

DIN EN 14211

DIN

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5

ICS 13.040.20

**Luftqualität –
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid
und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz;
Deutsche Fassung EN 14211:2005**

Ambient air quality –
Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and
nitrogen monoxide by chemiluminescence;
German version EN 14211:2005

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et
monoxyde d'azote par chimiluminescence;
Version allemande EN 14211:2005

Gesamtumfang 94 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 14211:2005 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe „Reference method for determination of SO₂/NO₂/O₃/CO in ambient air“ (Sekretariat und Obmannschaft: Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt worden sind, ausgearbeitet.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6143 siehe DIN ISO 6143
ISO 13964 siehe DIN ISO 13964

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen*

DIN ISO 13964, *Luftbeschaffenheit — Bestimmung von Ozon in der Außenluft — UV-photometrisches Verfahren*

VDI 2453 Blatt 2, *Messen gasförmiger Immissionen — Messen der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentration — Kalibrierung von NO/NO_x-Chemilumineszenz-Messgeräten mit Hilfe der Gasphasentitration.*

VDI 2453 Blatt 3, *Messen gasförmiger Immissionen — Messen der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentration — Herstellung der Prüfgase und Bestimmung ihrer Konzentration.*

VDI 4202 Blatt 1, *Mindestanforderungen an automatische Immissionsmesseinrichtungen bei der Eignungsprüfung — Punktmessverfahren für gas- und partikelförmige Luftverunreinigungen.*

VDI 4203 Blatt 1, *Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen — Grundlagen.*

VDI 4203 Blatt 3, *Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen — Prüfprozeduren für Messeinrichtungen zur punktförmigen Messung von gas- und partikelförmigen Immissionen.*

Deutsche Fassung

Luftqualität — Messverfahren zur Bestimmung
der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid
mit Chemilumineszenz

Ambient air quality — Standard method for the
measurement of the concentration of nitrogen dioxide and
nitrogen monoxide by chemiluminescence

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le
mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et
monoxyde d'azote par chimiluminescence

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. Dezember 2004 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

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



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe.....	6
4 Symbole und Abkürzungen.....	10
5 Kurzbeschreibung.....	13
5.1 Allgemeines	13
5.2 Messprinzip.....	13
5.3 Eignungsprüfung	14
5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle.....	14
6 Probenahmeeinrichtung.....	14
6.1 Allgemeines	14
6.2 Probenahmeort.....	14
6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung	15
6.4 Partikelfilter.....	15
6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses	16
6.6 Pumpe für den Probengasverteiler	16
7 Messgerät.....	16
7.1 Allgemeines	16
7.2 Konverter	17
7.3 Ozongenerator.....	17
7.4 Reaktionskammer	17
7.5 Optisches Filter.....	17
7.6 Detektor.....	17
7.7 Vorrichtung zur Entfernung von Ozon.....	17
7.8 Probengaspumpe des Messgeräts.....	18
7.9 Verweilzeit im Probenahmesystem und im Messgerät	18
8 Eignungsanerkennung von Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Messgeräten.....	18
8.1 Allgemeines	18
8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	18
8.3 Änderungen am Messgerät.....	20
8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Laborprüfung	20
8.5 Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Feldprüfung	32
8.6 Berechnung der erweiterten Messunsicherheit für die Eignungsanerkennung	36
9 Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle.....	36
9.1 Allgemeines	36
9.2 Eignungsbewertung.....	36
9.3 Erstinstallation	38
9.4 Laufende Qualitätskontrolle.....	38
9.5 Kalibrierung des Messgeräts	40
9.6 Prüfungen	40
9.7 Wartung.....	44
9.8 Datenhandhabung und Datenbericht.....	44
10 Angabe der Ergebnisse	45
11 Prüfberichte und Dokumentation	45
11.1 Eignungsprüfung	45
11.2 Feldbetrieb	45
Anhang A (normativ) Berechnung der Verweilzeiten für eine maximal zulässige NO ₂ -Zunahme in der Probenahmeleitung [ISO 13964]	47

Anhang B (normativ) Berechnung des „lack of fit“	48
Anhang C (informativ) Probenahmeeinrichtung	50
Anhang D (informativ) Lokale Probenahme.....	52
Anhang E (informativ) Typen von Chemilumineszenz-Messgeräten	53
Anhang F (informativ) Vorrichtung zur Prüfung des Probengasverteilers	56
Anhang G (normativ) Eignungsanerkennung	57
Anhang H (normativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Grenzwert	75
Anhang I (normativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim Jahresgrenzwert.....	82
Literaturhinweise	92

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14211:2005) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis August 2005, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis August 2005 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein kontinuierliches Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft nach dem Chemilumineszenz-Messprinzip fest. Dieses Dokument gibt die Leistungskenngrößen an und legt die relevanten Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung von Ultraviolett-Fluoreszenz-Messgeräten fest. Es schließt auch die Bewertung der Eignung eines Messgeräts zur Anwendung an einer spezifischen Messstelle hinsichtlich der Anforderungen der EU-Richtlinien an die Datenqualität und hinsichtlich der Anforderungen für Probenahme, Kalibrierung und Qualitätssicherung ein.

Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffdioxid in Luft im Bereich von $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Konzentrationsbereich entspricht dem Zertifizierungsbereich für die Eignungsprüfung.

ANMERKUNG 1 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an NO_2 entsprechen $0 \text{ nmol}/\text{mol}$ bis $261 \text{ nmol}/\text{mol}$ an NO_2 .

Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffmonoxid in Luft im Bereich von $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1\,200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Konzentrationsbereich entspricht dem Zertifizierungsbereich für die Eignungsprüfung.

ANMERKUNG 2 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1\,200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an NO entsprechen $0 \text{ nmol}/\text{mol}$ bis $962 \text{ nmol}/\text{mol}$ an NO .

Das Verfahren umfasst die Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Gebieten, die als ländliche Gebiete, Gebiete mit städtischem Hintergrund und verkehrsbezogene Standorte klassifiziert sind.

ANMERKUNG 3 Kleinere Bereiche können für Messsysteme an ländlichen Standorten zur Überwachung von Ökosystemen verwendet werden.

Die Ergebnisse werden in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei 293 K und 101,3 kPa) angegeben.

Wenn diese Norm für andere als in der EU-Richtlinie festgelegte Zwecke eingesetzt wird, brauchen die Anforderungen hinsichtlich Anwendungsbereich und Unsicherheit nicht zur Geltung kommen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*

ISO 6142, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method*

ISO 6143, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO 6144, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Static volumetric method*

ISO 6145 (alle Teile), *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods*

ISO 13964:1998, *Air quality — Determination of ozone in ambient air — Ultraviolet photometric method*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Luft

Luft der Troposphäre, mit Ausnahme der Luft an Arbeitsplätzen¹⁾

3.2

Probengastemperatur

Temperatur am Probeneinlass außerhalb der Messstation

3.3

Verfügbarkeit des Messgeräts

Anteil der gesamten Zeitspanne, für den valide Konzentrationsmessdaten eines Messgeräts verfügbar sind

3.4

Zertifizierungsbereich

Konzentrationsbereich, für den das Messgerät eignungsgeprüft ist

3.5

Kalibrierung

Vergleich des Signals des Messgeräts mit einer bekannten Gaskonzentration, deren Unsicherheit bekannt ist

3.6

kombinierte Standardunsicherheit

Ergebnis der rechnerischen Kombination der Unsicherheiten aller in diesem Dokument festgelegten Leistungskenngrößen gemäß dem in diesem Dokument vorgeschriebenen Verfahren

3.7

Konverterwirkungsgrad

prozentualer Anteil des im Probengas vorhandenen NO₂, der in NO umgewandelt wird

3.8

Erweiterungsfaktor

Zahlenfaktor, mit dem die kombinierte Standardunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten

3.9

benannte Stelle

Stelle, die durch die zuständige Behörde in den Mitgliedstaaten für eine spezifische Aufgabe (Eignungsprüfungen und/oder Qualitätssicherungs-/Qualitätskontrollmaßnahmen im Feld) benannt wurde

ANMERKUNG Die benannte Stelle sollte für die spezifische Aufgabe nach EN ISO/IEC 17025 [2] akkreditiert sein.

3.10

erweiterte Messunsicherheit

Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten

ANMERKUNG Im Sinne dieses Dokuments ist die erweiterte Messunsicherheit die mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ multiplizierte, kombinierte Standardunsicherheit, d. h. ein Intervall mit einem Vertrauensniveau von 95 %.

