Anlage 5 zum Gem. RdErl. vom 20.5.2003

Empfehlungen zur Bewertung von Ringversuchen für § 26-Messstellen

1. Veranlassung und Vorbemerkung

Auf seiner 89. Sitzung vom 25. - 27. Oktober 1995 in Mainz hatte der LAI die "Empfehlungen zur Bewertung von Ringversuchen gasförmiger Immissionskomponenten für § 26-Messstellen" zustimmend zur Kenntnis genommen. Gleichzeitig bat er den UA "Luft/Überwachung" zu prüfen, in welcher Form die "Empfehlungen zur Bewertung" auf die Ergebnisse anderer relevanter Ringversuche angewandt bzw. erweitert werden können.

Die hiermit vorgelegten überarbeiteten "Empfehlungen zur Bewertung" behalten das bereits 1995 vorgeschlagene Bewertungsverfahren bei, das grundsätzlich auf alle Arten von Ringversuchen zur Qualitätsüberwachung anwendbar ist und nunmehr in einer verallgemeinerten Form dargestellt wird. Für jede Art eines Ringversuches für § 26-Messstellen sind die spezifischen Festlegungen und Ausführungen in gesonderten Durchführungsbestimmungen zu dokumentieren und den potentiellen Teilnehmern bekannt zu geben. Die "Durchführungsbestimmungen für Ringversuche von § 26-Messstellen (gasförmige Immissionskomponenten)", die 1995 den "Empfehlungen zur Bewertung" beigefügt waren, wurden ebenfalls überarbeitet, indem die speziell auf diese Ringversuche zugeschnittenen detaillierten Erläuterungen aus den "Empfehlungen" in die "Durchführungsbestimmungen" übernommen wurden, ohne jedoch am Sinngehalt etwas zu ändern.

2. Empfehlungen zur Durchführung von Ringversuchen

Im Rahmen einer zunehmend harmonisierten europäischen Akkreditierungspraxis sollte auch die Durchführung und Auswertung von Ringversuchen den international gestellten Kriterien bzw. der ausgeübten Praxis entsprechen (vgl. WELAC Criteria für Proficiency Testing in Accreditation der Western European Laboratory Accreditation Cooperation WELAC und ISO/IEC Guide 43-1, 43-2).

Ringversuche stellen zwar nur eines von verschiedenen Instrumentarien der Qualitätssicherung und -prüfung bei der Bekanntgabe von Messstellen dar, haben aber insofern eine besondere Bedeutung, als sie den Messinstituten auch Gelegenheit bieten, ihre Leistungsfähigkeit vergleichend unter Beweis zu stellen. Die Planung von Ringversuchen, ihre Zielsetzung, die Durchführung und die Auswertung sollten nach zuvor vereinbarten und genau dokumentierten Regularien erfolgen, die den Teilnehmern zuvor bekannt sind.

2.1 Auswertung von Ringversuchen

Gemäß den internationalen Kriterien sollte die Auswertung von Ringversuchen transparent, einfach und nachvollziehbar und nach Möglichkeit standardisierbar sein. Es wird empfohlen, die Auswertung grundsätzlich nach dem international gebräuchlichen z-score-Verfahren vorzunehmen. Danach wird für jede Einzelprüfung (= Konzentrationsstufe einer Komponente) ein sog. z-score nach der folgenden Gleichung berechnet:

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

mit
x_i: Analysenergebnis des i-ten Teilnehmers
X: Schätzwert des wahren Wertes
σ: Präzisionsvorgabe

Die berechnete Größe z_i ist eine dimensionslose Zahl, die auf die im Nenner stehende Präzisionsvorgabe normiert ist. Auf diese Weise ist eine allgemeine, vom konkreten einzelnen Ringversuch unabhängige Bewertung der Größe z_i möglich, die grundsätzlich dem Schema folgt:

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

Das z-score-Verfahren besitzt den Vorteil, für alle Arten von Ringversuchen gleichermaßen geeignet zu sein.

Entscheidend für die Größe des berechneten z-scores ist die Festlegung der Größe X als Schätzwert des wahren Wertes (Sollwert) und die Präzisionsvorgabe σ zur Normierung. Diese müssen für jeden Ringversuch bzw. jede Komponente spezifisch festgelegt werden.

2.1.1 Schätzwert für den wahren Wert (X)

Grundsätzlich läßt sich bei der Festlegung der Größe X als "Sollwert" eines Ringversuches zwischen einer **Vorgabe** (z. B. aus den Ergebnissen einer Reihe von leistungsstarken "Referenzlabors" oder Berechnung der Konzentrationen aus den Kenndaten einer Dosierapparatur) und einer **Ermittlung aus den Teilnehmerergebnissen** eines Ringversuchs unterscheiden. Eine **Vorgabe** besitzt für das Ringversuchsziel "Prüfung" durch die klare Trennung von "Prüfer" und "Prüfling" zumindest formal grundsätzlich Vorteile, während eine Anbindung an die Teilnehmerergebnisse eines Ringversuchs die Akzeptanz erhöhen kann.

Die Vorgabe eines Sollwertes setzt eine vorangegangene sorgfältige, gut dokumentierte und nachvollziehbare Ermittlung dieses Wertes voraus, die keine Zweifel an der Eignung dieses Schätzwertes aufkommen läßt.

Bei einer Ermittlung des Schätzwertes für den wahren Wert aus den Teilnehmerergebnissen bietet sich zunächst der arithmetische Mittelwert der Teilnehmerergebnisse an. Seine Ermittlung setzt allerdings voraus, dass die zugrunde liegenden Daten normal verteilt sind und als Ausreißer erkannte Werte zuvor eliminiert worden sind. Eine grundlegende Vorgehensweise ist beispielsweise der DIN 38 402 oder der DIN ISO 5725 zu entnehmen.

Alternativ bietet sich, insbesondere bei Teilnehmerzahlen von zehn und mehr, die Verwendung des Medians der Teilnehmerergebnisse als Schätzwert für den wahren Wert an. Die Anwendung der "robusten Statistik" ist weitgehend verteilungsfrei und setzt keine Ausreißereleminierung voraus.

