

DIN EN 14212



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

ICS 13.040.20

**Luftqualität –
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Schwefeldioxid
mit Ultraviolett-Fluoreszenz;
Deutsche Fassung EN 14212:2005**

Ambient air quality –
Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by
ultraviolet fluorescence;
German version EN 14212:2005

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de SO₂ par fluorescence UV;
Version allemande EN 14212:2005

Gesamtumfang 102 Seiten

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

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 14212:2005 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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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 Schwefeldioxid mit Ultraviolett-Fluoreszenz

Ambient air quality — Standard method for the measurement
of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet
fluorescence

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le
mesurage de la concentration de SO₂ par fluorescence UV

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

© 2005 CEN Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem Verfahren, sind weltweit den nationalen Mitgliedern von CEN vorbehalten.

Ref. Nr. EN 14212:2005 D

AVA Documents
Document Sharing Hub

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe.....	5
4 Symbole und Abkürzungen.....	9
5 Kurzbeschreibung	12
5.1 Allgemeines	12
5.2 Messprinzip.....	12
5.3 Eignungsprüfung	13
5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle.....	14
6 Probenahmeeinrichtung	14
6.1 Allgemeines	14
6.2 Probenahmeort.....	14
6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung	14
6.4 Partikelfilter.....	15
6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses	15
6.6 Pumpe für den Probengasverteiler	15
7 Messgerät.....	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Selektive Entfernung von Störkomponenten	16
7.3 Optische Einrichtung.....	16
7.4 Druckmessung	16
7.5 Durchflussanzeiger	16
7.6 Probengaspumpe des Messgeräts.....	16
7.7 Interne Spangasquelle	17
8 Eignungsanerkennung von Schwefeldioxid-Messgeräten	17
8.1 Allgemeines	17
8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	17
8.3 Änderungen am Messgerät	19
8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Laborprüfung	19
8.5 Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Feldprüfung	30
8.6 Berechnung der erweiterten Messunsicherheit.....	33
9 Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle.....	34
9.1 Allgemeines	34
9.2 Eignungsbewertung.....	34
9.3 Erstinstallation	35
9.4 Laufende Qualitätskontrolle.....	36
9.5 Kalibrierung des Messgeräts	37
9.6 Prüfungen	38
9.7 Wartung.....	41
9.8 Datenhandhabung und Datenbericht.....	41
10 Angabe der Ergebnisse	42
11 Prüfberichte und Dokumentation	42
11.1 Eignungsprüfung	42
11.2 Feldbetrieb	42
Anhang A (normativ) Berechnung des „lack of fit“	44
Anhang B (informativ) Probenahmeeinrichtung.....	46

	Seite
Anhang C (informativ) Lokale Probenahme.....	48
Anhang D (informativ) Schematische Darstellung eines Fluoreszenz-Messgeräts	49
Anhang E (informativ) Vorrichtung zur Prüfung des Probengasverteilers	50
Anhang F (normativ) Eignungsanerkennung	51
Anhang G (normativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Grenzwert.....	72
Anhang H (normativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim Jahresgrenzwert	85
Literaturhinweise	100

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14212:2005) 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 Schwefeldioxid in Luft nach dem Ultraviolett-Fluoreszenz-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 Schwefeldioxid in Luft im Bereich von $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Konzentrationsbereich entspricht dem Zertifizierungsbereich für die Eignungsprüfung.

ANMERKUNG 1 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 entspricht $0 \text{ nmol}/\text{mol}$ bis $376 \text{ nmol}/\text{mol}$ SO_2 .

ANMERKUNG 2 Für Messsysteme an ländlichen Standorten zur Überwachung von Ökosystemen können kleinere Messbereiche verwendet werden.

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

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 14956:2002, *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*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Luft

Luft der Troposphäre, mit Ausnahme der Luft an Arbeitsplätzen¹⁾

1) Laut Festlegung in der relevanten EU-Gesetzgebung

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

Kalibrierung

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

3.5

Zertifizierungsbereich

Konzentrationsbereich, für den das Messgerät eignungsgeprüft 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

Erweiterungsfaktor

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

3.8

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.

3.9

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 %.

3.10

Abfallzeit

Differenz zwischen Einstellzeit (Abfall) und Totzeit (Abfall)

3.11

unabhängige Messung

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

3.12

Einzelmessung

über eine der Einstellzeit des Messgeräts entsprechende Zeitspanne gemittelte Messung

3.13

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).

3.14

Störung

Signal des Messgeräts gegenüber Störkomponenten

3.15

Störkomponente

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

3.16

„lack of fit“

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

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

Langzeitdrift

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

3.22

Messstation

Räumlichkeit im Feld, in dem ein SO₂-Messgerät so installiert ist, dass sein Leistungsvermögen und seine Betriebsweise den vorgegebenen Anforderungen entsprechen

3.23

Parallelmessung

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

3.24

Leistungskenngröße

einer der der Messeinrichtung zugeordneten Parameter, die ihre Leistungsfähigkeit definieren

3.25

Leistungskriterium

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

3.26

Kontrollintervall

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

3.27

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.

