

DIN EN 14211



ICS 13.040.20

Entwurf

Einsprüche bis 2022-11-30
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14211:2012-11

Außenluft –**Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz;
Deutsche und Englische Fassung prEN 14211:2022**

Ambient air –

Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence;

German and English version prEN 14211:2022

Air ambient –

Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence;

Version allemande et anglaise prEN 14211:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-09-30 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 216 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14211:2022) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 12 „Außenluft – VOCs/SO₂/NO₂/O₃/CO“ (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, erarbeitet.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 6142	siehe DIN EN ISO 6142
ISO 6143	siehe DIN EN ISO 6143
ISO 6144	siehe DIN EN ISO 6144
ISO 6145-6	siehe DIN EN ISO 6145-6
ISO 6145-7	siehe DIN EN ISO 6145-7
ISO 6145-10	siehe DIN EN ISO 6145-10
ISO 14956	siehe DIN EN ISO 14956

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14211:2012-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel der überarbeiteten EN 14211 wurde präzisiert, um deutlich zu machen, dass Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz behandelt werden;
- b) die Verfahrenskenngrößen und Mindestanforderungen wurden an den Stand der Messtechnik angepasst;
- c) Anforderungen an stationäre automatische Messeinrichtungen zur Messung von Quecksilber wurden hinzugefügt;
- d) die Literaturhinweise wurden aktualisiert.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

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

DIN EN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibrier gasgemischen (ISO 6143)*

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

DIN EN ISO 6145-6, *Gasanalyse — Herstellung von Kalibrier gasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 6: Kritische Düsen (ISO 6145-6)*

DIN EN ISO 6145-7, *Gasanalyse — Herstellung von Kalibrier gasgemischen mit Hilfe von dynamischen Verfahren — Teil 7: Thermische Massendurchflussregler (ISO 6145-7)*

DIN EN ISO 6145-10, *Gasanalyse — Herstellung von Kalibrier gasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren — Teil 10: Permeationsverfahren (ISO 6145-10)*

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

— Leerseite —

<i>Titel de:</i>	Außenluft — Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz
<i>Titel en:</i>	Ambient air — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence
<i>Titel fr:</i>	Air ambiant — Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Abkürzungen	13
5 Kurzbeschreibung	13
5.1 Allgemeines	13
5.2 Messprinzip	13
5.3 Eignungsprüfung	14
5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle	15
6 Probennahme	15
6.1 Allgemeines	15
6.2 Probennahmeort	15
6.3 Probennahmeeinrichtung	16
6.3.1 Aufbau	16
6.3.2 Partikelfilter	16
6.3.3 Bildung von NO ₂ und Verlust von NO	17
6.3.4 Konditionierung	17
6.4 Steuerung und Regelung des Probenvolumenstroms	17
6.5 Pumpe für den Probengasverteiler	17
7 Messgerät	18
7.1 Allgemeines	18
7.2 Konverter	18
7.3 Ozongenerator	19
7.4 Reaktionskammer	19
7.5 Optisches Filter	19
7.6 Detektor	19
7.7 Vorrichtung zum Entfernen von Ozon	19
7.8 Probengaspumpe des Messgeräts	19
7.9 Partikelfilter	19
8 Eignungsprüfung von Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Messgeräten	20
8.1 Allgemeines	20
8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	20
8.3 Änderungen am Messgerät	24
8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Laborprüfung	24
8.4.1 Allgemeines	24
8.4.2 Prüfbedingungen	24
8.4.3 Einstellzeit	28
8.4.4 Kurzzeitdrift	30
8.4.5 Wiederholstandardabweichung	30
8.4.6 Abweichung von der Linearität bei der Kalibrierfunktion	31
8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Umgebungsgasdrucks	32
8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	33
8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	33

8.4.10	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	34
8.4.11	Störkomponenten	35
8.4.12	Mittelungsprüfung	36
8.4.13	Differenz Proben-/Kalibriereingang.....	37
8.4.14	Konverterwirkungsgrad	37
8.4.15	Verweilzeit im Messgerät.....	39
8.5	Bestimmung der Leistungskenngrößen bei Feldprüfungen	39
8.5.1	Allgemeines	39
8.5.2	Auswahl der Messstation für die Feldprüfung.....	40
8.5.3	Betriebsanforderungen.....	40
8.5.4	Langzeitdrift.....	41
8.5.5	Vergleichstandardabweichung für NO ₂ unter Feldbedingungen.....	42
8.5.6	Kontrollintervall.....	43
8.5.7	Verfügbarkeit des Messgeräts	43
8.6	Eignungsprüfung und Berechnung der Unsicherheit.....	43
9	Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle	44
9.1	Allgemeines	44
9.2	Eignungsbewertung.....	44
9.2.1	Allgemeines	44
9.2.2	Messgerät für eine Messstation der Aufgabe	44
9.3	Erstinstallation.....	46
9.4	Laufende Qualitätssicherung/Qualitätskontrolle	47
9.4.1	Allgemeines	47
9.4.2	Häufigkeit der Kalibrierungen, Prüfungen und Wartungsarbeiten	48
9.5	Kalibrierung des Messgeräts.....	50
9.5.1	Allgemeines	50
9.5.2	Kalibriergase.....	51
9.5.3	Datenjustierung	51
9.6	Prüfungen.....	52
9.6.1	Null- und Spanprüfungen	52
9.6.2	Abweichung von der Linearität.....	54
9.6.3	Konverterwirkungsgrad	54
9.6.4	Prüfung der Probennahmeeinrichtung.....	55
9.6.5	Behandlung von Daten nach Überschreitung von Leistungskriterien.....	57
9.7	Wartung	58
9.7.1	Wechsel der Partikelfilter	58
9.7.2	Wechsel von Probennahmeleitungen	58
9.7.3	Wechsel von Verbrauchsmaterialien.....	58
9.7.4	Vorbeugende und routinemäßige Wartung von Komponenten des Messgeräts.....	58
9.8	Datenhandhabung und Datenbericht	59
9.9	Messunsicherheit	59
10	Angabe der Ergebnisse.....	60
11	Prüfberichte und Dokumentation	60
11.1	Eignungsprüfung	60
11.2	Feldbetrieb	62
11.2.1	Eignungsbewertung.....	62
11.2.2	Dokumentation	62
11.2.3	Berichte über Luftqualitätsdaten.....	62
Anhang A (normativ)	Berechnung der Abweichung von der Linearität	63
A.1	Erstellung der Regressionsgeraden	63
A.2	Berechnung der Abweichungen der Mittelwerte	64
Anhang B (informativ)	Probennahmeeinrichtung.....	65

Anhang C (informativ) Typen von Chemilumineszenz-Messgeräten	67
Anhang D (informativ) Prüfung des Probengasverteilers.....	70
Anhang E (normativ) Eignungsprüfung.....	72
E.1 Eignungsprüfung und Berechnung der Unsicherheit.....	72
E.1.1 Eignungsprüfung.....	72
E.1.2 Berechnung der Unsicherheit.....	72
E.2 Anforderung a) für die Eignungsprüfung	72
E.3 Anforderung b) für die Eignungsprüfung	74
E.3.1 Allgemeines	74
E.3.2 Berechnung der Standardunsicherheiten	77
E.3.3 Berechnungsbeispiel.....	85
E.4 Anforderung c) für die Eignungsprüfung.....	87
E.5 Anforderung d) für die Eignungsprüfung	87
E.5.1 Allgemeines	87
E.5.2 Kombinierte Standardunsicherheit.....	89
E.5.3 Absolute erweiterte Unsicherheit	89
E.5.4 Relative erweiterte Messunsicherheit.....	90
E.5.5 Berechnung der Standardunsicherheiten	90
E.5.6 Berechnungsbeispiel.....	92
Anhang F (informativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Grenzwert.....	94
F.1 Allgemeines	94
F.2 Kombinierte Standardunsicherheit.....	94
F.3 Standardunsicherheiten	95
F.3.1 Allgemeines	95
F.3.2 Einflussgrößen.....	96
F.3.3 Störkomponenten.....	98
F.3.4 Wasserdampf	98
F.3.5 Andere Störkomponenten	99
F.3.6 Mittelungsfehler.....	100
F.3.7 Vergleichpräzision unter Feldbedingungen	100
F.3.8 Langzeitdrift bei null	100
F.3.9 Langzeitdrift beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts.....	100
F.3.10 Nullgas	101
F.3.11 Kalibriergas	101
F.3.12 Differenz Proben-/Kalibriereingang.....	101
F.3.13 Konverterwirkungsgrad	101
F.4 Berechnungsbeispiel.....	102
Anhang G (informativ) Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Grenzwert..	104
G.1 Allgemeines	104
Anhang H (informativ) Prüfstand für das Prüfkriterium „Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks“	105
H.1 Allgemeines	105
Anhang I (informativ) Signifikante technische Änderungen.....	107
I.1 Signifikante technische Änderungen zwischen diesem Dokument und der vorherigen Ausgabe	107
Literaturhinweise.....	108

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14211:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14211:2012 ersetzen.

Gegenüber der vorherigen Ausgabe, wurden technische Änderungen in Anhang I dieses Dokuments aufgeführt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein kontinuierliches Chemilumineszenz-Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft fest. Es nennt die Leistungskenngrößen und legt die Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung von Chemilumineszenz-Messgeräten fest. Es beinhaltet auch die Bewertung der Eignung eines Messgeräts für den Einsatz an einem bestimmten ortsfesten Messstandort bezüglich der Anforderungen an die Datenqualität nach Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG [1] und bezüglich der Anforderungen für Probennahme, Kalibrierung und Qualitätssicherung.

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

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

ANMERKUNG 1 Je nach Konzentrationsniveau in der Luft können auch andere Bereiche gewählt werden.

ANMERKUNG 2 Wird dieses Dokument für andere Zwecke als für Messungen nach Richtlinie 2008/50/EG eingesetzt, dann brauchen die Anforderungen hinsichtlich Anwendungsbereich und Unsicherheit nicht zur Geltung kommen.

Das Verfahren umfasst die Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid an Standorten, die als ländlich, städtischer Hintergrund, verkehrsbezogen und durch industrielle Quellen beeinflusst klassifiziert sind.

Die Ergebnisse werden in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei 20°C und $101,3 \text{ kPa}$) angegeben.

ANMERKUNG 3 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Stickstoffdioxid entsprechen $261 \text{ nmol}/\text{mol}$ Stickstoffdioxid bei 20°C und $101,3 \text{ kPa}$.
 $1\,200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Stickstoffmonoxid entsprechen $962 \text{ nmol}/\text{mol}$ Stickstoffmonoxid bei 20°C und $101,3 \text{ kPa}$.

Dieses Dokument enthält Informationen für verschiedene Nutzergruppen.

Abschnitt 5 bis Abschnitt 7 und Anhang B und Anhang C enthalten allgemeine Informationen über die Grundlagen der NO_x -Messung mit einem Chemilumineszenz-Messgerät sowie über die Probennahmeeinrichtung.

Abschnitt 8 und Anhang E richten sich speziell an Prüfinstitute und -laboratorien, die Eignungsprüfungen von NO_x -Messgeräten durchführen. Diese Abschnitte enthalten Informationen über:

- Prüfbedingungen, -verfahren und -anforderungen bei der Eignungsprüfung;
- Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Messgeräts;
- die Bewertung der Ergebnisse der Eignungsprüfung;
- die Bewertung der Unsicherheit der Messergebnisse des NO_x -Messgeräts anhand der Eignungsprüfungsergebnisse.

Abschnitt 9 bis Abschnitt 11 und Anhang F und Anhang G richten sich an die Betreiber von Messnetzen, mit denen NO_x -Messungen in Luft durchgeführt werden. Diese Abschnitte enthalten Informationen über:

- die Erstinstallation des Messgeräts im Messnetz und Eignungsbewertung;
- die laufende Qualitätssicherung und -kontrolle;

- die Berechnung und Übermittlung der Messergebnisse;
- die Bewertung der Unsicherheit der Messergebnisse unter Messbedingungen.

Das vorliegende Dokument stellt eine Weiterentwicklung der vorangegangenen Ausgaben (EN 14211:2005 und EN 14211:2012) dar. Es wird empfohlen, dass bei der Beschaffung von Geräten diese vollständig mit diesem Dokument übereinstimmen.

ANMERKUNG 4 Eignungsprüfungen, die vor der Veröffentlichung dieses Dokuments zum Zweck des Nachweises der Gleichwertigkeit durchgeführt wurden, sind weiterhin gültig.

ANMERKUNG 5 Eignungsprüfungen von Messgeräten, die vor der Veröffentlichung dieses Dokuments durchgeführt wurden, bleiben weiterhin für die Verwendung für regulierte Beobachtungszwecke gültig.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 15267-1, *Luftbeschaffenheit — Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen — Teil 1: Grundlagen*

EN 15267-2, *Luftbeschaffenheit — Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen — Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung*

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

EN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen (ISO 6143)*

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

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

EN ISO 6145-7, *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamischen Verfahren — Teil 7: Thermische Massendurchflussregler (ISO 6145-7)*

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

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

ISO 19229, *Gasanalyse — Reinheitsanalyse und die Behandlung der Daten der Reinheit*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Plattform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Justierung

Justierung eines Messsystems

Reihe von Tätigkeiten, die an einem Messsystem ausgeführt werden, sodass dieses festgelegte Anzeigen liefert, die Werten einer zu messenden Größe entsprechen

Anmerkung 1 zum Begriff: Zu den Justierungsarten eines Messsystems gehören Nullpunktjustierung eines Messsystems, Offset-Justierung und Kennwertjustierung (manchmal auch Verstärkungsjustierung genannt).