1) Laut Festlegung in der relevanten EU-Gesetzgebung

3.11**Abfallzeit**

Differenz zwischen Einstellzeit (Abfall) und Totzeit (Abfall)

3.12**unabhängige Messung**

Einzelmessung, die nicht durch eine vorausgehende Einzelmessung beeinflusst ist, da diese durch mindestens vier Einstellzeiten voneinander getrennt sind

3.13**Einzelmessung**

über eine der Einstellzeit des Messgeräts entsprechende Zeitspanne gemittelte Messung

3.14**Einflussgröße**

eine das Messergebnis beeinflussende Größe, die nicht die Messgröße ist (VIM 2.7), sondern entweder der Einfluss einer Störkomponente (d. h. die Konzentration einer Substanz in der untersuchten Luft, die nicht die Messgröße ist) oder eine externe Einflussgröße (d. h. eine Messgröße, die weder Messgröße noch die Konzentration einer Substanz in der untersuchten Luftmasse ist)

ANMERKUNG

Beispiele sind:

- Anwesenheit eines störenden Gases in der Abgasmatrix (Einfluss der Störkomponente);
- Temperatur der Umgebungsluft (externe Einflussgröße);
- Luftdruck (externe Einflussgröße);
- Probengasdruck (externe Einflussgröße).

3.15**Störung**

Signal des Messgeräts gegenüber Störkomponenten

3.16**Störkomponente**

Komponente der Luftprobe (außer der Messgröße), die das Ausgangssignal beeinflusst

3.17**Totzeit**

Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprunghaften Änderung der Probenkonzentration am Einlass des Messgeräts und dem Zeitpunkt, an dem die Messwertanzeige einen Wert erreicht, der 10 % der stabilen Messwertanzeige entspricht

3.18**Totzeit (Abfall)**

Totzeit für eine negative sprunghafte Änderung

3.19**Totzeit (Anstieg)**

Totzeit für eine positive sprunghafte Änderung

3.20**Grenzwert**

Wert, der aufgrund wissenschaftlicher Erkenntnis mit dem Ziel festgelegt wird, schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und/oder die Umwelt insgesamt zu vermeiden, zu verhüten oder zu verringern, und der innerhalb eines bestimmten Zeitraums erreicht werden muss und danach nicht überschritten werden darf

3.21**„lack of fit“**

größte Abweichung des Mittelwerts einer Reihe von bei gleicher Konzentration durchgeführten Messungen von der Regressionsgeraden

3.22

Langzeitdrift

Differenz der Messwertanzeigen für Null- bzw. Spangas über eine bestimmte Zeitspanne (z. B. Kontrollintervall)

3.23

Messstation

Räumlichkeit im Feld, in dem ein NO_x-Messgerät zur Messung der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentration so installiert ist, dass sein Leistungsvermögen und seine Betriebsweise den vorgegebenen Anforderungen entsprechen

3.24

Parallelmessung

zwei Messungen mit verschiedenen Messgeräten am selben Probengasverteiler, die zur gleichen Zeit beginnen und zur gleichen Zeit enden

3.25

Leistungskenngröße

einer der der Messeinrichtung zugeordneten Parameter, die ihre Leistungsfähigkeit definieren

3.26

Leistungskriterium

einer Leistungskenngröße zugeordneter begrenzender quantitativer numerischer Wert, dessen Einhaltung geprüft wird

3.27

Kontrollintervall

Zeitspanne, über die die Drift innerhalb des Leistungskriteriums für die Langzeitdrift liegt

3.28

Wiederholpräzision (von Messergebnissen)

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinander folgender Einzelmessungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Bedingungen [1]

ANMERKUNG

Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt und umfassen:

- dieselbe Messdurchführung;
- denselben Beobachter;
- dasselbe Messgerät, benutzt unter denselben Bedingungen;
- denselben Ort;
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

3.29

Vergleichpräzision unter Feldbedingungen

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen gleichzeitiger Messungen von Luft mit zwei Messgeräten, ausgeführt unter denselben Bedingungen

ANMERKUNG

Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt und umfassen:

- dieselbe Messdurchführung;
- zwei identische Messgeräte, benutzt unter denselben Bedingungen;
- dieselbe Messstation;
- das Kontrollintervall.

3.30

Verweilzeit im Messgerät

Zeitspanne, in der die Probenluft vom Einlass des Messgeräts zur Reaktionskammer des NO-Kanals transportiert wird

3.31**Verweilzeit im Probenahmesystem**

Zeitspanne, in der die Probenluft vom Probeneinlass (des Probenahmesystems) zum Einlass des Messgeräts transportiert wird

3.32**Einstellzeit**

Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprunghaften Änderung der Probenkonzentration am Einlass des Messgeräts und dem Zeitpunkt, an dem die Messwertanzeige ein Niveau erreicht, das 90 % der stabilen Messwertanzeige entspricht

3.33**Einstellzeit (Abfall)**

Einstellzeit bei einer negativen sprunghaften Änderung

ANMERKUNG Die Einstellzeit (Abfall) ist die Summe aus Totzeit (Abfall) und Abfallzeit.

3.34**Einstellzeit (Anstieg)**

Einstellzeit bei einer positiven sprunghaften Änderung

ANMERKUNG Die Einstellzeit (Anstieg) ist die Summe aus Totzeit (Anstieg) und Anstiegszeit.

3.35**Anstiegszeit**

Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Totzeit (Anstieg)

3.36**Probenluft**

Luft, die durch den Probeneinlass und das Probenahmesystem als Probe genommen wurde

3.37**Probeneinlass**

Eingang einer Vorrichtung am Anfang eines Probenahmesystems, an dem die Probenluft eintritt

3.38**Kurzzeitdrift**

Differenz der Messwertanzeigen für Null- bzw. Spangas zu Beginn und am Ende einer Zeitspanne von 12 h

3.39**Standardunsicherheit**

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit eines Messergebnisses

[ENV 13005]

3.40**Umgebungstemperatur**

Temperatur der das Messgerät direkt umgebenden Luft (Temperatur innerhalb der Messstation oder des Labors)

3.41**Gesamtverweilzeit**

Summe der Verweilzeit im Probenahmesystem und der Verweilzeit im Messgerät

3.42**Eignungsanerkennung**

Entscheidung einer benannten Stelle, dass das Baumuster eines Messgeräts den in diesem Dokument festgelegten Anforderungen entspricht

3.43

Eignungsprüfung

Untersuchung von zwei oder mehr Messgeräten desselben Baumusters, die einer benannten Stelle von einem Hersteller zur Verfügung gestellt wurden; diese Untersuchung beinhaltet die zur Eignungsanerkennung notwendige Prüfung des Baumusters

3.44

(Mess)unsicherheit

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Symbole und Abkürzungen.

A_a	Verfügbarkeit des Messgeräts;
a_v	mittlere Konzentration der Messgröße während der Feldprüfung;
b_{gp}	Empfindlichkeitskoeffizient des Messgeräts hinsichtlich der Änderung des Probengasdrucks;
b_{gt}	Empfindlichkeitskoeffizient des Messgeräts hinsichtlich der Änderung der Probengastemperatur;
b_{st}	Empfindlichkeitskoeffizient des Messgeräts hinsichtlich der Änderung der Umgebungstemperatur;
b_v	Empfindlichkeitskoeffizient des Messgeräts hinsichtlich der Änderung der elektrischen Spannung;
C	NO-Konzentration des Messgases;
C_{P1}	mittlere Konzentration der Messungen beim Probengasdruck P_1 ;
C_{P2}	mittlere Konzentration der Messungen beim Probengasdruck P_2 ;
$C_{s,1}$	mittlere Konzentration der Messungen beim Spannniveau zu Beginn der Driftzeitspanne;
$C_{s,2}$	mittlere Konzentration der Messungen beim Spannniveau am Ende der Driftzeitspanne;
c_t	Prüfgaskonzentration;
C_{T1}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_1 ;
C_{T2}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_2 ;
C_{V1}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Spannung V_1 ;
C_{V2}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Spannung V_2 ;
$C_{z,1}$	mittlere Konzentration der Messungen des Nullgases zu Beginn der Driftzeitspanne;
$C_{z,2}$	mittlere Konzentration der Messungen des Nullgases am Ende der Driftzeitspanne;
C_{const}^{rav}	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne konstanter Konzentration (t_c);
C_{var}^{rav}	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne variabler Konzentration (t_v);