3.28

Vergleichpräzision unter Feldbedingungen

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

ANMERKUNG 1

Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt und umfassen:

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

ANMERKUNG 2

In diesem Dokument wird die Vergleichpräzision im Feld als ein Wert mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

3.29

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

3.30

Einstellzeit (Abfall)

Einstellzeit bei einer negativen sprunghaften Änderung

ANMERKUNG

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

3.31

Einstellzeit (Anstieg)

Einstellzeit bei einer positiven sprunghaften Änderung

ANMERKUNG

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

3.32

Anstiegszeit

Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Totzeit (Anstieg)

3.33**Probenluft**

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

3.34**Probeneinlass**

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

3.35**Kurzzeitdrift**

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

3.36**Standardunsicherheit**

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit eines Messergebnisses

[ENV 13005]

3.37**Umgebungstemperatur**

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

3.38**Eignungsanerkennung**

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

3.39**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

3.40**(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;
av	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 elektrischen Spannung;
C	SO ₂ -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 Spanniveau zu Beginn der Driftzeitspanne;
$C_{s,2}$	mittlere Konzentration der Messungen beim Spanniveau 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}^{av}	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne konstanter Konzentration (t_c);
C_{var}^{av}	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_t ;
$D_{l,z}$	Langzeitdrift bei null;
$D_{s,s}$	Kurzzeitdrift beim Spanniveau;
$D_{s,z}$	Kurzzeitdrift bei null;
D_{sc}	Differenz Proben-/Kalibriereingang;
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_f	Vergleichpräzision unter Feldbedingungen;
$r_{f,abs}$	absolute Vergleichpräzision im Feld;
r_i	Wiederholstandardabweichung;
$r_{l,ct}$	Wiederholpräzision bei der Konzentration c_t ;
$r_{l,z}$	Wiederholpräzision bei null;
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_t ;
$s_{r,f}$	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen;
s_l	Wiederholstandardabweichung;
T	Umgebungstemperatur;
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_l	Umgebungstemperatur im Labor (K);
$t_{n-1, 0,05}$	zweiseitiger Studentfaktor bei einem Vertrauensniveau von 0,05, mit $n - 1$ Freiheitsgraden;
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_{SO_2} - und t_{zero} -Paaren;
V_1	vom Hersteller angegebene Mindestspannung V_{min} (V);
V_2	vom Hersteller angegebene maximale Spannung V_{max} (V);
V_z	beim Aufgeben von Nullgas erhaltene Spannung;
$\bar{x}$	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 ($\mu\text{mol/mol}$);
X_{av}	Mittelungseinfluss;
x_e	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Kalibriereingangs;
$X_{H_2O,z,ct}$	Störeinfluss von H_2O der Konzentration 19 mmol/mol;
$X_{H_2S,z,ct}$	Störeinfluss von H_2S der Konzentration 10 nmol/mol;
x_i	i -te Messung;
$X_{int,ct}$	Störeinfluss der Störkomponente bei der Konzentration c_t ($\mu\text{mol/mol}$);
$X_{int,z}$	Störeinfluss der Störkomponente bei null ($\mu\text{mol/mol}$);
X_l	„lack of fit“ (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion);

$X_{\text{NH}_3, z, ct}$	Störeinfluss von NH_3 der Konzentration 10 nmol/mol;
$X_{\text{NO}, z, ct}$	Störeinfluss von NO der Konzentration 500 nmol/mol;
$X_{\text{NO}_2, z, ct}$	Störeinfluss von NO_2 der Konzentration 200 nmol/mol;
X_{Psg}	Störeinfluss des Probengasdrucks;
x_s	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Probeneingangs ($\mu\text{mol/mol}$);
X_s	Differenz der Geräteanzeigen von zwei aufeinander folgenden Span-Prüfungen;
x_T	Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$;
$X_{\text{xyl}, z, ct}$	Störeinfluss von m-Xylol der Konzentration 1 $\mu\text{mol/mol}$;
X_z	Differenz der Geräteanzeigen der letzten Null-Prüfung und der letzten Kalibrierung;
$(x_{1, f})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 1, mathematisch um Null- und Spandrift korrigiert;
$(x_{2, f})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 2 zum selben Zeitpunkt wie die Messung von Messgerät 1, mathematisch um Null- und Spandrift korrigiert;
Z_1	Geräteanzeige bei der ersten Null-Prüfung;
Z_2	Geräteanzeige bei der zweiten Null-Prüfung;
ΔP_m	gemessener, durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufener Druckabfall;
ΔR_a	Änderung des Messgerätsignals durch den Einfluss des durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufenen Druckabfalls, angegeben in Prozent.

