

DIN EN 15483

DIN

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.20

**Luftqualität –
Messungen in der bodennahen Atmosphäre mit FTIR-Spektroskopie;
Deutsche Fassung EN 15483:2008**

Ambient air quality –
Atmospheric measurements near ground with FTIR spectroscopy;
German version EN 15483:2008

Qualité de l'air ambiant –
Mesurages de l'air ambiant à proximité du sol par spectroscopie à transformée de Fourier
(FTIR);
Version allemande EN 15483:2008

Gesamtumfang 72 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15483:2008) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 18 „Fernmessverfahren“ („Open path optical methods for the measurement of ambient air quality“ (Sekretariat und Obmannschaft: DIN, Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt worden sind, erarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6145-1:2008-04 (Entwurf), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 1: Kalibrierverfahren*

DIN EN ISO 6145-4:2008-04 (Entwurf), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 4: Kontinuierliches Spritzen-Injektionsverfahren*

DIN EN ISO 6145-6:2008-04 (Entwurf), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 6: Kritische Düsen*

DIN EN ISO 6145-8:2008-04 (Entwurf), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 8: Diffusionsverfahren*

DIN EN ISO 6145-10:2008-04 (Entwurf), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 10: Permeationsverfahren*

DIN EN ISO 6145-11:2008-04 (Entwurf), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 11: Elektrochemische Herstellung*

VDI 4210 Blatt 1, *Fernmessverfahren — Messungen in der Atmosphäre nach dem LIDAR-Prinzip — Messen gasförmiger Luftverunreinigungen mit dem DAS-LIDAR*

VDI 4211 Blatt 1, *Fernmessverfahren — Messungen in der bodennahen Atmosphäre nach dem FTIR-Prinzip — Messen gasförmiger Emissionen und Immissionen — Grundlagen*

VDI 4212 Blatt 1, *Fernmessverfahren — Messungen in der bodennahen Atmosphäre nach dem DOAS-Prinzip — Messen gasförmiger Emissionen und Immissionen — Grundlagen*

Deutsche Fassung

**Luftqualität —
Messungen in der bodennahen Atmosphäre mit FTIR-
Spektroskopie**

Ambient air quality —
Atmospheric measurements near ground with FTIR
spectroscopy

Qualité de l'air ambiant
Mesurages de l'air ambiant à proximité du sol par
spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 11. Oktober 2008 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 des CEN 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, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, 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	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Grundlagen.....	7
6 Messplanung	10
7 Durchführung der Messungen	12
8 Kalibrierung und Qualitätssicherung	15
9 Datenverarbeitung	20
10 Quellen der Messunsicherheit.....	25
11 Wartung	28
Anhang A (informativ) Das klassische Fourier-Transformations-Spektrometer	29
Anhang B (informativ) Messkonfigurationen.....	34
Anhang C (informativ) Ausrüstung.....	36
Anhang D (informativ) Bedingungen für die Messung des Emissionsstroms.....	39
Anhang E (informativ) Wartung	40
Anhang F (normativ) Verfahrenskenngrößen	42
Anhang G (informativ) Einfluss von Nebel auf die Spektren	46
Anhang H (informativ) Musterformular für ein Messprotokoll.....	49
Anhang I (informativ) Kalibrierung durch Verwendung von Spektrallinien aus Datenbanken und Bestimmung der instrumentellen Linienprofilfunktion (Beispiel)	54
Anhang J (informativ) Beispiele.....	56
Literaturhinweise	67

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15483:2008) 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 Mai 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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

Einleitung

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) wurde mit Erfolg von einem etablierten Labor-Analyseverfahren zu einem vielseitig einsetzbaren Fernmessverfahren für atmosphärische Gase weiterentwickelt.

Bei diesem Verfahren wird die Absorption von IR-Strahlung durch gasförmige Luftverunreinigungen auf einer langen, offenen Messstrecke zwischen einer künstlichen IR-Strahlungsquelle und einem IR-Spektrometer gemessen und daraus die integrale Konzentration über die Messstrecke ermittelt. Die Messungen werden berührungslos, d. h. ohne direkte Probenahme, und in verschiedenen Richtungen durchgeführt. Das Verfahren kann zur Überwachung von diffusen Emissionen aus Flächenquellen, z. B. Deponien, Verkehrsstrecken, Kläranlagen, industriell und landwirtschaftlich genutzten Flächen, eingesetzt werden, außerdem zur Minimierung von Produktionsverlusten durch das Aufspüren von Leckagen in Anlagenbereichen oder Leitungssystemen. Die FTIR-Spektroskopie ist somit für eine große Zahl von Messaufgaben geeignet, die mit punktförmig messenden In-situ-Verfahren nicht adäquat gelöst werden können.

Bei geeigneter Messanordnung lässt sich in kurzer Zeit direkt ein Überblick über die lokale Luftverunreinigung gewinnen. Dies schließt auch Messungen in Gebieten ein, zu denen der Zugang erschwert oder unmöglich oder der direkte Aufenthalt von Personal und Geräten gefährlich ist. Mit der FTIR-Spektroskopie können mehrere Komponenten gleichzeitig gemessen werden.

In dieser Europäischen Norm werden Funktion und Leistungsfähigkeit von FTIR-Messsystemen vorgestellt, Handlungsanweisungen gegeben, die die Ermittlung von vergleichbaren und validen Messergebnissen ermöglichen und Fragen der Messplanung erörtert. Im Anhang werden typische Anwendungsbeispiele vorgestellt.

Unter bestimmten Umständen (z. B. CO) kann das Verfahren auch für Messungen der Luftqualität im Rahmen der europäischen Gesetzgebung [1] angewendet werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm ist anwendbar für Langwegabsorptionsmessungen mit offener Messstrecke zur Ermittlung des Produkts „Konzentration $\times$ Weglänge“ unter Verwendung der FTIR-Spektroskopie mit künstlicher Strahlungsquelle. Sie ist anwendbar für die kontinuierliche Messung von infrarotaktiven organischen und anorganischen gasförmigen Verbindungen in atmosphärischer Luft über feste troposphärische offene Messstrecken bis zu einer Länge von etwa 1 km. Das Verfahren liefert einen räumlichen Mittelwert.

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).

EN ISO 6142, *Gasanalyse — Herstellung von Prüfgasen — Wägeverfahren* (ISO 6142:2001)

EN ISO 6144, *Gasanalyse — Herstellung von Prüfgasen — Volumetrisch-statistisches Verfahren* (ISO 6144:2003)

EN ISO 9169:2006, *Luftbeschaffenheit — Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung* (ISO 9169:2006)

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

Absorbanz

negativer Logarithmus des Transmissionsgrades $A(\nu) = -\lg(I(\nu)/I_0(\nu))$, wobei $I(\nu)$ die empfangene spektrale Intensität und $I_0(\nu)$ die ausgesendete spektrale Intensität der Strahlung ist

ANMERKUNG $\lg = \log_{10}$

3.2

Apodisation

Anwendung einer Gewichtungsfunktion auf das Interferogramm zur Änderung der Antwortfunktion des Messgeräts

3.3

Hintergrundspektrum

Spektrum, das in Abwesenheit der zu messenden absorbierenden Spezies bei sonst gleich bleibenden Bedingungen aufgenommen wird

3.4

instrumentelles Linienprofil (instrument line shape, ILS)

mathematische Funktion, die den Einfluss des Ansprechverhaltens des Messgeräts auf eine monochromatische Linie beschreibt

