

DIN EN 14625



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

ICS 13.040.20

**Luftqualität –
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ozon mit
Ultraviolett-Photometrie;
Deutsche Fassung EN 14625:2005**

Ambient air quality –
Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet
photometry;
German version EN 14625:2005

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée de mesurage de la concentration d'ozone par photométrie UV;
Version allemande EN 14625:2005

Gesamtumfang 88 Seiten

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



Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 14625:2005 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 13964 siehe DIN ISO 13964

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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
Ozon mit Ultraviolett-Photometrie

Ambient air quality — Standard method for the
measurement of the concentration of ozone
by ultraviolet photometry

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée de
mesurage de la concentration d'ozone par photométrie 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

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe.....	5
4 Symbole und Abkürzungen.....	10
5 Kurzbeschreibung.....	13
5.1 Allgemeines	13
5.2 Messprinzip.....	13
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	16
6.6 Pumpe für den Probengasverteiler	16
7 Messgerät.....	16
7.1 Allgemeines	16
7.2 Störungen	16
7.3 Ultraviolett-Absorptionsküvette	16
7.4 UV-Lampe.....	17
7.5 UV-Detektor.....	17
7.6 Ozon-spezifischer Scrubber	17
7.7 Umschaltventil.....	17
7.8 Temperaturmessgerät	17
7.9 Druckmessgerät	18
7.10 Durchflussmesser	18
7.11 Probengaspumpe des Messgeräts.....	18
7.12 Verweilzeit im Messgerät.....	18
7.13 Interne Spangasquelle.....	18
8 Eignungsanerkennung von UV-Photometern zur Ozon-Messung.....	18
8.1 Allgemeines	18
8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	19
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	31
8.6 Berechnung der erweiterten Messunsicherheit.....	34
9 Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle.....	35
9.1 Allgemeines	35
9.2 Eignungsbewertung.....	35
9.3 Erstinstallation	36
9.4 Laufende Qualitätskontrolle.....	37
9.5 Kalibrierung des Messgeräts	38
9.6 Prüfungen	39
9.7 Wartung.....	42
9.8 Datenhandhabung und Datenbericht.....	42

	Seite
10 Angabe der Ergebnisse	43
11 Prüfberichte und Dokumentation	43
11.1 Eignungsprüfung	43
11.2 Feldbetrieb	44
Anhang A (normativ) Korrektur für Stickstoffmonoxid	45
Anhang B (normativ) Berechnung des „lack of fit“ (Abweichung von der Linearität)	46
Anhang C (informativ) Probenahmeeinrichtung	48
Anhang D (informativ) Lokale Probenahme	50
Anhang E (informativ) UV-Photometer	51
Anhang F (informativ) Vorrichtung zur Prüfung des Probengasverteilers	52
Anhang G (normativ) Eignungsanerkennung	53
Anhang H (normativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Mittelwert der Alarmschwelle	74
Literaturhinweise	86

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14625:2005) 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 September 2005, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 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 Ozon in Luft nach dem Ultraviolett-Photometrie-Messprinzip fest. Dieses Dokument gibt die Leistungskenngrößen an und legt die relevanten Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung von Ultraviolett-Photometern 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 Ozon 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 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_3 entspricht $0 \text{ nmol}/\text{mol}$ bis $250 \text{ nmol}/\text{mol}$ O_3 .

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

ANMERKUNG 2 Für Messsysteme an ländlichen Standorten zur Überwachung von Ökosystemen können kleinere Messbereiche 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 14956:2002, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*

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⁾

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**anfängliche Ozon-Konzentration**

Ozonkonzentration in Luft direkt vor Eintritt in den Probeneinlass

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“ (Abweichung von der Linearität)**

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 Ozon-Messgerät 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 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.

