmeßwerte.

5.3 Messung von O₃

5.3.1 Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen

Die Messung von O₃ an Bord des Fesselballons bzw. des Luftschiffs erfolgt mit leichtgewichtigen Sonden, deren Meßprinzip auf einer Chemilumineszenzreaktion von O₃ beruht. Die Son-

den sind für eine kurze Meßdauer ausgelegt, was eine regelmäßige Zweipunktkalibrierung erfordert.

Bild 5-1 zeigt die Empfindlichkeit und den Nullpunkt bei 20 Zweipunktkalibrierungen, die im Laufe der BERLIOZ-Kampagne im Juli/August 1998 durchgeführt wurden. Die jeweils an einem Tag durchgeführten Kalibrierungen sind gemeinsam in einer Gruppe dargestellt. In der Regel wurden 4 bzw. in einem Fall 5 Zweipunktkalibrierungen zusammengefaßt, um die für den Zeitraum Δt gültigen Analysenfunktionen zu bestimmen. Die Zweipunktkalibrierungen wurden im Abstand von ca. 2 h durchgeführt, so daß die Zeit Δt ca. 6 h betrug. In Bild 5-1 sind die Einzelwerte für $s_{e,i}$ und n_i als Eingangsgrößen zur Berechnung der Standardabweichung s_e nach Gl. (4-28) eingetragen. Analog sind die Einzelwerte zur Berechnung von s_{y_0} eingetragen.

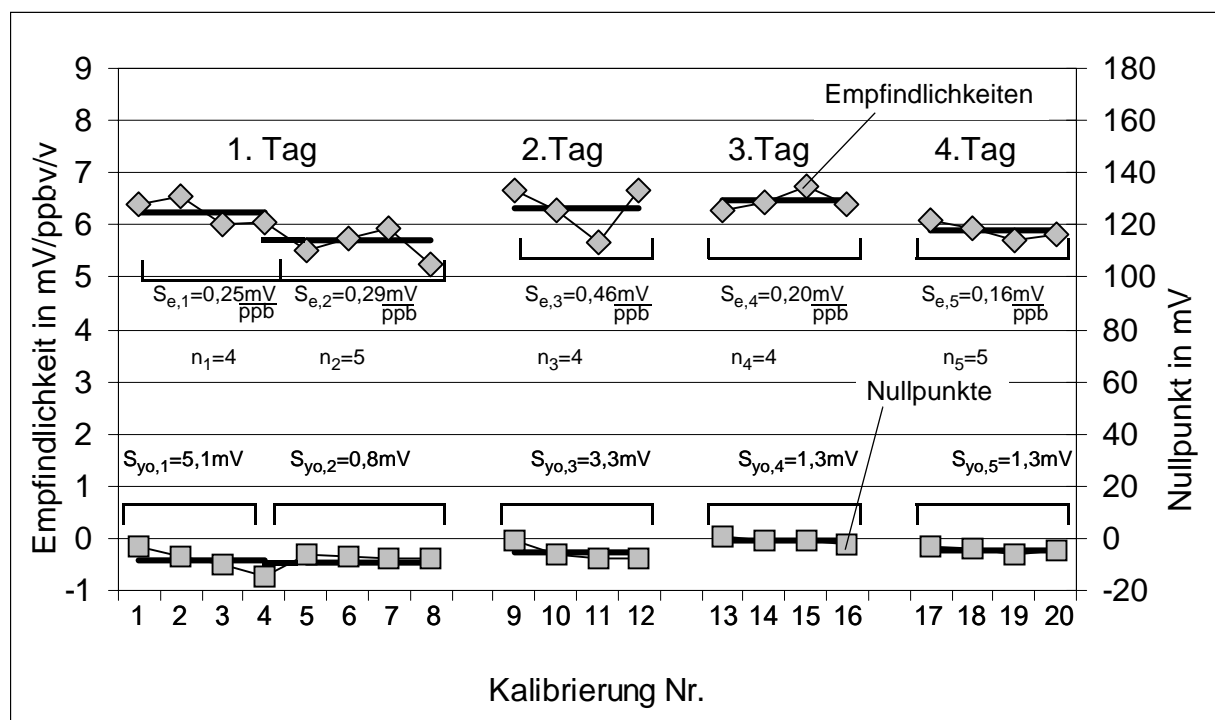


Bild 5-1: Darstellung der Empfindlichkeit und des Nullpunkts der O₃-Sonde bei 20 Zweipunktkalibrierungen im Laufe der BERLIOZ-Kampagne. Jeweils vier bzw. in einem Fall fünf Zweipunktkalibrierungen wurden zur Bestimmung der Analysenfunktion zusammengefaßt

Die Standardabweichungen von Nullpunkt und Empfindlichkeit, nach Gl. (4-28) berechnet, betragen $s_{y_0} = 2,8$ mV bzw. $s_e = 0,30$ mV/ppb v/v. Die Unsicherheiten des Nullpunktes und der Empfindlichkeit, nach Gl. (4-31) berechnet, betragen $u(y_0) = 3,2$ mV bzw. $u(e) = 0,33$ mV/ppb v/v. Die Empfindlichkeit beträgt $e = 6,0$ mV/ppb v/v.

Für die Standardunsicherheit des Meßergebnisses nach Gl. (4-32) ergibt sich damit

$$u(c) = \sqrt{0,53^2 + 0,054^2 \cdot c^2} \quad (5-1)$$

In einem zweiten Schritt soll jetzt die Unsicherheit der Kalibrierstandards berücksichtigt werden. Für die Standardunsicherheit der Messung von Ozon mit Hilfe eines UV-Absorptionsge-

räts als Kalibrierstandard kann nach DIN ISO 13964 [107] $u(c_1)/c_1 = 2\%$ angenommen werden. Dies eingesetzt in Gl. (4-35) ergibt:

$$u(c) = \sqrt{0,53^2 + 0,058^2 \cdot c^2} \quad (5-2)$$

Man erkennt, daß die Meßunsicherheit bei der Ozonmessung eindeutig von der Variabilität der Empfindlichkeit der Sonde dominiert ist, da sich Gl. (5-2) und Gl. (5-1) nur sehr geringfügig unterscheiden. Die Standardunsicherheit geht für große Meßwerte gegen 5,8%. Beispielsweise beträgt für $c = 60$ ppb v/v die Standardunsicherheit 3,5 ppb v/v oder 5,8%.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt durch Anwendung von Gl. (4-24) unter Verwendung der Parameter aus Gl. (5-2) ($a_0 = 0,53$, $a_2 = 0,058$) und $k=2$: $c_{NWG} = 1$ ppb v/v.

5.3.2 Unsicherheit durch Vergleich mit einem Referenzverfahren

Unmittelbar vor Beginn der BERLIOZ-Kampagne wurden am 6. und 7. 7.1998 am Flugplatz in Schönhagen Vergleichsmessungen durchgeführt. Dazu wurden alle mobilen Meßeinrichtungen, die am BERLIOZ-Experiment beteiligt waren, an diesem Platz zusammengezogen und gemeinsam über 24 h betrieben. Das Referenzmeßsystem für O_3 wurde vom Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IfU) gestellt. Dieses Meßsystem ist direkt rückführbar auf den Standard des Zertifizierlabors der Eidgenössischen Materialprüfanstalt (EMPA), Dübendorf, Schweiz. Über die Ergebnisse und Auswertungen des Meßvergleichs wird in [106] berichtet.

Die O_3 -Sonde OS-2-B wurde bei der Vergleichsmessung genauso betrieben, wie beim nachfolgenden Einsatz am Fesselballon auch. Eine Korrektur der Analysenfunktion erfolgte allerdings bei der Vergleichsmessung alle drei Stunden und nicht wie bei der Messung während des Feldexperiments alle zwei Stunden durch Abgleich mit einem parallel betriebenen O_3 -Meßgerät Dasi 1008-PC. Aufgrund der höheren Kalibrierhäufigkeit während des Feldexperiments gegenüber der Vergleichsmessung darf davon ausgegangen werden, daß die Messung während des Einsatzes am Fesselballon mindestens eine gleich hohe Qualität aufweist wie während der Vergleichsmessung.

Im linken Teil von Bild 5-2 ist der zeitliche Verlauf der mit dem Referenzverfahren und der O_3 -Sonde gewonnenen Ergebnisse dargestellt. Der zeitliche Verlauf ist in 10-min Mittelungsintervalle aufgelöst. Man erkennt, daß die Anzeige der O_3 -Sonde dem Referenzverfahren gut folgt und daß nur während einiger Zeitabschnitte geringfügige Abweichungen auftraten.

Die Daten des Meßvergleichs sind geeignet, um eine Bestimmung der Meßunsicherheit nach DIN ISO 13752 durchzuführen. Der rechte Teil von Bild 5-2 zeigt die Wertepaare aus Referenzmessung und Messung mit der O_3 -Sonde (Testverfahren) in einer x-y-Grafik. Die Auswertung nach DIN ISO 13752 hat den durch die Begrenzungslinien markierten Bereich der erweiterten Unsicherheit ergeben. Man erkennt, daß der größte Teil der Datenpunkte innerhalb dieses Unsicherheitsbereichs liegt, was bei einem Grad des Vertrauens der erweiterten Unsicherheit von 95% auch zu erwarten ist.

Die in Bild 5-2 ebenfalls dargestellte Ausgleichsgerade zeigt eine geringfügige systematische Abweichung zwischen Test und Referenzverfahren an. Man erkennt dies daran, daß die Aus-

gleichsgerade nicht genau auf der Winkelhalbierenden (45° Linie) liegt. Da diese Abweichung nicht korrigiert wurde, sondern nach Gl. (4-51) der Unsicherheit zugeschlagen wurde, sind die Begrenzungslinien für den Bereich der erweiterten Unsicherheit symmetrisch zur Winkelhalbierenden angeordnet und nicht symmetrisch zur Ausgleichsgeraden.

Die Abhängigkeit der erweiterten Unsicherheit von der Meßgröße c in Zahlen ausgedrückt wird folgendermaßen beschrieben:

$$U(c) = 2\sqrt{2,3^2 - 0,43 \cdot c + 0,10^2 \cdot c^2} \text{ bzw. } u(c) = \sqrt{2,3^2 - 0,43 \cdot c + 0,10^2 \cdot c^2} \quad (5-3)$$

Diese Gleichung ist nur für den bei der Vergleichsmessung beobachteten Wertebereich von $20 \text{ ppb v/v} < c < 36 \text{ ppb v/v}$ gültig. Für diesen Wertebereich ergeben sich Standardunsicherheiten zwischen $0,7$ und $1,5 \text{ ppb v/v}$, was ca. 3% bis $4,5\%$ des Meßwerts entspricht. Diese Unsicherheiten sind damit etwas geringer als jene, die in Kapitel 5.3.1 bestimmt wurden.

Darüberhinaus konnte damit das für das BERLIOZ-Experiment vereinbarte Datenqualitätsziel beim Meßvergleich eingehalten werden. Entsprechend diesem Datenqualitätsziel wurde eine mittlere Abweichung zwischen Testverfahren und Referenzverfahren von maximal 10% im Sinne der Nutzung des Datensatzes des Feldexperimentes als zulässig erachtet.

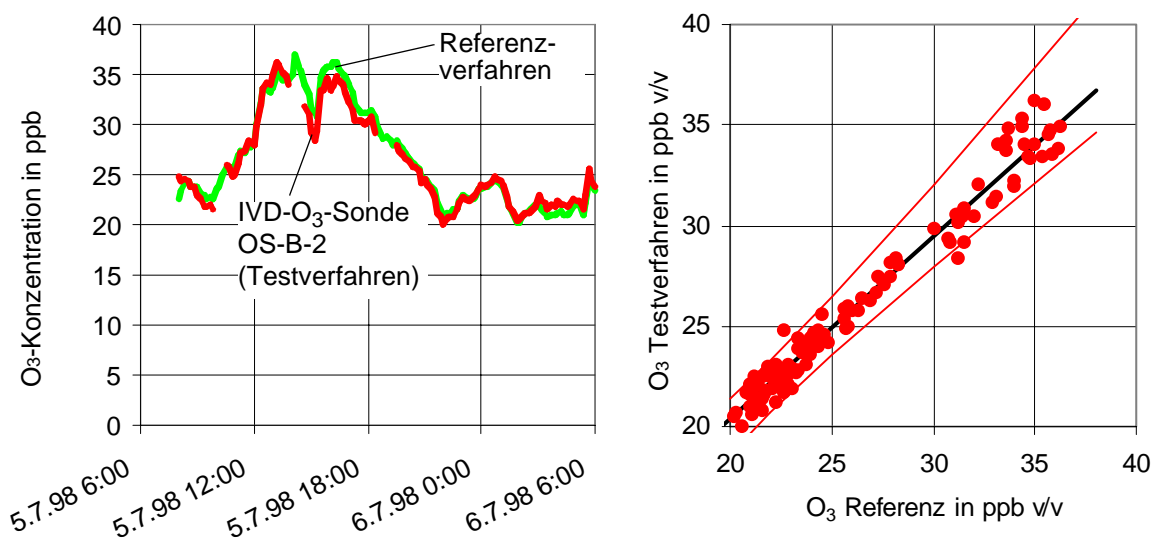


Bild 5-2: Ergebnisse einer Vergleichsmessung (Flugplatz Schönhagen, 6./7. Juli 1998); linker Teil: zeitliche Verläufe der Meßergebnisse einer IVD-O₃-Sonde OS-B-2 und des Referenzverfahrens; rechter Teil: Darstellung der Wertepaare bestehend aus Meßwert des Referenzverfahrens und Meßwert der O₃-Sonde (Testverfahren)

5.3.3 Zusammenfassung

Zur besseren Übersicht werden die wichtigsten Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts nochmals in Tab. 5-2 zusammengestellt. Bei den Ergebnissen zur Bestimmung der Unsicherheit kann die größere Allgemeingültigkeit der Unsicherheit nach Gl. (5-2) (Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen) zugeschrieben werden. Dieses Ergebnis wurde erstens aus Daten

aus dem realen Meßbetrieb abgeleitet und zweitens ist es für den gesamten Meßbereich laut Tab. 5-1 (0- 250 ppb v/v) gültig. Eine eingehendere Begründung, weshalb die Unsicherheit nach Gl. (5-2) vorzuziehen ist, erfolgt in Anhang D.

Tab.5-2: Zusammenstellung der Ergebnisse der Bestimmung der Unsicherheit (Standardunsicherheit) und der Wiederholstandardabweichung beim Messen von O₃ am Fesselballon/Luftschiff

	Unsicherheit als Funktion der Meßgröße in ppb v/v	Nummer der Gleichung
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards (entspricht Wiederholstandardabweichung)	$u(c) = \sqrt{0,53^2 + 0,054^2 \cdot c^2}$	Gl. (5-1)
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen	$u(c) = \sqrt{0,53^2 + 0,058^2 \cdot c^2}$	Gl. (5-2)
Unsicherheit basierend auf Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren. Gültig für den Bereich 20 ppb v/v < c < 36 ppb v/v	$u(c) = \sqrt{2,3^2 - 0,43 \cdot c + 0,10^2 \cdot c^2}$	Gl. (5-3)

5.4 Messung von NO₂ / NO_x

5.4.1 Allgemeines

Für die Messung von NO₂/NO_x kommen an Bord des Fesselballons/Luftschiffs Meßgeräte zum Einsatz, die nach dem Luminolverfahren arbeiten. Obwohl die beiden eingesetzten Meßgerätetypen vom gleichen Hersteller stammen, erfolgt hier eine individuelle Betrachtung, da beide Geräte in ihrer jeweiligen Ausstattung und damit auch in ihren Eigenschaften erhebliche Unterschiede aufweisen (s. Anhang A 2).

Eine für die Unsicherheit beim Luminolverfahren generell wichtige Einflußgröße ist die Querempfindlichkeit gegenüber Peroxiacetylnitrat (PAN) und O₃. Bei O₃ wurde zwar der vom Hersteller empfohlene O₃-Scrubber eingesetzt, jedoch liegen bisher wenige Erfahrungen über die Wirksamkeit dieser Maßnahme vor. Für die Querempfindlichkeit gegenüber PAN sind Korrekturen nicht Teil des Meßverfahrens. Besonders dann, wenn die Meßunsicherheit auf Basis von Zweipunktkalibrierungen (entsprechend Kap. 4.4.3) bestimmt wird, ist die Unsicherheit aufgrund dieser Querempfindlichkeiten nicht enthalten. Auch bei den Vergleichsmessungen, die in dieser Arbeit verwendet werden, traten in keinem Fall relevante Konzentrationen von PAN auf, so daß die aus den Vergleichsmessungen abgeleiteten Unsicherheiten ebenfalls nur unter dem

Vorbehalt verwendet werden können, daß eine wesentliche Beeinflussung durch PAN ausgeschlossen werden kann.

Eine weitere, generell für die Unsicherheit bei der Messung von NO_2/NO_x wichtige Einflußgröße ist die Unsicherheit des Kalibrierstandards, der in Form eines Prüfgases vorgelegt wird. Nähere Ausführungen zur Bereitstellung Prüfgasen für die Messung von NO_2/NO_x befinden sich im Anhang A 2.4.

Für die nach dem Luminol-Verfahren arbeitenden Meßgeräte wird das Prüfgas von einem System bereitgestellt, das hinreichend stabile NO_2 -Konzentrationen gewährleistet. Meistens kommt ein Gasphasentitrationssystem zum Einsatz. Die NO_2 -Konzentration des vom Gasphasentitrationssystem bereitgestellten Prüfgases wird mit dem Saltzman-Verfahren [108] bestimmt. In der Regel werden drei bis vier Saltzman-Analysen durchgeführt, aus denen der Mittelwert berechnet wird.

Allerdings ist auch das Saltzman-Verfahren nicht frei von Unsicherheiten. Wesentliche Voraussetzung für genaue Saltzman-Analysen ist die vollständige Beherrschung des Verfahrens und eine äußerst sorgfältige Arbeitsweise. Alle Teilschritte des in VDI 2453-1 [108] beschriebenen Saltzman-Verfahrens müssen genau beachtet werden. Aus Ringversuchsdaten und weiteren Angaben aus der Literatur wird die relative Standardunsicherheit des Saltzman-Verfahrens auf 5% geschätzt. Diese Angabe gilt für die drei- bis vierfache Wiederholung der Analyse mit anschließender Mittelwertbildung. Genauere Ausführungen zu diesem Schätzvorgang sind in Anhang B zu finden.

5.4.2 LMA4 (NO_2 , NO_x)

5.4.2.1 Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Unsicherheit der Messung von NO_2 und NO_x unter Praxisbedingungen bietet sich durch Auswertung von Daten aus der BERLIOZ-Kampagne. Im Rahmen dieses Experiments erfolgten im Sommer 1998 Vertikalsondierungen mit dem LMA4-Meßgerät. Gemessen wurden die Konzentrationen NO_2 und NO_x , wobei die Zweipunktkalibrierungen aus den im Anhang A 2.2 ausgeführten Gründen nur für die Größe NO_2 erfolgen konnten. Für die NO_x -Messung wurden dann die selbe Empfindlichkeit und der selbe Nullpunkt angenommen wie für die NO_2 -Messung. Daß diese Annahmen weitgehend gerechtfertigt sind, wird bei der Auswertung der ebenfalls durchgeführten Außenluftvergleiche im nächsten Kapitel gezeigt.

Während der vier Meßtage erfolgten 28 Zweipunktkalibrierungen, von denen drei nicht verwendet wurden, weil sehr hohe Abweichungen der Empfindlichkeit festgestellt wurden, die mit Problemen beim Abtransport verbrauchter Luminol-Flüssigkeit aus der Meßkammer zusammenhingen. Die entsprechenden Messungen mußten verworfen werden. Nähere Erläuterungen zu dieser Problematik befinden sich im Anhang A 2.2. Bild 5-3 stellt die Nullpunkte und Empfindlichkeiten der verbleibenden 25 Zweipunktkalibrierungen grafisch dar. Die Daten eines Tages sind jeweils in einer Gruppe dargestellt.

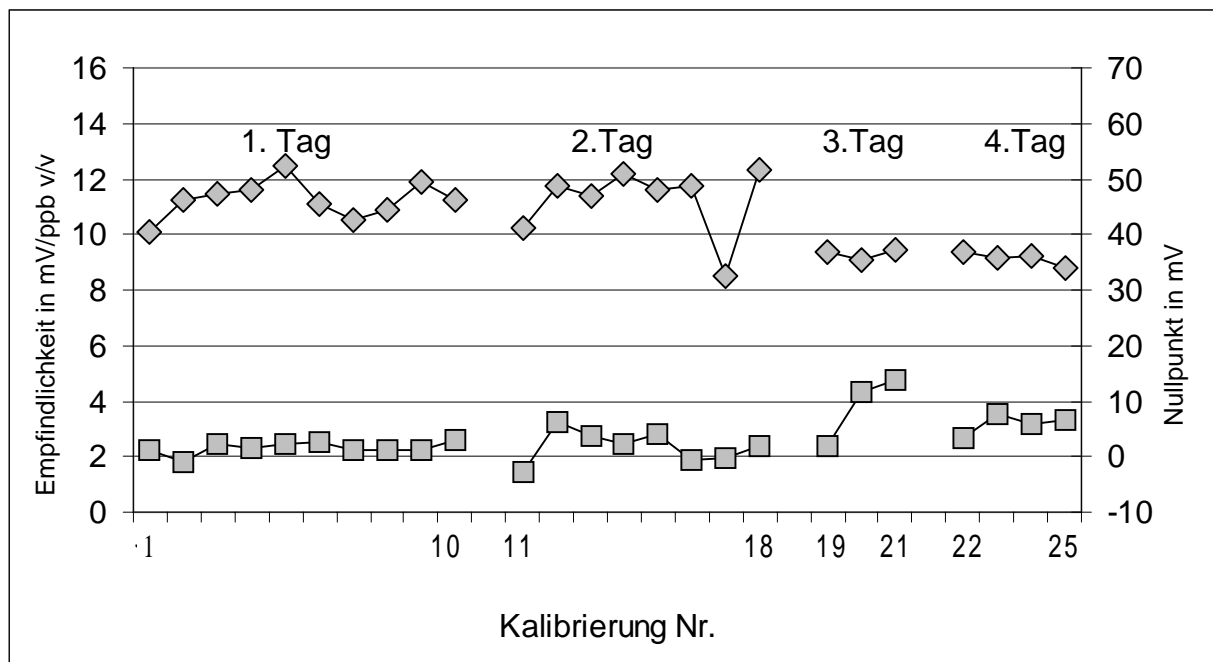


Bild 5-3: Darstellung der Empfindlichkeit und des Nullpunkts des LMA4-Geräts bei 25 Zweipunktkalibrierungen im Laufe der BERLIOZ-Kampagne

Die Zweipunktkalibrierungen erfolgten etwa alle zwei Stunden. Für die Zeit Δt zwischen zwei Kalibrierungen wurde eine mittlere Analysenfunktion basierend auf der Zweipunktkalibrierung vor und nach dem Zeitraum bestimmt. Die Standardabweichungen von Nullpunkt und Empfindlichkeit nach Gl. (4-28), aus den in Bild 5-3 dargestellten Daten berechnet, betragen $s_{y_0} = 2,6\text{mV}$ bzw. $s_e = 0,67\text{mV/ppb v/v}$. Die Unsicherheiten des Nullpunktes und der Empfindlichkeit, mit $n=2$ nach Gl. (4-31) berechnet, betragen $u(y_0) = 3,3\text{ mV}$ bzw. $u(e) = 0,82\text{mV/ppb v/v}$. Die Empfindlichkeit beträgt 10mV/ppb v/v . Für die Standardunsicherheit des Meßergebnisses nach Gl. (4-32) ergibt sich damit

$$u(c) = \sqrt{0,33^2 + 0,082^2 \cdot c^2} \quad (5-4)$$

Man erkennt, daß die Standardunsicherheit für große Meßwerte gegen 8,2% strebt, da die Konstante $a_0 = 0,33$ für große Werte von c vernachlässigbar wird. Beispielsweise beträgt die Standardunsicherheit für $c = 10\text{ppb v/v}$ $0,88\text{ppb v/v}$ oder 8,8%. Diese Unsicherheit kann verwendet werden, wann immer die Unsicherheit des Kalibrierstandards vernachlässigbar ist oder wenn Messungen verglichen werden sollen, die mit ein und dem selben Kalibrierstandard kalibriert wurden. In der Regel ist die Unsicherheit des Kalibrierstandards nicht vernachlässigbar. Wie in Anhang B ausgeführt, beträgt die Unsicherheit des Kalibrierstandards bei Verwendung des Saltzman-Verfahrens $u(c_1)/c_1 = 5\%$. Durch Anwendung von Gl. (4-35) erhält man:

$$u(c) = \sqrt{0,33^2 + 0,096^2 \cdot c^2} \quad \text{bzw.} \quad (5-5)$$

$$U(c) = 2\sqrt{0,33^2 + 0,096^2 \cdot c^2} \quad (5-6)$$

Man erkennt, daß die Standardunsicherheit für große Meßwerte gegen 9,6% strebt. Beispielsweise beträgt für $c = 10 \text{ ppb v/v}$ die Standardunsicherheit 1,02 ppb v/v oder 10,2%.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt durch Anwendung von Gl. (4-24) unter Verwendung der Parameter aus Gl. (5-6) ($a_0 = 0,33$, $a_2 = 0,096$ und $k=2$): $c_{NWG} = 0,67 \text{ ppb v/v}$.

5.4.2.2 Unsicherheit durch Vergleich mit einem Referenzverfahren

Die hier zur Auswertung gebrachten, im Rahmen der Feldexperimente BERLIOZ und EVA durchgeführten Außenluftvergleiche fanden am 5./6. Juli.1998 am Flugplatz in Schönhagen sowie am 30.09./1. 10. 1998 und am 3./4. 11. 1998 im Ort Stätzing am Stadtrand von Augsburg statt. Durch das Zusammenfassen von gleich drei unterschiedlichen Vergleichsmessungen kann erreicht werden, daß ein Konzentrationsbereich von 1 bis 25 ppb v/v bei NO_2 und ein Konzentrationsbereich von 1 bis 45 ppb v/v bei NO_x abgedeckt wird. Die geringen Konzentrationen wurden bei der Vergleichsmessung am Flugplatz in Schönhagen gemessen, die höheren Konzentrationen bei Augsburg.

Zur Bereitstellung von Referenzdaten wurde bei beiden Feldexperimenten das Meßsystem des Instituts für Chemie der belasteten Atmosphäre (ICG-2) des Forschungszentrums Jülich verwendet [106]. Bei diesem Meßsystem erfolgt die Messung von Stickstoffoxiden mit kommerziellen Geräten der Fa. Eco Physics (CLD 770 AL ppt). Von den Betreibern werden folgende Meßunsicherheiten angegeben, die aus dem Verhalten der Geräte unter Feldbedingungen abgeleitet sind:

$$\text{Meßunsicherheit für NO: } u(c) = \sqrt{0,02^2 + 0,029^2 \cdot c^2} \quad (c \text{ in ppb v/v})$$

$$\text{Meßunsicherheit für NO}_x: u(c) = \sqrt{0,02^2 + 0,044^2 \cdot c^2} \quad (c \text{ in ppb v/v})$$

Die Unsicherheit der Messung von NO_2 muß etwas höher ausfallen, da die Messung von NO_2 das Resultat einer Differenzmessung zwischen NO und NO_x ist. Durch vektorielle Addition (Anwendung von Gl. (4-10)) der beiden Unsicherheiten für NO und NO_x erhält man:

$$\text{Meßunsicherheit für NO}_2: u(c) = \sqrt{0,028^2 + 0,053^2 \cdot c^2} \quad (c \text{ in ppb v/v})$$

In den angegebenen Unsicherheiten ist noch nicht die Unsicherheit des verwendeten Kalibrierstandards enthalten. Zur Kalibrierung wird NO-Prüfgas aus einer Druckflasche bereitgestellt. Die Standardunsicherheit des Kalibrierstandards wird auf 2% geschätzt. Die Unsicherheit des Kalibrierstandards wirkt sich nach Gl. (4-35) nur auf den variablen Teil der Funktion zur Beschreibung der Unsicherheit aus. Wenn man dies berücksichtigt, erhält man folgende Unsicherheiten:

$$\text{NO}_x: \quad u(c) = \sqrt{0,02^2 + 0,049^2 \cdot c^2} \quad (c \text{ in ppb v/v}) \quad (5-7)$$

$$\text{NO}_2: \quad u(c) = \sqrt{0,028^2 + 0,057^2 \cdot c^2} \quad (c \text{ in ppb v/v}) \quad (5-8)$$

Wertepaare von allen drei genannten Vergleichsmessungen bestehend jeweils aus dem Meßwert des Referenzverfahrens und des LMA4 (Testverfahren) wurden für die Bestimmung der

Unsicherheit des Testverfahrens herangezogen, wobei einige der bei den Vergleichsmessungen entstandenen Daten nicht für die Auswertung verwendet werden konnten. Im Fall der Vergleichsmessung in Schönhagen traten infolge der Aktivitäten am Flugplatz tagsüber gelegentlich kurzzeitige Konzentrationsspitzen auf, die jedoch so lokal auftraten, daß sie nicht von allen Meßsystemen (horizontaler Abstand: bis 80 m) erfaßt werden konnten. Die entsprechenden Daten mußten eliminiert werden. Im Fall der Vergleichsmessung am 30.09./1.10.1998 bei Augsburg wurden ca. 30% der Daten nicht für die Auswertung verwendet, da die für die Vergleichsmessung erforderliche homogene Verteilung der Luftverunreinigungen in der Außenluft nicht gesichert erschien. Die Meßgeräte saugten die Luft zur Analyse nicht exakt an der selben Stelle und nicht in der gleichen Höhe an. Bei der Vergleichsmessung am 3./4.11.1998 konnte aufgrund eines Gerätedefekts beim LMA4 keine NO_x -Messung vorgenommen werden, so daß hiervon nur NO_2 -Meßdaten vorliegen.

Die für die Auswertung verwendeten Wertepaare bestehend jeweils aus dem Meßwert des Referenzverfahrens und des Testverfahrens sind in Bild 5-4 für die Meßgröße NO_2 und in Bild 5-5 für die Meßgröße NO_x grafisch dargestellt. Der jeweils rechte Teil der Bilder ist ein vergrößerter Ausschnitt des linken Teils. Eine Auswertung der Daten nach DIN ISO 13752 lieferte die in Bild 5-4 und Bild 5-5 eingezeichneten Ausgleichsgeraden sowie die durch die durchgezogenen Linien gekennzeichneten Bereiche für die erweiterte Unsicherheit. Man erkennt, daß dem Grad des Vertrauens von 95% entsprechend ein kleiner Teil der Datenpunkte außerhalb des Unsicherheitsbereichs liegt. Die Begrenzungslinien zur Markierung der erweiterten Unsicherheit sind symmetrisch zur Ursprungsgeraden und nicht symmetrisch zur Ausgleichsgeraden angeordnet, da eine Korrektur systematischer Abweichungen nicht vorgesehen ist.

Die formelmäßige Beschreibung der erweiterten Unsicherheit lautet für die Messung von NO_2

$$U = 2 \cdot \sqrt{0,091^2 - 0,011 \cdot c + 0,105^2 \cdot c^2} \quad \text{bzw.} \quad (5-9)$$

$$u = \sqrt{0,091^2 - 0,011 \cdot c + 0,105^2 \cdot c^2} \quad (5-10)$$

und für die Messung von NO_x

$$U = 2 \cdot \sqrt{0,154^2 - 0,016 \cdot c + 0,091^2 \cdot c^2} \quad \text{bzw.} \quad (5-11)$$

$$u = \sqrt{0,154^2 - 0,016 \cdot c + 0,091^2 \cdot c^2} \quad (5-12)$$

Diese Funktionen zur Beschreibung der Abhängigkeit der erweiterten Unsicherheit sind nur für den bei den Vergleichsmessungen beobachteten Konzentrationsbereich gültig. Für NO_2 ist dies der Bereich $1 \text{ ppb v/v} < c < 25 \text{ ppb v/v}$ und für NO_x ist dies $1 \text{ ppb v/v} < c < 45 \text{ ppb v/v}$.

Man erkennt, daß bei der Messung von NO_2 die relative Standardunsicherheit für große Meßwerte gegen 10,5% strebt. Beispielsweise beträgt die Standardunsicherheit für $c = 20 \text{ ppb v/v}$ 2,05 ppb v/v oder 10,2%. Für die Messung von NO_x strebt die relative Standardunsicherheit gegen 9,1%. Hier beträgt für $c = 20 \text{ ppb v/v}$ die Standardunsicherheit beispielsweise 1,74 ppb v/v oder 8,7%.

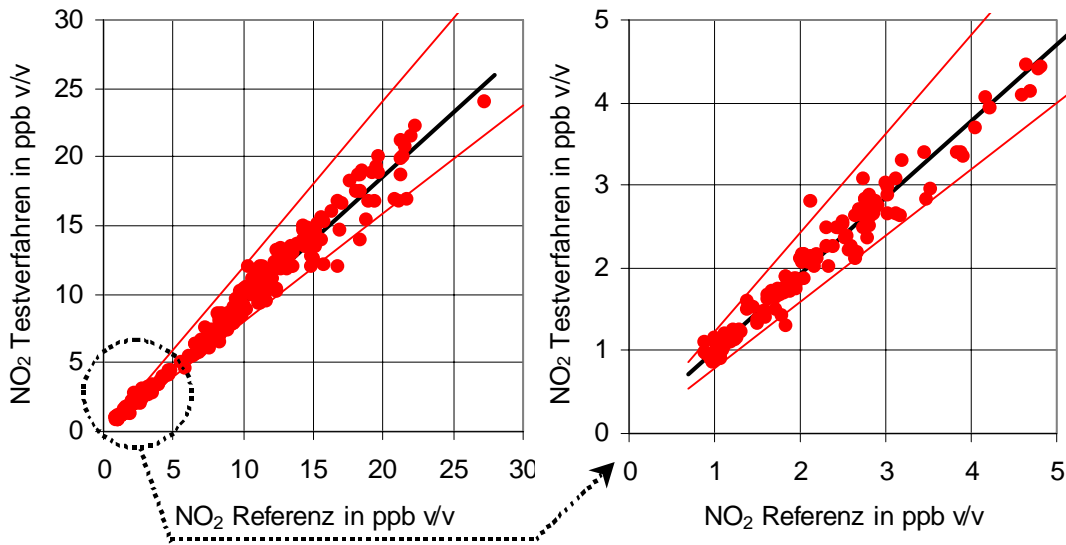


Bild 5-4: Wertepaare bestehend aus einem NO₂-Meßwert des Referenzverfahrens und des Testverfahrens (LMA-4), die im Rahmen von drei verschiedenen Vergleichsmessungen in Außenluft gewonnen wurden.

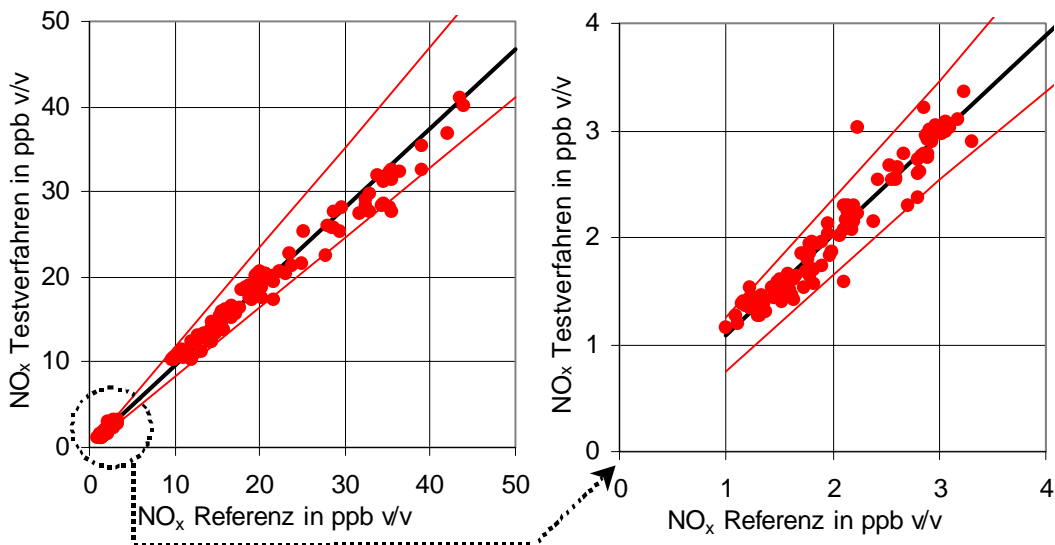


Bild 5-5: Wertepaare bestehend aus einem NO_x-Meßwert des Referenzverfahrens und des Testverfahrens, die im Rahmen von drei verschiedenen Vergleichsmessungen in Außenluft gewonnen wurden.

5.4.2.3 Zusammenfassung

Zur besseren Übersicht werden die wichtigsten Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts nochmals in Tab. 5-3 zusammengestellt. Ergänzend wurde die in Anhang C bestimmte Meßunsicherheit für NO₂/NO_x mit hinzugenommen, die für Laborbedingungen gilt.

Die unter Feldbedingungen festgestellte Meßunsicherheit fällt deutlich größer aus als die unter Laborbedingungen ermittelte Meßunsicherheit. Beispielsweise liefert die Unsicherheit nach Gl. (C-23) für einen Meßwert von $c=10$ ppb v/v eine relative Standardunsicherheit von $u=2\%$, während Gl. (5-4) eine Standardunsicherheit von $u=8,2\%$ liefert. Dieses Beispiel belegt die Notwendigkeit einer aktiven Qualitätssicherung während eines Meßeinsatzes, denn ohne die Daten regelmäßiger Zweipunktkalibrierungen könnte man weder eine genaue Messung erreichen noch könnte die reale Meßunsicherheit festgestellt werden. Die in Anhang C für Laborbedingungen festgestellte Meßunsicherheit ist andererseits auch nicht für stationäre Messungen verwendbar, da auch diese Angabe auf einer alle drei Stunden durchgeführten Zweipunktkalibrierung beruht. Bei seltenerer Kalibrierung wird die Meßunsicherheit deutlich größer, da mit größeren Abweichungen speziell der Empfindlichkeit gerechnet werden muß.

Die Ursache für die deutlich erhöhte Streuung der Empfindlichkeit unter Feldbedingungen ist nicht genau bekannt. Möglicherweise wird durch die ständige Bewegung des Geräts die gleichmäßige Benetzung des Strumpfes in der Reaktionskammer mit Luminol beeinträchtigt. Eine andere Ursache könnte darin bestehen, daß gelegentlich bereits verbrauchtes aber nicht abtransportiertes Luminol erneut mit dem Strumpf in Berührung kommt und so die Empfindlichkeit beeinflusst.

