

Luftqualität

Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von
Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz
Deutsche Fassung prEN 14211:2003

DIN**EN 14211**

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

ICS 13.040.20

Entwurf

Einsprüche bis 2003-06-30

Ambient air quality — Measurement method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence;
German version prEN 14211:2003

Ersatz für
E DIN EN 14211:2001-09

Qualité de l'air ambiant — Méthode de mesure pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence;
Version allemande prEN 14211:2003

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf.

Nationales Vorwort

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

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

ISO 6143 siehe DIN ISO 6143
ISO 13964 siehe DIN ISO 13964
ISO 14956 siehe DIN ISO 14956

Fortsetzung Seite 2
und 91 Seiten prEN

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

Nationaler Anhang NA
(informativ)**Literaturhinweise**

DIN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen (ISO 6143:2001).*

DIN ISO 13964, *Luftbeschaffenheit — Bestimmung von Ozon in der Außenluft — UV-photometrisches Verfahren (ISO 13964:1998).*

DIN EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit - Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002); Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002.*

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

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

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

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

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

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

Qualité de l'air ambiant — Méthode de mesure pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminiscence

Ambient air quality — Measurement method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: zweite CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Symbole und Abkürzungen	9
5 Grundlagen	13
5.1 Allgemeines.....	13
5.2 Messprinzip.....	13
5.3 Eignungsprüfung.....	14
5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle.....	14
6 Probenahmeeinrichtung	14
6.1 Allgemeines.....	14
6.2 Probenahmeort.....	14
6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung.....	15
6.4 Partikelfilter.....	15
6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses.....	16
6.6 Pumpe für den Probengasverteiler.....	16
7 Messgerät	16
7.1 Allgemeines.....	16
7.2 Konverter.....	17
7.3 Ozongenerator.....	17
7.4 Reaktionskammer.....	17
7.5 Optisches Filter.....	17
7.6 Detektor.....	17
7.7 Vorrichtung zur Entfernung von Ozon.....	17
7.8 Probengaspumpe des Messgerätes.....	18
7.9 Verweilzeit im Messgerät.....	18
8 Eignungsbekanntgabe von Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Messgeräten	18
8.1 Allgemeines.....	18
8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien.....	18
8.3 Änderungen am Messgerät.....	20
8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen beim Labortest.....	20
8.4.1 Allgemeines.....	20
8.4.2 Testbedingungen.....	21
8.4.3 Einstellzeit.....	22
8.4.4 Kurzzeitdrift.....	24
8.4.5 Wiederholpräzision.....	25
8.4.6 Linearität ("Lack of fit").....	25
8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks.....	26
8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur.....	26
8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur.....	27
8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung.....	28
8.4.11 Störungen.....	28
8.4.12 Mittelungsprüfung.....	29
8.4.13 Differenz Proben-/Kalibriereingang.....	30
8.4.14 Konverterwirkungsgrad.....	31
8.5 Bestimmung der Leistungskenngrößen beim Feldtest.....	31
8.5.1 Allgemeines.....	31
8.5.2 Auswahl der Messstation.....	32
8.5.3 Betriebsanforderungen.....	32

8.5.4	Langzeitdrift	33
8.5.5	Vergleichpräzision unter Feldbedingungen	34
8.5.6	Wartungsintervall	35
8.5.7	Verfügbarkeit des Messgeräts	35
8.6	Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit	36
9	Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle	36
9.1	Allgemeines	36
9.2	Eignungsbewertung	37
9.2.1	Allgemeines	37
9.2.2	Messgerät für eine Messstation oder Messaufgabe	37
9.3	Erstinstallation	38
9.4	Prüfgase	38
9.5	Datenhandhabung und Datenbericht	39
9.6	Laufende Qualitätskontrolle	39
9.6.1	Allgemeines	39
9.6.2	Häufigkeit der Prüfungen und Kalibrierungen	39
9.7	Null- und Spanprüfungen	40
9.8	Wechsel der Partikelfilter	41
9.9	Wechsel von Verbrauchsmaterialien	41
9.10	Regelmäßige Wartung von Komponenten des Messgeräts	41
9.11	Linearität	42
9.12	Kalibrierung des Messgeräts	42
9.13	Messung der Konzentrationen der lokalen Standards	42
9.14	Prüfung des Probengasverteilers	43
9.14.1	Verfahren zur Messung des durch die Pumpe des Verteilers verursachten Druckabfalls	43
9.14.2	Verfahren zur Prüfung des Wirkungsgrades (Sammelleistung) des Probenahmesystems	44
10	Angabe der Ergebnisse	45
11	Prüfberichte und Dokumentation	45
11.1	Eignungsprüfung	45
11.2	Feldbetrieb	45
11.2.1	Eignungsbewertung	45
11.2.2	Dokumentation	46
11.2.3	Berichte über Luftqualitätsdaten	46
Anhang A (normativ)	Berechnung der Verweilzeiten für eine maximal zulässige NO ₂ -Zunahme in der Probenahmeleitung [ISO 13964]	47
Anhang B (normativ)	Linearitätsprüfung	48
Anhang C (informativ)	Probenahmeeinrichtung	50
Anhang D (informativ)	Lokale Probenahme [2]	52
Anhang E (informativ)	Typen von Chemilumineszenz-Messgeräten	53
Anhang F (normativ)	Vorrichtung zur Prüfung des Probengasverteilers	56
Anhang G (normativ)	Eignungsbekanntgabe	57
Anhang H (normativ)	Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Grenzwert	74
Anhang I (normativ)	Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim Jahresgrenzwert	81
Literaturhinweise		91

Vorwort

Dieses Dokument prEN 14211 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur zweiten CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein kontinuierliches Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft nach dem Chemilumineszenz-Messprinzip fest. Diese Norm gibt die Leistungskenngrößen an und legt die relevanten Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung von Ultraviolett-Fluoreszenz-Messgeräten fest. Sie enthält außerdem Anforderungen für die Probenahme, Kalibrierung und Qualitätssicherung bei der Anwendung.