3.30

Verweilzeit im Messgerät

Zeitspanne, in der die Probenluft vom Einlass des Messgeräts zum Auslass der Absorptionsküvette 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**Eignungsanerkennung**

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

3.42

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

3.43

(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 elektrischer Spannung;
C	O_3 -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}^{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);
$\bar{d}_t$	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_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_1	Wiederholstandardabweichung;
T	Umgebungstemperatur;
T_1	Probengastemperatur T_1 ;
T_2	Probengastemperatur T_2 ;
T_l	Umgebungstemperatur im Labor;
t_d	relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall);
t_f	Einstellzeit (Abfall);
$t_{n-1, 0,05}$	zweiseitiger Studentfaktor bei einem Vertrauensniveau von 0,05, mit $n - 1$ Freiheitsgraden;
t_r	Einstellzeit (Anstieg);
t_t	Zeitspanne für die Feldprüfung, abzüglich der Zeit für Kalibrierung, Konditionierung und Wartung;
t_u	gesamte Zeitspanne mit validen Messdaten;
t_v	Gesamtzahl von t_{03} - und t_{zero} -Paaren;

V_1	vom Hersteller angegebene Mindestspannung $V_{\min}$ (V);
V_2	vom Hersteller angegebene Höchstspannung $V_{\max}$ (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_2	zweiter Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt vor der Kalibrierung;
x_z	Mittelwert der Messungen bei null;
x_{ct}	Mittelwert der Messungen bei der Konzentration c_i ;
X_{av}	Mittelungseinfluss;
x_c	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Kalibriereingangs;
$X_{H_2O,z,ct}$	Störeinfluss von H_2O der Konzentration 19 mmol/mol;
x_i	i -te Messung;
$X_{int,ct}$	Störeinfluss der Störkomponente bei der Konzentration c_i ;
$X_{int,z}$	Störeinfluss der Störkomponente bei null;
X_l	„lack of fit“ (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion);
x_s	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Probeneingangs;
X_s	Differenz zwischen den Geräteanzeigen der letzten Null-Prüfung und der letzten Kalibrierung;
x_T	Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$;
$X_{benz,z,ct}$	Störeinfluss von Benzol der Konzentration 1 $\mu\text{mol/mol}$;
X_z	Differenz zwischen den Geräteanzeigen bei zwei aufeinander folgenden Null-Prüfungen;
$(x_{1,i})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 1;
$(x_{2,i})_i$	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 durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufenen Druckabfalls, angegeben in Prozent.

5 Kurzbeschreibung

5.1 Allgemeines

Dieses Dokument beschreibt das Verfahren zur Messung von Ozon in Luft mit UV-Photometrie (UV = Ultraviolett) fest. Die Anforderungen, die spezifischen Bauteile des UV-Photometers 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 kombinierten Messunsicherheit des Messverfahrens. Zur Berechnung dieser kombinierten 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 Probenluft wird kontinuierlich durch eine optische Absorptionsküvette gesaugt, in der sie mit monochromatischer Strahlung mit der zentralen Wellenlänge 253,7 nm aus einer stabilisierten Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe durchstrahlt wird. Die UV-Strahlung, die durch die Absorptionsküvette tritt, wird von einer empfindlichen Photodiode oder einem Photomultiplier gemessen und in ein messbares elektrisches Signal umgewandelt. Die Absorption dieser Strahlung durch die Probenluft in der Absorptionsküvette ist ein Maß für die Ozonkonzentration in der Luft.

Zwei unterschiedliche Systeme zur Messung der UV-Absorption finden üblicherweise Anwendung.

ANMERKUNG Bei dem einen System wird die UV-Absorption durch Ozon über die Differenz der UV-Absorption zwischen einer Probenküvette und einer Bezugsküvette bestimmt (Zwei-Küvetten-Typ).

Bei dem anderen System wird nur eine Küvette verwendet. Die UV-Absorption von Ozon wird bestimmt, indem abwechselnd Ozon enthaltende Probenluft und ozonfreie Probenluft durch die Absorptionsküvette geleitet wird. Ozonfreie Probenluft wird erzeugt, indem die Probenluft durch einen Konverter geleitet wird, in dem das Ozon zerstört wird.

Bei den meisten modernen kommerziellen Ozon-Messgeräten werden Temperatur und Druck der Probenluft in der Absorptionsküvette gemessen. Mit diesen Daten berechnet ein interner Mikroprozessor die gemessene Ozon-Konzentration relativ zu den gewählten Bezugsbedingungen. Bei Messgeräten ohne diese automatische Druck- und Temperaturkompensation müssen die Konzentrationen manuell hinsichtlich der gewählten Bezugsbedingungen korrigiert werden.