$\overline{d_f}$	mittlere Differenz von Parallelmessungen;
$d_{f,i}$	i -te Differenz einer Parallelmessung;
$D_{l,s}$	Langzeitdrift bei der Span-Konzentration c_i ;
$D_{l,z}$	Langzeitdrift bei null;
$D_{s,s}$	Kurzzeitdrift beim Spanniveau;
$D_{s,z}$	Kurzzeitdrift bei null;
D_{sc}	Differenz Proben-/Kalibriereingang;
E_{conv}	Konverterwirkungsgrad
E_{ss}	Wirkungsgrad des Probenahmesystems;
F_r	Responsefaktor des Messgeräts, angegeben als Konzentration je Spannungseinheit;
P_1	Probengasdruck P_1 ;
P_2	Probengasdruck P_2 ;
R_d	mittleres Signal des Messgeräts gegenüber dem Prüfgas bei direkter Probenahme durch das Messgerät;
R_m	mittleres Signal des Messgeräts gegenüber dem Prüfgas bei Probenahme über den Probengasverteiler;
$s_{r,z}$	Wiederholstandardabweichung bei null;
$s_{r,ct}$	Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_i ;
$s_{r,f}$	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen;
s_l	Wiederholstandardabweichung;
T	Umgebungstemperatur;
T_l	Umgebungstemperatur im Labor;
T_1	Probengastemperatur T_1 ;
T_2	Probengastemperatur T_2 ;
t_d	relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall);
t_f	Einstellzeit (Abfall);
t_r	Einstellzeit (Anstieg);
t_l	Zeitspanne für die Feldprüfung, abzüglich der Zeit für Kalibrierung, Konditionierung und Wartung;
t_u	gesamte Zeitspanne mit validen Messdaten;
t_v	Gesamtzahl von t_{N0^-} und t_{zero} -Paaren;

V_1	vom Hersteller angegebene Mindestspannung $V_{\min}$ (V);
V_2	vom Hersteller angegebene Höchstspannung $V_{\max}$ (V);
$\bar{x}$	Mittelwert der Messungen;
x_1	erster Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt nach der Kalibrierung;
x_z	Mittelwert der Messungen bei null;
x_2	zweiter Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt vor der Kalibrierung;
x_{ct}	Mittelwert der Messungen bei der Konzentration c_t ;
X_{av}	Mittelungseinfluss;
x_c	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Kalibriereingangs;
$X_{CO_2,z,ct}$	Störeinfluss von CO_2 der Konzentration 500 $\mu\text{mol/mol}$;
$X_{H_2O,z,ct}$	Störeinfluss von H_2O der Konzentration 19 mmol/mol;
x_i	i -te Messung;
$X_{int,ct}$	Störeinfluss der Störkomponente bei der Konzentration c_t ;
$X_{int,z}$	Störeinfluss der Störkomponente bei null;
X_1	größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei Konzentrationen höher als null;
$X_{1,z}$	Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei der Konzentration null
$X_{NH_3,z,ct}$	Störeinfluss von NH_3 der Konzentration 200 nmol/mol;
$X_{O_3,z,ct}$	Störeinfluss von O_3 der Konzentration 200 nmol/mol;
x_s	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Probeneingangs;
X_s	Differenz zwischen den Geräteanzeigen von zwei aufeinander folgenden Span-Prüfungen;
x_T	Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$;
X_z	Differenz zwischen den Geräteanzeigen der letzten Null-Prüfung und der letzten Kalibrierung;
$(x_{1,f})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 1;
$(x_{2,f})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 2 zum selben Zeitpunkt wie die Messung von Messgerät 1;
Z_1	Geräteanzeige der ersten Null-Prüfung;
Z_2	Geräteanzeige der zweiten Null-Prüfung;
ΔP_m	gemessener, durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufener Druckabfall;
ΔR_a	Änderung des Messgerätsignals durch den Einfluss des Druckabfalls, der durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufen wird, angegeben in Prozent.

5 Kurzbeschreibung

5.1 Allgemeines

Dieses Dokument beschreibt das Chemilumineszenzverfahren zur Messung der Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft. Die Anforderungen, die spezifischen Bauteile des Chemilumineszenz-Messgeräts und sein Probenahmesystem werden beschrieben. Die relevanten Leistungskenngrößen des Messgeräts und die zugehörigen Mindestanforderungen werden angegeben. Die tatsächlichen Leistungskenngrößen für einen bestimmten Messgerätetyp müssen mit einer Eignungsprüfung bestimmt werden; die Prüfverfahren hierfür werden beschrieben. Die Eignungsprüfung umfasst Prüfungen im Labor und im Feld. Die Auswahl eines eignungsgeprüften Messgeräts für eine spezifische Messaufgabe im Feld basiert auf der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit des Messverfahrens. Zur Berechnung dieser erweiterten Messunsicherheit werden die tatsächlichen Werte der verschiedenen Leistungskenngrößen des eignungsgeprüften Messgeräts und die lokalen Bedingungen an der Messstation herangezogen (siehe 9.6). Die erweiterte Messunsicherheit muss die Anforderungen der EU-Gesetzgebung erfüllen. Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle für Messungen im Feld werden angegeben (siehe 9.4).

5.2 Messprinzip

Die Chemilumineszenz beruht auf der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon. In einem Chemilumineszenz-Messgerät wird Luft durch ein Filter gesaugt (um die Verunreinigung des gasführenden Systems, speziell der optischen Komponenten des Messgeräts, zu verhindern) und bei konstantem Durchfluss in die Reaktionskammer des Messgeräts geleitet, in der sie zur Bestimmung nur von Stickstoffmonoxid mit einem Überschuss von Ozon gemischt wird. Die emittierte Strahlung (Chemilumineszenz) ist proportional zur Anzahl der Stickstoffmonoxid-Moleküle im Detektionsvolumen und damit proportional zur Stickstoffmonoxid-Konzentration. Die emittierte Strahlung wird mit einem selektiven optischen Filter gefiltert und durch einen Photomultiplier oder eine Photodiode in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffdioxid wird die Probenluft durch einen Konverter geleitet, in dem das Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert und auf die zuvor beschriebene Weise bestimmt wird. Das Signal des Photomultipliers oder der Photodiode ist proportional zur Summe der Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid. Der Gehalt von Stickstoffdioxid ergibt sich aus der Differenz dieser Summe und der Konzentration von Stickstoffmonoxid allein (wenn die Probenluft nicht durch den Konverter geleitet wurde).

Chemilumineszenz ist die Emission von Licht bei einer chemischen Reaktion. Das bei der Gasphasenreaktion von NO mit Ozon entstehende Licht, dessen Intensität proportional zur NO-Konzentration ist, entsteht, wenn Elektronen der angeregten NO₂-Moleküle in einen niedrigeren Energiezustand übergehen.

Das Chemilumineszenz-Verfahren basiert auf der Reaktion



Angeregte Stickstoffdioxid-Moleküle (NO₂^{*}) emittieren Strahlung im nahen Infrarot-Bereich (600 nm bis 3 000 nm) mit einem Maximum um 1 200 nm. Zur Bestimmung von Stickstoffdioxid wird dieses in einem Konverter in Stickstoffmonoxid umgewandelt:



NO wird nach den Reaktionen (1) und (2) bestimmt.

Die Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid werden üblicherweise in Volumen/Volumen-Einheiten gemessen (falls das Messgerät mit einem Volumen/Volumen-Standard kalibriert ist), da die emittierte Chemilumineszenz-Strahlung proportional zur Konzentration von Stickstoffdioxid in Volumen/Volumen-Einheiten ist. Die Endergebnisse im Messbericht werden in µg/m³ angegeben, wobei Standardumrechnungsfaktoren (siehe Abschnitt 10) verwendet werden.

5.3 Eignungsprüfung

Die Eignungsprüfung beruht auf der Bewertung von Leistungskenngrößen, die mit vorgeschriebenen Prüfverfahren bestimmt werden. In diesem Dokument werden Prüfverfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen von mindestens zwei Messgeräten in der Laborprüfung und zwei Messgeräten in der Feldprüfung beschrieben. Diese Prüfungen müssen von einer benannten Stelle durchgeführt werden. Die Bewertung für die Eignungsanerkennung eines Messgeräts beruht auf der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit, die aus den numerischen Werten der geprüften Leistungskenngrößen abgeleitet und mit einer vorgegebenen maximal zulässigen Unsicherheit verglichen wurde.