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

Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffmonoxid in Luft im Bereich von $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Konzentrationsbereich entspricht dem Zertifizierungsbereich für die Eignungsprüfung.

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

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

ANMERKUNG Wenn diese Norm für andere als in der EU-Richtlinie festgelegte Zwecke eingesetzt wird, gelten der Bereich und die Unsicherheitsanforderungen nicht.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*.

EN ISO/IEC 17025:1999, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*.

ISO 6142:2001, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method*.

ISO 6143:2001, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*.

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

ISO 6145, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — part 1 - part 10*.

ISO 6349:1979, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method*.

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

ISO 14956, *Air quality — Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a stated measurement uncertainty*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Luft

Luft der Troposphäre mit Ausnahme der Luft an Arbeitsplätzen¹⁾

3.2

Umgebungstemperatur

Temperatur am Probeneinlass außerhalb der Messstation (Probentemperatur, Außentemperatur)

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 erweiterte Messunsicherheit

Ergebnis der rechnerischen Kombination der Unsicherheiten aller in dieser Norm festgelegten Leistungskenngrößen gemäß dem in dieser Norm vorgeschriebenen Verfahren; dieses berechnete Ergebnis wird als die um den Erweiterungsfaktor 2 erweiterte Messunsicherheit angesehen und als das 95 %-Vertrauensintervall angegeben

3.7

Konverterwirkungsgrad

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

3.8

benanntes Laboratorium

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

ANMERKUNG Das benannte Laboratorium sollte für die spezifische Aufgabe nach EN ISO/IEC 17025 akkreditiert sein.

3.9

Abfallzeit

Differenz zwischen Einstellzeit (Abfall) und Totzeit (Abfall)

3.10

unabhängige Messung

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

3.11

Einzelmessung

über eine Zeitspanne, die der Einstellzeit des Messgeräts entspricht, gemittelte Messung

¹⁾ Laut Festlegung in der relevanten EU-Gesetzgebung

3.12

Störung

Signal des Messgeräts gegenüber Störkomponenten

3.13

Störkomponente

gasförmige, von NO und NO₂ verschiedene Komponente in der Luftprobe, die das Ausgangssignal des Messgeräts beeinflusst

3.14

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

3.14.1

Totzeit (Abfall)

Totzeit für eine negative sprunghafte Änderung

3.14.2

Totzeit (Anstieg)

Totzeit für eine positive sprunghafte Änderung

3.15

Grenzwert

in der EU-Gesetzgebung festgelegter Grenzwert (z.B. bezogen auf eine Stunde oder ein Jahr)

3.16

Linearität

größte Abweichung eines Mittelwerts mehrerer Messungen, die bei gleicher Konzentration durchgeführt wurden, von der Regressionsgeraden

3.17

Langzeitdrift

Differenz der Messwertanzeigen für Null- bzw. Spangas über die Zeitspanne des Wartungsintervalls

3.18

Messstation

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

3.19

Parallelmessung

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

3.20.1

Leistungskenngröße

einer der der Messeinrichtung zugeordneten Parameter, die ihre Leistungsfähigkeit definieren, z. B. Linearität

3.20.2

Leistungskriterium

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

3.21

Wartungsintervall

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

3.22

Wiederholpräzision (von Messergebnissen)

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

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt und umfassen:

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

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als ein Wert mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

3.23

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 Wartungsintervall.

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichpräzision im Feld als ein Wert mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

3.24

Verweilzeit im Messgerät

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

3.25

Verweilzeit im Probenahmesystem

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

3.26

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

3.26.1

Einstellzeit (Abfall)

Einstellzeit bei einer negativen sprunghaften Änderung. Sie ist die Summe aus Totzeit (Abfall) und Abfallzeit

3.26.2

Einstellzeit (Anstieg)

Einstellzeit bei einer positiven sprunghaften Änderung. Sie ist die Summe aus Totzeit (Anstieg) und Anstiegszeit

3.27

Anstiegszeit

Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Totzeit (Anstieg)

3.28

Probenluft

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

3.29

Probeneinlass

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

3.30

Kurzzeitdrift

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

3.31

Standardunsicherheit

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit eines Messergebnisses [ENV 13005:1999]

3.32

Umgebungslufttemperatur

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

3.33

Gesamtverweilzeit

Summe der Verweilzeit im Probenahmesystem und der Verweilzeit im Messgerät

3.34

Eignungsbekanntgabe

Entscheidung einer benannten Stelle, dass das Baumuster eines Messgeräts den in dieser Europäischen Norm festgelegten Anforderungen entspricht

3.35

Eignungsprüfung

Untersuchung eines oder mehrerer Messgeräte des selben Baumusters, die einer benannten Stelle von einem Hersteller zur Verfügung gestellt wurden; diese Untersuchung beinhaltet die zur Bekanntgabe notwendige Prüfung des Baumusters

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Zwecke dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Symbole und Abkürzungen.

A_a	Verfügbarkeit des Messgeräts;
av	mittlere Konzentration der Messgröße während des Feldtests;
b_{gp}	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks;
b_{gt}	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur;
b_{st}	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur;
b_v	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung;
C	NO-Konzentration des Messgases;
C_{P1}	mittlere Konzentration der Messungen beim Probengasdruck P_1 ;
C_{P2}	mittlere Konzentration der Messungen beim Probengasdruck P_2 ;
C_R	Konzentration des Bezugsstandards;