Anmerkung 2 zum Begriff: Justierung eines Messsystems sollte nicht mit Kalibrierung verwechselt werden, die eine Voraussetzung für Justierung ist.

[QUELLE: JCGM 200:2012, 3.11] [2]

Anmerkung 3 zum Begriff: Im Zusammenhang mit diesem Dokument wird Justierung in der Regel an Messdaten und nicht am Messgerät durchgeführt.

3.2

Außenluft

Außenluft in der Troposphäre mit Ausnahme von Arbeitsstätten im Sinne der Richtlinie 89/654/EWG, an denen Bestimmungen für Gesundheitsschutz und Sicherheit am Arbeitsplatz gelten und zu denen die Öffentlichkeit normalerweise keinen Zugang hat

[QUELLE: Richtlinie 2008/50/EG] [1]

3.3

Messgerät

Messeinrichtung, die ein Ausgangssignal als Funktion der Konzentration, des Partialdrucks, des Volumenstroms oder der Temperatur einer oder mehrerer Komponenten einer Gasmischung liefert

3.4

Verfügbarkeit des Messgeräts

Teil der Zeitspanne, für den valide Messdaten eines Messgeräts für Außenluftkonzentrationen verfügbar sind

3.5

Kalibrierung

Tätigkeit, die unter festgelegten Bedingungen in einem ersten Schritt eine Beziehung zwischen den durch Normale zur Verfügung gestellten Größenwerten mit ihren Messunsicherheiten und den entsprechenden Anzeigen mit ihren beigeordneten Messunsicherheiten herstellt und in einem zweiten Schritt diese Informationen verwendet, um eine Beziehung herzustellen, mit deren Hilfe ein Messergebnis aus einer Anzeige erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Das Ergebnis einer Kalibrierung kann in Form einer Angabe, einer Kalibrierfunktion, eines Kalibrierdiagramms, einer Kalibrierkurve oder einer Kalibriertabelle ausgedrückt werden. In einigen Fällen kann sie aus einer additiven oder multiplikativen Korrektur der Anzeige mit der beigeordneten Messunsicherheit bestehen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Kalibrierung sollte nicht mit Justierung eines Messsystems verwechselt werden, das oft fälschlicherweise „Selbst-Kalibrierung“ genannt wird, und auch nicht mit Verifizierung der Kalibrierung.

Anmerkung 3 zum Begriff: Oft wird nur der erste Schritt in der obigen Definition als Kalibrierung angesehen.

[QUELLE: JCGM 200:2012 2.39] [2]

Anmerkung 4 zum Begriff: Im Zusammenhang mit diesem Dokument ist Kalibrierung ein Vergleich des Signals des Messgeräts mit einer bekannten Gaskonzentration bekannter Unsicherheit, wenn die aus diesem Vergleich gewonnene Information für eine gegebenenfalls erforderliche nachfolgende Justierung des Messgeräts verwendet wird.

3.6

Zertifizierungsbereich

Konzentrationsbereich, für den das Messgerät eignungsgeprüft ist

3.7

Prüfung

Verifizierung, dass das Messgerät innerhalb festgelegter Leistungsgrenzen arbeitet

3.8

kombinierte Standardunsicherheit

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, wenn dieses Ergebnis aus den Werten einer Anzahl anderer Größen gewonnen wird. Sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Gliedern, wobei die Glieder Varianzen oder Kovarianzen dieser anderen Größen sind, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Größen variiert.

[QUELLE: JCGM 100:2008 2.3.4] [3]

3.9

Konverterwirkungsgrad

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

3.10

Erweiterungsfaktor

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

[QUELLE: JCGM 100:2008 2.3.6] [3]

3.11

benannte Stelle

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

3.12

Nachweisgrenze

kleinste Konzentration einer Messgröße, die zuverlässig mit einem bestimmten Messverfahren nachgewiesen werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Nachweisgrenze wird berechnet als $3,3 \times (s_z/B)$, wobei s_z die Standardabweichung des Signals des Messgeräts bei der Konzentration null der Messgröße (siehe 8.4.5) und B die Steigung der Kalibrierfunktion ist [4].

3.13

erweiterte Messunsicherheit

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Anteil kann als Überdeckungswahrscheinlichkeit oder Vertrauensniveau angesehen werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Um dem durch die erweiterte Messunsicherheit gekennzeichneten Bereich ein spezielles Vertrauensniveau zuzuordnen, sind explizite oder implizite Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung erforderlich, die durch das Messergebnis und die kombinierte Standardunsicherheit charakterisiert wird. Das Vertrauensniveau, das diesem Bereich zugeordnet werden kann, kann nur in dem Maße bekannt sein, wie solche Annahmen gerechtfertigt sind.

[QUELLE: JCGM 100:2008 2.3.6] [3]

Anmerkung 3 zum Begriff: Für die Anwendung dieses Dokuments ist die erweiterte Messunsicherheit die mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ multiplizierte, kombinierte Standardunsicherheit, d.h. ein Intervall mit einem Vertrauensniveau von 95 %.

3.14

Abfallzeit

Differenz zwischen Einstellzeit (Abfall) und Totzeit (Abfall)

3.15

unabhängige Messung

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Es gilt der größere der Werte für Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall).

3.16

Einzelmessung

über eine der Einstellzeit des Messgeräts entsprechende Zeitspanne gemittelte Messung

Anmerkung 1 zum Begriff: Es gilt der größere der Werte für Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall).

Anmerkung 2 zum Begriff: Diese Definition unterscheidet sich von dem Konzept der „Einzelmessung“ nach Richtlinie 2008/50/EG [1].

3.17

Einflussgröße

Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

[QUELLE: JCGM 100:2008 B.2.10] [3]

3.18

Störkomponente

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

3.19

Abweichung von der Linearität (en: „lack of fit“)

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

3.20

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 einer zuvor festgelegten Änderung der stabilen Messwertanzeige entspricht

3.21

Grenzwert

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

[QUELLE: Richtlinie 2008/50/EG] [1]

3.22

Langzeitdrift

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

3.23

Messstation

Räumlichkeit im Feld, in dem ein Messgerät zur Messung eines Luftschadstoffs oder mehrerer Luftschadstoffe installiert ist

3.24

Parallelmessungen

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

3.25

Leistungskenngröße

einer der Parameter, die die Leistungsfähigkeit einer Messeinrichtung kennzeichnen

3.26

Leistungskriterium

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

3.27

Kontrollintervall

Zeitspanne, in der die Drift das Leistungskriterium für die Langzeitdrift erfüllt

3.28

Wiederholpräzision (von Messergebnissen)

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Zu diesen Bedingungen gehören:

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

3.29

Vergleichpräzision unter Feldbedingungen

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen werden Vergleichbedingungen im Feld genannt und umfassen:

- dieselbe Messdurchführung;
- zwei identische Messgeräte, benutzt unter denselben Bedingungen;

- dieselbe Messstation;
- das Kontrollintervall.

3.30

Verweilzeit im Messgerät

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

3.31

Verweilzeit in der Probennahmeeinrichtung

Zeitspanne, in der die Probenluft zum Einlass des Messgeräts überführt wird

3.32

Einstellzeit

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

3.33

Probenluft

Teil der Außenluft, der durch den Probeneinlass und die Probennahmeeinrichtung für eine nachfolgende Messung überführt wird

3.34

Probengastemperatur

Temperatur des Probengases am Probeneinlass

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Begriff „Probengas“ kann sich auf ein bei der Eignungsprüfung verwendetes Prüfgas oder auf zum Messgerät überführte Außenluft beziehen.

3.35

Probennahmeeinrichtung

Anordnung von Bauteilen für die Überführung der Außenluft zum Messgerät

3.36

Kurzzeitdrift

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

3.37

Standardunsicherheit

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit eines Messergebnisses

[QUELLE: JCGM 100:2008 2.3.1] [3]

3.38

Umgebungstemperatur

Temperatur der das Messgerät direkt umgebenden Luft

3.39

Gesamtverweilzeit

Summe der Verweilzeit in der Probennahmeeinrichtung und der Verweilzeit im Messgerät

3.40

Eignungsprüfung

Untersuchung von zwei oder mehr Messgeräten derselben Bauart, die einer bestimmten Stelle von einem Hersteller zur Verfügung gestellt wurden, einschließlich der für die Zulassung der Bauart erforderlichen Prüfungen (Feststellung der Gebrauchstauglichkeit eines bestimmten Gerätemodells / eines eindeutig bezeichneten Messgeräts)

3.41

Unsicherheit

Unsicherheit des mit dem Ergebnis einer Messung assoziierten Messparameters, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte

4 Abkürzungen

AMS	automatisches Messsystem (manchmal auch als kontinuierliches automatisches Messsystem (en: continuous automated measuring system, CAM) bezeichnet) (en: automated measuring system)
FEP	Perfluorethylenpropylen
MFC	Massendurchflussregler (en: multifunctional control)
PFA	Perfluoralkoxy
PTFE	Polytetrafluorethylen

5 Kurzbeschreibung

5.1 Allgemeines

Dieses Dokument beschreibt ein Chemilumineszenzverfahren zur Messung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in der Außenluft. Die Anforderungen, die speziellen Bauteile des Chemilumineszenz-Messgeräts und seine Probennahmeeinrichtung werden beschrieben. Die relevanten Leistungskenngrößen des Messgeräts und die zugehörigen Mindestanforderungen werden angegeben. Die tatsächlichen Werte dieser Leistungskenngrößen eines bestimmten Gerätetyps 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 spezielle Messaufgabe im Feld beruht auf der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit des Messverfahrens. Zur Berechnung dieser erweiterten Messunsicherheit werden die tatsächlichen Werte der Leistungskenngrößen des eignungsgeprüften Messgeräts und die lokalen Bedingungen an der Messstation herangezogen (siehe 9.6). Die erweiterte Messunsicherheit darf die Grenzwerte nicht überschreiten (dies ist auch in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG [1] festgelegt). Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle für Messungen im Feld werden angegeben (siehe 9.4).

5.2 Messprinzip

Die Chemilumineszenz beruht hier auf der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon. Im Chemilumineszenz-Messgerät wird Luft durch ein Filter gesaugt (um die Verunreinigung der gasführenden Teile, besonders der optischen Komponenten, zu verhindern) und bei konstantem Volumenstrom in die Reaktionskammer geleitet, in der sie zur Bestimmung von Stickstoffmonoxid mit Ozon im Überschuss 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 mit einem 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 dieses 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 an Stickstoffdioxid ergibt sich aus der Differenz dieses Werts und der Stickstoffmonoxid-Konzentration 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 Stickstoffmonoxid mit Ozon entstehende Licht, dessen Intensität proportional zur Stickstoffmonoxid-Konzentration ist, entsteht, wenn Elektronen der angeregten Stickstoffdioxid-Moleküle in einen niedrigeren Energiezustand übergehen.

Das Chemilumineszenzverfahren basiert auf der Reaktion:



Angeregte Stickstoffdioxid-Moleküle (NO_2^*) emittieren Strahlung im nahen Infrarot-Bereich (600 nm bis 3 000 nm) mit einem Maximum um 1 200 nm. Zur Bestimmung von Stickstoffdioxid wird dieses in einem Konverter in Stickstoffmonoxid umgewandelt:



Stickstoffmonoxid wird nach den Reaktionen (1) und (2) bestimmt.

Die Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid werden in den vom Kalibrierstandard angegebenen Einheiten ausgedrückt. Im Messbericht werden die Ergebnisse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben, wobei Umrechnungsfaktoren verwendet werden (siehe Abschnitt 10).

5.3 Eignungsprüfung

Die Eignungsprüfung beruht auf der Bewertung von Leistungskenngrößen, die mit vorgeschriebenen Prüfverfahren bestimmt werden. In diesem Dokument werden Prüfverfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen von mindestens zwei Messgeräten in der Laborprüfung und denselben Messgeräten in der Feldprüfung beschrieben, wobei die Geräte in beiden Fällen parallel betrieben werden. Die Eignungsprüfungen im Labor dürfen den Probeneinlass, die Probennahmeeinrichtung und ein externes Datenerfassungssystem nicht einbeziehen, müssen aber die Probennahmeleitung des Messgeräts und des Filters einbeziehen. Die Eignungsprüfung im Feld kann den Probeneinlass und die Probennahmeeinrichtung einbeziehen, der Einfluss dieser Komponenten auf die Prüfergebnisse ist aber durch sachgerechte Wartung zu minimieren.

Die Leistungsprüfung ist von einer kompetenten Stelle durchzuführen. Die Bewertung der Ergebnisse bezüglich der Eignungsprüfung des Messgeräts beruht auf der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit, die aus den numerischen Werten der relevanten Leistungskenngrößen abgeleitet und mit einer vorgegebenen maximal zulässigen Unsicherheit verglichen wurde.