Die Ozon-Konzentration wird in Volumen/Volumen-Einheiten gemessen (falls das Messgerät unter Verwendung eines Volumen/Volumen-Standards kalibriert wurde). 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 UV-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 In 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 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), Perfluoräthylenpropylen (FEP), Borsilikatglas oder nichtrostender Stahl verwendet werden. Kupfer und Kupferlegierungen dürfen nicht verwendet werden. Der durch Verluste hervorgerufene Einfluss des Probenahmesystems auf die gemessene Ozonkonzentration muss kleiner als 2 % sein.

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

Da im Allgemeinen NO in der Probenluft vorhanden ist, kann durch die Reaktion von NO mit Ozon eine Änderung der anfänglichen Ozon-Konzentration stattfinden. Deshalb sollte die Probenahmeleitung so kurz wie möglich sein, um die Verweilzeit zu minimieren. Berechnungen haben gezeigt, dass die Abnahme der anfänglichen Ozon-Konzentrationen bei den üblichen Konzentrationen von Ozon und Stickstoffmonoxid in der Luft kleiner als 1 % ist, wenn die Verweilzeit unter 0,5 s liegt. Um eine signifikante Änderung der Ozon-Konzentration zu vermeiden, muss die Gesamtverweilzeit (die Summe der Verweilzeiten im Probenahmesystem und im Messgerät) kleiner als 5 Sekunden sein. Der Einfluss der Verweilzeit auf die Abnahme der anfänglichen Ozon-Konzentration ist nach Anhang A zu berechnen.

Wenn der berechnete Verlust an Ozon zwischen 5 % und 10 % liegt, muss die gemessene Ozon-Konzentration korrigiert werden. Wenn der berechnete Verlust an Ozon größer als 10 % ist, sind Maßnahmen zu ergreifen, um die Verweilzeit zu verringern (z. B. durch Verkürzen der Probenahmeleitung oder Vergrößern der Durchflussrate durch die Probenahmeleitung).

Je nach Anordnung des Partikelfilters im Probenahmesystem (siehe 6.4) kann die Probenahmeleitung durch Staubablagerungen verunreinigt werden, was zu Ozon-Verlusten in der (den) Probenahmeleitung(en) führen kann. Die Häufigkeit der Reinigung des Probenahmesystems (siehe 9.4.2) hängt von den lokalen Bedingungen ab.

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

Die Probenahmeleitung, der Probengasverteiler und das Filter müssen (bei der Erstinstallation und nach jeder Reinigung) konditioniert werden, um eine vorübergehende Abnahme der gemessenen Ozon-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 kann in der Probenahmeleitung angeordnet werden. Es muss alle Partikel zurückhalten, die die Leistung des Messgeräts beeinträchtigen könnten. Es muss aus PTFE 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, PFA, FEP und Borsilikatglas.

Das Partikelfilter muss regelmäßig ausgewechselt werden, wobei die Häufigkeit des Wechsels von der Staubbelastung an der Probenahmestelle abhängt (siehe 8.6.2). Das Filtergehäuse ist mindestens alle sechs Monate zu reinigen. Eine Überladung des Partikelfilters kann Ozonverluste durch Adsorption auf den Partikeln verursachen und den Druckabfall in der Probenahmeleitung vergrößern.

5

6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses

Der Probendurchfluss muss den Angaben des Geräteherstellers entsprechen.

ANMERKUNG Der Durchfluss in das UV-Photometer 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 Sekunden beträgt. Um die Funktion dieser Pumpe zu überwachen, wird die Installation eines Alarmgebers 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

Im Anhang E sind zwei Typen von UV-Photometern schematisch dargestellt.

Das UV-Photometer besteht aus den in 7.3 bis 7.11 beschriebenen Hauptkomponenten.