Tab.5-3: Zusammenstellung der Ergebnisse der Bestimmung der Unsicherheit (Standardunsicherheit) und der Wiederholstandardabweichung beim Messen von NO_2/NO_x am Fesselballon/Luftschiff

	Unsicherheit als Funktion der Meßgröße in ppb v/v	Nummer der Gleichung
Unsicherheit unter Laborbedingungen (ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards)	gültig für NO_2 und NO_x : $u = \sqrt{0,028^2 + 0,020^2 \cdot c^2}$	Gl. (C-23)
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards (entspricht Wiederholstandardabweichung)	gültig für NO_2 und NO_x : $u = \sqrt{0,33^2 + 0,082^2 \cdot c^2}$	Gl. (5-4)
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen	gültig für NO_2 und NO_x : $u = \sqrt{0,33^2 + 0,096^2 \cdot c^2}$	Gl. (5-5)
Unsicherheit basierend auf Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren. Gültig für den Bereich 1 ppb v/v < c < 25 ppb v/v (NO_2) 1 ppb v/v < c < 45 ppb v/v (NO_x)	für NO_2 : $u = \sqrt{0,091^2 - 0,011 \cdot c + 0,105^2 \cdot c^2}$ für NO_x : $u = \sqrt{0,154^2 - 0,016 \cdot c + 0,091^2 \cdot c^2}$	Gl. (5-10) Gl. (5-12)

Die nach DIN ISO 13752 bestimmte Meßunsicherheit des Testverfahrens für NO_2 nach Gl. (5-9) bzw. für NO_x nach Gl. (5-11) fällt für die meisten Werte von c etwa gleich aus wie die aufgrund von Zweipunktkalibrierungen bestimmte Meßunsicherheit nach Gl. (5-5). Die Unsicherheiten nach Gl. (5-9) und Gl. (5-11) haben den Nachteil, daß sie nur für den in Tab. 5-3

angegebenen Wertebereich gültig sind. Aufgrund der in Kapitel 7.3.2 genannten Kriterien und der zugehörigen beispielhaften Ausführung in Anhang D wird gezeigt, daß die durch Gl. (5-6) beschriebene Meßunsicherheit nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen des Außenluftvergleichs ist und somit verwendet werden kann.

Damit kann auch festgestellt werden, daß die Querempfindlichkeit des Luminolverfahrens gegenüber O₃ offenbar nicht zu einer merklichen Erhöhung der Meßunsicherheit führt, denn die aufgrund von Vergleichsmessungen bestimmten Meßunsicherheiten (Gl. (5-9) bzw. Gl. (5-11)) basieren auf Messungen, bei denen realistische Konzentrationen von O₃ (bis 60 ppb v/v) vorhanden waren. Die eingesetzten O₃-Scrubber erzielen also offenbar die gewünschte Wirkung.

5.4.3 NO₂-Sonde

5.4.3.1 Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen

Die Meßsonde zur Bestimmung von NO₂ am Fesselballon und Luftschiff arbeitet wie das LMA-4 Gerät nach dem Luminolverfahren. Daten aus Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren liegen nicht in ausreichendem Maß vor, weshalb die Bestimmung der Unsicherheit der Messung mit der NO₂-Sonde nur durch Auswertung von Zweipunktkalibrierungen aus Feldmeßkampagnen erfolgen kann. Dabei ist von Bedeutung, daß die Sonde nur im Bereich $2,8 < c < 82$ ppb v/v eine lineare Kennlinie besitzt und deswegen Auswertungen basierend auf Zweipunktkalibrierungen nur für diesen Bereich Gültigkeit haben.

Während der OLAK-Kampagne in Berlin im Sommer 1999 erfolgten innerhalb von fünf Meßtagen 40 Zweipunktkalibrierungen. In Bild 5-6 sind die festgestellten Empfindlichkeiten und Nullpunkte dargestellt.

Die Zweipunktkalibrierungen erfolgten etwa alle zwei Stunden. Für die Zeit Δt zwischen zwei Kalibrierungen wurde eine mittlere Analysenfunktion basierend auf der Zweipunktkalibrierung vor und nach dem Zeitraum bestimmt. Die Standardabweichungen von Nullpunkt und Empfindlichkeit, nach Gl. (4-28) aus den in Bild 5-6 dargestellten Daten berechnet, betragen $s_{y_0} = 0,069$ mV bzw. $s_e = 0,16$ mV/ppb v/v. Die Unsicherheit des Nullpunktes und der Empfindlichkeit, nach Gl. (4-31) mit $n=2$ berechnet, beträgt $u(y_0) = 0,084$ mV bzw. $u(e) = 0,20$ mV/ppb v/v. Die Empfindlichkeit beträgt $e = 2$ mV/ppb v/v. Für die Standardunsicherheit des Meßergebnisses nach Gl. (4-32) ergibt sich damit

$$u(c) = \sqrt{0,04^2 + 0,10^2 \cdot c^2} \quad (5-13)$$

In einem zweiten Schritt soll die Unsicherheit des Kalibrierstandards bei der Angabe der Unsicherheit der NO₂-Messung mit berücksichtigt werden. Nach Anhang B beträgt diese Unsicherheit $u(c_1)/c_1 = 5\%$. Durch Einsetzen in Gl. (4-35) erhält man:

$$u(c) = \sqrt{0,04^2 + 0,11^2 \cdot c^2} \quad (5-14)$$

Man erkennt, daß die Standardunsicherheit für große Meßwerte gegen 11% strebt. Beispielsweise beträgt für $c = 10$ ppb v/vppb v/v die Standardunsicherheit 1,1 ppb v/v oder 11%. In

Bild 5-6 erkennt man, daß die Ausschläge der Empfindlichkeit bis zu $\pm 30\%$ betragen, was eigentlich eine größere Meßunsicherheit erwarten ließe. Bis auf wenige Ausnahmen gehen diese erheblichen Änderungen der Empfindlichkeit jedoch so langsam vor sich, daß die nur für die Zeit Δt zwischen zwei Kalibrierungen gültige Analysenfunktion jeweils schrittweise angepaßt werden kann. Deshalb fällt die Schätzung der Unsicherheit trotz der großen Empfindlichkeitschwankungen moderat aus.

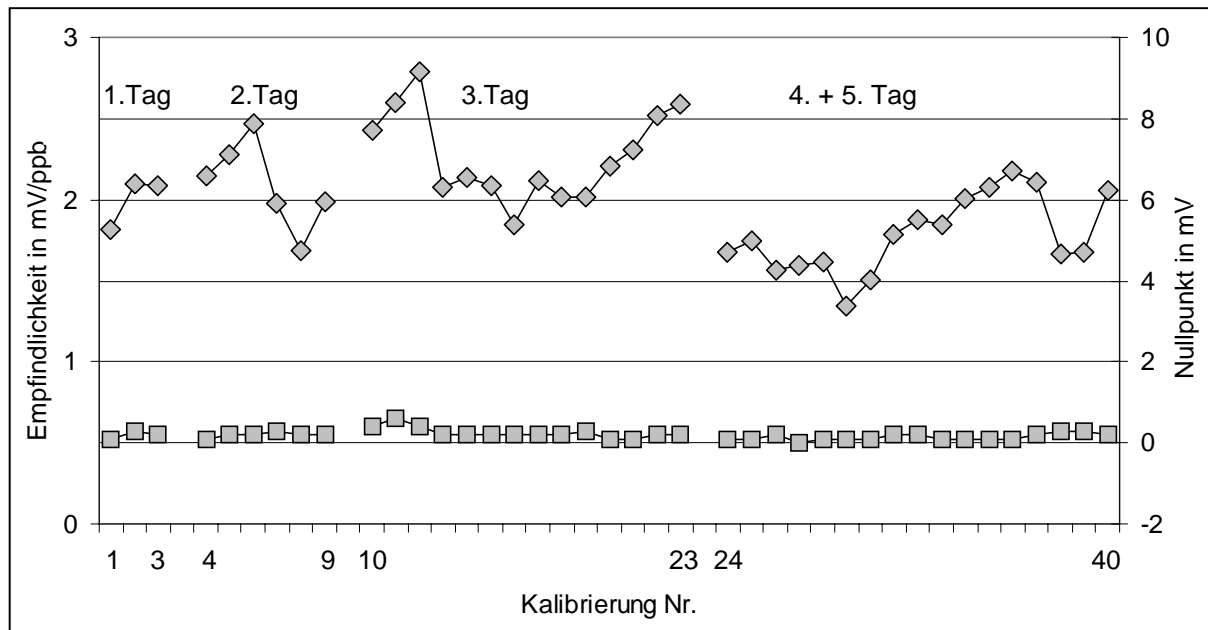


Bild 5-6: Darstellung der Empfindlichkeit und des Nullpunkts der NO_2 -Sonde bei 40 Zweipunktkalibrierungen im Laufe der OLAK-Kampagne

5.4.3.2 Berücksichtigung des nichtlinearen Verhaltens für kleine Meßwerte

Im Bereich $c < 2,8$ ppb v/v ist die Kennlinie des NO_2 -Meßgeräts nicht linear. Deshalb ist beispielsweise die Bestimmung der Nachweisgrenze aufgrund von Gl. (5-14) ist nicht möglich, da diese Angabe der Unsicherheit nur für den Bereich $2,8 \text{ ppb v/v} < c < 80 \text{ ppb v/v}$ gilt. In Gl. (A-6) ist für $c < 2,8$ ppb v/v angegeben, mit welcher Korrektur das mit einer linearen Analysenfunktion bestimmte Meßergebnis c zu versehen ist, um ein korrigiertes Meßergebnis c_{korrr} zu erhalten. Unter der Annahme, daß die Unsicherheit der Korrekturfunktion selbst vernachlässigbar ist, kann durch Anwendung von Gl. (4-7) auf Gl. (A-6) die Unsicherheit des korrigierten Meßergebnisses $u(c_{\text{korrr}})$ bestimmt werden.

$$u^2(c_{\text{korrr}}) = u^2(c) \cdot \left(0,74^2 + \frac{1}{16c} \right) \quad (5-15)$$

Die Nachweisgrenze kann nun bestimmt werden. Die Nachweisgrenze entspricht der Konzentration, bei der die erweiterte Unsicherheit genau so groß ist, wie der Meßwert selbst. Mit $k = 2$ ist dies bei $0,17$ ppb v/v der Fall. Die Nachweisgrenze beträgt also $c_{\text{NWG}} = 0,17$ ppb v/v.

Wenn bei einer Messung aus Gründen der Vereinfachung keine Korrektur des nichtlinearen Verhaltens vorgenommen wird, muß dies bei der Angabe der Meßunsicherheit berücksichtigt werden. Das nichtlineare Verhalten kann nach Anhang A 2.3 durch eine Korrektur des Meßergebnisses aus der linearen Analysenfunktion berücksichtigt werden. Wenn diese Korrektur unterbleibt, handelt es sich um den in Kapitel 4.5.4 behandelten Fall einer nicht korrigierten systematischen Abweichung, die zu einer erhöhten Unsicherheit führt. Die systematische Abweichung wird nach Gl. (A-7) als Differenz zwischen dem korrigierten Meßergebnis c_{korr} und dem Meßergebnis c aus der linearen Analysenfunktion bestimmt: $\Delta c = -d = c_{korr} - c$.

Die Erhöhung der Unsicherheit erfolgt durch Anwendung von Gl. (4-50), wobei in diesem Fall der Beitrag der Unsicherheit der Korrektur $u(\Delta c)$ vernachlässigt wird:

$$u(c) = \sqrt{0,04^2 + 0,11^2 \cdot c^2 + \Delta c^2} \quad (5-16)$$

Durch Einsetzen von Gl. (A-7) erhält man:

$$u(c) = \sqrt{0,04^2 + 0,25 \cdot c - 0,26 \cdot c^{1,5} + 0,28^2 \cdot c^2} \quad (5-17)$$

Zur besseren Veranschaulichung zeigt Bild 5-7 eine grafische Darstellung von Gl. (5-17) (obere Kurve für Werte $c < 2,8$ ppb v/v). Zum Vergleich ist die Unsicherheit dargestellt, die sich ergibt, wenn keine systematische Abweichung berücksichtigt wird (untere Kurve, Gl. (5-14)). Im Bereich um 1 ppb v/v ist die systematische Abweichung d am größten, was sich darin ausdrückt, daß die Abweichung beider Kurven in diesem Bereich am größten ist. In der Nähe von $c = 2,8$ ppb v/v ist die systematische Abweichung gering, so daß die Kurven sich stark annähern.

Auch in diesem Fall kann die Nachweisgrenze dadurch bestimmt werden, daß diejenige Konzentration c bestimmt wird, bei der die erweiterte Unsicherheit $U(c) = 2u(c)$ gerade so groß wird wie das Meßergebnis c selbst. Dies ist bei 0,46 ppb v/v der Fall. Die Nachweisgrenze beträgt also $c_{NWG} = 0,46$ ppb v/v.

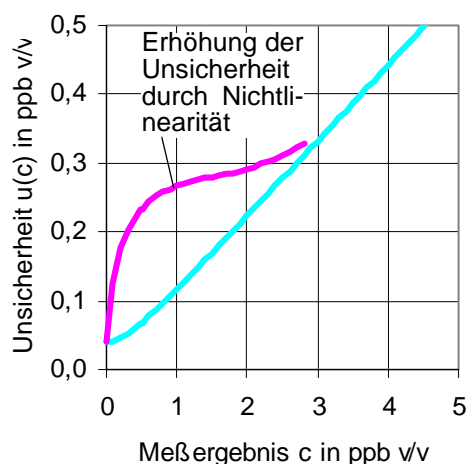


Bild 5-7: Grafische Darstellung der Abhängigkeit der Meßunsicherheit der NO_2 -Sonde, wenn die aufgrund der nichtlinearen Kennlinie für Meßwerte $< 2,8$ ppb v/v erforderliche Korrektur vereinfachend nicht angewandt wird und infolge dessen die Unsicherheit erhöht werden muß

5.5 Messung von SO₂

5.5.1 Allgemeines

Das Gerät zur Messung von SO₂ ist ein Eigenbau und basiert auf dem Leitfähigkeitsverfahren. Für die Abschätzung der Unsicherheit der SO₂-Messung sollen zwei unterschiedliche Verfahren verfolgt werden. Zum einen gibt es zum SO₂-Gerät umfangreiche Laborarbeiten, bei denen unter anderem das SO₂-Ballonmeßgerät parallel mit einem SO₂-Analysator betrieben wurde [109]. Zum anderen sollen Kalibrierdaten der Zweipunktkalibrierungen einer vergangenen Meßkampagne ausgewertet werden.

Abweichungen von Nullpunkt und Empfindlichkeit sind die wichtigsten Einflußgrößen für die Meßunsicherheit. Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Stoffen sind dagegen vernachlässigbar, zumindest solange keine Abgasfahnen durchfahren werden, bei denen die Querempfindlichkeit gegenüber CO₂ eine Rolle spielen könnte. Andererseits ist bei Abgasfahnen auch mit erhöhten SO₂-Konzentrationen zu rechnen, so daß der lineare Meßbereich des Verfahrens ohnehin überschritten würde. Der Einfluß von Änderungen des Umgebungsdrucks auf Nullpunkt und Empfindlichkeit ist bekannt und wird ausreichend genau korrigiert.

5.5.2 Auswertung von Laborexperimenten

Im Rahmen der Erprobung des Meßgeräts wurden 10 Experimente durchgeführt, bei denen das Ballongerät parallel zu einem SO₂-Analysator (Horiba APSAA 350 E) betrieben wurde. Ein Experiment dauerte etwa 2-3 Stunden, innerhalb derer beide Geräte ein im Labor hergestelltes SO₂-Prüfgas variabler Konzentration analysierten. Die eingestellten Konzentrationen betragen zwischen 0 und 300 ppb v/v. Die Daten dieser 10 Experimente sollen mit Hilfe der Methode nach DIN ISO 13752 ausgewertet werden. Die dafür erforderlichen Wertepaare aus Referenzverfahren (Horiba APSAA 350 E) und Testverfahren (Ballonsonde) sind in Bild 5-8 in ihrer Gesamtheit aus allen 10 Experimenten dargestellt. Die Verwendung des Horiba APSAA 350 E als Referenzverfahren ist dadurch gerechtfertigt, daß dieses Gerät im Verhältnis zur SO₂-Ballonmeßgerät ein relativ genaues Meßverfahren darstellt (zeitlich stabiler Nullpunkt und Empfindlichkeit, lineare Kennlinie über einen weiten Bereich).

Zur Auswertung nach DIN ISO 13752 kamen nur Wertepaare, bei denen der Meßwert des Referenzverfahrens weniger als 150 ppb v/v betrug. Meßwerte bei höheren Konzentrationen wurden nicht verwendet, da das Ballongerät oberhalb von 150 ppb v/v eine nichtlineare Kennlinie zeigte. Zudem wurden die Meßwerte des Testverfahrens rechnerisch nachjustiert, da das Gerät im Laufe der 10 Experimente eine merkliche Drift von Nullpunkt und Empfindlichkeit zeigte. Da bei realen Meßeinsätzen diese Drift ebenfalls korrigiert wird, ist diese Maßnahme gerechtfertigt. Entsprechend einem realen Einsatz wurde zur rechnerischen Nachjustierung für die Daten jeweils eines Experiments (von 2-3 Stunden Dauer) einheitlich eine Analysenfunktion verwendet. Diese Analysenfunktion wurde aus den Anzeigen des Geräts bei Nullgasaufgabe und bei Aufgabe eines Prüfgases mit etwa 150 ppb v/v bestimmt, die beide im Laufe eines Experiments mindestens einmal eingestellt wurden.

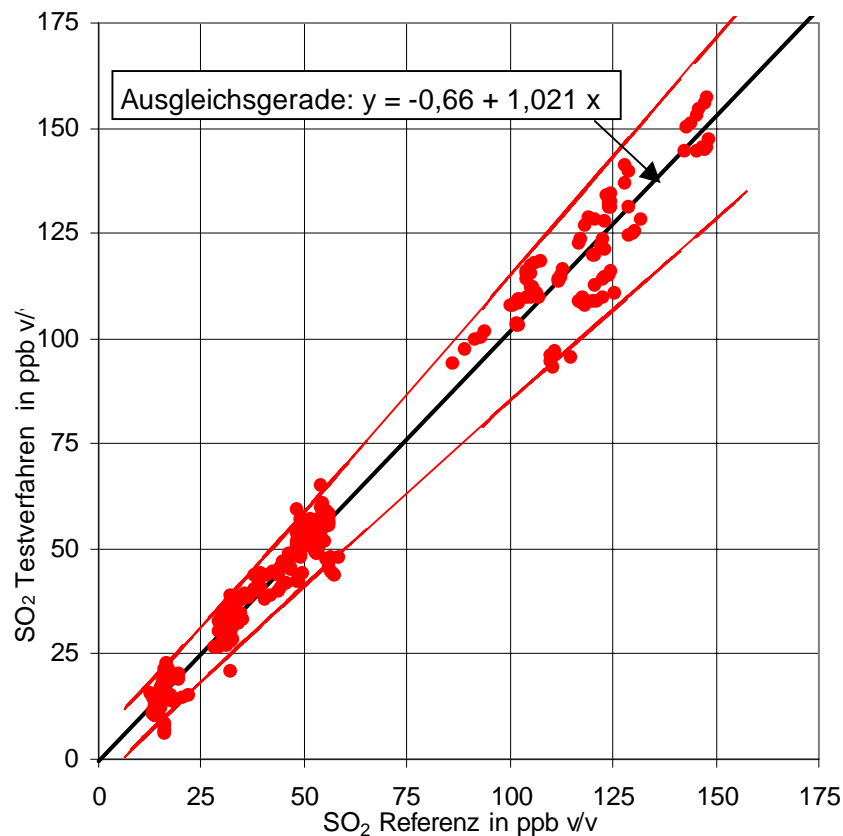


Bild 5-8: Darstellung der für die Bestimmung der Meßunsicherheit nach DIN ISO 13752 benutzten Wertepaare, zugehörige Ausgleichsfunktion und berechneter Unsicherheitsbereich (erweiterte Unsicherheit mit $k = 2$)

Die in Bild 5-8 dargestellte Ausgleichsgerade wurde mit Hilfe des iterativen Verfahrens nach DIN ISO 13752 aus der Gesamtheit der Wertepaare aus Testverfahren und Referenzverfahren bestimmt. Die durchgezogenen Linien bezeichnen den Bereich der erweiterten Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$. Da eine Korrektur der systematischen Abweichung nicht vorgesehen ist, sind die Linien für die Unsicherheit symmetrisch zur Ursprungsgeraden angeordnet und nicht symmetrisch zur Ausgleichsgeraden, wie dies der Fall wäre, wenn die systematische Abweichung korrigiert würde. Man erkennt, daß nur ein kleiner Teil aller Datenpunkte außerhalb des Unsicherheitsbereichs liegt, was aufgrund des gewählten Grades des Vertrauens von 95 % auch zu erwarten ist. In Zahlen ausgedrückt kann die in Bild 5-8 dargestellte Meßunsicherheit als Funktion der Meßgröße folgendermaßen beschrieben werden:

$$U = 2\sqrt{2,86^2 - 0,024^2 \cdot c + 0,07^2 \cdot c^2} \quad c \text{ in ppb v/v} \quad (5-18)$$

Aus Gl. (5-18) erkennt man, daß die Standardunsicherheit für kleine Meßwerte gegen 2,86 ppb v/v strebt, während für große Meßwerte mit mindestens 7% Standardunsicherheit gerechnet werden muß. Bei einem Meßwert von beispielsweise $c = 50$ ppb v/v beträgt die Standardunsicherheit 4,4 ppb v/v oder 9%. Die Nachweisgrenze entspricht der Konzentration, bei der die erweiterte Unsicherheit 100% beträgt. Mit $k = 2$ ist dies bei 6 ppb v/v der Fall. Die Nachweisgrenze beträgt also 6 ppb v/v.

5.5.3 Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen

Die zweite Methode zur Bestimmung der Meßunsicherheit des SO₂-Geräts basiert auf Daten der regelmäßigen Zweipunktkalibrierungen während einer Meßkampagne im März 1996. Die vorhergehenden Laborexperimente hatten schon gezeigt, daß die Empfindlichkeit und der Nullpunkt starken Schwankungen unterlegen sind. Diese Schwankungen sind die bedeutendsten Ursachen für die Meßunsicherheit. Deshalb erfolgen im praktischen Meßeinsatz häufige Zweipunktkalibrierungen. Eine Auswertung dieser Zweipunktkalibrierungen soll entsprechend der in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Methode erfolgen. So kann beispielhaft ermittelt werden, welche Unsicherheit typischerweise unter Feldbedingungen erreicht wird. Insgesamt wurde im Zeitraum 18 mal eine Zweipunktkalibrierung durchgeführt. Der durchschnittliche zeitliche Abstand zwischen zwei Kalibrierungen betrug ca. 3 Stunden. In Bild 5-9 sind die Werte für die Empfindlichkeit und den Nullpunkt dargestellt. Aus jeweils zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Kalibrierungen wurden aus den Mittelwerten von Nullpunkt und Empfindlichkeit mittlere Analysenfunktionen berechnet. Diese mittleren Analysenfunktionen wurden für die Messungen während des Zeitraums Δt zwischen den Kalibrierungen verwendet.

Zur Berechnung der Unsicherheit nach Kapitel 4.4.3 ist zunächst die Bestimmung der Unsicherheiten $u(e)$ und $u(y_0)$ nach Gl. (4-31) erforderlich. Die Standardabweichungen s_{y_0} und s_e wurden aus den Daten der 18 Zweipunktkalibrierungen über Gl. (4-28) ermittelt. Die Anzahl der Einzelwerte zur Bestimmung der für den Zeitraum Δt gültigen mittleren Analysenfunktion beträgt $n = 2$. Man erhält aus den in Bild 5-9 dargestellten Daten nach Gl. (4-28) folgende Standardunsicherheiten:

$$u(e) = 0,093 \text{ mV/ppb v/v}$$

$$u(y_0) = 20 \text{ mV}$$

$$e = 1 \text{ mV/ppb v/v}$$

Diese drei Größen in Gl. (4-32) eingesetzt ergeben

$$u(c) = \sqrt{20^2 + 0,093 \cdot c^2} \quad c \text{ in ppb v/v} \quad (5-19)$$

Bei einem Meßwert von beispielsweise $c = 100$ ppb v/v beträgt die Standardunsicherheit 22 ppb v/v oder 22%. Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt durch Anwendung von Gl. (4-24) unter Verwendung der Parameter aus Gl. (5-2) ($a_0 = 20$, $a_2 = 0,093$) und $k=2$: $c_{NWG} = 41$ ppb v/v.

Eine weitere potentielle Quelle für Meßunsicherheiten ist der Kalibrierstandard, mit dem die Gerätekalibrierung vorgenommen wird. In der Regel werden Prüfgase aus Druckflaschen eingesetzt, deren Zertifikatswert mit einer erweiterten Unsicherheit von 5% versehen ist. Damit ist diese Unsicherheit angesichts der großen gerätebedingten Streuungen vernachlässigbar. Bei SO₂-Prüfgasen in Druckflaschen sollte allerdings darauf geachtet werden, daß diese korrekt gelagert werden, also zum Beispiel keinen hohen oder tiefen Temperaturen ausgesetzt werden und daß die Verfallsdaten auf den Zertifikaten beachtet werden, da bekannt ist, daß SO₂-Prüfgase instabil sind.

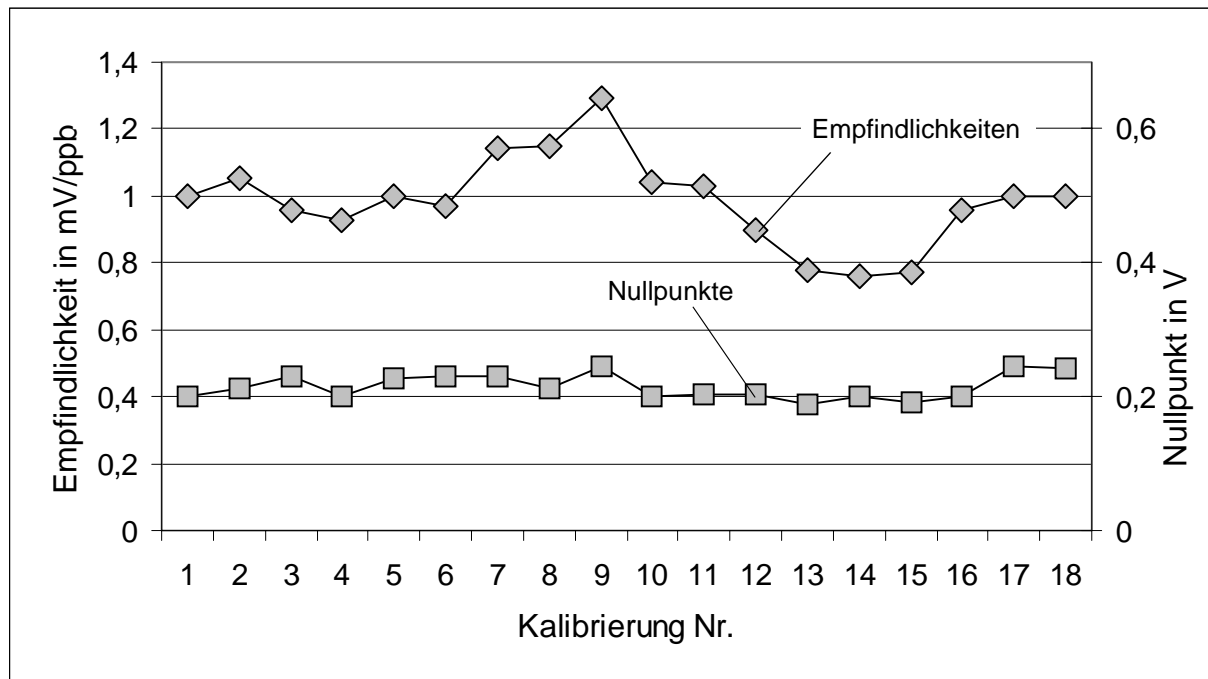


Bild 5-9: Darstellung der Nullpunkte und Empfindlichkeiten des SO₂-Ballonmeßgeräts, die bei 18 aufeinanderfolgenden Zweipunktkalibrierungen während einer Meßkampa-

5.5.4 Vergleich der Ergebnisse

Man erkennt an den Ergebnissen der beiden unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Unsicherheit, daß im praktischen Meßbetrieb höhere Unsicherheiten auftreten als bei Experimenten im Labor. Diese höheren Unsicherheiten bei der Methode basierend auf Daten aus Feldmessungen sind durch die größere Nullpunktstreuung beim Feldeinsatz bewirkt, denn für große Meßwerte strebt die Standardunsicherheit gegen 9,3% (Gl. (5-19)) und ist damit nicht wesentlich anders als die durch Laborversuche bestimmte Unsicherheit (Gl. (5-18)). Für kleine Meßwerte ergibt sich dagegen bei der Methode basierend auf Daten aus Feldmessungen eine Standardunsicherheit von 20 ppb v/v, was deutlich mehr ist als bei der Methode basierend auf Laborversuchen. Diese Ergebnisse belegen, ähnlich wie bei der Messung von NO₂/NO_x, daß die Angabe von Meßunsicherheiten auf Daten basieren sollte, die aus praktischen Meßeinsätzen stammen.

5.6 Messung von CO₂

5.6.1 Allgemeines

Das Meßprinzip des zur Messung von CO₂ eingesetzten Geräts basiert auf der Lichtabsorption von Kohlendioxid im Wellenlängenbereich von 4,1 - 4,3 µm. Über Untersuchungen zum Gerät und über Einsätze desselben wird in [110] berichtet. Die Streuung der Empfindlichkeit des Meßgeräts und die Unsicherheit des Kalibrierstandards (Prüfgas) sind die Haupteinflüsse für die Unsicherheit der CO₂-Messung. Die Bestimmung der Unsicherheit der Messung mit der CO₂-Sonde soll unter Verwendung von Daten aus regelmäßig durchgeführten Zweipunktkalibrierungen im Rahmen von Meßkampagnen erfolgen. In einem ersten Schritt wird die Unsicherheit der CO₂-Messung ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards berechnet. Diese Unsicherheit ist mit der Präzision der Messung gleichzusetzen. In einem zweiten Schritt wird die Unsicherheit des Kalibrierstandards hinzugenommen.

Die Kennlinie des Geräts ist für Konzentrationen von < 300ppm nicht vollkommen linear, was zur Folge hat, daß eine Angabe der Unsicherheit, die auf Zweipunktkalibrierungen basiert, nur in der Nähe der Konzentration des Prüfgases Gültigkeit hat. Dies ist jedoch im allgemeinen ausreichend, da Messungen in der Regel im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration von CO₂ (ca. 350 ppm) erfolgen und die eingesetzten Prüfgase ebenfalls diese oder eine geringfügig höhere Konzentration besaßen.

5.6.2 Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen

Die Kalibrierdaten zur Bestimmung der Unsicherheit wurden während zweier Meßkampagnen vom 17.9. bis 3.10.1996 und vom 20.1. bis 6.2.1997 ermittelt. Während der Meßkampagnen erfolgten unter Feldbedingungen Prüfgasaufgaben etwa alle 12 Stunden, allerdings nur dann, wenn die Wetterbedingungen Messungen tatsächlich zuließen. Bild 5-10 zeigt die Anzeigen des Geräts bei Aufgabe eines Prüfgases mit 350ppm CO₂. Im Gegensatz zu den anderen Meßgeräten konnte keine eindeutige Drift des Signals festgestellt werden. Deshalb wurde eine mittlere Kalibrierfunktion jeweils für eine gesamte Kampagne gebildet. In Bild 5-10 ist dies durch Angabe der für die jeweilige Kampagne gemittelten Anzeige des Geräts angedeutet. Die Standardabweichung der Anzeigen des Geräts bei Prüfgasaufgabe stellt eine Schätzung der Standardunsicherheit der Messung in der Nähe von 350 ppm dar. Ob die Streuung hauptsächlich durch Abweichungen der Empfindlichkeit oder hauptsächlich durch Nullpunktschwankungen hervorgerufen wird, ist unerheblich.

Aus den in Bild 5-10 dargestellten Daten kann die Standardabweichung der Anzeigen bei Prüfgasaufgabe unter Verwendung von Gl. (4-19) berechnet werden. Die Standardabweichung der Anzeigen bei Prüfgasaufgabe während der ersten Kampagne betrug $s_1=0,54$ ppm v/v, während der zweiten betrug sie $s_2= 0,93$ ppm. Während der $m=2$ Kampagnen wurden, $n_1 = n_2 = 9$ Prüfgasaufgaben durchgeführt. Man erhält gemäß Gl. (4-19) als Ergebnis $s_{CO_2} = u(c=350\text{ppm}) = 0,8\text{ppm}$.

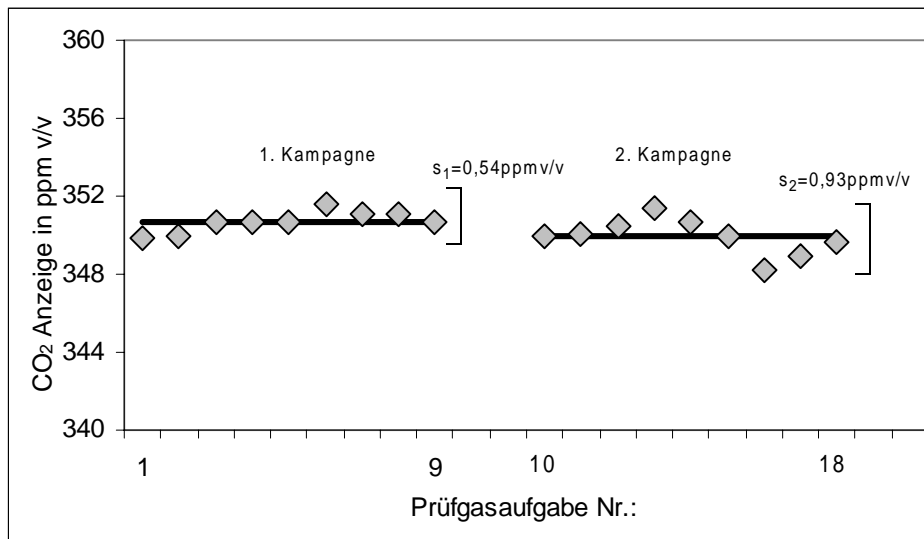


Bild 5-10: Anzeigen des CO₂-Geräts bei Aufgabe von Prüfgas mit einer Konzentration von 350ppm während zweier Meßkampagnen

Diese Standardunsicherheit von 0,8 ppm bei einem Meßwert um 350ppm entspricht relativ genau derjenigen, die im Rahmen von Laboruntersuchungen ermittelt wurde [110]. Innerhalb von fünf Tagen erfolgten dabei 30 Prüfgasaufgaben auf das Gerät. Die Standardabweichung der Anzeigen und damit die Standardunsicherheit der Messung betrug $s_{CO_2} = u(c=350\text{ppm}) = 0,7\text{ppm}$. Beide Unsicherheiten unterscheiden sich nicht signifikant, was zeigt, daß die Genauigkeit der CO₂-Messung offenbar durch die Feldbedingungen nicht negativ beeinflußt wird.

Eine weitere Quelle für Meßunsicherheiten ist durch den verwendeten Kalibrierstandard gegeben. Normalerweise werden Prüfgase aus Druckflaschen als Kalibrierstandard bereitgestellt. Die zertifizierten Konzentrationen werden mit einer Standardunsicherheit von 1% angegeben, was bei einer Konzentration von 350ppm 3,5ppm entspricht. Durch vektorielle Addition von $u(c_1)=3,5\text{ppm}$ und $s_{CO_2} = 0,8\text{ppm}$ würde man $u=3,6\text{ppm}$ erhalten. Damit ist beim CO₂-Meßgerät die Meßunsicherheit aufgrund der hohen Stabilität der Empfindlichkeit stark von der Unsicherheit des verwendeten Kalibrierstandards abhängig.

5.6.3 Zusammenfassung

In Tab. 5-4 werden die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammengefaßt. Es muß betont werden, daß die zuletzt bestimmte Unsicherheit von $u = 3,6\text{ppm}$ für viele Anwendungen nicht relevant ist, da bei praktischen Anwendungen der Messung von CO₂ meist die Messung von Konzentrationsänderungen gefragt ist, während die absoluten Werte weniger interessant sind. Da die Unsicherheit des Kalibrierstandards zu Abweichungen führt, von denen alle Meßwerte in gleicher Weise betroffen sind, kann für die Bestimmung der Unsicherheit einer Differenzmessung $u = 0,8\text{ppm}$ für einen Einzelmeßwert eingesetzt werden. Die erweiterte Unsicherheit der Differenzmessung ($k = 2$) entspricht dann der nach Gl. (4-42) berechneten Wiederholgrenze und beträgt $U = r = 2,4\text{ppm v/v}$. Anders ausgedrückt, muß eine gemessene Differenz mindestens

2,4ppm v/v betragen, damit diese Differenz nicht alleine durch die Unsicherheit des Meßverfahrens erklärbar ist.

Tab.5-4: Zusammenstellung der Ergebnisse der Bestimmung der Unsicherheit (Standardunsicherheit) und der Wiederholstandardabweichung beim Messen von CO₂ am Fesselballon/Luftschiff

	Standardunsicherheit
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen im Labor ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards (entspricht Wiederholstandardabweichung)	$u = 0,7 \text{ ppm v/v}$ (gültig für $c = 350 \text{ ppm v/v}$)
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards (entspricht Wiederholstandardabweichung)	$u = 0,8 \text{ ppm v/v}$ (gültig für $c = 350 \text{ ppm v/v}$)
Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen unter Feldbedingungen mit Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards	$u = 3,6 \text{ ppm v/v}$ (gültig für $c = 350 \text{ ppm v/v}$)

5.7 Messung von Kohlenwasserstoffen (VOC)

5.7.1 Allgemeines

Die Messung von Kohlenwasserstoffen am Fesselballon bzw. Luftschiff erfolgt mit Hilfe eines diskontinuierlichen Probensammelverfahrens, bei dem eine Luftprobe bekannten Volumens über mit Aktivkohle gefüllte Glasröhrchen gesaugt wird. Die an der Aktivkohle adsorbierten Kohlenwasserstoffe werden im Labor mit Hilfe von CS_2 als Lösemittel wieder desorbiert. Die nun im flüssigen Zustand vorliegenden Proben werden anschließend gaschromatografisch analysiert.

Bei den Kohlenwasserstoffmessungen treten andere Einflüsse als wesentliche, die Unsicherheit bestimmende Faktoren in den Vordergrund als dies bei den kontinuierlichen Meßverfahren der Fall ist. Probleme werden weniger durch Driften von Nullpunkt und Empfindlichkeit verursacht als durch die zahlreichen Einzelschritte von der Probenahme über die Probenaufbereitung bis hin zur gaschromatografischen Analyse.

Bei Betrachtung von Gl.(A-21) wird deutlich, von welchen Eingangsgrößen die Messung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen bestimmt ist. Bei der Bestimmung der Unsicherheiten der Massen- und Volumendosierungen (Eingangsgrößen X_1 , X_2 , X_5 , und X_7) könnten zwar die Genauigkeitsangaben der Hersteller der Dosiergeräte herangezogen werden, jedoch können dadurch nicht alle Unsicherheiten bei der Dosierung erfaßt werden. Beispielsweise sind Verdunstungsverluste des Desorptionsmittels bei der Handhabung der Proben schwer zu quantifizieren.

