



$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot g(x) dx$$

$$S_{\text{stat}} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot g(x) dx$$

Messunsicherheit eines Stickstoffdioxid-Jahresmittelwerts aus Passivsammlermessungen mit Passivsammlern des Palmes-Typs

TEIL II ANWENDUNG

BESTIMMUNG DER MESSUNGSICHERHEIT DER UGZ-PASSIVSAMMLER FÜR STICKSTOFFDIOXID

Bericht Nr. 20081114
Aktualisierung Bericht 20040228

Verfasser/in:

Jürg Brunner, Fachbereichsleiter Labor
Fachbereich Labor

Zürich, November 2008



$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial y_j} \right) \cdot u_{x_i \cdot x_j} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial y_j} \right) \cdot u_{y_i \cdot y_j} + 2 \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial y_j} \right) \cdot u_{x_i \cdot y_j}$$

$$C(x) = C_0 \cdot x$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = C_0$$

Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich

Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ

Abteilung Umwelt
Fachbereich Labor
Walchestrasse 31
8021 Zürich

Sachbearbeitung

Jürg Brunner

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Glossar	2
3	Rechenregeln der Unsicherheitsfortpflanzung.....	3
4	Messunsicherheit eines Passivsammlerjahresmittelwerts	5
5	Messunsicherheit des Jahresmittelwerts	10
6	Literatur.....	12
	Anhang	13

1 Einleitung

Die Messunsicherheit eines Labormessverfahrens kann gemäss den vorhandenen Anleitungen und Bestimmungen [1, 2] bestimmt werden.

Der Umwelt- und Gesundheitsschutz führt seit Mitte der 90er Jahre neben kontinuierlichen Messungen auch punktuelle Messungen mit Passivsammlern des Palmes-Typs durch [3]. Das UGZ-Passivsammler Messverfahren beinhaltet die Kalibration der Passivsammlermessungen auf das Referenzverfahren. Im theoretischen Teil dieses Berichts [4] konnte eine Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit der Kalibration eines Messverfahrens auf ein gleichwertiges zweites Messverfahren eruiert werden. Die Lösung für diesen Spezialfall ist in der Form der Lösung der klassischen linearen Regression sehr ähnlich, berücksichtigt zusätzlich jedoch die Unsicherheit der x-Werte und die Kovarianz der Werte beider Messverfahren.

Unter Einbezug dieses Näherungsverfahrens können alle Schritte der Passivsammlermessung und Analytik eingehend betrachtet und ihr Anteil an der gesamten Messunsicherheit ermittelt werden.

2 Glossar

x_1, x_2, \dots, x_n	n x-Werte (unabhängige Werte resp. Werte des Referenzverfahrens)
y_1, y_2, \dots, y_n	n y-Werte (abhängige Werte resp. Werte des Vergleichsverfahrens)
\bar{X}, \bar{Y}	Mittelwerte $\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$
b, a	Parameter der linearen Regressionsfunktion (Steigung b , Achsenabschnitt a)
r	Korrelationskoeffizient
r^2	Bestimmtheitsmass
$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2$	Summe der Abweichungsquadrate der einzelnen x -Werte zum Mittelwert \bar{X} (Fehlerquadratsumme)
$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$	Summe der Abweichungsquadrate der einzelnen y -Werte zum Mittelwert \bar{Y} (Fehlerquadratsumme)
$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}) \cdot (y_i - \bar{Y})$	Summe des Produkts der Abweichungen der einzelnen x - und y -Werte zu den entsprechenden Mittelwerten \bar{X} und \bar{Y} (Fehlerproduktsumme)
s_R^2	Varianz der Residuen einer linearen Regression (Methode der kleinsten Quadrate). Restvarianz der Kalibrierpunkte um die Regressionsgerade.
s_D^2	Varianz der Differenzen $x_i - y_i$ der Datenpaare
$\text{var}(p)$	Varianz eines Parameters p
$\text{cov}(p, q)$	Kovarianz der Parameter p und q

Sämtliche folgenden Ausführungen beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 95%.