5 Kurzbeschreibung

5.1 Allgemeines

Dieses Dokument beschreibt das Verfahren zur Messung von Schwefeldioxid in Luft mittels UV-Fluoreszenz (UV = Ultraviolett). Die Anforderungen, die spezifischen Bauteile des UV-Fluoreszenz-Messgeräts und sein Probenahmesystem werden beschrieben. Die relevanten Leistungskenngrößen und die zugehörigen Mindestanforderungen werden angegeben. Die tatsächlichen Werte dieser 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. 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 UV-Fluoreszenz basiert auf der Lichtemission von durch UV-Strahlung angeregten SO_2 -Molekülen, wenn diese in ihren Grundzustand zurückkehren.

Der erste Reaktionsschritt ist



Im zweiten Schritt kehrt das angeregte SO_2^* -Molekül dann unter Emission der Energie $h\nu'$ nach der Reaktion



in seinen Grundzustand zurück. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist proportional zur Anzahl der SO_2 -Moleküle im Detektionsvolumen und damit proportional zur SO_2 -Konzentration.

Deshalb gilt

$$F = k \times c_{\text{SO}_2} \quad (3)$$

Dabei ist

F die Intensität der Fluoreszenzstrahlung;

k der Proportionalitätsfaktor;

c_{SO_2} die SO_2 -Konzentration.

Bevor die Luftprobe in das Fluoreszenz-Messgerät gelangt, wird sie durch ein Filter geleitet, um Störungen durch Partikel auszuschließen.

Um Störungen durch gegebenenfalls vorhandene aromatische Kohlenwasserstoffe zu verhindern, wird die Probenluft durch einen Kohlenwasserstoff-Scrubber geleitet.

Die Probenluft wird dann in eine Reaktionskammer geleitet, in der sie mit UV-Licht im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 220 nm bestrahlt wird. Das im Wellenlängenbereich zwischen 240 nm und 420 nm emittierte UV-Fluoreszenzlicht wird optisch gefiltert und dann durch einen UV-Detektor, zum Beispiel einen Photomultiplier, in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Das Signal des Messgeräts ist proportional zur Anzahl der SO_2 -Moleküle in der Reaktionskammer. Deshalb müssen sowohl Temperatur als auch Druck konstant gehalten werden, bzw. die Messwerte müssen korrigiert werden, falls eine Änderung dieser Parameter auftritt.

Die Konzentration von Schwefeldioxid wird direkt in Volumen/Volumen-Einheiten gemessen, falls das Messgerät mit einem Volumen/Volumen-Standard kalibriert ist. Die Endergebnisse im Messbericht werden in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 im Feld ermittelten 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 Fluoreszenz-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 und Probenahmebedingungen angegeben.

ANMERKUNG Im Anhang B 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 C angegeben.

6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung

Das Probenahmeverfahren oder die Probenahmeeinrichtung wird 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 und Kupferlegierungen dürfen nicht verwendet werden. Der durch Verluste hervorgerufene Einfluss des Probenahmesystems auf die gemessene SO_2 -Konzentration muss kleiner als 2 % sein.

ANMERKUNG 1 Dieser Wert kann erreicht werden, wenn die Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle (siehe Abschnitt 9) befolgt werden.

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.

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 B).

Je nach Anordnung des Partikelfilters im Probenahmesystem (siehe 6.4) kann die Probenahmeleitung durch Staubablagerungen verunreinigt werden, was zu SO_2 -Verlusten in der Probenahmeleitung führen kann. Die Häufigkeit der Reinigung des Probenahmesystems (siehe 9.4.2) 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 SO_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 Datenerfassung und der Stunden- oder Jahresmittel eingehen.

Die Zeit für die Konditionierung darf nicht in die Berechnung der Verfügbarkeit des Messgeräts während der Eignungsprüfung (8.5.6) 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 SO_2 chemisch inert sein.

ANMERKUNG 1 Filter mit einer Porengröße von 5 μm 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 9.4.2). Beim Filterwechsel muss auch das Filtergehäuse gereinigt werden. Eine Überladung des Partikelfilters kann Schwefeldioxidverluste durch Adsorption auf den Partikeln verursachen und den Druckabfall in der Probenahmeleitung vergrößern.

6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses

Der Probendurchfluss muss den Angaben des Geräteherstellers entsprechen.

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 B). 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 Alarmgebers empfohlen. Ein Beispiel für einen Probengasverteiler ist im Anhang B gegeben.

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

7 Messgerät

7.1 Allgemeines

Im Anhang D ist ein UV-Fluoreszenz-Messgerät schematisch dargestellt.

Das UV-Fluoreszenz-Messgerät besteht aus den in 7.2 bis 7.6 beschriebenen Hauptkomponenten.