2.1.2 Präzisionsvorgabe

Auch bei der Präzisionsvorgabe σ (Abweichungstoleranz zum Sollwert) gibt es prinzipiell die Möglichkeit, sie aus den Teilnehmerergebnissen zu berechnen (z. B. Standardabweichung der Teilnehmerergebnisse x_i oder Verfahren der verteilungsfreien robusten Statistik) oder sie als feste Anforderung vorzugeben.

Bei der festbleibenden Vorgabe gibt es den klaren Vorteil einer definierten Leistungsanforderung, der noch ergänzt wird durch die sich ergebende Vergleichbarkeit der z-score-Ergebnisse aufeinanderfolgender Ringversuche. So werden z. B. Leistungsverbesserungen eines Messinstitutes in einem Ringversuch gegenüber dem vorangegangenen eindeutig erkennbar. Andererseits kann die Vorgabe einer Präzisionsanforderung dann schwierig werden, wenn keine Referenzmessverfahren mit gut bekannten (z.B. in vorab durchgeführten Ringversuchen ermittelten) Verfahrenskenngrößen bestehen bzw. keine ausreichenden Erfahrungen über die Leistungsfähigkeit und Vergleichbarkeit einzelner praktizierter Messverfahren vorliegen.

3. Durchführungsmodalitäten von Ringversuchen

Ringversuche sollen nach zuvor genau festgelegten und dokumentierten Regularien durchgeführt werden, die allen Teilnehmern bekannt sind. Der Veranstalter und insbesondere der Ringversuchsleiter ist für die Ringversuchsplanung und -abwicklung, die Auswertung und Bewertung verantwortlich und bedient sich dazu qualifizierter Mitarbeiter. Bei eigener Teilnahme des Veranstalters am Ringversuch ist auf die Unabhängigkeit des Ringversuchsleiters zu achten.

Für jede Art des Ringversuchs sind spezifische Durchführungsbestimmungen zu formulieren, die die zur Anwendung kommenden Regularien ausreichend und nachvollziehbar beschreiben. Dabei sind Aussagen zu folgenden Punkten zu machen:

- Veranstalter, Art und Ziel des Ringversuchs
- Organisation
  Häufigkeit, ggf. Ort und Dauer des Ringversuchs
  Teilnahmeaufforderung und Terminplanung für die Durchführung
  Kosten
- Messungen
  Untersuchungsparameter, Messverfahren, Gerätschaften, Konzentrationsbereiche
  Anforderungen an die Ergebnisangaben
- Auswertung des Ringversuchs
  Verfahren zur Festlegung des Sollwertes X und der Präzisionsvorgabe σ
- Bewertung
  Art und Bewertung der berechneten z-scores
  Gesamtbewertung eines Ringversuchs
- Maßnahmen
  Mitteilung der Ergebnisse
  Folgemaßnahmen aus den Ergebnissen
  Widersprüche, Beschwerden

Die Aufforderung zur Teilnahme an einem Ringversuch sollte mit einer ausreichenden Frist, z.B. 3 Monate vor Ringversuchsdurchführung durch den Veranstalter erfolgen. Grundlage für die Teilnehmerauswahl sollte jeweils die aktuellste Fassung des Recherche-Systems Messstellen und Sachverständige RESYMESA bilden. Über die für ihren Bereich erfolgten Einladungen werden die nach Landesrecht zuständigen Behörden und Landesämter parallel informiert und erhalten Gelegenheit, spezielle Messstellen aus besonderem Anlass für eine vordringliche Berücksichtigung bei einer Teilnahmeaufforderung zu benennen.

4. Bewertung und Maßnahmen

Die Bewertung einer Ringversuchsteilnahme und daraus abgeleitete Maßnahmen sind jeweils in den Durchführungsbestimmungen zu einem Ringversuch eingehend zu beschreiben. An dieser Stelle können deshalb nur allgemeine Hinweise gegeben werden.

Bei der **Bewertung von Ringversuchen** haben sich beispielsweise die nachfolgenden Vorgehensweisen bewährt:

Beispiel 1: Sind für einen Untersuchungsparameter drei z-scores zu beurteilen (z.B. aus drei Konzentrationsstufen), so können die z-scores zuvor den drei bereits vorn genannten Bewertungsklassen wie folgt zugeordnet werden:

$|z| \leq 2$ Klasse 1 (zufriedenstellend)

$2 < |z| < 3$ Klasse 2 (fraglich)

$|z| \geq 3$ Klasse 3 (unzureichend)

Für die drei Ringversuchsstufen eines Untersuchungsparameters ergeben sich dann die folgenden Kombinationsmöglichkeiten für die Bewertungsklassen:

lfd. Nr. der Kombination	Ergebnis als Klassenzugehörigkeit			Summe der Klassen□
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	
1.	1	1	1	3
2.	2	1	1	4
3.	2	2	1	5
4.	3	1	1	5
5.	2	2	2	6
6.	3	2	1	6
7.	3	2	2	7
8.	3	3	1	7
9.	3	3	2	8
10.	3	3	3	9

Für das Gesamtergebnis kann jeweils die Summe der drei Klassen jedes Teilnehmers nach folgenden Kriterien bewertet werden:

Beträgt die Summe der Klassenzugehörigkeiten der drei Ergebnisse 5 oder weniger, so gilt die Teilnahme am Ringversuch als "erfolgreich".

Beträgt die Summe der Klassenzugehörigkeiten der drei Ergebnisse 6 oder mehr, so wird die Teilnahme als "nicht erfolgreich" gewertet.

Beispiel 2: Werden in einem Ringversuch eine Reihe von Untersuchungsparametern bestimmt, die für eine Beurteilung des Teilnahmeergebnisses gemeinsam zu bewerten sind, sind zur Erlangung einer erfolgreichen Ringversuchsteilnahme 80 % der Untersuchungsparameter erfolgreich zu bestimmen.

Als **Folgerung aus den Ergebnissen** eines Ringversuchs wird generell ein abgestufter Maßnahmenkatalog vorgeschlagen:

Bei Verfehlung einer "erfolgreichen Teilnahme" wird der entsprechende Teilnehmer für die in Frage kommenden Ringversuchsteile zu einer Wiederholung aufgefordert.