Die Eignungsprüfung eines Messgeräts sowie die nachfolgenden Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollmaßnahmen belegen, dass die in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG [1] bezüglich der Datenqualität definierten Anforderungen erfüllt werden können.

Der experimentelle Nachweis muss durch Folgendes erfolgen:

- Eignungsprüfungen, die unter den Bedingungen des beabsichtigten Einsatzes des festgelegten Messverfahrens durchgeführt werden, und

- die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit unter Bezug auf JCGM 100 [3].

5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle

Vor der Installation und dem Betrieb eines eignungsgeprüften Messgeräts in einer Messstation ist die erweiterte Messunsicherheit anhand der bei der Eignungsprüfung ermittelten Werte der Leistungskenngrößen und der lokalen Bedingungen an der Messstation zu berechnen. Mit dieser Berechnung ist nachzuweisen, dass das eignungsgeprüfte Messgerät die Anforderungen für alle zutreffenden Grenzwerte unter den Randbedingungen in dieser bestimmten Messstation erfüllt.

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

Um sicherzustellen, dass die Unsicherheit der nachfolgenden im Feld erhaltenen Messergebnisse den zulässigen Wert einhält, werden in Abschnitt 9 entsprechende Anforderungen zur Qualitätssicherung und -kontrolle beim Betrieb und bei der Wartung der Probennahmeeinrichtung und des Messgeräts gestellt.

6 Probennahme

6.1 Allgemeines

Je nach Anordnung des Chemilumineszenz-Messgeräts in der Messstation kann eine eigene Probennahmeleitung verwendet werden. Alternativ kann die Probennahme über einen gemeinsamen Probeneinlass mit einem Probengasverteiler, an den weitere Geräte angeschlossen werden können, erfolgen. Die Betriebsbedingungen und die Bauweise der Probennahmeeinrichtung tragen zur Messunsicherheit bei. Mit den in den folgenden Abschnitten genannten Anforderungen an die Probennahmeeinrichtung kann dieser Beitrag zur erweiterten Messunsicherheit minimiert werden.

ANMERKUNG Im Anhang B sind unterschiedliche Anordnungen schematisch dargestellt.

Die folgenden Faktoren können infolge der Ab- oder Zunahme der Stickstoffdioxid-Konzentration zur Messunsicherheit beitragen, wenn die Probennahme als integraler Bestandteil der Messung betrachtet wird:

- Verlust von Stickstoffdioxid in der Probennahmeeinrichtung;
- Verlust von Stickstoffdioxid im Partikelfilter;
- Bildung von Stickstoffdioxid durch Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon in der Probennahmeeinrichtung und im Messgerät.

Diese Faktoren sind als relevant erkannt, können wegen des Fehlens geeigneter Bewertungsverfahren zurzeit aber nicht quantifiziert werden. Demzufolge werden ihre Beiträge bei der nach diesem Dokument durchgeführten Unsicherheitsbewertung nicht berücksichtigt. Ihr Einfluss wird durch Mindestanforderungen (siehe 6.3), geeignete Qualitätssicherungs- und -kontrollmaßnahmen (siehe 9.4 bis 9.6) sowie Wartungsarbeiten (siehe 9.7) minimiert.

6.2 Probennahmeort

Der Ort für Probennahme und Analyse wird nicht vorgegeben, da dieser durch die Kategorie der Messstation bedingt wird (z. B. ländliches Gebiet oder Gebiet mit städtischem Hintergrund). Eine Anleitung sowie Kriterien für die Festlegung von Probennahmestellen sind in Anhang III der Richtlinie 2008/50/EG [1], mit Ergänzungen durch die Änderung 2015/1480/EG [5], angegeben.

6.3 Probennahmeeinrichtung

6.3.1 Aufbau

Die Probennahmeeinrichtung muss über einen Probeneinlass verfügen und kann zusätzlich die folgenden Bauteile enthalten:

- eine spezielle Probenahmeleitung zum Messgerät oder Probengasverteiler;
- ein Partikelfilter zwischen Probennahmeleitung oder Probengasverteiler und Messgerät;
- eine Probengaspumpe, wenn ein Probengasverteiler verwendet wird.

Der Probeneinlass muss so konstruiert sein, dass kein Regenwasser in die Probennahmeeinrichtung eindringen kann. Die Probennahmeleitung oder der Probenverteiler müssen so kurz wie praktisch möglich sein, um die Verweilzeit zu minimieren (siehe auch 6.3.3).

Falls ein Probengasverteiler eingesetzt wird, ist eine zusätzliche Pumpe erforderlich, deren Leistung ausreicht, um die in den vorangegangenen Abschnitten für die Probennahme genannten Anforderungen zu erfüllen (siehe auch 6.5 und Anhang B).

Das Material des Probeneinlasses, der Probennahmeleitung oder des Probengasverteilers kann die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Deshalb sind Materialien wie Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluoralkoxy (PFA), Borsilikatglas oder hochwertiger / silikonbeschichteter Edelstahl zu verwenden. Die auf das Material des Probeneinlasses und der Leitung oder des Probengasverteilers zurückgehenden Verluste an Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid müssen $\leq 2,0$ % sein.

ANMERKUNG 1 Bei der Verwendung von polymeren Werkstoffen ist es wichtig, ihre Durchlässigkeit für Gase und insbesondere für Wasserdampf zu berücksichtigen. Diese Auswirkung kann vermieden werden, indem die Dicke der Probenahmeleitung oder des Probengasverteilers erhöht wird.

ANMERKUNG 2 Dieser Wert kann bei Befolgung der Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle (siehe Abschnitt 9) eingehalten werden.

Zur Vermeidung von Kondensationen können Probennahmeleitung oder Probengasverteiler mäßig beheizt werden. Kondensationen können bei hoher Außentemperatur und/oder Feuchte auftreten.

Der Einfluss des durch den Probeneinlass, die Probennahmeleitung oder den Probengasverteiler sowie das Partikelfilter verursachten Druckabfalls auf die gemessenen Konzentrationen muss $\leq 1,0$ % sein.

6.3.2 Partikelfilter

Zwischen Probennahmeleitung oder Probengasverteiler und dem Einlass des Messgeräts ist ein Partikelfilter zu installieren. Es muss alle Partikel zurückhalten, die das Leistungsvermögen des Messgeräts beeinträchtigen könnten. Es muss aus PTFE gefertigt sein. Das Material des Filtergehäuses muss gegenüber Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid inert sein.

Der Filter kann sich im Messgerät befinden (siehe 7.9) oder außerhalb. Falls das Messgerät ein eingebautes Filter enthält, ist kein externes Filter erforderlich.

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 ist vor der Verwendung für Messungen zu konditionieren. Es muss regelmäßig ausgewechselt werden, wobei die Häufigkeit des Wechsels von der Staubbelastung an der

Probennahmestelle abhängt (siehe 9.7). Das Filtergehäuse ist mindestens alle sechs Monate zu reinigen. Eine Überladung des Partikelfilters kann Stickstoffdioxidverluste durch Adsorption an den Partikeln verursachen und den Druckabfall in der Probennahmeleitung vergrößern.

6.3.3 Bildung von NO₂ und Verlust von NO

Da die Probenluft im Allgemeinen O₃ enthält, ändern sich die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid durch die Reaktion von NO mit O₃ im Probeneinlass, in der Probennahmeleitung oder dem Probengasverteiler, und im Messgerät. In der Praxis kann eine signifikante Änderung der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationen vermieden werden, wenn die Verweilzeit in der Probennahmeeinrichtung ≤ 3 s ist. Die Anforderung für die Verweilzeit im Messgerät ist ≤ 3 s (siehe Tabelle 1). Nur die Verweilzeit im Stickstoffmonoxid-Kanal ist relevant. Die Verweilzeit im NO_x-Kanal mit Konverter ist ohne Bedeutung, da das gesamte Stickstoffdioxid im Konverter in Stickstoffmonoxid umgewandelt wird.

Folglich muss die Gesamtverweilzeit im Probennahmesystem und im Messgerät ≤ 6 s sein.

Je nach Anordnung des Partikelfilters kann die Probennahmeeinrichtung durch Staubablagerungen verunreinigt werden, was zu NO₂-Verlusten führen kann. Dies kann zu einem Verlust von Stickstoffdioxid führen. Die Probennahmeeinrichtung muss mit einer von den lokalen Bedingungen abhängenden Regelmäßigkeit gereinigt werden (siehe 9.4.1).

6.3.4 Konditionierung

Die Probennahmeeinrichtung und das Partikelfilter müssen bei der Erstinstallation und nach jeder Reinigung durch eine mindestens 30-minütige Probennahme von Luft beim Nennvolumenstrom konditioniert werden, um eine vorübergehende Abnahme der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentration zu vermeiden. Die Konditionierung kann auch bereits im Labor vor der Installation erfolgen.

Die Konditionierungsphasen dürfen nicht in die Berechnung der Verfügbarkeit des Messgeräts bei der Eignungsprüfung (siehe 8.5.7) eingehen.

ANMERKUNG Die Konditionierung während des Feldbetriebs ist als Teil der Wartungsarbeiten zu sehen. Folglich sind die während der Konditionierung gemessenen Konzentrationen nicht in die Berechnung der Datenerfassung, der Stunden- und Jahresmittelwerte einzubeziehen.

6.4 Steuerung und Regelung des Probenvolumenstroms

Der Probenvolumenstrom in das Messgerät muss im Rahmen der Angaben des Geräteherstellers liegen.

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

6.5 Pumpe für den Probengasverteiler

Bei Verwendung eines Probengasverteilers ist eine Pumpe (oder eine ähnliche Vorrichtung, z. B. ein Ventilator) zur Probennahme der Luft und zum Durchsaugen der Probenluft durch den Probengasverteiler erforderlich. Der Einlass der Pumpe muss am Ende des Probengasverteilers angeordnet sein (siehe Anhang B). Die Pumpe muss eine ausreichende Leistung aufweisen, um sicherzustellen, dass alle an den Probengasverteiler angeschlossenen Messgeräte mit der erforderlichen Luftmenge versorgt werden und dass die Verweilzeit die in 6.3.3 genannten Anforderungen erfüllt. Zur Überwachung der Funktion dieser Pumpe wird die Installation eines Volumenstromalarmgebers empfohlen. Ein Beispiel für den Probengasverteiler wird im Anhang B vorgestellt.

Der Einfluss des durch diese Pumpe verursachten Druckabfalls auf die gemessene Konzentration muss $\leq 1,0$ % sein.

7 Messgerät

7.1 Allgemeines

Drei Typen von Messgeräten stehen zur Verfügung, solche mit:

- a) zwei Reaktionskammern und einem Photomultiplier oder einer Photodiode;
- b) zwei Reaktionskammern mit jeweils eigenem Photomultiplier oder eigener Photodiode;
- c) einer Reaktionskammer und einem Photomultiplier oder einer Photodiode.

Bei Typ a) und Typ b) wird der Luftstrom in zwei Teilströme aufgeteilt. Der eine Teilstrom wird zur Stickstoffmonoxid-Messung direkt zu einer der Reaktionskammern geleitet, der andere Teilstrom wird zur Umwandlung des Stickstoffdioxids in Stickstoffmonoxid zunächst durch den Konverter und dann zur Messung des Gesamtgehaltes von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid zu der zweiten Reaktionskammer geleitet.

Beim Typ c) strömt die Probenluft abwechselnd durch den Konverter oder am Konverter vorbei, wobei jeweils die Summe von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffmonoxid alleine gemessen wird.

ANMERKUNG 1 Bild C.1 und Bild C.2 (Typ a) und Typ b)) und Bild C.3 (Typ c) zeigen schematische Darstellungen von typischen Messgeräten.

ANMERKUNG 2 Einige Modelle des Typs c) erfüllen wegen der schnellen Schwankungen der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentrationen nicht die Anforderungen für verkehrsbezogene Standorte. Diese Schwankungen können zur fehlerhaften Bestimmung der Stickstoffdioxid-Konzentration, dem Ergebnis der Subtraktion von zwei aufeinander folgenden Messwerten (NO_x und NO), führen. Die Verwendung einer Verzögerungsschleife verringert dieses Problem. Der Mittelungsfehler wird in der Eignungsprüfung quantifiziert.

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

7.2 Konverter

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

Die meisten Konverter verwenden einen beheizten, auf konstanter Temperatur gehaltenen Ofen, und sind z. B. aus nichtrostendem Stahl, Kupfer, Molybdän, Wolfram oder spektroskopisch reinem Kohlenstoff hergestellt. Weitere Typen (z. B. Photolysekonverter) sind verfügbar.

Der Konverter muss mindestens 95 % des Stickstoffdioxids in Stickstoffmonoxid umwandeln. Der Konverterwirkungsgrad ist nach 8.4.14 zu prüfen. Eine rechnerische Korrektur der Stickstoffdioxid-Konzentration ist durchzuführen, wenn der Konverterwirkungsgrad $< 98 \%$ ist.