7.2 Selektive Entfernung von Störkomponenten

Ein oder mehrere selektive Filter werden vor der Fluoreszenzzelle angeordnet, um störende Gase, wie z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, zu entfernen.

Diese selektiven Filter dürfen SO_2 nicht zurückhalten und müssen regelmäßig entsprechend den Angaben des Herstellers ausgewechselt werden.

Falls hohe H_2S -Konzentrationen in der Luft erwartet werden, sollte ein selektiver Scrubber verwendet werden.

7.3 Optische Einrichtung

Die optische Einrichtung besteht aus einer UV-Lampe, einer Fluoreszenzküvette, einem Referenzsensor und einem UV-Detektor.

Die Emission der UV-Lampe kann elektronisch oder mechanisch gepulst werden, um eine synchrone Detektion und Verstärkung des Signals zu ermöglichen. Die Lampe muss über eine stabilisierte Stromversorgung verfügen, um eine stabile Lichtemission sicherzustellen. Mit einem optischen Filter werden die Wellenlängen auf einen Bereich beschränkt, der die Anregung der Schwefeldioxid-Moleküle zulässt und die Störungen durch Wasserdampf, aromatische Kohlenwasserstoffe und Stickstoffmonoxid minimiert. Dieses Filter muss die Strahlung von Wellenlängen über 600 nm entfernen und dadurch die bei diesen Wellenlängen hervorgerufene UV-Fluoreszenz von ungesättigten Kohlenwasserstoffen minimieren.

Der Referenzsensor in der Verlängerung des Strahlengangs hinter der Reaktionskammer prüft die Konstanz der UV-Lampe und dient dazu, das Fluoreszenzsignal zu korrigieren oder die UV-Lampe zu regeln.

Die Fluoreszenzküvette muss aus einem gegenüber SO_2 und UV-Strahlung inerten Material hergestellt sein. Sie muss auf eine konstante Temperatur oberhalb des Wasserdampftaupunkts beheizt werden, um die Kondensation von Wasser zu vermeiden und Temperaturschwankungen zu minimieren. Mit einer „optischen Falle“ in der Fluoreszenzküvette wird die Reflexion der UV-Strahlung verhindert.

Der UV-Detektor, zum Beispiel ein Photomultiplier, detektiert das von den SO_2 -Molekülen in der Fluoreszenzküvette emittierte Fluoreszenzlicht. Ein selektives optisches Filter vor dem Photomultiplier verringert den Einfluss der Streuung des einfallenden Lichts.

Die optische Einrichtung muss in einem beheizten, temperaturgeregelten Gehäuse untergebracht sein.

7.4 Druckmessung

Das Ausgangssignal des Messgeräts ist proportional zur Dichte des SO_2 (Anzahl der SO_2 -Moleküle) in der Reaktionskammer und hängt vom Druck in der Kammer ab. Änderungen des inneren Drucks müssen gemessen und das Signal entsprechend korrigiert werden.

7.5 Durchflussanzeiger

Das Messgerät muss mit einem Durchflussanzeiger ausgestattet sein.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, den Durchfluss mittels eines Durchflussreglers konstant zu halten.

7.6 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.

ANMERKUNG Falls durch den Betrieb der UV-Lampe Ozon produziert wird, sollte dieses aus der Messstation herausgeleitet und vom Probeneinlass entfernt entlüftet werden. Mit einem Aktivkohlefilter kann das Ozon zerstört werden.

7.7 Interne Spangasquelle

Einige Messgeräte sind mit einer internen Spangasquelle ausgestattet. Diese Spangasquelle darf nicht zur Kalibrierung, sondern nur für Funktionsprüfungen eingesetzt werden.

8 Eignungsanerkennung von Schwefeldioxid-Messgeräten

8.1 Allgemeines

Bei der Bestimmung der Konzentration von Schwefeldioxid 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 dieser Norm angegebenen Leistungskenngrößen erfüllen. Diese ausgewählten Leistungskenngrößen werden mit Labor- und Feldprüfungen ermittelt. Durch Berechnung der Messunsicherheit aus der Kombination dieser Leistungskenngrößen kann beurteilt werden, ob das 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 sind im Labor und zwei Messgeräte desselben Typs sind im Feld zu prüfen. Alle geprüften Messgeräte müssen die Prüfung bestehen.

Die Eignungsprüfungen werden durch eine benannte Stelle durchgeführt. Die Eignungsanerkennung wird von oder im Auftrag der zuständigen Behörde ausgesprochen.