Die Eignungsanerkennung eines Messgeräts sowie die nachfolgenden Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollmaßnahmen belegen, dass die in den relevanten EU-Richtlinien hinsichtlich der Datenqualität definierten Anforderungen erfüllt werden können.

Der experimentelle Nachweis muss durch

- Eignungsprüfungen, die unter den Bedingungen des beabsichtigten Einsatzes des festgelegten Messverfahrens durchgeführt werden, und
 - die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit unter Bezug auf ENV 13005
- erfolgen.

5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle

Vor der Installation und dem Betrieb eines eignungsgeprüften Messgeräts in einer Messstation muss die erweiterte Messunsicherheit mit den bei der Eignungsprüfung ermittelten Leistungskenngrößen und den lokalen Bedingungen an der Messstation berechnet werden. Mit dieser Berechnung ist die Eignung eines eignungsgeprüften Messgeräts für seinen Einsatz unter den in dieser spezifischen Messstation geltenden Randbedingungen nachzuweisen.

Nach der Installation des eignungsgeprüften Messgeräts in der Messstation ist sein ordnungsgemäßer Betrieb zu prüfen.

Um sicherzustellen, dass die Unsicherheit der nachfolgenden im Feld erhaltenen Messergebnisse den zulässigen Wert einhält, werden die Anforderungen zur Qualitätssicherung und -kontrolle beim Betrieb und bei der Wartung des Probenahmesystems und des Messgeräts angegeben.

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

Für das Chemilumineszenz-Messgerät in der Messstation kann ein individueller Probeneinlass verwendet werden. Alternativ kann die Probenahme aus einem gemeinsamen Probeneinlass mit einem Probengasverteiler, an den auch andere Geräte angeschlossen werden können, erfolgen. Die Betriebsbedingungen und die Bauweise der Probenahmeeinrichtung tragen zur Messunsicherheit bei; um diesen Beitrag zu minimieren, werden in den folgenden Abschnitten Leistungskriterien für die Probenahmeeinrichtung sowie die erforderlichen Probenahmebedingungen angegeben.

ANMERKUNG Im Anhang C sind unterschiedliche Probenahmeeinrichtungen schematisch dargestellt.

6.2 Probenahmeort

Der Ort der Probenahme und Analyse wird nicht vorgegeben, da dieser von den Messanforderungen abhängt (z. B. Messungen in ländlichen Gebieten oder in einem Gebiet mit städtischem Hintergrund).

ANMERKUNG Leitlinien für die Auswahl von lokalen Probenahmestellen sind im Anhang D angegeben.

6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung

Das Probenahmeverfahren oder die Probenahmeeinrichtung wird hier nicht im Detail beschrieben; stattdessen werden Mindestanforderungen für die Probenahmeeinrichtung angegeben.

Der Probeneinlass muss so konstruiert sein, dass nicht Regenwasser in das Probenahmesystem eindringen kann. Die Probenahmeleitung muss so kurz wie praktisch möglich sein, um die Verweilzeit zu minimieren.

Das Material des Probeneinlasses und der Probenahmeleitung (oder des -systems) kann die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Deshalb müssen Materialien wie Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluorethylenpropylen (FEP), Borsilikatglas oder nichtrostender Stahl verwendet werden. Kupfer oder Kupferlegierungen sind nicht zulässig. Die auf das Probenahmesystem zurückgehenden Verluste an Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid dürfen nicht größer als 2 % sein.

ANMERKUNG 1 Dieser Wert wird bei Befolgung der Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle (siehe Abschnitt 9) eingehalten.

ANMERKUNG 2 Die Probenahmeleitung kann mäßig beheizt werden, um Kondensationen zu vermeiden. Kondensationen können bei hoher Außentemperatur und/oder Feuchte auftreten.

Der Einfluss des durch die Probenahmeleitung einschließlich des Filters verursachten Druckabfalls muss kleiner als 1 % des Ausgangssignals des Messgeräts sein.

Da in der Probenluft im Allgemeinen O_3 vorhanden ist, kann eine Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 durch die Reaktion von NO mit O_3 in der Probenahmeleitung stattfinden. Um eine signifikante Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 zu vermeiden, muss die Verweilzeit im Probenahmesystem vom Probeneinlass bis zum Einlass des Messgeräts < 5 s sein. Die Zunahme an Stickstoffdioxid kann mit der in Anhang A angegebenen Gleichung berechnet werden.

Falls ein Probengasverteiler eingesetzt wird, ist eine zusätzliche Pumpe mit ausreichender Leistung erforderlich, um die in den vorhergehenden Abschnitten festgelegten Anforderungen an die Probenahme zu erfüllen (siehe auch Anhang C).

Je nach Anordnung des Partikelfilters im Probenahmesystem (siehe 6.4) kann die Probenahmeleitung durch Staubablagerungen verunreinigt werden, was zu NO_2 -Verlusten in der (den) Probenahmeleitung(en) führen kann. Die Häufigkeit der Reinigung des Probenahmesystems (siehe 9.4.1) hängt von den lokalen Bedingungen ab.

Die Probenahmeleitung, der Probengasverteiler und das Filter müssen (bei der Erstinstallation und nach jeder Reinigung) konditioniert werden, um eine vorübergehende Abnahme der gemessenen NO- und NO_2 -Konzentration zu vermeiden. Probenahmeleitung und Filter müssen mit Außenluft über eine Zeitspanne von mindestens 30 min beim Nenndurchfluss des Probengases konditioniert werden. Die während dieser Zeitspannen gemessenen Konzentrationen dürfen nicht in die Berechnung der Stunden- oder Jahresmittel eingehen.

Die Zeit für die Konditionierung darf nicht in die Berechnung der Verfügbarkeit des Messgeräts während der Eignungsprüfung (8.5.7) und während des Betriebs im Feld (11.2.3) eingehen. Die Konditionierung der Bauteile kann auch bereits im Labor vor der Installation im Probenahmesystem erfolgen.

6.4 Partikelfilter

Das Partikelfilter muss in der Probenahmeleitung vor dem Probeneinlass des Messgeräts angeordnet werden. Es muss alle Partikel zurückhalten, die die Leistung des Messgeräts beeinträchtigen könnten. Es muss aus PTFE sein. Das Material des Filtergehäuses muss gegenüber Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid chemisch inert sein. Kupfer oder Kupferlegierungen dürfen nicht verwendet werden.

ANMERKUNG 1 Filter mit einer Porengröße von $5 \mu m$ erfüllen üblicherweise diese Anforderung.

ANMERKUNG 2 Geeignete Materialien für das Filtergehäuse sind z. B. PTFE, nichtrostender Stahl und Borsilikatglas.

Das Partikelfilter muss regelmäßig ausgewechselt werden, wobei die Häufigkeit des Wechsels von der Staubbelastung an der Probenahmestelle abhängt (siehe 9.4.1). Das Filtergehäuse ist mindestens alle sechs Monate zu reinigen. Eine Überladung des Partikelfilters kann Stickstoffdioxidverluste durch Adsorption auf den Partikeln verursachen und den Druckabfall in der Probenahmeleitung vergrößern.

6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses

Der Probendurchfluss muss innerhalb der Angaben des Geräteherstellers liegen.

ANMERKUNG Der Durchfluss in das Chemilumineszenz-Messgerät wird üblicherweise durch Drosseln gesteuert.

6.6 Pumpe für den Probengasverteiler

Bei Verwendung eines Probengasverteilers ist eine Pumpe (oder Ventilator) zur Probenahme der Luft und zum Durchsaugen der Probenluft durch den Probengasverteiler erforderlich. Der Einlass der Pumpe (oder des Ventilators) muss am Ende des Probengasverteilers angeordnet sein (siehe Anhang C). Die Pumpe oder der Ventilator muss eine ausreichende Leistung aufweisen, um sicherzustellen, dass alle an den Probengasverteiler angeschlossenen Messgeräte mit der erforderlichen Luftmenge versorgt werden und dass die Verweilzeit der Probe vom Einlass bis zum Eintritt in das Messgerät weniger als 5 s beträgt. Um die Funktion dieser Pumpe zu überwachen, wird die Installation eines Durchflussalarmsystems empfohlen. Ein Beispiel für einen Probengasverteiler ist im Anhang C gegeben.

Der Einfluss des durch diese Pumpe verursachten Druckabfalls auf die gemessene Konzentration muss $< 1 \%$ sein.