C_s	Konzentration des lokalen Standards;
$C_{s,1}$	Mittelwert einer unabhängigen Messung und den vier folgenden Spangas-Einzelmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Erstkalibrierung);
$C_{s,2}$	Mittelwert einer unabhängigen Messung und den vier folgenden Spangas-Einzelmessungen am Ende der Driftzeitspanne (ohne mathematische Korrektur der Daten);
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 ;
$C_{z,1}$	Mittelwert einer unabhängigen und den vier folgenden Nullgas-Einzelmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Erstkalibrierung);
$C_{z,2}$	Mittelwert einer unabhängigen und den vier folgenden Nullgas-Einzelmessungen am Ende der Driftzeitspanne (ohne mathematische Korrektur der Daten);
$C_{\text{const}}^{\text{av}}$	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne konstanter Konzentration (t_c);
$C_{\text{var}}^{\text{av}}$	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne variabler Konzentration (t_v);
$\overline{d}_f$	mittlere Differenz von Parallelmessungen;
$d_{f,i}$	i -te Differenz einer Parallelmessung;
$D_{l,s}$	Langzeitdrift bei der Span-Konzentration c_t ;
$D_{l,z}$	Langzeitdrift bei Null;
$D_{s,s}$	Kurzzeitdrift beim Spanniveau;
$D_{s,z}$	Kurzzeitdrift bei Null;
D_{sc}	Differenz Proben-/Kalibriereingang;
E_{ss}	Wirkungsgrad (Sammelleistung) des Probenahmesystems;
F_r	Responsefaktor in Konzentrationseinheiten je Spannungsausgabesignal des Messgeräts;
P_1	Probengasdruck P_1 ;
P_2	Probengasdruck P_2 ;
R_c	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;
$r_{l,ct}$	Wiederholpräzision bei der Konzentration c_i ;
$r_{l,z}$	Wiederholpräzision bei Null;
R_m	mittleres Signal des Messgeräts gegenüber dem Testgas bei Probenahme über den Probengasverteiler;
S_1	Geräteanzeige bei der ersten Spanprüfung;
S_2	Geräteanzeige bei der zweiten Spanprüfung;
s_l	Wiederholstandardabweichung;
T	Umgebungslufttemperatur;
T_1	Probengastemperatur T_1 ;
T_2	Probengastemperatur T_2 ;
T_d	relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall);
T_f	Einstellzeit (Abfall);
T_l	Umgebungslufttemperatur im Labor (°C);
$t_{n-1, 0,05}$	zweiseitiger Studentfaktor bei einem Vertrauensniveau von 0,05, mit $n-1$ Freiheitsgraden;
T_r	Einstellzeit (Anstieg);
t_i	Zeitspanne für den Feldtest, abzüglich der Zeit für Kalibrierung, Konditionierung und Wartung;
t_u	gesamte Zeitspanne mit validierten Messdaten;
t_v	Gesamtzahl von t_{N0^-} und t_{zero} -Paaren;
V_1	vom Hersteller angegebene Mindestspannung V_{min} (V);
V_2	vom Hersteller angegebene Höchstspannung V_{max} (V);
V_r	beim Aufgeben des Bezugsstandards erhaltene Spannung;
V_s	beim Aufgeben des lokalen Standards erhaltene Spannung;
V_z	beim Aufgeben von Nullgas erhaltene Spannung;
$\bar{x}$	Mittelwert der Messungen;
x_1	erster Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt nach der Kalibrierung;
x_z	Mittelwert der Messungen bei Null;
x_2	zweiter Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt vor der Kalibrierung;
x_{ct}	Mittelwert der Messungen bei der Konzentration c_i ($\mu\text{mol/mol}$);

X_{av}	Mittelungseinfluss;
x_c	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Kalibriereingangs;
$X_{CO_2,z,ct}$	Störeinfluss von CO ₂ der Konzentration 350 µmol/mol;
$X_{H_2O,z,ct}$	Störeinfluss von H ₂ O der Konzentration 16 mmol/mol;
x_i	<i>i</i> -te Messung;
$X_{int,ct}$	Störeinfluss der Störkomponente bei der Konzentration c_t (µmol/mol);
$X_{int,z}$	Störeinfluss der Störkomponente bei Null (µmol/mol);
X_l	"lack of fit" (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion);
$X_{NH_3,z,ct}$	Störeinfluss von NH ₃ der Konzentration 200 nmol/mol;
$X_{O_3,z,ct}$	Störeinfluss von O ₃ der Konzentration 200 nmol/mol;
X_{psg}	Störeinfluss des Probengasdrucks;
x_s	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Probeneingangs (µmol/mol);
X_s	Differenz zwischen den Geräteanzeigen von zwei aufeinander folgenden Span-Prüfungen;
x_T	Mittelwert der Messungen bei T_{min} oder T_{max} ;
$X_{xl,z,ct}$	Störeinfluss von m-Xylol der Konzentration 1 µmol/mol;
X_z	Differenz zwischen den Geräteanzeigen bei zwei aufeinander folgenden Null-Prüfungen;
$(x_{1,f})_i$	<i>i</i> -tes Messergebnis von Messgerät 1, mathematisch um Null- und Spandrift korrigiert;
$(x_{2,f})_i$	<i>i</i> -tes Messergebnis von Messgerät 2 zum selben Zeitpunkt wie die Messung von Messgerät 1, mathematisch um Null- und Spandrift korrigiert;
Z_1	Geräteanzeige der ersten Null-Prüfung;
Z_2	Geräteanzeige der zweiten Null-Prüfung;
ΔP_m	durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufener, gemessener Druckabfall;
ΔR_a	Änderung des Messgerätsignals durch den Einfluss des Druckabfalls, der durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufen wird, angegeben in Prozent.

5 Grundlagen

5.1 Allgemeines

Diese Norm legt ein Verfahren zur Messung von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft mit Chemilumineszenz fest. Die Bauteile sowie die spezifischen Anforderungen an das Probenahmesystem und das Chemilumineszenz-Messgerät werden beschrieben. Die relevanten Leistungskenngößen des Messgeräts und die zugehörigen Mindestanforderungen werden angegeben. Die tatsächlichen Leistungskenngößen 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 erweiterten Messunsicherheit des Messverfahrens. Zur Berechnung dieser kombinierten erweiterten Messunsicherheit werden die tatsächlichen Werte der verschiedenen Leistungskenngößen des eignungsgeprüften Messgeräts und die lokalen Bedingungen an der Messstation herangezogen. Die kombinierte erweiterte Messunsicherheit muss die Anforderungen der EU-Gesetzgebung erfüllen. Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle für Messungen im Feld werden angegeben (siehe 9.6).