ANMERKUNG Die benannte Stelle sollte für diese Prüfungen nach DIN 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 und 8.5 beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Tabelle 1 — Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für SO ₂
1	Wiederholstandardabweichung bei null	$s_{r,z}$	8.4.5	x		$\leq 1,0$ nmol/mol
2	Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_1 (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 ^b
3b	Abweichung bei null	$x_{l,z}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	b_{gp}	8.4.7	x		$\leq 3,0$ nmol/mol/kPa
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	b_{gt}	8.4.8	x		$\leq 1,0$ nmol/mol/K
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	b_{st}	8.4.9	x		$\leq 1,0$ 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_1 (beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts) ^a		8.4.11			
8a	H ₂ O, Konzentration 19 nmol/mol ^b	$X_{H_2O,z,ct}$		x		≤ 10 nmol/mol
8b	H ₂ S, Konzentration 200 nmol/mol	$X_{H_2S,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8c	NH ₃ , Konzentration 200 nmol/mol	$X_{NH_3,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8d	NO, Konzentration 500 nmol/mol	$X_{NO,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8e	NO ₂ , Konzentration 200 nmol/mol	$X_{NO_2,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8f	m-Xylol, Konzentration 1 µmol/mol	$X_{yl,z,ct}$		x		$\leq 10,0$ nmol/mol
9	Mittelungseinfluss	X_{av}	8.4.12	x		$\leq 7,0$ % des Messwerts
10	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	$s_{r,f}$	8.5.5		x	$\leq 5,0$ % des 3-Monats-Mittels
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
14	Kurzzeitdrift beim Spannniveau a	$D_{s,s}$	8.4.4	x		$\leq 6,0$ nmol/mol über 12 h

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für SO ₂
15	Einstellzeit (Anstieg)	t_r	8.4.3	x		≤ 180 s
16	Einstellzeit (Abfall)	t_f	8.4.3	x		≤ 180 s
17	Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit	t_d	8.4.3	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, aber nicht weniger als 2 Wochen
20	Verfügbarkeit des Messgeräts	A_a	8.5.7		x	> 90 %
^a Das Leistungskriterium gilt beim Null- und Spannniveau.						
^b Eine H ₂ O-Konzentration von 19 mmol/mol entspricht etwa 80 % relativer Luftfeuchte bei 293 K und 101,3 kPa.						
^c Sofern relevant.						
ANMERKUNG 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 diesem Dokument 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 einzuhalten. Falls die Einlaufzeit nicht festgelegt ist, wird eine Mindestzeit von 4 h empfohlen.

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 Geräteeinstellungen den Herstellerangaben entsprechen. Alle Einstellungen sind im Prüfbericht festzuhalten.

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	293 K bis 296 K (mit Ausnahme der Probengastemperaturprüfung, siehe 8.4.8)	± 2 K
Umgebungstemperatur	293 K bis 296 K (mit Ausnahme der Umgebungstemperaturprüfung, siehe 8.4.9)	± 2 K
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 ((synthetische) Luft mit einer bestimmten SO₂-Konzentration) 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	Beschreibung	Norm
Gasflasche	Druckgasflasche (SO ₂ -Gasgemisch in (synthetischer) Luft)	ISO 6142 ISO 6143
Permeationsröhrchen	Bestimmung des Massenverlusts eines SO ₂ -Permeationsröhrchens	ISO 6145-10
Statische Verdünnung	Herstellung durch Injektion bekannter Mengen von SO ₂ in ein bekanntes Volumen von Luft	ISO 6144
Dynamische Verdünnung	dynamische Vermischung von Gas aus Druckgasflaschen mit (synthetischer) Luft	ISO 6145

Die Unsicherheiten der für die Labor- und Feldprüfungen verwendeten Null- und Spangase dürfen nicht signifikant sein. Mögliche Verunreinigungen von Null- und Spangas dürfen 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: $\pm 3\%$.

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

Tabelle 4a — Reinheit des Spangases

Verunreinigung	Konzentration
H ₂ S	< 0,1 µmol/mol
NH ₃	< 2 nmol/mol
NO	< 1 nmol/mol
NO ₂	< 1 nmol/mol
m-Xylol	< 0,05 nmol/mol
Wasser	< 150 µmol/mol

Tabelle 4b — Reinheit des Nullgases

Verunreinigung	Konzentration
H ₂ S	< 0,1 µmol/mol
NH ₃	< 2 nmol/mol
NO	< 1 nmol/mol
NO ₂	< 1 nmol/mol
m-Xylol	< 0,05 nmol/mol
Wasser	< 150 µmol/mol
SO 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.

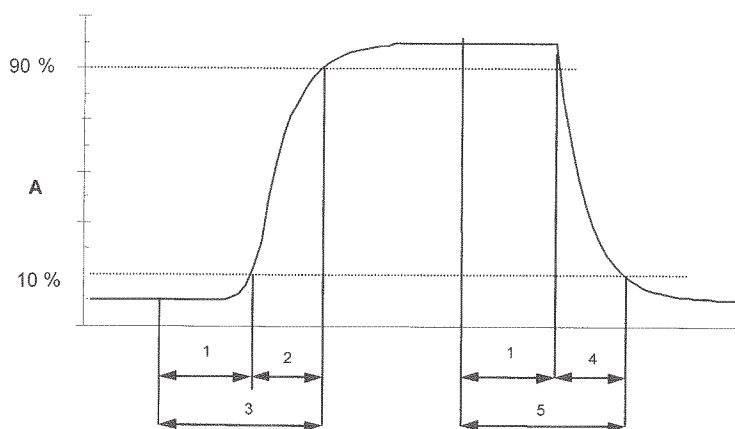
Der Probendurchfluss ist entsprechend der Anforderung nach 8.4.2 ($\pm 1\%$) während der Prüfung konstant zu halten.