Photolysekonverter sind spezifisch für Stickstoffdioxid, es wird jedoch empfohlen, den Konverterwirkungsgrad häufiger zu überprüfen.

7.3 Ozongenerator

Ozon wird aus Sauerstoff hergestellt, entweder durch Ultraviolett-Bestrahlung oder durch stille elektrische Hochspannungsentladung. Wird bei einem Ozongenerator, der mit elektrischer Hochspannungsentladung arbeitet, Sauerstoff in Umgebungsluft verwendet, muss diese gründlich getrocknet und gefiltert werden. Falls das Ozon aus synthetischer Luft bekannter Qualität aus einer Druckgasflasche erzeugt wird, kann die synthetische Luft direkt auf den Generator aufgegeben werden. Die Konzentration des erzeugten Ozons muss ausreichend hoch sein, um die erforderliche Linearität des Messgeräts sicherzustellen. Eine zu niedrige Ozon-Konzentration führt zu nichtlinearem Verhalten des Messgeräts gegenüber Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid. Das Messgerät muss die Anforderungen bezüglich der Abweichung von der Linearität nach 8.2 erfüllen.

7.4 Reaktionskammer

Die Reaktionskammer muss aus inertem Material sein. Die Temperatur der Reaktionskammer muss oberhalb der Umgebungstemperatur liegen und konstant sein. Praxisüblich sind 40 °C bis 50 °C. Die Chemilumineszenz-Reaktion erfolgt bei Unterdruck, um Quenching-Effekte zu minimieren und die Empfindlichkeit zu erhöhen.

7.5 Optisches Filter

Das optische Filter muss Strahlung mit Wellenlängen unter 600 nm entfernen. Damit wird die Störung minimiert, die durch die bei diesen Wellenlängen Chemilumineszenz-Strahlung emittierenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe hervorgerufen wird.

7.6 Detektor

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

7.7 Vorrichtung zum Entfernen von Ozon

Das Ozon muss aus der Probenluft 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.

Ozon-Scrubber, z. B. auf Jodid-Basis, bei denen explosive Peroxide entstehen könnten, sollten nicht verwendet werden.

7.8 Probengaspumpe des Messgeräts

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

7.9 Partikelfilter

Das Messgerät enthält üblicherweise ein internes Partikelfilter. Dieses Filter ist bei der Eignungsprüfung als integraler Bestandteil des Messgeräts anzusehen.

8 Eignungsprüfung von Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Messgeräten

8.1 Allgemeines

Bei der Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in Luft muss die von Richtlinie 2008/50/EG vorgegebene maximal zulässige Messunsicherheit eingehalten werden. Um zu erreichen, dass die Unsicherheit kleiner (oder gleich) diesem zulässigen Wert ist, muss das Messgerät die Kriterien für die in diesem Dokument angegebenen Leistungskenngrößen erfüllen. Die Werte für diese ausgewählten Leistungskenngrößen müssen in Labor- und Feldprüfungen ermittelt werden. Durch Berechnung der erweiterten Messunsicherheit aus der Kombination der Werte dieser Leistungskenngrößen ist zu beurteilen, ob das Chemilumineszenz-Messgerät das Kriterium der maximal zulässigen Unsicherheit einhält. Das Kriterium ist auch in der Richtlinie 2008/50/EG beschrieben.

Das Verfahren zur Beurteilung der Werte der Leistungskenngrößen (Eignungsprüfung) umfasst Labor- und Feldprüfungen sowie die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit. Prüfverfahren werden zur Bestimmung der Leistungskenngrößen von mindestens zwei Messgeräten in der Laborprüfung und denselben Messgeräten in der Feldprüfung beschrieben, wobei die Geräte in beiden Fällen parallel betrieben werden.

Das Prüfverfahren muss die Zertifizierungsanforderungen von EN 15267-1 und EN 15267-2 erfüllen. Eine kompetente Stelle muss die Eignungsprüfungen durchführen.

ANMERKUNG 1 Es wird empfohlen, dass die Organisationen, die die laufenden Eignungsprüfungen durchführen, in Übereinstimmung mit einer international zulässigen Norm akkreditiert sind. EN ISO/IEC 17025 [6] ist die geltende, international harmonisierte Norm.

ANMERKUNG 2 Eine formale Akkreditierung durch eine Mitgliedskörperschaft der Europäischen Akkreditierungsstelle nach EN ISO/IEC 17025 [6] stellt einen Nachweis der Konformität dar.

EN 15267-1 legt die allgemeinen Grundsätze für die Produktzertifizierung von automatischen Messeinrichtungen (AMS) zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen und zur Überwachung der Luftqualität fest. Diese Produktzertifizierung besteht aus den folgenden aufeinander folgenden Schritten:

- a) Leistungsprüfung einer AMS;
- b) Erstbeurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Geräteherstellers;
- c) Zertifizierung;
- d) Produktüberwachung nach der Zertifizierung.

EN 15267-2 deckt die zusätzlichen Anforderungen für das Managementsystem des Herstellers der EN ISO 9001 [7] zur Kontrolle von Design und Herstellung der AMS ab. Dieses Dokument dient auch als Referenzdokument für die Auditierung des Managementsystems des Geräteherstellers.

8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Die bei den Labor- und Feldprüfungen zu bestimmenden Leistungskenngrößen sowie die zugehörigen Leistungskriterien sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 1 gilt für diejenigen Bereiche, die im Anwendungsbereich dieses Dokuments als normativ festgelegt sind. Wenn Eignungsprüfungen für andere Zertifizierungsbereiche durchgeführt werden, müssen in absoluten Einheiten wie nmol/mol/K angegebene Leistungskriterien gegebenenfalls geändert werden, um die Unsicherheitskriterien des Anhangs I der Richtlinie 2008/50/EG zu erfüllen.

Die Leistungskenngrößen sind bei den Labor- und Feldprüfungen nach den in 8.4, 8.5 und Anhang A beschriebenen Verfahren zu bestimmen.

Tabelle 1 — Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Ab-schnitt	Laborprüfung		Feldprüfung		Leistungskriterium für NO und NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
1	Wiederholstandardabweichung bei null	$s_{r,z}$	8.4.5	X				$\leq 1 \text{ nmol/mol}$
2	Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_t	$s_{r,ct}$	8.4.5	X				$\leq 3 \text{ nmol/mol}$
3	Abweichung von der Linearität (Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)		8.4.6					
3a	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei Konzentrationen größer als null	$r_{\max}$		X				$\leq 4,0 \text{ \% des Messwerts}$
3b	Abweichung bei null	r_z		X				$\leq 5 \text{ nmol/mol}$
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	b_{gp}	8.4.7	X				$\leq 8,0 \text{ nmol/mol/kPa}$
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	b_{gt}	8.4.8	X				$\leq 3,0 \text{ nmol/mol/K}$
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	b_{st}	8.4.9	X				$\leq 3,0 \text{ nmol/mol/K}$
7	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	b_v	8.4.10	X				$\leq 0,30 \text{ nmol/mol/V}$
8	Störkomponenten bei null und der Konzentration c_t^a		8.4.11					
8a	H ₂ O mit der Konzentration 19 mmol/mol ^b	$X_{H_2O,z,ct}$		X				$\leq 5 \text{ nmol/mol}$
8b	CO ₂ mit der Konzentration 500 µmol/mol	$X_{CO_2,z,ct}$		X				$\leq 5 \text{ nmol/mol}$
8c	NH ₃ mit der Konzentration 200 nmol/mol ^c	$X_{NH_3,z,ct}$			X ^c			$\leq 5 \text{ nmol/mol}$

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Ab- schnitt	Laborprüfung		Feldprüfung		Leistungskriterium für NO und NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
9	Mittelungsfehler	E_{av}	8.4.12	X	X			$\leq 7,0$ % des Messwerts
10	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	$s_{r,f}$	8.5.5				X	$\leq 5,0$ % des Mittelwerts über 3 Monate
11	Langzeitdrift bei null	$D_{l,z}$	8.5.4			X		≤ 5 nmol/mol
12	Langzeitdrift beim Spannniveau	$D_{l,s}$	8.5.4			X		$\leq 5,0$ % des Maximums des Zertifizierungsbereichs
13	Kurzzeitdrift bei null	$D_{s,z}$	8.4.4	X				$\leq 2,0$ nmol/mol über 12 h
14	Kurzzeitdrift beim Spannniveau	$D_{s,s}$	8.4.4	X				$\leq 6,0$ nmol/mol über 12 h
15	Einstellzeit (Anstieg)	t_r	8.4.3	X	X			≤ 180 s
16	Einstellzeit (Abfall)	t_f	8.4.3	X	X			≤ 180 s
17	Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit	t_d	8.4.3	X	X			≤ 10 s
18	Differenz Proben-/Kalibriereingang ^d	ΔX_{sc}	8.4.13	X				$\leq 1,0$ %
19	Kontrollintervall		8.5.6			X		3 Monate oder weniger, falls der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt
20	Verfügbarkeit des Messgeräts	A_a	8.5.7			X		≥ 90 %
21	Konverterwirkungsgrad ^{e,f}	E_c	8.4.14		X			≥ 98 %
22	Verweilzeit im Messgerät		8.4.15		X			$\leq 3,0$ s

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Ab- schnitt	Laborprüfung		Feldprüfung		Leistungskriterium für NO und NO ₂
				NO	NO ₂	NO	NO ₂	
a	Leistungskriterium gilt sowohl für null als auch die Prüfgaskonzentration.							
b	Eine H ₂ O-Konzentration von 19 mmol/mol entspricht 80 % relativer Luftfeuchte bei 20 °C und 101,3 kPa.							
c	Zu bestimmen unter Verwendung von NO-Prüfgas und Ablesen des NO ₂ -Signals.							
d	Sofern relevant.							
e	Bei NO _x -Messgeräten mit nur einer Reaktionskammer kann ein undichtes Ventil zwischen den NO- und NO _x -Kanälen zur Vermischung von NO ₂ und NO und damit zu einem Minderbefund bei der NO ₂ -Konzentration führen.							
f	Diese Anforderung unterscheidet sich von der Anforderung in der laufenden Qualitätsprüfung (siehe Tabelle 6 und 9.6.3). Bei der Laborprüfung ist der Konverter neu und die Anforderungen sind daher strenger.							
ANMERKUNG μmol/mol = ppm; nmol/mol = ppb								

8.3 Änderungen am Messgerät

Wenn der Hersteller bauliche Änderungen vornimmt, muss er das Prüfinstitut und die benannte Stelle informieren, außer er hat Belege dafür, dass das Messgerät die im ursprünglichen Zertifikat aufgeführten Anforderungen erfüllt. Die folgenden drei Typen von Änderungen an eignungsgeprüften Messgeräten werden festgelegt:

- Typ 0: Änderungen, die keinen messbaren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Messgeräts haben;
- Typ 1: Änderungen, die einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Messgeräts haben können, bei denen aber nachfolgende Prüfungen zeigen, dass der Einfluss solcher Änderungen nicht signifikant ist;
- Typ 2: Änderungen, die einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Messgeräts haben.

Ein signifikanter Einfluss ändert die Leistungsfähigkeit des Messgeräts in Bezug auf die betreffenden Leistungskenngrößen gegenüber der im Zertifikat angegebenen. Der Hersteller muss alle Änderungen an einem eignungsgeprüften Messgerät beurteilen. Falls Änderungen vom Typ 2 festgestellt werden, ist eine weitere Prüfung durchzuführen. Der Hersteller muss alle Änderungen und Beurteilungen entsprechend den Anforderungen der EN ISO 9001 [7] und EN 15267-2 in einer Weise dokumentieren, dass sie auditert werden können.

Falls der Hersteller am Messgerät Änderungen des Typs 2 vornimmt, muss das Prüflaboratorium in Abstimmung mit der zuständigen Stelle entscheiden, ob eine zusätzliche Prüfung oder eine vollständige Wiederholungsprüfung erforderlich ist.

8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen bei der Laborprüfung

8.4.1 Allgemeines

Die Bestimmung der Leistungskenngrößen ist im Labor als Teil der Eignungsprüfung durchzuführen. Die Qualität der in den beschriebenen Prüfverfahren eingesetzten Materialien und der Ausrüstung muss die Anforderungen dieses Dokuments erfüllen. Die Laborprüfung ist mit mindestens zwei Messgeräten desselben Typs durchzuführen.

Bei den meisten Prüfungen werden die Messsignale des NO-Kanals ermittelt, die unter Verwendung von Stickstoffmonoxid-Prüfgasen mit definierten Konzentrationen erzeugt werden. Die Gründe hierfür sind:

- Für die meisten Kenngrößen sind die Einflüsse auf den NO- und NO_x-Kanal gleich.
- Die Herstellung von stabilen, niedrig-konzentrierten Stickstoffdioxid-Prüfgasen ausreichend niedriger Unsicherheit ist problematisch.

Sofern Unterschiede zwischen den Messsignalen aus den NO- und NO_x-Kanälen auftreten können, wird das Messsignal aus dem NO_x-Kanal verwendet und nicht das Messsignal aus dem NO-Kanal.