5.2 Messprinzip

Die Chemilumineszenz beruht auf der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon. In einem Chemilumineszenz-Messgerät wird Luft durch ein Filter gesaugt (um die Verunreinigung des gasführenden Systems, speziell der optischen Komponenten des Messgeräts zu verhindern) und bei konstantem Durchfluss in die Reaktionskammer des Messgeräts geleitet, in der sie zur Bestimmung nur von Stickstoffmonoxid mit einem Überschuss von Ozon gemischt wird. Die emittierte Strahlung (Chemilumineszenz) ist proportional zur Anzahl der Stickstoffmonoxid-Moleküle im Detektionsvolumen und damit proportional zur Stickstoffmonoxid-Konzentration. Die emittierte Strahlung wird mit einem selektiven optischen Filter gefiltert und durch einen Photomultiplier oder einer Photodiode in ein elektrisches Signal umgewandelt. Zur Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffdioxid wird die Probenluft durch einen Konverter geleitet, in dem das Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert und auf die zuvor beschriebene Weise bestimmt wird. Das Signal des Photomultipliers oder der Photodiode ist proportional zur Summe der Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid. Der Gehalt von Stickstoffdioxid ergibt sich aus der Differenz dieser Summe und der Konzentration von Stickstoffmonoxid allein (wenn die Probenluft nicht durch den Konverter geleitet wurde).

Chemilumineszenz ist die Emission von Licht bei einer chemischen Reaktion. Das bei der Gasphasenreaktion von NO mit Ozon entstehende Licht, dessen Intensität proportional zur NO-Konzentration ist, entsteht, wenn Elektronen der angeregten NO_2^* -Moleküle in einen niedrigeren Energiezustand übergehen.

Das Chemilumineszenz-Verfahren basiert auf der Reaktion



Angeregte Stickstoffdioxid-Moleküle (NO_2^*) emittieren Strahlung im nahen Infrarot-Bereich (600 nm bis 3000 nm) mit einem Maximum um 1200 nm. Zur Bestimmung von Stickstoffdioxid wird dieses in einem Konverter in Stickstoffmonoxid umgewandelt:



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

Die Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid werden üblicherweise in Volumen/Volumen-Einheiten gemessen (falls das Messgerät mit einem Volumen/Volumen-Standard kalibriert ist), da die emittierte Chemilumineszenz-Strahlung proportional zur Konzentration von Stickstoffdioxid in Volumen/Volumen-Einheiten ist. Die Endergebnisse zur Dokumentation werden in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben, wobei Standard umrechnungsfaktoren (siehe Abschnitt 10) verwendet werden.

5.3 Eignungsprüfung

Die Eignungsprüfung beruht auf der Bewertung von Leistungskenngrößen, die mit vorgeschriebenen Prüfverfahren bestimmt werden. In dieser Europäischen Norm werden Prüfverfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen von mindestens einem Messgerät im Labortest und mindestens zwei Messgeräten im Feldtest beschrieben. Diese Prüfungen müssen von einem benannten Laboratorium durchgeführt werden. Die Auswertung für die Eignungsbekanntgabe eines Messgeräts beruht auf der Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit, die aus den numerischen Werten der geprüften Leistungskenngrößen abgeleitet und mit einer vorgegebenen maximal zulässigen Unsicherheit verglichen wurde.

Die Eignungsbekanntgabe eines Messgeräts erfordert den Nachweis, dass die hinsichtlich der Datenqualität definierten Anforderungen, wie sie zum Beispiel in Richtlinie 99/30/EU angegeben sind, erfüllt werden.

5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle

Vor der Installation und dem Betrieb eines eignungsgeprüften Messgeräts in einer Messstation muss die kombinierte 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 wird sein ordnungsgemäßer Betrieb geprüft.

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

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

Für das Chemilumineszenz-Messgerät in der Messstation kann ein individueller Probeneinlass verwendet werden. Alternativ kann die Probenahme aus einem gemeinsamen Probeneinlass mit einem Probengasverteiler, an den auch andere Geräte angeschlossen werden können, erfolgen. Die Betriebsbedingungen und die Bauweise der Probenahmeeinrichtung tragen zur kombinierten erweiterten 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 werden hier nicht im Detail beschrieben; stattdessen werden Mindestanforderungen für die Probenahmeeinrichtung angegeben.

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

Das Material des Probeneinlasses und der Probenahmeleitung (oder des -systems) kann die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Deshalb müssen Materialien wie Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluorethylenpropylen (FEP), Borsilikatglas oder nichtrostender Stahl verwendet werden. Kupfer oder Kupferlegierungen sind nicht zulässig. Die auf das Probenahmesystem zurückgehenden Verluste an Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid dürfen nicht größer als 2 % sein. Dieser Wert wird bei Befolgung der in Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle (siehe Abschnitt 9) eingehalten.

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

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

Da in der Probenluft im Allgemeinen O_3 vorhanden ist, kann eine Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 durch die Reaktion von NO mit O_3 in der Probenahmeleitung stattfinden. Um eine signifikante Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 zu vermeiden, muss die Verweilzeit im Probenahmesystem vom Probeneinlass bis zum Einlass des Messgeräts < 2 s sein. Die Zunahme an Stickstoffdioxid kann mit der in Anhang A angegebenen Gleichung berechnet werden.

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

Je nach Anordnung des Partikelfilters im Probenahmesystem (siehe 6.4) kann die Probenahmeleitung durch Staubablagerungen verunreinigt werden, was zu NO_2 -Verlusten in der (den) Probenahmeleitung(en) führen kann. Die Häufigkeit der Reinigung des Probenahmesystems (siehe 9.6.2) hängt von den lokalen Bedingungen ab.