Bei zweimaliger Verfehlung einer "erfolgreichen Teilnahme" wird der nach Landesrecht zuständigen Behörde empfohlen, den entsprechenden Bekanntgabetatbestand, der dem Ringversuchsumfang entspricht, auszusetzen. Dies erfolgt durch einen entsprechenden Bescheid an das Messinstitut und eine gleichlautende Information an die anderen Landesbehörden. Die Aussetzung der jeweiligen Position im Bekanntgabeumfang gilt solange, bis eine "erfolgreiche Teilnahme" an einem Ringversuch für den betreffenden Bereich nachgewiesen wird. Dem Messinstitut soll dabei Gelegenheit gegeben werden, innerhalb einer akzeptablen Zeitspanne (ca. 1 Jahr) eine erfolgreiche Ringversuchsteilnahme nachweisen zu können.

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

1. Allgemeines

1.1 Durchführungsziel und Grundlagen

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

1.2 Veranstalter:

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

2. Durchführung:

2.1 Häufigkeit, Ort und Dauer

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

Ort des Ringversuchs ist die Ringkanalanlage des LUA in Essen:

LUA NRW
Wallneyer Str. 6
45133 Essen
Tel.: 0201 79 95-0
Fax.: 0201 79 95-446

Ansprechpartner:

Herr Dr. Pfeffer	Tel.: -264	Fax.: -575
Herr G. Nitz:	Tel.: -295	Fax.: -575

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

2.2 Teilnahmeaufforderung und Termine

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

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

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

Da die Teilnahme am Ringversuch eine sehr hohe Priorität besitzt, wird eine Absage nur mit Entschuldigungsgründen akzeptiert, an die strengste Maßstäbe anzulegen sind.

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

3. Messungen

Pro Ringversuch werden die Komponenten Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Benzol angeboten. Als Messverfahren sind anzuwenden:

SO_2: TCM-Verfahren (VDI 2451 Bl. 3, *Sept. 1996*)
NO_2: Saltzman-Verfahren (VDI 2453 Bl. 1, Okt. 1990)
Benzol: VDI 3482, Bl. 1 (Febr. 1986), Bl. 3 (Febr. 1979), Bl. 4 (Nov. 1984) oder Bl. 6 (Juli 1988)

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

Nähere Angaben zum jeweils angewendeten Kalibrierverfahren können auf einem ggf. bereitgestellten Fragebogen gemacht werden.

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

3. 1 Prüfgasangebote

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

Komponente	SO_2	NO_2	Benzol
	(Angaben in µg/m³)		
Stufe 1	400 (IW2)	200 (IW2)	50
Stufe 2	140 (IW1)	80 (IW1)	15
Stufe 3	Bereich typischer Jahresmittelwerte		

3.2 Ermittlung und Angabe von Ergebnissen

Je Konzentrationsstufe und Komponente sind vom Teilnehmer drei Halbstundenwerte zu ermitteln. Abzuliefern hat jeder Teilnehmer ein Ergebnis pro Konzentrationsstufe.

Die Messergebnisse müssen auf Normalbedingungen (0 °C, 1013 hPa) bezogen sein. Für SO_2 und NO_2 haben die Angaben keine, für Benzol eine Nachkommastelle. Die Ergebnisse

werden in entsprechende Formblätter eingetragen, die beim Ringversuch bereitgestellt werden. Alle Ergebnisse müssen bis spätestens 14 Tage nach Abschluss des Ringversuches dem Veranstalter übermittelt worden sein.

Für die Komponenten SO_2 und NO_2 sind die vorläufigen Mittelwerte unmittelbar nach Abschluss der Messreihen bzw. deren Vorliegen beim Ringversuchsleiter zu hinterlegen. Sie dienen lediglich Kontrollzwecken und gehen nicht in die Auswertung ein. Bei deutlichen Abweichungen zwischen vorläufigem und eingereichtem Ergebnis ist diese Diskrepanz vom Messinstitut nachvollziehbar aufzuklären.

4. Auswertung des Ringversuchs

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

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

mit
x_i: Analysenergebnis des i-ten Teilnehmers
X: Schätzwert des wahren Wertes
σ: Präzisionsvorgabe

Als **Schätzwert für das wahre Ergebnis** wird der Median aus allen Teilnehmerergebnissen pro Konzentrationsstufe und Komponente herangezogen (dieselbe Zahl Nachkommastellen wie die Ergebnisangabe x_i).

Für die **Präzisionsvorgabe** wird eingesetzt:

SO_2, NO_2:	für $X \geq IW1$:	σ = 2,9 % von X
	für $X < IW1$:	σ = linear ansteigend mit den 2 Stützstellen 2,9 % von X bei X = IW1 und 5,8 % von X bei X = IW1/10
Benzol:	für $X \geq 15{,}0\ \mu g/m^3$:	σ = 5,77 % von X
	für $X < 15{,}0\ \mu g/m^3$:	σ = linear ansteigend mit den 2 Stützstellen 5,77 % von X bei X = 15,0 µg/m³ 11,55% von X bei X = 1,5 µg/m³

Die Werte für σ und die z-score z_i werden mit einer Kommastelle mehr als die dazugehörigen Ergebnisse x_i bzw. der Median X angegeben. Bei der Auswertung wird nur mit der angegebenen Genauigkeit (Stellenzahl) gerechnet.

5. Bewertung und Mitteilung der Ergebnisse

5.1 Bewertung

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

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

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

Für die Bewertung des Ringversuchs wird jedem z-score z_i eine Klassenzahl zugeteilt:

	$\lvert z_i \rvert \leq 2$	zugeteilte Klassenzahl 1
$2 <$	$\lvert z_i \rvert < 3$	zugeteilte Klassenzahl 2
	$\lvert z_i \rvert \geq 3$	zugeteilte Klassenzahl 3

Für jede Komponente (3 Konzentrationsstufen) gilt (Erläuterungen siehe Anhang):

Die Summe der drei Klassenzahlen darf maximal 5 betragen, anderenfalls wird die Teilnahme für die entsprechende Komponente als **"nicht erfolgreich"** gewertet.

Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so soll die Teilnahme dann als erfolgreich bewertet werden, wenn die Summe der Klassenzugehörigkeiten 4 oder weniger beträgt und zusätzlich die Summe der z-score-Beträge kleiner oder gleich 5,2 bzw. 5,32 bei Benzol ist (siehe Anhang).

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

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

5.2 Ergebnismitteilung

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

6. Maßnahmen

Bei zweimaliger Verfehlung einer "erfolgreichen Teilnahme" wird der nach Landesrecht zuständigen Behörde empfohlen, die entsprechende Bekanntgabe ("Ermittlung der Immissionen anorganischer Gase" bei SO_2 oder NO_2, "Ermittlung der Immission organisch-chemischer Verbindungen" bei Benzol) für das betroffene Messinstitut auszusetzen, bis eine "erfolgreiche Teilnahme" an einem Ringversuch für die in Frage kommende Komponente nachgewiesen wird. Dem Messinstitut wird innerhalb eines Jahres Gelegenheit gegeben, erneut an einem Ringversuch teilzunehmen.

7. Widersprüche, Beschwerden

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

8. Kosten

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

Anhang

Begründungen zu Punkt 4 "Auswertung des Ringversuchs"

Median als Schätzwert für den wahren Wert: Die Verwendung des Medians der Teilnehmerergebnisse setzt anders als die Verwendung des arithmetischen Mittelwertes keine Normalverteilung des zugrunde liegenden Datenkollektivs voraus und bietet darüber hinaus den Vorteil, daß auf Ausreißertests verzichtet werden kann ("robuste Statistik"). Sie verlangt allerdings, dass sich eine Mindestzahl von Teilnehmern (mind. 10) am Ringversuch beteiligt und jeder Teilnehmer pro Konzentrationsstufe nur **ein** Ergebnis abliefert. Damit entfällt zwar eine Prüfung der Reproduzierbarkeit (Wiederholpräzision), was aber angesichts der untergeordneten Rolle von Einzelwertergebnissen in der Immission gegenüber Mittelwerten und Perzentilen akzeptabel ist.

Präzisionsvorgabe für SO_2- und NO_2-Messung: In den Regelwerken zu Immissionsmessungen gibt es keine konkreten Anforderungen an die Präzision von Messergebnissen. Deshalb wurde als Anhalts- und Ausgangspunkt für die Festlegung der Präzisionsvorgabe die Anforderung an die Reproduzierbarkeit R aus den Mindestanforderungen für kontinuierliche Immissionsmessgeräte herangezogen:

$$R = \frac{IW2}{U} \geq 10$$

mit $U = t \cdot s$ und t = t-Faktor
s = Standardabweichung

Mit einem t-Faktor von (gerundet) 2 für 95 %ige statistische Sicherheit ergibt sich aus obiger Formel,

$$\frac{IW2}{2 \cdot 10} \geq s$$

d. h. die Anforderung, daß die Standardabweichung bei einer Konzentration in Höhe des IW2-Wertes maximal 1/20 IW2 entsprechend 5 % betragen darf.

Übertragen auf die vorliegende Problematik sollte demnach ein **Einzelwert** bei einem Ringversuch im Konzentrationsbereich von IW2 nicht mehr als 5 % vom Sollwert abweichen; da jedoch der abzugebene Messwert als Mittelwert aus n = 3 Einzelwerten bestimmt wird (vgl. 3.2) ergibt sich für σ die Anforderung, dass die für den Einzelwert abgeleitete prozentuale Abweichung noch durch $\sqrt{3}$ zu dividieren ist: $5/\sqrt{3}$ % = 2,9 %.

Die auf die Konzentration bezogene relative zulässige Abweichung kann natürlich nicht unverändert bis zu niedrigen Konzentrationen beibehalten werden und soll deshalb für alle Werte größer oder gleich dem IW1-Wert gelten. Unterhalb des IW1-Wertes soll die auf die Angebotskonzentration bezogene prozentuale Präzisionsvorgabe linear ansteigen, bis sie bei 1/10 des IW1-Wertes den doppelten Wert von 5,8 % erreicht.

Präzisionsvorgabe für die Benzolmessung: In Anlehnung an die Regelung bei den anorganischen Komponenten, aber in Anerkennung der Tatsache, dass für Benzol noch kein vergleichbar gut charakterisiertes "Basismessverfahren" wie für SO_2 und NO_2 besteht, soll für Benzol als Ringversuchskomponente die Präzisionsvorgabe σ doppelt so groß wie bei den anorganischen Komponenten gewählt werden; dabei wird an Stelle des IW1-Wertes der *derzeitige* Konzentrationswert von 15 µg/m³ aus der 23. BImSchV herangezogen. Die vergleichbare Regelung lautet daher, dass die Präzisionsvorgabe σ für Konzentrationen größer oder gleich 15,0 µg/m³ Benzol $10/\sqrt{3} = 5{,}77$ % der jeweiligen Prüfgaskonzentration beträgt. Bei Konzentrationen darunter soll die prozentuale Präzisionsvorgabe linear ansteigen, bis sie bei 1,5 µg/m³ Benzol (1/10 von 15,0 µg/m³) einen Wert von $20/\sqrt{3} = 11{,}55$ % erreicht. Am 1.7.1998 ändert sich der Konzentrationswert für Benzol in der 23. BImSchV auf 10 µg/m³. Ab diesem Termin wird die Präzisionsvorgabe σ für Konzentrationen qrößer oder gleich 10,0 µg/m³ Benzol auf 5,77 % der jeweiligen Prüfgaskonzentration festgesetzt. Bei Konzentrationen darunter steigt die prozentuale Präzisionsvorgabe linear an, bis sie bei 1,0 µg/m³ Benzol den Wert von 11, 55 % erreicht.