3 Rechenregeln der Unsicherheitsfortpflanzung

Regel 1

Besteht die Gleichung für die Messgrösse nur aus Summanden

$$y = a + b - c + \dots + n$$

berechnet sich die kombinierte Standardunsicherheit

$$u_y = \sqrt{u_a^2 + u_b^2 + u_c^2 + \dots + u_n^2}$$

Regel 2

Besteht die Gleichung für die Messgrösse nur aus Produkten und Quotienten

$$y = a \cdot b \cdot \frac{1}{c} \cdot \dots \cdot n$$

berechnet sich die relative kombinierte Standardunsicherheit

$$\frac{u_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{u_c}{c}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_n}{n}\right)^2}$$

Regel 3

Die Gleichung für die Messgrösse wird in Summanden und Produkte, resp. Quotienten zerlegt, welche nach Regel 1 und 2 bearbeitet werden können. Voraussetzung ist dabei, dass jede Einflussgrösse nur ein einziges Mal in der Gleichung vorkommt.

$$y = \frac{a+b}{c+d} = \frac{U}{V}$$

berechnet sich die relative kombinierte Standardunsicherheit

$$\frac{u_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{u_U}{U}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} = \sqrt{\frac{\sqrt{u_a^2 + u_b^2}}{a+b} + \frac{\sqrt{u_c^2 + u_d^2}}{c+d}}$$

Regel 4

In allen anderen Fällen erfolgt die Berechnung über die partiellen Ableitungen nach jeder Einflussgrösse

$$y = f(a, b, c, \dots, n)$$

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \cdot u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \cdot u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \cdot u_c^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)^2 \cdot u_n^2}$$

Regel 5

Die Unsicherheit von korrelierten Einflussgrößen wird wie folgt berechnet

$$y = f(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n)$$

$$u_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial a_i}\right)^2 \cdot u_{a_i}^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial a_i}\right) \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial a_j}\right) \cdot u_{a_i} \cdot u_{a_j} \cdot r_{a_i, a_j}}$$

Dabei ist r_{a_i, a_j} der Korrelationskoeffizient der Einflussgrößen a_i, a_j .