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

Die Zeit für die Konditionierung darf nicht in die Berechnung der Verfügbarkeit des Messgeräts während der Eignungsprüfung (8.5.6) und während des Betriebs im Feld (11.2.3) eingehen. Die Konditionierung der Bauteile kann auch bereits im Labor vor der Installation im Probenahmesystem erfolgen.

6.4 Partikelfilter

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

ANMERKUNG 1 Filter mit einer Porengröße von 5 μm erfüllen üblicherweise diese Anforderung.

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

Das Partikelfilter muss regelmäßig ausgewechselt werden, wobei die Häufigkeit des Wechsels von der Staubbelastung an der Probenahmestelle abhängt (siehe 9.6.2). Beim Filterwechsel muss auch das Filtergehäuse gereinigt werden. Eine Überladung des Partikelfilters kann Stickstoffdioxidverluste durch Adsorption auf den Partikeln verursachen und den Druckabfall in der Probenahmeleitung vergrößern.

Der Anwender muss sicherstellen, dass das Filter und die Leitung das Probengas nicht verändern.

6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses

Der Probendurchfluss muss innerhalb der Angaben des Geräteherstellers liegen. Der Durchfluss in das Chemilumineszenz-Messgerät wird üblicherweise durch Drosseln gesteuert.

6.6 Pumpe für den Probengasverteiler

Bei Verwendung eines Probengasverteilers ist eine Pumpe (oder Ventilator) zur Probenahme der Luft und zum Durchsaugen der Probenluft durch den Probengasverteiler erforderlich. Der Einlass der Pumpe (oder des Ventilators) muss am Ende des Probengasverteilers angeordnet sein (siehe Anhang C). Die Pumpe oder der Ventilator muss eine ausreichende Leistung aufweisen, um sicherzustellen, dass alle an den Probengasverteiler angeschlossenen Messgeräte mit der erforderlichen Luftmenge versorgt werden und dass die Verweilzeit der Probe vom Einlass bis zum Eintritt in das Messgerät weniger als 2 Sekunden beträgt. Um die Funktion dieser Pumpe zu überwachen, wird die Installation eines Durchflussalarmsystems empfohlen. Ein Beispiel für einen Probengasverteiler ist im Anhang C gegeben.

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

7 Messgerät

7.1 Allgemeines

Drei Typen von Messgeräten stehen zur Verfügung:

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

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

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

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

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

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

7.2 Konverter

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

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

7.3 Ozongenerator

Ozon wird entweder durch Ultraviolett-Bestrahlung oder durch stille elektrische Hochspannungsentladung aus Sauerstoff hergestellt. Falls zur Ozonherstellung durch stille elektrische Hochspannungsentladung Sauerstoff in Luft verwendet wird, muss die Luft vor Eintritt in den Generator gründlich getrocknet und gefiltert werden. Falls das Ozon aus synthetischer Luft bekannter Qualität aus einer Druckgasflasche erzeugt wird, kann diese synthetische Luft direkt auf den Generator aufgegeben werden. Die Konzentration des hergestellten Ozons muss ausreichend hoch sein, um die erforderliche Linearität des Messgerätes sicherzustellen. Eine zu niedrige Ozon-Konzentration hat die Nicht-Linearität des Messgerätes gegenüber Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid zur Folge. Das Messgerät muss die Linearitäts-Anforderungen nach 8.2 erfüllen.

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

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

7.4 Reaktionskammer

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

7.5 Optisches Filter

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

7.6 Detektor

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

7.7 Vorrichtung zur Entfernung von Ozon

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

7.8 Probengaspumpe des Messgerätes

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

7.9 Verweilzeit im Messgerät

Da in der Probenluft im Allgemeinen O_3 vorhanden ist, kann eine Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 durch die Reaktion von NO mit O_3 in der Probenahmeleitung stattfinden. Um eine signifikante Änderung der Konzentrationen von NO und NO_2 zu vermeiden, muss die Verweilzeit im Probenahmesystem vom Probeneinlass bis zum Einlass des Messgerätes so kurz sein, dass die Zunahme des Stickstoffdioxidgehaltes in der Probe weniger als 2 % beträgt. Die Verweilzeit im Messgerät ist die Zeitspanne, in der die Probenluft vom Einlass des Messgerätes bis zur Reaktionskammer gelangt. Die Verweilzeit kann aus dem Durchfluss sowie dem Durchmesser und der Länge der Leitungen, dem Volumen der Ventile, Filter, usw. im Messgerät berechnet werden. Die Verweilzeit muss für den NO-Kanal ermittelt werden. Es ist nicht erforderlich, die Verweilzeit für den NO_x -Kanal (in dem sich der Konverter befindet) zu ermitteln, da alles NO_2 im Konverter in NO umgewandelt wird. Alles NO_2 , das in den Probenahmeleitungen oder innerhalb des Messgerätes gebildet werden könnte, wird in NO umgewandelt. Die Zunahme an Stickstoffdioxid kann mit der in Anhang A angegebenen Gleichung berechnet werden.

8 Eignungsbekanntgabe von Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Messgeräten

8.1 Allgemeines

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

Das Verfahren der Beurteilung der Leistungskenngrößen (Eignungsprüfung) umfasst Labor- und Feldtests sowie die Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit. Mindestens ein Messgerät ist im Labor und zwei Messgeräte des selben Typs sind im Feld zu prüfen. Falls zwei Messgeräte im Labor geprüft werden, müssen beide die Prüfung bestehen.