3.5

Intensität

Strahlungsleistung je Einheitsraumwinkel (nicht-kollimierter Strahl) oder je Einheitsfläche (kollimierter Strahl)

3.6**Interferogramm**

von einem Zweistrahl-Interferometer detektierte und aufgezeichnete Effekte der Interferenz

3.7**Aufnahmezeit für ein Interferogramm**

Zeitdauer für die Aufnahme eines einzelnen Interferogramms

3.8**Messstrecke**

tatsächliche Strecke im Raum, über die die Schadstoffkonzentration gemessen und gemittelt wird

3.9**Messung mit offener Messstrecke**

Messung, die in der offenen Atmosphäre durchgeführt wird

3.10**Weglänge**

in der offenen Atmosphäre von der Strahlung zurückgelegte Strecke

3.11**Referenzspektrum**

Spektrum der Absorbanz gegen die Wellenzahl für eine reine gasförmige Probe unter definierten Messbedingungen bei bekannten und rückführbaren Konzentrationen

3.12**Signal-Rausch-Verhältnis**

Verhältnis zwischen der Signalstärke und dem RMS-Rauschen (root mean square = mittlere quadratische Abweichung)

3.13**Aufnahmezeit für ein Spektrum**

Zeitdauer zur Aufnahme und Addition von Interferogrammen zur Erzielung eines geforderten Signal-Rausch-Verhältnisses, einschließlich der Fourier-Transformation

3.14**spektrale Intensität**

Strahlungsleistung je Einheitsraumwinkel und Wellenzahl (nicht-kollimierter Strahl) oder je Einheitsfläche und Wellenzahl (kollimierter Strahl)

3.15**synthetisches Hintergrundspektrum**

Spektrum, das von einem Messspektrum abgeleitet ist, indem ausgewählte Punkte auf der Grundlinie durch ein Polynom höherer Ordnung oder kurze, gerade Linien verbunden werden

4 Symbole und Abkürzungen

$a(\tilde{\nu})$ spezifischer (dekadischer) Absorptionskoeffizient;

$a_i(\tilde{\nu})$ spezifischer (dekadischer) Absorptionskoeffizient der i -ten Verbindung;

$a'(\tilde{\nu})$ spezifischer (natürlicher) Absorptionskoeffizient ($=a(\tilde{\nu})/\lg(e)$);

$a(\tilde{\nu})_{IV}$ spezifischer Absorptionskoeffizient der Störkomponente;

$a(\tilde{\nu})_{MV}$ spezifischer Absorptionskoeffizient der Messkomponente;

c Konzentration;

c_i	Konzentration der i -ten Verbindung;
c_{IV}	Konzentration der Störkomponente;
c_{MV}	Konzentration der Messkomponente;
$I(\tilde{\nu})$	auf den Empfänger auftreffende spektrale Intensität (auch mit I abgekürzt);
$I_0(\tilde{\nu})$	vom Sender ausgesandte spektrale Intensität (auch mit I_0 abgekürzt);
IV	Index für Störgröße;
l	Länge der Messstrecke;
MV	Index für Messgröße;
n	Anzahl der Messwerte;
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, in cm^{-1} ;
$\Delta\tilde{\nu}$	nicht apodisierte spektrale Auflösung;
s_{max}	maximale Differenz der optischen Weglänge;
σ	Standardabweichung;
t	Studentfaktor (für ein statistisches Vertrauensniveau von 95 %).

5 Grundlagen

5.1 Allgemeines

Bei der Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IR) wird IR-Strahlung durch eine Probe auf einen Detektor geleitet, mit dem die Intensität der detektierten Wellenlängen bestimmt wird. Der Vergleich der detektierten mit der ursprünglichen Strahlung zeigt, bei welchen Wellenlängen im Strahlengang anwesende Komponenten Strahlung absorbiert haben. Die Absorption ist die Folge von Rotations- und Schwingungsanregungen der absorbierenden Komponenten, und damit sind die Wellenlängen, bei denen Strahlung absorbiert wird, charakteristisch für deren molekulare Struktur. Das Infrarot-Absorptionsspektrum liefert also eine Grundlage zur Identifizierung und Quantifizierung der absorbierenden Komponenten. Weitergehende Informationen über die Grundlagen der IR-Spektroskopie finden sich z. B. in [2] und [3].

Bei der FTIR-Technik wird ein Interferogramm der breitbandigen IR-Strahlungsintensität aufgenommen, z. B. mit dem Michelson-Interferometer. Durch Fourier-Transformation dieses Interferogramms über einen breiten Wellenlängenbereich wird ein Spektrum erzeugt, das Informationen über die spektralen Signaturen der gasförmigen Komponenten in der Messstrecke enthält. Über die Analyse dieser spektralen Signaturen kann dann die Konzentration einer großen Zahl von Komponenten bestimmt werden. Mit dem FTIR-System können verschiedene Komponenten gleichzeitig gemessen werden.

5.2 Aufbau des Messsystems

Fernmessverfahren mit offener Messstrecke bestimmen das Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ für eine oder mehrere Komponenten in dieser Messstrecke mit definierter Länge. Die Konzentration der Komponenten wird von diesem Messwert abgeleitet. Zwei Konfigurationen für ein FTIR-System sind in den Bildern 1 und 2 [4] dargestellt.

Beim bistatischen System (Bild 1) sind Sender und Detektor an den beiden Enden der optischen Messstrecke getrennt angeordnet. Beim monostatischen System (Bild 2) wird der Messstrahl zu einem passiven Retroreflektor gesendet, der ihn auf den Detektor zurückwirft.

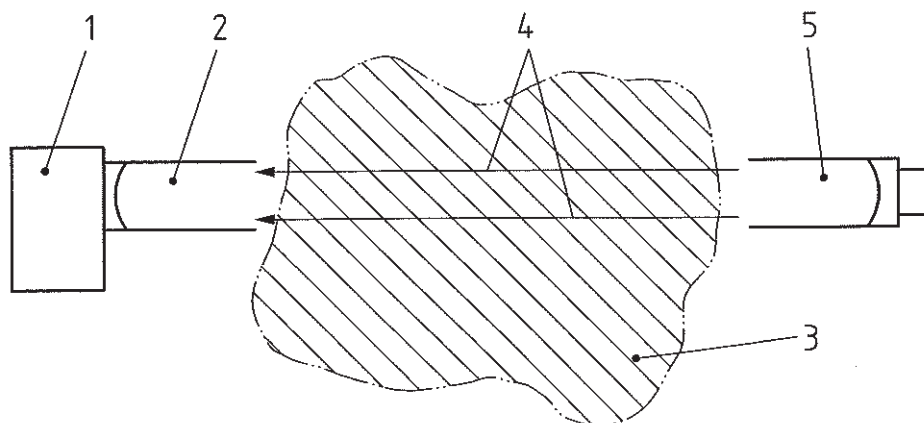
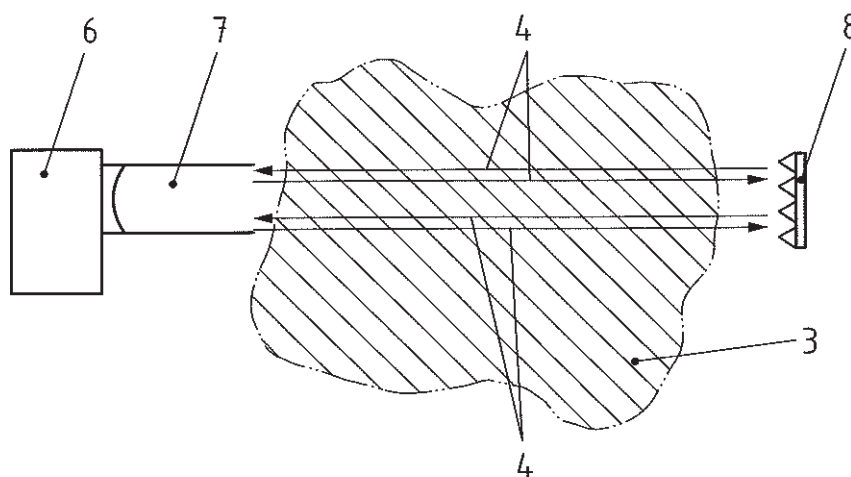