Noch schwieriger gestaltet sich die Bestimmung von Wiederfindungsraten, da diese von zahlreichen Faktoren, wie z. B. der Konzentration der untersuchten Substanz, der Umgebungstemperatur oder der Luftfeuchte bei der Probensammlung abhängen. Bei den Analysen wird zwar in der Regel der Wert 1 für die Wiederfindungsrate eingesetzt, gezielte Untersuchungen zeigten jedoch teilweise deutliche Abweichungen von 1 [111][112][113].

Ebenfalls mit Unsicherheiten behaftet ist die Bestimmung der Peakflächen (Eingangsgrößen X_3 und X_4), vor allem, wenn kleine Signale zur Auswertung kommen sollen. Zum einen spielt das Untergrundrauschen des FID-Signals bei kleinen Signalen stärkere Rolle als bei großen Signalen. Der größere Teil der Unsicherheit wird jedoch durch den Vorgang der Festlegung der Integrationsgrenzen und der Basislinie bestimmt. Dabei ist zu beobachten, daß erhebliche Unterschiede bestehen, ob ein Chromatogramm eines künstlichen Stoffgemischs oder ein Chromatogramm einer realen Luftprobe zur Auswertung kommt. Bei realen Proben sind die Signale der zur Auswertung kommenden Substanzen oft durch zusätzliche, nicht identifizierte Substanzen überlagert oder berührt. Entsprechend schwierig gestaltet sich das Setzen der Basislinie und der Integrationsgrenzen.

Die Bestimmung der Unsicherheit durch detaillierte Untersuchung aller Arbeitsschritte wäre sicherlich das, was die Autoren Horwitz und Albert [93] mit "a never ending search leading at best to new PhDs..." bezeichnen. Die Autoren weisen in ihrem Artikel auf die zahlreichen Schwierigkeiten hin, die in der chemischen Analytik bestehen, wenn Meßunsicherheiten durch

Untersuchung der Teilschritte eines Analysenverfahrens bestimmt werden sollen. Wie durch die obigen Ausführungen gezeigt, trifft dies auch im Fall der Kohlenwasserstoffmessungen zu.

Deshalb soll hier den Empfehlungen dieser Autoren folgend der sogenannte "top down approach" verfolgt werden, bei dem versucht wird, die Meßunsicherheit aufgrund von Wiederholmessungen und von Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren zu bestimmen. Mit entscheidend dabei ist, daß es sich stets um Messungen an realen Proben handelt, da insbesondere die Wiederfindungsraten und die Peakflächenbestimmung bei künstlichen Stoffgemischen deutlich anders ausfallen können als bei realen Proben. Die Vorgehensweise kann in drei Schritte unterteilt werden, die in den folgenden Unterkapiteln 5.7.2 bis 5.7.4 behandelt werden:

- Bestimmung der Wiederholpräzision des Verfahrens in Form einer Varianzfunktion. Die Varianzfunktion beschreibt die Wiederholstandardabweichung des Verfahrens in Abhängigkeit der Meßgröße. Die Wiederholpräzision wird durch Messungen in realen Proben (Außenluft) bestimmt.
- Bestimmung der Richtigkeit durch Feststellung systematischer Abweichungen. Dazu sind Vergleichsmessungen in Außenluft mit einem Referenzverfahren erforderlich.
- Bestimmung der Standardunsicherheit des Verfahrens durch Anwendung von Gl.(4-50). Hier wird zusätzlich eine Angabe über die Unsicherheit der systematischen Abweichung erforderlich. Dazu müssen verschiedene Kohlenwasserstoff-Einzelsubstanzen als Gruppe gemeinsam betrachtet werden, so daß die Angabe der Unsicherheit nur für eine Gruppe von Substanzen angegeben werden kann und nicht für Einzelsubstanzen.

5.7.2 Bestimmung der Präzision

Ein gültiges Maß für die Wiederholpräzision eines Meßverfahrens ist die Standardabweichung der Meßergebnisse, wenn diese unter Wiederholbedingungen gewonnen wurden. Die Herstellung von Wiederholbedingungen ist bei Messungen an realen Proben nicht möglich, jedoch können im speziellen Fall des hier behandelten Meßverfahrens für Kohlenwasserstoffe Wiederholbedingungen näherungsweise herbeigeführt werden. Dies geschieht durch Mehrfachbestimmungen, das heißt mehrfache Messungen in Außenluft, die gleichzeitig am gleichen Ort durchgeführt werden.

Die Probenahme mit Aktivkohleröhrchen bietet problemlos die Möglichkeit dazu, indem mehrere Proben gleichzeitig am gleichen Ort gezogen werden. Nahezu die gesamte Analysenprozedur unterliegt dann Wiederholbedingungen, denn die anschließenden Teilschritte der Messung werden von der selben Person im selben Labor mit den selben Kalibrierstandards an der selben Apparatur etc. durchgeführt. Die einzige Abweichung von Wiederholbedingungen besteht darin, daß für die parallele Probenahme nicht immer die selbe Pumpe, sondern mehrere Probensammelpumpen eingesetzt werden müssen. Dieser zusätzliche, durch die Wahl der Probensammelpumpe bedingte Einfluß fällt jedoch gering aus, denn die Durchflußkalibrierung erfolgt für alle Probensammelpumpen mit dem selben Standard.

Zur Bestimmung der Wiederholstandardabweichung wurden also mehrfach parallele Probenahmen durchgeführt, deren Ziel es war, eine genügende Anzahl von Mehrfachbestimmungen bei unterschiedlichen Konzentrationen und bei unterschiedlichen Bedingungen zu erhalten.

Durch die Variation der Konzentrationen sollte es möglich werden, die Abhängigkeit der Wiederholpräzision von der Meßgröße festzustellen (Varianzfunktion). Durch die Variation des Meßortes und Zeitraums sollten gleichzeitig möglichst verschiedenartige Umgebungsbedingungen erfaßt werden. Dadurch wird erreicht, daß die aufgrund dieser Daten bestimmte Wiederholpräzision für ein realistisches Spektrum möglicher Umgebungsbedingungen gilt und somit die Übertragung der Erkenntnisse auf Messungen unter ähnlichen Umständen erlaubt ist. Dies gilt speziell für die erwähnten Schwierigkeiten mit Wiederfindungsraten und der Flächenbestimmung auf Chromatogrammen, deren Einfluß so unter praxisnahen Bedingungen erfaßt werden kann.

Tab. 5-5 bietet eine Übersicht über die durchgeführten Parallelmessungen. Es handelt sich ausnahmslos um Messungen in Außenluft, wobei einige Außenluftproben in Druckflaschen zur Verfügung standen. Die Analyse der Inhalte dieser Druckflaschen war Teil der Qualitätssicherungsmaßnahmen, die im Rahmen des TFS-Programms erfolgten.

Tab.5-5: Zusammenstellung von Mehrfachbestimmungen zur Bestimmung der Wiederholpräzision des Meßverfahrens für Kohlenwasserstoffe mit Aktivkohleröhrchen

Ort	Zeitraum	Charakterisierung des Meßorts
IVD, Stuttgart-Vaihingen	Mai 1998	Mehrfachbestimmung von Preßluft (Stadtluft von Augsburg)
Flugplatz Schönhagen	Juli 1998	Stadtrandlage, geringe Emissionen in der näheren Umgebung
Stätzling bei Augsburg	Okt.1998	Stadtrandlage, jedoch zahlreiche Quellen in der näheren Umgebung
Stuttgart, Meßstation Hauptstätterstraße	Juli 1999	Stadtzentrum, Straßenschlucht mit hohem Verkehrsaufkommen
Waldmeßstation Waldenbuch	Juli 1999	Randlage eines Ballungsraums, jedoch keine anthropogenen Emissionen in der Nähe
IVD, Stuttgart-Vaihingen	Juli 1999	Stadtrandlage, verschiedene Kfz-Quellen in der Umgebung

Trotz der umfangreichen Parallelmessungen an verschiedenen Standorten sind für einige Substanzen zu wenige Daten in einem zu kleinen Konzentrationsbereich vorhanden, um daraus eine Varianzfunktion ableiten zu können. Um die Datengrundlage für die Bestimmung der Varianzfunktionen weiter zu vergrößern, wurden daher die Einzelsubstanzen gruppenweise zusammengefaßt. Die daraus bestimmte Varianzfunktion gilt somit für alle zur Gruppe gehörenden Substanzen. Diese Maßnahme setzt also die Annahme voraus, daß sich die Substanzen innerhalb einer Gruppe ähnlich verhalten. Um dieser erforderlichen Annahme Rechnung zu tragen, wurde die Einteilung aufgrund zusätzlicher Informationen, die zu den Substanzen vorlagen, durchgeführt, wie:

- vorhandene Blindwerte
- die Peakform im Chromatogramm (flache Form ist ungünstig)
- Überlagerungen mit anderen Substanzen
- Wiederfindungsraten
- Grundrauschen des Signals im Bereich des individuellen Peaks im Chromatogramm

Zusätzlich zu diesen Informationen über die Einzelsubstanzen wurden die aus den Mehrfachbestimmungen gefundenen Standardabweichungen betrachtet. In den Fällen, in denen eine Zuordnung aufgrund der Vorkenntnisse nicht eindeutig möglich war, wurden die Standardabweichungen aus Mehrfachbestimmungen als Kriterium herangezogen. Die Gruppeneinteilung wurde wie in Tab. 5-6 gezeigt vorgenommen.

Die Aufzählung in Tab. 5-6 umfaßt einige Substanzen mehr als in Anhang A 5 als erfolgreich gemessene Substanzen genannt sind. Es handelt sich um die Substanzen n-Pentan, n-Nonan, 3-Methylpentan und um die Paarung 1,2,4 Trimethylbenzol + n-Dekan. Die Gründe dafür liegen zum einen darin, daß bei den Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Richtigkeit diese Substanzen nicht gemessen wurden oder weil erhebliche, nicht tolerierbare Abweichungen zu den Ergebnissen des Referenzverfahrens auftraten. Aufgrund letzterer Indikation können für die Substanzen n-Pentan und 3-Methylpentan keine Unsicherheiten angegeben werden und die Stoffe gelten somit nach dem aktuellen Stand des Wissens als nicht zuverlässig meßbar. Gleichwohl waren die Meßergebnisse unter Wiederholbedingungen nicht auffällig und wurden deshalb zur Bestimmung der Präzision verwendet.

Tab.5-6: Gruppeneinteilung der analysierten Kohlenwasserstoffe

Gruppe 1 (geringe Streuung)	Gruppe 2 (größere Streuung)
Toluol	n-Pentan
Heptan	Cyclohexan
3-Methylhexan	2-Methylpentan
2,2,4-Trimethylpentan	3-Methylpentan
2,3,4-Trimethylpentan	Hexan
3-Methylheptan	Benzol
α -Pinen	Ethylbenzol
	o-Xylol
	p,m-Xylol
	Methylcyclopentan+2,4-Dimethylpentan
	n-Oktan
	1,2,4-Trimethylbenzol + n-Dekan
	2-Ethyltoluol
	n-Nonan

Alle Daten aus den in Tab. 5-5 genannten Mehrfachbestimmungen wurden jeweils für Gruppe 1 und Gruppe 2 zusammengeführt. Bild 5-11 dient der Veranschaulichung des für die beiden Gruppen gemessenen Datenmaterials. Über dem Mittelwert einer Mehrfachbestimmung (x-Achse) sind die jeweils (bis zu 7) Einzelergebnisse aufgetragen. Eine solche Gruppe von bis zu 7 übereinander liegenden Datenpunkten repräsentiert die Ergebnisse der bis zu 7 Parallelmessungen für eine Substanz (der Gruppe 1 bzw. 2). Die schwarzen Linien bezeichnen den Streubereich ("1s), der für die dargestellten Daten bestimmt wurde.

Der in Bild 5-11 dargestellte Streubereich basiert auf einer Varianzfunktion, die mit Hilfe der in DIN ISO 13752 beschriebenen Methode bestimmt wurde. Die dazu erforderlichen Datensätze bestehen aus Wertepaaren. In diesem speziellen Fall bestand jedes Wertepaar jeweils aus einem einzelnen Meßwert der Mehrfachbestimmung (y-Werte) und dem zu diesem einzelnen Meßwert gehörenden arithmetischen Mittel aller Meßwerte der Mehrfachbestimmung (x-Wert). Es wird also der Mittelwert der Mehrfachbestimmung als Meßwert des Referenzverfahrens eingesetzt. Auf diese Weise liefert die iterative Berechnung nach DIN ISO 13752 erwartungsgemäß eine Korrekturfunktion mit den Parametern $b_0 = 0$ und $b_1 = 1$, d.h. die anzubringenden Korrekturen Δy sind sämtlich null. Die vorhandenen Restabweichungen werden als Verfahrensstreuung interpretiert und sind somit das Maß für die Wiederholpräzision. Die Varianzfunktionen lauten:

$$\text{Gruppe 1:} \quad s_r^2 = 4^2 + 0,04^2 \times c^2 \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-20)$$

$$\text{Gruppe 2:} \quad s_r^2 = 5^2 + 0,08^2 \times c^2 \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-21)$$

Aus den angegebenen Varianzfunktionen läßt sich ablesen, daß die Wiederholstandardabweichung für große Meßwerte ($c > 200$ ppt v/v) bei Substanzen der Gruppe 1 ca. 4% beträgt und für Substanzen der Gruppe 2 ca. 8%. Für kleine Meßwerte muß mit einer Standardabweichung der Meßergebnisse von 4 bzw. 5 ppt v/v gerechnet werden.

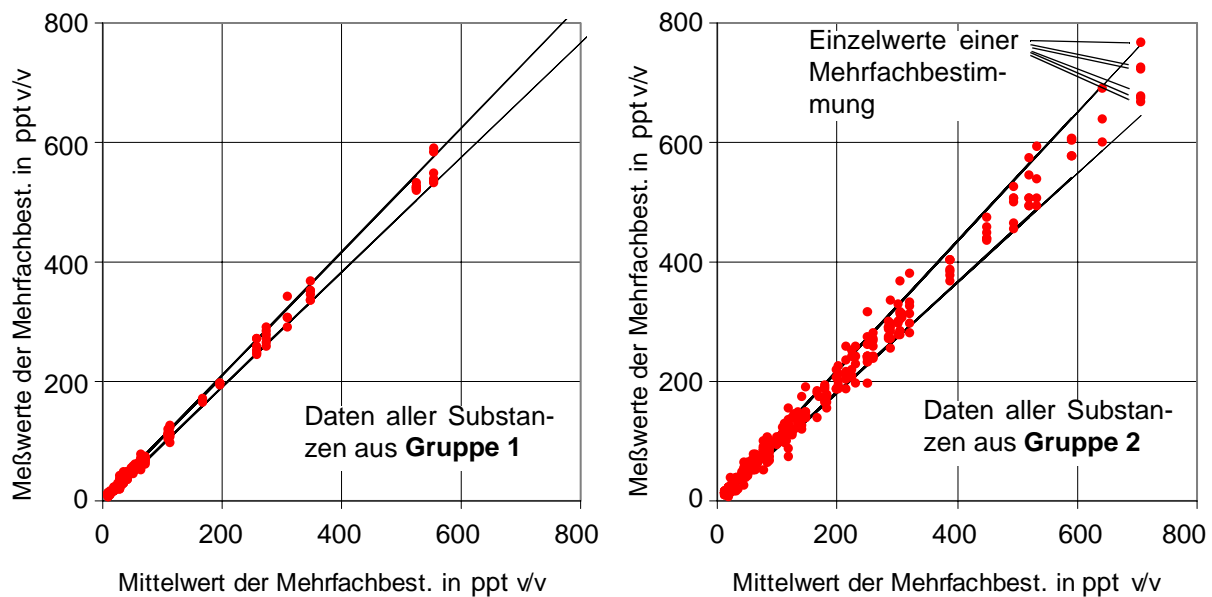


Bild 5-11: Darstellung des für die Bestimmung der Varianzfunktion verwendeten Datenmaterials gemäß der in Tab. 5-5 genannten Mehrfachbestimmungen und der in Tab. 5-6 genannten Gruppeneinteilung

5.7.3 Bestimmung der Richtigkeit

Für die Bestimmung der Richtigkeit eines Meßverfahrens (hier genannt Testverfahren) ist Voraussetzung, daß zu den Meßergebnissen des Testverfahrens gehörende Referenzwerte zur Verfügung stehen. Im hier behandelten Fall, daß die Bestimmung der Richtigkeit auf Außenluftmessungen basieren soll, kann dies nur über Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren geschehen.

Die im folgenden vorgestellten Vergleichsdaten stammen von Außenluftvergleichen die als Maßnahmen zur Qualitätssicherung im Rahmen des TFS-Programms in den Jahren 1998 durchgeführt wurden. Die Referenzwerte stammen von einem Meßsystem, das vom Forschungszentrum Jülich, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2 (ICG2) aufgebaut und betrieben wurde. Dieses Meßsystem wurde für alle Teilnehmer des TFS-Programms, die Kohlenwasserstoffmessungen durchführten, als verbindliches Referenzverfahren festgelegt. Das System basiert auf einem kommerziellen Gaschromatographen HP 5890 II, ausgestattet mit einem FID als Detektor. Das System arbeitet mit einer kryogenen Anreicherung der Probe. In der vom ICG2 entwickelten Konfiguration können damit C2 – C9 Kohlenwasserstoffe gemessen werden. Eine eingehende Beschreibung des Meßsystems erfolgt in [114]. Mit dem System werden die meisten Substanzen mit einer Standardunsicherheit von ca. 10% gemessen. Die Nachweisgrenzen betragen für die meisten Substanzen 5ppt v/v oder weniger.

Die Vergleichsmessungen zwischen dem Testverfahren (also dem hier beschriebenen Verfahren mit Aktivkohleröhrchen) und dem Referenzverfahren fanden während vier Kampagnen statt:

- Vergleichsmessungen im Vorfeld des Experiments BERLIOZ; Ort: Flugplatz Schönefeld bei Berlin, Juli 1998
- Ergänzende Meßvergleiche während der BERLIOZ-Meßkampagne; Ort: Papstthum, ca. 50 km NW von Berlin, Juli/August 1998
- Vergleichsmessungen im Vorfeld der EVA-Meßkampagne; Ort: Stätzing bei Augsburg, Zeitraum: 30.9. bis 1.10. 1998
- Vergleichsmessungen im Nachgang zur EVA-Meßkampagne; Ort: Stätzing bei Augsburg, Zeitraum: 2.11 bis 3.11. 1998

Die Bedingungen bei den Vergleichsmessungen waren durch unterschiedliche meteorologische und lufthygienische Situationen gekennzeichnet. Bei den folgenden Auswertungen wird nicht unterschieden, von welcher Vergleichsmessung die Meßdaten stammen. Dadurch wird ähnlich wie bei der Bestimmung der Wiederholpräzision erreicht, daß die aufgrund dieser Daten bestimmte Meßunsicherheit für ein realistisches Spektrum möglicher Umgebungsbedingungen gilt und somit der Einfluß variabler Wiederfindungsraten und der problematischen Flächenbestimmung auf Chromatogrammen unter praxisnahen Bedingungen erfaßt werden kann.

Im Gegensatz zu Vergleichsmessungen zwischen kontinuierlichen Meßverfahren besteht bei Kohlenwasserstoffmessungen eine zusätzliche Schwierigkeit in den für jedes Meßsystem individuellen Anreicherungsintervallen. Im Fall der Aktivkohleröhrchen wurden bei Vergleichsmessungen Probenahmedauern von 180min gewählt. Im Fall des Referenzverfahrens beträgt die Anreicherungsdauer ca. 10min. Zudem dauert ein kompletter Meßzyklus ca. 70min, so daß

zwischen den Anreicherungsintervallen über längere Zeitabschnitte keine Meßwerte entstehen. Während also bei kontinuierlichen Meßverfahren die Zuordnung von Meßwertepaaren bestehend aus Referenzwert und Meßwert des Testverfahrens einfach ist, kann dies im Fall der Kohlenwasserstoffmessungen nur über einen zusätzlichen Rechenschritt erfolgen. Bild 5-12 dient der Veranschaulichung der Vorgehensweise. Dort sind in einem fiktiven Beispiel Zeitverläufe von Kohlenwasserstoffkonzentrationen dargestellt, wie sie mit dem Testverfahren (Aktivkohleröhrchen) und mit dem Referenzverfahren gemessen werden können. Der Zeitverlauf der Messungen des Testverfahrens hat entsprechend der Probenahmedauer eine zeitliche Auflösung von 180min, da jeder Meßwert einen zeitlichen Mittelwert über die Probenahmedauer darstellt. Die relativ kurzen Probenahmezeiten des Referenzverfahrens sind ebenfalls in Bild 5-12 dargestellt. Der tatsächliche Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration zwischen den Probenahmeintervallen des Referenzverfahrens ist unbekannt. Die geradlinige Verbindung der Meßwerte des Referenzverfahrens in Bild 5-12 stellt eine Schätzung des tatsächlichen Verlaufs dar.

Zur Berechnung eines Referenzwertes, den man einem Meßwert des Testverfahrens zuordnet, wird der Linienzug der Verbindungslinien der einzelnen Meßwerte des Referenzverfahrens verwendet, indem ein Mittelwert für das Zeitintervall des Testverfahrens berechnet wird. Dies soll durch die gestrichelten Linien für den Zeitraum 8:00h bis 11:00h verdeutlicht werden. Die horizontale gestrichelte Linie markiert den Mittelwert und damit den Referenzwert. Dieser Referenzwert stellt also einen gewichteten Mittelwert aus (in diesem Beispiel) vier Meßwerten des Referenzverfahrens dar. Die Wichtung richtet sich nach dem Anfangs- und Endzeitpunkt des Probenahmeintervalls des Testverfahrens.

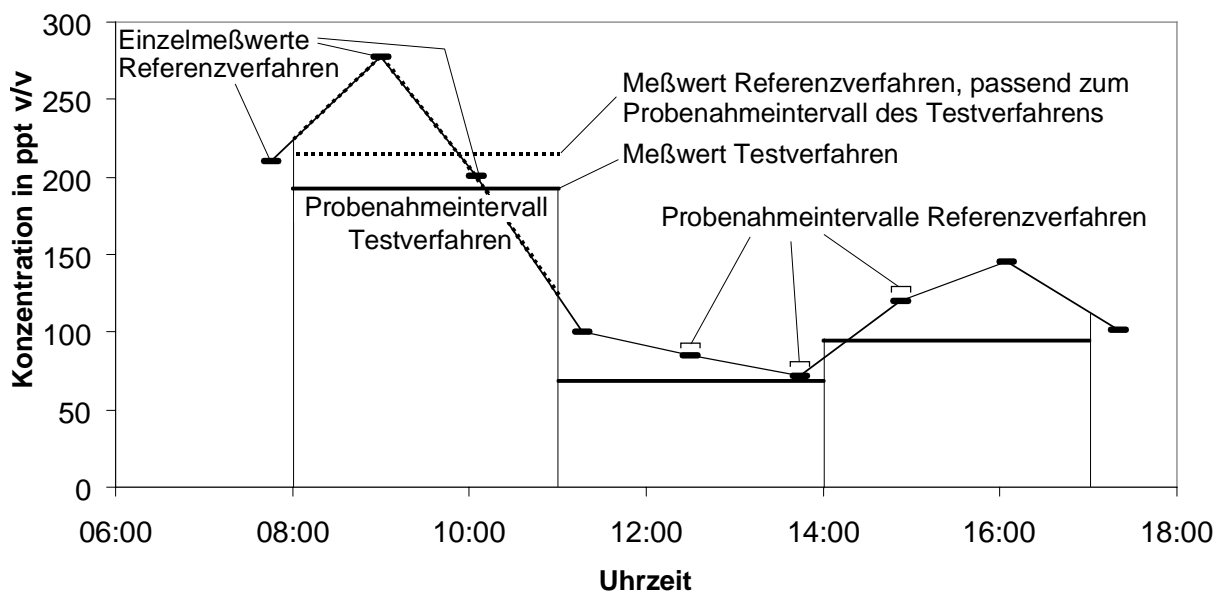


Bild 5-12: Veranschaulichung der Bestimmung von Referenzdaten, die zum Probenahmeintervall des Testverfahrens passen. Die Bestimmung erfolgt durch gewichtete Mittelung der Einzelmeßwerte des Referenzsystems

Für die in Anhang A 5 genannten Substanzen liegen jeweils bis zu 30 Wertepaare (bestehend aus Referenzwert und Meßwert des Testverfahrens) vor, die alle nach der in Bild 5-12 illustrierten Methode aus den genannten Vergleichsmessungen ermittelt wurden. In Bild 5-13 erfolgt

eine Darstellung der Wertepaare beispielhaft für die Substanzen Benzol und 2,2,4-Trimethylpentan als x-y Grafik. Jeder Datenpunkt repräsentiert ein Wertepaar aus Meßwert des Referenzverfahrens und Meßwert des Testverfahrens. Man erkennt allein aus einer qualitativen Betrachtung der Grafik eine relativ große Streuung der einzelnen Meßpunkte, die sich in Anbetracht der im vorigen Kapitel 5.7.2 festgestellten Wiederholpräzision des Testverfahrens nicht allein durch zufällige Abweichungen des Testverfahrens erklären läßt. Vielmehr werden die zufälligen Abweichungen der Einzelwerte des Testverfahrens durch weitere zufällige Abweichungen überlagert, die nicht dem Testverfahren zuzuschreiben sind. Diese weiteren Abweichungen haben ihre Ursache in den unterschiedlichen Integrationszeiträumen von Test- und Referenzverfahren und in den unvermeidbaren zufälligen Abweichungen des Referenzverfahrens.

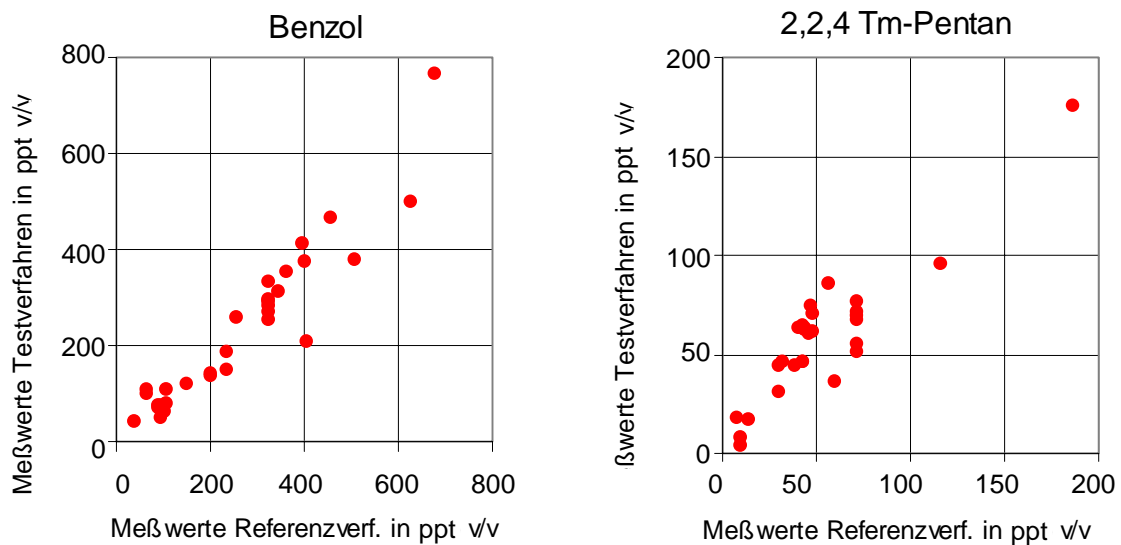


Bild 5-13: Gemessene Wertepaare bestehend aus Meßwerten des Referenzverfahrens (direkte GC-Bestimmung) und Meßwerten des Testverfahrens (Aktivkohle-Verfahren) am Beispiel der Substanzen Benzol und 2,2,4-Trimethylpentan

Aus diesem Grund ist eine auf Einzelmeßwerten beruhende Auswertung beispielsweise nach DIN ISO 13752 nicht möglich. Das Datenmaterial bietet jedoch die Möglichkeit, die Richtigkeit des Testverfahrens durch Zusammenfassen einer größeren Anzahl von Meßpunkten zu bestimmen. Durch das Zusammenfassen mehrerer Meßpunkte kann der Einfluß zufälliger Abweichungen minimiert werden. Das Zusammenfassen geschieht auf folgende Weise:

Die Wertepaare werden in zwei Klassen eingeteilt. Die Unterscheidung der Wertepaare richtet sich nach den Meßwerten des Referenzverfahrens. Es wird in Werte $< 50 \text{ ppt v/v}$ ($= 0,05 \text{ ppb v/v}$) und in Werte $> 50 \text{ ppt v/v}$ unterschieden. Für Wertepaare mit Referenzwerten $< 50 \text{ ppt v/v}$ werden die Differenzen zwischen Meßwert des Testverfahrens und Referenzwert als Absolutwert berechnet. Für Wertepaare mit Referenzwerten $> 50 \text{ ppt v/v}$ werden Differenzen zwischen Meßwert des Testverfahrens und Referenzwert als Relativwert berechnet. Diese relativen Differenzen werden auf den Referenzwert bezogen und in Prozent ausgedrückt. Diese Unterteilung wurde von der Überlegung ausgehend festgelegt, daß bei kleinen Meßwerten die Unsicherheit von Einflüssen dominiert wird, die unabhängig vom Meßwert sind, während die Unsicherheit bei großen Meßwerten proportional zum Meßwert wird. Aus den absoluten bzw. relativen Differenzen der Einzelwerte, werden arithmetische Mittelwerte für jede Substanz berechnet. Diese

mittleren Differenzen stellen die für jede Einzelsubstanz bestimmte systematische Abweichung dar. Tab. 5-7 zeigt diese für jede Substanz bestimmten systematischen Abweichungen. In einigen Fällen können keine Werte angegeben werden, da für einige Substanzen keine Wertepaare für beide Bereiche (< 50 ppt v/v und > 50 ppt v/v) ermittelt werden konnten. Die Substanzen sind in Tab. 5-7 den gleichen Gruppen zugeteilt, wie dies für die Bestimmung der Präzision gemacht wurde.

Tab.5-7: systematische Abweichungen der Meßwerte des Testverfahrens vom denen des Referenzverfahrens; Berechnung einer gruppenspezifischen mittleren systematischen Abweichung und der Standardabweichung aller systematischen Abweichungen innerhalb einer Gruppe

Substanz	Absolute Abweichung im Bereich < 50 ppt v/v	Anzahl der Wertepaare	Relative Abweichung im Bereich > 50 ppt v/v	Anzahl der Wertepaare
Gruppe 1				
Toluol	36 ppt v/v	1	8 %	12
Heptan	3 ppt v/v	6	6 %	15
3-Methylhexan	1 ppt v/v	9	-9 %	14
2,2,4-Trimethylpentan	12 ppt v/v	11	-6 %	10
2,3,4-Trimethylpentan	-1 ppt v/v	8	-	-
3-Methylheptan	3 ppt v/v	13	-	-
a-Pinen	19 ppt v/v	2	10 %	4
Mittelwert für Gruppe 1 (Wichtung über die Anzahl der Meßpunkte)	5 ppt v/v		-1,5 %	
Standardabweichung	7 ppt v/v (ohne Wert für Toluol)		6 %	
Gruppe 2				
Benzol	1 ppt v/v	1	-11%	30
Methylcyclopentan + 2,4,-Dimethylpentan	0 ppt v/v	4	-	-
Cyclohexan	2 ppt v/v	1	-19 %	12
2-Methylpentan	9 ppt v/v	4	3 %	11
Hexan	13 ppt v/v	5	16%	7
Ethylbenzol	3 ppt v/v	2	-5 %	6
o-Xylol	11 ppt v/v	4	-7 %	6
M, p Xylol	21 ppt v/v	4	-9 %	7
Oktan	-3 ppt v/v	13	-	-
Mittelwert für Gruppe 2 (Wichtung über die Anzahl der Meßpunkte)	5 ppt v/v		-9 %	
Standardabweichung	8 ppt v/v		7 %	

Es ist nicht gewährleistet, daß die in Tab. 5-7 genannten systematischen Abweichungen bei Messungen außerhalb der Vergleichsmessungen in gleicher Weise auftreten, da die Ursachen dafür letztlich nicht eindeutig bekannt sind. Insofern erscheint eine Verwendung der systematischen Abweichungen für Einzelsubstanzen etwa zur Korrektur von Meßdaten wenig angebracht. Die Gesamtheit der in Tab. 5-7 aufgeführten systematischen Abweichungen, kann jedoch als Maß dafür verwendet werden, mit welchen typischen systematischen Abweichungen bei Substanzen der jeweiligen Gruppe generell gerechnet werden muß. Der Mittelwert und die Standardabweichung der aller in Tab. 5-7 für eine Gruppe aufgeführten systematischen Abweichungen das vorhandene Wissen über die Verteilung der möglichen Werte einer Systematischen Abweichung. Dieses Wissen wird im nachfolgenden Kapitel für die Bestimmung der Unsicherheit genutzt.

5.7.4 Bestimmung der Meßunsicherheit

In diesem Kapitel soll die Unsicherheit der Kohlenwasserstoff-Analysen für die beiden Substanzgruppen 1 und 2 nach Gl.(4-50) aus den Größen

- Wiederholstandardabweichung s_r als Maß für die Unsicherheit des unkorrigierten Meßwerts $u(y)$,
- systematische Abweichung d bzw. der daraus resultierenden Korrektur Δy und der
- Unsicherheit der Korrektur $u(\Delta y)$

berechnet werden. Die Wiederholstandardabweichung wurde in Kapitel 5.7.2 bestimmt. Die systematische Abweichung konnte in Kapitel 5.7.3 nicht genau bestimmt werden, jedoch die Verteilung möglicher Werte dafür. Der Mittelwert der Abweichungen innerhalb einer Stoffgruppe aus Tab. 5-7 ist der Erwartungswert für die Abweichung Δy , die Standardabweichung ist das Maß für die Unsicherheit $u(\Delta y)$. Damit sind alle Terme bekannt, die zur Berechnung der Standardunsicherheit nach Gl.(4-50) erforderlich sind.

Die Unsicherheit soll jedoch als Funktion der Meßgröße angegeben werden. Die Form der Funktion soll der Form von Gl.(4-22) entsprechen. Deshalb müssen auch die Einzelunsicherheiten in Gl.(4-50) diese Form besitzen. Bei der Wiederholstandardabweichung ist dies bereits der Fall. Bei den Größen Δy und $u(\Delta y)$ kann dies näherungsweise erreicht werden, wenn a_0 in Gl.(4-22) gleich den absoluten Anteilen aus Tab. 5-7 gesetzt wird und a_1 gleich den relativen Anteilen gesetzt wird. Die Gleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit von Δy und $u(\Delta y)$ von der Meßgröße c lauten dann (c in ppt v/v):

$$\text{Gruppe 1: } \Delta y = \sqrt{5^2 + 0,015^2 c^2} \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-22)$$

$$u(\Delta y) = \sqrt{7^2 + 0,06^2 c^2} \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-23)$$

$$\text{Gruppe 2: } \Delta y = \sqrt{5^2 + 0,09^2 c^2} \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-24)$$

$$u(\Delta y) = \sqrt{8^2 + 0,07^2 c^2} \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-25)$$

Die Beschreibung der Größen Δy und $u(\Delta y)$ durch diese Funktionen führt zu geringfügig höheren Werten als dies in Tab. 5-7 für die beiden Wertebereiche (< 50 ppt v/v, > 50 ppt v/v) angegeben ist. Beispielsweise würde die Standardabweichung der systematischen Abweichung für Gruppe 1 bei $c = 200$ ppt v/v nach Tab. 5-7 6%, also 12 ppt v/v, betragen, während dies nach obiger Funktion 14 ppt v/v ausmacht.

Aus Gl.(5-20), Gl.(5-22) und Gl.(5-23) kann durch Einsetzen in Gl.(4-50) die Unsicherheit der Kohlenwasserstoff-Analysen für die Substanzen der Gruppe 1 bestimmt werden:

$$u = \sqrt{9^2 + 0,07^2 c^2} \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-26)$$

Aus Gl.(5-21), Gl.(5-24) und Gl.(5-25) kann durch Einsetzen in Gl.(4-50) die Unsicherheit für die Substanzen der Gruppe 2 bestimmt werden:

$$u = \sqrt{11^2 + 0,14^2 c^2} \quad c \text{ in ppt v/v einsetzen} \quad (5-27)$$

Man erkennt, daß die Standardunsicherheit für große Meßwerte bei Gruppe 1 gegen 7% strebt. Beispielsweise beträgt für $c = 200$ ppt v/v die Standardunsicherheit 16,6 ppt v/v oder 8,3%. Für Gruppe 2 geht die Standardunsicherheit für große Meßwerte gegen 14%. Beispielsweise beträgt für $c = 200$ ppt v/v die Standardunsicherheit 30 ppt v/v oder 15%.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze für Gruppe 1 erfolgt durch Anwendung von Gl.(4-24) unter Verwendung der Parameter aus Gl.(5-26) ($a_0=9$, $a_2=0,07$) und $k=2$: $c_{NWG} = 18$ ppt v/v. Für Gruppe 2 gilt mit den Parametern aus Gl.(5-27) ($a_0=11$, $a_2=0,14$) und $k=2$: $c_{NWG} = 23$ ppt v/v

Die Unsicherheiten, die für die Messung der Substanzen aus Gruppe 1 bzw. 2 bestimmt wurden, liegen von der Größenordnung im Bereich dessen, was derzeit Stand der Technik ist. Beim sogenannten "Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment" NOMHICE [115] betrug die Standardabweichung der Labormittelwerte zwischen ca. 30 Labors bei der Analyse von 16 Kohlenwasserstoffen eines Referenzgasgemischs im Mittel 16%. Daraus kann geschlossen werden, daß die Standardunsicherheit eines durchschnittlichen Labors mindestens 16% beträgt.

5.8 Tabellarische Übersicht über Meßunsicherheiten

In den vorangegangenen Abschnitten wurde anhand der Beispiele der vom IVD an Bord des Fesselballons oder des Luftschiffs eingesetzten Meßgeräte vorgeführt, wie die Unsicherheiten der mit diesen Geräten gewonnenen Meßwerte bestimmt werden können. Die Basis dieser Bestimmungen der Unsicherheit sind Daten aus dem Betrieb der Systeme unter Feldbedingungen. Diese Unsicherheiten dürfen deshalb als typische, unter realen Bedingungen erreichbare Werte betrachtet werden.