8.4.2 Prüfbedingungen

8.4.2.1 Allgemeines

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

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

Falls Autoskalierungs- oder Selbstkorrekturfunktion am Gerät wahlfrei sind, dann sind diese Funktionen bei der Laborprüfung auszuschalten.

Falls Autoskalierungs- oder Selbstkorrekturfunktion nicht wahlfrei sind und als „übliche Betriebsbedingung“ angesehen werden, dann müssen Zeiten und Größen der Selbstkorrekturen für das Prüflabor verfügbar sein. Die Größen der Autozero- und der Auto-Drift-Korrekturen unterliegen den gleichen Einschränkungen, wie sie in den Leistungskenngrößen festgelegt sind.

Vor der Aufgabe von Prüfgasen auf das Messgerät muss die Prüfgaseinrichtung ausreichend lange betrieben worden sein, um stabile Konzentrationen liefern zu können. Das Messgerät muss mit installiertem Partikelfilter geprüft werden.

Die meisten Messgeräte können das Ausgangssignal als fließenden Mittelwert einer einstellbaren Zeitspanne ausgeben. Einige Geräte passen diese Integrationszeit automatisch als Funktion der Frequenz der Konzentrationsschwankungen der gemessenen Komponente an. Diese Optionen werden typischerweise zur Glättung der Ausgabedaten verwendet. Es muss nicht belegt werden, dass der eingestellte Wert für die Mittelungszeit oder die Verwendung eines aktiven Filters das Ergebnis der Prüfung der Mittelungszeit und der Einstellzeit beeinflussen. Für die Labor- und Feldprüfungen müssen die Einstellungen den Herstellerangaben entsprechen. Automatischer Nullabgleich und Selbstkorrekturfunktion sind bei der Laborprüfung auszuschalten; bei der Feldprüfung muss das Messgerät die betriebsübliche Konfiguration aufweisen. Alle Einstellungen sind im Prüfbericht festzuhalten.

8.4.2.2 Parameter

Bei der Prüfung für die einzelnen Leistungskenngrößen müssen folgende Parameter innerhalb des in Tabelle 2 angegebenen Bereichs stabil sein.

Tabelle 2 — Festgelegte Werte und Stabilität der Prüfparameter

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

8.4.2.3 Prüfgase

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

Tabelle 3 — Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen

Verfahren	NO ^a	NO ₂	Beschreibung	Norm
Gasflasche	+	+	Gasgemisch von NO in N ₂ oder Gasgemisch von NO ₂ in (synthetischer) Luft	EN ISO 6142 EN ISO 6143
Permeationsröhrchen	–	+	Bestimmung des Massenverlusts eines flüssiges und gasförmiges NO ₂ enthaltenden Permeationsröhrchens	EN ISO 6145-10
Statische Verdünnung	+	–	Herstellung durch Injektion einer bekannten Menge von NO in ein bekanntes Volumen	EN ISO 6144
Dynamische Verdünnung	+	+	dynamische Vermischung von Gas aus Druckgasflaschen mit (synthetischer) Luft	EN ISO 6145-6 EN ISO 6145-7
Gasphasentitration	–	+	Umwandlung von in einem Gas enthaltenen NO in NO ₂ mit Ozon	
^a +: geeignet, –: nicht geeignet				

ANMERKUNG 1 Eine Anleitung zur korrekten Durchführung der Gasphasentitration wird in VDI 2453-2 [8] und ISO 15337 [9] gegeben.

Die maximal zulässige erweiterte Unsicherheit (95%-Vertrauensniveau) der Konzentration der für die Laborprüfung eingesetzten Prüfgase ist 3 %.

Die mögliche Verunreinigung von Null- und Spangas darf die Ergebnisse der Laborprüfungen nicht signifikant beeinflussen. Diese Gase müssen deshalb die in Tabelle 4a bis Tabelle 4d angegebenen Anforderungen erfüllen.

Die Spezifikationen für die Reinheit von Prüfgasen und Nullgasen müssen nach EN ISO 19229 [10] bewertet werden.

Tabelle 4a — Reinheit des Prüfgases: NO

Verunreinigung	Konzentration
CO ₂	≤ 4,0 µmol/mol
O ₃	≤ 2,0 nmol/mol
NH ₃	≤ 1,0 nmol/mol
Wasserdampf	≤ 150 µmol/mol
NO ₂	für NO > 200 nmol/l: ≤ 0,5 % der NO-Prüfgaskonzentration; für NO ≤ 200 nmol/l: ≤ 1 nmol/mol, je nachdem, welcher Wert höher ist

ANMERKUNG 2 NO-Gasflaschen enthalten möglicherweise Spuren von NO_z; andere Stickoxidarten als NO und NO₂. Es ist schwierig, die NO_z-Konzentration mit einem chemilumineszenten NO_x-Messgerät zuverlässig zu bestimmen. Wenn eine Messung möglich ist, ist es unwahrscheinlich, dass die NO_z-Konzentration mehr als 2 nmol/mol beträgt.

Tabelle 4b — Reinheit des Prüfgases: NO₂

Verunreinigung	Konzentration
CO ₂	≤ 4,0 µmol/mol
O ₃	≤ 2,0 nmol/mol
NH ₃	≤ 1,0 nmol/mol
Wasserdampf	≤ 150 µmol/mol
NO	für NO ₂ > 200 nmol/l: ≤ 0,5 % der NO ₂ -Prüfgaskonzentration; für NO ₂ ≤ 200 nmol/l: ≤ 1 nmol/mol, je nachdem, welcher Wert höher ist

ANMERKUNG 3 NO₂-Gasflaschen enthalten möglicherweise Spuren von NO_z; andere Stickoxidarten als NO und NO₂. Es ist schwierig, die NO_z-Konzentration mit einem chemilumineszenten NO_x-Messgerät zuverlässig zu bestimmen. Wenn eine Messung möglich ist, ist es unwahrscheinlich, dass die NO_z-Konzentration mehr als 2 nmol/mol beträgt.

Tabelle 4c — Reinheit des Nullgases für die Prüfung auf Störkomponenten [11]

Verunreinigung	Konzentration
CO ₂	≤ 4,0 µmol/mol
O ₃	≤ 2,0 nmol/mol
NH ₃	≤ 1,0 nmol/mol
Wasserdampf	≤ 150 µmol/mol
NO	≤ 1,0 nmol/mol
NO ₂	≤ 1,0 nmol/mol

Tabelle 4d — Reinheit des Nullgases für andere Prüfungen [11]

Verunreinigung	Konzentration
CO ₂	≤ 400 µmol/mol
O ₃	≤ 2,0 nmol/mol
NH ₃	≤ 10 nmol/mol
Wasserdampf	≤ 150 µmol/mol
NO	≤ 1,0 nmol/mol
NO ₂	≤ 1,0 nmol/mol

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

ANMERKUNG 4 Geeignete Stabilitätskriterien werden durch die Beschaffung von rückverfolgbaren Gasgemischen erreicht, die nach einer entsprechenden Norm zertifiziert sind, zum Beispiel EN ISO 17034 [12].

8.4.3 Einstellzeit

8.4.3.1 Allgemeine Anforderungen

Die Einstellzeit des Messgeräts ist bei dem vom Hersteller angegebenen Nennvolumenstrom zu bestimmen.

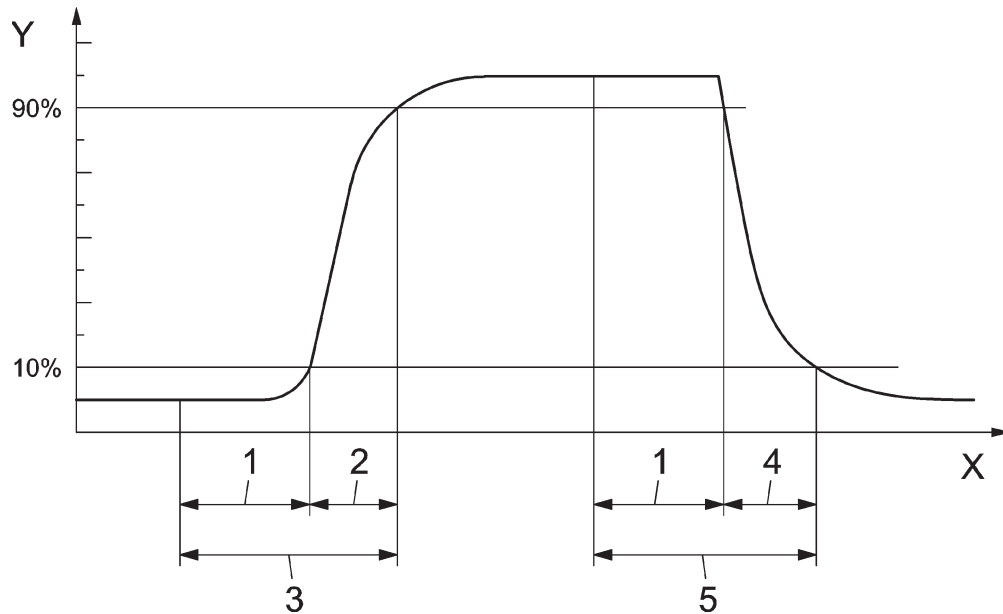
Der Probenvolumenstrom ist bei der Prüfung innerhalb der in 8.4.2 angegebenen Anforderungen ($\pm 1\%$) konstant zu halten. Die Prüfung ist sowohl mit Stickstoffmonoxid als auch mit Stickstoffdioxid durchzuführen.

8.4.3.2 Prüfverfahren

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

ANMERKUNG Für diese Prüfung werden üblicherweise Nullgas und Spangas verwendet.

Der Wechsel von Null- auf Spangas und umgekehrt ist sehr schnell unter Verwendung eines geeigneten Ventils, dessen Auslass direkt am Einlass des Messgeräts montiert sein muss, durchzuführen. Null- und Spangas müssen in gleichem Überschuss angeboten werden, der dann mit Hilfe eines T-Stücks abgeleitet wird. Die Null- und Spangasvolumenströme sind so zu wählen, dass die Totzeit im Ventil und im T-Stück gegenüber der Totzeit des Messgeräts vernachlässigbar ist. Der sprunghafte Wechsel wird durch Umschalten des Ventils von Null- auf Spangas herbeigeführt. Dieser Vorgang wird gemessen und ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Anstieg) nach Bild 1. Wenn die Anzeige über 5 min innerhalb $\pm 2\%$ der angegebenen Prüfgaskonzentration (Span) stabil ist, kann wieder auf Nullgas umgestellt werden, und dieser Vorgang ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Abfall). Wenn die Anzeige über 5 min innerhalb 3 nmol/mol der Nullgas-Konzentration stabil ist, ist der in Bild 1 gezeigte Zyklus abgeschlossen.



Legende

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

Bild 1 — Veranschaulichung der Einstellzeit

Die zwischen dem Beginn der sprunghaften Änderung und dem Erreichen von 90 % der endgültigen stabilen Anzeige des Messgeräts vergangene Zeit (Einstellzeit) ist zu messen. Der gesamte Zyklus ist viermal zu wiederholen. Die Mittelwerte der vier Einstellzeiten (Anstieg) und der vier Einstellzeiten (Abfall) sind zu berechnen.

Die Prüfung ist dann für Stickstoffdioxid zu wiederholen, und zwar mit Konzentrationen kleiner als 20 % und etwa 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffdioxid und umgekehrt.

Die Differenz zwischen den Einstellzeiten ist nach Gleichung (4) zu berechnen:

$$t_d = \bar{t}_r - \bar{t}_f \quad (4)$$

Dabei ist

- t_d die Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall), in s;
- $\bar{t}_r$ die Einstellzeit (Anstieg), Mittelwert der vier Messungen, in s;
- $\bar{t}_f$ die Einstellzeit (Abfall), Mittelwert der vier Messungen, in s.

Die Zeiten t_d , $\bar{t}_r$ und $\bar{t}_f$ müssen die in Tabelle 1 angegebenen Leistungskriterien erfüllen.

8.4.4 Kurzzeitdrift

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

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

ANMERKUNG Die Erfüllung dieses Kriteriums bedeutet, dass Drift kein dominierender Faktor bei den anderen Prüfungen ist.

Die Kurzzeitdrift beim Null- und Spanniveau muss wie folgt berechnet werden:

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

Dabei ist

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

$C_{z,1}$ der Mittelwert der Nullgasmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne, in nmol/mol;

$C_{z,2}$ die mittlere Konzentration der Messungen bei null am Ende der Driftzeitspanne, in 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, in nmol/mol;

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

$C_{s,2}$ die mittlere Konzentration der Messungen beim Spanniveau am Ende der Driftzeitspanne, in nmol/mol.

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

8.4.5 Wiederholstandardabweichung

Nach der Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, müssen 20 Einzelmessungen bei der Konzentration null und einer Stickstoffmonoxid-Prüfgaskonzentration (c_t) von (500 ± 50) nmol/mol durchgeführt werden.

ANMERKUNG 1 Diese Konzentration wurde gewählt, da es keinen NO-Grenzwert gibt.