4 Messunsicherheit eines Passivsammlerjahresmittelwerts

1.1 Flussschema

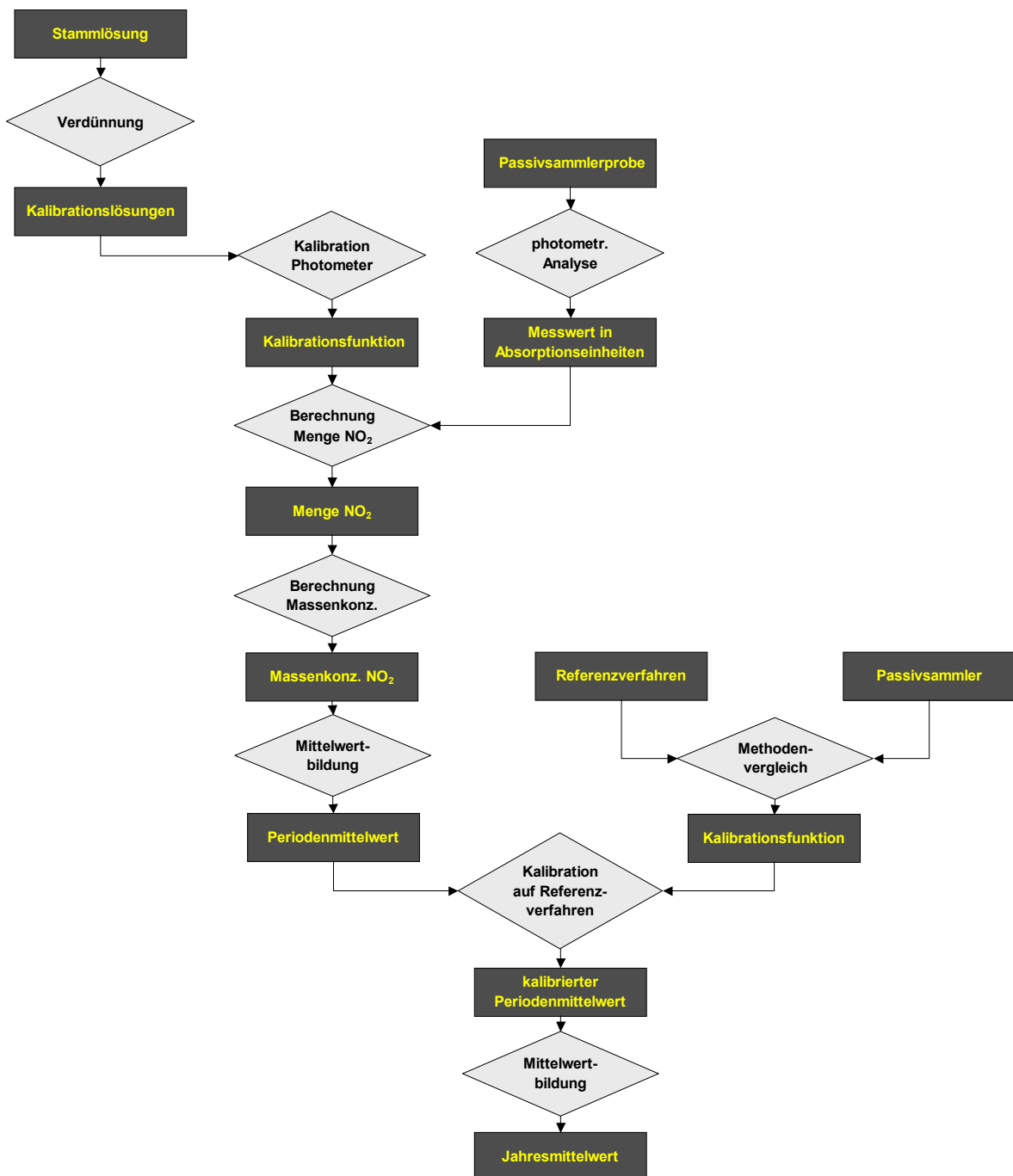


Abb. 1 Flussschema der Passivsammler-Analytik und Auswertung

1.2 Ursachen – Wirkungsdiagramm

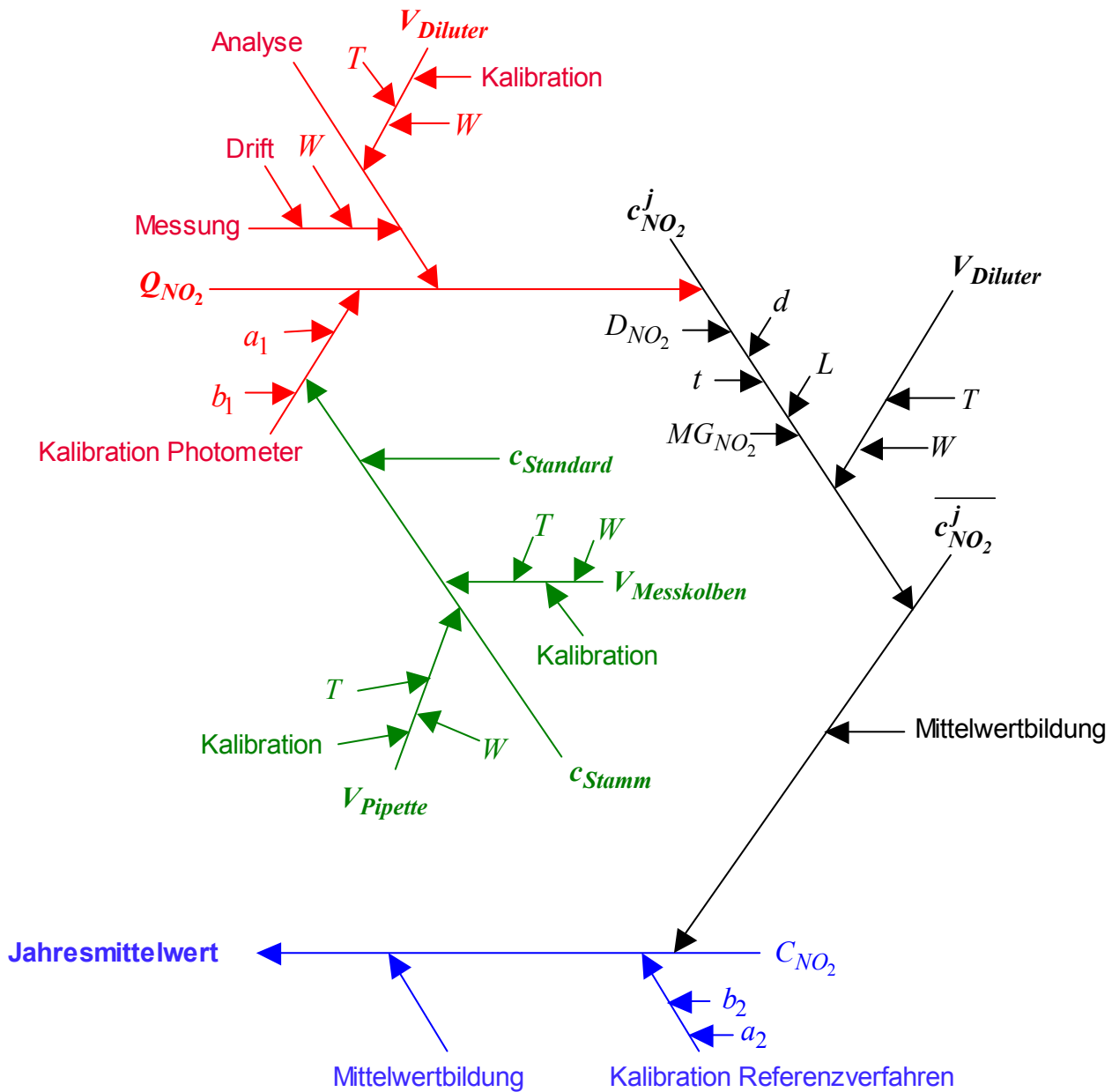


Abb. 2 Ursachen- und Wirkungsdiagramm für Passivsammler Analytik und Auswertung

1.3 Berechnungen

Sämtliche Berechnungen basieren auf den Passivsammlermessdaten des Jahres 2002. In den folgenden Abschnitten wird die Abfolge der Bestimmungsschritte einzeln durchgegangen. Die detaillierten Berechnungen sind im Anhang aufgeführt.

Unsicherheit der Konzentration der Stammlösung

Die Stammlösung wird zur Herstellung der verschiedenen Kalibrations-Lösungen eingesetzt.

$$c_{Stamm} = \frac{V_{Pipette}}{V_{Masskolben}} \cdot c_{Standard}$$

$$u_{c_{Stamm}} = c_{Stamm} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{V_{Pipette}}}{V_{Pipette}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{Masskolben}}}{V_{Masskolben}}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_{Standard}}}{c_{Standard}}\right)^2}$$

Photometrische Analyse

In die Analysenfunktion der Kalibration des Photometers fließt der um den Blindwert BW und den Nullpunkt AZ bereinigte Probenwert P_i ein:

$$AU_i = P_i - BW - AZ$$