Tab. 5-8 bietet eine abschließende Übersicht über die Ergebnisse der Bestimmungen der Unsicherheiten für die einzelnen Meßverfahren. Auf dem Wege der Bestimmung der Unsicherheiten wurde in der Regel die Wiederholpräzision mitbestimmt, weshalb diese ebenfalls in Tab. 5-8 enthalten ist. Die Angabe von Unsicherheiten (Standardunsicherheit) und Wiederholpräzision (als Wiederholstandardabweichung) erfolgt als Funktion der Meßgröße c . Durch Einsetzen

Tab.5-8: Zusammenstellung von Unsicherheit, Präzision und Nachweisgrenze der Meßverfahren für Luftverunreinigungen für die Meßsysteme Fesselballon und Luftschiff

	O ₃	NO ₂ /NO _x	NO ₂	SO ₂	CO ₂	VOC
Bezeichnung des Geräts:	GFAS OS-2-B	LMA4	NO ₂ -Sonde	Eigenbau	CIRAS-L	METEK 2500B (nur Probenahme)
Beschreibung in Anhang:	A1	A2	A2	A3	A4	A5
Wiederholpräzision ² als Funktion der Meßgröße c: $s_r = \sqrt{a_0^2 + a_2^2 \cdot c^2}$	$a_0 = 0,53$ $a_2 = 0,054$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-1)	$a_0 = 0,33$ $a_2 = 0,082$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-4)	$a_0 = 0,04$ $a_2 = 0,10$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-13)	$a_0 = 20$ $a_2 = 0,093$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-19)	$s_r = 0,8 \text{ ppm}$ bei $c = 350 \text{ ppm v/v}$	$a_0 = 4$ (= 5) ¹ $a_2 = 0,04$ (= 0,08) ¹ c in ppt v/v siehe Gl.(5-20) (bzw. Gl.(5-21)) ¹
Meßunsicherheit als Funktion der Meßgröße c: $u(c) = \sqrt{a_0^2 + a_2^2 \cdot c^2}$	$a_0 = 0,53$ $a_2 = 0,058$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-2)	$a_0 = 0,33$ $a_2 = 0,096$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-5)	$a_0 = 0,04$ $a_2 = 0,11$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-14)	$a_0 = 20$ $a_2 = 0,093$ c in ppb v/v siehe Gl.(5-19)	$u = 3,6 \text{ ppm}$ bei $c = 350 \text{ ppm v/v}$	$a_0 = 9$ (= 11) ¹ $a_2 = 0,07$ (= 0,14) ¹ c in ppt v/v siehe Gl.(5-26) (bzw. Gl.(5-27)) ¹
Meßunsicherheit für vorgegebene Konzentration c:	$c = 60 \text{ ppb v/v}$: u = 3,5 ppb v/v u/c = 5,8%	$c = 10 \text{ ppb v/v}$: u = 10,2 ppb v/v u/c = 10,2%	$c = 10 \text{ ppb v/v}$: u = 11 ppb v/v u/c = 11%	$c = 100 \text{ ppb v/v}$: u = 22 ppb v/v u/c = 22%	-	$c = 200 \text{ ppt v/v}$: u = 17 ppt v/v (= 30 ppt v/v) ¹ u/c = 8% (= 15%) ¹
Meßergebnis an der Nachweisgrenze: $c_{NWG} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{1}{k^2} - a_2^2}}$	$c_{NWG} = \mathbf{1 \text{ ppb v/v}}$	$c_{NWG} = \mathbf{0,67 \text{ ppb v/v}}$	$c_{NWG} = \mathbf{0,17 \text{ ppb v/v}}$ ³ bzw. $c_{NWG} = \mathbf{0,48 \text{ ppb v/v}}$ ⁴	$c_{NWG} = \mathbf{41 \text{ ppb v/v}}$	-	$c_{NWG} = \mathbf{18 \text{ ppt (=23 ppt v/v)}}$ ¹
1) Angaben ohne Klammer: Gruppe 1; Angaben in Klammern: Gruppe 2 2) oder Meßunsicherheit ohne Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrierstandards 3) bei Korrektur des nichtlinearen Verhaltens (Berechnung nicht über Gl.(4-24), s. Kapitel 5.4.3) 4) ohne Korrektur des nichtlinearen Verhaltens (Berechnung nicht über Gl.(4-24), s. Kapitel 5.4.3)						

eines Wertes für c in der angegebenen Einheit ppm v/v, ppb v/v oder ppt v/v kann die Standardunsicherheit bzw. die Wiederholstandardabweichung als Absolutwert in der gleichen Einheit wie c berechnet werden. In Tab. 5-8 wird dies für die Unsicherheit beispielhaft für einen ausgewählten Wert von c für jedes Meßverfahren ausgeführt.

Die Nachweisgrenze der Meßverfahren ist jeweils in der als Funktion der Meßgröße angegebenen Unsicherheit implizit enthalten. Der einfacheren Übersicht halber wurde die Nachweisgrenze dennoch für jedes Meßverfahren unter Verwendung von Gl.(4-24) mit $k = 2$ berechnet und in Tab. 5-8 angegeben. Alle Angaben in Tab. 5-8 basieren auf einer ausreichend großen Anzahl effektiver Freiheitsgrade, so daß durch Wahl eines Erweiterungsfaktors von $k = 2$ eine erweiterte Unsicherheit berechnet werden kann.

6 Beispiel für die Anwendung von Meßunsicherheiten: Projekt OLAK

6.1 Zielsetzung von OLAK

Am Beispiel des Vorhabens OLAK (Ozon-Lidar Aeorsolkorrektur) [64] soll demonstriert werden, welche praktische Bedeutung der Angabe von Meßunsicherheiten zukommen kann, wenn Meßdaten für einen bestimmten Zweck ausgewertet werden sollen.

Das Vorhaben OLAK entstand im Nachgang zum großen Feldexperiment BERLIOZ [20], bei dem für die Messung der räumlichen und zeitlichen Verteilung von O_3 im Untersuchungsgebiet neben Flugzeugen und Fesselballons auch mehrere LIDAR-Systeme eingesetzt wurden. Bei LIDAR (**L**ight **D**etection and **R**anging) handelt es sich um ein Fernerkundungsverfahren, mit dessen Hilfe Profile von verschiedenen Luftverunreinigungen, darunter O_3 , gemessen werden können. Das Verfahren ist u.a. in VDI 4210 [116] beschrieben.

An Bord von Fesselballons und Flugzeugen werden im allgemeinen sogenannte in-situ-Messungen durchgeführt, bei denen eine Probe aus der zur untersuchenden Luft direkt in einem Meßgerät zur Analyse gelangt. Zwar erfordert dies einerseits, daß man mit diesen in-situ-Verfahren direkten Zugang zu den interessierenden Luftmassen hat, andererseits sind in-situ-Meßverfahren besser charakterisiert und validiert als dies bei den berührungslosen Fernerkundungsverfahren der Fall ist. Deswegen können in-situ-Verfahren als Referenzverfahren für Fernerkundungsverfahren benutzt werden, wenn die in-situ-Verfahren einer ausreichenden Qualitätskontrolle unterliegen.

Beim Feldexperiment BERLIOZ waren bei Vergleichen zwischen den Ergebnissen von in-situ-Messungen von O_3 an Bord von Meßflugzeugen und den Ergebnissen von Messungen mit LIDAR erhebliche Diskrepanzen beobachtet worden, die Zweifel an der ausreichenden Qualität der mit LIDAR gewonnen O_3 -Profildaten aufkommen ließen.

Um mehr Klarheit über die Qualität von O_3 -Messungen bei einigen der bei BERLIOZ beteiligten LIDAR-Systeme zu gewinnen, wurde 1999, im Jahr nach dem BERLIOZ-Feldexperiment das Vorhaben OLAK durchgeführt. Das Ziel des Vorhabens war die Schaffung und Auswertung eines umfangreichen Datensatzes von Vergleichsmessungen zwischen LIDAR-Systemen und in-situ-Messungen. Dazu wurden zeitgleich am gleichen Ort Vertikalprofile mit LIDAR und mit in-situ-Meßsystemen gemessen. Die in-situ-Messungen sollten als Referenzverfahren für die LIDAR-Messung verwendet werden. Ort der Vergleichsmessung war die Stadt Berlin (Berlin Mitte), wo vier LIDAR-Systeme und der Fesselballon des IVD betrieben wurden. Mit dem Fesselballon wurden kontinuierliche Vertikalprofile von Ozon im Bereich zwischen 0 m und 700 m über Grund gemessen. Die Vertikalprofile des Fesselballons wurden durch ein Meßflugzeug verlängert, das Profilmessungen über dem Meßgebiet in einer Höhe über Grund zwischen 500 m und 3500 m durchführte. Das Meßflugzeug wurde von der FU Berlin und dem Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IfU) gemeinsam betrieben. Zusätzlich zur Konzentration von O_3 wurden am Flugzeug und auch am Ballon weitere Größen gemessen (z.B. meteorologische Größen, NO_2 , Partikelanzahl).

Durch eine geeignete räumliche Anordnung aller beteiligten Meßsysteme (vier LIDAR-Systeme, ein Fesselballon und ein Meßflugzeug) konnte erreicht werden, daß der horizontale Abstand der mit den unterschiedlichen Systemen zeitgleich oder nahezu zeitgleich vermessenen Luftpakete in keinem Fall mehr als 3 km betrug. Die Messungen erfolgten an fünf Tagen im August 1999 bei unterschiedlichen Wetterbedingungen und damit verbunden bei unterschiedlichen O₃-Konzentrationsniveaus.

6.2 Durchführung der Vergleichsmessungen

6.2.1 Messung von Vertikalprofilen

6.2.1.1 Fesselballon und Flugzeug

Zur Messung von Vertikalprofilen mit dem Fesselballon wurde dieser auf dem Gelände der Polizeistation Kruppstraße (Berlin Mitte) betrieben. Die Messung erfolgte durch kontinuierliches Auf- und Ablassen des Ballons bei einer Erfassung von Meßdaten im Abstand von 10 s. Die Steig- bzw. Sinkgeschwindigkeit des Ballons wurde so gewählt (ca. 1 bis 1,5 m/s), daß für die Messung eines Profils ca. 8 min erforderlich waren. Der vertikale Abstand der einzelnen Meßpunkte betrug demnach 10 bis 15 m. Die Messungen erfolgten ganztägig an den fünf Meßtagen der Kampagne.

Mit dem Flugzeug wurden an den fünf Meßtagen insgesamt acht Flüge durchgeführt. Bei jedem Flug wurde ein Vertikalprofil beim Aufstieg und ein Vertikalprofil beim Abstieg des Flugzeugs gemessen. Für ein Profil wurden ca. 20 min benötigt. Die Profile wurden während dieser Zeit durch Abfliegen von Aufwärts- bzw. Abwärtsspiralen mit einem Durchmesser von ca. 1 km gemessen. In einigen Fällen wurde das Flugzeug von der verantwortlichen Flugsicherung umdirigiert, so daß die Meßdaten für den Vergleich nicht verwendbar waren. Eine nähere Beschreibung des Meßsystems an Bord des Flugzeugs ist in [64] zu finden.

6.2.1.2 LIDAR

Drei der vier LIDAR-Systeme wurden am selben Ort wie der Fesselballon betrieben. Das vierte LIDAR-System befand sich ortsfest auf dem Dach des Charité-Hochhauses, ca. 1,8 km Luftlinie entfernt von den restlichen LIDAR-Systemen und dem Fesselballon. Die Messungen mit LIDAR erfolgten ebenfalls ganztägig, soweit die Systeme verfügbar waren. Aufgrund technischer Probleme waren teilweise längere Meßausfälle zu vermerken. Die eingesetzten LIDAR-Systeme unterschieden sich sowohl in der technischen Ausführung, als auch in der Meß- und Auswertemethode [64]. Die Betreiber der vier LIDAR-Systeme waren die Brandenburgische Technische Universität Cottbus, die Freie Universität Berlin, die Technische Universität Graz und die Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig.

6.2.2 Qualitätssicherung bei den In-Situ-Messungen (Referenzverfahren für die LIDAR-Messung)

Die Meßergebnisse des Fesselballonsystems und der Flugzeugmessung sollten als Referenzdaten für die LIDAR-Systeme dienen. Deshalb waren sorgfältige Qualitätssicherungsmaßnahmen erforderlich, die sich in vier Teilbereiche unterteilen lassen:

Regelmäßige Kalibrierungen und Dokumentation der Ergebnisse

Sowohl das Meßgerät an Bord des Flugzeugs als auch die Meßsonde für den Fesselballon unterlagen Zweipunktkalibrierungen, die während der Meßkampagne regelmäßig durchgeführt wurden. Beim Fesselballon erfolgten diese Zweipunktkalibrierungen ca. alle zwei Stunden. Beim Flugzeug wurde eine Zweipunktkalibrierung vor und nach jedem Flug durchgeführt, der etwa 90 min dauerte.

Rückführbarkeit auf anerkannte Referenzstandards

Der Kalibrierstandard des IfU für die Kalibrierung des O₃-Meßgeräts für das Flugzeug war direkt rückführbar auf den Standard des Zertifizierlabors für Ozon der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA), Dübendorf, Schweiz. Der Kalibrierstandard für die Fesselballonsonde (Dasibi 1008-PC) wurde mit dem Kalibrierstandard des IfU durch eine Mehrpunktkalibration abgeglichen und war damit ebenfalls rückführbar auf den EMPA-Standard.

Angabe von Meßunsicherheiten

Aufgrund der Kenntnis der Betreiber über das Verhalten ihrer Meßsysteme unter Feldbedingungen konnte eine Schätzung der Meßunsicherheit angegeben werden. Im Fall der Messung am Fesselballon beträgt diese Meßunsicherheit, angegeben als relative Standardunsicherheit $u/c = 5,8 \%$ (vgl. Kap. 5.3.1). Für die Messung von O₃ an Bord des Flugzeugs beträgt diese relative Standardunsicherheit $u/c = 3 \%$.

Überprüfung der Meßunsicherheiten durch Vergleich der Ergebnisse beider Meßsysteme

Durch Vergleiche der Meßergebnisse beider Systeme bei geeigneten Bedingungen konnte gezeigt werden, daß die zuvor angegebene Meßunsicherheit erreicht wurde. Nähere Ausführungen dazu sind in Kapitel 7.3.3 und im Anhang D 2 zu finden.

6.2.3 Erstellung der O₃-Referenzprofile

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der LIDAR-Messungen und der Referenzmessungen erfolgte für die Zeiträume, innerhalb derer das Flugzeug über dem Meßgebiet im Einsatz war. Unter den Teilnehmern von OLAK wurde vereinbart, die Meßdaten aller beteiligten Systeme in eine einheitliche Form zu bringen. Dazu sollten die Vertikalprofile auf 50 m Intervalle verdichtet werden. Es wurde aus allen Meßdaten, die innerhalb des jeweiligen 50 m Intervalls

und innerhalb eines vorgegebenen Zeitfensters gemessen wurden, ein arithmetischer Mittelwert berechnet.

Für die Betreiber des Fesselballons und des Flugzeugs bestand die Aufgabe, die Ergebnisse beider Systeme so zusammenzuführen, daß ein einheitliches Referenzprofil für Ozon entstand. Das Referenzprofil sollte aus Ozondaten mit 50 m vertikaler Auflösung bestehen. Aus jedem Vertikalprofil des Flugzeugs, egal ob Auf- oder Abstieg, wurde unter Zuhilfenahme von Ballondaten ein Profil vom Boden bis zur Maximalhöhe des Flugzeugs erzeugt. Während der 20 min Dauer eines Auf- bzw. Abstiegs des Flugzeugs entstanden gleichzeitig etwa zwei bis drei Vertikalprofile des Ballons von 0 bis ca. 700 m über Grund. Aus den Daten dieser Profile wurden für jedes 50 m-Höhenintervall Mittelwerte gebildet, die dann in den Referenzdatensatz geschrieben wurden. Bild 6-1 zeigt exemplarisch grafische Darstellungen von Referenzprofilen. Insgesamt wurden 16 Referenzprofile erzeugt.

Beim Flugzeug wurde in jedem Einzelfall geprüft, ob die Maschine über dem Meßgebiet war, oder ob sie aufgrund der Vorgaben der Flugsicherung einen Umweg fliegen mußte. Im zweiten Fall wurden Meßwerte verworfen. Dies ist zum Beispiel beim linken Profil in Bild 6-1 der Fall. Das Profil bis zur Höhe von ca. 700m über Grund entstand durch Zusammenfassen mehrerer Vertikalprofile des Fesselballons, während die Fortsetzung nach oben aus den Daten des Flugzeugs erst in ca. 1000 m über Grund erfolgen kann.

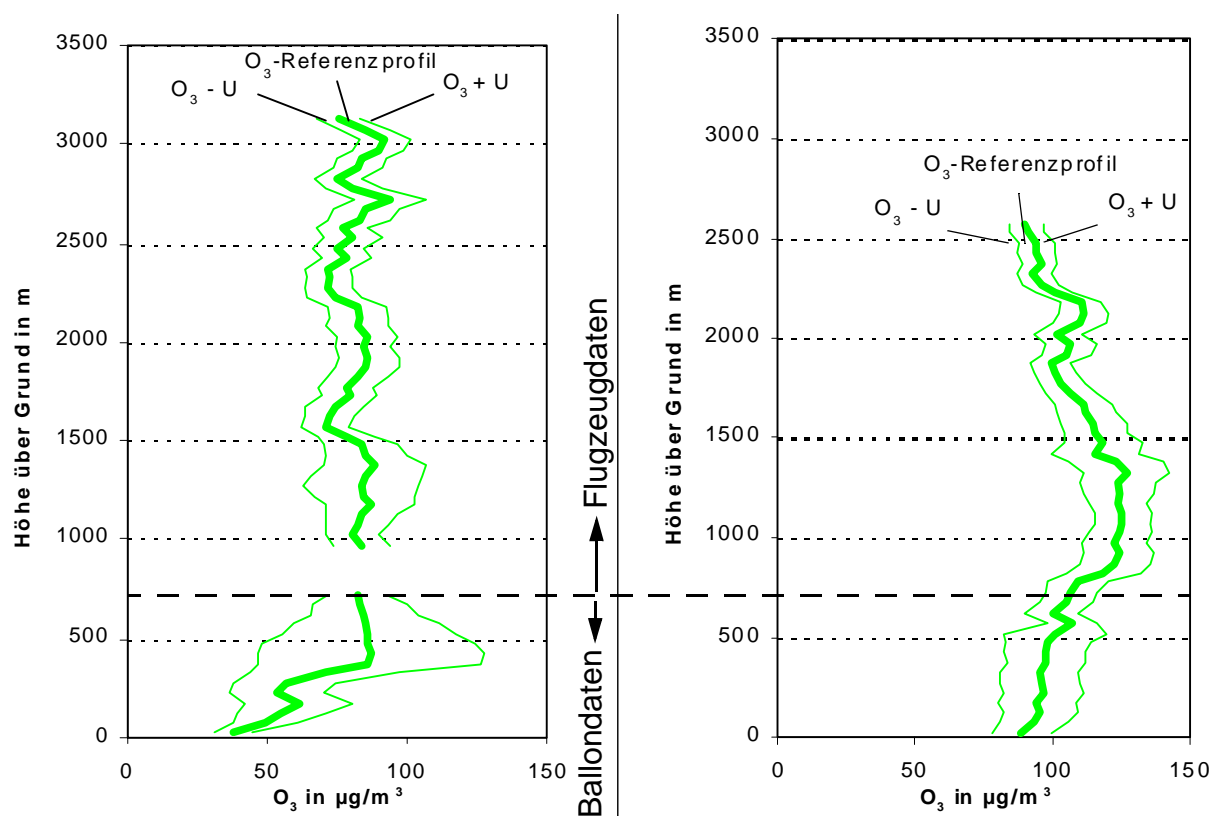


Bild 6-1: Exemplarische Darstellung von Referenzprofilen mit Angabe der erweiterten Unsicherheit U. Linkes Beispiel: 18.8.99 7:17 - 7:37 UTC; rechtes Beispiel: 25.8.1999 9:16 - 9:35 UTC. Erklärungen zu U erfolgen in Kap. 6.3.

Für den Vergleich zwischen den Ergebnissen der LIDAR-Messungen und der Referenzmessungen wurde vereinbart, daß die zum Vergleich herangezogenen Ergebnisse der LIDAR-Messungen in größtmöglicher zeitlicher Nähe zur Messung des Flugzeugs entstanden sein sollten. In der Regel wurden von den LIDAR-Betreibern Meßdaten für den Vergleich abgeliefert, die nicht mehr als 20 min vor Beginn oder nach Ende der Flugzeugsondierung entstanden waren. Damit wäre festzustellen, daß die zeitliche Nähe zwischen LIDAR-Messung und Referenzmessung für ein 50 m Intervall auf ca. eine Stunde beschränkt ist und, wie weiter oben erläutert, die räumliche Nähe auf weniger als 3 km Abstand sichergestellt werden konnte.

6.3 Bestimmung der Unsicherheit der Referenzdaten

Für die Auswertung des Vergleichs erschien es vorteilhaft, zu den Referenzdaten eine Angabe über die Unsicherheit zu machen, die über die durch die Meßtechnik bedingte Analysenunsicherheit hinausging. Die durch die Meßtechnik bedingte Unsicherheit der Analysen wurde in Kapitel 6.2.2 bereits angegeben. Darüber hinausgehend sollte eine Angabe erfolgen, mit der eine Aussage gemacht werden kann, mit welchen zusätzlichen Abweichungen beim Vergleich der Ergebnisse von LIDAR- und Referenzmessung bedingt durch die räumliche und zeitliche Variabilität von Ozon gerechnet werden mußte. Diese zusätzliche, den Daten der O₃-Referenzprofile zugerechnete Unsicherheit, konnte aus den vorhandenen Informationen über die Verteilung möglicher Ozonwerte in dem Raum-Zeit-Fenster (von ca. 1 h Dauer und einer Ausdehnung von 3 x 3 km und einer Höhe von 50 m), innerhalb dessen der Vergleich der Messungen erfolgen sollte, abgeleitet werden. Sie wurde mit der Unsicherheit der Analyse (in Kapitel 6.2.2 angegeben) durch vektorielle Addition zu einer Gesamtunsicherheit kombiniert und als erweiterte Unsicherheit angegeben. Genaue Ausführungen zur Vorgehensweise sind in [64] zu finden. Die Bereiche der erweiterten Unsicherheit sind in Bild 6-1 durch die dünnen Linien gekennzeichnet.

Man erkennt im linken Teil von Bild 6-1, daß in 400 - 500 m über Grund offenbar sehr große örtliche und zeitliche Schwankungen von Ozon vorhanden waren, was zu einer großen erweiterten Unsicherheit der Daten des Referenzprofils führte. Diese großen Schwankungen im linken Beispiel waren durch eine sich über die Dauer der Messung abhebende Bodeninversion bedingt. Im Bereich der sich abhebenden Bodeninversion erfolgte die Mischung ozonreicher Luft aus der Reservoirschicht mit ozonarmer, aber dafür vermutlich NO-reicher Luft aus dem Bereich unterhalb der Inversion.

Im rechten Teil von Bild 6-1 liegen dagegen in allen Höhen relativ geringe Unsicherheiten vor. Hier war der Einfluß der Variabilität von O₃ gering und die durch die dünnen Linien dargestellte Unsicherheit reduzierte sich weitgehend auf die in Kapitel 6.2.2 angegebene Unsicherheit der Analyse.

Die Angabe der erweiterten Unsicherheit der Referenzmessung in der hier beschriebenen Weise hatte in erster Linie zum Ziel, den Vergleich der Ergebnisse der LIDAR-Messungen mit den Daten der Referenzprofile zu erleichtern, da so auf einen Blick erkennbar wird, mit welchen Abweichungen bedingt durch die Unsicherheit der Referenzmessung und bedingt durch die Variabilität von Ozon zu rechnen war. Es darf festgestellt werden, daß wenn die Meßwerte eines LIDAR Systems außerhalb des grün markierten Vertrauensbereichs der Referenzmessung lie-

gen, die Ursache dafür mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der LIDAR-Messung zu suchen ist und nicht bei den Bedingungen des Meßvergleichs oder bei der Unsicherheit der Referenzmessung.

6.4 Vergleich von Vertikalprofilen (Beispiele)

In Bild 6-2 sind zwei der 16 Vergleiche von Vertikalprofilen als Beispiele dargestellt. Es handelt sich um Vertikalprofile, die am 23.8 (rechter Teil) und am 25.8 1999 (linker Teil) gemessen wurden. Man erkennt, daß nur einige mit LIDAR gemessene Profile dem Verlauf des Referenzprofils gut folgen. Da die Referenzprofile mit erweiterten Unsicherheiten versehen sind, kann entschieden werden, wann "gute Übereinstimmung" vorliegt, nämlich dann, wenn das mit LIDAR gemessene Profil innerhalb des Unsicherheitsbereichs des Referenzprofils zu liegen kommt. Dies gilt für große Teile der Profile von LIDAR 1 und für das Profil von LIDAR 3 im rechten Beispiel.

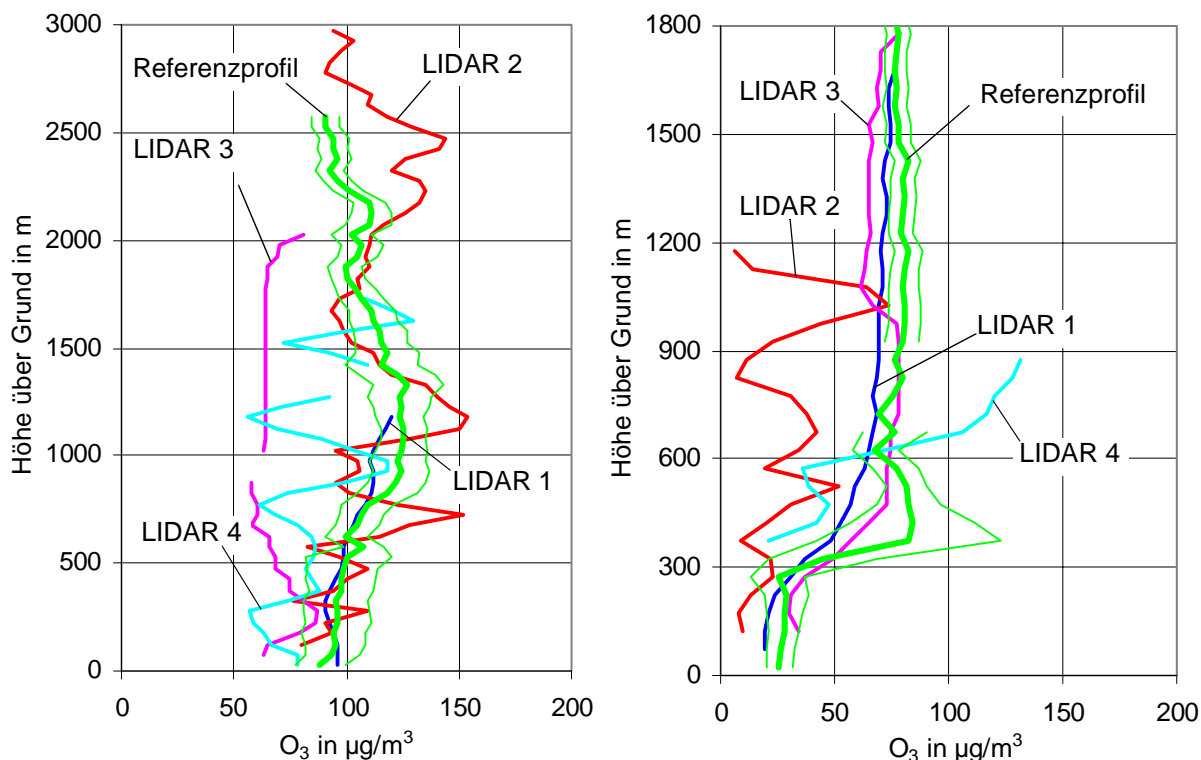


Bild 6-2: Beispiele für die Ergebnisse von Vergleichsmessungen bei der Messung von Vertikalprofilen mit LIDAR und mit in-situ-Verfahren (Referenzprofile) im Rahmen des Vorhabens OLAK. Vertikale Auflösung der Messungen: 50 m. Linkes Beispiel: Messungen vom 25.8.1999; rechtes Beispiel: Messungen vom 23.8.1999

Alle restlichen mit LIDAR gemessenen Profile zeigen in Bild 6-2 zum Teil deutliche Abweichungen vom Referenzprofil. Die Abweichungen sind dabei unterschiedlicher Natur: bei LIDAR 3 im linken Beispiel lag ein Gerätefehler vor, der offensichtlich zu einer systematischen Abweichung aller Meßdaten führte. Die Profile von LIDAR 2 und 4 zeigen dagegen ausgeprägte Schwankungen, die durch die Referenzmessung nicht beobachtet werden. Auch fallen die

Schwankungen deutlich größer als der Bereich der erweiterten Unsicherheit der Referenzprofile. Daraus läßt sich schließen, daß derartige Schwankungen bei gemessenen Profilen durch die Meß- und Auswertetechnik beim LIDAR bedingt sein müssen.

Dies und viele weitere Aspekte bei der Beurteilung der Ergebnisse der LIDAR-Messungen sind Gegenstand der Ausführungen in [64]. Dort werden die Ergebnisse der Vergleichsmessungen in allen 16 Fällen gezeigt und es werden weitere qualitative und quantitative Auswertungen vorgenommen, für die teilweise auch die weiteren von den Meßsystemen Flugzeug und Fesselballon gemessenen Parameter mitverwendet wurden.

Den Betreibern der LIDAR-Systeme wurde es möglich, mehr über das Verhalten ihrer Systeme und über die für eine korrekte Messung erforderlichen Bedingungen zu lernen. Die für eine korrekte Messung erforderlichen Bedingungen betreffen einerseits die meteorologischen Bedingungen und andererseits einige gerätespezifische Parameter, die für die Messung genau eingehalten werden müssen. Darüberhinaus konnten Erkenntnisse über die Vor- und Nachteile verschiedener Meßmethoden und Auswertelgorithmen bei LIDAR gewonnen werden. Alle diese Fortschritte wurden unter anderem deswegen möglich, weil es durch gemeinsame Anstrengungen möglich geworden war, einen Datensatz einer Vergleichsmessung zu schaffen, bei dem die Qualität der zugehörigen Referenzdaten genau ermittelt und gut dokumentiert wurde.

7 Qualitätssicherung als Gemeinschaftsaufgabe bei Feldexperimenten

7.1 Allgemeines

Aufgrund der zahlreichen Besonderheiten der bei Feldmessungen eingesetzten Meßsysteme ist eine einheitliche, anhand eines vorgegebenen Schemas durchgeführte Beurteilung der Datenqualität nicht möglich. Stets wird der wissenschaftliche Sachverstand der Bearbeiter eines Vorhabens gefragt sein. Die folgenden Empfehlungen sollen eine Hilfe bei der Entscheidungsfindung bieten, wobei die bis hierher erarbeiteten Erkenntnisse und Methoden verwendet werden sollen. Besonderer Wert wurde bei den Empfehlungen auf deren praktische Realisierbarkeit gelegt, denn mit der Forderung nach Maßnahmen zur Qualitätssicherung, die jeden Rahmen sprengen, ist niemandem gedient.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln deutlich wurde, erfolgt die quantitative Angabe über die Qualität von Messungen am besten über die Meßunsicherheit. Das Bestreben innerhalb eines Feldexperiments sollte daher ebenfalls dahin gehen, die Unsicherheiten der erzeugten Daten methodisch korrekt zu bestimmen und anzugeben. Die Bestimmung der Unsicherheiten ist zunächst vordringliche Aufgabe der Betreiber der einzelnen Meßeinrichtungen. Jeder Betreiber einer Meßeinrichtung sollte die Meßunsicherheiten aufgrund seiner Kenntnisse über sein Meßsystem angeben. Einige Methoden dazu wurden im Kapitel 4 dargestellt und in Kapitel 5 ausgeführt. Auf keinen Fall sollte man als Basis für die Unsicherheit ungeprüft die Ergebnisse von Laborexperimenten verwenden. Einige Beispiele in Kapitel 5 zeigen, daß erhebliche Unterschiede bestehen können, ob Meßunsicherheiten unter Labor- oder unter Feldbedingungen bestimmt wurden.

In Kapitel 7.2 werden zusätzliche, über die interne Qualitätssicherung der Meßgerätebetreiber hinausgehende, gemeinsame Anstrengungen zur Qualitätssicherung beispielsweise in Form von Meßvergleichen erläutert. Diese zusätzlichen Maßnahmen sollen so ausgerichtet sein, daß durch sie sichergestellt wird, daß die von den Betreibern der Meßsysteme angegebenen Unsicherheiten während der Feldmeßkampagne erreicht werden. In Einzelfällen, wenn etwa wenig charakterisierte Meßverfahren zum Einsatz kommen, können diese zusätzlichen Maßnahmen auch zur Bestimmung der Meßunsicherheit verwendet werden. In diesem Fall müssen die Maßnahmen zur Qualitätssicherung jedoch besonders umfangreich durchgeführt werden.

Durch die individuelle Betrachtung jedes einzelnen Meßsystems wird man dem gerecht, daß es für die Daten von Feldexperimenten meist mehrere Arten der Nutzung gibt, die unterschiedliche Anforderungen haben. Die Beurteilung, ob die Datenqualität für eine beabsichtigte Nutzung ausreichend ist, obliegt den Anwendern der Daten. Selbstverständlich muß die Planung von Experimenten so erfolgen, daß die für die beabsichtigte Ergebnisauswertung erforderlichen Unsicherheiten realistischweise auch eingehalten werden können.

7.2 Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Maßnahmen zur Qualitätssicherung bei Feldexperimenten, die zusätzlich zu laborinternen Maßnahmen durchgeführt werden, bedürfen der Mitarbeit aller Beteiligten eines Feldexperiments. Die wichtigsten Maßnahmen sind im folgenden aufgelistet.

- **Maßnahme 1:** Die individuellen Transferstandards (in der Regel Prüfgase in Flaschen oder aus Prüfgasgeneratoren) aller Beteiligten werden durch ein Zentrallabor vermessen. Die von den jeweiligen Labors angegebenen Konzentrationen ihrer Transferstandards (z. B. die Zertifikate auf Prüfgasflaschen) werden dabei überprüft und mit einem einzigen, für das Experiment gültigen Standard verglichen. Dieser Standard sollte direkt auf einen anerkannten Referenzstandard rückführbar sein.
- **Maßnahme 2:** Die Teilnehmer des Feldexperiments müssen im Rahmen eines Ringversuchs Prüfgase analysieren, die durch ein zentrales Labor vorgelegt werden. Die Gehalte der vorgelegten Prüfgase sind den Teilnehmern zunächst unbekannt. Die Analyse der Prüfgase erfolgt durch die Teilnehmer genau auf die gleiche Weise, wie beim eigentlichen Feldexperiment die Messungen auch durchgeführt werden. Die Vorlage von Prüfgasen erfolgt entweder durch Zusammenziehen der Meßeinrichtungen an einen Ort oder durch Versenden von Prüfgasen in Druckflaschen.
- **Maßnahme 3:** Zur Durchführung eines Immissionsmessvergleichs werden alle Meßeinrichtungen an einen Ort zusammengezogen. Dort werden gemeinsam Messungen in der Außenluft vorgenommen. Der Ort muß so gewählt sein, daß lokale räumliche Konzentrationsunterschiede in der Außenluft vernachlässigbar klein sind. Dabei sollen alle Meßsysteme so betrieben werden, wie dies bei der Meßkampagne auch erfolgt. Mögliche, bei anderen Maßnahmen unentdeckte Abweichungen werden so weitgehend aufgedeckt. Eine Ausnahme bilden hier die fliegenden Meßplattformen, bei denen der Einfluß der Druck- und Temperaturänderungen mit der Höhe beim Vergleich am Boden nicht simuliert werden kann. Dennoch bietet eine Vergleichsmessung an einem gemeinsamen Ort die besten Informationen über die zu erwartende Datenqualität beim Feldexperiment und sollte deshalb das zentrale Element der Qualitätssicherung bei Feldexperimenten bilden.
- **Maßnahme 4:** Während der Meßkampagne können zusätzliche Meßvergleiche vorgenommen werden, bei denen in der Regel lediglich zwei Systeme am Vergleich beteiligt sind. Für solche Meßvergleiche sind Situationen geeignet, bei denen angenommen werden kann, daß für den Zeitraum des Meßvergleichs vernachlässigbar geringe räumliche Unterschiede des untersuchten Luftbeschaffenheitsmerkmals bestehen. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn zwei Flugzeuge nebeneinander fliegen (fly-by) oder bei einem Flugzeug, das nah an einem Fesselballon vorbeifliegt.

Für die Durchführbarkeit des letzten genannten Punkts (Maßnahme 4) ist die räumliche Annäherung der Systeme und die Homogenität der Atmosphäre entscheidend. Solche Vergleiche sind also vornehmlich an Orten ohne lokale Quellen von Luftverunreinigungen bei guter atmosphärischer Durchmischung möglich. Beispielsweise können Messungen mit einem Fesselballon oft gut mit einer am gleichen Ort betriebenen Bodenstation verglichen werden, wenn sich der Fesselballon am Boden aufhält. Auch die Messung an Bord eines Flugzeugs kann mit der-

jenigen einer Bodenstation verglichen werden, wenn durch gleichzeitige Vertikalsondierungen mit einem Fesselballon gezeigt werden kann, daß zwischen der Flughöhe des Flugzeugs (z.B. 400m über Grund) und der Ansaughöhe der Bodenstation (z.B. 10m über Grund) nur vernachlässigbar geringe Konzentrationsgradienten von Luftverunreinigungen vorliegen. Häufig ist dies an quellfernen Orten am Nachmittag gewährleistet.

Auch bei Meßverfahren, die eine Probenahme mit anschließender Analyse im Labor beinhalten, bietet sich eine weitere Möglichkeit für ergänzende Vergleichsmessungen, da eine Probenahme in der Regel an jedem Ort durchgeführt werden kann. Solche Probenahmen können verteilt über das Meßgebiet jeweils an Meßstationen stattfinden, an denen Meßverfahren betrieben werden, mit denen der Vergleich erfolgen soll.

Ein Beispiel für eine Meßkampagne, bei der alle vier genannten Maßnahmen durchgeführt wurden, ist die SLOPE-Kampagne 1996 [27]. Die Ergebnisse der Vergleichsmessung in Außenluft (Maßnahme 3) führten teilweise zu Korrekturen der Meßergebnisse aus dem Feldexperiment, wenn als plausibel erachtet wurde, daß die bei der Vergleichsmessung festgestellten Meßabweichungen voraussichtlich auch beim eigentlichen Feldexperiment auftreten würden. Die Plausibilität konnte aufgrund der Befunde der Maßnahmen 1 (Abgleich der individuellen Kalibrierstandards) und 2 (Ringversuch durch Vorlage von Prüfgasen durch ein zentrales Labor) geprüft werden. Außerdem erfolgten noch ergänzende Vergleiche von Meßdaten bei Annäherung der Meßsysteme Flugzeug/Bodenstation oder Flugzeug/Fesselballon (Maßnahme 4). Teilweise wurden bei dieser Kampagne auch Messungen verworfen, weil die Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen zeigten, daß die Qualität der Meßdaten der geplanten Datennutzung nicht entsprach. Genauere Ausführungen zu den einzelnen Maßnahmen und der Bewertung der Ergebnisse sind in [27] zu finden.

Alle genannten Maßnahmen 1 bis 4 zur Qualitätssicherung haben generell die Feststellung von Unterschieden bei den Meßergebnissen der unterschiedlichen Meßsysteme zum Ziel. Die Entscheidung darüber, ob und bei welchen Meßdaten daraufhin Korrekturen angebracht werden, sollte vor dem Hintergrund aller Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen erfolgen. Diese Problematik wird im Kapitel 7.3.1 nochmals aufgegriffen.