Ein benanntes Laboratorium führt die Eignungsprüfungen durch. Die Eignungsbekanntgabe 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 einem benannten Laboratorium nach den in 8.4, 8.5 und Anhang A beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Tabelle 1 — Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für NO und / oder NO ₂
1	Wiederholpräzision bei Null	$r_{l,z}$	8.4.6	x		$\leq 1,0$ nmol/mol
2	Wiederholpräzision bei der Konzentration c_t (beim Niveau d des 1-Stunden-Grenzwerts)	$r_{l,ct}$	8.4.6	x		$\leq 3,0$ nmol/mol
3	„Lack of fit“ (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)	X_l	8.4.4	x		$\leq 5,0$ % des Messwerts ^a
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	b_{gp}	8.4.7	x		$\leq 1,0$ % des Messwerts/kPa
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	b_{gt}	8.4.9	x		$\leq 0,50$ nmol/mol/K
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	b_{st}	8.4.8	x		$\leq 0,50$ nmol/mol/K
7	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	b_v	8.4.10	x		$\leq 0,30$ nmol/mol/V
8	Störkomponenten bei Null und der Konzentration c_t (beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts) ^b		8.4.12			
8a	H ₂ O, Konzentration 16 mmol/mol ^c	$X_{H_2O,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8b	CO ₂ , Konzentration 350 nmol/mol	$X_{CO_2,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8c	O ₃ , Konzentration 200 nmol/mol	$X_{O_3,z,ct}$		x		$\leq 2,0$ nmol/mol
8d	NH ₃ , Konzentration 200 nmol/mol	$X_{NH_3,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
8e	Benzol, Konzentration 5 nmol/mol	$X_{benz,z,ct}$		x		$\leq 5,0$ nmol/mol
9	Mittelungseinfluss ^d	X_{av}	8.4.13	x		$\leq 7,0$ % des Messwerts
10	Vergleichpräzision unter Feldbedingungen	r_f	8.5.7		x	$\leq 5,0$ % des Mittels über eine Zeitspanne von drei Monaten
11	Langzeitdrift bei Null	$D_{l,z}$	8.5.4		x	$\leq 5,0$ nmol/mol
12	Langzeitdrift beim Spannniveau ^a	$D_{l,s}$	8.5.4		x	$\leq 5,0$ % des Maximums des Zertifizierungsbereichs
13	Kurzzeitdrift bei Null	$D_{s,z}$	8.4.4	x		$\leq 2,0$ nmol/mol über 12 h
14	Kurzzeitdrift beim Spannniveau	$D_{s,s}$	8.4.4	x		$\leq 6,0$ nmol/mol über 12 h
15	Einstellzeit (Anstieg) ^d	T_r	8.4.3	x		≤ 180 s
16	Einstellzeit (Abfall) ^d	T_f	8.4.3	x		≤ 180 s
17	Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit ^d	T_d	8.4.3	x		≤ 10 % relative Differenz
18	Differenz Proben-/Kalibriereingang ^e	D_{sc}	8.4.14	x		$\leq 1,0$ %

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für NO und / oder NO ₂
19	Wartungsintervall				x	3 Monate oder weniger, falls der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt, aber nicht weniger als 2 Wochen
20	Verfügbarkeit des Messgeräts	A_a	8.5.6		x	> 90 %
21	Konverterwirkungsgrad ^d	E_C	8.4.11	x		≥ 98 %
22	Anstieg der NO ₂ -Konzentration durch die Verweilzeit im Messgerät	Δc_{TR}	Anhang A	x		≤ 2 % des Messwerts
^a und 2 nmol/mol bei Null ^b eine H ₂ O-Konzentration von 18 mmol/mol entspricht 90 % relativer Luftfeuchte bei 293 K und 101,3 kPa ^c für NO zu prüfen, sofern nicht anders angegeben ^d mit NO und NO ₂ zu prüfen ^e sofern relevant						
ANMERKUNG nmol/mol = ppb						

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 (z. B. Kalman-Filter). Diese Optionen werden typischerweise zur Glättung der Ausgabedaten verwendet. Es muss nicht bewiesen werden, dass der eingestellte Wert für die Mittelungszeit oder ein aktives Filter das Ergebnis der Prüfung der Mittelungszeit und der Einstellzeit beeinflusst. Während der Labor- und Feldtests muss die Mittelungszeit auf den kleinsten Wert eingestellt werden und alle elektronischen Filter müssen ausgeschaltet werden. Diese Einstellungen müssen im Prüfbericht festgehalten werden.

8.3 Änderungen am Messgerät

Der Hersteller muss die zuständigen 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. Ausgeschlossen sind Änderungen

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

8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen beim Labortest

8.4.1 Allgemeines

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

8.4.2 Testbedingungen

8.4.2.1 Allgemeines

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

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

Die Autoskalierungsfunktion und die Selbstkorrektur der Drift ist während des Labortests außer Funktion zu setzen.

Bei der Aufgabe von Prüfgasen auf das Messgerät muss das Prüfgassystem mindestens eine halbe Stunde vor Beginn der Prüfungen betrieben werden, um stabile Konzentrationen liefern zu können.

Alle direkten Messungen bei den Tests liefern NO-Werte. Einige Prüfungen beziehen sich jedoch auf den 1-Stunden-Grenzwert für NO₂. Da bei den Messungen jedoch immer auch NO vorhanden ist, ist zu dem 1-Stunden-Grenzwert für NO₂ eine zusätzliche NO-Konzentration von 400 nmol/mol zu addieren. Dies führt zu einer NO-Konzentration c_t von 560 nmol/mol beim 1-Stunden-Grenzwert für NO₂.

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
Umgebungslufttemperatur	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 der Eignungsprüfungstest der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchgeführt werden.		

8.4.2.3 Prüfgase

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

Tabelle 3 — Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen

Verfahren	NO ^a	NO ₂	Beschreibung	Norm
Gasflasche	+	+	Druckgasflasche (NO- oder NO ₂ -Gasgemisch in (synthetischer) Luft)	ISO 6142 ISO 6143
Permeationsröhrchen	-	+	Bestimmung des Massenverlusts eines NO ₂ -Permeationsröhrchens	ISO 6349
Statische Verdünnung	+	+	Herstellung durch Injektion bekannter Mengen von NO und NO ₂ in ein bekanntes Volumen von Luft	ISO 6144
Dynamische Verdünnung	+	+	Dynamische Vermischung von Gas aus Druckgasflaschen mit (synthetischer) Luft	ISO 6145
Gasphasentitration	-	+	Umwandlung von NO im Prüfgas mit Ozon in NO ₂	ISO 6145

^a + geeignet, - nicht geeignet

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

Maximal zulässige Unsicherheit der Konzentration der für den Labortest eingesetzten Gase: ± 1 %.