8.4.3.2 Durchführung der Prüfung

Zur Bestimmung der Einstellzeit wird die auf das Messgerät aufgegebene Konzentration sprunghaft von weniger als 20 % auf ungefähr 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs geändert, und umgekehrt (siehe Bild 1).

Der Wechsel von Null- auf Spangas muss unmittelbar 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 das Gerät 98 % der angegebenen Konzentration anzeigt, kann wieder auf Nullgas umgestellt werden, und dieser Vorgang ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Abfall). Wenn das Gerät 2 % der angegebenen Konzentration anzeigt, ist der in Bild 1 gezeigte Zyklus vollständig abgelaufen.

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. Die Mittelwerte der jeweils vier Einstellzeiten (Anstieg) und Einstellzeiten (Abfall) werden berechnet.



Legende

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

Bild 1 — Darstellung zur Veranschaulichung der Einstellzeit

Die relative Differenz der Einstellzeiten wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$t_d = \left| \frac{t_r - t_f}{t_r} \right| \times 100 \% \quad (4)$$

Dabei ist

- t_d die relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall) (%);
- t_r die Einstellzeit (Anstieg) (Mittelwert von vier Messungen) (s);
- 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 Spanniveaue (etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs) eingestellt. Nach der Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, werden 20 Einzelmessungen zuerst bei null und dann bei der Span-Konzentration durchgeführt. Aus diesen 20 Einzelmessungen wird jeweils der Mittelwert für das Null- und Spanniveaue 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 Spanniveaue werden berechnet.

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

Die Kurzzeitdrift beim Null- und Spanniveaue ist:

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

Dabei ist

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

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

$C_{s,2}$ der Mittelwert der Spangasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (12 h) (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 wird getrennt für beide Messreihen (Nullgas und Konzentration c_1) berechnet.

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 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 A 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 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:

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

Dabei ist

- b_{gp} der Einfluss des Probengasdrucks (nmol/mol/kPa);
- C_{P1} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_1 (nmol/mol);
- C_{P2} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_2 (nmol/mol);
- P_1 der Probengasdruck P_1 (kPa);
- P_2 der Probengasdruck P_2 (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 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:

$$b_{gt} = \frac{(C_{T2} - C_{T1})}{(T_2 - T_1)} \quad (9)$$

Dabei ist

- b_{gt} der Einfluss der Probengastemperatur (nmol/mol/K);
- C_{T1} der Mittelwert der Messungen bei der Probengastemperatur T_1 (nmol/mol);
- C_{T2} der Mittelwert 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.

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 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 Temperatur in folgender Reihenfolge durchgeführt:

$$T_1, T_{\min}, T_1 \text{ und } T_1, T_{\max}, T_1$$

Bei der ersten Temperatur (T_1) wird das Messgerät bei Null- und Spanniveau (70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs) eingestellt. Dann werden nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, drei Einzelmessungen bei T_1 , $T_{\min}$ und wieder bei T_1 durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird bei der Temperaturfolge T_1 , $T_{\max}$ und T_1 wiederholt.

Um eine auf andere Faktoren als die Temperatur zurückgehende Drift auszuschließen, werden die Messungen bei T_1 gemittelt; diese Mittelung wird in der folgenden Gleichung zur Berechnung des Einflusses der Umgebungstemperatur berücksichtigt:

$$b_{st} = \left| \frac{x_T - \frac{x_1 + x_2}{2}}{T - T_1} \right| \quad (10)$$

Dabei ist

- b_{st} die Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei null oder der Span-Konzentration und bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ (nmol/mol/K);
- x_T der Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ (nmol/mol);
- x_1 der erste Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt nach der Einstellung (nmol/mol);
- x_2 der zweite Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt vor der Einstellung (nmol/mol);
- T_1 die Umgebungstemperatur im Labor (K);
- T die Umgebungstemperatur $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ (K).

Für die Dokumentation der Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur wird der höhere der Werte der Temperaturabhängigkeit bei $T_{\min}$ und $T_{\max}$ gewählt.

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

8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung

Die Abhängigkeit von der Netzspannung wird an den beiden Grenzen des vom Hersteller angegebenen Spannungsbereichs bei der Konzentration null und einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs bestimmt. Nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, werden drei Einzelmessungen bei jedem Spannungs- und Konzentrationsniveau durchgeführt.