Erläuterung zu Punkt 5.1 "Bewertung"

Für die Bewertung des Ringversuchs wurde jedem z-score z_i eine Klassenzahl zugeteilt, die dem grundsätzlichen Bewertungsschema für z-scores folgt:

	$\lvert z_i \rvert \leq 2$	zugeteilte Klassenzahl 1 (Ergebnis zufriedenstellend)
$2 <$	$\lvert z_i \rvert < 3$	zugeteilte Klassenzahl 2 (Ergebnis fraglich)
	$\lvert z_i \rvert \geq 3$	zugeteilte Klassenzahl 3 (Ergebnis unzureichend)

Bei jeweils drei geprüften Konzentrationsstufen pro Ringversuchskomponente ergeben sich für die Klassenzahlen der 3 z-scores die folgenden Kombinationsmöglichkeiten:

lfd. Nr. der Kombination	Ergebnis als Klassenzugehörigkeit			Summe der Klassen
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	
1.	1	1	1	3
2.	2	1	1	4
3.	2	2	1	5
4.	3	1	1	5
5.	2	2	2	6
6.	3	2	1	6
7.	3	2	2	7
8.	3	3	1	7
9.	3	3	2	8
10.	3	3	3	9

Für das Gesamtergebnis wird jeweils die Summe der drei Klassen jedes Teilnehmers so bewertet, dass einerseits ein "unzureichendes" Ergebnis durch zwei "zufrieden-stellende" Ergebnisse ausgeglichen werden kann (Klassensumme 5), andererseits drei "fragliche" Ergebnisse nicht mehr

als "erfolgreiche Teilnahme" bewertet werden. Anhand des obigen Schemas ergibt sich daraus die Gesamtbewertung:

Beträgt die Summe der Klassenzugehörigkeiten der drei Ergebnisse 5 oder weniger, so gilt die Teilnahme am Ringversuch als erfolgreich.

Beträgt die Summe der Klassenzugehörigkeiten der drei Ergebnisse 6 oder mehr, so wird die Teilnahme als "nicht erfolgreich" gewertet.

Sollten in begründeten Einzelfällen nur Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen vorliegen, dann sollte die Summe der beiden z-score-Beträge maximal 2/3 der maximal möglichen Summe der Kombination 3 der obigen Tabelle (2,9 + 2,9 + 2,0 = 7,8 bzw. für Benzol: 2,99 + 2,99 + 2,00 = 7,98) betragen, d.h. 5,2 bzw. 5,32 bei Benzol. Daraus ergibt sich die ergänzende Regelung:

Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so soll die Teilnahme dann als erfolgreich bewertet werden, wenn die Summe der Klassenzugehörigkeiten 4 oder weniger beträgt und zusätzlich die Summe der z-score-Beträge kleiner oder gleich 5,2 bzw. 5,32 bei Benzol ist.

Durchführungsbestimmungen für Ringversuche von § 26-Messstellen (partikelgebundene Emissionskomponenten)

1. Allgemeines

1.1 Durchführungsziel und Grundlagen

Ziel der Ringversuche ist eine Qualitätskontrolle von Messstellen, die nach § 26 BImSchG für die Ermittlung von Staub, Staubinhaltsstoffen und an Staub adsorbierten chemischen Verbindungen bekanntgegeben sind. Grundlage für die Durchführungsbestimmungen sind die Empfehlungen des LAI zur Bewertung von Ringversuchen vom Mai 1997.

1.2 Veranstalter

Veranstalter ist das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie, Außenstelle Kassel (HLUG) im Auftrag der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden der Bundesländer.

2. Durchführung

2.1 Häufigkeit, Ort und Dauer

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

Ort des Ringversuchs ist die Emissionssimulationsanlage des HLUG in Kassel:

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Ludwig-Mond-Str. 33
34121 Kassel
Tel.: 0561 2000-0
Fax.: 0561 2000-222

Ansprechpartner:	Herr Dipl.-Ing. W. Eickhoff:	Tel. -111
	Herr Dipl.-Chem. G. Kaletta:	Tel. -163

Die Dauer des Ringversuchs beträgt 3 Tage; Einzelheiten wie z. B. der genaue Zeitplan werden mit der Teilnahmeaufforderung versandt.

2.2 Teilnahmeaufforderung und Termine

Die nach Landesrecht zuständigen Behörden können die Aufforderung zur Teilnahme an das HLUG delegieren. Die Aufforderung zur Teilnahme erfolgt sodann durch das HLUG, wobei die Auswahl grundsätzlich nach dem Zufallsprinzip auf der Basis der aktuellen Version von RESYMESA (Recherchesystem Messstellen und Sachverständige) erfolgt.

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

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

Da die Teilnahme am Ringversuch eine sehr hohe Priorität besitzt, wird eine Absage nur mit Entschuldigungsgründen akzeptiert, an die strengste Maßstäbe anzulegen sind.

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

3. Messungen

Gegenstand des Ringversuchs sind die Untersuchungsparameter Staubkonzentration sowie die Schwermetallkonzentrationen von Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Pb. Eine Erweiterung der Inhaltsstoffpalette ist prinzipiell möglich.

Jeder Teilnehmer soll die Ermittlung der Staubbeladung durch isokinetische Entnahme eines staubbeladenen Teilvolumens gemäß Richtlinie VDI 2066, Blatt 1 und 7 "Bestimmung geringer Staubgehalte mittels Planfilterkopfgeräte" durchführen. Alle dem Planfilter nachgeschalteten Bauteile müssen den Angaben der VDI Richtlinie 2066 entsprechen. Die Dauer der Einzelmessung wird eine halbe Stunde betragen. Es sind 12 Einzelmessungen (3 x 3 Staubproben und jeweils ein Blindwert) durchzuführen.

Vor Beginn des Ringversuches sind folgende Randbedingungen zu erfassen bzw. festzulegen:

- Auswahl der Messpunkte
- Ermittlung des Geschwindigkeitsprofiles im Querschnitt durch Messen des dynamischen und statischen Druckes an zwei Messachsen; Anzahl der Messpunkte: 4 je Achse
- Luftdruck in Höhe der Messebene
- Lufttemperatur im Messkanal
- Wasserdampfanteil (Luftfeuchte im Messkanal)
- Berechnung des Volumenstromes

Die Messergebnisse für die Abgasrandbedingungen sollen von den Teilnehmern des Ringversuchs mit abgegeben werden; die Daten haben jedoch rein informellen Charakter.