7.2 Störungen

Das UV-photometrische Verfahren wird nicht von den gängigen gasförmigen Luftverunreinigungen in Konzentrationen von weniger als 100 nmol/mol gestört. Es wurden jedoch Störungen von etwa 1 nmol/mol Ozonäquivalenten für eine Schwefeldioxid-Konzentrationen von 125 nmol/mol und 1 nmol/mol Ozonäquivalenten für eine Stickstoffdioxid-Konzentration von 500 nmol/mol festgestellt.

ANMERKUNG 1 Der normalerweise in der Probenluft vorhandene Wasserdampf ist die größte Störkomponente. Bei Vergleichsmessungen 1994/1995 bei ERLAP [3] waren die Störungen durch H_2O (mit 85 % relativer Feuchte bei 22 °C):

- maximal 5,4 % (12 nmol/mol) und minimal 2 % (4,4 nmol/mol) bei 220 nmol/mol O_3 und
- maximal 27,4 % (9,6 nmol/mol) und minimal 9,7 % (3,4 nmol/mol) bei 35 nmol/mol O_3 .

ANMERKUNG 2 Es ist nicht damit zu rechnen, dass die Quecksilber-Konzentrationen in der Luft (2 ng/m^3 bis 4 ng/m^3) eine Störung bei der Ozon-Messung verursachen. Falls höhere Quecksilber-Konzentrationen erwartet werden, ist jedoch darauf zu achten. Es wurde festgestellt, dass eine Quecksilber-Konzentration von 10 ng/m^3 zu einem Ozon-Signal von 1 nmol/mol führt.

Außerdem sind einige Störkomponenten für Messgeräte, die einen Mangandioxid-Scrubber für Ozon haben, bekannt; diese sind in Anhang A von ISO 13964:1998 aufgelistet.

7.3 Ultraviolett-Absorptionsküvette

Die Ultraviolett-Absorptionsküvette muss aus einem gegenüber Ozon inertem Material hergestellt sein, wie zum Beispiel Fluorkohlenstoff-Polymer, Borosilikatglas, Quarz oder fluorkohlenstoffbeschichtetem Metall. Die Küvettenanordnung muss mechanisch stabil sein, so dass optische Justierungen nicht durch Schwingungen

oder Änderungen der Umgebungstemperatur beeinflusst werden. Vorrichtungen zur Messung der Temperatur und des Drucks des Gases in der UV-Absorptionsküvette müssen vorhanden sein.

7.4 UV-Lampe

Die UV-Lampe (z. B. Niederdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampe) muss monochromatische UV-Strahlung mit der zentralen Wellenlänge 253,7 nm aussenden. Die UV-Lampe muss elektronisch stabilisiert sein, um die Konstanz der UV-Strahlung sicherzustellen. Schwankungen der Lampenstrahlung während der Messzyklen führen zu Abweichungen oder Rauschen.

Bei Verwendung einer Quecksilberdampf-Entladungslampe muss die Sauerstoff unter Ozonbildung photolyisierende Strahlung bei 185 nm durch eine Quarzglasummantelung oder -abschirmung eliminiert werden.

ANMERKUNG Die Absorptionsspektren zeigen, dass in der Luft enthaltener Wasserdampf in dem hier relevanten UV-Wellenlängenbereich (etwa 200 nm bis 300 nm) nicht stört. Bei einigen Messgeräten eines Herstellers wurde jedoch festgestellt, dass das Quarzfenster der UV-Lampe eine beträchtliche Anzahl mikroskopischer Kratzer aufwies. Dies führte bei sich ändernder Feuchtigkeit in der Probenluft zu einer messbaren Schwankung der Lichtstreuung an der inneren Fensteroberfläche. Der Austausch der fehlerhaften Fenster eliminierte diese Störung (siehe [4]).

7.5 UV-Detektor

Das optische System muss so gestaltet sein, dass nahezu alle von dem Detektor registrierte Strahlung bei 253,7 nm zentriert ist. Das Signal dieses Sensors und seine zugehörige Elektronik müssen ausreichend stabil sein, so dass das Messgerät die erforderlichen Leistungskriterien erfüllen kann.