Die Abhängigkeit von der Spannung ist:

$$b_v = \frac{(C_{V_2} - C_{V_1})}{(V_2 - V_1)} \quad (11)$$

Dabei ist

- b_V der Einfluss der Spannung (nmol/mol/V);
- C_{V1} der Mittelwert der Messungen bei der Spannung V_1 (nmol/mol/V);
- C_{V2} der Mittelwert der Messungen bei der Spannung V_2 (nmol/mol/V);
- V_1 die vom Hersteller angegebene niedrigste Spannung $V_{\min}$ (V);
- V_2 die vom Hersteller angegebene höchste Spannung $V_{\max}$ (V).

Für die Spannungsabhängigkeit ist der höhere Wert der Messungen beim Null- und Spannniveau zu wählen.

b_V muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

Für ein mit Gleichstrom betriebenes Messgerät muss die Prüfung der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchgeführt werden.

8.4.11 Störungen

Das Signal des Messgeräts gegenüber verschiedenen in der Luft erwarteten Störkomponenten ist zu prüfen. Diese Störkomponenten können ein positives oder negatives Signal hervorrufen. Die Prüfung wird bei der Konzentration null und einer Prüfgaskonzentration (c_t), die ähnlich dem 1-Stunden-Grenzwert ist, durchgeführt.

Die Konzentrationen der Prüfgasgemische mit der jeweiligen Störkomponente müssen eine Unsicherheit von kleiner als 5 % aufweisen und auf nationale Standards rückführbar sein. Die zu prüfenden Störkomponenten und ihre Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Der Einfluss jeder Störkomponente muss einzeln bestimmt werden. Die Konzentration der Messgröße ist für den auf die Zugabe der Störkomponente (z. B. Wasserdampf) zurückgehenden Verdünnungseinfluss zu korrigieren.

Nach der Einstellung des Messgeräts bei null und beim Spannniveau wird ein Gemisch von Nullgas und der zu untersuchenden Störkomponente mit der in Tabelle 1 angegebenen Konzentration aufgegeben. Mit diesem Gemisch werden eine unabhängige, gefolgt von zwei Einzelmessungen durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird mit einem Gemisch der Messgröße bei der Konzentration c_t und der zu untersuchenden Störkomponente wiederholt. Die Einflussgröße bei null und der Konzentration c_t ist:

$$X_{\text{int},z} = x_z \quad (12)$$

$$X_{\text{int},ct} = x_{ct} - c_t \quad (13)$$

Dabei ist

- $X_{\text{int},z}$ die Einflussgröße der Störkomponente bei null (nmol/mol);
- x_z der Mittelwert der Messungen bei null (nmol/mol);
- $X_{\text{int},ct}$ die Einflussgröße der Störkomponente bei der Konzentration c_t (nmol/mol);
- x_{ct} der Mittelwert der Messungen bei der Konzentration c_t (nmol/mol);
- c_t die Konzentration des aufgegebenen Gases beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts (nmol/mol).

Die Einflussgröße der Störkomponenten muss die in Tabelle 1 angegebenen Leistungsanforderungen sowohl bei null als auch der Konzentration c_t erfüllen.

8.4.12 Mittelungsprüfung

Die Mittelungsprüfung liefert ein Maß für die Unsicherheit der gemittelten Werte, die durch kurzzeitige Konzentrationsänderungen im Probegas, die kürzer als die Messwerterfassung im Messgerät sind, verursacht werden. Im Allgemeinen ist die Ausgabe eines Messgeräts das Ergebnis der Bestimmung einer Bezugskonzentration (üblicherweise null) und der tatsächlichen Konzentration, die eine gewisse Zeit benötigt.

Zur Bestimmung der auf die Mittelung zurückgehenden Unsicherheit werden die folgenden Konzentrationen auf das Messgerät aufgegeben und die entsprechenden Messwerte registriert (siehe auch Bild 2): eine sprunghafte Änderungen der SO₂-Konzentration zwischen null und der Konzentration c_t (70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs).

Die Zeitspanne (t_c) der konstanten SO₂-Konzentration muss mindestens gleich der zum Erzielen von vier unabhängigen Anzeigewerten notwendigen Zeitspanne sein (entsprechend mindestens 16 Einstellzeiten). Die Zeitspanne (t_v) der geänderten SO₂-Konzentration muss mindestens gleich der zum Erzielen von vier unabhängigen Anzeigewerten erforderlichen Zeitspanne sein. Die Zeitspanne (t_{SO_2}) für die SO₂-Konzentration muss 45 s betragen, gefolgt von einer Zeitspanne (t_{zero}) von 45 s für die Konzentration null. Weiterhin gilt:

c_t ist die Prüfgaskonzentration (nmol/mol);

t_v ist die Gesamtzahl der t_{SO_2} - und t_{zero} -Paare (mindestens drei Paare).