Der Ringversuch wird von allen Teilnehmern zeitgleich durchgeführt. Die Teilnehmer haben alle Geräte, die zur Anwendung des vollständigen Messverfahrens erforderlich sind, mitzubringen: Eine komplette, messinstitutseigene Ausrüstung zur Erfassung und Bestimmung geringer

Staubgehalte mittels Planfilterkopfgerät sowie Geräte zur Ermittlung der emissionstechnischen Randbedingungen. Für die anschließende Ermittlung von Staubinhaltsstoffen sind die gasführenden Teile (Düse, Krümmer und Planfilterkopfgerät) zur Vermeidung möglicher Kontaminationen der Proben in Titan anzuwenden.

Die Aufarbeitung der Planfilter wird in den Laboratorien der Messinstitute durchgeführt. Die Bestimmung der Staubinhaltsstoffe (Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel) erfolgt ebenfalls in den Laboratorien der Teilnehmer. Sofern ein Aufschlussverfahren vorgegeben werden soll, wird dies in der Teilnehmeraufforderung angegeben.

Weitere Einzelheiten, insbesondere der zeitliche Ablauf des Ringversuches und Angaben zur analytischen Bestimmung der Schwermetalle, wie ggf. ein einheitliches Probenaufschlussverfahren, sind der Aufforderung zur Teilnahme mit dem detaillierten Programm zur Durchführung der Ringversuche sowie der ggf. durchgeführten Vorbesprechung zu entnehmen.

3.1 Angebotene Staubkonzentrationen

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

Stufe 1	1 bis 4 mg/m³
Stufe 2	4 bis 7 mg/m³
Stufe 3	6 bis 12 mg/m³

3.2 Ermittlung und Angabe von Ergebnissen

Je Konzentrationsstufe und Komponente sind vom Teilnehmer drei Halbstundenwerte zu ermitteln, die alle als Einzelergebnisse abzuliefern sind.

Die Messergebnisse müssen auf Normalbedingungen (0°C, 1013 hPa) bezogen sein. Für Staub haben die Angaben die Dimension mg/m³ und eine Nachkommastelle, für die Schwermetalle µg/m³ mit ebenfalls einer Nachkommastelle. Die Ergebnisse werden in entsprechende Formblätter eingetragen, die beim Ringversuch bereitgestellt werden. Alle Ergebnisse müssen bis spätestens 6 Wochen nach Abschluss des Ringversuches dem Veranstalter übermittelt worden sein.

Neben der Angabe der Schwermetallkonzentration in µg/m³ soll auch eine Angabe in der auf die Staubmasse bezogenen Gehaltsangabe mg/mg erfolgen. Diese Angabe ist zunächst nicht bewertungsrelevant, würde jedoch bei einer fehlerhaften Staubprobenahme ggf. eine richtige analytische Bestimmung der Inhaltsstoffe erkennen lassen.

4. Auswertung des Ringversuchs

Die Auswertung erfolgt nach dem z-score-Verfahren. Danach wird für jedes Mess- und Analysenergebnis eines i-ten Teilnehmers ein z-score-Wert Z_i nach der Gleichung (1)

berechnet.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\sigma} \qquad (1)$$

Legende:

x_i = einzelner Mess-/ Analysenwert eines Konzentrationsniveaus

X = Schätzwert für das wahre Ergebnis (Sollwert)

σ = Präzisionsvorgabe

Der **Schätzwert X für das wahre Ergebnis** einer Staubkonzentration wird aus den Kenndaten der Anlage (gravimetrisch erfaßte Dosierrate, gemessener ESA-Volumenstrom) unter Berücksichtigung eines experimentell ermittelten Fehlers als feste Vorgabe berechnet. Die Schätzwerte für die wahren Ergebnisse der Schwermetallkonzentrationen ergeben sich jeweils als Mediane aus Analysendaten von Vergleichsuntersuchungen mehrerer Referenzlaboratorien; sie sind also ebenfalls feste Vorgaben.

Die Präzisionsvorgabe σ wird als Qualitätsanforderung ebenfalls vorgegeben. Sie beträgt

- für die Bestimmung der Staubkonzentration:	7 % des jeweiligen Sollwertes
- für die Bestimmung von Cd, Co, Cu, Ni und Pb:	8 % des jeweiligen Sollwertes
- für die Bestimmung von Cr:	12 % des jeweiligen Sollwertes

4.1 Weitere Auswertung

Für jedes einzelne Messergebnis eines i-ten Teilnehmers wird ein z-score z_i nach obiger Gleichung berechnet, das eine Kommastelle mehr als das dazugehörige Ergebnis x_i hat. Für jede Konzentrationsstufe werden dann die Beträge der 3 einzelnen z-scores zu einem arithmetischen Mittelwert zusammengefaßt, der im weiteren das jeweilige z-score für diese Konzentrationsstufe darstellt.

5. Bewertung und Mitteilung der Ergebnisse

5.1 Bewertung

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

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

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

Für die Bewertung des Ringversuchs wird jedem z-score einer Konzentrationsstufe eine Klassenzahl zugeteilt:

	$\lvert z_i \rvert \leq 2$	zugeteilte Klassenzahl 1
$2 <$	$\lvert z_i \rvert < 3$	zugeteilte Klassenzahl 2
	$\lvert z_i \rvert \geq 3$	zugeteilte Klassenzahl 3

Für jeden Untersuchungsparameter mit jeweils 3 Konzentrationsstufen gilt:

Die Summe der drei Klassenzahlen darf maximal 5 betragen, anderenfalls wird die Bestimmung des Untersuchungsparameters als **"nicht erfolgreich"** gewertet.

Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so soll die Bestimmung dann als erfolgreich bewertet werden, wenn die Summe der Klassenzugehörigkeiten 4 oder weniger beträgt und zusätzlich die Summe der z-score-Beträge kleiner oder gleich 5,2 ist.