7 Messgerät

7.1 Allgemeines

Drei Typen von Messgeräten stehen zur Verfügung:

- a) 2-Kanal-Typ mit zwei Reaktionskammern und einem gemeinsamen Detektor (Photomultiplier oder Photodiode);
- b) 2-Kanal-Typ mit zwei Reaktionskammern und jeweils eigenem Detektor (Photomultiplier oder Photodiode);
- c) 1-Kanal-Typ mit einer Reaktionskammer und einem Detektor (Photomultiplier oder Photodiode).

In den 2-Kanal-Typen wird der Luftstrom in zwei Teilströme aufgeteilt, von denen einer direkt zu einer der Reaktionskammern zur Messung des Stickstoffmonoxidgehalts geleitet wird. Der andere Teilstrom wird durch den Konverter zur Umwandlung des Stickstoffdioxids in Stickstoffmonoxid und dann zu der anderen Reaktionskammer zur Messung des Gesamtgehaltes von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid geleitet.

Im 1-Kanal-Typ strömt die Luftprobe wechselweise durch den Konverter oder am Konverter vorbei. Dieser Gerätetyp misst während einer gewissen Zeitspanne den Stickstoffmonoxid-Gehalt und während der nächsten Zeitspanne die Summe von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid.

ANMERKUNG 1 Schematische Darstellungen von typischen Messgeräten sind im Anhang E, Bilder E.1 und E.2 (2-Kanal-Typen) und Bild E.3 (1-Kanal-Typ), angegeben.

ANMERKUNG 2 Einige Modelle des 1-Kanal-Typs erfüllen die Anforderungen für verkehrsbezogene Messstellen wegen der schnellen Schwankungen der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentrationen nicht. Diese schnellen Schwankungen können zur fehlerhaften Bestimmung der NO_2 -Konzentrationen führen, da diese das Ergebnis der Subtraktion von zwei aufeinander folgenden Messwerten (NO_x und NO) sind. Dieser Mittelungsfehler wird in der Eignungsprüfung quantifiziert. Wenn ein Messgerät diese Prüfung besteht, kann es an verkehrsbezogenen Messstellen installiert werden.

Ein Chemilumineszenz-Messgerät besteht aus den in 7.2 bis 7.8 beschriebenen Hauptkomponenten.

7.2 Konverter

Der Konverter wandelt das in der Probenluft enthaltene Stickstoffdioxid in Stickstoffmonoxid um.

Der Konverter besteht aus einem beheizten, bei konstanter Temperatur gehaltenen Ofen und ist aus einem Material wie zum Beispiel nichtrostendem Stahl, Kupfer, Molybdän, Wolfram oder spektroskopisch reinem Kohlenstoff hergestellt; weitere Typen sind verfügbar (z. B. Photolysekonverter). Er muss mindestens 95 % des Stickstoffdioxids in Stickstoffmonoxid umwandeln. Der Konverterwirkungsgrad ist nach 8.4.14 zu prüfen. Eine rechnerische Korrektur der NO_2 -Konzentration muss erfolgen, wenn der Konverterwirkungsgrad zwischen 95 % und 100 % liegt.

7.3 Ozongenerator

Ozon wird entweder durch Ultraviolett-Bestrahlung oder durch stille elektrische Hochspannungsentladung aus Sauerstoff hergestellt. Falls zur Ozonherstellung durch stille elektrische Hochspannungsentladung Sauerstoff in Luft verwendet wird, muss die Luft vor Eintritt in den Generator gründlich getrocknet und gefiltert werden. Falls das Ozon aus synthetischer Luft bekannter Qualität aus einer Druckgasflasche erzeugt wird, kann diese synthetische Luft direkt auf den Generator aufgegeben werden. Die Konzentration des hergestellten Ozons muss ausreichend hoch sein, um den erforderlichen „lack of fit“ des Messgeräts sicherzustellen. Eine zu niedrige Ozon-Konzentration führt zu nichtlinearem Verhalten des Messgeräts gegenüber Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentrationen. Das Messgerät muss die Anforderungen bezüglich des „lack of fit“ nach 8.2 erfüllen.

WARNUNG Um das Explosionsrisiko zu minimieren, müssen bei Verwendung von Sauerstoff anstelle von synthetischer Luft die erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen ergriffen und die Sicherheitsbestimmungen eingehalten werden.

Die Durchflussrate von Luft oder Sauerstoff muss den Angaben des Messgeräteherstellers entsprechen.

7.4 Reaktionskammer

Die Reaktionskammer muss aus einem inerten Material hergestellt sein. Ihre Abmessungen bestimmen die Eigenschaften der Chemilumineszenz-Reaktion (Verweilzeit, Reaktionsgeschwindigkeit). Die Reaktionskammer muss auf eine konstante Temperatur über der Umgebungstemperatur beheizt werden. Die typische Temperatur in der Praxis ist 40 °C bis 50 °C. Die Chemilumineszenz-Reaktion wird bei Unterdruck durchgeführt, um Quenching-Effekte (Störungen) zu minimieren und die Empfindlichkeit zu erhöhen.

7.5 Optisches Filter

Das optische Filter muss die Strahlung mit Wellenlängen unter 600 nm entfernen, um die durch die Chemilumineszenz-Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen hervorgerufene Störung zu minimieren; diese Verbindungen strahlen bei diesen Wellenlängen.

7.6 Detektor

Die Messwertausgabe des Messgeräts wird durch die Eigenschaften des Detektors beeinflusst. Um das Hintergrundrauschen und den Einfluss von Temperaturänderungen zu verringern, kann der Detektor in einem thermostatisierten, gekühlten Gehäuse untergebracht (im Allgemeinen durch einen Peltier-Kühler gekühlt) werden.

7.7 Vorrichtung zur Entfernung von Ozon

Das Ozon muss aus der analysierten Luftprobe nach deren Verlassen der Reaktionskammer durch eine geeignete Vorrichtung entfernt werden (z. B. Passage durch eine mit Aktivkohle gefüllte Kartusche). Dies verhindert die Verunreinigung der Luft in der direkten Umgebung und schützt die Probengaspumpe.

7.8 Probengaspumpe des Messgeräts

Die Probengaspumpe ist am Auslass des Messgeräts angeordnet und saugt die Probenluft durch das Messgerät. Sie kann ein eigenständiges Gerät oder ein Bauteil des Messgeräts sein. Auf jeden Fall muss sie den vom Gerätehersteller angegebenen Durchflussanforderungen genügen und bei den für die Reaktionskammer erforderlichen Druckbedingungen betrieben werden können.

7.9 Verweilzeit im Probenahmesystem und im Messgerät

Da in der Probenluft im Allgemeinen O_3 vorhanden ist, kann eine Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 durch die Reaktion von NO mit O_3 in der Probenahmeleitung stattfinden. Um eine signifikante Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 zu vermeiden, muss die Verweilzeit im Probenahmesystem vom Probeneinlass bis zum Einlass des Messgeräts so kurz sein, dass die Zunahme des Stickstoffdioxidgehaltes in der Probe weniger als 4 ppb beträgt. Die Verweilzeit im Messgerät ist die Zeitspanne, in der die Probenluft vom Einlass des Messgeräts bis zur Reaktionskammer gelangt. Die Verweilzeit kann aus dem Durchfluss sowie dem Durchmesser und der Länge der Leitungen, dem Volumen der Ventile, Filter usw. im Messgerät berechnet werden. Die Verweilzeit muss für den NO-Kanal ermittelt werden. Es ist nicht erforderlich, die Verweilzeit für den NO_x -Kanal (in dem sich der Konverter befindet) zu ermitteln, da alles NO_2 im Konverter in NO umgewandelt wird. Alles NO_2 , das in den Probenahmeleitungen oder innerhalb des Messgeräts gebildet werden könnte, wird in NO umgewandelt. Die Zunahme an Stickstoffdioxid kann mit der in Anhang A angegebenen Gleichung berechnet werden.

8 Eignungsanerkennung von Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Messgeräten

8.1 Allgemeines

Bei der Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft muss die von der EU-Gesetzgebung vorgegebene maximal zulässige Messunsicherheit eingehalten werden. Um zu erreichen, dass die Unsicherheit kleiner (oder gleich) diesem zulässigen Wert ist, muss das Messgerät alle Kriterien für die in diesem Dokument angegebenen Leistungskenngrößen erfüllen. Diese ausgewählten Leistungskenngrößen werden mit Labor- und Feldprüfungen ermittelt. Durch Berechnung der erweiterten Messunsicherheit aus der Kombination dieser Leistungskenngrößen kann beurteilt werden, ob ein Messgerät das Kriterium der maximal zulässigen Unsicherheit einhält.