Bild 1 — Bistatische FTIR-Messanordnung



Legende

- 1 FTIR-Spektrometer
- 2 Teleskop zum Empfang der Strahlung
- 3 Umgebungsluft
- 4 Messstrecke
- 5 IR-Strahlungsquelle mit Kollimator-Optik
- 6 FTIR-Spektrometer mit Strahlungsquelle
- 7 Teleskop zur Aussendung und zum Empfang von IR-Strahlung
- 8 Retroreflektor

Bild 2 — Monostatische FTIR-Messanordnung

Bei der bistatischen Anordnung sind IR-Strahlungsquelle (5) und FTIR-Spektrometer (1) räumlich voneinander getrennt. Dabei wird die von der IR-Quelle ausgestrahlte und von einem Parabolspiegel parallel gerichtete Strahlung von dem Teleskop des FTIR-Spektrometers (2) empfangen. Die Messstrecke ist die Entfernung zwischen Kollimator- und Empfänger-Optik.

Bei einer monostatischen Anordnung sind Sender und Empfänger Bestandteil des FTIR-Spektrometers (6), das auch die IR-Strahlungsquelle und den Strahlteiler zur Trennung der ausgesandten und empfangenen Strahlen enthält. Durch den Retroreflektor (8) wird der IR-Strahl zweimal durch das Messvolumen geleitet. Die Messstrecke ist in diesem Fall zweimal die Entfernung zwischen Sender/Empfänger und der Retroreflektor-optik. Monostatische Systeme haben den Vorteil, dass die ausgesandte Strahlung zur Verringerung der Störung durch Hintergrundemissionen moduliert werden kann.

5.3 Das Lambert-Beersche Gesetz

Grundlage zur quantitativen Auswertung der bei Transmissionsmessungen detektierten Konzentration von gasförmigen Komponenten ist das Lambert-Beersche Gesetz. Dieses Gesetz bringt die frequenzspezifische Absorption der emittierten Infrarotstrahlung durch die in der Messstrecke enthaltenen Gase und deren Konzentrationen in Beziehung.

Das Lambert-Beersche Gesetz hat im Falle eines nur *einen*, in der Messstrecke homogen durchmischten, absorbierenden Gases die folgende Form:

$$\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = e^{-(a'(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l)} \quad (1)$$

Mit der Beziehung:

$$a(\tilde{\nu}) = \lg(e) \cdot a'(\tilde{\nu})$$

gilt:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = 10^{-(a(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l)} \quad (2)$$

Dabei ist

- $T(\tilde{\nu})$ der Transmissionsgrad;
- $I_0(\tilde{\nu})$ die vom Sender emittierte Strahlungsintensität (im Folgenden mit I_0 bezeichnet);
- $I(\tilde{\nu})$ die auf den Empfänger fallende Intensität (im Folgenden mit I bezeichnet);
- $a'(\tilde{\nu})$ der spezifische (natürliche) Absorptionskoeffizient des Gases aus Gleichung (1);
- $a(\tilde{\nu})$ der spezifische (dekadische) Absorptionskoeffizient des Gases aus Gleichung (2), z. B. in $(\text{mg}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ oder umgerechnet in $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;
- c die Gaskonzentration, z. B. in mg/m^3 , oder umgerechnet in das Mischungsverhältnis, in ppm oder ppb;
- l die Länge der Messstrecke, in m.

ANMERKUNG 1 Das Lambert-Beersche Gesetz wird üblicherweise entsprechend Gleichung (2) angewendet.

ANMERKUNG 2 Das Lambert-Beersche Gesetz gilt für monochromatische Strahlung. Es ist eine ausgezeichnete Näherung für den gemessenen Transmissionsgrad bei hoher spektraler Auflösung. Bei niedrigen spektralen Auflösungen tritt eine scheinbare Abweichung von dem Gesetz auf (siehe 8.1.2), die jedoch durch das instrumentelle Linienprofil verursacht wird, das bei einem Fourier-Transform-Spektrometer aber gut charakterisiert ist. Damit kann die scheinbare Abweichung modelliert und deren Einfluss auf die Quantifizierung korrigiert werden (siehe 8.1.3).

Der Transmissionsgrad ist ein direktes Maß für die durch das Gas hervorgerufene Abschwächung von I_0 .

6 Messplanung

6.1 Definition der Messaufgabe

Zur Auswahl und Bewertung der Messparameter sind die durchzuführenden Messungen eindeutig zu definieren. Dies umfasst die Messkomponenten, die Messanordnung (Aufbau im Feld), mögliche Störkomponenten, die mögliche räumliche Verteilung der Messkomponenten, geforderten Zeitplan. Diese Randbedingungen sind eindeutig zu definieren.

6.2 Auswahl der Messparameter des FTIR-Spektrometers

6.2.1 Allgemeines

Vor Beginn der Messung sind die relevanten Messparameter im Hinblick auf die Messziele zu definieren.

6.2.2 Scan-Geschwindigkeit

Sofern frei wählbar, ist die Scan-Geschwindigkeit innerhalb der vom Detektor selbst vorgegebenen Grenzen so hoch wie möglich zu wählen. Die maximale Geschwindigkeit, mit der der Detektor Datenpunkte aufnehmen und digitalisieren kann, darf dabei nicht überschritten werden.

6.2.3 Aufnahmezeit für ein Spektrum

Die Aufnahmezeit der Spektren ist so zu wählen, dass quantitative Messungen mit dem geforderten Signal-Rausch-Verhältnis bei Aufsummierung der Interferogramme möglich sind. Die Aufnahmezeit der Spektren ist im Rahmen der Messvorbereitungen im Feld zu bestimmen (siehe Abschnitt 7).

ANMERKUNG 1 Die Messanforderungen bestimmen die für das Messziel erforderliche Messunsicherheit. Hiervon kann das maximal zulässige Signal-Rausch-Verhältnis der Messdaten abgeleitet werden.

ANMERKUNG 2 Die Aufnahmezeit für die Interferogramme sollte kürzer als die erwarteten Zeitspannen für größere Konzentrationsänderungen sein. Schnelle, signifikante Konzentrationsänderungen während der Aufnahme eines einzelnen Interferogramms haben Profilverzerrungen der Interferogramme mit verringerter Auflösung zur Folge. Auch Peakhöhenänderungen erfolgen dabei. Eine höhere Scan-Geschwindigkeit mit Aufsummierung der Interferogramme ist bei gleicher Aufnahmezeit für die Spektren der langsameren Aufnahme eines einzelnen Interferogramms vorzuziehen. Damit wird das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis erzielt, eine Peakprofilverzerrung aber vermieden.