Als Blindwert BW wird der Langzeitmittelwert aller Blindwerte (Teil jeder Messperiode) eingesetzt. Die Unsicherheit des bereinigten Probenwerts AU_i ergibt sich wie folgt:

$$u_{AU_i} = \sqrt{u_{P_i}^2 + u_{BW}^2 + u_{AZ}^2}$$

Kalibration des Photometers (Analysefunktion)

Aus dem Resultat der photometrischen Analyse AU_i wird über die lineare Analysefunktion die Konzentration an Stickstoffdioxid $Q_{NO_2}^i$ für jeden Passivsammler bestimmt

$$Q_{NO_2}^i = \frac{(AU_i - a_1)}{b_1} \quad AU_i: \text{(Absorptionseinheiten)}$$

erfolgt gemäss [5, 6]. Die Unsicherheit wird somit zu:

$$u_{Q_{NO_2}^i} = \sqrt{\left(\frac{\partial Q_{NO_2}^i}{\partial AU_i}\right)^2 \cdot u_{AU_i}^2 + \left(\frac{\partial Q_{NO_2}^i}{\partial b_1}\right)^2 \cdot u_{b_1}^2 + \left(\frac{\partial Q_{NO_2}^i}{\partial a_1}\right)^2 \cdot u_{a_1}^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial Q_{NO_2}^i}{\partial b_1}\right) \cdot \left(\frac{\partial Q_{NO_2}^i}{\partial a_1}\right) \cdot u_{a_1, b_1}}$$

Da die Kalibrations-Lösungen alle aus derselben Stammlösung hergestellt wurden, muss die Unsicherheit der NO_2 -Menge mit der Unsicherheit der Stammlösung erweitert werden.

$$u_{Q_{NO_2}^i}' = \sqrt{u_{Q_{NO_2}^i}^2 + u_{c_{Stamm}}^2}$$

Diese Berechnung wurde für jeden einzelnen Analysenwert des Jahres 2002 mit den entsprechenden Kalibrationsdaten durchgeführt.