ANMERKUNG Vakuum-Photodioden mit Cäsiumtellurid-Sensibilisierung erfüllen diese Anforderung bei 253,7 nm und weisen eine vernachlässigbare Empfindlichkeit bei anderen Quecksilber-Emissionswellenlängen auf. Andere Detektoren, wie zum Beispiel Photomultiplier, erfüllen ebenfalls diesen Zweck.

7.6 Ozon-spezifischer Scrubber

Der ozon-spezifische Scrubber muss ein Material enthalten, das selektiv die Zersetzung von Ozon im Probenluftstrom katalysiert.

ANMERKUNG 1 Mangandioxid auf einem Metallsubstrat hat sich als geeignet erwiesen. Obwohl diese Verbindung keine der anderen gängigen Luftverunreinigungen beseitigt, entfernt sie teilweise einige organische Verbindungen, die in einigen seltenen Außenluftsituationen auftreten können. In Anhang A von ISO 13964:1998 sind solche störenden chemischen Verbindungen aufgelistet.

ANMERKUNG 2 Eine signifikante Abnahme des Signals gegenüber Ozon in der Luft kann ein Hinweis auf das Versagen des Scrubbers sein. Üblicherweise geben Hersteller eine mittlere Standzeit für solche Scrubber an; die tatsächliche Standzeit hängt jedoch vom Probenahmeort ab. Zum Beispiel können hohe Schadstoffkonzentrationen an einer Station mit städtischem Hintergrund den Scrubber vorzeitig unbrauchbar machen.

7.7 Umschaltventil

Mit einem Umschaltventil wird die Probenluft abwechselnd durch oder um den ozon-spezifischen Scrubber herum geleitet. Es muss aus einem gegenüber Ozon inertem Material, wie z. B. Fluorkohlenstoff-Polymer, hergestellt sein.

7.8 Temperaturmessgerät

Zur Messung der Temperatur der Probenluft in der UV-Absorptionsküvette ist ein Temperaturmessgerät mit einer Wiederholpräzision von $\pm 2^\circ\text{C}$ (als erweiterte Unsicherheit) erforderlich.

7.9 Druckmessgerät

Zur Messung des Druckes der Probenluft in der UV-Absorptionsküvette ist ein Druckmessgerät mit einer Wiederholpräzision von 2 kPa (als erweiterte Unsicherheit) erforderlich.

Das Ausgangssignal des Messgeräts ist proportional zur Dichte von O_3 (Anzahl der O_3 -Moleküle) in der Absorptionsküvette und hängt vom Druck in der Absorptionsküvette ab. Änderungen des inneren Drucks müssen gemessen und das Signal entsprechend korrigiert werden.

7.10 Durchflussmesser

Das Messgerät muss mit einem Durchflussmesser ausgestattet sein. Der Durchfluss muss nach Passage der Probenluft durch die UV-Absorptionsküvette gemessen werden.

7.11 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 UV-Absorptionszelle erforderlichen Druckbedingungen betrieben werden können.

7.12 Verweilzeit im Messgerät

Da in der Probenluft im Allgemeinen NO vorhanden ist, kann eine Änderung der Ozon-Konzentrationen durch die Reaktion von Ozon mit NO in der Probenahmeleitung stattfinden. Um eine signifikante Änderung der Ozon-Konzentrationen zu vermeiden, muss die gesamte Verweilzeit (Summe aus Verweilzeit im Probenahmesystem und Verweilzeit im Messgerät) auf jeden Fall kleiner als 5 s sein. Wenn der Verlust des anfänglichen Ozons zwischen 5 % und 10 % beträgt, muss die gemessene Ozon-Konzentration entsprechend Anhang A korrigiert werden. Hierfür wird die NO-Konzentration gemessen und in der Korrekturgleichung in Anhang A eingesetzt. Wenn der berechnete Ozon-Verlust größer als 10 % ist, sind Maßnahmen zu ergreifen, um die Verweilzeit zu verringern (z. B. Verkürzen der Probenahmeleitung oder Steigerung des Durchflusses durch die Probenahmeleitung).

Die Verweilzeit im Messgerät ist die von der Probenluft benötigte Zeitspanne, um vom Einlass des Messgeräts bis zur Absorptionsküvette zu gelangen.