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

Tabelle 4 — Erforderliche Reinheit der Prüfgase für die Laborprüfungen

Prüfgase für die Laborprüfungen	Erforderliche Reinheit
SO ₂	< 0,1 nmol/mol
CO	< 0,1 nmol/mol
O ₃	< 0,1 nmol/mol
Benzol	< 0,05 nmol/mol
Wasser	< 10 µmol/mol

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

8.4.3 Einstellzeit

8.4.3.1 Allgemeine Anforderungen

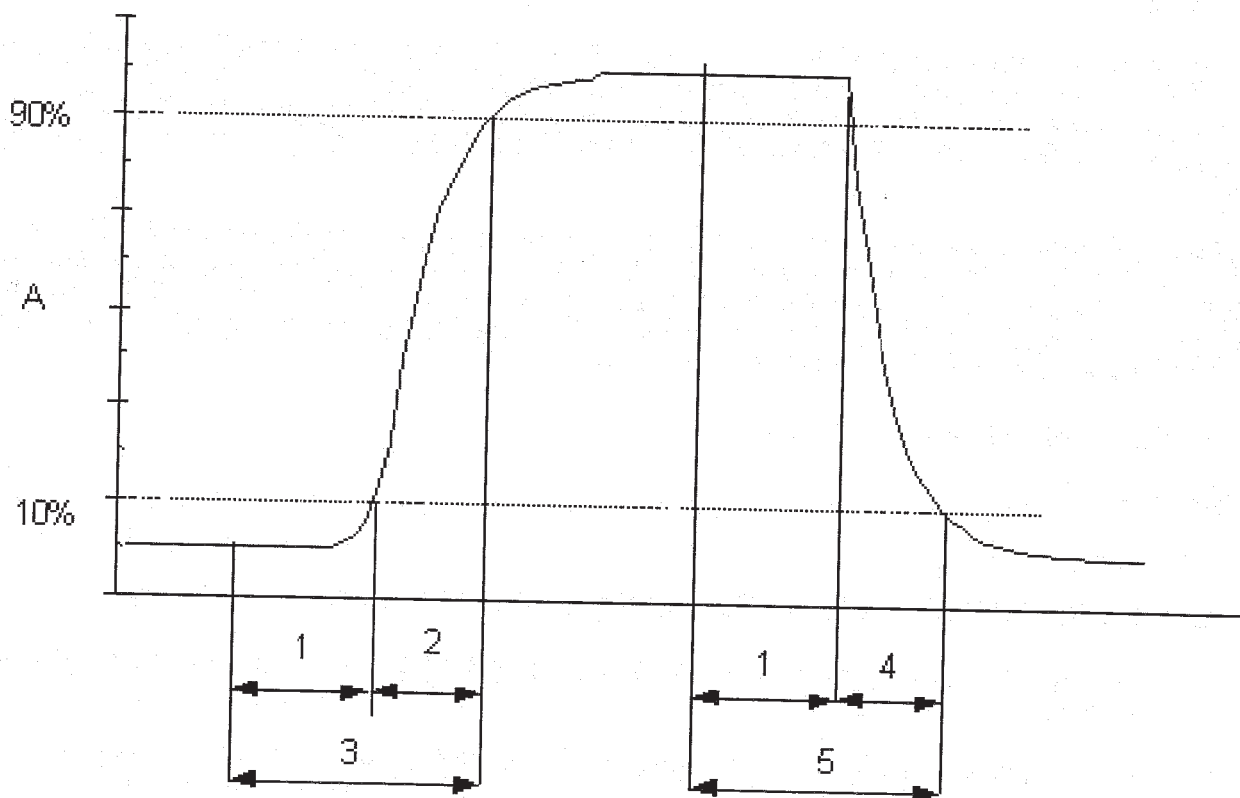
Die Einstellzeit des Messgeräts muss bei dem vom Hersteller angegebenen Nennvolumendurchfluss bestimmt werden. Der Volumendurchfluss ist bei der Prüfung innerhalb der in 8.4.2.2 angegebenen Anforderungen (± 1 %) konstant zu halten. Die Prüfung ist mit NO und NO₂ durchzuführen.

8.4.3.2 Prüfverfahren

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

Der Wechsel von Null- auf Spangas muss unmittelbar unter Verwendung eines geeigneten Ventils durchgeführt werden. Der Ventilauslass muss direkt auf dem 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 100 % 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 0 % der aufgegebenen 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) wird berechnet.



Legende

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

Bild 1 — Veranschaulichung der Einstellzeit

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

$$T_d = \left| \frac{T_r - T_f}{T_r} \right| \times 100\% \quad (4)$$

Dabei ist

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

T_r die Einstellzeit (Anstieg) (Mittelwert von 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.

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 von NO) eingestellt. Anschließend werden eine unabhängige, gefolgt von 9 Einzelmessungen zuerst bei Null und dann bei der Span-Konzentrationen durchgeführt. Aus diesen zehn Einzelmessungen wird jeweils der Mittelwert für das Null- und Spanniveau berechnet.

Das Messgerät muss bei den Luftmessungen unter Laborbedingungen (8.4.2.2) betrieben werden. Nach einer Zeitspanne von 12 Stunden werden Null- und Spangas auf das Messgerät aufgegeben und eine unabhängige, gefolgt von 9 Einzelmessungen zuerst bei Null und dann bei der Span-Konzentration durchgeführt. Die Mittelwerte für Null- und Spanniveau werden berechnet. Diese Prüfung zeigt, dass die Drift nicht der dominierende Faktor bei den Testergebnissen ist.

Die Kurzzeitdrift beim Null- und Spanniveau ist:

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

Dabei ist

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

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

$C_{z,2}$ der Mittelwert der Nullgasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (12 Stunden) (nmol/mol).