7.3 Auswertung von Maßnahmen zur Qualitätssicherung

7.3.1 Harmonisierung von Datensätzen

Durch die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Maßnahmen können auf verschiedenartige Weise Abweichungen der Meßergebnisse unterschiedlicher Meßsysteme festgestellt werden. Ein Meßsystem aus dem Teilnehmerkreis übernimmt die Funktion des Referenzsystems für eine oder mehrere bestimmte Meßgrößen. Wenn mehrere gleichwertige Meßsysteme an einer Vergleichsmessung in Außenluft beteiligt sind, kann auch die Bildung des arithmetischen Mittels der Ergebnisse dieser Systeme zur Bildung der Referenzwerte verwendet werden. Die Unterschiede der Ergebnisse der einzelnen Meßsysteme werden jeweils gegenüber den Referenzmeßwerten gebildet. Sofern diese Unterschiede als systematische Abweichungen erkannt werden, die voraussichtlich alle Meßdaten betreffen, jene der Qualitätssicherungsmaß-

nahme und jene aus der Meßkampagne, liegt eine Korrektur dieser Unterschiede nahe. Man erreicht dadurch, daß der Gesamtdatensatz eines Feldexperiments in sich stimmig wird. Man nennt diesen Vorgang Harmonisierung.

Die Korrektur der Abweichungen zur Harmonisierung des Datensatzes will dennoch genau abgewogen sein, denn nicht selten fallen die Ergebnisse unterschiedlicher Qualitätssicherungsmaßnahmen widersprüchlich aus oder es lassen sich zumindest Unterschiede bei der einen Maßnahme nicht vollständig durch die Ergebnisse einer anderen Maßnahme erklären. Beispielsweise können bei einem Außenluftvergleich die Ergebnisse zweier Meßsysteme stärker voneinander abweichen, als dies aufgrund der Unterschiede der jeweiligen Transferstandards zu erwarten gewesen wäre. In diesem Fall erscheint es angebracht, eine Korrektur der Meßdaten nur soweit zu vollziehen, wie die Unterschiede erklärbar sind. Konkret bedeutet dies, daß die Ergebnisse des abweichenden Meßsystems nur um den Betrag des abweichenden Transferstandards korrigiert werden. Die verbleibende Abweichung bleibt unerklärt und führt zu einer erhöhten Meßunsicherheit.

Generell gilt also die Empfehlung, daß festgestellte Meßabweichungen nur dann zum Zweck der Harmonisierung korrigiert werden sollten, wenn die Ursachen verstanden und plausibel sind und wenn gewährleistet werden kann, daß die Abweichungen nicht nur beim Meßvergleich, sondern auch beim Feldexperiment selbst auftreten.

7.3.2 Überprüfung von Meßunsicherheiten aufgrund von Außenluftvergleichen

Unabhängig davon, ob bei einem Datensatz Korrekturen zur Harmonisierung vorgenommen wurden oder nicht, müssen zur Beurteilung der erreichten Qualität des Datensatzes zusätzliche Kriterien herangezogen werden. Das häufigste und wichtigste Kriterium für die Bewertung der erreichten Datenqualität (Datenqualitätsziel) ist die Abweichung der Meßergebnisse des jeweiligen Einzelsystems von denen des Referenzsystems. Diese Abweichung kann wie im Fall der SLOPE-Kampagne 1996 [27] als Funktion der Meßgröße bestimmt werden, oder sie kann wie bei den Feldexperimenten im Rahmen des TFS-Programms als mittlere prozentuale oder absolute Abweichung bestimmt werden [34]. Beim TFS-Programm wurden die Meßergebnisse bei Überschreiten dieser Datenqualitätsziele als "nicht qualitätsgesichert" oder als "Daten unbekannter Qualität" eingestuft.

Die Vorgehensweise entspricht damit im Prinzip derjenigen, welche gemäß den Empfehlungen des ISO Guide 43 [118] bei Laborleistungstests verwendet werden kann. Bei derartigen Leistungstests wird den teilnehmenden Labors ein Analyt vorgelegt, dessen Gehalt bestimmt werden muß. Dabei muß der Betrag der Differenz des individuellen Meßwerts c_i und des Referenzwerts c_{ref} bestimmt werden und mit der 2-fachen Standardunsicherheit des Meßverfahrens verglichen werden:

$$|c_i - c_{ref}| < 2u \quad (7-1)$$

Die Standardunsicherheit des Meßverfahrens muß von anderer Seite her bekannt sein. Sie kann zum Beispiel basierend auf Daten eines Ringversuchs nach ISO 5725 bestimmt werden. Das Er-

gebnis eines Laborleistungstests ist nach den Empfehlungen des ISO Guide 43-1 dann zufriedenstellend, wenn diese Bedingung eingehalten wird. Wenn die Bedingung nicht mit der 2-fachen aber mit der 3-fachen Standardunsicherheit eingehalten wird, ist das Ergebnis als fraglich einzustufen. Bei noch größeren Abweichungen wird das Ergebnis als unzureichend bewertet. Es muß betont werden, daß dieses Verfahren nicht zur Bestimmung von Unsicherheiten geeignet ist, sondern es kann lediglich festgestellt werden, ob ein Labor ein Verfahren mit anderweitig bestimmter Unsicherheit beherrscht, ob also diese Unsicherheit auf die Meßergebnisse des jeweiligen Labors anwendbar ist.

Wenn im Rahmen von Feldmeßkampagnen Abweichungen der Ergebnisse einzelner Meßsysteme von denen des Referenzsystems festgestellt und mit Datenqualitätszielen verglichen werden, entspricht dies im Prinzip dieser Vorgehensweise. Es besteht jedoch die Gefahr, daß die festgestellten Abweichungen oder die angegebenen Datenqualitätsziele von einem unkritischen Nutzer der Daten in Ermangelung besserer Angaben als Unsicherheit aufgefaßt werden und bei eigenen Auswertungen als solche verwendet werden. Die Meßunsicherheit ist jedoch im allgemeinen größer als die Abweichung (siehe Gl.(7-1)).

Bei Verwendung von derartigen Datenqualitätszielen als Maßstab zur Beurteilung der Datenqualität besteht ein weiteres Problem darin, daß die Feststellung, ob ein Datenqualitätsziel erreicht wurde oder nicht, eine relativ grobe Angabe darstellt. Bei Verbundexperimenten kommen sehr viele verschiedene Meßsysteme zum Einsatz, von denen einige weitaus genauere Ergebnisse liefern als andere. Die genaueren Meßsysteme werden zu ungünstig beurteilt. Andere Systeme wiederum liegen nur knapp außerhalb der Qualitätsziele und dennoch werden die Meßergebnisse dieser Systeme als Daten unbekannter Qualität eingestuft.

Die nun folgenden Empfehlungen haben zum Ziel, diese Nachteile bei der Bewertung der Ergebnisse von Qualitätssicherungsmaßnahmen zu vermeiden. Auf die Festlegung starrer Datenqualitätsziele, die für alle Meßsysteme gleichermaßen gelten, sollte verzichtet werden. Es sollte bereits bei der Planung eines Experiments berücksichtigt werden, welche Meßunsicherheiten für die geplanten, teils unterschiedlichen Auswertungen maximal zulässig sind. Grundsätzlich sollten dann nur Meßverfahren für das Experiment vorgesehen werden, mit denen die geforderte Meßunsicherheit eingehalten werden kann.

Die Meßunsicherheit U der Ergebnisse jedes Meßsystems wird von den Betreibern aufgrund deren Kenntnisse über ihr System angegeben. Anstatt der Überprüfung, ob ein für alle Meßsysteme einheitliches Datenqualitätsziel eingehalten wurde, tritt die für jedes Meßsystem individuelle Überprüfung, ob die vorher angegebene Meßunsicherheit auf die während der Kampagne gewonnenen Meßdaten anwendbar ist. Wenn nicht bestätigt werden kann, daß die angegebene Meßunsicherheit erreicht wurde, muß diese nach Möglichkeit neu bestimmt werden, was unter Umständen verstärkter Anstrengungen bedarf. Das gleiche gilt für wenig charakterisierte Meßverfahren, deren Unsicherheit von vorn herein nicht genau bekannt ist.

Das wichtigste Instrument zur Überprüfung, ob eine vorab angegebene Meßunsicherheit während der Kampagne erreicht wurde, ist der Außenluftvergleich. Beim untersuchten Meßverfahren wird zunächst angenommen, daß die Meßunsicherheit unabhängig bestimmt wurde und vom Betreiber für den gesamten Meßbereich des Meßsystems als Funktion der Meßgröße angegeben wurde. Eine als Qualitätssicherungsmaßnahme durchgeführte Vergleichsmessung mit einem Referenzmeßsystem in Außenluft sei erfolgreich verlaufen, so daß eine größere Anzahl

von Wertepaaren ausgewertet werden kann. Die Bedingung, daß die Vergleichsmessung erfolgreich verlief, bezieht sich nicht nur auf die Meßsysteme, sondern auch auf die Bedingungen bei der Vergleichsmessung. Nähere Ausführungen dazu erfolgen in Kapitel 7.5. Das i -te Wertepaar besteht jeweils aus dem Meßwert des Testverfahrens c_i und dem Meßwert des Referenzverfahrens $c_{ref,i}$. Die beim Meßergebnis c_i angegebene erweiterte Meßunsicherheit U_i gilt es zu überprüfen, wobei die erweiterte Unsicherheit des Referenzwertes $U_{ref,i}$ ebenfalls berücksichtigt werden soll. Für diesen Fall wird im ISO Guide 43 [118] folgender Test empfohlen:

$$|c_i - c_{ref,i}| \leq \sqrt{U_i^2 + U_{ref,i}^2} \quad (7-2)$$

Da im Gegensatz zu üblichen Laborleistungstests nach ISO Guide 43 bei Außenluftvergleichen eine größere Anzahl von Wertepaaren entstehen, kann nicht erwartet werden, daß diese Bedingung in allen Fällen erfüllt ist. Es genügt, wenn die durch Gl.(7-2) formulierte Bedingung bei 95% aller Wertepaare erfüllt ist, was einem Grad des Vertrauens von 95% bei der erweiterten Unsicherheit entspricht.

Eine ebenfalls hinreichende Bedingung zur Überprüfung, ob eine angegebene Meßunsicherheit U erreicht wurde, kann formuliert werden, wenn mit Hilfe der Daten der Vergleichsmessung die Unsicherheit des Testverfahrens U_{vergl} bestimmt wurde. Eine wichtige Methode zur Bestimmung der Meßunsicherheit aufgrund der Daten einer Vergleichsmessung ist in DIN ISO 13752 [86] beschrieben und wurde in dieser Arbeit wiederholt angewandt (s. Kapitel 5). Wenn die Bedingung

$$U_{vergl} \leq U \quad (7-3)$$

erfüllt ist, kann die vorher angegebene Unsicherheit U ebenfalls als erreicht angesehen werden. Dieser Test stellt dann eine Vereinfachung gegenüber Gl.(7-2) dar, wenn die Unsicherheit U_{vergl} ohnehin bestimmt wurde. Nachteilig ist, daß die Bedingung nach Gl.(7-3) schwieriger einzuhalten ist, da die in U_{vergl} enthaltene Unsicherheit des Referenzverfahrens U_{ref} tendenziell zu einer Überschätzung von U_{vergl} führt.

Es liegt nahe, daß man dann, wenn die Bedingung Gl.(7-3) erfüllt wurde, die niedrigere Unsicherheit U_{vergl} auch direkt verwenden möchte. Jedoch sind damit Nachteile verbunden, denn bei den meisten Vergleichsmessungen besteht das Problem, daß die während der Vergleichsmessung aufgetretenen Konzentrationen nicht den gesamten Meßbereich eines Meßgeräts abdecken oder daß zumindest nicht der gesamte während der Feldmeßkampagne angetroffene Konzentrationsbereich abgedeckt wird. Da eine beispielsweise nach DIN ISO 13752 bestimmte Meßunsicherheit nur für die Konzentrationsbereiche der zur Auswertung verwendeten Daten gilt, wäre die Meßunsicherheit nicht für den gesamten Bereich möglicher Werte der Meßgröße bestimmt. Deshalb ist die generelle Verwendung von U_{vergl} nur dann empfehlenswert, wenn weder die Bedingung nach Gl.(7-3) noch die Bedingung nach Gl.(7-2) eingehalten werden konnte, wenn also keine andere Information über die Meßunsicherheit vorhanden ist.

Das gleiche gilt, wenn wenig charakterisierte Meßverfahren an der Vergleichsmessung teilgenommen haben, für die von vorne herein eine Angabe der Meßunsicherheit schwierig war. Ein Beispiel für diesen Fall sind die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen von Kohlenwasserstoffen, bei denen die Meßunsicherheit auf der Basis von Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren bestimmt wurde. Zum Abdecken eines ausreichenden Konzentrationsbereichs

mußten dazu mehrere unabhängige Vergleichsmessungen zusammengefaßt werden. Das Referenzmeßsystem war jedesmal das selbe.

Zur Verdeutlichung der hier vorgeschlagenen Bewertung von Außenluftvergleichen sind im Anhang D 1 zwei konkrete Beispiele aufgeführt.

7.3.3 Überprüfung von Meßunsicherheiten aufgrund ergänzender Vergleiche

Es besteht also ein Unterschied, ob eine unabhängig bestimmte Meßunsicherheit lediglich bestätigt werden soll oder ob die Unsicherheit neu bestimmt werden muß. Für die Neubestimmung müssen erheblich mehr Daten vorliegen. Mit besonders wenigen Daten muß man auskommen, wenn auf eine gemeinsame Vergleichsmessung in Außenluft aus technischen oder organisatorischen Gründen verzichtet werden muß. Dieser Fall tritt zum Beispiel ein, wenn bestimmte Meßsysteme nicht mobil sind und somit nicht zum Ort der Vergleichsmessung hintransportiert werden können. Auch im Fall von Meßflugzeugen ist eine Vergleichsmessung manchmal schwierig durchzuführen, da nicht alle Flugzeuge über ein aktives Gasansaugsystem verfügen und somit bei Messung am Boden andere Verhältnisse herrschen als im Flug. Außerdem kann der Fall eintreten, daß eine Vergleichsmessung zwar durchgeführt wurde, die Ergebnisse jedoch aus unterschiedlichen Gründen zumindest für einige Meßgrößen zweifelhaft sind. Mögliche Gründe, weshalb Vergleichsmessungen zweifelhaft oder nicht auswertbar sind, werden in Kapitel 7.5 diskutiert.

Es sollte also die Möglichkeit bestehen, daß die Bestätigung einer angegebenen Meßunsicherheit auch aufgrund von ergänzenden Maßnahmen (Maßnahme 4 in Kapitel 7.2) erfolgen kann. Im Fall von Meßflugzeugen gehören zu den ergänzenden Maßnahmen insbesondere fly-by-Abschnitte auf der Flugstrecke sowie der Vergleich mit Meßwerten von Bodenstationen, wenn die Bedingungen dafür geeignet sind.

Wenn mit Hilfe eines Wertepaars (Meßwert von System I: c_I , Meßwert von System II: c_{II}) aus einer Vergleichsmessung, die als ergänzende Maßnahme durchgeführt wurde (z. B. ein fly-by-Abschnitt), überprüft werden soll, ob eine angegebene Unsicherheit U_I des Meßsystems I erreicht wurde, gilt als Bedingung:

$$|c_I - c_{II}| \leq \sqrt{U_I^2 + U_{II}^2} \quad (7-4)$$

Das zweite Meßsystem mit der Unsicherheit U_{II} , mit dem verglichen wird, kann nur selten mit dem Referenzsystem der Kampagne identisch sein. Deshalb sollten die folgenden Anforderungen an beide Meßsysteme besonders beachtet werden:

- Die Unsicherheit der Messungen des Systems 2 U_{II} sollte über einen Außenluftvergleich nach Kapitel 7.3.2 geprüft worden sein, oder das System sollte das Referenzsystem der Kampagne sein.
- Es muß gelten: $U_{II} < U_I$
- Die Maßnahmen 1 und 2 nach Kapitel 7.2 müssen so weit wie möglich ausgeschöpft worden sein.

Grundsätzlich gilt, daß jede Gelegenheit für Vergleiche der Systeme untereinander genutzt werden sollte. Bei Flugzeugmessungen bedeutet dies zum Beispiel, daß bei jedem Flug ein fly-by Abschnitt eingeplant werden sollte. Auch sollte die Flugroute so geplant werden, daß möglichst viele Vergleiche mit den Meßergebnissen von Bodenstationen, Fesselballons und weiteren Flugzeugen möglich werden.

Eine Mindestanzahl an solchen Vergleichen kann nicht vorgeschrieben werden. Unter Umständen kann ein einziger Meßvergleich etwa zwischen einem Flugzeug und einer Bodenstation aussagekräftiger sein als eine größere Zahl anderer Vergleiche und zwar dann, wenn dieser eine Vergleich zu einem für die Zielsetzung der Kampagne entscheidenden Zeitpunkt und Ort stattfindet. Dies kann in der Praxis meistens erst in der Auswertephase nach der eigentlichen Meßkampagne festgestellt werden. Insofern stellt der gesamte Bewertungsprozeß einen komplexen Vorgang dar, der nur unter Betrachtung aller Begleitumstände möglich ist und der ohne den Sachverstand der Bearbeiter eines Projekts nicht verwirklicht werden kann.

Im Anhang D 2 befindet sich das Beispiel eines konkreten Falls, an dem die hier vorgeschlagene Methode zur Bewertung von ergänzenden Vergleichen verdeutlicht werden soll.

7.4 Form der Meßdaten und Angabe der Qualität

Spätestens bei der Abgabe von Meßdaten eines Feldexperiments in einen gemeinsamen Datenpool stellt sich die Frage danach, in welcher Form diese Daten abzuliefern sind. Details wie die Art der Dezimaltrennung oder der Stationszuordnung innerhalb von Dateien brauchen hier nicht erörtert zu werden, wohl aber einige grundlegende Fragen, die bei Feldmeßkampagnen meistens neu gestellt werden.

Zunächst muß für den Nutzer von Daten einfach erkennbar sein, welche Ansprüche an bestimmte Daten gestellt werden können. Zwar wurde in dieser Arbeit schon wiederholt betont, daß die Angabe der Unsicherheit die entscheidende Angabe für die Qualität der Daten ist, jedoch zeigt die Praxis, daß auch übergeordnete Klassifizierungen in sogenannten Datenlevels hilfreich sind. Beispielsweise liegen in der Regel bereits zu einem relativ frühen Stadium nach einer Feldmeßkampagne Rohdaten vor, die von den Betreibern der Meßsysteme den Projektpartnern zur Verfügung gestellt werden können. Die Qualität dieser Rohdaten bleibt jedoch zunächst unbekannt. In einem fortgeschrittenen Stadium werden Meßdaten vorliegen, die von den Betreibern der Meßsysteme kontrolliert und die gegebenenfalls korrigiert oder um Fehlwerte bereinigt sind. Auch für die Angabe von Meßunsicherheiten muß ein Unterschied bestehen, ob diese Meßunsicherheit im Rahmen des Feldexperiments durch entsprechende Maßnahmen bestätigt werden konnte oder ob diese Bestätigung nicht vorliegt.

Eine genaue Vorschrift der Anzahl von Datenlevels und deren Unterscheidungskriterien kann von den Bearbeitern eines Projekts bei jedem Feldexperiment individuell festgelegt werden. Für das höchste Datenlevel wird jedoch empfohlen, daß folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:

- Für jeden Meßwert muß die zugehörige Meßunsicherheit angegeben werden. In der Regel kann dies durch die Angabe einer Funktion geschehen, die den Zusammenhang zwischen Meßunsicherheit und Meßwert beschreibt. Beispiele für solche Funktionen sind zum Beispiel die Gl.(4-20) bis Gl.(4-23). Die Methode, wie die angegebene Meßunsicherheit bestimmt wurde, ist genau anzugeben.
- Durch zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahmen muß bestätigt worden sein, daß diese Meßunsicherheit während des Feldexperiments erreicht wurde, sie also auf die Meßergebnisse des jeweiligen Meßsystems anwendbar ist.
- Korrekturen, die zur Harmonisierung des Datensatzes festgelegt wurden, müssen eingearbeitet und dokumentiert sein.

Die Angabe der Nachweisgrenze erübrigt sich damit, da diese nichts anderes darstellt, als die erweiterte Meßunsicherheit für kleine Meßwerte. Auf eine Sonderbehandlung von Meßdaten, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, sollte verzichtet werden. Üblich ist beispielsweise, daß Meßdaten unterhalb der Nachweisgrenze den Wert null oder den Wert der halben Nachweisgrenze zugeordnet bekommen. Von beidem ist abzuraten, da auf diese Weise Information verloren geht. Wenn beispielsweise ein zeitlicher Mittelwert einer Konzentration berechnet werden soll und innerhalb des Mittelungszeitraums einige Werte unterhalb der Nachweisgrenze gemessen wurden, dann wird der Mittelwert verfälscht, wenn die Meßdaten verändert werden.

Die Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze sollten also auch auf dem höchsten Datenlevel genau so abgelegt werden, wie sie anfallen. Dies bedeutet, daß auch negative Meßwerte in den Daten enthalten sein können. Obwohl negative Konzentrationen physikalisch unmöglich sind, stellt dies kein Problem dar, solange der Betrag der negativen Meßwerte kleiner ist als die angegebene Meßunsicherheit bzw. in diesem Fall die Nachweisgrenze. Im Fall der oben genannten Mittelwertbildung wird nämlich so erreicht, daß es zu keiner Verfälschung des Mittelwerts kommt. Es bleibt jedoch den einzelnen Nutzern der Daten überlassen, wie negative Meßwerte oder Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze verwendet werden. Für viele spätere Auswertungen wird es allerdings sicher empfehlenswert sein, negativen Meßwerten nachträglich den Wert null zuzuweisen.

Diese Maßnahme, Werte unterhalb der Nachweisgrenze inklusive negativen Meßwerten unverändert zu lassen, stellt einen Bruch mit der bisher meist üblichen Vorgehensweise dar. Sie ist jedoch aus wissenschaftlicher Sicht eindeutig die korrekteste Methode. Wenn Meßdaten politische Bedeutung bekommen und somit auch von Laien "interpretiert" werden, ist es dagegen opportun und auch gerechtfertigt, wenn Daten unterhalb der Nachweisgrenze oder zumindest negative Daten eliminiert werden.

Aus Sicht der Nutzer von Daten ist mit der Angabe der Meßunsicherheit eine ausreichende Information über die Datenqualität dann gegeben, wenn die Meßdaten genau so verwendet werden, wie sie von den messenden Gruppen erzeugt wurden. Häufig wird es jedoch vorkommen, daß mehrere Daten zusammengefaßt werden müssen, etwa wenn zeitliche Mittelungen vorgenommen werden, wenn also Werte zusammengefaßt werden, die mit einem Meßsystem zeitlich

nacheinander gemessen wurden. Ein so entstehender Mittelwert besteht nicht aus wirklich unabhängigen Einzelwerten, weshalb Gl.(4-8) nicht zur Anwendung kommen kann. Andererseits ist die Unsicherheit eines zeitlichen Mittelwerts dennoch tendenziell geringer als jene der Einzelwerte. Ein anderer Fall wäre jener, daß mit ein und dem selben Meßsystem lediglich Differenzen gemessen werden sollen, also damit zu rechnen ist, daß systematische Abweichungen sich bei der Differenzbildung weitgehend aufheben.

Sinnvoll ist daher nicht nur die Angabe der Meßunsicherheit selbst, sondern auch der Methode, wie diese bestimmt wurde. Die anzugebende Unsicherheit wird in der Regel eine Komponente enthalten, die der Präzision der Messungen entspricht und eine Komponente, welche für die Richtigkeit steht. Bei Verbindung beider nach Gl.(4-50) wird es möglich, daß sowohl relativ unpräzise Messungen mit guter Richtigkeit als auch Messungen mit relativ schlechter Richtigkeit aber hoher Präzision die selbe Meßunsicherheit zur Folge haben können. Basierend auf diesen Angaben kann der Datennutzer entscheiden, wie beispielsweise die Unsicherheit einer gemessenen Differenz oder die Unsicherheit eines zeitlichen Mittelwerts zu bewerten ist.

7.5 Durchführung von Vergleichsmessungen

In den vorangegangenen Unterkapiteln wurde die zentrale Bedeutung eines Außenluftvergleichs der an einem Feldexperiment beteiligten Meßsysteme diskutiert. Für eine erfolgreiche Durchführung eines solchen Außenluftvergleichs können die folgenden Hinweise hilfreich sein.

Ziel einer Vergleichsmessung ist die Beurteilung von Meßsystemen unter Bedingungen, die jenen Bedingungen bei der Feldmeßkampagne möglichst nahe kommen. Dazu gehört insbesondere, daß folgende Punkte gleich ausgeführt werden wie bei der Feldmeßkampagne:

- Die Kalibrierung der Meßgeräte muß mit den selben Transferstandards erfolgen.
- Weitere Prozeduren wie beispielsweise Gerätewartung, Warmlaufphasen oder Funktionstests müssen gleich ausgeführt werden.
- Die Datenerfassung muß identisch sein, ebenso eventuelle Auswertalgorithmen.
- Die Meßgasansaugung muß identisch sein.

Auch bei der Wahl des Ortes der Vergleichsmessung sind mehrere kritische Punkte zu beachten:

- Die Versorgung mit elektrischer Energie muß ausreichend dimensioniert sein. Wenn zu starke Spannungsschwankungen auftreten, weisen manche Meßsysteme hohe Abweichungen auf, die bei ordnungsgemäßer Stromversorgung nicht vorkommen. Auf diese Weise kann es passieren, daß die Daten eines Meßvergleichs teilweise verworfen werden müssen.
- Lokale Quellen für Luftverunreinigungen dürfen nicht vorhanden sein, da sonst keine homogene Verteilung der Luftverunreinigungen zu erwarten ist. Zur Kontrolle dessen sollte während der Vergleichsmessung ein Logbuch geführt werden, in das eventuelle

Störungen eingetragen werden, die bei der anschließenden Auswertung berücksichtigt werden können.

- Der Ort, der Zeitpunkt und die Dauer der Vergleichsmessung sollten so gewählt werden, daß die Zusammensetzung der analysierten Luftmassen, der Zusammensetzung beim Feldexperiment möglichst nahe kommt.

Der letzte genannte Punkt steht häufig im Widerspruch zum Vorangegangenen, da insbesondere hohe Konzentrationen von Luftverunreinigungen häufig nur in der Nähe von Quellen anzutreffen sind. Wenn beispielsweise die Abluffahne einer Großstadt oder einer Industrieregion Gegenstand der Untersuchung ist, sollte der Ort der Vergleichsmessung so gewählt werden, daß sowohl relativ saubere Luftmassen als auch die Abluffahne erfaßt werden.

Vor einer Auswertung des während der Vergleichsmessung entstandenen Datensatzes sollte derselbe intensiv auf seine Eignung für die jeweilige Auswertung hin untersucht werden. Der kritischste Punkt ist dabei die Homogenität der analysierten Umgebungsluft. Wenn beispielsweise zu bestimmten Zeitpunkten einige oder auch nur ein Meßsystem Konzentrationsspitzen "sehen", deutet dies auf ungeeignete Bedingungen hin. Bei dieser Prüfung sind die Aufzeichnungen des Logbuchs der Vergleichsmessung hilfreich. Daten, bei denen die Homogenität der analysierten Luft fraglich erscheint, sollten von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden.

Da die beteiligten Meßsysteme in der Regel unterschiedliche Ansprechzeiten besitzen, sollte bei kontinuierlich arbeitenden Meßsystemen ein nicht zu kurzer Mittelungszeitraum zur Bildung des Vergleichsdatsatzes festgelegt werden. Dem steht entgegen, daß einige Meßsysteme bei der Meßkampagne Daten mit relativ kurzen Mittelungsintervallen erzeugen, für die letztlich auch die Meßunsicherheiten anzugeben sind. Als relativ guter Kompromiß hat sich ein Mittelungsintervall von 10 Minuten erwiesen.

8 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Für ein verbessertes Verständnis der Vorgänge und Zusammenhänge in der Atmosphäre und für unsere Fähigkeit, kurzfristige und langfristige Vorhersagen über den Zustand der Atmosphäre zu machen, werden unter anderem experimentelle Untersuchungen benötigt. Bei solchen Feldexperimenten werden für die Messung von Luftverunreinigungen im allgemeinen eine Vielzahl von Meßsystemen zusammengeführt, die große Unterschiede aufweisen, was beispielsweise die verwendeten Meßprinzipien oder die Meßplattformen (Flugzeuge, Ballone, Bodenmessungen) angeht, auf denen die Meßgeräte betrieben werden. Auch der Entwicklungsstand der einzelnen Meßverfahren kann höchst unterschiedlich sein.

Dennoch ist es in der Regel für die Zielsetzung von Feldexperimenten erforderlich, die Meßergebnisse jedes Einzelsystems in einem gemeinsamen Datenpool zusammenzuführen. Für die wissenschaftliche Auswertung solcher Datensätze muß die Qualität der erzielten Daten bekannt sein. Dazu ist es einerseits erforderlich, die einzelnen Meßsysteme individuell zu betrachten, andererseits sollte die Beurteilung der Datenqualität nach einheitlichen Prinzipien vorgenommen werden.

Die Durchsicht der einschlägigen Literatur, insbesondere von Normen und Richtlinien zeigt, daß bei der Beurteilung der Qualität von Luftverunreinigungsmessungen zwei grundsätzlich unterschiedliche Vorgehensweisen beschritten werden können:

Zum einen wird die grundsätzliche Eignung eines Verfahrens für bestimmte Meßaufgaben aufgrund von Verfahrenskenngrößen beurteilt. Die Verfahrenskenngrößen werden für das Meßverfahren allgemein bestimmt und werden als gültig angenommen, wenn das Meßverfahren entsprechend einer dokumentierten Methode betrieben wird. Diese Methode kann zum Beispiel in einer VDI-Richtlinie festgeschrieben sein. Zum anderen kann die Angabe der Qualität von Meßergebnissen über die Meßunsicherheit erfolgen. Methoden zur Angabe der Meßunsicherheit werden nicht nur bei Messungen von Luftverunreinigungen sondern auch bei Umweltmessungen allgemein nur in wenigen, relativ neuen Normen und Richtlinien bzw. deren Entwürfen beschrieben und die praktische Umsetzung dessen steckt buchstäblich noch in den Kinderschuhen.

Die einfachste Art, wie eine Meßunsicherheit angegeben werden kann, ist die sogenannte Standardunsicherheit, bei der "die Streuung der Werte, die vernünftigerweise der Meßgröße zugeordnet werden könnte" [14], durch eine Standardabweichung ausgedrückt wird. Aus dieser Standardunsicherheit läßt sich durch Multiplikation mit einem Erweiterungsfaktor k eine erweiterte Unsicherheit (Vertrauensbereich) berechnen. Bei einem Vertrauensniveau von 95 % kann für den Erweiterungsfaktor in vielen praktischen Fällen $k = 2$ gesetzt werden.

Die Angabe der Meßunsicherheit stellt die eindeutigste Information über die Qualität von Meßergebnissen dar. Die grundsätzlichen Empfehlungen und die konkreten Beispiele der vorliegenden Arbeit zielen daher stets auf die Angabe von Meßunsicherheiten ab. Dabei wird auch dargestellt, welche Verbindungen zu klassischen Qualitätsmerkmalen, den Verfahrenskenngrößen bestehen, beispielsweise dadurch, daß bestimmte Verfahrenskenngrößen im Zuge der Bestimmung der Meßunsicherheit automatisch mitbestimmt werden oder dadurch, daß unter ganz

speziellen Umständen einige Verfahrenskenngrößen direkt für die Angabe von Meßunsicherheiten verwendet werden können.

Die konkreten Beispiele dieser Arbeit beziehen sich auf die Messung von Luftverunreinigungen, die vom Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart (IVD) an Bord von Fesselballonen und eines ferngesteuerten Kleinzeppelins durchgeführt werden. Diese Systeme werden häufig in Feldexperimente eingebunden, bei denen eine Vielzahl von Partnern gemeinsam Messungen durchführen und bei denen folglich die dargestellte Problematik der Qualitätssicherung auftritt.

Ein entscheidender Punkt bei der Angabe von Meßunsicherheiten und deren Überprüfung im Rahmen des Feldexperimentes ist, daß diese Angaben stets für den Betrieb der jeweiligen Meßsysteme unter Feldbedingungen gelten sollten. Durch eigene Beispiele kann in dieser Arbeit belegt werden, daß diesbezüglich erhebliche Unterschiede bestehen, ob ein Meßsystem im Labor oder unter Feldbedingungen betrieben wird.

Bei den Maßnahmen zur Qualitätssicherung bei Feldexperimenten, die eine Angabe der Qualität der Messungen in Form der Meßunsicherheit zum Ergebnis haben, können als grobe Unterteilung zwei Teilaktivitäten unterschieden werden:

1. Maßnahmen zum Erreichen eines hohen Qualitätsstandards bei den Messungen, der von den Betreibern der Meßeinrichtungen gewährleistet werden muß. Aufgrund dieser Maßnahmen muß der Betreiber eines Meßsystems in der Lage sein, die Unsicherheit seiner Messung anzugeben. Die wichtigste Maßnahme hierzu ist bei kontinuierlich arbeitenden Meßverfahren die regelmäßige Kalibrierung der Meßgeräte unter Feldbedingungen. Aus praktischen Gründen ist dabei häufig nur eine Zweipunktkalibrierung möglich. Daraus läßt sich in vielen Fällen die Unsicherheit der Messung abschätzen.
2. Maßnahmen, die spezifisch für eine Feldmeßkampagne durchgeführt werden und die unter anderem der Überprüfung der angegebenen Meßunsicherheiten und gegebenenfalls einer Harmonisierung des Gesamtdatensatzes dienen. Diese Maßnahmen können nur von den Projektpartnern gemeinsam bewältigt werden. Die wichtigste Maßnahme hierzu ist eine Vergleichsmessung der am Feldexperiment beteiligten Meßsysteme. Die Vergleichsmessung sollte am realen Medium, also in Außenluft erfolgen. Durch sorgfältige Planung muß dabei gewährleistet werden, daß lokale räumliche Unterschiede bei Konzentrationen von Luftverunreinigungen nicht auftreten, so daß alle beteiligten Meßsysteme vergleichbare Bedingungen vorfinden. Alle Meßsysteme müssen bei einer Vergleichsmessung exakt so betrieben werden wie bei der Feldmeßkampagne auch.

Abweichungen der Meßergebnisse sind unvermeidlich, wenn zwei oder mehr der Meßsysteme unter vergleichbaren Bedingungen (z.B. im Rahmen einer Vergleichsmessung) betrieben werden. Diese Abweichungen der Meßergebnisse untereinander dürfen keinesfalls mit der Meßunsicherheit gleichgesetzt werden und sollten auch nicht in anderer Weise als Qualitätsmaß für die Meßdaten angegeben werden. Sie können jedoch zur Überprüfung von Meßunsicherheiten dienen, die mit einer unabhängigen Methode bestimmt wurden.

Für die Messung von O₃ an Bord eines Fesselballons wurde in dieser Arbeit beispielsweise eine Standardunsicherheit von 3,5 ppb v/v bestimmt, wenn das Meßergebnis 60 ppb v/v lautet. Dies entspricht einer relativen Standardunsicherheit von 5,8%. Diese Standardunsicherheit wurde

aus den Kenntnissen über das Meßverfahren unter Feldbedingungen abgeleitet und durch zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahmen (Vergleichsmessungen) geprüft.

Für Meßergebnisse, die deutlich größer als die Nachweisgrenze des jeweiligen Meßgeräts ausfallen, ist die relative Standardunsicherheit in vielen Fällen eine Konstante, d.h. die Meßunsicherheit ist proportional zum Meßwert. Für das gewählte Beispiel, der Messung von Ozon, ist diese Voraussetzung bei einem Meßergebnis von 60 ppb v/v erfüllt.

Bei der Messung von NO₂ beträgt die relative Standardunsicherheit 9,6% und bei der Messung von Benzol wurden 15% ermittelt, ebenfalls unter der Bedingung, daß die Meßergebnisse deutlich höher als die Nachweisgrenze ausfallen. Standardunsicherheiten, die zwischen 5% und etwa 20% des Meßergebnisses ausmachen, sind als typische Werte anzusehen, nicht nur bei der Messung von Luftverunreinigungen, sondern auch bei Umweltmessungen allgemein.

Bei Arbeiten, die sich mit der Auswertung von Umweltmessungen beschäftigen, besteht die Gefahr, daß für Meßergebnisse Interpretationen erstellt werden, für die aufgrund der vorhandenen Datenqualität gar keine Berechtigung besteht. Wenn zwei Meßergebnisse, die unabhängig gewonnen wurden und die mit der gleichen Standardunsicherheit von beispielsweise 5% behaftet sind, miteinander verglichen werden, so ist ein Unterschied der Meßergebnisse von immerhin etwa 15% (dem $2 \cdot \sqrt{2}$ -fachen der Standardunsicherheit) allein durch die Meßunsicherheit erklärbar, wenn man dieser Aussage einen Grad des Vertrauens von 95% zugrundelegt. Das heißt, erst ab einem gemessenen Unterschied von mehr als 15% ist es beispielsweise überhaupt erforderlich, nach Erklärungen und Interpretationen für den gemessenen Unterschied zu suchen.

Diese und ähnliche Fragestellungen sollten bei der Auswertung eines Datensatzes eines Feldexperiments aufgrund der Dokumentation der Datenqualität beantwortbar sein. Daß hierfür bei künftigen Feldexperimenten das notwendige Werkzeug bereitgestellt werden kann, dazu konnten die Ausführungen dieser Arbeit hoffentlich einen Beitrag leisten. Den Betreibern von Meßsystemen und den Planern von Experimenten kann allerdings nicht der für die Arbeiten zur Qualitätssicherung erforderliche personelle und materielle Aufwand abgenommen werden. Ein Aufwand jedoch, der sich bezahlt macht und der die Forscher im Endeffekt ihrem Ziel näher bringt als dies erreicht werden könnte, wenn eben dieser Aufwand nicht in die Qualitätssicherung, sondern etwa in ein erweitertes Meßprogramm investiert würde.

Anhang A Meßtechnik für chemische Größen

A 1 Messung von O₃

Für die Messung von Ozon kommen kommerziell erhältliche Ozonsonden der Fa. GFAS, Typ OS-B-2 zum Einsatz. Dieser Sondentyp wurde speziell für ballongetragene Ozonvertikalprofile entwickelt. Er zeichnet sich durch geringes Gewicht und sehr kurze Einstellzeiten aus. Eine Beschreibung der Sonde und deren Leistungsfähigkeit erfolgt in [119] [120] und in [121].

Meßprinzip / technische Daten

Das Meßverfahren beruht auf einer Chemilumineszenzreaktion von Ozon mit speziell beschichteten Metallplättchen, an deren Oberfläche die Reaktion stattfindet. Das Lichtsignal der Chemilumineszenzreaktion wird von einem Photomultiplier erfaßt und verstärkt. Das Ausgabesignal ist eine Spannung von 0-2 V.