6.2.4 Weglänge

Die Weglänge ist so zu wählen, dass das Signal-Rausch-Verhältnis des Produkts „Konzentration $\times$ Weglänge“ unter Berücksichtigung der Einschränkungen durch den Messort und die Messanforderungen optimiert wird.

ANMERKUNG 1 Bei großen „Konzentration $\times$ Weglänge“-Produkten kann Nichtlinearität (scheinbare Nichtlinearität im Absorbanzspektrum bei niedriger spektraler Auflösung) oder sogar Sättigung erfolgen. Diese scheinbare Nichtlinearität ist nicht vorhanden, wenn der Modellierungsansatz nach 8.1.2 angewendet wird.

ANMERKUNG 2 Falls die räumliche Auflösung der zu messenden Gase nicht lokalisiert ist, ergeben längere Weglängen ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, so weit Streueffekte und die Wirksamkeit der optischen Anordnung genügend Strahlung auf den Detektor zulassen. Wenn die räumliche Verteilung der interessierenden Komponenten lokalisiert ist und Störkomponenten (z. B. H₂O oder CO₂) homogen verteilt sind, kann die Wahl einer kürzeren Weglänge ein besseres Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ für die interessierenden Komponenten im Vergleich zu diesem Produkt für die Störkomponenten ergeben.

6.2.5 Spektralbereich

Der für die Messung gewählte Spektralbereich muss die zu messenden spektralen Merkmale der interessierenden Komponenten enthalten.

ANMERKUNG 1 Der maximale Spektralbereich der Messdaten ist an das Datenpunktintervall des Interferogramms gekoppelt. Um den Aliasing-Effekt zu vermeiden, ist die obere Grenze des Intervalls Δs gegeben durch das Abtasttheorem: $\Delta s < 1/(2 \cdot \sigma_{\max})$, wobei $\sigma_{\max}$ die größte Wellenzahl ist, die ein Detektorsignal hervorruft. Bei Messungen im Feld ist der ausgewählte Spektralbereich ein Kompromiss zwischen Speicherkapazität, Datenerfassungszeiten und dem dynamischen Bereich der Spektrallinien.

ANMERKUNG 2 Mit Spektralfiltern lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis durch Eingrenzung des Spektralbereichs auf den interessierenden Bereich verbessern.

6.2.6 Apodisation

Falls das Spektrometer die Auswahl von Apodisationsfunktionen zulässt, ist dieselbe Apodisationsfunktion über das gesamte Messverfahren beizubehalten, d. h. bei Aufnahme der Proben-, Referenz- oder Hintergrundinterferogramme.

ANMERKUNG 1 Die Wahl der Apodisationsfunktion beeinflusst das Signal-Rausch-Verhältnis, die spektrale Auflösung und die Linearität des Signals hinsichtlich der Konzentration.

ANMERKUNG 2 Es gibt verschiedene Gewichtungsfunktionen. Die gebräuchlichsten sind die Boxcar-, Dreiecks-, Happ-Genzel-, Beer-Norton- und Blackman-Harris-Funktion.

6.2.7 Spektrale Auflösung

Die spektrale Auflösung ist durch die Breite des instrumentellen Linienprofils festgelegt. Für perfekt kollimierte Strahlung ist, falls keine Apodisationsfunktion angewendet wird, die Halbwertsbreite des instrumentellen Linienprofils etwa $1,2/(2 \cdot s_{\max})$, wobei $s_{\max}$ die maximale optische Wegdifferenz zwischen den beiden Interferometerwegen ist. Das instrumentelle Linienprofil wird jedoch durch den der Strahlungsquelle gegenüberliegenden endlichen Raumwinkel und andere Einflüsse wie Dezentrierung und nichtlineare Bewegung des Spiegels verbreitert. Darüber hinaus führt die Anwendung einer Apodisationsfunktion zu einer zusätzlichen Verbreiterung. Um diese Einflüsse zu berücksichtigen, wird die spektrale Auflösung definiert als das Reziproke der maximalen optischen Wegdifferenz (in Zentimeter) zwischen den beiden Interferometerwegen, sofern nicht ausdrücklich eine andere Festlegung getroffen wurde. Die spektrale Auflösung ist so zu wählen, dass die interessierenden Komponenten quantitativ bestimmt werden können.

ANMERKUNG Die spektrale Auflösung sollte so gewählt werden, dass die Verbreiterung der relevanten Peaks im Spektrum nicht so groß ist, dass sie nicht mehr von den Peaks der Störkomponenten getrennt werden können. Eine geringere Auflösung ermöglicht ein vorteilhaftes Signal-Rausch-Verhältnis [5], weshalb ein Optimum anzustreben ist. Es wird empfohlen, die niedrigste spektrale Auflösung festzustellen und zu verwenden, die den Messanforderungen entspricht (Kompromiss zwischen Scan-Geschwindigkeit und spektraler Auflösung). Bei der Wahl der spektralen Auflösung sind die natürlichen Linienbreiten der zu messenden spektralen Merkmale zu berücksichtigen [6].

6.2.8 Konzentrationsbereich

Das Verfahren darf nur innerhalb des Bereichs des Produkts „Konzentration $\times$ Weglänge“, über den das System kalibriert wurde, angewendet werden (siehe 6.2.4, ANMERKUNG 1).

6.2.9 Intensität der Quelle

Die Intensität der Quelle sollte so hoch sein, dass das Signal-Rausch-Verhältnis signifikante Messergebnisse oberhalb der Nachweisgrenze zulässt. Die Intensität der Quelle muss über die Messzeitspanne so stabil sein, dass Messungen gemäß den Messanforderungen möglich sind.

6.2.10 Wellenlängenbereich der optischen Komponenten

Detektor und Strahlteiler sind, sofern möglich, so auszuwählen, dass quantitative Messungen der interessierenden Komponenten durchgeführt werden können.

ANMERKUNG Da die Strahlungsintensität ansteigt, arbeiten Detektoren zunächst in einem linearen, dann in einem nichtlinearen, und schließlich im gesättigten Bereich. Der Betrieb im gesättigten Bereich ist zu vermeiden. Der Betrieb im nichtlinearen Bereich ist bei geeigneter Korrektur möglich. Die Auswahl des Detektortyps bestimmt den Wellenlängenbereich. Der Detektor sollte ausreichend empfindlich sein, um quantitative Messungen bei den Wellenlängen der interessierenden spektralen Merkmale durchzuführen.

7 Durchführung der Messungen

7.1 Messaufbau

Neben der Wahl der geeigneten Messstrecke und der geeigneten Position des Messaufbaus müssen folgende Anforderungen erfüllt sein.

- die Länge der Messstrecke ist entsprechend der Messaufgabe, dem Leistungsvermögen des Systems und den meteorologischen Bedingungen zu bestimmen.
- Ausreichende Aufheizzeiten des FTIR-Spektrometers und der IR-Strahlungsquelle sind zu berücksichtigen. Schwankungen der Leistung der Strahlungsquelle sind zu minimieren. Falls das Detektorelement bei niedriger Betriebstemperatur arbeitet (z. B. ein MCT-Photo-Detektor) ist eine ausreichende Zeitspanne zur Detektorabkühlung zu beachten.
- Die Länge der atmosphärischen Messstrecke ist so genau wie möglich zu bestimmen, da sie die Messunsicherheit beeinflusst.
- Hindernisse, die den IR-Strahl über einen signifikanten Teil der Messdauer blockieren (mehr als etwa 10 %), sind zu vermeiden. Hindernisse, die lediglich die Signalintensität beeinflussen, sind bei der Durchführung von vorbereitenden Messungen zu berücksichtigen.
- Signifikante Störungen durch die IR-Strahlung anderer Quellen (z. B. heiße Gase, Schwarzkörperstrahlung der Umgebung, Sonnenstrahlung) sind auszuschließen, entweder durch Blenden oder die Geometrie der Messstrecke.