Berechnung der Massenkonzentration

Die Berechnung der Massenkonzentration von Stickstoffdioxid c_m erfolgt gemäss

$$c_m = \frac{Q_{NO_2}^i \cdot MG_{NO_2} \cdot V_{Diluter} \cdot L}{D_{NO_2} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot t}$$

Die Unsicherheit der Massenkonzentration ergibt sich als

$$u_{c_m^i} = c_m^i \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{Q_{NO_2}^i}}{Q_{NO_2}^i}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{Dil}}}{V_{Dil}}\right)^2 + \left(\frac{u_L}{L}\right)^2 + \left(\frac{u_{D_{NO_2}}}{D_{NO_2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{MG_{NO_2}}}{MG_{NO_2}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{t}\right)^2}$$

Unsicherheit eines Periodenmittelwerts

Die Einzelmesswerte werden zu einem Periodenmittelwert \bar{c}_m^j zusammengefasst. Die Unsicherheit des Mittelwerts ergibt sich aus den n Einzelwerten c_m^i wie folgt:

$$u_{\bar{c}_m^j} = \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{c_m^i}^2}$$

Kalibration auf das Referenzverfahren

Die Bestimmung der Unsicherheit der Kalibration des Passivsammlermessverfahrens

$$\bar{c}_{m,kal}^j = \frac{(\bar{c}_m^j - a_2)}{b_2}$$

auf das entsprechende Referenzverfahren geschieht gemäss

$$u_{\bar{c}_{m, kal}^j} = \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{c}_{m, kal}^j}{\partial \bar{c}_m}\right)^2 \cdot u_{\bar{c}_m}^2 + \left(\frac{\partial \bar{c}_{m, kal}^j}{\partial b_2}\right)^2 \cdot u_{b_2}^2 + \left(\frac{\partial \bar{c}_{m, kal}^j}{\partial a_2}\right)^2 \cdot u_{a_2}^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial \bar{c}_{m, kal}^j}{\partial b_2}\right) \cdot \left(\frac{\partial \bar{c}_{m, kal}^j}{\partial a_2}\right) \cdot u_{a_2, b_2}}$$

sowie der Vorarbeit [4] für eine Kalibration unter Berücksichtigung der Unsicherheit des Referenzverfahrens.

Berechnung des Jahresmittelwerts

Analog dem Periodenmittelwert ergibt sich die Unsicherheit eines Mittelwerts \bar{C} aus den m Einzelwerten $\bar{c}_{m, kal}^j$ wie folgt:

$$u_{\bar{C}} = \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^m u_{\bar{c}_{m, kal}^j}^2}$$

5 Messunsicherheit des Jahresmittelwerts

Mit Hilfe einer Tabellenkalkulation können sämtliche Berechnungsschritte mit relativ geringem Aufwand abgehandelt werden. Die folgende Grafik zeigt das Resultat für sämtliche Passivsammlerdaten des Jahres 2002 gemäss Kapitel 4.

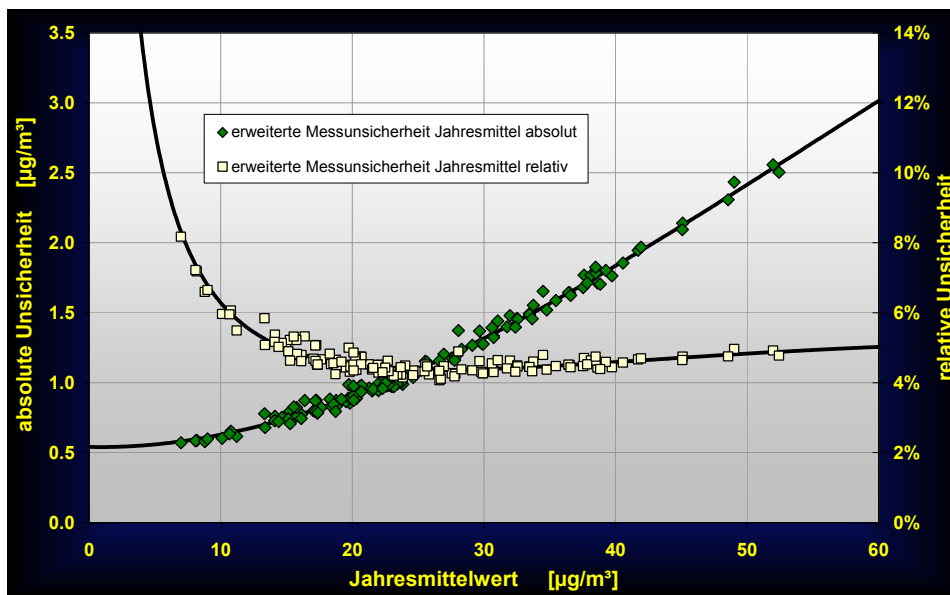


Abb. 3 Absolute und relative erweiterte Messunsicherheit in Funktion des Passivsammlerjahresmittelwerts.