Die Probenluft wird mit einem Gebläse mit großem Volumenstrom an dem Metallplättchen (100 l/min) vorbeigeführt. Dies ermöglicht die kurze Einstellzeit von 23 ms. Es handelt sich um ein relatives Meßverfahren, bei dem ein linearer Zusammenhang zwischen Ozonkonzentration und Ausgangssignal im Bereich von 0-250 ppb v/v gegeben ist. Dieser Zusammenhang muß durch regelmäßige Zweipunktkalibrierungen (s.u.) bestimmt werden, da die Beschichtung des Metallplättchens einer Alterung unterliegt. Das Metallplättchen, sollte nach 1 bis 2 Tagen gewechselt werden. Nach einem Wechsel ist eine zweistündige Aktivierungsphase erforderlich, bei der die reaktive Schicht erhöhten Ozonkonzentrationen ausgesetzt wird.

Im Praxisbetrieb erwies sich die Handhabung der Sonden als vergleichsweise einfach und die Sonden zeigten sich als zuverlässig. Gegenüber der Originalversion des Herstellers wurden geringe Anpassungen erforderlich, die hauptsächlich die Umstellung der Stromversorgung und die Anschlüsse für die Signalausgabe betreffen.

Querempfindlichkeiten

Die Reaktion ist spezifisch für Ozon. Andere oxydierende Spurengase wie NO₂, H₂O₂ oder Peroxiacetylnitrat (PAN) erzeugen keine Chemilumineszenz.

Kompensation vom Umgebungseinflüssen

Zwischen den regelmäßigen Zweipunktkalibrierungen wird die Sonde am Fesselballon oder am Luftschiff eingesetzt. Dabei wird die Sonde geänderten Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Die Empfindlichkeit der Sonde hängt von Umgebungsdruck, Umgebungstemperatur und Wasserdampfpartialdruck ab. Der Nullpunkt zeigt dagegen keine Abhängigkeit von diesen Parametern. Für alle drei Parameter sind daher Korrekturen der Empfindlichkeit erforderlich. Dazu wird jeweils ein Korrekturfaktor für die Empfindlichkeit der Sonde eingeführt, mit dem die bei den Bezugsbedingungen bestimmte Empfindlichkeit der Sonde $e(p_0, T_0, p_{H_2O,0})$ einen neuen, für die aktuellen Bedingungen gültigen Wert $e(p, T, r)$ erhält.

$$e(p, T, r) = e(p_0, T_0, p_{H_2O,0}) \times f_p \times f_T \times f_r \quad (\text{A-1})$$

Nach [121] sind folgende Korrekturen einzusetzen:

Temperaturabhängigkeit:

$$f_T = 1 - \frac{(T_0 - T)}{60} \quad (\text{A-2})$$

Druckabhängigkeit:

$$f_p = \left(\frac{p}{p_0}\right) \times \left(1 - \left(0,63 \log \frac{p}{p_0}\right)\right) \quad (\text{A-3})$$

Feuchteabhängigkeit:

$$f_r = \frac{(1 + 0,4(1 - e^{-0,238 \times p_0}) + 0,011 p_{H_2O})}{(1 + 0,4(1 - e^{-0,238 \times p_{H_2O,0}}) + 0,011 p_{H_2O,0})} \quad (\text{A-4})$$

Der Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} ist indirekt aus dem zur Temperatur T gehörigen Sättigungsdampfdruck E und der relativen Feuchte r_{H_2O} berechenbar [53]. Relative Feuchte und Temperatur werden im allgemeinen mitgemessen, so daß diese Werte einfach verfügbar sind:

$$p_{H_2O} = (r_{H_2O}/E) \quad E = 6,101 \times e^{((17,3 \cdot T)/(237,3 + T))} \quad (\text{A-5})$$

Zwar muß das Meßergebnis der Sonde hinsichtlich dreier Parameter korrigiert werden, jedoch macht die Korrektur im allgemeinen weniger als 10% des Endergebnisses aus und die Eingangsparameter für die Korrekturen werden bei Sondierungen mitgemessen.

Kalibrierung beim Feldeinsatz

Die Kalibrierfunktion beschreibt den Zusammenhang zwischen Ausgangssignal und Ozonkonzentration. Sie wird durch Zweipunktkalibrierungen bestimmt, wie in Bild 4-3 dargestellt. Als Referenz dient ein Absolutmeßverfahren, das nach dem Prinzip der UV-Absorption arbeitet. Dieses Verfahren ist in DIN ISO 13964 beschrieben und als Referenzmeßverfahren anerkannt. In der Regel wurde bei vergangenen Meßkampagnen ein Dasibi 1008 PC eingesetzt.

Bei der Zweipunktkalibrierung werden Nullpunkt und Empfindlichkeit bestimmt. Den Nullpunkt der Sonde erhält man, indem das Gebläse für die Probenluft abgeschaltet wird und Luft-einlaß und -auslaß verschlossen werden. Nach ca. einer Minute ist das gesamte Ozon im Innern der Sonde abgebaut. Der Nullpunkt kann abgelesen werden und gegebenenfalls an einem Trimpoti eingestellt werden. Die Bestimmung der Empfindlichkeit erfolgt durch Vergleich mit dem Referenzverfahren. Dazu wird mit Ozon angereicherte Außenluft mit dem erforderlichen hohen Volumenstrom von mindestens 100 l/min bereitgestellt und auf die Ozonsonde und auf das Referenzgerät gleichzeitig aufgegeben. Zum Ausgleich von Fluktuationen der Ozonkonzentration wird über 10 bis 15 min parallel gemessen. Die Mittelwerte des Sondensignals und des Referenzgeräts über die Zeit der Parallelmessung werden für die Bestimmung der Empfindlichkeit verwandt. Auch die Empfindlichkeit kann über einen Trimpoti eingestellt werden. Dies sollte jedoch nur am Anfang einer Meßreihe geschehen, da sonst die zeitliche Entwicklung der Empfindlichkeit nicht nachvollzogen werden kann. Eine Zweipunktkalibrie-

rung sollte nämlich alle drei Stunden oder öfter erfolgen, da die Empfindlichkeit einer zeitlichen Drift unterliegt. Der Nullpunkt bleibt im allgemeinen stabil und weist nur geringe Fluktuationen auf.

A 2 Messung von NO_2 und NO_x

A 2.1 Allgemeines zum Luminolverfahren

Die Messung von NO_2 in Außenluft mit dem Luminol-Verfahren basiert auf einer Chemilumineszenzreaktion von NO_2 mit Luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-Phthalazindion). Die Eignung des Verfahrens für die Messung von NO_2 in Außenluft wurde in [122] beschrieben. Leichtgewichtige Geräte, die nach diesem Verfahren arbeiten, wurden zum Beispiel von der Fa. Unisearch Associates Inc. entwickelt. Produkte dieser Firma werden auch vom IVD eingesetzt.

Bei diesen Instrumenten wird die Luft an einem mit Luminol-Lösung getränkten Docht vorbeigeführt. Die entstehende Leuchtreaktion wird von einem Photomultiplier erfaßt und verstärkt. Entscheidend für die Stabilität der Empfindlichkeit des Geräts ist die kontinuierliche Erneuerung des Luminols auf dem Docht, da dessen Reaktivität bei Exposition an der Luft rasch abnimmt. Genauso wichtig ist das Entfernen der verbrauchten Luminollösung aus dem System. Beides hat sich bei den Geräten der Fa. Unisearch als Schwachpunkt herausgestellt.

Die aus der Literatur bekannten Querempfindlichkeiten wurden in [123] zusammengefaßt. Wichtige Querempfindlichkeiten bestehen demnach gegenüber O_3 und Peroxiacetylnitrat (PAN). Für die Unterdrückung der O_3 -Querempfindlichkeit wurde vom IVD ein von Unisearch angebotener O_3 -Scrubber eingesetzt, der O_3 quantitativ entfernen soll, nicht jedoch NO_2 . Die Querempfindlichkeit gegenüber PAN beträgt 25% verglichen mit NO_2 . Da PAN vom IVD am Fesselballon oder Luftschiff nicht mitgemessen wird, ist eine Korrektur nicht möglich. Bei der Bestimmung der Unsicherheit der NO_2 - und NO_x -Messung mit den Meßsystemen des IVD wird auf diese Problematik nochmals eingegangen.

Eine weitere Einschränkung des Luminolverfahrens besteht in der Nichtlinearität bei Konzentrationen von weniger als ca. 3 ppb v/v. Diese Nichtlinearität muß korrigiert werden oder bei der Bestimmung der Meßunsicherheit berücksichtigt werden.

Weiterhin besteht beim Luminol-Verfahren eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit gegenüber dem Umgebungsdruck und der Temperatur in der Meßzelle. Diese Abhängigkeit kann eliminiert werden, indem Druck- und Temperatur mitgemessen werden und die Empfindlichkeit des Geräts entsprechend korrigiert wird.

Ein Vorteil des Luminol-Verfahrens besteht in den geringen Einstellzeiten, die realisiert werden können und im geringen Signal-Rauschverhältnis, aufgrund dessen vergleichsweise geringe Nachweisgrenzen möglich sind, vorausgesetzt, der Nullpunkt eines Geräts unterliegt nicht zu großen Driften. Zudem sind Geräte mit geringem Gewicht und geringem Stromverbrauch realisierbar, weshalb Geräte nach diesem Verfahren besonders häufig an Bord von Flugzeugen und auch an Bord der Fesselballons und des Luftschiffs der Universität Stuttgart zum Einsatz kommen.

A 2.2 LMA4

Das LMA-4 Gerät der Fa. Unisearch Associates ist ein tragbares Gerät für die Messung von NO_2 und NO_x in der Außenluft. Unter NO_x wird die Summe aus NO und NO_2 verstanden. Aufgrund des hohen Gewichts von 11 kg und des hohen Energiebedarfs (bis 50 W) konnte das Gerät bisher nur am Fesselballon und nicht am Luftschild eingesetzt werden. Eine Beschreibung des Geräts erfolgt in [124]. Erfahrungen mit dem Betrieb des Geräts werden in [123] beschrieben.

Meßprinzip / technische Daten

Das Gerät arbeitet nach dem Luminolverfahren, wie in A 2.1 beschrieben. Technische Änderungen gegenüber der Herstellerversion wurden nicht vorgenommen. Der Nachteil der Nichtlinearität des Luminol-Verfahrens wurde bei diesem Gerätetyp dadurch umgangen, daß dem Probegasstrom mit Hilfe einer Permeationsquelle eine geringe Menge NO_2 zugemischt wird, wodurch die NO_2 -Konzentration in den linearen Bereich des Luminolverfahrens gehoben wird. Durch regelmäßige automatische Nullpunktgleichung wird zudem dieser Offset laufend bestimmt und die Geräteanzeige entsprechend korrigiert. Bei Inbetriebnahme sollten ca. 2 Stunden eingeplant werden, bis die regelmäßige Überprüfung des Offsets konstante Werte liefert. Der Nachteil der Zumischung von NO_2 besteht in einem unruhigeren Signal bei kleinen Meßwerten, was höhere Nachweisgrenzen zur Folge hat, als dies bei Geräten ohne NO_2 -Anreicherung möglich ist.

Das Gerät kann im Modus für NO_2 -Messung, für NO_x -Messung und im alternierenden Modus (Wechsel zwischen NO_2 und NO_x -Modus) betrieben werden. Die Messung von NO_x wird durch einen eingebauten Cr_2O_3 -Konverter erreicht, welcher das in der Außenluft vorhandene NO vollständig zu NO_2 oxydieren soll.

Beim praktischen Einsatz des Geräts zeigten sich konstruktive Mängel, die zu einer verminderten Verfügbarkeit führten, da Daten teilweise verworfen werden mußten und Zeit für die Fehlersuche und Behebung benötigt wurde. Die beiden wichtigsten Probleme bestanden einerseits bei der Regelung des Luminolflusses und dem Abtransport von verbrauchtem Luminol und andererseits bei einem Programmfehler des Geräts, der gelegentlich einen sogenannten "factory reset" zur Folge hat, bei dem sämtliche Benutzereinstellungen verloren gehen. Dieser Programmfehler, hatte zur Folge, daß das Gerät nur mit den Einstellungen des Grundzustands betrieben werden konnte, obwohl von Seiten des Herstellers zahlreiche Möglichkeiten der individuellen Konfiguration angeboten werden.

Wenn der Abtransport von verbrauchtem Luminol aus der Meßkammer aufgrund eines Gerätefehlers unterbleibt, kann der mit Luminol getränkte Docht mit verbrauchter Lösung in Berührung kommen, wodurch die Empfindlichkeit stark absinken kann. Ein weiterer Effekt ist, daß das nicht abtransportierte Luminol mit dem Meßgas mitgerissen wird und das gesamte System nach der Meßkammer überfluten kann.

Aufgrund der genannten Hauptprobleme aber auch aufgrund weiterer technischer Probleme bleibt festzuhalten, daß die Messung mit dem LMA-4-Gerät viel Erfahrung und Betreuungsaufwand erfordert.

Querempfindlichkeiten

Siehe A 2.1.

Kompensation vom Umgebungseinflüssen

Das Gerät führt eine interne Korrektur des Einflusses von Druck- und Temperaturschwankungen aus, auf die der Benutzer keinen Einfluß hat.

Kalibrierung beim Feldeinsatz

Die Kalibrierung beim Feldeinsatz erfolgt durch regelmäßige Zweipunktkalibrierungen mit Aufgeben von NO_2 -Prüfgasen und von Nullgas. Bei der Aufgabe von Prüfgasen, die neben NO_2 auch NO enthalten, wurde festgestellt, daß die Geräteanzeige bei Messung im NO_x -Modus in nicht vorhersehbarer Weise auf den NO -Gehalt im Prüfgas reagiert. Es wurde teilweise eine hohe Empfindlichkeit und teilweise überhaupt keine Empfindlichkeit gegenüber NO beobachtet. Möglicherweise hängt das Verhalten des Geräts von der aktuellen Luftfeuchte ab und weist gewisse Memory-Effekte auf, wenn kurzzeitig relativ trockenes Prüfgas aufgegeben wird. Gleichzeitig zeigten sich bei Messungen in Außenluft stets vernünftige Meßanzeigen für NO_x , wenn für NO_x die selbe Empfindlichkeit wie für die Messung von NO_2 eingesetzt wurde. Auf eine separate Kalibrierung des NO_x -Kanals wurde daher verzichtet und eine 100%-ige Konversion von NO zu NO_2 im Konverter angenommen. Daß diese Annahme realistisch ist, daß also keine merkliche Erhöhung der Meßunsicherheit bei der Messung von NO_x gegenüber der Messung von NO_2 zu beobachten ist, konnte durch die Auswertung der Außenluftvergleiche mit einem Referenzverfahren im Kapitel 5.4.2 gezeigt werden.

A 2.3 NO_2 -Sonde

Für die Messung von NO_2 kommt neben dem LMA-4-Gerät eine von der Firma Unisearch Associates Inc. entwickelte Sonde für troposphärische Ballonmessungen zum Einsatz. Eine Beschreibung der Sonde erfolgt in [46] und [125]. Im Gegensatz zum LMA-4-Gerät ist diese NO_2 -Sonde sehr leicht und kommt mit wenig elektrischer Energie aus.

Meßprinzip / technische Daten

Die NO_2 -Sonde arbeitet ebenfalls nach dem in A 2.1 beschriebenen Luminolverfahren. Gegenüber der Herstellerversion wurden am IVD einige Umbauten vorgenommen, um das Gerät für den Einsatz im eigenen System zu optimieren. Die Umbauten betreffen hauptsächlich die Stromversorgung (Umstellung auf 12V) und die Luminolversorgung. Bei der Luminolversorgung wurde bei Labortests festgestellt, daß diese in der Herstellerversion nicht zuverlässig arbeitete und in Folge dessen starke Schwankungen der Empfindlichkeit zu beobachten waren. Eine automatische Absaugung von verbrauchtem Luminol aus der Meßkammer ist in der Originalversion nicht vorgesehen. Die ursprüngliche Regeleinheit für Luminol wurde daher entfernt und durch eine einfache Schlauchpumpe ersetzt, die sowohl für Luminolzufuhr als auch für die Luminolabsaugung sorgt.

Die Sonde besitzt keine Permeationskammer zur Anhebung des NO_2 -Levels im Meßgas, weshalb die Kalibrierfunktion des Geräts nur im Bereich 2,8-80ppb v/v linear ist [46]. Ein Ausgleich des nichtlinearen Verhaltens kann rechnerisch stattfinden. Wenn c das (unkorrigierte) Meßergebnis ist, das man über die lineare Analysenfunktion erhält, so kann nach [46] ein korrigiertes Ergebnis c_{korr} über folgende im Bereich $0 < c_{korr} < 2,8$ gültige Funktion bestimmt werden:

$$c_{korr} = 0,74c + 0,50c^{0,5} \quad (\text{A-6})$$

Die Differenz zwischen korrigiertem Meßergebnis c_{korr} und dem nicht korrigierten, über eine lineare Analysenfunktion erhaltenen Ergebnis c stellt eine systematische Abweichung d dar:

$$d = c - c_{korr} = 0,26c - 0,50c^{0,5} \quad (\text{A-7})$$

Bei der angegebenen Bereichsgrenze von $c = 2,8$ ppb v/v beträgt die systematische Abweichung $d = -0,11$ ppb v/v. Sie ist damit vernachlässigbar klein gegenüber der Meßunsicherheit. Deshalb ist es gerechtfertigt, oberhalb von $c = 2,8$ ppb v/v das nicht korrigierte Meßergebnis c zu verwenden und nur unterhalb von $c = 2,8$ ppb v/v die Korrekturfunktion für die Nichtlinearität anzuwenden. Bei geringeren Anforderungen an die Meßgenauigkeit ist es auch möglich, auf die Korrektur der Nichtlinearität zu verzichten. Der Preis für diese Vereinfachung ist eine erhöhte Meßunsicherheit.

Querempfindlichkeiten

Siehe A 2.1.

Kompensation vom Umgebungseinflüssen

Die Empfindlichkeit der Sonde ist abhängig von Änderungen des Umgebungsdrucks und von Änderungen der Temperatur der Meßkammer. Die Temperatur der Meßkammer und der Luftdruck werden standardmäßig mitgemessen, so daß entsprechende Korrekturen möglich sind. Die Korrektur erfolgt über Korrekturfaktoren f_p bzw. f_T , welche die Berechnung der aktuellen Empfindlichkeit e bei den Bedingungen p (Umgebungsdruck) und T (Kammertemperatur) erlauben, wenn die Empfindlichkeit e_0 bei festzulegenden Bezugsbedingungen p_0, T_0 bekannt ist:

$$e = e_0 \times f_T \times f_p \quad (\text{A-8})$$

$$f_T = 1 - 0,035(T_0 - T) \quad (\text{A-9})$$

$$f_p = p/p_0 \quad (\text{A-10})$$

Aus dem Faktor f_T erkennt man eine 3,5%-ige Abnahme der Empfindlichkeit, wenn sich die Kammertemperatur um 1°C erhöht. Aus dem Faktor f_p erkennt man ein zum Luftdruck proportionales Verhalten der Empfindlichkeit, was andeutet, daß für das Meßsignal eher die in der Meßkammer vorhandene Stoffmenge an NO_2 ausschlaggebend ist als die Volumenkonzentration. Da die Meßergebnisse jedoch üblicherweise als Volumenkonzentration angegeben werden, ist diese Korrektur erforderlich.

Kalibrierung beim Feldeinsatz

Die Kalibrierung beim Feldeinsatz erfolgt durch regelmäßige Zweipunktkalibrierungen mit Aufgeben von NO₂-Prüfgasen und von Nullgas.

A 2.4 Bereitstellung von Prüfgasen für NO und NO₂

Die Bereitstellung gasförmiger Standards zur Kalibrierung von Meßgeräten ist bei Stickstoffoxiden von besonderer Bedeutung. Die Analysatoren können bemerkenswerte Driften von Nullpunkt und Empfindlichkeit aufweisen. Dies gilt nicht nur für die in dieser Arbeit beschriebenen Meßgeräte, sondern generell auch für Geräte, die nach der Chemilumineszens-Methode arbeiten. Deshalb müssen als Referenz Prüfgase bereitgestellt werden, deren Gehalt sowohl hinreichend konstant ist als auch genau genug bekannt ist. Dies ist insbesondere bei NO₂-Prüfgas schwierig, da NO₂ ein reaktives Gas ist. Folgende Methoden zur Bereitstellung von Prüfgasen sind üblich:

NO:

- Bereitstellung in Druckflaschen (NO in Stickstoff): Der Bereich möglicher Konzentrationen ist sehr groß. Derartige Prüfgase sind kommerziell erhältlich. Die Herstellung erfolgt durch Verdünnung von reinem NO nach einem der in der Richtlinienreihe VDI 3490 beschriebenen Verfahren. In der Regel sind die Druckflaschen mit einem Zertifikat versehen. Prüfgasflaschen mit Zertifikat haben ein Verfallsdatum, innerhalb dessen die zertifizierte Konzentration garantiert wird, vorausgesetzt, die Druckflasche wird richtig gelagert. Prüfgase aus Druckflaschen mit NO in Stickstoff sind für die Kalibrierung von Luminol-Geräten ungeeignet, da die Oxydation von NO zu NO₂ im Konverter die Gegenwart von Sauerstoff voraussetzt.
- Bereitstellung durch Verdünnung eines zertifizierten Prüfgasgemischs mit NO-freier Luft (Trärgas): Zur Verdünnung wird ein Verdünnungssystem mit Massenflußreglern, Kapillaren oder kritischen Düsen zur Kontrolle der Gasflüsse eingesetzt. Derartig hergestellte Prüfgase enthalten normalerweise genügend Sauerstoff, da die Beimengung des Trärgases überwiegt (Verdünnungen von 1: 10 bis 1:1000 sind beispielsweise praktikabel).

NO₂:

- Bereitstellung in Druckflaschen (NO₂ in Luft): Bei Lagerung von NO₂-Prüfgasen ist bekannt, daß die Prüfgaskonzentration im allgemeinen nicht stabil ist. Es werden sowohl im Lauf der Zeit zunehmende als auch abnehmende Konzentrationen beobachtet. Im Rahmen von Meßkampagnen wurden NO₂-Prüfgase in Flaschen vom IVD dennoch erfolgreich eingesetzt. Durch Überprüfung unmittelbar vor- und nach einer Meßkampagne, also im Abstand von ca. 4 Wochen, mit einem Referenzverfahren kann der Gehalt an NO₂ ausreichend genau bestimmt werden, da die Veränderung innerhalb dieses Zeitraums normalerweise gering ausfällt.

- Herstellung nach dem Permeationsverfahren: Die Grundlage des Verfahrens bildet die Permeation von NO_2 durch eine Membran (z. B. aus PTFE). In VDI 3490-9 [126] ist das Verfahren in allgemeiner Form beschrieben. Die Permeationsrate hängt von der Temperatur und von der Konzentrationsdifferenz zwischen innerer und äußerer Seite der Permeationsmembran ab. In einem sogenannten Permeationsröhrchen befindet sich reines NO_2 . Eine Seitenwand des Permeationsröhrchens wird durch die Membran gebildet. Gegenüber der Umgebungsluft ist damit die Konzentrationsdifferenz immer konstant, auch wenn sich das Röhrchen allmählich entleert. Das Röhrchen wird in eine thermostatisierte Permeationskammer eingebaut, in der ein konstanter Trägergasstrom (im allgemeinen NO - und NO_2 -freie Luft oder synthetische Luft) an der Membran vorbeigeführt wird. Der Trägergasstrom wird somit mit einer konstanten Rate mit NO_2 angereichert.
- Herstellung durch Gasphasentitration (GPT): Bei der Gasphasentitration zur Herstellung von NO_2 -Prüfgas wird die Oxydation von NO mit O_3 zu NO_2 ausgenutzt:



Wichtig ist, daß jedes Molekül O_3 in ein Molekül NO_2 überführt wird. Die Reaktion erfolgt nur dann vollständig, wenn NO im Überschuß vorhanden ist. Wenn die Ozonkonzentration mehr als 80% der NO Konzentration ausmacht, können auch höhere Oxydationsstufen von Stickstoff erreicht werden, so daß diese Voraussetzung nicht mehr gegeben ist.

Bild A-1 zeigt schematisch ein typisches System zur Herstellung von Prüfgas mit Hilfe der Gasphasentitration. Die Gasphasentitration findet in der ersten Reaktionskammer statt. Dort werden das unverdünnte NO -Prüfgas (NO in Stickstoff) und O_3 vermischt. Das Ozon wird in einem Ozongenerator photolytisch aus Nullgas (NO - und NO_2 -freie Luft) erzeugt. Die Verweildauer in der Mischkammer muß ausreichend sein, damit die Reaktion vollständig ablaufen kann. Dies kann in einfacher Weise geprüft werden, indem man das Gas beim Verlassen der Reaktionskammer auf einen Ozonanalysator gibt.

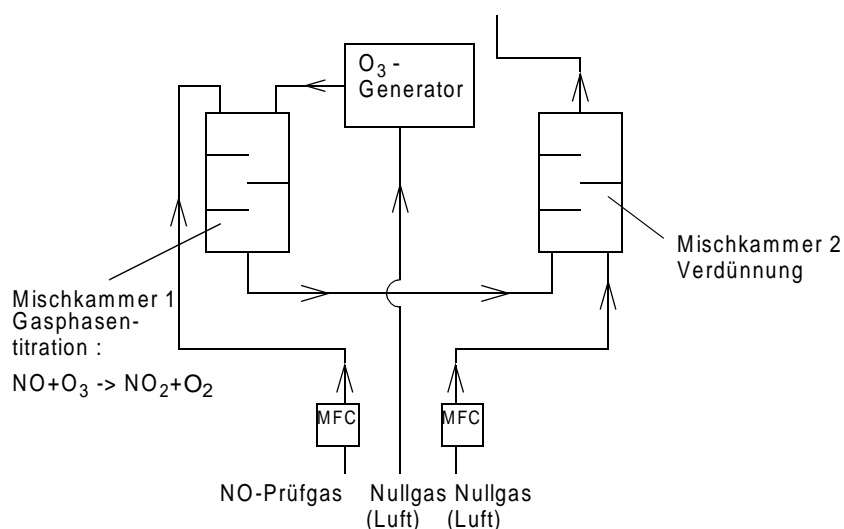


Bild A-1: System zur Herstellung von Prüfgas mit Hilfe der Gasphasentitration; MFC: Mass-Flow-Controller

Wenn kein Ozon mehr nachgewiesen wird, hat die Reaktion vollständig stattgefunden. In einer zweiten Mischkammer wird das konzentrierte NO_x -Prüfgas mit Nullgas auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Die Herstellung von NO_2 -Prüfgas mit Hilfe der Gasphasentitration ist noch in keiner deutschen oder internationalen Norm beschrieben, wengleich ein Normentwurf derzeit in Vorbereitung ist [127].

Alle oben beschriebenen Methoden erlauben die Bereitstellung eines Prüfgases mit hinreichend guter zeitlicher Konstanz. Für die Bestimmung des jeweiligen Gehalts an NO oder NO_2 gibt es verschiedene Methoden, die hier kurz beschrieben werden:

NO:

Bei Bereitstellung von NO -Prüfgas in Druckflaschen sind diese in der Regel herstellerseitig mit einem Zertifikat versehen. Die Konzentrationsangabe ist zudem mit einer Angabe zur Unsicherheit versehen. Eine zusätzliche, unabhängige Bestimmung der NO -Konzentration eines Prüfgases kann durch Analyse des Gases mit einem kalibrierten Meßgerät erfolgen.

NO₂:

Bei Herstellung von NO_2 -Prüfgas mit Hilfe der Permeationsmethode kann prinzipiell die NO_2 -Konzentration im Prüfgas bestimmt werden, wenn die Permeationsrate und der Trägergasvolumenstrom bekannt sind. Eine Methode der Bestimmung der Permeationsrate ist diejenige der Wägung, d.h. man bestimmt den Massenverlust des Permeationsröhrchens, wenn sich dieses eine bestimmte Zeit bei konstanter Temperatur in der Permeationskammer befand. Speziell im Fall von NO_2 ist diese Methode allerdings umstritten, da häufiger Abweichungen gegenüber anderen Methoden festgestellt wurden [128].

Die Permeationsrate kann auch bestimmt werden, indem die Konzentration des erzeugten Prüfgases mit einem unabhängigen Verfahren geprüft wird. Ein solches unabhängiges Verfahren stellt das Saltzman-Verfahren dar, das in VDI 2453-1 [108] beschrieben ist. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine handanalytische Methode, bei der die Probenluft durch eine Reaktionslösung geleitet wird, die sich mit Stickstoffdioxid zu einem roten Azofarbstoff umsetzt. Die Farbintensität der Reaktionslösung ist ein Maß für die in dem Probenluftvolumen enthaltene NO_2 -Masse. Die Farbintensität wird mit Hilfe eines Photometers mit der Farbintensität einer Reaktionslösung verglichen, der eine bekannte Menge an Natriumnitrit zugesetzt wurde. Somit kann die Messung nach dem Saltzman-Verfahren letztlich auf die Messung von Massen und Volumina zurückgeführt werden, weshalb die Methode auch als Basisverfahren bezeichnet wird. Voraussetzung ist allerdings, daß Stickstoffdioxid mit der Reaktionslösung eine Farblösung der gleichen Extinktion liefert wie äquimolare Mengen von Nitriten. Da diese Voraussetzung vermutlich nicht zu 100% erfüllt ist, führt dies zum sogenannten Saltzman-Faktor, dem in VDI 2453-1 ein eigenes Kapitel gewidmet ist. Eine Korrektur der Abweichung ist nicht Teil des Meßverfahrens, wenn dieses nach VDI 2453-1 ausgeführt wird. Der Saltzman-Faktor wird bei der Abschätzung der Unsicherheit des Meßverfahrens in Anhang B berücksichtigt.

Wenn ein Prüfgas über die Gasphasentitration von NO mit O_3 erzeugt wurde, bieten sich drei Möglichkeiten zur Bestimmung der NO_2 -Konzentration. Zum einen kann das eben beschriebene Saltzman-Verfahren als unabhängiges Verfahren eingesetzt werden. Wenn gewährleistet ist,

daß das gesamte für die Gasphasentitration eingesetzte O_3 tatsächlich mit NO reagiert, kann die NO_2 -Konzentration auch über die Ozonkonzentration im Prüfgas bestimmt werden (Bestimmung mit einem UV-Absorptionsgerät nach DIN ISO 13964). Dazu muß lediglich die Zufuhr an NO unterbrochen werden, nicht jedoch die Ozonerzeugung. Beide genannten Methoden sind in VDI 2453-2 (Vorentwurf) [127] genauer erläutert.

Wenn dagegen das für die Gasphasentitration verwendete NO -Prüfgas selbst ein Primärprüfgas darstellt, kann die erzeugte NO_2 -Konzentration auch mit Hilfe der NO -Messung eines Chemilumineszenz-Analysators bestimmt werden. Dazu wird zunächst das NO -Prüfgas ohne die Zugabe von Ozon auf den NO -Analysator gegeben und das Gerät auf die Sollkonzentration des Prüfgases justiert. Nach Zugabe des Ozons fällt die vom Analysator gemessene NO -Konzentration um den Betrag des in NO_2 umgewandelten NO ab, so daß die Abnahme an NO direkt ein Maß für die NO_2 -Menge im Prüfgas ist.

Bei den Messungen des IVD mit Fesselballon oder Luftschiff im Rahmen von Feldmeßkampagnen kommen in der Regel nur NO_2 -Prüfgase zum Einsatz, die über Gasphasentitration oder über ein Permeationssystem hergestellt werden. In Einzelfällen wurden auch NO_2 -Prüfgase aus Druckflaschen eingesetzt. Die Bestimmung des Gehalts an NO_2 erfolgt über das Saltzman-Verfahren.

A 3 Messung von SO_2

Beim Meßgerät für SO_2 handelt es sich um ein vom IVD selbst gebautes Gerät, das auf dem Leitfähigkeitsverfahren nach VDI 2451 Blatt 2 [129] basiert. Die Messung mit einem ähnlichen Gerät an Bord eines Fesselballons wurde bereits 1994 von Steisslinger [51] beschrieben. Infolge eines Seilrisses bei Ballonsondierungen ging dieses ursprüngliche von Steisslinger erprobte und beschriebene Meßgerät verloren. Das ursprüngliche Gerät basierte auf einem kommerziell erhältlichen Gerät der Fa. Wösthoff. Beim Nachbau mußten viele Komponenten selbst hergestellt werden, da das Wösthoff-Gerät und dessen Komponenten nicht mehr vertrieben wird.

Beim Nachbau wurde besonders auf geringes Gewicht und niedrigen Stromverbrauch geachtet. Eine Beschreibung des Nachbaus, der zugehörigen Laboruntersuchungen sowie Berichte über den praktischen Einsatz des Geräts sind in [109] zu finden.

Meßprinzip / technische Daten

Das Verfahren beruht auf der Erhöhung der Leitfähigkeit einer Meßlösung bestehend aus einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure. Die zu analysierende Luft wird kontinuierlich mit der Lösung in Berührung gebracht, wobei in der Luft vorhandenes Schwefeldioxid dabei zu Schwefelsäure oxydiert wird, wodurch die Leitfähigkeit der Lösung erhöht wird. Die Erhöhung der Leitfähigkeit wird im Gerät gemessen und elektronisch verstärkt. Das Ausgangssignal besteht aus einem Gleichspannungssignal, das auf die Datenerfassung gegeben wird. Der Bereich, in dem das Gerät eine lineare Kennlinie besitzt, geht von 0 bis 150 ppb v/v. Oberhalb von 150 ppb v/v wird die Messung geringfügig unempfindlicher.

Das Verfahren ist sehr empfindlich gegenüber Veränderungen von Probenluftstrom und Flüssigkeitsdosierung. Die Förderung der Meßlösung erfolgt über eine Schlauchpumpe. Infolge einer kurzen Lebensdauer der Pumpenschläuche ist ein häufiges Neueinrichten der Durchflüsse erforderlich. Dies ist nur ein Beispiel dafür, daß beim Umgang mit dem Gerät die Erfahrung einer geübten Person erforderlich ist. Ein weiteres Problem stellt die Drift des Nullpunktes dar, da die Grundleitfähigkeit der nicht exponierten Meßlösung auch auf geringe Kontaminationen stark reagiert.

Querempfindlichkeiten

Durch Experimente im Labor wurde festgestellt, daß die Kalibrierfunktion Driften und Schwankungen unterliegt, die so stark sind, daß eine wiederholte Aufgabe von Prüfgas auf acht Konzentrationsniveaus entsprechend VDI 2449-1 [75] nicht möglich ist, ohne daß das Gerät nachjustiert werden muß. Diese starken Driften von Nullpunkt und Empfindlichkeit führen zu einer hohen Meßunsicherheit, wie im Kapitel 5.5 gezeigt wird. Gegenüber diesem Einfluß auf die Meßunsicherheit sind die für das Verfahren bekannten Querempfindlichkeiten [129] zu vernachlässigen.

Kompensation vom Umgebungseinflüssen

Die Untersuchungen in [109] zeigten, daß eine Abhängigkeit von Nullpunkt oder Empfindlichkeit von der Umgebungstemperatur nicht festzustellen war. Dagegen besteht gegenüber dem Umgebungsdruck eine starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit muß über einen Korrekturfaktor auf einen aktuell vorliegenden Druck korrigiert werden:

$$e(p) = e(p_0) \left(1 - \frac{(p_0 - p)}{516} \right) \quad (\text{A-12})$$

Kalibrierung beim Feldeinsatz

Die Kalibrierung während des Feldeinsatzes erfolgt in Form von Zweipunktkalibrierungen mit kommerziell erhältlichen Prüfgasen. Der Nullpunkt wird mit einer Aktivkohlepatrone eingestellt, über die Umgebungsluft in das Gerät gesaugt wird. Die Kalibrierung muß so oft wie möglich erfolgen, d.h. vor und nach jedem Aufstieg mit dem Fesselballon.

A 4 Messung von CO₂

Das am IVD eingesetzte Meßgerät CIRAS-L wird von der britischen Firma PPSystems hergestellt und vertrieben. Die spezielle Leichtgewichtversion wurde unter anderem für den Einsatz an Fesselballons entwickelt. Am IVD durchgeführte Laboruntersuchungen und Erfahrungen mit dem Gerät unter Praxisbedingungen sind in [110] beschrieben.

Meßprinzip / technische Daten

Beim CIRAS-L handelt es sich um einen IR-Gasanalysator. Zur Messung von CO₂ wird die Lichtabsorption von Kohlendioxid im Wellenlängenbereich von 4,1 - 4,3 µm benutzt. Das Gerät

erwies sich im Feldeinsatz bei richtiger Bedienung als zuverlässig und zeichnete sich durch geringe Driften von Nullpunkt und Empfindlichkeit aus.

Durch zehnfache Aufgabe von Prüfgas auf acht Konzentrationsstufen entsprechend VDI 2249-1 [75] konnte festgestellt werden, daß das Gerät im Konzentrationsbereich von 300 bis 1000 ppm eine lineare Kennlinie besitzt. Niedrigere Konzentrationen als 350 ppm kommen bei Messungen in der Außenluft nicht vor, da das derzeitige Konzentrationsniveau in Außenluft bei ca. 350 ppm liegt. Übliche Erhöhungen der Konzentration in der Außenluft infolge anthropogener oder natürlicher Emissionen bewegen sich im allgemeinen unterhalb von 10 ppm v/v. Ausnahmen bieten Abgasfahnen von Punktquellen wie Feuerungsanlagen, wenn diese in geringer Entfernung vom Emissionspunkt vom Meßsystem durchflogen werden.

Querempfindlichkeiten

Untersuchungen zu Querempfindlichkeiten wurden für die Stoffe CO, SO₂, NO, NO₂ und H₂O durchgeführt [110]. In keinem Fall konnte eine Beeinflussung von Empfindlichkeit oder Nullpunkt festgestellt werden.

Kompensation vom Umgebungseinflüssen

Bei Versuchen im Labor war bei Aufgabe eines Prüfgases mit konstantem CO₂-Gehalt kein Einfluß der Umgebungstemperatur auf das Meßsignal feststellbar. Daraus kann geschlossen werden, daß eventuell vorhandene Temperatureinflüsse vollständig kompensiert werden.

Dagegen konnte festgestellt werden, daß die interne Druckkompensation nicht korrekt arbeitet. Bei Versuchen wurde die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Geräts vom Umgebungsdruck ermittelt. Die Empfindlichkeit muß über einen Korrekturfaktor auf einen aktuell vorliegenden Druck korrigiert werden:

$$e(p) = e(p_0) \left(1 + \frac{(p - p_0)}{2037} \right) \quad (\text{A-13})$$

Kalibrierung beim Feldeinsatz

Die Kalibrierung während des Feldeinsatzes erfolgt mit kommerziell erhältlichen Prüfgasen. Infolge der sehr stabilen Kalibrierfunktion genügen Kalibrierungen im Abstand von ca. 10 Stunden. Der Nullpunkt des Geräts wird zudem automatisch alle 30 Minuten neu bestimmt.