7.2 Vorbereitende Messungen

Nach Aufbau des Systems und vor Beginn der Routinemessungen sind vorbereitende Messungen bezüglich der nachfolgend genannten Anforderungen durchzuführen. Diese Messungen stellen sicher, dass das System korrekt arbeitet und erlauben die optimale Auswahl und Verifizierung der Systemparameter:

- die optischen Komponenten in mono- und bistatischen Systemen sind optimal auszurichten, um die Intensität des reflektierten Signals zu maximieren. Während der Messdauer ist darauf zu achten, dass Einflüsse auf die Stabilität der Ausrichtung der Sender- und Empfängeroptik minimiert werden;
- die Messdauer des FTIR-Spektrometers ist zu optimieren, um für quantitative Spektralanalysen ausreichende Signal-Rausch-Verhältnisse zu erzielen;
- Sättigung des Detektors ist zu vermeiden.

ANMERKUNG 1 Sättigung kann zu einem Problem werden, wenn mit kurzen Messstrecken gearbeitet wird.

ANMERKUNG 2 Von Null abweichende Intensitäten unterhalb der Cut-off-Wellenlänge des Detektors weisen auf Nichtlinearität hin. Detektorsättigung oder Überlauf des AD-Wandlers führt zu verzerrten Einstrahlspektren verglichen mit Routinemessungen. Abhilfemaßnahmen können z. B. sein

- eine kleinere Apertur,
- Verwendung eines Gitters,
- Anwendung eines Korrekturverfahrens für die Nichtlinearität des Detektors [7],
- Verringern der Intensität der Quelle.

7.3 Messungen im Rahmen einer Messaufgabe

Während der Messdauer sollten alle Messdaten und, sofern möglich, Interferogramme zur eventuellen nachträglichen Neuauswertung und aus Gründen der Qualitätssicherung aufgezeichnet und gespeichert werden.

- Vollständige Angaben der Geräteparameter nach 7.2 sollten aufgezeichnet werden.
- Parallel zu den spektroskopischen Messungen sollten meteorologische Parameter wie Druck, Temperatur, Feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung nahe der Messstelle und in ähnlicher Höhe wie die Messstrecke aufgezeichnet werden, da sie wichtig für die Interpretation der Messdaten sein könnten. Die zeitliche Auflösung der Windmessung sollte in der gleichen Größenordnung sein wie die Messdauer des FTIR-Spektrometers.
- Zur Berechnung der Absorbanzspektren, die die Grundlage der quantitativen IR-spektroskopischen Spurengasanalyse sind, sind folgende Spektren aufzuzeichnen:
 - ein für den Messort typisches Hintergrund-Referenzspektrum (siehe 9.3). Falls sich die Feuchte signifikant ändert, ist ein neues Hintergrund-Referenzspektrum für diejenigen Komponenten aufzunehmen, bei denen eine spektroskopische Überlappung mit dem Wasserdampfspektrum auftritt;
 - dreimal am Tag ein Spektrum der Schwarzkörperstrahlung der Umgebung, falls die Auswertung der Spektraldaten im Bereich zwischen dem Cut-off des Detektors und etwa $1\,500\text{ cm}^{-1}$ erfolgt (FTIR-Spektrometer mit nicht modulierter IR-Strahlung wie bei bistatischen FTIR-Systemen; siehe 10.3.6);
 - ein Spektrum der internen Streustrahlung einmal nach dem Einschalten des Geräts und einmal wöchentlich während des kontinuierlichen Betriebs (FTIR-Spektrometer mit modulierter IR-Strahlung wie bei monostatischen FTIR-Systemen; siehe 10.3.6).
- Außerdem sollten folgende Spektren verfügbar sein:
 - Referenzspektren der zu messenden Komponenten, einschließlich der Komponenten mit Querempfindlichkeiten (siehe 10.3.2);
- Der Anwender hat sicherzustellen, dass alle zu messenden Komponenten keine Querempfindlichkeiten von Störkomponenten aufweisen bzw., dass die Störkomponenten bekannt sind und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Bei Messungen mit nichtmoduliertem Signal ist zumindest zu Beginn und am Ende einer Messreihe ein Hintergrundstrahlungsspektrum aufzunehmen. Bei relativ langen Messreihen kann sich dieses Spektrum erheblich ändern und die Messunsicherheit beeinflussen. Die Häufigkeit der Messungen des Hintergrundspektrums ist so zu wählen, dass die geforderte Messunsicherheit eingehalten wird. Die gemessenen Spektren sind dann anhand der Spektren der natürlichen Hintergrundstrahlung zu korrigieren. Dies gilt besonders bei sich schnell ändernden meteorologischen Bedingungen.

7.4 Messprotokoll

Folgende Angaben zu den Messungen sind zu dokumentieren:

- Scan-Geschwindigkeit;
- Aufnahmezeit der Spektren und Anzahl der aufaddierten Interferogramme;
- Messstrecke;
- Spektralbereich;
- Apodisation und Zero-filling-Faktor;

- spektrale Auflösung;
- Konzentrationsbereich;
- Intensität der Quelle;
- Bereich des IR-Detektors;
- Definition der Messaufgabe;
- Name des Bedieners;
- Messort;
- Art und Unsicherheit der Bestimmung der Messstreckenlänge;
- ankommende Intensität (Maximum des Interferogramms oder Ausgabe des A/D-Wandlers des Detektors in beliebigen Einheiten/Counts);
- Messdauer;
- Charakterisierung zusätzlicher Strahlungsquellen im Hintergrund (z. B. heiße Röhren in Raffinerien, Maschinen, Motoren, heiße Flächen);
- erkannte Blockaden der Messstrecke;
- Kalibrier- und Auswerteverfahren;
- Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollmaßnahmen;
- Spektren und/oder Interferogramme;
- Verstärkungsfaktoren;
- optische Filter;
- elektronische Filter;
- Angaben zur Phasenkorrektur;
- ZPD-Position;
- Parameter des Verfahrens zur Korrektur der Nichtlinearität des Detektors;
- meteorologische Parameter (Druck, Temperatur, Feuchte und, sofern erforderlich, Windgeschwindigkeit und -richtung, Turbulenz).

Wahlweise:

- Lage von möglichen Emittenten und störende Emissionsquellen;
- Wetterangaben: Wolken, Niederschlag, Nebel, Sonnenschein.

8 Kalibrierung und Qualitätssicherung

8.1 Grundkalibrierung

8.1.1 Allgemeines

Die Grundkalibrierung des Produkts „Konzentration $\times$ Weglänge“ liefert den Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Referenzmaterials und dem Messsignal.

Die Kalibrierung gilt nur für den Bereich des Produkts „Konzentration $\times$ Weglänge“, der durch die Kalibrierpunkte abgedeckt wird.