Die erweiterte Unsicherheit kann wie folgt beschrieben werden:

$$u_{PS_{JMW}}^{erweitert} = -0.69 \cdot 10^{-5} \cdot PS_{JMW}^3 + 1.1133 \cdot 10^{-3} \cdot PS_{JMW}^2 - 1.9200 \cdot 10^{-3} \cdot PS_{JMW} + 0.54119$$

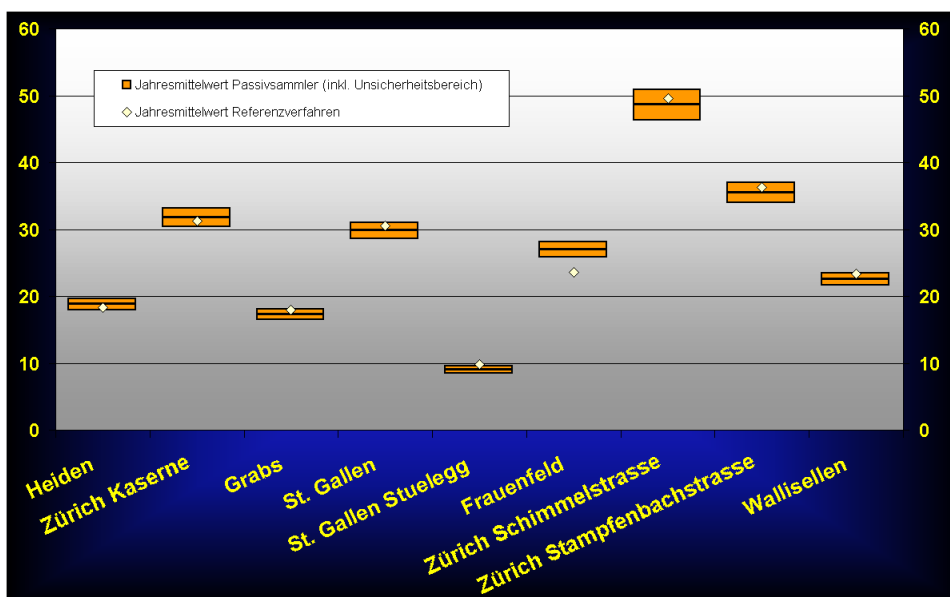


Abb. 4 Vergleich von Referenzverfahren mit dem Passivsammler-Messverfahren.

Ein Vergleich der Jahresmittelwerte von Referenz- und Passivsammlermessverfahren mit den jeweiligen Unsicherheiten ergibt eine gute Übereinstimmung. Nur ein kontinuierlicher Jahresmittelwert liegt deutlich ausserhalb des Unsicherheitsbandes des entsprechenden Passivsammlermittelwerts.