Der Wechsel von t_{SO_2} auf t_{zero} muss innerhalb von 0,5 s erfolgen. Der Wechsel von t_c zu t_v muss innerhalb einer Einstellzeit des zu prüfenden Messgeräts erfolgen.

Der Mittelungseinfluss (X_{av}) ist:

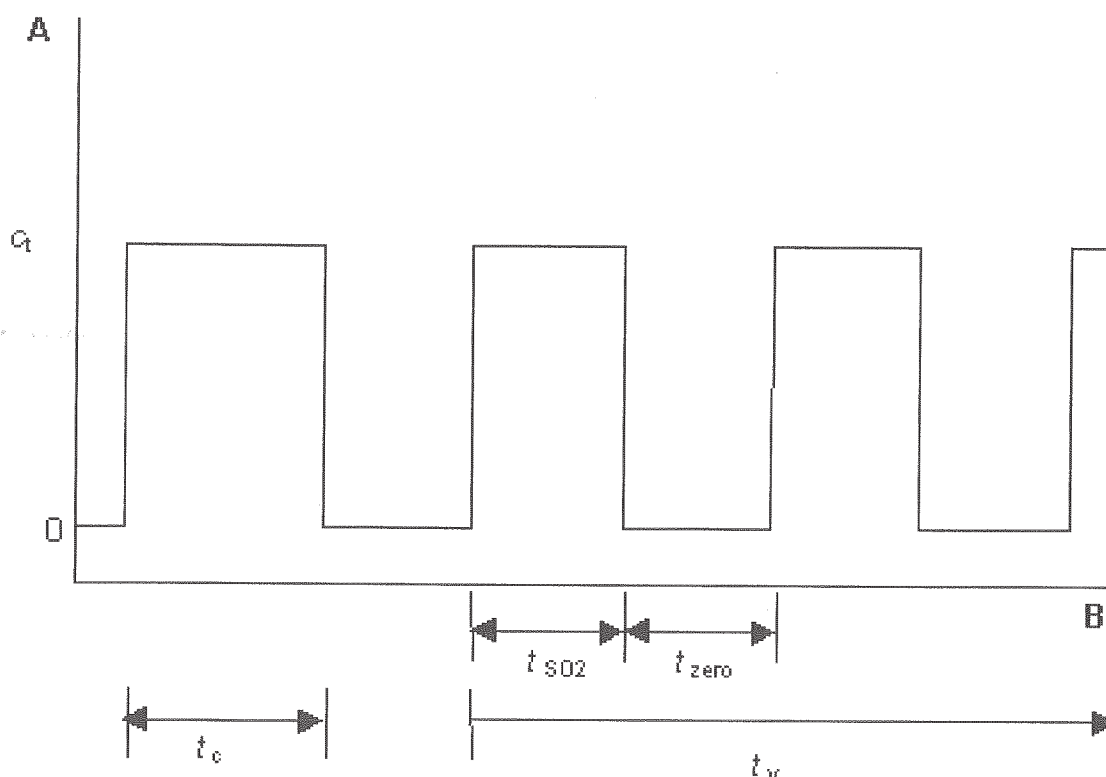
$$X_{av} = \frac{C_{const}^{av} - 2 C_{var}^{av}}{C_{const}^{av}} \times 100 \% \quad (14)$$

Dabei ist

X_{av} der Mittelungseinfluss (%);

C_{const}^{av} der Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne der konstanten Konzentration (t_c) (nmol/mol);

C_{var}^{av} der Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne der variablen Konzentration (t_v) (nmol/mol).



Legende

- A Konzentration
B Zeit

Bild 2 — Konzentrationsänderungen für die Prüfung des Mittelungseinflusses

8.4.13 Differenz Proben-/Kalibriereingang

Falls das Messgerät über verschiedene Eingänge für Proben- und Prüfgas verfügt, ist die Differenz des Messsignals bei Aufgabe der Proben über den Proben- oder Kalibriereingang zu prüfen. Hierzu wird Prüfgas mit der Konzentration von 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs über den Probeneingang auf das Messgerät aufgegeben. Die Prüfung besteht aus einer unabhängigen Messung, gefolgt von zwei Einzelmessungen. Nach einer Zeitspanne von mindestens vier Einstellzeiten wird die Prüfung unter Verwendung des Kalibriereingangs wiederholt. Die Differenz wird folgendermaßen berechnet:

$$D_{sc} = \frac{x_s - x_c}{c_t} \times 100 \% \quad (15)$$

Dabei ist

- D_{sc} die Differenz Proben-/Kalibriereingang (%);
- x_s der Mittelwert der Messungen über den Probeneingang (nmol/mol);
- x_c der Mittelwert der Messungen über den Kalibriereingang (nmol/mol);
- c_t die Konzentration des Prüfgases (nmol/mol).

D_{sc} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.