8.1.2 Experimentelles Verfahren

Bei diesem Verfahren wird die Kalibrierfunktion experimentell ermittelt, d. h. die bekannten Konzentrationswerte der zu bestimmenden Gaskomponenten werden einem Wert des Messsignals als Erwartungs- bzw. Prognosewert zugeordnet [8], [9], [10].

Eine IR-Gaszelle geeigneter Länge wird in den Strahlengang des FTIR-Systems gebracht und mit einem Prüfgas für jede Komponente oder einem entsprechenden Prüfgasgemisch in mindestens fünf gleichmäßig über den Messbereich verteilten Konzentrationen beaufschlagt.

ANMERKUNG 1 Man kann z. B. eine Gaszelle mit einer Länge von 10 % der Messstrecke und ein Prüfgas der Konzentration von z. B. dem 10-Fachen des erwarteten Werts zur Bestimmung des „Konzentration $\times$ Weglänge“-Produkts verwenden. Falls der Effekt der Selbstverbreiterung dominiert, sollte eine längere Gaszelle verwendet werden. In vielen Fällen werden aber nur sehr geringe Konzentrationen gemessen, sodass die Selbstverbreiterung nicht der dominierende Effekt für die Verbreiterung der Spektrallinien ist.

Die Zelle sollte mit Puffergas auf den Druck von 1 bar gefüllt sein, um sicherzustellen, dass das Linienprofil repräsentativ ist. Die verschiedenen Konzentrationsstufen werden nach EN ISO 9169 durchlaufen. Die Prüfgase werden dabei statisch oder dynamisch entsprechend EN ISO 6162, EN ISO 6144 oder ISO 6145 aufgegeben. Die Prüfgase müssen auf nationale Standards rückführbar sein.

Die Konzentrationen c der Prüfgase sind so zu wählen, dass das Produkt $c \times l$ (l ist die effektive optische Länge der IR-Gaszelle) im Arbeitsbereich des FTIR-Systems liegt, der für die jeweilige Messung im Rahmen der Aufgabenstellung gewählt wird. Es ist sicherzustellen, dass keine Druckverbreiterung der Absorptionslinien durch einen hohen Partialdruck der Verbindung erfolgt.

Bei jedem Konzentrationsniveau werden mit dem FTIR-System die entsprechenden Interferogramme aufgenommen und die daraus resultierenden Kalibrierspektren bestimmt.

Die Auswertung dieser Spektren liefert den Konzentrationsniveaus entsprechende Messwerte, die zur Ermittlung der Kalibrierfunktion mit ihren Vertrauensbereichen nach EN ISO 9169 genutzt werden.

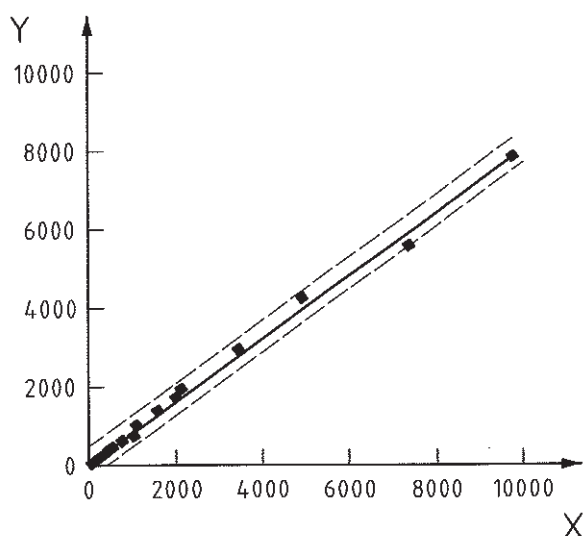
Da die Kalibrierfunktion den Zusammenhang zwischen den bekannten Prüfgaskonzentrationen und den unter Einbeziehung des Auswerteverfahrens ermittelten Messwerten wiedergibt, hängt die Kalibrierfunktion auch von dem verwendeten Auswerteverfahren ab. Dies wird aus dem in Bild 3 [8] dargestellten Vergleich deutlich. In diesen Abbildungen sind die Kalibrierfunktionen desselben Gerätes bei identischen Konzentrationen, aber unter Verwendung unterschiedlicher Auswerteverfahren dargestellt.

Die Bestimmung der Kalibrierspektren bei der Grundkalibrierung ist mit dem gleichen Spektrometertyp und demselben Auswerteverfahren vorzunehmen, die auch später bei den Messungen im Feld eingesetzt werden. Die Grundkalibrierung ist typischerweise bei 20 °C vorzunehmen. Eine Unsicherheitskomponente wird eingeführt, wenn die Messungen nicht bei der gleichen Temperatur wie bei der Kalibrierung durchgeführt werden.

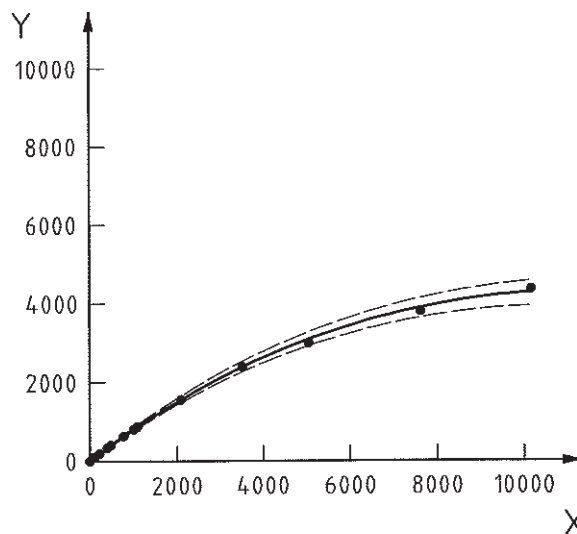
ANMERKUNG 2 Messungen innerhalb des Temperaturbereichs ± 20 K um die Kalibriertemperatur werden als zulässig angesehen.

Wenn rückführbare Messungen gefordert sind, sollte eine Fünfpunkt-Kalibrierung für jedes Gerät und jede Komponente durchgeführt werden.

ANMERKUNG 3 Dies ist üblicherweise bei Messungen im geregelten Bereich der Fall.



3a)



3b)

Legende

X Prüfgasmischungsverhältnis $\times$ Messstrecke, in ppm·m
Y Messwerte, in ppm·m

Bild 3a) — Lineare Kalibrierfunktion aus den Ergebnissen univariater Auswertung von Absorptionsbanden mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten

Bild 3b) — Kalibrierfunktion aus multivariater Auswertung (unkorrigiert, ohne Linearisierung erhaltene Auswerteergebnisse)

Die Kalibrierfunktion wird bei allen folgenden Messungen zur Korrektur der nach Abschnitt 9 errechneten Werte herangezogen, da sich sonst systematische Fehler, insbesondere durch scheinbare Nichtlinearitäten (nichtlineare Beziehung zwischen Absorbanz und Konzentration) bei hohen Konzentrationen ergeben, die durch eine spektrale Auflösung, die signifikant niedriger ist (Breite der instrumentellen Linienprofilfunktion signifikant größer) als die Breite der Absorptionslinien der Spezies verursacht werden (siehe Bild 3b)).

ANMERKUNG 4 Diese scheinbaren Nichtlinearitäten sind nicht gegeben, wenn der Modellierungsansatz nach 8.1.3 angewendet wird.