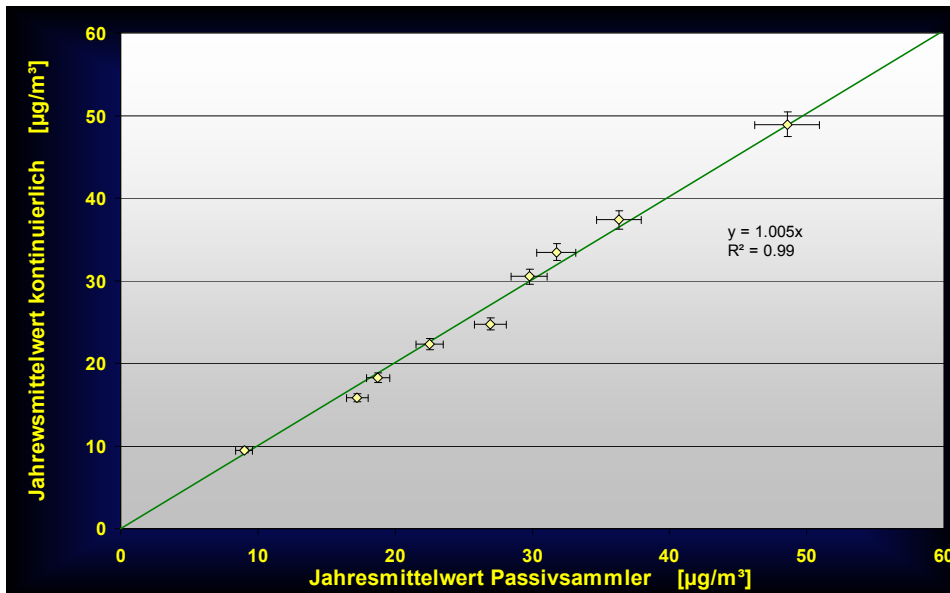


Abb. 5 Korrelation von Referenz- und Passivsammler-Verfahren.

für die vorhergehenden Darstellungen wurden folgende Messstationen nicht berücksichtigt:

- Winterthur Obertor: Probenahme beider Messverfahren an unterschiedlichen Orten
- Chur Industrie A13: Problem mit dem Probenahmesystem der kontinuierlichen Messung [7]
- Opfikon: Beginn der kontinuierlichen Messungen erst Mitte Februar
- Vaduz: Mehrmonatige Innenraummessung der Messstation [7]

6 Literatur

- [1] Eurachem, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Bericht Nr. QUAM:23000.P1, 2000
- [2] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, 1995
- [3] J. Brunner und S. Schlatter, Messung von Stickstoffdioxid mit Passivsammlern des Palmes-Typs - Praktische Erfahrungen und Resultate aus der Stadt Zürich, der Ostschweiz und dem Fürstentum Liechtenstein (OSTLUFT), *VDI-Berichte*, **1656**, 407 - 420, 2002
- [4] J. Brunner, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Messunsicherheit eines Stickstoffdioxid-Jahresmittelwerts aus Passivsammlermessungen mit Passivsammlern des Palmes-Typs - Teil I: Theoretische Grundlagen: Messunsicherheit der Kalibration eines Messverfahrens auf das entsprechende Referenzverfahren, Bericht Nr. UGZ-FB LB 20040228, Zürich, 2004
Bericht Nr. 20081001, Aktualisierung 20040228
- [5] V. Meyer, Messunsicherheit in der chemischen Analytik, *SaCH-Kurs Messunsicherheit*, 2001
- [6] M. Rösslein, EMPA, Messunsicherheit in der Analytischen Chemie - Einführung und Grundlagen, St. Gallen, 2000
- [7] J. Brunner, OSTLUFT/UGZ, OSTLUFT Ringkalibration und Vergleichsmessungen 2002, Bericht Nr. QS2002_002, Zürich, 2002

Anhang

A1 Stammlösung

$V_{Pipette}$	5 ml	Toleranzen	Verteilung	Unsicherheit
Temperatur		$\pm 3 \text{ K}$	\square	0.0017 ml^1
Kalibration		$\pm 0.015 \text{ ml}$	\triangle	0.0061 ml
Wiederholbarkeit ²		-	-	0.0057 ml
$V_{Pipette}$				$5.0000 \pm 0.0086 \text{ ml}$

$V_{Masskolben}$	50 ml	Toleranzen	Verteilung	Unsicherheit
Temperatur		$\pm 3 \text{ K}$	\square	0.0173 ml^1
Kalibration		$\pm 0.06 \text{ ml}$	\triangle	0.0245 ml
Wiederholbarkeit		-	-	0.0083 ml
$V_{Masskolben}$				$50.0000 \pm 0.0311 \text{ ml}$

$c_{Standard}$	$9.96 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	Toleranzen	Verteilung	Unsicherheit
Herstellerangabe		$(9.95-10.05) \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	\square	$0.058 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$
$c_{Standard}$				$(10.000 \pm 0.058) \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Kombinierte Unsicherheit der Stammlösung

c_{Stamm} $(10.000 \pm 0.060) \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
 $\pm 0.60 \%$

¹ Temperatureausdehnungskoeffizient: $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

² Wägungen

A2 Analysewert & Blindwertbereinigung

$V_{Diluter}$	3 ml	Toleranzen	Verteilung	Unsicherheit
Temperatur		$\pm 3 \text{ K}$	\square	$1.70 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$
Kalibration		$1 \% ^3$	\triangle	$1.221 \cdot 10^{-2} \text{ ml}$
Wiederholbarkeit		experimentell		$2.47 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$
$V_{Diluter}$				$2.99 \pm 0.013 \text{ ml}$ $\pm 0.42 \%$