Die Wiederholstandardabweichung s_r dieser Messungen bei der Konzentration null und bei der Konzentration c_t muss nach Gleichung (7) berechnet werden:

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

Dabei ist

- s_r die Wiederholstandardabweichung, in nmol/mol;
- x_i die i -te Messung, in nmol/mol;
- $\bar{x}$ der Mittelwert der 20 Messungen, in nmol/mol;
- n die Anzahl der Messungen, $n = 20$.

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

Die Wiederholstandardabweichung s_r muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium sowohl bei der Konzentration null als auch der Prüfgaskonzentration c_t erfüllen.

Aus der Wiederholstandardabweichung bei null und der nach 8.4.6 bestimmten Steigung der Kalibrierfunktion wird die Nachweisgrenze des Messgeräts nach [8] berechnet:

$$l_{\text{det}} = 3,3 \times \frac{s_{r,z}}{B} \quad (8)$$

Dabei ist

- l_{det} die Nachweisgrenze des Messgeräts, in nmol/mol;
- $s_{r,z}$ die Wiederholstandardabweichung bei null, in nmol/mol;
- B die nach Anhang A mit den Daten aus 8.4.6 ermittelte Steigung der Kalibrierfunktion.

ANMERKUNG 2 Nachweisgrenzwerte werden für NO_x und NO berechnet.

ANMERKUNG 3 Nachweisgrenzwerte werden für die Datenverarbeitung oder Berichterstattung verwendet, siehe Abschnitt 9.8.

8.4.6 Abweichung von der Linearität bei der Kalibrierfunktion

Die Abweichung von der Linearität bei der Kalibrierfunktion des Messgeräts ist über den Bereich von 0 % bis 95 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO mit mindestens acht Konzentrationen (einschließlich des Nullpunktes) zu prüfen. Das Messgerät ist bei einer Konzentration von etwa 90 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs zu justieren. Bei jeder Konzentration (einschließlich des Nullpunktes) müssen mindestens fünf Einzelmessungen von NO_x und NO durchgeführt werden.

Die Konzentrationen müssen in folgender Reihenfolge aufgegeben werden: 80 %, 10 %, 40 %, 0 %, 60 %, 5 %, 20 % und 95 %. Nach jedem Wechsel der Konzentration sind mindestens vier Einstellzeiten abzuwarten, bevor die nächste Messung durchgeführt wird.

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

ANMERKUNG Das Konzept der Prüfung (Anzahl der Konzentrationen und Anzahl der Wiederholungen) ist so angelegt, dass die Abweichung von der linearen Funktion mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Die

Prüfung ist außerdem ausreichend robust, um Nicht-Linearität zwischen null und einer Konzentration am unteren Ende des Bereichs sowie Linearität von diesem unteren Ende bis zum oberen Ende des Bereichs erkennen zu können.

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

Der größte Wert der relativen Abweichungen wird als $r_{\max}$ angegeben und ist beim Nachweis der Erfüllung der Eignungsprüfungsanforderungen zu berücksichtigen.

8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Umgebungsgasdrucks

Messungen werden bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffmonoxid bei absoluten Drücken von etwa $(90 \pm 0,2)$ kPa und etwa $(110 \pm 0,2)$ kPa durchgeführt. Druckänderungen müssen durch Änderung des angelegten Kalibrierungsdrucks am Probeneinlass erreicht werden. Bei jedem Druck werden nach einer Wartezeit, die einer unabhängigen Messung entspricht, drei Einzelmessungen aufgezeichnet. Aus diesen drei Messungen werden die Mittelwerte bei jedem Druck berechnet.

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

Der Druckempfindlichkeitskoeffizient muss im Hinblick auf die folgenden Hauptanforderungen bewertet werden:

- die Gerätehersteller müssen detailliert beschreiben, wie die Druckkorrektur in ihrem Gerät implementiert ist, und die genauen Positionen der Drucksensoren angeben, die für diese Berechnungen verwendet werden.
- Option 1: Wenn die Druckausgleichshardware vollständig im Probenschlauch und in der Messzelle enthalten ist, werden die Geräte im Labor getestet, indem der Probeneingangsdruck im Bereich von 90 kPa bis 110 kPa variiert wird. Wenn ein Gerät über mehrere Durchflusswege verfügt (z. B. der O_3 -Durchflussweg bei chemilumineszenten NO_x -Messgeräten oder Querstromsystemen mit Grundlinie), muss der Eingangsdruck für diese speziellen Wege identisch und gleichzeitig mit dem Druck im Durchflussweg der Hauptprobe variiert werden.
- Option 2: Wenn eine Manipulation des Eingangsdrucks der Probendurchflusswege oder der zusätzlichen Durchflusswege technisch nicht möglich ist oder wenn der Druckausgleich auf anderen Drucksensoren außerhalb der betroffenen Durchflusswege beruht, müssen die Geräte auf einem geeigneten Druckprüfstand geprüft werden. Ein Beispiel ist in Anhang H beschrieben. Die Geräte werden im Labor geprüft, indem der Probeneingangsdruck im Bereich von 90 kPa bis 110 kPa variiert wird.

ANMERKUNG Es ist zu berücksichtigen, wie die Leistung des Messgeräts beeinträchtigt wird, wenn der normale Betrieb des Geräts bei einem Umgebungsgasdruck außerhalb des getesteten Bereichs von 90 kPa bis 110 kPa erfolgt (z. B. in großer Höhe).

Der Einfluss des Probengasdrucks wird nach Gleichung (9) berechnet:

$$b_{gp} = \left| \frac{(C_{P2} - C_{P1})}{(P_2 - P_1)} \right| \quad (9)$$

Dabei ist

b_{gp} der Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks, in nmol/mol/kPa;

C_{P1} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_1 , in nmol/mol;

- C_{P2} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_2 , in nmol/mol;
- P_1 der niedrigere Probengasdruck, in kPa;
- P_2 der höhere Probengasdruck, in kPa.

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

8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Probengastemperatur müssen Messungen bei einer Probengastemperatur von $T_{G,1} = 0\text{ °C}$ und $T_{G,2} = 30\text{ °C}$ durchgeführt werden. Die Prüfgaskonzentration muss etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffmonoxid betragen. Nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, sind drei Einzelmessungen bei jeder Temperatur durchzuführen. Die Probengastemperatur am Einlass des Messgeräts muss mindestens 30 min konstant sein.

Der Einfluss der Probengastemperatur ist:

$$b_{gt} = \left| \frac{(C_{GT,2} - C_{GT,1})}{(T_{G,2} - T_{G,1})} \right| \quad (10)$$

Dabei ist

- b_{gt} der Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur, in nmol/mol/K;
- $C_{GT,1}$ die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur $T_{G,1}$, in nmol/mol;
- $C_{GT,2}$ die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur $T_{G,2}$, in nmol/mol;
- $T_{G,1}$ die kleinste Probengastemperatur, in °C;
- $T_{G,2}$ die größte Probengastemperatur, in °C.

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

8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur

Der Einfluss der Umgebungstemperatur ist bei folgenden Temperaturen (oder innerhalb der Angaben des Herstellers) zu bestimmen:

- a) bei der niedrigen Temperatur $T_{S,1} = 5\text{ °C}$;
- b) bei der Temperatur $T_{S,0}$, siehe Tabelle 2;
- c) bei der hohen Temperatur $T_{S,2} = 40\text{ °C}$.

Für diese Prüfungen ist eine Klimakammer erforderlich.

Wenn der Hersteller andere Temperaturen vorschreibt, müssen diese im Prüfbericht vollständig dokumentiert werden.

Die Prüfgaskonzentration muss etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffmonoxid betragen. Bei jeder Temperatur sind nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, drei Einzelmessungen bei null und der Span-Konzentration durchzuführen.

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

Die Reihenfolge der Prüftemperaturen ist: $T_{S,0}$, $T_{S,1}$, $T_{S,0}$ und $T_{S,0}$, $T_{S,2}$, $T_{S,0}$.

Bei der ersten Temperatur ($T_{S,0}$) muss das Messgerät bei Null- und Spannniveau (70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs) justiert werden. Nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, werden drei Einzelmessungen bei $T_{S,0}$, $T_{S,1}$ und wieder $T_{S,0}$ durchgeführt. Diese Messungen müssen mit der Temperaturfolge $T_{S,0}$, $T_{S,2}$, und $T_{S,0}$ wiederholt werden.

Nach der Änderung der Umgebungstemperatur wird eine Zeitspanne von 4 h zur Stabilisierung empfohlen.

Um eine auf andere Faktoren als die Temperatur zurückgehende Drift auszuschließen, werden die Messungen bei $T_{S,0}$ gemittelt. Diese Mittelung wird in der folgenden Gleichung zur Berechnung des Empfindlichkeitskoeffizienten der Umgebungstemperatur berücksichtigt:

$$b_{st} = \left| \frac{x_T - \frac{x_1 + x_2}{2}}{T_S - \overline{T_{S,0}}} \right| \quad (11)$$

Dabei ist

- b_{st} der Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur bei null oder der Span-Konzentration und bei $T_{S,1}$ oder $T_{S,2}$, in nmol/mol/K;
- x_T der Mittelwert der Messungen bei $T_{S,1}$ oder $T_{S,2}$, in nmol/mol;
- x_1 der erste Mittelwert der Messungen bei $T_{S,0}$, in nmol/mol;
- x_2 der zweite Mittelwert der Messungen bei $T_{S,0}$, in nmol/mol;
- T_S die extreme Umgebungstemperatur, bei der die Prüfung durchgeführt wird, in °C;
- $\overline{T_{S,0}}$ die mittlere Umgebungstemperatur am festgelegten Punkt (siehe Tabelle 2), in °C;
- $T_{S,1}$ die kleinste Umgebungstemperatur, in °C;
- $T_{S,2}$ die größte Umgebungstemperatur, in °C.

Für die Angabe der Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur wird der höhere der beiden bei $T_{S,1}$ und $T_{S,2}$ berechneten Werte gewählt.

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

8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung

Der Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung muss an den beiden Grenzen des vom Hersteller angegebenen Spannungsbereichs, V_1 und V_2 , bei der Konzentration null und einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO bestimmt werden. Nach einer Zeitspanne, die einer unabhängigen Messung entspricht, müssen drei Einzelmessungen bei jedem Spannungs- und Konzentrationsniveau durchgeführt werden.

Die Abhängigkeit von der Spannung ist:

$$b_v = \left| \frac{(C_{V2} - C_{V1})}{(V_2 - V_1)} \right| \quad (12)$$

Dabei ist

- b_v der Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung, in nmol/mol/V;
- C_{V1} die mittlere Konzentration bei den Messungen bei der Spannung V_1 , in nmol/mol;
- C_{V2} die mittlere Konzentration bei den Messungen bei der Spannung V_2 , in nmol/mol;
- V_1 die niedrigere der vom Hersteller angegebenen Spannungen, in V;
- V_2 die höhere der vom Hersteller angegebenen Spannungen, in V.

Für die Angabe der Abhängigkeit von der Spannung ist der höhere Wert der Messungen beim Null- und Spanniveaue zu wählen.

Der Koeffizient b_v muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

Für ein mit Gleichstrom betriebenes Messgerät ist die Eignungsprüfung der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchzuführen.

8.4.11 Störkomponenten

Das Signal des Messgeräts gegenüber verschiedenen in der Luft erwarteten Störkomponenten ist zu prüfen. Diese Störkomponenten können ein positives oder negatives Signal hervorrufen. Die Prüfung muss bei der Konzentration null und einer Stickstoffmonoxid-Prüfgaskonzentration (c_t) von (500 ± 50) nmol/mol durchgeführt werden.

Die Konzentrationen der Prüfgasgemische mit der jeweiligen Störkomponente müssen eine Unsicherheit von ≤ 5 % aufweisen und auf nationale oder internationale Normale rückführbar sein. Die zu prüfenden Störkomponenten und ihre Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Der Einfluss jeder Störkomponente ist getrennt zu bestimmen. Die Konzentration der Messgröße um die auf die Zugabe der Störkomponente (z. B. Wasserdampf) verursachte Verdünnung zu korrigieren.

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

$$x_{\text{int},z} = x_z \quad (13)$$

$$x_{\text{int},c_t} = x_{c_t} - c_t \quad (14)$$

Dabei ist

- $x_{\text{int},z}$ die Einflussgröße der Störkomponente bei null, in nmol/mol;
- x_z der Mittelwert der NO-Messungen bei null, in nmol/mol;
- x_{int,c_t} die Einflussgröße der Störkomponente bei der Konzentration c_t , in nmol/mol;
- x_{c_t} der Mittelwert der NO-Messungen bei der Konzentration c_t , in nmol/mol;
- c_t die aufgegebene NO-Konzentration, in nmol/mol.

Bei der Prüfung des Störeinflusses von NH_3 ist anstelle der Stickstoffmonoxid-Konzentration die gemessene NO_x -Konzentration zu verwenden.

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

8.4.12 Mittelungsprüfung

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

Zur Bestimmung der auf die Mittelung zurückgehenden Unsicherheit werden folgende Konzentrationen auf das Messgerät aufgegeben und die entsprechenden Messwerte registriert (siehe Bild 2): eine konstante Stickstoffdioxid-Konzentration c_{t,NO_2} von etwa dem Doppelten des 1-Stunden-Grenzwerts, und eine sprunghaft geänderte Stickstoffmonoxid-Konzentration zwischen null und 600 nmol/mol (Konzentration $c_{t,NO}$).