7.13 Interne Spangasquelle

Einige Messgeräte sind mit einer internen Ozon-Spangasquelle ausgestattet. Diese Spangasquelle darf nicht für Kalibrierzwecke sondern nur für Funktionsprüfungen verwendet werden.

8 Eignungsanerkennung von UV-Photometern zur Ozon-Messung

8.1 Allgemeines

Bei der Bestimmung der Konzentration von Ozon 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 UV-Photometer alle Kriterien für die in dieser Norm angegebenen Leistungskenngrößen erfüllen. Diese ausgewählten Leistungskenngrößen werden mit Labor- und Feldprüfungen ermittelt. Durch die Berechnung der Unsicherheit aus der Kombination dieser Leistungskenngrößen kann beurteilt werden, ob ein UV-Photometer 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 Das benannte Laboratorium sollte für diese Aktivitäten nach DIN EN ISO/IEC 17025 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 O ₃
1	Wiederholstandardabweichung bei null	$s_{r,z}$	8.4.5	x		$\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$
2	Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_i (beim Niveau des 1-Stunden-Mittelwerts der Alarmschwelle)	$s_{r,ct}$	8.4.5	x		$\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$
3	„lack of fit“ (Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)	X_l	8.4.6	x		
3a	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei Konzentrationen größer als null	X_l		x		$\leq 4,0 \text{ \% des Messwerts}$
3b	Abweichung bei null	$x_{l,z}$		x		$\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	b_{sp}	8.4.7	x		$\leq 2,0 \text{ nmol/mol/kPa}$
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	b_{gt}	8.4.8	x		$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	b_{st}	8.4.9	x		$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$
7	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	b_v	8.4.10	x		$\leq 0,30 \text{ nmol/mol/V}$
8	Störkomponenten bei null und der Konzentration c_i (beim Niveau des 1-Stunden-Mittelwerts der Alarmschwelle) ^b		8.4.11			
8a	H ₂ O, Konzentration 19 mmol/mol ^c	$X_{H_2O,z,ct}$		x		$\leq 10 \text{ nmol/mol}$
8b	Toluol, Konzentration 0,5 $\mu\text{mol/mol}$	$X_{tol,z,ct}$		x		$\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$
8c	Xylol, Konzentration 0,5 $\mu\text{mol/mol}$	$X_{xyl,z,ct}$		x		$\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$
9	Mittelungseinfluss	X_{av}	8.4.12	x		$\leq 7,0 \text{ \% des Messwerts}$
10	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	r_f	8.5.5		x	$\leq 5,0 \text{ \% des Mittels über eine Zeitspanne von drei Monaten}$
11	Langzeitdrift bei null	$D_{l,z}$	8.5.4		x	$\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für O ₃
12	Langzeitdrift beim Spanniveau ^a	$D_{l,s}$	8.5.4		x	≤ 5,0 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs
13	Kurzzeitdrift bei null	$D_{s,z}$	8.4.4	x		≤ 2,0 nmol/mol über 12 h
14	Kurzzeitdrift beim Spanniveau ^a	$D_{s,s}$	8.4.4	x		≤ 6,0 nmol/mol über 12 h
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 ^d	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 Spanniveau ist 70 % bis 80 % des Zertifizierungsbereichs.

^b Das Leistungskriterium gilt bei null und beim Spanniveau.

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

^d 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	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 bezüglich der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchgeführt werden.

8.4.2.3 Prüfgase und Verfahren

Zur Bestimmung der verschiedenen Leistungskenngrößen sind auf nationale Standards rückführbare Prüfgase (Luft mit einer bestimmten O₃-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
Herstellen eines Ozon-Prüfgases	Herstellung mit einem Ozon-Generator	5.2, Punkt b, von ISO 13964:1998
Kalibrierung	Verwendung eines primären UV-Referenz-photometers	6.2, 6.2.1, 6.2.2 und 7.1 von ISO 13964:1998

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 4 — Erforderliche Reinheit der Nullluft und der Luft für den Ozongenerator

Verunreinigung	Konzentration
Xylol	$< 1 \text{ nmol/mol}$
Toluol	$< 1 \text{ nmol/mol}$
Wasser	$< 150 \text{ } \mu\text{mol/mol}$

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 Prüfverfahren

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 aufgegebenen 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. Der Mittelwert der vier Einstellzeiten (Anstieg) und der Mittelwert der vier Einstellzeiten (Abfall) werden berechnet.