Analog zum Bekanntgabeumfang "Ermittlung von Staub, Staubinhaltsstoffen und an Staub adsorbierten chemischen Verbindungen" werden die Ergebnisse für die Staubinhaltsstoffe gemeinsam bewertet. Das Element Cr wird vorerst aus dieser gemeinsamen Bewertung ausgenommen, da vorangegangene Ringversuche noch eine zu große Unsicherheit in der Bestimmung dieses Staubinhaltsstoffes ergeben hatten. Für die gemeinsame Bewertung gilt folgende Regelung:

Für eine erfolgreiche Teilnahme am Bereich "Bestimmung von Staubinhaltsstoffen" müssen mindestens 4 von 5 Elementen (Cd, Co, Cu, Ni und Pb) mit Erfolg bestimmt worden sein (Erfolgsquote bezogen auf die Parameterzahl = 80 %).

Nach Durchführung des Ringversuchs gibt es somit zwei Ergebnisteile: Die Bestimmung von Staub und die Bestimmung von Staubinhaltsstoffen, die unabhängig voneinander bewertet werden.

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

Ringversuchsteilnehmer, die einen oder beide Ringversuchsteile nicht mit "erfolgreich" abschließen konnten, werden zu einem Wiederholungstermin eingeladen ("nicht erfolgreiche" Staubbestimmung) bzw. zu Wiederholungsanalysen von zugesandten belegten Filtern aufgefordert (wenn nicht mindestens 4 von 5 Elementen richtig bestimmt werden konnten). Hier sind dann alle Elemente erneut zu analysieren. Eine Bewertung erfolgt nach dem oben genannten Schema.

5.2 Ergebnismitteilung

Die Mitteilung der Ergebnisse an die Teilnehmer in Form einer Gesamtübersicht erfolgt bis spätestens 2 Monate nach Ablauf der Abgabefrist für die Ergebnisse. Die Versendung erfolgt an alle Ringversuchsteilnehmer unter Angabe jeweils ihrer eigenen Teilnehmernummer sowie an die nach Landesrecht zuständigen Behörden, die die Ergebnisse in tabellarischer und in Diagrammform zusammengestellt erhalten.

6. Maßnahmen

Bei zweimaliger Verfehlung einer "erfolgreichen Teilnahme" wird der nach Landesrecht zuständigen Behörde empfohlen, die entsprechende Bekanntgabe ("Ermittlung der Emissionen von Staub, Staubinhaltsstoffe und an Staub adsorbierte chemische Verbindungen") für das betroffene Messinstitut auszusetzen, bis eine "erfolgreiche Teilnahme" an einem Ringversuch für den in Frage kommenden Untersuchungsparameter nachgewiesen wird.
Dem Messinstitut wird innerhalb eines Jahres Gelegenheit gegeben, erneut an einem Ringversuch teilzunehmen.

7. Widersprüche, Beschwerden

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

8. Kosten

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

Anhang

Begründungen zu Punkt 4 "Auswertung des Ringversuchs"

Für die **Vorgabe des Sollwertes für die Staubkonzentration** aus den Kenndaten der Dosierapparatur sind zwei Hauptgründe zu nennen:

Aufgrund langjähriger Erfahrungen mit dem Betrieb der Anlage und seiner Optimierung ist es sehr gut möglich, aus der Differenzwägung des Staubdosierkolbens und der Messung des Volumenstromes die Staubkonzentration mit einer Genauigkeit von ±5 % zu berechnen. Die Dosierung erfolgt mit einem Partikelbürstendosierer, der unmittelbar vor und nach Beendigung der Staubdosierung ausgewogen wird. Die Bestimmung des Abgasvolumenstromes erfolgt über eine integrierte Ringkammerblende nach dem Differenzdruckverfahren und wurde durch Vergleichsmessungen validiert. Aufgrund zahlreicher Staubkonzentrationsmessungen im Vergleich zu den berechneten Werten aus der Dosierung muß die errechnete Konzentration noch mit einem Korrekturfaktor von 0,95 multipliziert werden, um den Sollwert für die Staubkonzentration zu ergeben.

Durch die auf maximal 4 Messinstitute beschränkte Anzahl der Teilnehmer, die zeitgleich an einem Ringversuchsdurchgang beteiligt sind, ist das Kollektiv zu klein, um den Sollwert für die Staubkonzentration mittels statistischer Methoden aus den Teilnehmerergebnissen ableiten zu können. Das gleiche gilt ebenso für die Ermittlung der Sollwerte für die Staubinhaltsstoffkonzentrationen.

Für **die Vorgabe der Sollwerte für die Elementkonzentration** wird daher der folgende Weg beschritten: Die zur Dosierung eingesetzten Stäube werden zunächst durch geeignete Verfahren homogenisiert, nachdem sie zur Erhöhung einzelner Elementgehalte ggf.mit einzelnen Schwermetallsalzen dotiert worden sind. Die Gehalte der zu analysierenden Elemente werden dann vor Einsatz der Stäube durch vorangeschaltete Ringanalysen unter Beteiligung kompetenter Referenzlaboratorien ermittelt. Dabei wird der Median der Ergebnisse der Referenzlabors für den jeweiligen Elementgehalt verwendet. Durch Multiplikation des Sollwertes für die Staubkonzentration mit dem jeweiligen Elementgehalt wird der Sollwert für die Elementkonzentration berechnet.

Die jeweiligen Grundlagen und Daten für die Berechnungen der Sollwerte für die Ringversuchsdurchführung werden von dem Veranstalter nachvollziehbar dokumentiert.

Bei der **Festlegung der Präzisionsanforderung** σ ist eine Ermittlung des Wertes aus den Teilnehmerergebnissen eines Ringversuchsdurchganges (max. 4 Teilnehmer) allein deshalb problematisch, weil sich dann diese Anforderung für jede Teilnehmergruppe - je nach deren Ergebnissen - ändern würde. Eine einheitliche Bewertung aller Teilnehmer könnte

so nicht gewährleistet werden. Darüber hinaus bestände hier, wie bei der Festlegung des Sollwertes, genauso das Problem der zu geringen Kollektivstärke für eine statistische Auswertung.