Das Verfahren der Beurteilung der Leistungskenngrößen (Eignungsprüfung) umfasst Labor- und Feldprüfungen sowie die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit. Mindestens zwei Messgeräte desselben Typs sind im Labor und dieselben Geräte sind im Feld zu prüfen. Alle geprüften Messgeräte müssen die Prüfung bestehen.

Eine benannte Stelle führt die Eignungsprüfungen durch. Die Eignungsanerkennung wird von oder im Auftrag der zuständigen Behörde ausgesprochen.

ANMERKUNG Das benannte Laboratorium sollte für diese Aktivitäten nach EN ISO/IEC 17025 [2] akkreditiert sein.

8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Die bei den Labor- und Feldprüfungen zu bestimmenden Leistungskenngrößen sowie die Leistungskriterien sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Leistungskenngrößen müssen von einer benannten Stelle bei den Prüfungen im Labor und im Feld nach den in 8.4, 8.5 und Anhang A beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Tabelle 1 — Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor- prüfung		Feld- prüfung		Leistungskriterium für NO und/oder NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
1	Wiederholstandardabweichung bei null	$s_{r,z}$	8.4.5	x				$\leq 1,0$ nmol/mol
2	Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_t (beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts)	$s_{r,ct}$	8.4.5	x				$\leq 3,0$ nmol/mol
3	„lack of fit“ (Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)		8.4.6					
3a	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei Konzentrationen größer als null	X_l		x				$\leq 4,0$ % des Messwerts
3b	Abweichung bei null	$X_{l,z}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	b_{gp}	8.4.7	x				$\leq 8,0$ nmol/mol/kPa
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	b_{gt}	8.4.8	x				$\leq 3,0$ nmol/mol/K
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	b_{st}	8.4.9	x				$\leq 3,0$ nmol/mol/K
7	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	b_v	8.4.10	x				$\leq 0,30$ nmol/mol/V
8	Störkomponenten bei null und der Konzentration c_t (beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts) ^a		8.4.11					
8a	H ₂ O, Konzentration 19 mmol/mol ^b	$X_{H_2O,z,ct}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
8b	CO ₂ , Konzentration 500 µmol/mol	$X_{CO_2,z,ct}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
8c	O ₃ , Konzentration 200 nmol/mol	$X_{O_3,z,ct}$		x				$\leq 2,0$ nmol/mol
8d	NH ₃ , Konzentration 200 nmol/mol	$X_{NH_3,z,ct}$		x				$\leq 5,0$ nmol/mol
9	Mittelungseinfluss	X_{av}	8.4.12	x	x			$\leq 7,0$ % des Messwerts
10	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	$s_{r,f}$	8.5.5				x	$\leq 5,0$ % des Mittels über eine Zeitspanne von 3 Monaten
11	Langzeitdrift bei null	$D_{l,z}$	8.5.4			x		$\leq 5,0$ nmol/mol
12	Langzeitdrift beim Spannniveau	$D_{l,s}$	8.5.4			x		$\leq 5,0$ % des Maximums des Zertifizierungsbereichs
13	Kurzzeitdrift bei null	$D_{s,z}$	8.4.4	x				$\leq 2,0$ nmol/mol über 12 h

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor- prüfung		Feld- prüfung		Leistungskriterium für NO und/oder NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
14	Kurzzeitdrift beim Spannniveau	$D_{s,s}$	8.4.4	x				≤ 6,0 nmol/mol über 12 h
15	Einstellzeit (Anstieg)	t_r	8.4.3	x	x			≤ 180 s
16	Einstellzeit (Abfall)	t_f	8.4.3	x	x			≤ 180 s
17	Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit	t_d	8.4.3	x	x			≤ 10 % relative Differenz oder 10 s, je nachdem, welcher Wert größer ist
18	Differenz Proben-/ Kalibriereingang ^c	D_{sc}	8.4.13	x				≤ 1,0 %
19	Kontrollintervall		8.5.6			x		3 Monate oder weniger, falls der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt
20	Verfügbarkeit des Messgeräts	A_a	8.5.7			x		> 90 %
21	Konverterwirkungsgrad ^{d,e}	E_{conv}	8.4.14	x				≥ 98 %
22	Anstieg der NO ₂ -Konzentration durch die Verweilzeit im Messgerät	Δ_{CTR}		x				≤ 4,0 nmol/mol

^a Leistungskriterium sowohl bei null als auch beim Spannniveau.

^b Eine H₂O-Konzentration von 19 mmol/mol entspricht etwa 80 % relativer Luftfeuchte bei 20 °C und 101,3 kPa.

^c Sofern relevant.

^d Bei bestimmten NO_x-Messgeräten kann ein undichtes internes Ventil zu einer zu geringen Anzeige der NO₂-Konzentration führen.

^e Diese Anforderung unterscheidet sich von der Anforderung der laufenden Qualitätskontrolle (siehe Tabelle 6 und 9.6.4), da der Konverter bei der Laborprüfung neu ist und die Anforderung deshalb strenger gesetzt wird (≥ 98 %).

ANMERKUNG μmol/mol = ppm; nmol/mol = ppb

8.3 Änderungen am Messgerät

Der Hersteller muss die zuständige Behörde über jede Änderung des eignungsgeprüften Messgeräts informieren. Dabei sind der Grund für die Änderung sowie die erwarteten Konsequenzen hinsichtlich der in Tabelle 1 genannten Leistungskenngrößen mitzuteilen. Die zuständige Behörde entscheidet, ob neue Prüfungen erforderlich sind. Von der Berichtspflicht ausgeschlossen sind Änderungen

- am Material des Rahmens (Gehäuses);
- bei elektronischen Verbindungselementen;
- bei Schrauben, Muttern, Kabelverbindungen und anderen Befestigungsmaterialien.

8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Laborprüfung

8.4.1 Allgemeines

Die Bestimmung der Leistungskenngrößen im Labor als Teil der Eignungsprüfung ist von einer benannten Stelle durchzuführen. Die Qualität der bei den beschriebenen Prüfverfahren benutzten Materialien und der Ausrüstung muss die in dieser Norm angegebenen Anforderungen erfüllen. Die Laborprüfung ist mit mindestens zwei Messgeräten durchzuführen.

8.4.2 Prüfbedingungen

8.4.2.1 Allgemeines

Vor Inbetriebnahme des Messgeräts ist die Betriebsanleitung des Herstellers insbesondere hinsichtlich der Aufstellung des Geräts und der Qualität und Menge des erforderlichen Verbrauchsmaterials zu befolgen.

Vor Durchführung der Prüfungen ist die vom Hersteller festgelegte Einlaufzeit zu beachten. Falls die Einlaufzeit nicht festgelegt ist, ist eine Mindestzeit von 4 h einzuhalten.

Vor der Aufgabe von Prüfgasen auf das Messgerät muss das Prüfgassystem ausreichend lange betrieben worden sein, um stabile Konzentrationen liefern zu können.

Die meisten Messsysteme können das Ausgangssignal als fließenden Mittelwert einer einstellbaren Zeitspanne ausgeben. Einige Systeme passen diese Integrationszeit automatisch als Funktion der Frequenz der Konzentrationsschwankungen der gemessenen Komponente an. Diese Optionen werden typischerweise zur Glättung der Ausgabedaten verwendet. Es ist zu belegen, dass der eingestellte Wert für die Mittelungszeit oder die Verwendung eines aktiven Filters das Ergebnis der Prüfung der Mittelungszeit und der Einstellzeit nicht beeinflussen.

Während der Labor- und Feldprüfungen der Eignungsprüfung müssen die Einstellungen den Herstellerangaben entsprechen. Alle Einstellungen sind im Prüfbericht festzuhalten.

Falls bei einer Prüfung die Konzentration des 1-Stunden-Grenzwerts erwähnt wird, ist eine NO-Konzentration von 505 nmol/mol zu verwenden, sofern nichts anderes festgelegt ist.