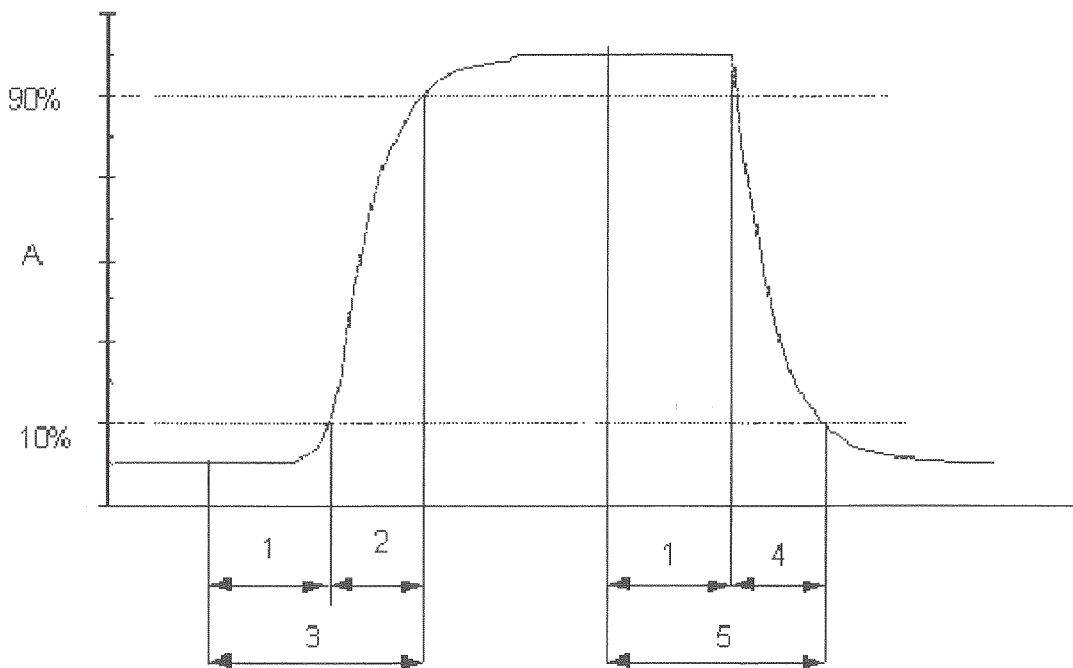
Die relative Differenz zwischen den Einstellzeiten wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$t_d = \left| \frac{t_r - t_f}{t_r} \right| \times 100 \% \quad (1)$$

Dabei ist

- t_d die relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall) (%);
- t_r die Einstellzeit (Anstieg) (Mittelwert von 4 Messungen) (s);
- t_f die Einstellzeit (Abfall) (Mittelwert von 4 Messungen) (s).

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



Legende

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

Bild 1 — Veranschaulichung der Einstellzeit

8.4.4 Kurzzeitdrift

Nach der zur Stabilisierung erforderlichen Zeit (8.4.2.1) wird das Messgerät beim Null- und Spanniveau (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 Spanniveau 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:

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

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 (12 h) (nmol/mol).

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

$$D_{s,s} = (C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{s,z} \quad (3)$$

Dabei ist

$D_{s,s}$ die 12-Stunden-Drift beim Spanniveau (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_i), die ähnlich dem 1-Stunden-Mittelwert der Alarmschwelle ist, durchgeführt.

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

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

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-Mittelwert der Alarmschwelle) erfüllen.

8.4.6 „Lack of fit“ (Abweichung von der Linearität)

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 B durchgeführt. Die Abweichungen von der linearen Regressionsfunktion müssen das in Tabelle 1 angegebene Kriterium 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-Mittelwerts der Alarmschwelle 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.