A 5 Messung von Kohlenwasserstoffen (VOC)

A 5.1 Grundlage der Methode

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Messung von Kohlenwasserstoffen basiert auf Flammenionisationsdetektoren (FID). Eine kurze Einführung dazu und Hinweise auf weitere Literatur finden sich in [4]. Mit einem FID können nur die in einer Probe vorhandenen Kohlenwasserstoffe als Ganzes erfaßt werden, denn das Signal eines FID ist in erster Näherung proportional zur Anzahl der C-Atome in der Probe. Wenn einzelne Substanzen unterschieden werden sollen, müssen diese vor der Detektion im FID gaschromatografisch getrennt werden. Außerdem ist in der Regel eine Anreicherung der Substanzen erforderlich, da die Konzentrationen von Einzelsubstanzen in der Atmosphäre in vielen Fällen für eine direkte Analyse zu gering sind. Eine Ausnahme stellt beispielsweise Methan dar, das in der Atmosphäre mit mindestens 1,7 ppm v/v vorkommt.

Systeme zur Messung von Kohlenwasserstoff-Einzelsubstanzen in der Außenluft benötigen in der Regel ein dreistufiges Verfahren, bestehend aus Probenahme/Probenanreicherung, Probenaufbereitung und der Analyse mit einem Gaschromatographen und Flammenionisationsdetektor (GC-FID). Aufgrund der erforderlichen Probenanreicherung und der gaschromatografischen Trennung können Kohlenwasserstoffe nur diskontinuierlich gemessen werden. Ein Meßwert repräsentiert stets einen Mittelwert über die Probenahmedauer.

Beim Einsatz von Fesselballonen oder dem Kleinzepplin kann die Analyse mittels GC-FID nicht sofort erfolgen, da solche Systeme ein zu hohes Gewicht und einen zu hohen Energiebedarf haben. Zum Einsatz kommt deshalb ein Verfahren, bei dem nur die Probenahme/Probenanreicherung an Bord der Meßplattform erfolgt, die Probenaufbereitung und Analyse jedoch im Labor stattfindet.

Zur Probenahme werden Glasröhrchen der Fa. Dräger (Typ NIOSH) mit ca. 5 mm Durchmesser verwendet, die mit Aktivkohle gefüllt sind. Die Probenluft wird mit einer Pumpe über die Aktivkohle gesaugt, so daß die zu messenden Substanzen dort adsorbieren. Bei der Probenaufbereitung im Labor wird das adsorbierte Material mit Schwefelkohlenstoff (CS_2) von der Aktivkohle desorbiert. Ein Aliquot der Probe wird dann mit GC-FID analysiert. In jedem Aktivkohleröhrchen sind zwei Kohleschichten angeordnet, eine Hauptschicht und eine Kontrollschicht. Die Luftprobe wird zuerst über die Hauptschicht geleitet und anschließend über die Kontrollschicht. Die Kontrollschicht dient zu Feststellung möglicher Durchbrüche.

Dieses Verfahren kommt auch bei Emissionsmessungen an Abgasen zum Einsatz und ist für diesen Fall in DIN EN ISO 13649 (Entwurf) [113] beschrieben. Für den Einsatz bei Außenluftmessungen sind nur geringfügige Modifikationen erforderlich, auf die in den folgenden genaueren Beschreibungen der Einzelschritte des Verfahrens jeweils hingewiesen wird.

Das Verfahren ist prinzipiell geeignet zur Messung unpolarer Kohlenwasserstoffe mit einer Anzahl von C-Atomen von 6 bis 9 (C_6 bis C_9 Kohlenwasserstoffe). Folgende Substanzen wurden bei vergangenen Meßkampagnen in der Außenluft erfolgreich gemessen:

Tab.A-1: Zusammenstellung erfolgreich gemessener Substanzen mit NIOSH-Röhrchen

Benzol	Ethylbenzol
Methylcyclopentan + 2,4 Dimethylpentan (Doppelpeak im Chromatogramm)	o-Xylol
Cyclohexan	m+p-Xylol (Doppelpeak im Chromatogramm)
2-Methylpentan	2,2,4-Trimethylpentan
Hexan	2,3,4-Trimethylpentan
Toluol	3-Methylheptan
Heptan	Oktan
3-Methylhexan	a-Pinen

A 5.2 Probenahme

Bei der Probenahme wird die Probenluft über das Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die zu messenden Substanzen adsorbieren auf der Aktivkohle. Eine Probenahmesonde wie bei Emissionsmessungen entfällt. Die Aktivkohleröhrchen werden erst unmittelbar vor der Exposition geöffnet. Nach der Probenahme werden die Aktivkohleröhrchen verschlossen und in eine kühle und dunkle Umgebung gebracht. Die Röhrchen sind nicht zur Wiederverwertung geeignet. Die Lagerung erfolgt bei einer Temperatur von weniger als 4 °C in einem Behälter, der frei von Lösungsmittelverunreinigungen ist. Röhrchen von jeder Charge müssen bei der Probenahme als Blindproben zurückgehalten werden. Die Blindproben werden ebenfalls geöffnet und gemeinsam mit den exponierten Röhrchen gelagert. Die Röhrchen für die Blindproben müssen in der gleichen Art und Weise behandelt werden wie die Probenahme-Röhrchen, außer, daß sie nicht exponiert werden.

Bei der Probenahme muß das Normvolumen der Probenluft bestimmbar sein, denn bei der Analyse der Probe wird lediglich die Masse der interessierenden Substanz bestimmt, während das Meßergebnis als Konzentration in ppt v/v oder $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben werden soll.

Zur Bestimmung des Probenluftvolumens kommen Probenahmepumpen mit geregelterm Volumenstrom zum Einsatz. Das Volumen der Probenluft V kann dann über die Probenahmedauer bestimmt werden:

$$V = \dot{V} \cdot t \quad (\text{A-14})$$

Typische Flüsse für die Probenahme liegen bei 1 l/min. Typische Probenahmezeiten liegen zwischen 30 und 180 min. Als Probenahmepumpen werden modifizierte Personal Air Sampler eingesetzt. Die Pumpen sind geregelt und fördern unabhängig vom Strömungswiderstand einen konstanten Volumenstrom an Luft.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Probenluftvolumens wirkt sich direkt auf die Genauigkeit der Meßergebnisse aus. Aus diesem Grund wurden die Probenahmepumpen gezielt ausgewählt. Es handelt sich um Personal Air Sampler der Fa. METEK, Typ 2500B. Das Verfahren zur Regelung des Volumenstroms ist recht einfach und die Pumpen sind robust gebaut. Die relative Unsicherheit der Volumenstrommessung wird vom Hersteller mit 5% angegeben. Eigene Versuche zeigten, daß wesentlich genauere Ergebnisse erreichbar sind, wenn der Einfluß von Druck- und Temperaturänderungen der Umgebungsluft korrigiert werden.

Bild A-2 zeigt das Prinzip einer Probenahmepumpe. Die Probenluft gelangt vom Probenahmeröhrchen über eine leckagefreie Membranpumpe durch ein Nadelventil und anschließend ins Freie. Ein Drucksensor mißt den Druckabfall vor und nach dem Nadelventil. Die Pumpendrehzahl wird so geregelt, daß der Druckabfall am Nadelventil konstant gehalten wird. Wenn das Nadelventil mit der Stellschraube etwas geöffnet wird, resultiert daraus ein geringerer Druckabfall. Die Regelung reagiert darauf mit einer Erhöhung der Pumpenleistung solange, bis sich infolge des höheren Volumenstroms der alte Druckabfall wieder einstellt. Auf diese Weise kann jeder Volumenstrom zwischen 0,1 und 2,5 l/min eingestellt werden. Da die Messung des Druckabfalls stets gegen den Umgebungsdruck erfolgt, ist die Regelung des Luftdurchsatzes unabhängig vom Strömungswiderstand vor der Pumpe. Diese Eigenschaft ist wichtig, da bei länger dauernden Probenahmen oder bei Wechsel des Probenahmeröhrchens mit einer Änderung des Strömungswiderstands gerechnet werden muß.

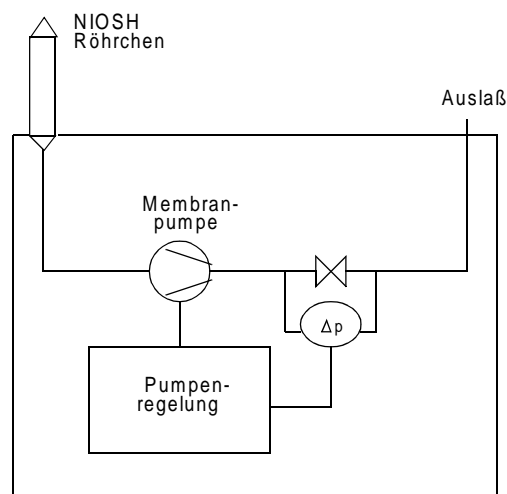


Bild A-2: Prinzip einer Probenahmepumpe für die Kohlenwasserstoffmessung.

Aufgrund des Regelprinzips ist der geregelte Luftvolumenstrom jedoch abhängig von Änderungen des Luftdrucks und der Temperatur. Beide Größen unterliegen beim Einsatz an Fesselballons größeren Abweichungen. Deshalb ist eine Rechenvorschrift erforderlich, die eine Korrektur des eingestellten Volumenstroms erlaubt, wenn sich Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur gegenüber den Verhältnissen beim Einstellen des Volumenstroms geändert haben. \dot{V}_1 sei der vor der Probensammlung eingestellte Volumenstrom. Bei der Einstellung des Volumenstroms \dot{V}_1 betrug der Umgebungsdruck p_1 und die Umgebungstemperatur T_1 . Während der Messung sollen sich der Umgebungsdruck auf p_2 und die Umgebungstemperatur auf

T_2 geändert haben. Gesucht ist der neue Volumenstrom \dot{V}_2 . Für ein inkompressibles Medium gilt für den Druckabfall an einem Ventil in einer Rohrleitung:

$$\Delta p \sim \rho \cdot \dot{V}^2 \quad \text{oder} \quad \dot{V} \sim \sqrt{\frac{\Delta p}{\rho}} \quad (\text{A-15})$$

Die Annahme der inkompressiblen Strömung ist gerechtfertigt, da der Druckabfall Δp lediglich 7,5 hPa beträgt, also weniger als 1% des Umgebungsdrucks. Für das Verhältnis von \dot{V}_2 und \dot{V}_1 gilt

$$\frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1} = \sqrt{\frac{\Delta p / \rho_2}{\Delta p / \rho_1}} \quad \text{oder} \quad \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}, \quad (\text{A-16})$$

da Δp konstant gehalten wird. Das Dichteverhältnis kann für ideale Gase aus Druck und Temperatur berechnet werden:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{(p_1 \cdot T_2)}{(p_2 \cdot T_1)}. \quad (\text{A-17})$$

Deshalb gilt für das Verhältnis der Volumenströme

$$\frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1} = \sqrt{\frac{p_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1}}. \quad (\text{A-18})$$

In der Regel soll der Volumenstrom bezogen auf Normbedingungen angegeben werden, da auch die gemessene Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf Normbedingungen bezogen ist. Die auf Normbedingungen bezogenen Volumenströme berechnen sich nach

$$\dot{V}_{1,N} = \dot{V}_1 \cdot \frac{T_N \cdot p_1}{T_1 \cdot p_N} \quad \text{und} \quad \dot{V}_{2,N} = \dot{V}_2 \cdot \frac{T_N \cdot p_2}{T_2 \cdot p_N} \quad (\text{A-19})$$

Daraus ergibt sich die Korrekturformel für Normvolumenströme:

$$\dot{V}_{2,N} = \dot{V}_{1,N} \cdot \sqrt{\frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2}} \quad (\text{A-20})$$

Aus Gl.(A-20) kann also der tatsächliche, beim Zustand 2 (T_2, p_2) erreichte Volumenstrom in Normliter/min berechnet werden, wenn sich Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur gegenüber den Verhältnissen bei der Einstellung des Luftdurchsatzes (Zustand 1 (T_1, p_1)) geändert haben. Zur Überprüfung des theoretischen Ansatzes wurden Experimente im Labor durchgeführt, bei denen der Zusammenhang zwischen Luftvolumenstrom und Druck- bzw. Temperaturänderungen experimentell bestimmt wurde. Der so ermittelte Zusammenhang entsprach genau dem theoretischen Zusammenhang, so daß die Korrektur entsprechend Gl.(A-20) vorgenommen werden kann. Dazu ist die Dokumentation von Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur sowohl bei der Einstellung des Durchflusses als auch bei der Probensammlung erforderlich.

Die Einstellung des Volumenstroms einer Probenahmpumpe erfolgt in der Regel vor einer Meßkampagne und braucht dann während der Kampagne nicht korrigiert zu werden. Überprü-

fungen während und nach Meßkampagnen zeigten, daß die Änderungen eines einmal eingestellten Luftvolumenstroms stets kleiner als 2 % waren.

Die Pumpen wiegen ca. 0,8kg und haben eine Betriebsdauer von ca. 8h. Die Ladezeit des Akkus beträgt ca. eine Stunde. Die Inbetriebnahme kann manuell oder mit Hilfe einer externen Schaltung erfolgen. Zur Gewährleistung dieser Eigenschaften waren einige Modifikationen gegenüber der Originalversion erforderlich. Aufgrund des geringen Gewichts der Sammeleinrichtung können beim Einsatz am Fesselballon mehrere Probenahmen gleichzeitig in unterschiedlichen Höhen erfolgen. Der Fesselballon wird dazu während der Probenahmedauer auf konstanter Höhe gehalten. Die Pumpen werden direkt am Ballon oder am Halteseil befestigt und werden jeweils über die Zeitschaltuhr in Betrieb genommen.

A 5.3 Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung erfolgt so, wie in DIN EN ISO 13649 beschrieben. Als Desorptionsmittel werden 750µl Schwefelkohlenstoff (CS₂) eingesetzt. Von jedem Aktivkohleröhrchen wird die Hauptschicht und die Kontrollschicht aufbereitet. Auch die Blindproben werden der gleichen Prozedur unterzogen. Die flüssigen Proben können anschließend in eine Glaspipette eingeschmolzen und im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Wenn die Desorption nicht vollständig gelingt, führt dies zu einem Minderbefund. Die sogenannte Wiederfindungsrate, das Verhältnis zwischen desorbierter und bei der Probensammlung adsorbierter Stoffmenge sollte nicht kleiner als 0,9 sein.

A 5.4 Analyse der Probe und Angabe des Meßergebnisses

Die Analyse der Probe erfolgt mittels Kapillargaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors. Üblicherweise wird 1µl aus der flüssigen Probe entnommen und in den GC injiziert. Das Ergebnis einer Probenaufgabe ist ein Chromatogramm. Die Identifizierung der Substanzen im Chromatogramm erfolgt über die Retentionszeit. Die Quantifizierung der in der Probe von 1µl enthaltenen Masse erfolgt über den Vergleich mit der Peakfläche, die bei Aufgabe einer Probe bekannten Gehalts (Kalibrierstandard) entsteht.

Die Bestimmung von Peakflächen kann automatisch oder halbautomatisch erfolgen. Beim halbautomatischen Verfahren werden Basislinie und Integrationsgrenzen manuell festgelegt.

Gegebenenfalls sind, falls vorhanden, von den ermittelten Peakflächen Blindwerte abzuziehen. Die Blindwerte werden über die zurückbehaltenen, nicht exponierten Blindproben bestimmt. Eventuell auftretende Blindwerte können sowohl durch eine Verunreinigung der Röhrchen oder des Extraktionsmittels als auch durch Kontaminationen bei der Handhabung und Lagerung der Proben bedingt sein.

Die Kalibrierstandards können vom Labor selbst hergestellt werden. Entsprechende Anweisungen erfolgen in DIN EN ISO 13649. Alternativ kann auch ein gasförmiger Standard verwendet werden. Beispielsweise wurde im Rahmen der externen Qualitätssicherung der Teilnehmer des

BERLIOZ-Experiments zur Harmonisierung der Meßsysteme ein gasförmiger Standard zur Verfügung gestellt [130]. Aus dem gasförmigen Standard wurde für die hier beschriebene Meßmethode ein flüssiger Standard hergestellt, indem Aktivkohleröhrchen mit dem gasförmigen Standard beladen wurden und die Proben anschließend durch Desorption mit CS₂ in den flüssigen Zustand übergeführt wurden.

Die Desorptionslösungen der Haupt- und Kontrollschicht werden getrennt analysiert. Bei einer gültigen Analyse darf die Menge der organischen Einzelverbindungen auf der Kontrollschicht 15% der Menge auf der Hauptschicht nicht übersteigen, wobei die Analysen von Haupt- und Kontrollschicht addiert werden, um das endgültige Ergebnis zu erhalten. In der DIN EN ISO 13649 ist dieser kritische Wert nicht mit 15% sondern mit 5% beziffert. Diese Anpassung war erforderlich, da man bei den für viele Substanzen geringen Konzentrationen im ppt-Bereich an die Grenzen des Verfahrens stößt. Das Zugeständnis eines höheren kritischen Werts läßt erwarten, daß die Meßunsicherheiten des Verfahrens zum Ausgleich höher ausfallen.

Zusammengefaßt müssen folgende Eingangsgrößen ($X_1 \dots X_N$) bekannt sein, um die Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ einer Substanz mit der beschriebenen Methode zu messen (Annahme: keine Substanz auf der Kontrollschicht):

X_1 : Menge an Desorptionsmittel (CS₂) in μl

X_2 : Masse der beim Kalibrieren auf die Kapillarsäule injizierten Substanz in μg

X_3 : Vom Auswerteprogramm ermittelte Fläche im Chromatogramm, bzw. ermittelte Flächendifferenz bei Vorhandensein von Blindwerten.

X_4 : Vom Auswerteprogramm ermittelte Fläche im Chromatogramm bei der Kalibrierung des Systems, bzw. ermittelte Flächendifferenz bei Vorhandensein von Blindwerten

X_5 : Luftvolumen bei der Probenahme in m^3 (Normvolumen, 1013 hPa, 273 K)

X_6 : Wiederfindungsrate für die spezifische Substanz (im allgemeinen 1)

X_7 : Menge der auf den GC aufgegebenen Probe in μl

Die Bestimmung der Konzentration Y in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erfolgt über

$$Y = \frac{X_1 \cdot X_2 \cdot X_3}{X_4 \cdot X_5 \cdot X_6 \cdot X_7} \quad (\text{A-21})$$

Die Auswertung von Kohlenwasserstoffmessungen erfolgt mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes, in dem die zahlreichen Eingangsgrößen übersichtlich zusammengestellt werden können, zumal einige der Eingangsgrößen ($X_1 \dots X_7$) ihrerseits aus weiteren Eingangsgrößen zu bestimmen sind.

Anhang B Bestimmung der Meßunsicherheit des Saltzman-Verfahrens

Die Unsicherheit des Saltzman-Verfahrens soll über Daten aus der Literatur geschätzt werden. Daten liegen einerseits zur Vergleichsstandardabweichung des Verfahrens vor, andererseits zur systematischen Abweichung des Verfahrens (Saltzman-Faktor, s. Kapitel A 2.4). Unter den in Kapitel 4.5.2 genannten Voraussetzungen kann die Vergleichsstandardabweichung zur Bestimmung der Meßunsicherheit eines Analyseverfahrens herangezogen werden.

Bei Ringversuchen an der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen wurde die Vergleichsstandardabweichung bei 7 bzw. 9 Teilnehmern bestimmt [66]. Es handelt sich dabei um die Standardabweichung der aus vier Einzelanalysen jedes Labors berechneten Labormittelwerte, wobei alle Labors gleichzeitig ein Prüfgas aus der selben Ringleitung vorgelegt bekamen. Bei drei Konzentrationsniveaus wurden Standardabweichungen von 5,1%, 3,7% und 2,1% bestimmt. Wenn man diese Standardabweichungen unter Berücksichtigung der Anzahl der zugrundeliegenden Analysen (7 bzw. 9 Labors) mit Hilfe von Gl.(4-19) zusammenfaßt, erhält man einen Schätzwert für die Vergleichsstandardabweichung des Saltzman-Verfahrens von $s_R = 3,7\%$, der auf einer Anzahl von Freiheitsgraden von $\nu = 20$ basiert.

Neben der Vergleichsstandardabweichung wurde beim Saltzman-Verfahren eine systematische Abweichung gegenüber anderen Verfahren beobachtet (Saltzman-Faktor), deren Ursache in der nicht 100%-igen Umsetzung von NO_2 in der Saltzman-Lösung vermutet wird. In [108] sind eine größere Anzahl von Untersuchungen zum Saltzman-Faktor zusammengefaßt, darunter 12 Arbeiten, bei denen das Verfahren nach VDI 2453-1 durchgeführt wurde. Bildet man eine mittlere Abweichung aus diesen 12 unabhängigen Untersuchungen ergibt sich ein Saltzman-Faktor von 0,97, d.h. das Saltzman-Verfahren hat eine systematische Abweichung von 3%. Da eine Korrektur dieser Abweichung nicht Teil des Meßverfahrens ist, muß dies bei der Bestimmung der Gesamtunsicherheit berücksichtigt werden. Dies soll unter Verwendung von Gl.(4-50) erfolgen. Dazu müssen die Werte von $u(y)$, Δy und $u(\Delta y)$ bestimmt werden.

Für die Unsicherheit des unkorrigierten Meßergebnisses gilt $u(y) = s_R = 3,7\%$. Die nicht korrigierte systematische Abweichung beträgt $\Delta y = 3\%$. Der Wert für den Saltzman-Faktor von 0,97 basiert auf insgesamt 12 unabhängigen Bestimmungen, wobei die Standardabweichung der Einzelbestimmungen 5% beträgt (Werte zwischen 0,85 und 1,03 wurden bestimmt). Die Standardunsicherheit der systematischen Abweichung kann durch Anwendung von Gl.(4-8) ($n = 12$) zu $u(\Delta y) = 1,4\%$ bestimmt werden. Durch Einsetzen von $u(y)$, Δy und $u(\Delta y)$ in Gl.(4-50) ergibt sich ein Schätzwert für die Standardunsicherheit von

$$u = \sqrt{3,7^2 + 3^2 + 1,4^2} \% = 5\% \quad (\text{B-22})$$

für das Saltzman-Verfahren.

Anhang C Beispiel für die Bestimmung der Unsicherheit basierend auf Zweipunktkalibrierungen

In Kapitel 4.4.3 wird eine Methode zur Bestimmung der Meßunsicherheit vorgestellt, bei welcher der Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung möglicher Werte von Nullpunkt y_0 und Empfindlichkeit e des interessierenden Meßgeräts eine zentrale Bedeutung zukommt. Bei der in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Methode wird für eine Zeit Δt bestimmt, aus welcher Wahrscheinlichkeitsverteilung die Werte für y_0 und e entstammen. Der Erwartungswert der Wahrscheinlichkeitsverteilung wird durch eine Gruppe unabhängiger Einzelbestimmungen der Werte für y_0 und e geschätzt, indem das arithmetische Mittel \bar{y}_0 bzw. \bar{e} gebildet wird. Diese Einzelbestimmungen wurden während der Zeit Δt durchgeführt. Die Standardabweichung der Wahrscheinlichkeitsverteilung wird durch Zusammenfassen der Daten möglichst vieler Gruppen von Einzelbestimmungen bestimmt.

Im nun folgenden Beispiel können die einzelnen Rechenschritte anhand konkreter Zahlen nachvollzogen werden. Zudem wird anhand dieses Beispiels gezeigt, wie realistisch die Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Werte für y_0 und e ist.

Bei realen Messungen ist die Beobachtung dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung von y_0 und e nicht möglich, da der exakte zeitliche Verlauf von Nullpunkt und Empfindlichkeit unbekannt ist. Dieser zeitliche Verlauf wurde deshalb am Beispiel eines LMA4 NO₂-Analytators genauer untersucht. Dazu wurde das Gerät einen Tag lang stationär betrieben und abwechselnd mit Nullgas und mit Prüfgas der konstanten Konzentration von 30 ppb v/v beaufschlagt. Der Wechsel erfolgte alle fünf Minuten. Am Ende jedes Intervalls von 5 Minuten Dauer wurde ein Einminuten-Mittelwert der Meßwertanzeige gebildet.

Der zeitliche Verlauf dieser Mittelwerte der Meßwertanzeigen ist in Bild C-3 als Kurve "unkorrigiertes Meßergebnis" dargestellt. Man erkennt, daß vor allem die Empfindlichkeit im Verlauf des Tages eine merkliche Drift aufweist. Ohne häufige Zweipunktkalibrierungen wäre die Korrektur dieser Drift nicht möglich. In diesem Fall könnte die Messung zwar trotzdem verwendet werden, es müßte aber eine höhere Meßunsicherheit angegeben werden.

Aus den unkorrigierten Meßergebnissen können korrigierte Meßergebnisse berechnet werden, wenn eine Analysenfunktion entsprechend Gl.(4-27) gebildet wird, die für eine Zeit Δt Gültigkeit hat. Im Beispiel in Bild C-3 wurde $\Delta t = 3\text{h}$ gewählt. Die in die für den Zeitraum Δt gültige Analysenfunktion eingesetzten Schätzwerte \bar{y}_0 bzw. \bar{e} wurden aus den Mittelwerten von $n=3$ Beobachtungen von y_0 bzw. e gebildet. Die Beobachtungen erfolgten jeweils zu Beginn, in der Mitte und am Ende der Zeit $\Delta t = 3\text{h}$. Im Gegensatz zu einer realen Messung waren für diese Beobachtungen selbstverständlich keine weiteren Maßnahmen erforderlich, da Prüfgas- und Nullgasaufgaben ohnehin im ständigen Wechsel erfolgten.

In Bild C-3 sind die korrigierten Zeitverläufe ebenfalls mit dargestellt. Die einzelnen Zeitabschnitte Δt entsprechen den vertikalen Gitternetzlinien. Man erkennt, daß die korrigierten Verläufe sich jeweils wesentlich näher bei ihren Sollwerten 0 bzw. 30 ppb v/v befinden. Damit wurde erreicht, daß die Messung genauer wurde. Besonders am Zeitverlauf des Meßsignals mit Sollwert 30 ppb v/v erkennt man trotzdem allein am Verlauf der Kurve die Bereiche, innerhalb derer eine einheitliche Analysenfunktion verwendet wurde. Dies liegt daran, daß die tatsächli-

che Analysenfunktion zu jedem Zeitpunkt geringfügig von der geschätzten Funktion abweicht. Diese Abweichungen gilt es zu quantifizieren, da sie die Hauptursache für die verbleibende Meßunsicherheit sind. Die Abweichungen sind einerseits dadurch bedingt, daß die Erwartungswerte der Empfindlichkeit und des Nullpunkts nur aufgrund von jeweils 3 Beobachtungen geschätzt wurden. Andererseits bestehen zufällige Schwankungen, welche eine Änderung der Analysenfunktion zu jedem Zeitpunkt bewirken können. Bei der Berechnung der Unsicherheiten von \bar{y}_0 bzw. \bar{e} nach Gl.(4-31) wird beides berücksichtigt. Vorher müssen allerdings die Standardabweichungen s_{y_0} und der s_e mit Hilfe von Gl.(4-28) bestimmt werden.

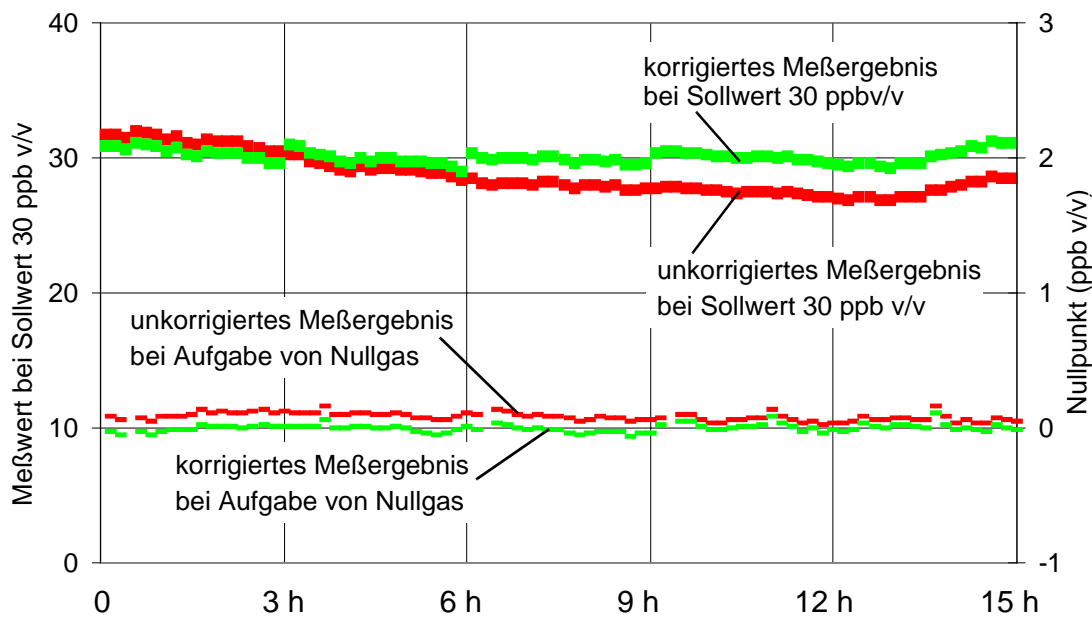


Bild C-3: Zeitlicher Verlauf von unkorrigiertem und korrigiertem Meßergebnis eines NO_2 -Meßgeräts am Nullpunkt und beim Sollwert von $c_1 = 30$ ppb. Die unkorrigierten Verläufe wurden durch abwechselndes Aufgeben von Prüfgas und Nullgas gewonnen. Die korrigierten Verläufe entstanden durch rechnerisches "Nachjustieren" alle drei Stunden

Tab. C-1 und Tab. C-2 fassen alle zur Bestimmung der Analysenfunktionen und zur Bestimmung der Standardabweichungen s_{y_0} und s_e erforderlichen Größen im konkreten Beispiel zusammen. s_{y_0} und s_e wurden nach Gl.(4-28) bestimmt, die Unsicherheiten $u(y_0)$ und $u(e)$ nach Gl.(4-31). Es stehen $m = 5$ Gruppen von Daten (5 Zeiträume Δt) bestehend jeweils aus $n = 3$ Einzelwerten (3 Beobachtungen für jeden Zeitraum Δt) zur Verfügung.

Das vorliegende Datenkollektiv bietet die Möglichkeit der Prüfung, inwieweit die hier vorgeführte Methode zu realistischen Schätzwerten für die Unsicherheiten $u(y_0)$ und $u(e)$ führt, da diese Unsicherheiten genau den Standardabweichungen aller korrigierten Werte in Bild C-3 entsprechen. Diese Standardabweichung beruht auf 90 Werten (6 Werte pro Stunde bei 15 h Gesamtdauer). Für die Größe y_0 beträgt die Standardabweichung aller 90 Werte $s_{y_0, 90} = 29$ ppt v/v, während die hier vorgeführte Methode einen Schätzwert von $u(y_0) = 28$ ppt v/v liefert. Für die Größe e beträgt die Standardabweichung $s_{e, 90} = 0,016$, während die hier vorgeführte Methode $u(e) = 0,020$ liefert.

Zur Prüfung, ob diese Unterschiede statistisch signifikant sind, kann der F-Test durchgeführt werden, der beispielsweise in [75] oder [131] beschrieben ist. Die Prüfgrößen betragen $s_{y_0,90}^2/u^2(y_0) = 1,07$ bzw. $u^2(e)/s_{e,90}^2 = 1,56$ und sind damit kleiner als der Tafelwert für eine Prüfung auf dem 5% Niveau von $F_{89;10;0,05} = 3,15$. Da die Prüfgrößen kleiner als der Tafelwert sind, ist kein signifikanter Unterschied der Standardabweichungen feststellbar.

Tab.C-1: Nullpunkte y_0 in ppt v/v (Anzeige des Meßgeräts bei Aufgabe von Nullgas), die bei der Berechnung der korrigierten Verläufe in Bild C-3 verwendet wurden und die für die Bestimmung von s_{y_0} benutzt werden. j: Nummer des Zeitraums Δt , innerhalb dessen eine konstante Analysenfunktion verwendet wurde; i: Nummer der Zweipunktkalibrierung innerhalb des Zeitraums Δt

	j = 1		j = 2		j = 3		j = 4		j = 5 = m	
	$y_{0,ij}$	$\overline{y_{0,j}}$	$y_{0,ij}$	$\overline{y_{0,j}}$	$y_{0,ij}$	$\overline{y_{0,j}}$	$y_{0,ij}$	$\overline{y_{0,j}}$	$\overline{y_{0,j}}$	$y_{0,ij}$
i = 1	7,3	10,6	11,0	10,2	11,0	10,3	7,3	5,5	2,9	5,6
i = 2	13,4		8,5		12,5		6,3		6,8	
i = 3	11,0		11,0		7,3		2,9		7,1	
$s_{y_0} = 24 \text{ ppt v/v};$ $u(y_0) = 28 \text{ ppt v/v}; \text{ Standardabweichung aus 90 Werten: } s_{y_0,90} = 29 \text{ ppt v/v}$										

Tab.C-2: Empfindlichkeiten e des LMA4-Geräts, die bei der Berechnung der korrigierten Verläufe in Bild C-3 verwendet wurden und die für die Bestimmung von s_e benutzt werden. j: Nummer des Zeitraums Δt , innerhalb dessen eine konstante Analysenfunktion verwendet wurde; i: Nummer der Zweipunktkalibrierung innerhalb des Zeitraums Δt

	j = 1		j = 2		j = 3		j = 4		j = 5 = m	
	e_{ij}	$\overline{e_j}$	e_{ij}	$\overline{e_j}$	e_{ij}	$\overline{e_j}$	e_{ij}	$\overline{e_j}$	e_{ij}	$\overline{e_j}$
n = 1	1,031	1,025	1,014	0,975	0,943	0,934	0,922	0,912	0,902	0,914
n = 2	1,032		0,967		0,937		0,911		0,902	
n = 3	1,014		0,943		0,922		0,902		0,939	
$s_e = 0,018;$ $u(e) = 0,020; \text{ Standardabweichung aus 90 Werten: } s_{e,90} = 0,016$										

Durch Einsetzen der in Tab. C-1 und Tab. C-2 angegebenen Werte und der Empfindlichkeit von $e = 1$ in Gl.(4-33) erhält man folgenden Zusammenhang zwischen Meßunsicherheit und Meßgröße c , wenn c in ppb v/v eingesetzt wird:

$$u(c) = \sqrt{0,028^2 + 0,020^2 \cdot c^2} \tag{C-23}$$

Man erkennt, daß die Standardunsicherheit für große Meßwerte gegen 2% strebt. Für $c = 10 \text{ ppb v/v}$ beträgt die Standardunsicherheit beispielsweise $u = 0,2 \text{ ppb v/v}$ oder 2%. Die

Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt durch Anwendung von Gl.(4-24) unter Verwendung der Parameter aus Gl.(C-23) ($a_0 = 0,028$, $a_2 = 0,02$) und $k=2$: $c_{NWG} = 0,06$ ppb v/v.

Diese Unsicherheiten wurden bei Einsatz des Geräts unter Feldbedingungen nicht beobachtet. Unter Feldbedingungen sind die Unsicherheiten wesentlich höher, was belegt, daß Kennwerte eines Meßgeräts, die unter Laborbedingen gewonnen wurden, nicht in jedem Fall bei Messungen unter Feldbedingungen anwendbar sind.

Anhang D Beispiele für die Auswertung von Qualitätssicherungsmaßnahmen bei Feldmeßkampagnen

D 1 Beispiele zu Kapitel 7.3.2

Anhand zweier konkreter Beispiele soll die in Kapitel 7.3.2 beschriebene Vorgehensweise zur Bewertung von Außenluftvergleichen verdeutlicht werden.

Beispiel 1:

In Kapitel 5.3 wurde für die Meßgröße O_3 eine erweiterte Unsicherheit ($k=2$) von $U(c) = 2\sqrt{0,53^2 + 0,058^2 \cdot c^2}$ bestimmt. Diese Meßunsicherheit basiert auf den Kenntnissen der Betreiber über ihr Meßsystem. Sie enthält Informationen über erwartbare Abweichungen der Analysenfunktion und über die Unsicherheit des Kalibrierstandards. Während der BERLIOZ-Kampagne wurden als Maßnahme zur Qualitätssicherung Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren durchgeführt. Bei dieser Vergleichsmessung wurden O_3 -Konzentrationen von 20 bis 36 ppb v/v angetroffen (vgl. Bild 5-2). Für diesen Wertebereich konnte die Unsicherheit des Meßverfahrens aufgrund der Vergleichsmessung u_{vergl} bestimmt werden. Es ergab sich eine Unsicherheit von $U_{vergl}(c) = 2\sqrt{2,3^2 - 0,43 \cdot c + 0,10 \cdot c^2}$.

In Bild D-4 werden beide Unsicherheitsverläufe grafisch dargestellt. Man erkennt, daß U_{vergl} geringere Werte liefert als U . Damit konnte bestätigt werden, daß das Kriterium nach Gl.(7-3) erfüllt wurde und somit die angegebenen Werte für U bei der Kampagne angewandt werden können. Eine Überprüfung nach Gl.(7-2) erübrigt sich. Obwohl die Unsicherheit U_{vergl} deutlich günstiger ausfällt als die auf der Auswertung von Zweipunktkalibrierungen beruhende Unsicherheit U , ist die Verwendung von U_{vergl} nicht angebracht, da sie nur für den Bereich $20 < c < 38$ Gültigkeit hat. Eine Extrapolation dieser Unsicherheitsfunktion für andere Werte von c ist nicht zulässig.

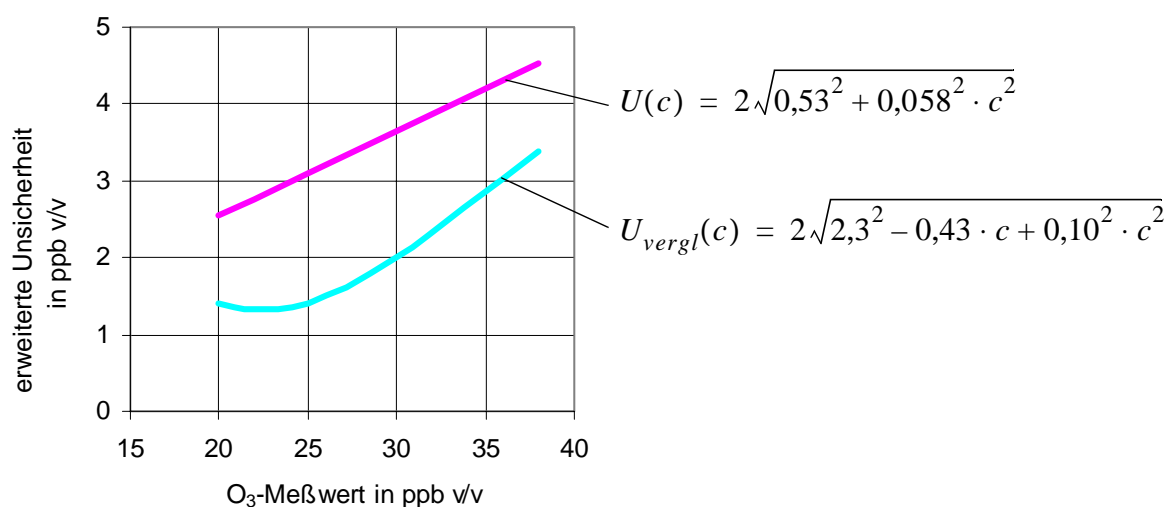


Bild D-4: Darstellung der Abhängigkeit der Unsicherheit von der Meßgröße für die Messung von O_3 . Die aufgrund der Qualitätssicherungsmaßnahme bestimmte Unsicherheit U_{vergl} fällt geringer aus als die zuvor angegebene Unsicherheit U .