Die Zeitspanne t_c der konstanten Stickstoffmonoxid-Konzentration muss mindestens gleich der zum Erzielen von vier unabhängigen Anzeigewerten notwendigen Zeitspanne sein (entsprechend mindestens 16 Einstellzeiten). Die Zeitspanne t_v der sich ändernden Stickstoffmonoxid-Konzentration muss ebenfalls mindestens gleich der zum Erzielen von vier unabhängigen Anzeigewerten erforderlichen Zeitspanne sein. Die Zeitspanne t_{NO} für die Stickstoffmonoxid-Konzentration muss 45 s betragen, gefolgt von einer Zeitspanne t_{zero} von 45 s für die Konzentration null.

Weiterhin gilt:

c_t ist die Prüfgaskonzentration, in nmol/mol;

t_v ist die gesamte Zeitspanne für die t_{NO} - und t_{zero} -Paare und beinhaltet mindestens drei solcher Paare, in s.

Der Wechsel von t_{NO} auf t_{zero} muss innerhalb von 0,5 s erfolgen. Der Wechsel von t_c zu t_v muss innerhalb einer Einstellzeit des geprüften Messgeräts erfolgen.

Der Mittelungsfehler E_{av} wird nach Gleichung (15) berechnet:

$$E_{av} = \frac{C_{av,c} - 2C_{av,v}}{C_{av,c}} \times 100 \% \quad (15)$$

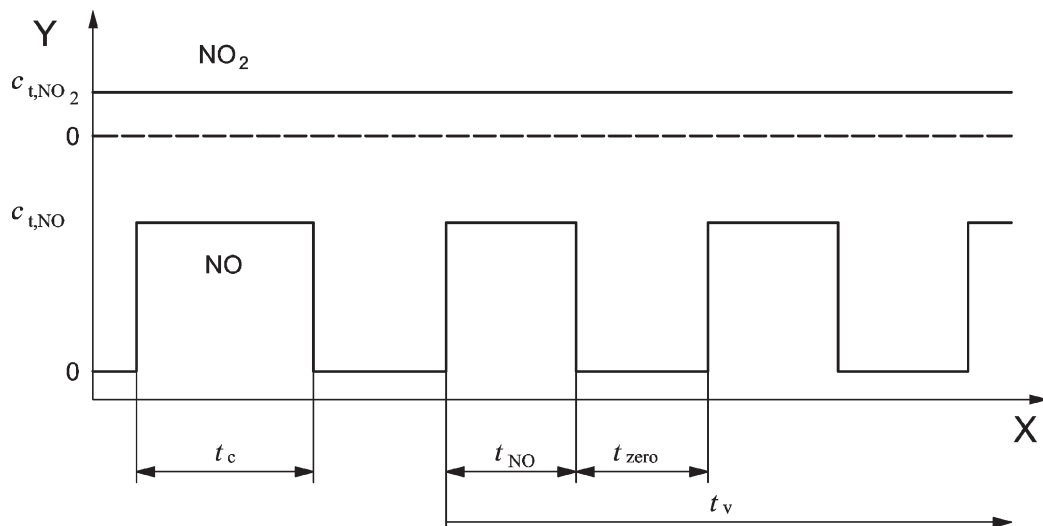
Dabei ist

E_{av} der Mittelungsfehler, in %;

$C_{av,c}$ der Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne der konstanten Konzentration t_c , in nmol/mol;

$C_{av,v}$ der Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne der variablen Konzentration t_v , in nmol/mol.

Der Prüfablauf ist mindestens dreimal zu wiederholen. Der Mittelwert von E_{av} ist zu dokumentieren.



Legende

X Zeit

Y Konzentration (nmol/mol)

Bild 2 — Konzentrationsänderungen für die Prüfung des Mittelungsfehlers

8.4.13 Differenz Proben-/Kalibriereingang

Falls das Messgerät über verschiedene Eingänge für Proben- und Kalibriergas verfügt, ist die Differenz des Messsignals bei Aufgabe der Proben über den Proben- oder Kalibriereingang zu prüfen. Hierzu muss Prüfgas mit der Konzentration von 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffmonoxid über den Probeneingang auf das Messgerät aufgegeben werden. Die Prüfung muss aus einer unabhängigen Messung, gefolgt von zwei Einzelmessungen, bestehen. Nach einer Zeitspanne von mindestens vier Einstellzeiten muss die Prüfung unter Verwendung des Kalibriereingangs wiederholt werden. Die Differenz muss nach Gleichung (16) berechnet werden:

$$\Delta x_{sc} = \frac{x_{sam} - x_{cal}}{c_t} \times 100 \% \quad (16)$$

Dabei ist

Δx_{sc} die Differenz Proben-/Kalibriereingang, in %;

x_{sam} der Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Probeneingangs, in nmol/mol;

x_{cal} der Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Kalibriereingangs, in nmol/mol;

c_t die Konzentration des Prüfgases, in nmol/mol.

Die Differenz Δx_{sc} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.14 Konverterwirkungsgrad

Der Konverterwirkungsgrad wird über Messungen mit berechneten Stickstoffdioxid-Mengen bestimmt. Dies kann durch Gasphasentitration von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid mit Ozon erfolgen.

ANMERKUNG Eine Anleitung zur richtigen Durchführung der Gasphasentitration ist in [8] und [9] angegeben.

Die Prüfung ist bei zwei Konzentrationsniveaus durchzuführen: bei etwa 50 % und etwa 95 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffdioxid. Zwischen diesen Prüfungen ist das Messgerät mit Nullgas mindestens 30 min zu spülen.

Die Prüfung wird wie folgt durchgeführt:

- Kalibrierung beider Kanäle des Messgeräts mit Stickstoffmonoxid bei 50 % bis 80 % des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffmonoxid (~480 nmol/mol bis 770 nmol/mol NO);
- Aufgabe von Stickstoffmonoxid bei 50 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO (~480 nmol/mol NO, kein Stickstoffdioxid), bis das Signal stabil ist (mindestens 12 min);
- Aufgabe von O₃ bei 50 % des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffdioxid (~480 nmol/mol NO_x, davon ~131 nmol/mol Stickstoffdioxid), bis das Signal stabil ist (mindestens 12 min);
- Abstellen der O₃-Zugabe. Aufgabe von Stickstoffmonoxid bei 50 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO (~480 nmol/mol NO, kein Stickstoffdioxid), bis das Signal stabil ist (mindestens 12 min);
- Aufgabe von O₃ bei 95 % des Zertifizierungsbereichs von Stickstoffdioxid (~480 nmol/mol NO_x, davon ~248 nmol/mol Stickstoffdioxid), bis das Signal stabil ist (mindestens 12 min);
- Abstellen der O₃-Zugabe. Aufgabe von Stickstoffmonoxid bei 50 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO (~480 nmol/mol NO, kein Stickstoffdioxid), bis das Signal stabil ist (mindestens 12 min).

Der Konverterwirkungsgrad ist mit Gleichung (17) zu berechnen:

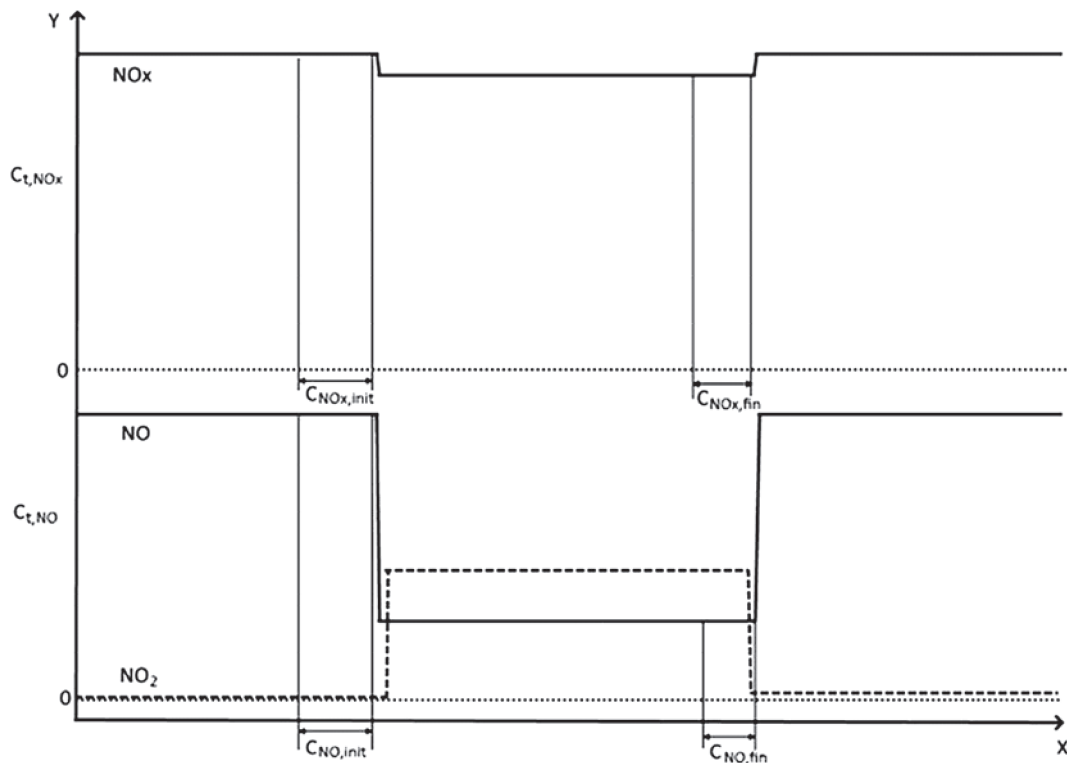
$$E_c = \left(1 - \frac{C_{\text{NO}_x, \text{init}} - C_{\text{NO}_x, \text{fin}}}{C_{\text{NO}, \text{init}} - C_{\text{NO}, \text{fin}}} \right) \times 100 \% \quad (17)$$

Dabei ist

E_c	der Konverterwirkungsgrad, in %;
$C_{\text{NO}_x, \text{init}}$	der Mittelwert der vier Einzelmessungen am NO _x -Kanal bei der anfänglichen NO _x -Konzentration, in nmol/mol;
$C_{\text{NO}_x, \text{fin}}$	der Mittelwert der vier Einzelmessungen am NO _x -Kanal bei der sich einstellenden NO _x -Konzentration nach Zugabe von O ₃ , in nmol/mol;
$C_{\text{NO}, \text{init}}$	der Mittelwert der vier Einzelmessungen am NO-Kanal bei der anfänglichen NO _x -Konzentration, in nmol/mol;
$C_{\text{NO}, \text{fin}}$	der Mittelwert der vier Einzelmessungen am NO-Kanal bei der sich einstellenden NO-Konzentration nach Zugabe von O ₃ , in nmol/mol.

Der niedrigere der beiden Werte für den Konverterwirkungsgrad ist anzugeben.

Bei einigen Messgeräten kann ein niedriger Konverterwirkungsgrad ein Indiz für die Undichtigkeit des internen NO/NO_x-Umschaltventils sein. Es wird empfohlen, in diesem Fall Konverter und Ventil zu überprüfen.



Legende

X Zeit

Y Konzentration (nmol/mol)

Bild 3 — Konzentrationsänderungen für die Prüfung des Konverterwirkungsgrads

8.4.15 Verweilzeit im Messgerät

Die Verweilzeit im Messgerät ist anhand des Volumenstroms und des Volumens der Leitungen und anderer relevanter Komponenten des Messgeräts und des Partikelfiltergehäuses zu berechnen.

Die berechnete Verweilzeit muss die in Tabelle 1 angegebene Anforderung erfüllen.

8.5 Bestimmung der Leistungskenngrößen bei Feldprüfungen

8.5.1 Allgemeines

Die Leistungskenngrößen sind im Rahmen der Eignungsprüfung im Feld zu ermitteln. Die Qualität der in den beschriebenen Prüfverfahren eingesetzten Materialien und der Ausrüstung muss die Anforderungen dieses Dokuments erfüllen.

Bei der Prüfung im Feld werden zwei Messgeräte über eine Zeitspanne von 3 Monaten hinsichtlich Verfügbarkeit (Kontrollintervall), Vergleichpräzision im Feld und Langzeitdrift geprüft. Die Messgeräte werden parallel an ein und derselben Probennahmestelle in einer ausgewählten Messstation unter spezifischen Außenluftbedingungen (8.5.2) betrieben. Betriebsanforderungen hinsichtlich der korrekten Bestimmung der Langzeitdrift und der Vergleichpräzision unter Feldbedingungen (8.5.3) werden angegeben.

8.5.2 Auswahl der Messstation für die Feldprüfung

Die Auswahl der Messstation beruht auf folgenden Kriterien:

a) Ort:

- 1) Verkehrsbezogene Messstation.