ANMERKUNG Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Messung von NO₂ über die Messung von NO (mit und ohne Umwandlung von NO₂ zu NO). Die Norm ist anwendbar für den Bereich von 0 bis 960 nmol/mol NO. Wenn die tatsächliche NO₂-Konzentration in Außenluft um den 1-Stunden-Grenzwert von NO₂ herum liegt, ist immer auch eine Konzentration von NO vorhanden, die zu einer höheren NO-Konzentration führt, als es allein der Konzentration von NO₂ entsprechen würde. Beim Grenzwert von NO₂ liegt das Messsignal wegen der Anwesenheit von NO möglicherweise im Bereich zwischen 200 nmol/mol und 600 nmol/mol NO. Um bei den Prüfungen beim 1-Stunden-Grenzwert von NO₂ einen realistischeren Wert für NO einzustellen, wird eine zusätzliche Konzentration von 400 nmol/mol zum 1-Stunden-Wert von NO₂, angegeben als NO, zuaddiert, was zu dem Wert von 505 nmol/mol für NO führt.

8.4.2.2 Parameter

Während der Prüfung für jede einzelne Leistungskenngröße müssen folgende Parameter innerhalb des in Tabelle 2 angegebenen Bereichs stabil sein.

Tabelle 2 — Festgelegte Werte und Stabilität der Prüfparameter

Parameter	Festgelegte Werte	Stabilität
Probengasdruck	Herstellerangaben (mit Ausnahme der Probengasdruckprüfung, siehe 8.4.7)	$\pm 0,2$ kPa
Probengastemperatur	20 °C bis 23 °C (mit Ausnahme der Probengastemperaturprüfung, siehe 8.4.8)	± 2 °C
Umgebungstemperatur	20 °C bis 23 °C (mit Ausnahme der Umgebungstemperaturprüfung, siehe 8.4.9)	± 2 °C
Elektrische Spannung ^a	bei Nennspannung und innerhalb der Angaben des Herstellers (mit Ausnahme der Prüfung der Spannungsabhängigkeit, siehe 8.4.10)	± 1 %
Probengasdurchfluss zum Messgerät	Herstellerangaben	± 1 %
^a Für ein mit Gleichstrom betriebenes Messgerät muss die Prüfung der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchgeführt werden.		

8.4.2.3 Prüfgase

Zur Bestimmung der verschiedenen Leistungskenngrößen sind auf nationale Standards rückführbare Prüfgase zu verwenden, sofern in diesem Dokument nichts anderes festgelegt ist. Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 — Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen

Verfahren	NO ^a	NO ₂	Beschreibung	Norm
Gasflasche	+	+	Druckgasflasche (NO- oder NO ₂ -Gasgemisch in (synthetischer) Luft)	ISO 6142 ISO 6143
Permeationsröhrchen	–	+	Bestimmung des Massenverlusts eines NO ₂ -Permeationsröhrchens	ISO 6145-10
Statische Verdünnung	+	+	Herstellung durch Injektion bekannter Mengen von NO und NO ₂ in ein bekanntes Volumen von Luft	ISO 6144
Dynamische Verdünnung	+	+	dynamische Vermischung von Gas aus Druckgasflaschen mit (synthetischer) Luft	ISO 6145
Gasphasentitration	–	+	Umwandlung von NO in NO ₂ mit Ozon	ISO 6145
^a + geeignet, – nicht geeignet				

Die Unsicherheiten der für die Labor- und Feldprüfungen verwendeten Null- und Spangase dürfen nicht signifikant sein. Die mögliche Verunreinigung von Null- und Spangas darf die Ergebnisse der Laborprüfung nicht signifikant beeinflussen. Deshalb müssen die Null- und Spangase den folgenden Anforderungen genügen:

Maximal zulässige Unsicherheit der Konzentration der für die Laborprüfung eingesetzten Gase: ± 3 %.

Die erforderliche Reinheit der Prüfgase und des Nullgases sind in Tabelle 4 als absolute Werte angegeben.

Tabelle 4a — Reinheit des Spangases

Verunreinigung	Konzentration
CO ₂	< 4 µmol/mol
O ₃	< 2 nmol/mol
NH ₃	< 1 nmol/mol
Wasser	< 150 µmol/mol

Tabelle 4b — Reinheit des Nullgases

Verunreinigung	Konzentration
CO ₂	< 4 µmol/mol
O ₃	< 2 nmol/mol
NH ₃	< 1 nmol/mol
Wasser	< 150 µmol/mol
NO	≤ 1 nmol/mol
NO ₂	≤ 1 nmol/mol

ANMERKUNG Es ist ratsam, die Feldprüfung mit dem gleichen, ausschließlich für diese Prüfungen reservierten Satz von Druckgasflaschen und Nullgasgeneratoren durchzuführen. Die Stabilität von Null- und Spangas sollte über eine Zeitspanne, die länger als die Prüfzeitspanne ist, garantiert sein.

8.4.3 Einstellzeit

8.4.3.1 Allgemeine Anforderungen

Die Einstellzeit des Messgeräts muss bei dem vom Hersteller angegebenen Nennvolumendurchfluss bestimmt werden.

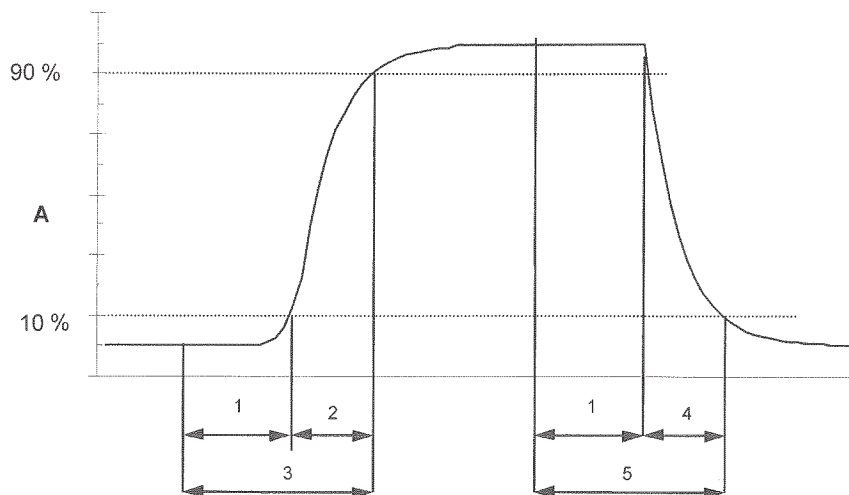
Der Volumendurchfluss ist bei der Prüfung innerhalb der in 8.4.2 angegebenen Anforderungen ($\pm 1\%$) konstant zu halten. Die Prüfung ist mit NO und NO₂ durchzuführen.

8.4.3.2 Prüfverfahren

Zur Bestimmung der Einstellzeit wird die auf das Messgerät aufgegebene Konzentration sprunghaft von weniger als 20 % auf ungefähr 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO geändert, und umgekehrt (siehe Bild 1).

Der Wechsel von Null- auf Spangas muss sehr schnell unter Verwendung eines geeigneten Ventils durchgeführt werden. Der Ventilauslass muss direkt am Einlass des Messgeräts montiert sein, und sowohl Null- als auch Spangas müssen mit dem gleichen Überschuss angeboten werden, der mit Hilfe eines T-Stücks abgeleitet wird. Die Gasdurchflüsse von Null- und Spangas müssen so gewählt werden, dass die Totzeit im Ventil und im T-Stück im Vergleich zur Totzeit des Messgeräts vernachlässigbar ist. Der sprunghafte Wechsel wird durch Umschalten des Ventils von Null- auf Spangas herbeigeführt. Dieser Vorgang muss zeitlich abgestimmt sein und ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Anstieg) nach Bild 1. Wenn sich die Anzeige um nicht mehr als 2 % der aufgegebenen Spangaskonzentration ändert, kann wieder auf Nullgas umgestellt werden, und dieser Vorgang ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Abfall). Wenn sich die Anzeige um nicht mehr als 2 % der aufgegebenen Spangaskonzentration ändert, ist der in Bild 1 gezeigte Zyklus vollständig.

Die zwischen dem Beginn der sprunghaften Änderung und dem Erreichen von 90 % der endgültigen stabilen Anzeige des Messgeräts vergangene Zeit (Einstellzeit) wird gemessen. Der gesamte Zyklus muss viermal wiederholt werden. Der Mittelwert der vier Einstellzeiten (Anstieg) und der Mittelwert der vier Einstellzeiten (Abfall) werden berechnet.