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

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

Dabei ist

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

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

$C_{s,2}$ der Mittelwert der Spangasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (12 Stunden) (nmol/mol).

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

8.4.5 Wiederholpräzision

Eine unabhängige, gefolgt von 19 Einzelmessungen bei der Konzentration Null und einer Prüfgaskonzentration (c_i), die ähnlich dem 1-Stunden-Grenzwert ist, werden durchgeführt.

Die Wiederholstandardabweichung (s_i) dieser Messungen bei der Konzentration Null und bei der Konzentration c_i wird folgendermaßen berechnet:

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

Dabei ist

- s_i die Wiederholstandardabweichung ($\mu\text{mol/mol}$);
- x_i die i -te Messung ($\mu\text{mol/mol}$);
- $\bar{x}$ der Mittelwert der 20 Messungen ($\mu\text{mol/mol}$);
- n die Anzahl der Messungen ($n = 20$).

Die Wiederholstandardabweichung muss getrennt für beide Messreihen (Nullgas und Konzentration c_i) berechnet werden. Die Wiederholpräzision (r_i) wird folgendermaßen berechnet:

$$r_i = t_{n-1; 0,05} \times s_i \quad (8)$$

Dabei ist

- $t_{n-1; 0,05}$ der zweiseitige Studentfaktor bei einem Vertrauensniveau von 0,05, mit $n - 1$ Freiheitsgraden (für $n = 20$ ist $t_{n-1; 0,05} = 2,09$);
- s_i die Wiederholstandardabweichung ($\mu\text{mol/mol}$).

r_i muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium sowohl bei der Konzentration Null als auch der Prüfgaskonzentration c_i (1-Stunden-Grenzwert) erfüllen.

8.4.6 Linearität ("Lack of fit")

Die Linearität des Messgeräts ist über den Bereich von 0 % bis 95 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO mit mindestens sechs Konzentrationen (einschließlich des Nullpunktes) zu prüfen. Das Messgerät muss bei einer Konzentration von etwa 90 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs eingestellt werden. Bei jeder Konzentration (einschließlich des Nullpunktes) müssen mindestens fünf unabhängige Messungen durchgeführt werden.

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

Die Verdünnungsverhältnisse für die aufgegebenen Konzentrationen müssen kleiner als 0,5 % untereinander 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 Bereiches sowie Linearität von diesem unteren Ende bis zum oberen Ende des Bereiches erkennen zu können.

Die Berechnung linearer Regressionsfunktion und der Abweichungen wird nach Anhang B durchgeführt. Die größte Abweichung von der linearen Regression muss das in Tabelle 1 angegebene Kriterium erfüllen.

8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks

Messungen werden bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bei absoluten Drücken von etwa $80 \text{ kPa} \pm 0,2 \text{ kPa}$ und etwa $110 \text{ kPa} \pm 0,2 \text{ kPa}$ durchgeführt. Bei jedem Druck werden eine unabhängige Messung und zwei Einzelmessungen durchgeführt. Die Mittelwerte dieser Messungen bei den beiden Drücken werden berechnet.

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

Der Einfluss des Probengasdrucks ist:

$$b_{gp} = \left| \frac{(C_{P_1} - C_{P_2})}{C \times (P_2 - P_1)} \right| \times 100 \% \quad (9)$$

Dabei ist

- b_{gp} der Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks, angegeben in Prozent des Messwerts je kPa;
- C_{P1} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_1 ($\mu\text{mol/mol}$);
- C_{P2} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_2 ($\mu\text{mol/mol}$);
- C die NO-Konzentration im aufgegebenen Gas ($\mu\text{mol/mol}$);
- P_1 der Probengasdruck P_1 (in kPa);
- P_2 der Probengasdruck P_2 (in kPa).

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

8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Probengastemperatur werden Messungen bei Probengastemperaturen von -30°C und $+40^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit wird bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bestimmt. Bei jeder Temperatur werden eine unabhängige, gefolgt von zwei Einzelmessungen durchgeführt.

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

Der Einfluss der Probengastemperatur ist:

$$b_{gt} = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{(T_2 - T_1)} \quad (10)$$

Dabei ist

- b_{gt} der Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur ($\mu\text{mol/mol/K}$);
- C_{T1} die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_1 ($^\circ\text{C}$);
- C_{T2} die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_2 ($^\circ\text{C}$);
- T_1 die Probengastemperatur T_1 ($^\circ\text{C}$);
- T_2 die Probengastemperatur T_2 ($^\circ\text{C}$).

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

8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur

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

- 1) der niedrigsten zulässigen Temperatur ($T_{\min}$);
- 2) der Labortemperatur (T_l), siehe 8.4.2.2;
- 3) der höchsten zulässigen Temperatur ($T_{\max}$).

Für diese Prüfungen ist eine Klimakammer erforderlich.

Der Einfluss wird bei der Konzentration Null und einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bestimmt. Bei jeder Temperatur werden eine unabhängige und zwei Einzelmessungen bei Null und der Span-Konzentration durchzuführen.

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

Die Messungen werden bezüglich der Temperatureinstellung in folgender Reihenfolge durchgeführt:

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

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

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

$$b_{st} = \left| \frac{x_T \times \frac{x_1 + x_2}{2}}{T \times T_l} \right| \quad (11)$$

Dabei ist

- $b_{s,i}$ der Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur bei Null oder der Span-Konzentration und bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ ($\mu\text{mol/mol/K}$);
- x_T der Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ ($\mu\text{mol/mol}$);
- x_1 der erste Mittelwert der Messungen bei T_l direkt nach der Kalibrierung ($\mu\text{mol/mol}$);
- x_2 der zweite Mittelwert der Messungen bei T_l direkt vor der Kalibrierung ($\mu\text{mol/mol}$);
- T_l die Umgebungslufttemperatur im Labor ($^{\circ}\text{C}$);
- T die Umgebungslufttemperatur $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$).

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

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