Die Präzisionsanforderung σ wurde deshalb auf der Basis der Teilnehmerergebnisse aus den bisher durchgeführten Ringversuchen ermittelt. Datengrundlage waren die relativen prozentualen Abweichungen der einzelnen Teilnehmerergebnisse vom jeweiligen Sollwert für eine Elementkonzentration. Bei insgesamt 49 der Auswertung zugrunde liegenden Ringversuchsteilnehmern ergaben sich pro Element und pro Konzentrationsstufe maximal 49 x 3 = 147 relative Abweichungen. Nach einer Herausnahme von Ausreißern (Grubbs-Test) entspricht die Standardabweichung dieses Datenkollektivs der relativen Standardabweichung der Staubkonzentrations- bzw. der jeweiligen Elementbestimmung (= Vergleichsvariationskoeffizient).

Für die einzelnen Untersuchungsparameter und ihre Konzentrationsstufen ergaben sich die nachfolgend zusammengestellten relativen Vergleichsstandardabweichungen:

Parameter	Konz.stufe 1	Konz.stufe 2	Konz.stufe 3
Staub	15,4	13,4	13,3
Cadmium	14,1	15,0	13,8
Kobalt	15,2	15,6	14,3
Kupfer	17,0	14,4	12,6
Nickel	19,7	15,2	14,7
Blei	16,3	17,7	15,3
Chrom	25,4	24,2	21,2

Die Werte der Tabelle zeigen, dass

- keine deutliche Abhängigkeit der Vergleichsstandardabweichung von der Konzentrationsstufe vorliegt (Ausnahme: Cu und evtl. Ni);

- die Vergleichsstandardabweichungen für die Bestimmung von Cd, Co, Cu, Ni und Pb ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen;

- dagegen die Vergleichsstandardabweichung für die Bestimmung von Cr deutlich höher liegt.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen werden daher über die Konzentrationsstufen zu einem Mittelwert zusammengefaßt, wobei die Staubbestimmung separat behandelt wird und die Elementbestimmungen von Cd, Co, Cu, Ni und Pb gemeinsam betrachtet werden. Die Chrombestimmung wird wiederum wegen der höheren Vergleichsstandardabweichung getrennt betrachtet und wird wegen offenbar noch bestehenden analytischen Schwierigkeiten vorerst nicht in die Bewertung miteinbezogen.

Aus der Tabelle ergeben sich folgende relative gemittelte Vergleichsstandardabweichungen

Staubbestimmung	14,0 % vom Sollwert	gerundet: 14 %
Elementbestimmung	15,4 % vom Sollwert	gerundet: 16 %
Chrombestimmung	23,6 % vom Sollwert	gerundet: 24 %

Ein Messergebnis innerhalb der Grenzen Sollwert ± Standardabweichung soll die Bewertung "zufriedenstellend" erhalten, was einem z-score ≤ 2 entspricht. In Gleichungen ausgedrückt:

$$z = \frac{x_i - X}{\sigma}; \qquad \text{aus } z = 2 = \frac{|s|}{\sigma} \qquad \text{folgt: } \sigma = \frac{s}{2}$$

Aus den bisher durchgeführten Ringversuchen leiten sich demnach folgende Präzisionsvorgaben σ ab:

Staubbestimmung: **σ = 7 % vom Sollwert**
Elementbestimmung (Cd, Co, Cu, Ni, Pb): **σ = 8 % vom Sollwert**
Chrombestimmung: **σ = 12 % vom Sollwert**

Die so ermittelte Präzisionsvorgabe wird nach Durchführung einer kompletten Gruppe von Ringversuchen auf ihre weiterhin bestehende Gültigkeit geprüft.

Erläuterung zu Punkt 5.1 "Bewertung"

Für die Bewertung des Ringversuchs wurde jedem (aus drei einzelnen z-score-Beträgen z_i gemittelten) z-score eine Klassenzahl zugeteilt, die dem grundsätzlichen Bewertungsschema für z-scores folgt:

	$\|z\| \leq 2$	zugeteilte Klassenzahl 1 (Ergebnis zufriedenstellend)
$2 <$	$\|z\| < 3$	zugeteilte Klassenzahl 2 (Ergebnis fraglich)
	$\|z\| \geq 3$	zugeteilte Klassenzahl 3 (Ergebnis unzureichend)

Bei jeweils drei geprüften Konzentrationsstufen pro Ringversuchskomponente ergeben sich für die Klassenzahlen der 3 z-scores die folgenden Kombinationsmöglichkeiten:

lfd. Nr. der Kombination	Ergebnis als Klassenzugehörigkeit			Summe der Klassen
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	
1.	1	1	1	3
2.	2	1	1	4
3.	2	2	1	5
4.	3	1	1	5
5	2	2	2	6
6.	3	2	1	6
7.	3	2	2	7
8	3	3	1	7
9	3	3	2	8
10	3	3	3	9

Für das Gesamtergebnis wird jeweils die Summe der drei Klassen jedes Teilnehmers so bewertet, dass einerseits ein "unzureichendes" Ergebnis durch zwei "zufriedenstellende" Ergebnisse ausgeglichen werden kann (Klassensumme 5), andererseits drei "fragliche" Ergebnisse nicht mehr als "erfolgreiche Bestimmung" bewertet werden.

Sollten nur Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen vorliegen, dann sollte die Summe der beiden z-score-Beträge maximal 2/3 der maximal möglichen Summe der Kombination 3 der obigen Tabelle (2,9 + 2,9 + 2,0 = 7,8) betragen, d.h. 5,2. Die Summe der beiden Klassenzahlen darf 4 nicht überschreiten.

Die gemeinsame Bewertung der Staubinhaltsstoffe Cd, Co, Cu, Ni und Pb als Gruppe lehnt sich an die auch bei anderen Ringversuchen häufiger angewandte Praxis an, für eine "erfolgreiche" Teilnahme eine "richtige" Bestimmung von 80 % der Untersuchungsparameter vorauszusetzen. Für den vorliegenden Fall bedeutet dies, dass 4 von 5 Elementen erfolgreich bestimmt worden sein müssen.

– MBl. NR. 2003 S. 924.