Legende

- A Signal des Messgeräts
- 1 Totzeit
- 2 Anstiegszeit
- 3 Einstellzeit (Anstieg)
- 4 Abfallzeit
- 5 Einstellzeit (Abfall)

Bild 1 — Veranschaulichung der Einstellzeit

Die relative Differenz zwischen den Einstellzeiten wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$t_d = \left| \frac{\bar{t}_r - \bar{t}_f}{\bar{t}_r} \right| \times 100 \% \quad (4)$$

Dabei ist

t_d die relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall) (%);

$\bar{t}_r$ die Einstellzeit (Anstieg) (Mittelwert von vier Messungen) (s);

$\bar{t}_f$ die Einstellzeit (Abfall) (Mittelwert von vier Messungen) (s).

t_r , t_f und t_d müssen die in Tabelle 1 angegebenen Leistungskriterien erfüllen.

8.4.4 Kurzzeitdrift

Nach der zur Stabilisierung erforderlichen Zeit (8.4.2.1) wird das Messgerät beim Null- und Spannniveau (etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO) eingestellt. Nach der Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, werden 20 Einzelmessungen zuerst bei null und dann bei der Spannkonzentration durchgeführt. Aus diesen 20 Einzelmessungen wird jeweils der Mittelwert für das Null- und Spannniveau berechnet.

Das Messgerät ist unter den Laborbedingungen (8.4.2.2) in Betrieb zu halten. Nach einer Zeitspanne von 12 h werden Null- und Spangas auf das Messgerät aufgegeben. Nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, werden 20 Einzelmessungen zuerst bei null und dann bei der Span-Konzentration durchgeführt. Die Mittelwerte für Null- und Spanniveau werden berechnet.

ANMERKUNG Diese Prüfung zeigt, dass die Drift nicht der dominierende Faktor bei den Prüfergebnissen ist.

Die Kurzzeitdrift beim Null- und Spanniveau ist:

$$D_{s,z} = (C_{z,2} - C_{z,1}) \quad (5)$$

Dabei ist

$D_{s,z}$ die 12-Stunden-Drift beim Nullniveau (nmol/mol);

$C_{z,1}$ der Mittelwert der Nullgasmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Kalibrierung) (nmol/mol);

$C_{z,2}$ der Mittelwert der Nullgasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (nmol/mol).

$D_{s,z}$ muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

$$D_{s,s} = (C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{s,z} \quad (6)$$

Dabei ist

$D_{s,s}$ die 12-Stunden-Drift beim Spanniveau (nmol/mol);

$C_{s,1}$ der Mittelwert der Spangasmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (nmol/mol);

$C_{s,2}$ der Mittelwert der Spangasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (nmol/mol).

$D_{s,s}$ muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.5 Wiederholstandardabweichung

Nach der Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, werden 20 Einzelmessungen bei der Konzentration null und einer Prüfgaskonzentration (c_t), die ähnlich dem 1-Stunden-Grenzwert ist, durchgeführt.

Die Wiederholstandardabweichung dieser Messungen bei der Konzentration null und bei der Konzentration c_t wird folgendermaßen berechnet:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (7)$$

Dabei ist

s_r die Wiederholstandardabweichung (nmol/mol);

x_i die i -te Messung (nmol/mol);

$\bar{x}$ der Mittelwert der 20 Messungen (nmol/mol);

n die Anzahl der Messungen ($n = 20$).

Die Wiederholstandardabweichung muss getrennt für beide Messreihen (Nullgas und Konzentration c_t) berechnet werden.

s_r muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium sowohl bei der Konzentration null als auch der Prüfgaskonzentration c_1 (1-Stunden-Grenzwert) erfüllen.

8.4.6 „lack of fit“

Der „lack of fit“ des Messgeräts ist über den Bereich von 0 % bis 95 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO mit mindestens sechs Konzentrationen (einschließlich des Nullpunktes) zu prüfen. Das Messgerät ist bei einer Konzentration von etwa 90 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs einzustellen. Bei jeder Konzentration (einschließlich des Nullpunktes) werden mindestens fünf unabhängige Messungen durchgeführt.

Die Konzentrationen werden in folgender Reihenfolge aufgegeben: 80 %, 40 %, 0 %, 60 %, 20 % und 95 %. Nach jedem Wechsel der Konzentration sind mindestens vier Einstellzeiten abzuwarten, bevor die nächste Messung durchgeführt wird.

Die Unsicherheit der Verdünnungsverhältnisse für die aufgegebenen Konzentrationen muss in Bezug aufeinander kleiner als 1,5 % sein.

ANMERKUNG Das Konzept der Prüfung (Anzahl der Konzentrationen und Anzahl der Wiederholungen) ist so angelegt, dass die Abweichung von der linearen Funktion mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Prüfung ist außerdem ausreichend robust, um Nicht-Linearität zwischen null und einer Konzentration am unteren Ende des Bereichs sowie Linearität von diesem unteren Ende bis zum oberen Ende des Bereichs erkennen zu können.

Die Berechnung der linearen Regressionsfunktion und der Abweichungen wird nach Anhang B durchgeführt. Alle (relativen) Abweichungen von der linearen Regression müssen die in Tabelle 1 angegebenen Kriterien erfüllen.

Der größte Wert der relativen Abweichungen wird als X_1 angegeben und ist beim Nachweis der Erfüllung der Eignungsprüfungsanforderung 1 zu berücksichtigen. Der Wert der relativen Abweichung beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts ist bei der Berechnung der Eignungsprüfungsanforderungen 2 und 4 zu verwenden.

8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks

Messungen werden bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bei absoluten Drücken von etwa 80 kPa $\pm$ 0,2 kPa und etwa 110 kPa $\pm$ 0,2 kPa durchgeführt. Bei jedem Druck sind nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, drei Einzelmessungen durchzuführen. Die Mittelwerte dieser Messungen bei den beiden Drücken werden berechnet.

Messungen bei verschiedenen Drücken müssen durch mindestens vier Einstellzeiten voneinander getrennt sein.

Der Einfluss des Probengasdrucks ist:

$$b_{gp} = \frac{|(C_{P_1} - C_{P_2})|}{|C \times (P_2 - P_1)|} \quad (8)$$

Dabei ist

b_{gp} der Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks (nmol/mol/kPa);

C_{P_1} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_1 (nmol/mol);

C_{P_2} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_2 (nmol/mol);

P_1 der Probengasdruck P_1 (in kPa);

P_2 der Probengasdruck P_2 (in kPa).

b_{gp} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Probengastemperatur werden Messungen bei Probengastemperaturen von $T_1 = 0\text{ °C}$ und $T_2 = 30\text{ °C}$ durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit wird bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bestimmt. Nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, sind drei Einzelmessungen bei jeder Temperatur durchzuführen.

Die Probengastemperatur am Einlass des Messgeräts muss mindestens 30 min konstant sein.

Der Einfluss der Probengastemperatur ist:

$$b_{gt} = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{(T_2 - T_1)} \quad (9)$$

Dabei ist

- b_{gt} der Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur (nmol/mol/K);
- C_{T_1} die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_1 (nmol/mol);
- C_{T_2} die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_2 (nmol/mol);
- T_1 die Probengastemperatur T_1 (K);
- T_2 die Probengastemperatur T_2 (K).

b_{gt} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

ANMERKUNG Nach der Änderung der Temperatur der Umgebungsluft wird eine Zeitspanne von 4 h zur Stabilisierung empfohlen.

8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur

Der Einfluss der Umgebungstemperatur ist innerhalb des vom Hersteller angegebenen Bereichs bei folgenden Temperaturen zu bestimmen:

- 1) der niedrigsten Temperatur $T_{\min} = 273\text{ K}$;
- 2) der Labortemperatur T_l , siehe 8.4.2.2;
- 3) der höchsten Temperatur $T_{\max} = 303\text{ K}$.

Für diese Prüfungen ist eine Klimakammer erforderlich.

Der Einfluss wird bei der Konzentration null und einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bestimmt. Bei jeder Temperatur sind nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, drei Einzelmessungen bei null und der Span-Konzentration durchzuführen.

Für jede Temperatur müssen die Kriterien für Einlauf- oder Stabilisierungszeit nach 8.4.2.1 erfüllt sein.

Die Messungen werden bezüglich der Temperatureinstellung in folgender Reihenfolge durchgeführt:

$$T_l, T_{\min}, T_l \text{ und } T_l, T_{\max}, T_l$$

Bei der ersten Temperatur (T_l) wird das Messgerät bei Null- und Spanniveau (70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs) eingestellt. Dann werden eine unabhängige und zwei Einzelmessungen bei T_l , $T_{\min}$ und wieder bei T_l durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird bei der Temperaturfolge T_l , $T_{\max}$ und T_l wiederholt.