Die bei der Grundkalibrierung erhaltenen Kalibrierspektren werden gespeichert. Bei einer Änderung des Auswerteverfahrens muss dann nicht die gesamte Kalibrierung wiederholt werden, sondern es muss nur das geänderte Auswerteverfahren auf die schon einmal experimentell erhaltenen Kalibrierspektren angewandt werden.

Verfahrenskenngrößen wie Wiederholpräzision, Nachweisgrenze, Temperaturabhängigkeit beim Nullniveau, Temperaturabhängigkeit beim Referenzniveau, Drift beim Nullniveau, Drift beim Referenzniveau, Netzspannung und Querempfindlichkeit kann in diesen Kalibrirexperimenten nach EN ISO 9169 ermittelt werden. Beispiele für Verfahrenskenngrößen sind in Anhang F angegeben.

8.1.3 Analytisches Kalibrierverfahren

Das analytische Kalibrierverfahren basiert auf der Annäherung eines gemessenen Spektrums durch ein anhand eines Modells berechneten Spektrums. Das Modell besteht aus zwei Untermodellen: einem Strahlungstransportmodell und einer instrumentellen Linienprofilfunktion. Die Strahlungstransportberechnung erfolgt unter Bezug auf Referenzspektren des spezifischen Absorptionskoeffizienten. Die Berechnung der Referenzspektren basiert auf Spektraldaten (zusammengestellt in Datenbasen wie HITRAN [11] oder GEISA [12]) oder hochaufgelösten Messspektren. Das Strahlungstransportmodell enthält die Säulendichte (Konzentration $\times$ Weglänge) der interessierenden Verbindung(en) als einen Parameter. Spektren mit der spektralen Auflösung der Messung werden anhand des Ergebnisses der Strahlungstransportrechnung und der instrumentellen Linienprofilfunktion berechnet. Verschiedene Verfahren zur Bestimmung der besten Anpassungsparameter stehen zur Verfügung. Verschiedene Ansätze für das analytische Kalibrierverfahren wurden entwickelt [13], [14], [15]. In Anhang I ist ein Beispiel angegeben.

8.2 Qualitätssicherung

8.2.1 Prüfung der Grundkalibrierung

Die bei der Grundkalibrierung ermittelten Kalibrierspektren bleiben für ein bestimmtes FTIR-System zeitlich konstant und müssen nicht regelmäßig kontrolliert werden, wenn sie korrekt ermittelt wurden.

Wenn rückführbare Messungen gefordert werden, ist mit einer Gaszellenmessung bei einem einzigen Messpunkt zu belegen, dass die Grundkalibrierung noch gültig ist.

ANMERKUNG Dies ist üblicherweise bei Messungen im geregelten Bereich der Fall.

8.2.2 Prüfung des korrekten Betriebs des FTIR-Systems

8.2.2.1 Bestimmung des atmosphärischen N_2O und CH_4

Zur Überprüfung der korrekten Funktion des FTIR-Systems ist an jedem Messtag die N_2O - sowie die CH_4 -Konzentration in der Atmosphärenluft zu bestimmen. Das N_2O -Mischungsverhältnis liegt bei 300 ppb, das CH_4 -Mischungsverhältnis nur selten unter 1,7 ppm (siehe Bild 4 [16] und [17]). Bei größeren Abweichungen des N_2O -Mischungsverhältnisses oder Unterschreiten des Methan-Mischungsverhältnisses unter 1,7 ppm ist das FTIR-System zu überprüfen.

ANMERKUNG Der außergewöhnlich starke Abfall der Methan-Konzentration an den Tagen 26 und 27 (Bild 4) wurde durch den schnellen Antransport von polarer Luft durch ein Gewitter verursacht.

8.2.2.2 Bestimmung der Luftfeuchte

Eine empfohlene Qualitätssicherungsmaßnahme ist die Bestimmung des Wasserdampfgehalts der Atmosphäre aus den Messspektren und deren Vergleich mit unabhängigen Luftfeuchtemessungen [18] (siehe Bild 5). Dabei ist zu beachten, dass der Wasserdampfgehalt, der durch Auswertung der Spektren ermittelt wird, die absolute Wasserdampfkonzentration darstellt, wohingegen übliche Messgeräte die relative Luftfeuchte bestimmen. Eine geeignete Umrechnung ist mit Hilfe des Luftdrucks und der Temperatur vorzunehmen.

An jedem Messtag ist die Lage von charakteristischen Wasserlinien in den Messspektren zu überprüfen, z. B. bei den Wellenzahlen $1\,009\text{ cm}^{-1}$, $1\,014\text{ cm}^{-1}$ und $1\,017\text{ cm}^{-1}$ [4], [19] oder $1\,101,5\text{ cm}^{-1}$ und $2\,023\text{ cm}^{-1}$. Bei Abweichungen gegenüber den Referenzspektren sind die Messspektren bis zu ihrer korrekten Wellenzahl auf der Wellenzahlachse zu verschieben.

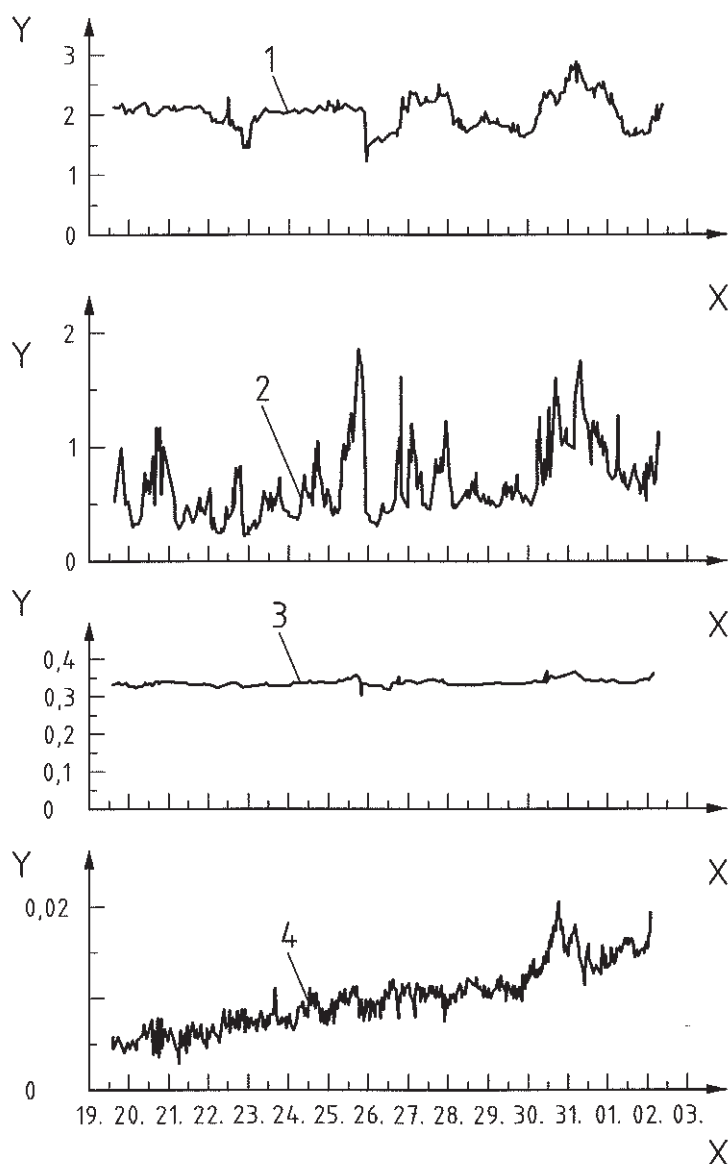
ANMERKUNG Im Prinzip dienen diese Wasserdampflinien als Transferstandards.