Beispiel 2:

Beim zweiten Beispiel handelt es sich um die Messung von NO₂ mit dem LMA4-Gerät (vgl. Kapitel 5.4.2). Aufgrund der Kenntnisse der Betreiber über das Gerät konnte eine Standardunsicherheit von $U(c) = 2\sqrt{0,33^2 + 0,096^2 \cdot c^2}$ bestimmt werden. Die Auswertung von Außenluftverleichen, die im Rahmen des TFS-Programms durchgeführt wurden, ergab eine Standardunsicherheit von $U_{vergl}(c) = 2 \cdot \sqrt{0,091^2 - 0,011 \cdot c + 0,105^2 \cdot c^2}$.

In Bild D-5 sind beide Verläufe dargestellt. Man erkennt, daß die Bedingung nach Gl.(7-3) nicht in jedem Fall erfüllt ist, wenngleich die Unterschiede beider Verläufe gering ausfallen. Die Überprüfung nach Gl.(7-2) verschafft Klarheit: nur bei ca. 2.5% aller Datenpunkte ist das Kriterium überschritten. Zur Verdeutlichung dessen dient Bild D-6. Dort sind die Terme $\sqrt{U_i^2 + U_{i,ref}^2}$ und $|c_i - c_{i,ref}|$ für alle Datenpunkte dargestellt. Man erkennt, daß das Kriterium nach Gl.(7-2) für die meisten Daten erfüllt ist und deswegen die vorher angegebene Unsicherheit $U(c) = 2\sqrt{0,33^2 + 0,096^2 \cdot c^2}$ verwendet werden kann.

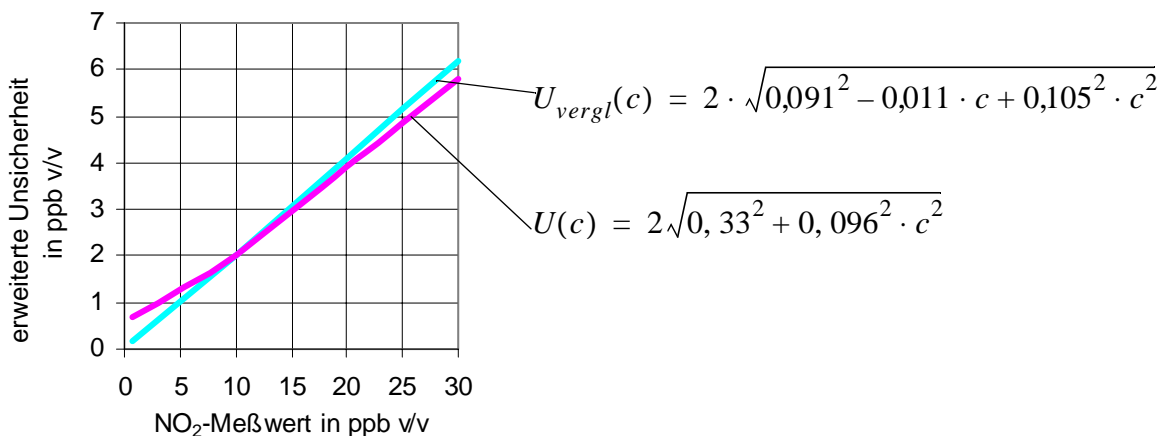


Bild D-5: Darstellung der Abhängigkeit der Unsicherheit von der Meßgröße für die Messung von NO₂.

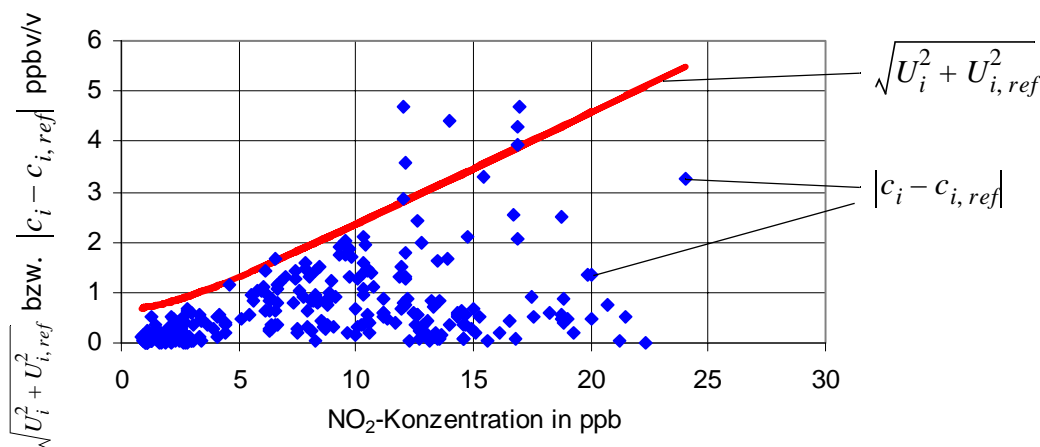


Bild D-6: Darstellung der beiden Terme $\sqrt{U_i^2 + U_{i,ref}^2}$ und $|c_i - c_{i,ref}|$ für alle Daten der Vergleichsmessungen zur Überprüfung der Bedingung nach Gl.(7-2).

D 2 Beispiel zu Kapitel 7.3.3

Während des Vorhabens OLAK [64], das im Rahmen des TFS-Programms stattfand, wurden im August 1999 im Zentrum von Berlin Vertikalprofile von O₃ gemessen. Die Vertikalprofile reichten vom Boden bis in Höhen von ca. 3500m über Grund. Im untersten Abschnitt, von 0m bis 700m über Grund wurden die Vertikalprofile mit dem Fesselballon des IVD gemessen. Der obere Abschnitt von 700 bis 3500m wurde mit einem Flugzeug gemessen, das vom Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IfU) und der TU Berlin betrieben wurde.

Die Vertikalprofile dienten als Referenzprofile für vier LIDAR Systeme, die ebenfalls gleichzeitig am selben Ort betrieben wurden. Auf eine gesonderte Vergleichsmessung in Außenluft bei den in-situ Meßsystemen wurde verzichtet, da nur die beiden Systeme Fesselballon und Flugzeug an der Profilmessung beteiligt waren. Deshalb mußte die Überprüfung der Datenqualität durch Vergleiche der Meßsysteme während des Meßbetriebs verwirklicht werden.

Für die Fesselballonmessung (Meßsystem I) sollte die schon im vorigen Beispiel verwendete Meßunsicherheit von $U_I(c) = 2\sqrt{0,53^2 + 0,058^2 \cdot c^2}$ bestätigt werden, die aus den Kenntnissen der Betreiber über ihr Meßsystem abgeleitet ist. Die Unsicherheit der O₃-Messung mit dem Flugzeug betrug $U_{II}(c) = 2\sqrt{1 + 0,03^2 \cdot c^2}$.

Aus den Daten der Meßkampagne wurden Situationen herausgesucht, bei denen ein Vergleich der Ergebnisse der Systeme aufgrund der räumlichen Annäherung und aufgrund der räumlichen Konzentrationsgradienten von O₃ sinnvoll erschien. Während der 5 Tage, an denen Messungen stattfanden, konnten 9 geeignete Situationen ausgewertet werden. Bild D-7 verdeutlicht in einer x-y-Grafik die Wertepaare. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt nahezu 1, was nicht zuletzt daher rührt, daß die Transferstandards der Systeme aufeinander abgestimmt waren (Maßnahme 1 aus Kapitel 7.2). Die in Kapitel 7.3.3 vorgeschlagene Auswertung erfolgt in Tab. D-1. Man erkennt, daß die Bedingung nach Gl.(7-2) in allen Fällen erfüllt werden konnte.

Tab.D-1: Vergleich zwischen Meßwerten der Flugzeugs und des Fesselballons bei der OLAK-Kampagne

C _{II} : Meßwert Flugzeug in ppb v/v	C _I : Meßwert Ballon in ppb v/v	$ c_I - c_{II} $	$\sqrt{U_I^2 + U_{II}^2}$
64,1	69,8	5,8	8,9
69,0	71,0	1,9	9
61,7	64,0	2,3	8,2
57,3	52,9	4,4	6,9
50,0	49,3	0,8	6,5
48,3	47,5	0,8	6,3
35,8	35,8	0,0	4,9
39,6	40,6	1,0	5,5
46,2	47,1	0,9	6,2

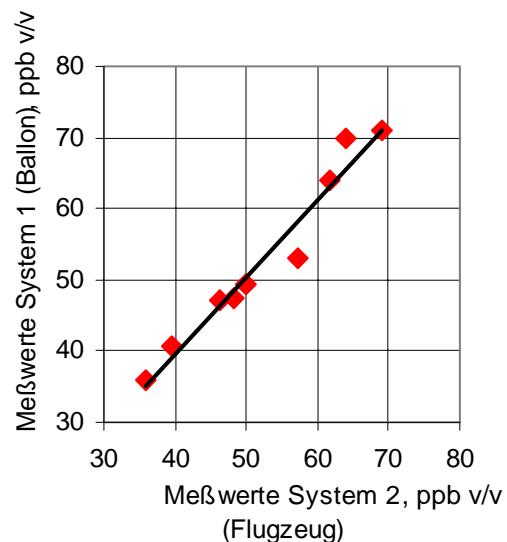


Bild D-7: Darstellung der Wertepaare aus den Vergleichen zwischen Flugzeug- und Ballonmessungen

Literaturverzeichnis

- [1] Hansen, S. : Zusammenstellung der wichtigsten Smogepisoden in den Großstädten der Welt. Studienarbeit Nr. 2538, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, 1996
- [2] Vogel, B., Grabe, F., Fiedler, F. : The effect of weekend emission reduction on the ozone concentration in the south western part of Germany. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 96 Bd. 1, S.893/897, Southampton: Computational Mechanics Publications 1996 - ISBN 1-85312-496-6
- [3] Vanderstraeten, P., Willette, F., Dumont, G. : Working day versus non-working day ambient ozone concentrations in Brussels and in Belgium. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 96 Bd. 1, S.899/903, Southampton: Computational Mechanics Publications 1996 - ISBN 1-85312-496-6
- [4] Baumbach, G. : Air quality control. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag 1996. ISBN 3-540-57992-3
- [5] Coyle, M., Derwent, R.G., Flechard, C., Fowler, D., Milton, M.J.T., Smith, R.I.: Trends in rural ozone concentration in the UK. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 1998. Band 1, S. 243-248. Southampton : WIT Press 1999 - ISBN1-85312-678-0
- [6] Girgzidiene, R. et al: Trend analysis of ozone in Lithuania. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 1998. Band 1, S. 255-259. Southampton : Computational Mechanics Publications 1999 - ISBN1-85312-678-0
- [7] Laurila, T., Hakola, H.: Ozone trends and source analysis of VOCs at the Finnish background stations. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 1998. Band 1, S. 260-263. Southampton : WIT Press 1999 - ISBN1-85312-678-0
- [8] UMEG- Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbh: Jahresbericht 1995-Luftschadstoffmessungen. Karlsruhe : Heinz W. Holler Druck und Verlag GmbH 1995
- [9] Pfeffer, H.U., Dobrick, H.: Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmessnetzen. Staub Reinhaltung der Luft. Band 2-2 (1987), Nr. 47 S. 28/33
- [10] Mohnen, V., Durham, J.: Quality assurance for air quality monitoring in the United States of America. Staub - Reinhaltung der Luft. (1992), Nr. 52 S. 13/17
- [11] Buck, M. : Konzept der Qualitätskontrolle bei Immissionsmessungen. Staub - Reinhaltung der Luft (1989), Nr. 49 S. 337/342
- [12] World Meteorological Organization (Hrsg.): Quality assurance project plan (QAPjP) for continuous ground based ozone measurements. Nr.97. Environmental pollution monitoring and research programme report. Genf : WMO 1993.
- [13] Mohnen, V.A.: Quality assurance in atmospheric measurements and assessments. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 96. Band 2, S. 417-423. Southampton : Computational Mechanics Publications 1996 - ISBN1-85312-498-2
- [14] ISO (Hrsg.):Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Übersetzung des "Guide to the expression of uncertainty in measurement." 1. Auflage. Berlin: Beuth Verlag 1995 - ISBN 3-410-13405-0
- [15] Buck, M.: Qualitätssicherung im Umweltschutz bei Emissions- und Immissions-Untersuchungen. Staub - Reinhaltung der Luft. (1995), Nr. 55, S. 143/147

-
- [16] NCAR Atmospheric Chemistry Division: A strategic plan for the atmospheric chemistry division of the NCAR research 1998 – 2002. National Center for Atmospheric Research, 1850 Table Mesa Drive, Boulder, Colorado, 1998
- [17] Bernhofer, Ch., Crutzen, P., Fisher, H., Heintzenberg, J., Lemke, P., Zellner, R.: Strategiepapier des BMBF. Konzept für Vorangige Mittelfristige Deutsche Atmosphärenforschung. 1999 - Veröffentlicht auf der Homepage der GSF GmbH: http://www.gsf.de/ptihf/ato_2000/konzept_atm.pdf
- [18] GSF : Troposphärenforschung 1996 – 2002 Projektplan Förderzeitraum 1996 –1999, Version 1.0. Herausgeber: GSF- Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Kühbachstr. 11, München; - <http://www.gsf.de>, 1997
- [19] Slemr, F. , Friedrich, R., Slemr, J. : Evaluation of calculated emission inventories for a city: . In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 98 Band 2, S.703/707, Southampton: WIT Press 1999 - ISBN 1-85312-742-6
- [20] Becker, K.H., Donner, B., Gäb, S.: BERLIOZ: A field experiment within the German Tropospheric Research Programme (TFS). In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 98 Band 2, S.669/672, Southampton: WIT Press 1999 - ISBN 1-85312-742-6
- [21] Leisen, P., Heich, H.J., Hasselbach, W., Müller, J., Richter, C.J., Tönnies, U.: Immissionsmessungen zur Emissionsbilanzierung. In. Abschlußbericht über die Ergebnisse des Abgas-Großversuch. Hrsg. VdTÜV, Köln: Verlag TÜV Rheinland GmbH 1986
- [22] Vogel, B., Corsmeier, U., Vogel, H., Bitzer, A., Fiedler, F., Kalthoff, N., Weppner, J., Kühlwein, J., Friedrich, R.: An integrated field campaign for the evaluation of highway emission data: BAB656. Proceedings of EUROTRAC Symposium 98 Band 2, S.277/281, Southampton: WIT Press 1999 - ISBN 1-85312-742-6
- [23] Klemm, O., Ziomas, I.C. 1998: Urban emissions measured with aircraft. Journal of the Air & Waste Management Association, Jan. 1998, Nr. 48, S. 16/25
- [24] Fowler, D., Skiba, U., Bower, K.N., Simpson, T.W., Gallagher, M.W., Choularton, T.W., Kaye, A.: Measurement of greenhouse gases at the UK scale using boundary layer budget methods and aircraft sampling. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium Band 2, S.68/72, Southampton: WIT Press 1999 - ISBN 1-85312-742-6
- [25] Beswick, K.M., Simpson, T.W., Fowler, D., Gallagher, M.W., Choularton, T.W., Hargreaves, K.J., Sutton, M.A., Kaye, A. : Methane emissions on large scales. Atmospheric Environment Band 32 (1998), Nr. 19, S. 3283/3291
- [26] Volz-Thomas : The Schauinsland Ozone Precursor Experiment SLOPE. Proceedings of EUROTRAC Symposium 98 Band 1, S.43/51, Southampton: WIT Press 1999 - ISBN 1-85312-678-0
- [27] Pätz, H.W., Corsmeier, U., Glaser, K., Kalthoff, N., Klemp, D., Kolahgar, B., Lerner, A., Neininger, B., Schmitz, T., Schultz, M.G., Slemr, J., Thomas, A.V.: Measurements of trace gases and photolysis frequencies during SLOPE 96 and a coarse estimate of the local OH concentration from HNO₃ formation. Journal of Geophysical Research Atmospheres. Band 105 (2000), Nr. D1, S. 1563/1583.
- [28] Bates, T.S., Huebert, B.J., Gras, J.L., Griffiths, F.B., Durkee, P.A.: International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) project's first aerosol characterization experiment. Journal of Geophysical Research-Atmospheres. Jul.(1998) Nr. 103 (D13), S. 16297/16318
- [29] Zimmermann, H.: Field phase report of the TRACT field measurement campaign. EURO-TRAC International Scientific Secretariat, Nov. 1995
- [30] Prevot, A.S.H., Staehelin, J., Kok, G.L., Schillawski, R.D., Neininger, B., Staffelbach, T., Neftel, A., Wernli, H., Dommen, J.: The Milan photooxidant plume. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 102 (D19) (1997), S. 23375/23388

-
- [31] Plaza, J., Atinano, B., Crespi, S.N., Cabal, H., Acena, B., Pujadas, M. : Ozone formation in the urban plume of Madrid. In: Proceedings of EUROTRAC Symposium '96 Band 1, S. 859/863, Southampton: Computational Mechanics Publications 1996 - ISBN 1-85312-496-6
- [32] Neiniger, B., Stohl, A., Wotawa, G.: The Urban plume of Vienna: Comparisons between aircraft measurements and photochemical model results. Atmospheric Environment, Band 32 (1998), Nr 14/15, S. 2479/2489
- [33] Ziomas, I.C.: The Mediterranean campaign of photochemical tracers and chemical evolution (MECAPHOT-TRACE): an outline. Atmospheric Environment 32(12) (1998), S. 2045/2053, 1987
- [34] Kanter, H.J., Mohnen, V. Volz-Thomas, A., Junkermann, W., Glaser, K., Weitkamp, H., Slemr, F.: Integrated Quality Assurance in TFS for Inorganic Compounds. (O_3 , NO_x/NO_y , CO). In Vorbereitung zur Einreichung bei Journal of Atmospheric Chemistry, August 2000
- [35] Peleg, M., Luria, M., Shartf, G., Vanger, A., Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., Varinou, M. : Observational evidence of an ozone episode over the greater Athens area. Atmospheric Environment 31(21) Dez. 1997, S. 3969/3983
- [36] Lehning, M., Richner, H., Kok, G.L.: Pollutant transport over complex terrain: Flux and budget calculations for the pollutant field campaign. Atmospheric Environment Band 30 (1996), Nr. 17, S. 3027/3044
- [37] Staffelbach, T., Neftel, A., Blatter, A., Fahnri, M., Staehelin, J., Prevot, A., Hering, A., Lehning, M., Neininger, B., Bäumle, M., Kok, G.L., Dommen, J., Hutterli, M., Anklin, M.: Photochemical oxidant formation over Southern Switzerland 1. Results from summer 1994. Journal of Geophysical Research Atmospheres. 102 (D19) Aug. 1999, S. 23345/23362
- [38] Hering, AM., Staehelin, J., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H., Kok, G.L. : Airborne measurements of atmospheric aerosol particles and trace gases during photochemical episodes over the Swiss Plateau and the southern Pre-Alpine region. Atmospheric Environment Band 30 (1996), S. 3381/3392
- [39] Svennsson, G., Klemm, O.: Aircraft measurements and model simulations of the air quality in Athens, Greece. Atmospheric Environment Band 32 (1998), Nr. 12, S. 2269/2289
- [40] Klemm O., Ziomas, I.C., Balis, D., Suppan, P., Slemr, J., Romero, R., Vyras, L.G.: A summer air-pollution study in Athens, Greece. Atmospheric Environment Band 32 (1998), Nr. 12, S. 2071/2087
- [41] Jucks, K.W., Johnson, D.G., Chance, K.V., Traub, W.A., Margitan, J.J., Osterman, G.B., Salawitch, R.J., Sasano, Y.: Observations of OH, HO_2 , H_2O and O_3 in the upper stratosphere: implications for HO_x photochemistry. Geophysical Research Letters, (1998) Nr. 25(21), S. 3935/3938
- [42] Kondo, Y., Sugita, T., Salawitch, R.J., Koike, M., Deshler, T.: Effect of Pinatubo aerosols on stratospheric NO. Journal of Geophysical Research Atmospheres. (1997) Nr. 102 (D1) S. 1205/1213
- [43] Kanakidou, M., Bonsang, B., Lambert, G.: Light hydrocarbons vertical profiles and fluxes in a french rural area. Atmospheric Environment Band 23, Nr. 5, S. 921/927
- [44] Rabl, P. F. H., Euskirchen, J. 1996: The manned hydrogen balloon: an appropriate platform for airborne lagrange experiments in atmospheric research. Proceedings of EUROTRAC Symposium 96 Volume 1, S.991, WIT Press, Southampton
- [45] Güsten H., Heinrich, G., Sprung, D.: Nocturnal depletion of ozone in the upper Rhine Valley. Atmospheric Environment, Band 32 (1998), Nr. 7, S. 1195/1202

-
- [46] Pisano, J. T., McKendry, I., Steyn, D.G., Hastie, D.R.: Vertical nitrogen dioxide and ozone concentrations measured from a tethered balloon in the lower Fraser Valley. *Atmospheric Environment*, Band 31 (1997), Nr. 14, S. 2071/2078
- [47] Sahashi, K., Hieda, T., Yamasita, E.: Nitrogen-Oxide layer over the urban heat island in Okayama City. *Atmospheric Environment* Band. 30 (1996), Nr. 3, S. 531/535
- [48] Greenberg, J.P., Guenther, A., Zimmermann, P., Baugh, W., Geron, C., Davis, K., Helmig, D., Klinger, L.G.: Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* Band 33 (1999), S. 855/867
- [49] Clark, R. D.: Boundary layer research using the Millersville University tethered balloon facility. A collection of the 13th AIAA lighter than air systems technology conference and AIAA international balloon technology conference technical papers. Norfolk, Virginia, 28 Juni - 1. Juli 1999
- [50] Hans, W.: Zeppeline neuer Technologie zum Einsatz in der Troposphärenforschung. Hrsg. Steinbeis-Transferzentrum Atmosphärische Umweltmesstechnik, Friedrichshafen: 1995
- [51] Steisslinger, B.: Einfluß von Temperaturinversionen auf Konzentration und Verteilung von Luftverunreinigungen. VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 15, Nr. 122. Düsseldorf: VDI Verlag 1994
- [52] Baumbach, G. Grauer, A., Semmler, R., Steisslinger, B., Wanner, H., Künzle, T., Neu, U.: A tethered balloon measuring system for detection of O₃, NO₂, hydrocarbon concentrations and meteorological parameters in the lower boundary layer. *Meteorologische Zeitschrift* (August 1993), Nr.2, S. 178/188
- [53] AIR Inc.: Atmospheric Data Acquisition System (ADAS), Models AIR-3A, AI-3B, AIR-3C, Operation and technical reference manual. Atmospheric Instrumentation research, Inc. : Boulder, Colorado 1986
- [54] Baumbach, G., Vogt, U.: Experimental determination of the effect of mountain-valley breeze circulations on air pollution in the vicinity of Freiburg. *Atmospheric Environment* Band 33 (1999), S. 4019/4027
- [55] Kröplin, B. Schäfer, I.: Experience by design of the solar powered Airships Lotte 1-3. Proceedings of the 11th AIAA lighter than air systems technology conference, Clearwater Beach, FL., May 1995
- [56] Schäfer, I.: Fliegen leichter als Luft – Das Solarluftschiff; In: Numerische und experimentelle Methoden in der Statik und Dynamik; Hrsg. Dinkler, D. und Hänle, U.; Institut für Statik und Dynamik der Luft- und Raumfahrtkonstruktionen: Universität Stuttgart 1994 - ISBN 3-930683-00-8
- [57] Neu, U.: Ozonversuch Neckarsulm/Heilbronn, Band 2, Schlußbericht zu den Wissenschaftlichen Auswertungen. Herausgeber: Umweltministerium Baden-Württemberg, Mai 1995
- [58] Baumbach, G., Glaser, K., Grauer, A., Vogt, U.: Determination of air pollutant from cities by tethered balloon and airship measurements. In: VDI Berichte 1443. Düsseldorf : VDI Verlag 1999 - ISBN 3-18-091443-2
- [59] Baumbach, G., Glaser, K., Vogt, U., Kröplin, B., Rüger, U.: Fesselballon- und Luftschiffmessungen im Raum Augsburg. Jahresbericht 1998 an das Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (GSF), München 1999. - Kurzfassung des Berichts im Ergebnisband der GSF "Troposphärenforschung 1996 - 2002, Ergebnisse 1998" erhältlich bei der GSF, Kühbachstraße 11, D-81543 München

-
- [60] Baumbach, G., Glaser, K. Vogt, U.: Balance of the air pollutant mass fluxes of a city - first results of vertical soundings within the TFS-EVA project in Augsburg 1998. In: Proceedings of Eurotrac Symposium '98, Band 2, S. 841/846. Bath : Bookcraft Ltd. 1998 - ISBN 1-85312-742-6
- [61] Baumbach, G., Hansen, S., Rühling, A., Vogt, U.: Messungen der Kaltluftströme und Luftverunreinigungs-Vertikalprofile im Plangebiet Stuttgart 21. Untersuchungen zur Umwelt "Stuttgart 21". Heft 15. Landeshauptstadt Stuttgart, Amt für Umweltschutz (Hrsg.), Stuttgart 1999
- [62] Baumbach, G., Bayram, A., Glaser, K., Onat, L, Muezzinoglu, A., Vogt, U.: Spatial and temporal distribution of air pollutants in Izmir - results of ground level and tethered balloon measurement. In: Environmental Research Forum Band 7-8 (1997). S. 101/106. Trans Tech Publications
- [63] Baumbach, G., Glaser, K.: Characterization of particulate matter in the ambient air in the city of Izmir. In: Environmental Research Forum Vol. 7-8 (1997). S. 113-118. Trans Tech Publications
- [64] Weitkamp, C. et. al.: OLAK Abschlußbericht. In Bearbeitung. Forschungszentrum GKSS Forschungszentrum, Institut für Küstenforschung / Physikalische und Chemische Analytik.
- [65] VDI 4220: Qualitätssicherung; Anforderungen an Emissions- und für die Ermittlung Luftverunreinigender Stoffe. Berlin : Beuth Verlag 1999
- [66] Pfeffer, H.U.: Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmessnetzen. Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissionsmess- und Erhebungsstellen in der Bundesrepublik Deutschland (STIMES). LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz NRW (1984). Heft 52 - ISSN 0720-8499
- [67] Hässelbarth, W.: Uncertainty – The key topic of metrology in chemistry. Accreditation and quality assurance. Band 3 (1998), Nr. 3, S. 115/116
- [68] VDI 4280 Blatt 1: Planung von Immissionsmessungen; Allgemeine Regeln für Untersuchungen der Luftbeschaffenheit. Hrsg. Verein Deutsche Ingenieure. Aug. Nov. 1996
- [69] DIN ISO 6879: Verfahrenskenngrößen und verwandte Begriffe für Meßverfahren zur Messung der Luftbeschaffenheit. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1996
- [70] VDI-2449 Blatt 2: Grundlagen zur Kennzeichnung vollstärndiger Meßverfahren; Begriffsbestimmungen. Hrsg. Verein Deutsche Ingenieure. Aug. Jan. 1987
- [71] DIN 55350 Teil 13: Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik. Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1987
- [72] DIN 1319-1: Grundlagen der Meßtechnik. Teil 1: Grundbegriffe. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1995
- [73] DIN ISO 5725-1: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe. Entwurf, Stand Feb. 1996
- [74] DIN ISO 9169: Luftbeschaffenheit. Bestimmung von Verfahrenskenngrößen von Meßverfahren. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1996
- [75] VDI-2449 Blatt 1: Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission). Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. Aug. Feb. 1995
- [76] DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen. Teil 2: Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von festgelegten Meßverfahren; Entwurf, Stand Feb. 1991

-
- [77] DIN ISO 5725-4: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen. Teil 4: Grundlegende Verfahren zur Schätzung der Richtigkeit eines Meßverfahrens. Entwurf, Stand Feb. 1991
- [78] DIN 32 645: Chemische Analytik. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1994
- [79] Kanter, H. J., Slemr, F., Mohnen, V., Corsmeier, U.: Airborne chemical and meteorological measurements made during the 1992 TRACT experiment: quality control and assessment. Journal of the air and waste Management association. Band 46 Aug. (1996), S. 710/724
- [80] Mücke, G.: Wie wenig ist "Nichts"? Problematik der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie 320 (1985), S. 639/641
- [81] Kaiser, H., Specker, H.: Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie 46 (1956), S. 46/66
- [82] Bos, U., Junker, A.: Nachweis- und Bestimmungsgrenze als Kritische Verfahrenskenngrößen Vollständiger Messverfahren in der Umweltanalytik. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 316 (1983), S. 135/141
- [83] Hubeaux, A., Vos, G.: Decision and detection limits for linear calibration curves. Analytical chemistry, Band 42 Juli (1970), Nr. 8, S. 849/855
- [84] Montag, A.: Beitrag zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze analytischer Messverfahren. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie 312 (1982), S. 96-100
- [85] Kaus, R.: Detection limits and quantitation limits in the view of international harmonization and the consequences for analytical laboratories. Accreditation and quality assurance, Band 3 (1998), Nr. 4, S. 150/154
- [86] DIN ISO 13752: Luftbeschaffenheit. Ermittlung der Unsicherheit eines Meßverfahrens unter Feldbedingungen mit Hilfe eines als Referenz benutzten zweiten Meßverfahrens. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1999
- [87] DIN EN ISO 14956 (Entwurf): Luftbeschaffenheit. Eignungsprüfung von Meßverfahren durch Vergleich mit einer festgelegten Meßunsicherheit. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1998
- [88] Gränicher, W.H.: Messung beendet, was nun ?. 2. Auflage, Stuttgart: vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich 1994. -ISBN 3-7281-2258-0
- [89] Beier, R., Doppelfeld, A., Kordecki, R.: Ermittlung der Meßunsicherheit von Luftqualitätsdaten bei geradliniger Modellgleichung und signalunabhängigen Unsicherheiten. Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft 58 (1998) Nr.9.
- [90] Huckfeld, U., J.S., Morkowski, J.S.: Ermittlung der Unsicherheiten von Emissionsmessungen durch Geordnetes Schätzen – eine Alternative zu Vergleichsmessungen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 59 (1999), Nr. 3, S. 79/85
- [91] Maroto, A., Jordi, R., Boqué, R., Rius, F.X.: Estimating uncertainties of analytical results using information from the validation process. Analytica Chimica Acta, 391(1999) S. 173/185
- [92] Analytical Methods Committee: Uncertainty of measurement: Implications of its use in analytical science. Analyst Band 120 (Sept.1995), S. 2303/2308
- [93] Horwitz, W., Albert, R.: The concept of uncertainty as applied to chemical measurements. Analyst, Band 122 Juni (1997), S.615/617

-
- [94] Lira, I.H., Wöger, W.: Evaluation of the uncertainty associated with a measurement result not corrected for systematic effects. *Measurement Science Technology*. Nr. 9(1998) S. 1010/1011
- [95] Ellisson, S.L.R.: ISO uncertainty and collaborative trial data. *Accreditation and quality assurance*, Band 3 (1998), Nr. 3, S. 95/100
- [96] DIN 1319-3: Grundlagen der Meßtechnik. Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße; Meßunsicherheit. Berlin: Beuth Verlag 1996
- [97] VDI 2449 Blatt 3 (Entwurf): Prüfkriterien von Meßverfahren; Allgemeine Methode zur Ermittlung der Unsicherheit kalibrierfähiger Meßverfahren. Hrsg. Verein Deutsche Ingenieure Dez.1999
- [98] EURACHEM/CITAC Measurement Uncertainty Working Group: Draft EURACHEM/CITAC Guide quantifying uncertainty in analytical measurement. 2. Auflage. Helsinki: EURACHEM WORKSHOP 1999
- [99] BAM 1997: Proceedings of the second workshop "Measurement uncertainty in chemical analysis, current practice and future directions". Berlin, 29-30 Sept. 1997
- [100] Valcárcel, M., Rios, A.: A meteorological hierarchy for analytical chemistry. *Trends in analytical chemistry*, Band 18 (1999), Nr. 1, S. 68/75
- [101] Currie, L., Svehla, G.: Nomenclature for the presentations of results of chemical analysis. *Pure and applied chemistry*, Band 66 (1994), Nr. 3, S. 595/608
- [102] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Dritte bearbeitete Auflage. Basel: Verlag Chemie 1983
- [103] Phillips, St. D., Eberhardt, K.R.: Guidelines for expressing the uncertainty of measurement results containing uncorrected bias. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Band 102 (1997), Nr 5, S. 577/585
- [104] Sachs, L.: Statistische Methoden: Planung und Auswertung. 6. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag 1988, ISBN 3-540-18113-X
- [105] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre: Allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1994
- [106] Kanter, H.J., Mohnen, V.A., Volz-Thomas, A.: Abschlußbericht der QS-Abteilung - Harmonisierung der Boden- und Flugzeugdaten NO-NO_x-NO_y, O₃ und CO Level 2. Versandt an die Teilnehmer des BERLIOZ-Experiments von H. J. Kanter und V.A. Mohnen, Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen
- [107] DIN ISO 13964: Bestimmung von Ozon in Außenluft. UV-photometrisches Verfahren. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1999
- [108] VDI 2453 Blatt 1: Messen gasförmiger Immissionen. Messen der Stickstoffdioxid Konzentration. Manuelles Photometrisches Verfahren (Saltzman). Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. Aug. Okt.1990
- [109] Marquardt, T.: Verbesserung, Anpassung und Erprobung eines SO₂-Meßgeräts an ein bestehendes Fesselballonmeßsystem. Studienarbeit Nr. 2639, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD), Universität Stuttgart 1998
- [110] Hansen 1997: Anpassung und Erprobung eines CO₂-Meßgeräts an ein bestehendes Fesselballon-Meßsystem. Diplomarbeit Nr. 2596, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD), Universität Stuttgart 1997
- [111] Kiefner, C.: Bestimmung der Wiederfindungsraten von Benzol und Toluol bei der Analyse von Aktivkohleproben. Studienarbeit Nr 2633, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart 1997

-
- [112] Blischke, J.: Probenahmeverfahren zur Bestimmung von BTX-Emissionen eines Dieselmotors beim Betrieb mit Dieselkraftstoff und Bio-Kraftstoffen auf Rapsöl-Basis. Diplomarbeit Nr. 2537, Insitut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart 1995
- [113] DIN EN 13649 (Entwurf): Emissionen aus Stationären Quellen. Bestimmung der Massenkonzentration von einzelnen gasförmigen organischen Verbindungen. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag 1999
- [114] Schmitz, Th., Klemp, D., Kley, D.: Messungen der Immissionskonzentrationen Verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen. Berichte des Forschungszentrums Jülich 3457, ISSN 0944-2952, Nov. 1997
- [115] Apel, E., Calvert, J.G., Fehsenfeld, F.C.: The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): tasks 1 and 2. Journal of Geophysical Research, Band. 99 (1994) Nr. D8, S. 16.651/16.664
- [116] VDI 4210 Blatt 1: Fernmeßverfahren: Messungen in der Atmosphäre nach dem LIDAR-Prinzip; Messengasförmiger Luftverunreinigungen mit dem DASLIDAR. Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. Aug. Juni.1999
- [117] Thouret, V., Marenco, A., Logan, J.A., Nèdèlec, P., Grouhel, C.: Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations. Journal of geophysical research, Band 103 Oct (1998), Nr. D19, S. 25695/25720
- [118] ISO/IEC Guide 43-1: Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: development and operation of proficiency testing schemes. Zweite Ausgabe 1997. International Organization for Standardization, Genf 1997
- [119] Schurath, U., Spenser, W., Schmidt, R.: Principle and application of a fast sensor for atmospheric ozone. Fresenius Journal for Analytical Chemistry, Band 340(1991), S. 544/547
- [120] Nolle, M: Modifikation und Eigenschaften von Ozonmeßgeräten für deren Einsatz auf Linienflugzeugen. Diplomarbeit, ausgeführt am Insitut für Meteorologie und Klimakunde (IMK), Universität Karlsruhe, 1996
- [121] Gesellschaft für Angewandte Systemtechnik: Ozonsonde OS-B-2 zur Messung von Vertikalprofilen in der Troposphäre und Stratosphäre. Bedienungsanleitung. Version 2.0. GFAS mbH Immenstaad
- [122] Kelly, T.J., Chester, W., Spicer and Gerald, F.: An assessment of the luminol chemiluminescence technique for measurement of NO₂ in ambient air. Atmospheric Environment, Band 24A (1990), S. 2397/2403
- [123] Konrad, S.: Charakterisierung eines Verfahrens zur Bestimmung der O_x-Konzentration in der Atmosphäre. Diplomarbeit angefertigt am Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre (ICG-2) des Forschungszentrums Jülich., Juli 1997
- [124] Unisearch Associales Inc: LMA-4 Operator's Manual. Unisearch Associates Inc. 222 Snidercroft road concord, Ontario Canada, L4K 1B5, 1997
- [125] Unisearch Associales Inc: Manual for NO2SON: Tropospheric NO₂ Monitor. Unisearch Associates Inc. 222 Snidercroft road concord, Ontario Canada, L4K 1B5, 1997.
- [126] VDI 3490 Blatt 9: Messen von Gasen. Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundgasstrom. Hrsg. Verein Deutsche Ingenieure. Aug. Dez.1980

-
- [127] VDI 2453 Blatt 2 (4. Vorentwurf): Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Stickstoffmonoxid und er Stickstoffdioxid-Konzentration; Kalibrierung von NO/NO_x-Chemilumineszenz-Messgeräten mit Hilfe der Gasphasentitration. Hrsg. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN Arbeitsgruppe Messen von NO_x (I) im Ausschuß Immissionsmeßverfahren. Aug. Sept. 1998
- [128] VDI 2453 Blatt 3: Messen gasförmiger Immissionen. Messen der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentration; Herstellen der Prüfgase und Bestimmung ihrer Konzentration. Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. Aug. Oct.1995
- [129] VDI 2451 Blatt 2: Messen gasförmiger Immissionen. Messung der Schwefeldioxid-Konzentration, Leitfähigkeitsverfahren. Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. Aug. Aug.1968
- [130] Operationsplan BERLIOZ. Version 3,15.
- [131] Sachs, L.: Statistische Methoden: Planung und Auswertung. 6. Auflage. Berlin. Springer Verlag 1988. - ISBN3-540-18113-X .