P_i, AZ	variant	Toleranzen	Verteilung	Unsicherheit
Diluterbeigabe		-	-	0.042 %
Drift & Wiederholbarkeit Photometer		-	-	$3.50 \cdot 10^{-4} \text{ AU}$
P_i, AZ				variabel

BW	0.0085 AU	Toleranzen	Verteilung	Unsicherheit
Diluterbeigabe		$\pm 3 \text{ K}$	\square	0.042 %
Drift & Wiederholbarkeit Photometer		-	-	$3.50 \cdot 10^{-4} \text{ AU}$
BW				$(85 \pm 3.52) \cdot 10^{-4} \text{ AU}$ 4.14 %

A3 Kalibration Photometer

Für jeden einzelnen Messwert wurden die Daten der zugehörigen Kalibration in die Bestimmung der Unsicherheit einbezogen. Für die Unsicherheit der Eingabewerte wird entgegen der Näherungslösung nicht die Reststreuung s_R , sondern die ermittelte Unsicherheit gemäss 0 einbezogen.

³ Angaben Hersteller

A4 Berechnung der Massenkonzentration

L	Länge Passivsammler	$(7.400 \pm 0.003) \cdot 10^{-2} \text{ m}$ 4.14 %
D_{NO_2}	Diffusionskoeffizient ¹ geschätzte Unsicherheit	$(1.530 \pm 0.046) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 30.0 %
d	Röhrchendurchmesser	$(9.700 \pm 0.470) \cdot 10^{-3} \text{ m}$ 4.85 %
t	Probenahmezeit gemäss Protokoll geschätzte Unsicherheit	$\pm 6.24 \cdot 10^3 \text{ s}$ 0.52 %
MG_{NO_2}	Unsicherheit im Molekulargewicht vernachlässigbar	

A5 Kalibration auf das Referenzverfahren

Die Kalibration der Passivsammlerperiodenmittelwerte auf das Referenzverfahren erfolgt mittels Flächen-Regression. Die Unsicherheit von Kalibrationsfunktion und Analysenfunktion erfolgt gemäss [4].

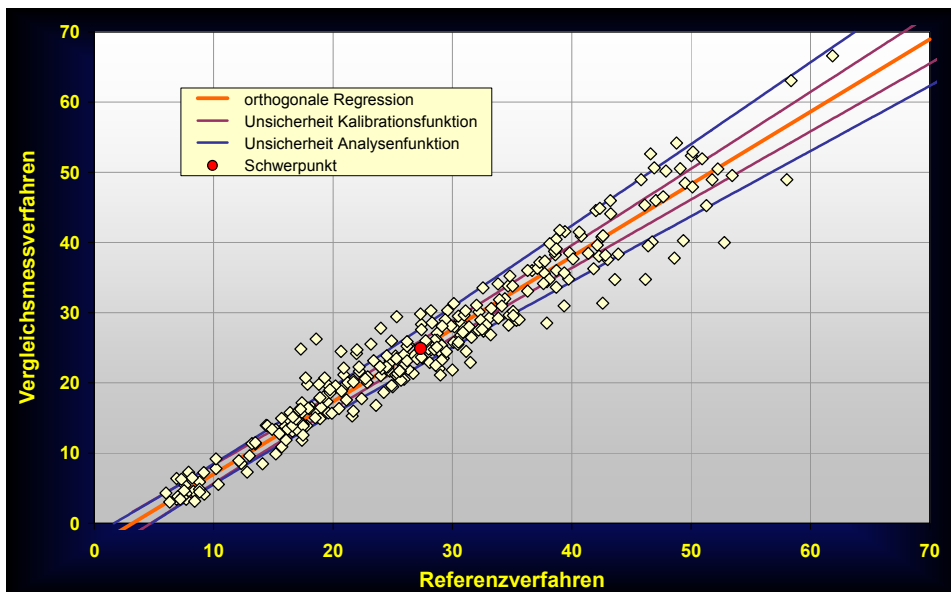


Abb. 6 Korrelation und Unsicherheitsbanden der Einzelwerte von Passivsammler- und Referenzverfahren.

¹ Abschätzung