8.2.2.3 Bestimmung des Grundlinienrauschens

Ebenfalls zur Qualitätssicherung wird das Rauschen der Grundlinie in drei Bereichen des Spektrums herangezogen. Voraussetzung des nachfolgend beschriebenen Verfahrens ist, dass die Konzentration der Komponenten, die in den genannten Bereichen absorbieren, im Wesentlichen für die Zeit zweier aufeinander folgender Messungen konstant bleibt. Das Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt:

1. Aus zwei zeitlich unmittelbar folgenden Messspektren wird ein Absorbanzspektrum berechnet. Während dieser Zeit sollte sich die Zusammensetzung der Atmosphäre nicht wesentlich ändern.
2. Ab den Wellenzahlen von z. B. $\tilde{\nu}_1 = 960 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 2480 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 4380 \text{ cm}^{-1}$ wird jeweils die Standardabweichung der folgenden 98 Datenpunkte um den arithmetischen Mittelwert bestimmt. Diese Standardabweichung wird als Maß für das Rauschen der Grundlinie verwendet. Die 98 Datenpunkte entsprechen einem Bereich von etwa 47 cm^{-1} für ein Gerät mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} und einem Bereich von 9 cm^{-1} für ein Gerät mit der Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$.
3. Aus den Bereichen bei $\tilde{\nu}_1$ zu den Bereichen bei $\tilde{\nu}_2$ und aus den Bereichen von $\tilde{\nu}_2$ zu den Bereichen bei $\tilde{\nu}_3$ werden die Verhältnisse der Standardabweichungen gebildet.

Diese Verhältnisse sind spektrometertypisch und sollten sich über die Betriebszeit nicht stärker verändern [20]. Ist dies doch der Fall, sind häufige Ursachen meteorologische Einflüsse (z. B. Nebel), Verschmutzung an der Optik, Blockaden der Messstrecke oder eine Dejustierung. In diesen Fällen ist zu prüfen, ob die Messergebnisse nachteilig beeinflusst wurden und dies durch geeignete Maßnahmen (z. B. angepasstes Hintergrund-Referenzspektrum) kompensiert werden kann. Das Rauschen der Grundlinie bei $\tilde{\nu}_2$ sowie die beiden Verhältnisse, sind in geeigneten zeitlichen Abständen zu bilden und zu dokumentieren.



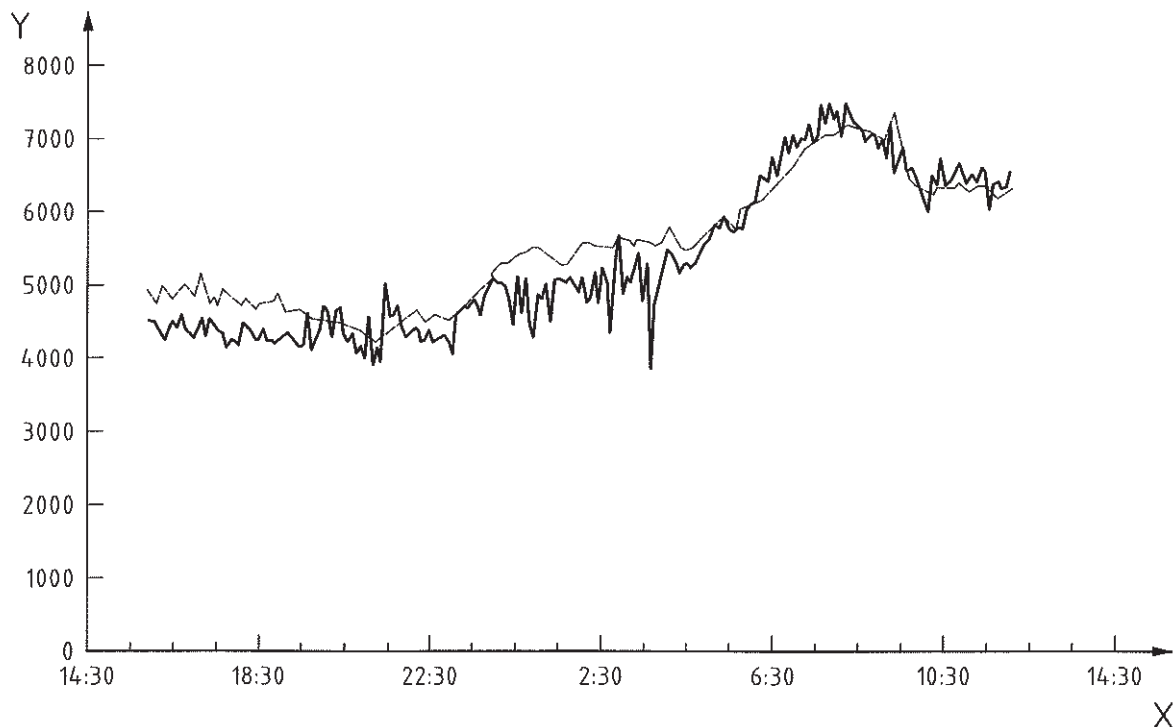
Legende

- 1 Methan
- 2 Kohlenmonoxid
- 3 Distickstoffmonoxid
- 4 Ammoniak

X Datum

Y mittleres Mischungsverhältnis, in ppm

Bild 4 — Messung atmosphärischer Spurengase mit einem FTIR-Spektrometer über einen längeren Zeitraum



Legende

X Zeit

Y Wasserdampfmischungsverhältnis, in ppm

Bild 5 — Vergleich zwischen dem FTIR-Spektrometer (durchgezogene Linie) und einem Standardfeuchtemesser (Haarhygrometer; gestrichelte Linie)

8.3 Kontrollmessungen

Für den kontinuierlichen, stationären Betrieb des Systems sind Kontrollmessungen mit einer festen Konzentration, die repräsentativ für die Konzentration des Schadstoffs ist, unter Verwendung einer Gasküvette durchzuführen. Die Gaszelle sollte innerhalb oder außerhalb des Messsystems im Messstrahl installiert sein. Bei einer festen Installation sollte eine wöchentliche Kontrollmessung durchgeführt werden. Die Zeitdauer für diese Messung richtet sich nach der Erfahrung mit dem Verhalten des Systems. Diese Messung sollte nach Wartungsarbeiten, Änderungen des Systems oder einer Positionsänderung durchgeführt werden. Falls signifikante Änderungen gegenüber der Erstkalibrierung (siehe 8.1) festgestellt werden, ist im Hinblick auf die zulässige Unsicherheit eine vollständige Neukalibrierung des Systems durchzuführen. Ob eine Änderung als signifikant angesehen werden kann, hängt ab von der spezifischen Messaufgabe. Die Änderungen sollten z. B. nicht größer sein als die in den relevanten EU-Richtlinien angegebenen maximalen Unsicherheiten.

9 Datenverarbeitung

9.1 Allgemeines

Die Kenntnis des spezifischen Absorptionskoeffizienten $a(\tilde{\nu})$ der zu messenden Komponente ist Voraussetzung für deren quantitative Analyse. Seine Bestimmung erfolgt aus Referenz- oder Kalibrierspektren, die aus Messungen an einer Probe mit rückführbarer Konzentration gewonnen wurden (siehe Abschnitt 8).