ANMERKUNG Im Idealfall entspricht der Standort der Messstation den in der Richtlinie 2008/50/EG beschriebenen Anforderungen an den Standort. Wenn dies nicht möglich ist, ist ein Standort innerhalb von 10 m in Windrichtung einer Hauptverkehrsstraße oder einer Autobahn, wo die vom Verkehr ausgehenden Emissionen die Hauptquelle sind, zulässig.

b) Einrichtung der Messstation:

- 1) ausreichende Kapazität des Probengasverteilers;
- 2) genügend Platz, um zwei Messgeräte mit Kalibriergasen und/oder Kalibriereinrichtungen unterzubringen;
- 3) Kontrolle der Umgebungstemperatur der Messgeräte bei $(20 \pm 4) ^\circ\text{C}$ mit Temperaturaufzeichnung;
- 4) stabile elektrische Spannung.

c) Weitere mögliche Kriterien:

- 1) Telemetrie/Telefoneinrichtungen zur Fernüberwachung der Einrichtung;
- 2) Zugänglichkeit.

8.5.3 Betriebsanforderungen

Nach Einbau der Messgeräte in der Messstation ist deren ordnungsgemäßer Betrieb zu prüfen. Dies umfasst (unter anderem) die ordnungsgemäßen Anschlüsse an den Probengasverteiler, Probengasvolumenströme, richtige Temperaturen z. B. der Reaktionskammern, Signal bei Null- und Spangasaufgabe, Konverterwirkungsgrad, Datenübertragung und andere als notwendig erachtete Punkte.

Nach Feststellung des ordnungsgemäßen Betriebs müssen die Messgeräte auf null abgeglichen und bei einem Wert von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs von NO justiert werden.

Während der 3-Monats-Zeitspanne müssen die Wartungsvorgaben des Geräteherstellers erfüllt werden.

Messungen mit Null- und Spangas sind alle zwei Wochen durchzuführen. Die Konzentration c_t des Spangases muss etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs betragen. Bei null und dem Konzentrationsniveau c_t müssen eine unabhängige Messung und danach vier Einzelmessungen durchgeführt und die Messergebnisse aufgezeichnet werden.

Um die Verunreinigung des Filters bei der Bestimmung der Drift des Messgeräts auszuschließen, sind Null- und Spangas ohne Passage durch das Filter auf das Messgerät aufzugeben.

Um zu vermeiden, dass die Filterbelegung die Ergebnisse des Vergleichs der beiden Messgeräte beeinflusst, und um sicherzustellen, dass die Filterbelegung nicht die Qualität der Messdaten beeinträchtigt, ist das Filter direkt vor jeder zweiwöchentlichen Kalibrierung auszuwechseln. Die Filter müssen zuvor im Labor mit Stickstoffmonoxid/Stickstoffdioxid-Gasgemischen konditioniert worden sein.

Während der Prüfzeitspanne von 3 Monaten dürfen an dem Messgerät keine Null- und Spanjustierungen durchgeführt werden, da dies die Bestimmung der Langzeitdrift beeinflussen würde. Die Messdaten des Messgeräts dürfen unter Annahme einer linearen Drift seit der letzten Null- und Spanprüfung nur rechnerisch korrigiert werden.

Falls das Gerät über eine Autoskalierungs- oder Selbstkorrekturfunktion verfügt und dies als „übliche Betriebsbedingung“ angesehen wird, ist sie bei der Feldprüfung in Funktion zu setzen. Die Größe der Selbstkorrektur muss für das Prüflabor verfügbar sein. Die Größen der Autozero- und der Auto-Drift-Korrekturen über das Kontrollintervall (Langzeitdrift) unterliegen den gleichen Einschränkungen, wie sie in den Leistungskenngrößen festgelegt sind.

Zur Bestimmung der verschiedenen Leistungskenngrößen sind Prüfgase (Luft mit einer bestimmten Stickstoffmonoxid/Stickstoffdioxid-Konzentration), die auf nationale oder internationale Normale rückführbar sind, zu verwenden, sofern in diesem Dokument nichts anderes festgelegt ist. Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Prüfgasen sind in Tabelle 3 (siehe 8.4.2.3) angegeben.

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

- Maximal zulässige erweiterte Unsicherheit der Konzentration der bei der Feldprüfung eingesetzten Gase: 5 %;
- Erforderliche Reinheit der Prüfgase und des Nullgases, angegeben als absoluter Wert, nach Tabelle 4.

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

8.5.4 Langzeitdrift

Nach jeder zweiwöchentlichen Null- und Spangasprüfung ist die Drift der geprüften Messgeräte bei null und beim Spanniveau entsprechend den unten angegebenen Verfahren zu berechnen. Falls die Drift im Vergleich zur anfänglichen Kalibrierung eines der Leistungskriterien für die Drift bei null oder beim Spanniveau übersteigt, ist das Kontrollintervall gleich der Anzahl der Wochen bis zur Feststellung der Überschreitung minus 2 Wochen. Für weitere (Unsicherheits-)Berechnungen sind für die Langzeitdrift die Werte für die Nullpunkts- und Spandrift über die Zeitspanne des Kontrollintervalls zu verwenden.

Die Langzeitdrift wird wie folgt berechnet:

$$D_{l,z} = (C_{z,1} - C_{z,0}) \quad (18)$$

Dabei ist

- $D_{l,z}$ die Drift bei null, in nmol/mol;
- $C_{z,0}$ die mittlere Konzentration der Messungen bei null zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Erstkalibrierung), in nmol/mol;
- $C_{z,1}$ die mittlere Konzentration der Messungen bei null am Ende der Driftzeitspanne, in nmol/mol.

Die Drift $D_{l,z}$ muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

$$D_{l,s} = \frac{(C_{s,1} - C_{s,0}) - D_{l,z}}{(C_{s,1} - C_{z,1})} \times 100 \% \quad (19)$$

Dabei ist

- $D_{l,s}$ die Drift bei der Span-Konzentration c_t , in %;
- $C_{s,0}$ die mittlere Konzentration der Messungen beim Spanniveau zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Erstkalibrierung), in nmol/mol;
- $C_{s,1}$ die mittlere Konzentration der Messungen beim Spanniveau am Ende der Driftzeitspanne, in nmol/mol;
- $D_{l,z}$ die Drift bei null, in nmol/mol.

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

Bei Messgeräten mit zwei Detektoren können die Driften der NO- und NO_x-Kanäle bei der oben beschriebenen Prüfung mit NO unterschiedlich sein. Dies kann durch Beobachtung der Langzeitdrift an beiden Kanälen festgestellt werden. Falls die Driften signifikant verschieden sind, ist der Unsicherheit (Anhang E) eine zusätzliche Komponente zuzufügen.

ANMERKUNG Zur Bestimmung einer systematischen oder zufälligen Drift kann die graphische Aufzeichnung der Null- und Spangasanzeigen hilfreich sein.

8.5.5 Vergleichstandardabweichung für NO₂ unter Feldbedingungen

Die Vergleichstandardabweichung für Stickstoffdioxid unter Feldbedingungen wird aus den während der dreimonatigen Zeitspanne stündlich gemittelten Messwerten berechnet.

Die Differenz $\Delta x_{f,i}$ für jede i -te Parallelmessung wird nach Gleichung (20) berechnet:

$$\Delta x_{f,i} = x_{f,1,i} - x_{f,2,i} \quad (20)$$

Dabei ist

- $\Delta x_{f,i}$ die i -te Differenz einer Parallelmessung, in nmol/mol;
- $x_{f,1,i}$ das i -te Messergebnis von Messgerät 1, in nmol/mol;
- $x_{f,2,i}$ das i -te Messergebnis von Messgerät 2, in nmol/mol.

Die Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen $s_{r,f}$ wird nach Gleichung (21) berechnet:

$$s_{r,f} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_{f,i}^2}{2n}}}{c_f} \times 100 \% \quad (21)$$

Dabei ist

- $s_{r,f}$ die Vergleichstandardabweichung für Stickstoffdioxid unter Feldbedingungen, in %;
- n die Anzahl der Parallelmessungen;
- c_f entweder die während der Feldprüfung gemessene mittlere Stickstoffdioxid-Konzentration in nmol/mol oder 20 % des Zertifizierungsbereichs für Stickstoffdioxid in nmol/mol, je nachdem, welcher Wert höher ist.

Die Vergleichstandardabweichung für Stickstoffdioxid unter Feldbedingungen $s_{r,f}$ muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.5.6 Kontrollintervall

Das Kontrollintervall ist die Zeitspanne, in der die Drift innerhalb des Leistungskriteriums für die Langzeitdrift liegt. Falls der Gerätehersteller eine kürzere Zeitspanne für die Wartung festlegt, ist diese als das Kontrollintervall zu wählen. Falls eines der Messgeräte bei der Feldprüfung Fehlfunktionen aufweist, ist die Feldprüfung neu zu beginnen, um festzustellen, ob die Fehlfunktion zufällig war oder auf einen Gerätefehler zurückzuführen ist.

ANMERKUNG Für das Kontrollintervall werden üblicherweise mindestens zwei Wochen empfohlen.

8.5.7 Verfügbarkeit des Messgeräts

Der ordnungsgemäße Betrieb des Messgeräts ist mindestens alle 14 Tage zu prüfen. Es wird empfohlen, diese Prüfung während der ersten 14 Tage täglich durchzuführen. Diese Prüfungen beinhalten die Plausibilitätsprüfung der Messwerte sowie, sofern verfügbar, Statussignale und andere relevante Parameter. Zeitpunkt, Dauer und Art von Fehlfunktionen sind zu registrieren.

Die Zeitspanne mit verwertbaren Messdaten ist diejenige Zeitspanne in der Feldprüfung, während der valide Messdaten für die Außenluftkonzentrationen gewonnen werden. Dabei darf die für Kalibrierungen, für die Konditionierung der Probennahmeeinrichtung und der Filter (6.3) und für Wartungsarbeiten aufgewendete Zeit nicht einbezogen werden.

Die Verfügbarkeit des Messgeräts ist:

$$A_a = \frac{t_u}{t_t} \times 100 \% \quad (22)$$

Dabei ist

- | | |
|-------|---|
| A_a | die Verfügbarkeit des Messgeräts; |
| t_u | die gesamte Zeitspanne mit validen Messwerten; |
| t_t | die gesamte Zeitspanne der Feldprüfung, abzüglich der Zeit für Kalibrierung, Konditionierung und Wartung. |

Die Verfügbarkeit muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.6 Eignungsprüfung und Berechnung der Unsicherheit

Die Eignungsprüfung des Messgeräts besteht aus den folgenden Schritten:

- a) Der Wert jeder einzelnen, im Labor geprüften Leistungskenngröße muss das in Tabelle 1 angegebene Kriterium erfüllen (siehe 8.2).
- b) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der in der Laborprüfung ermittelten spezifischen Leistungskenngrößen berechnet wurde, muss das Kriterium der maximalen Unsicherheit von Einzelmessungen für kontinuierliche Messungen beim 1-Stunden-Grenzwert erfüllen. Dieses Kriterium ist auch in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG festgelegt. Die relevanten spezifischen Leistungskenngrößen und das Berechnungsverfahren sind in Anhang E angegeben.
- c) Der Wert jeder einzelnen, in der Feldprüfung geprüften Leistungskenngröße muss das in Tabelle 1 angegebene Kriterium erfüllen (siehe 8.2).

- d) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der in den Labor- und Feldprüfungen ermittelten, spezifischen Leistungskenngrößen berechnet wurde, muss das angegebene Kriterium der maximal zulässigen Unsicherheit von Einzelmessungen für kontinuierliche Messungen beim 1-Stunden-Grenzwert erfüllen. Dieses Kriterium wird auch in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG beschrieben. Die relevanten spezifischen Leistungskenngrößen und das Berechnungsverfahren sind in Anhang E angegeben.

Das Messgerät muss alle vier Anforderungen erfüllen.

9 Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle

9.1 Allgemeines

Die Eignungsprüfung ist keine Garantie für die Erfüllung der Datenqualitätsziele. Der Endnutzer ist dafür verantwortlich, dass das Gerät die Anforderungen an die Technik und die Datenqualität für die Umgebung, in der es verwendet wird, erfüllt. Die Anforderungen an die Datenqualität sind in der Richtlinie 2008/50/EG [1] festgelegt, die technischen Anforderungen sind in Abschnitt 9 aufgeführt.

Wenn ein eignungsgeprüftes Messgerät für eine bestimmte Messaufgabe ausgewählt wurde, ist seine Eignung an dem spezifischen Messort zu bewerten. Dies erfolgt anhand der Eignungsbewertung nach 9.2.

Das Messgerät ist so in einer Messstation zu installieren, dass sein ordnungsgemäßer Betrieb nicht beeinträchtigt wird, d. h., dass das Messgerät geschützt aufgestellt und von Staub, Regen und Schnee, direkter Sonneneinstrahlung, starken Temperaturänderungen, usw. abgeschirmt wird. Ein umschlossener Raum (Container oder Gebäude) mit Temperaturregelung oder Klimaanlage erfüllt üblicherweise diese Anforderungen. An manchen Örtlichkeiten können Spannungsstabilisatoren für die Energieversorgung in Betracht gezogen werden, wenn Spannungsschwankungen erwartet werden.

Nach Einbau des Messgeräts in der Messstation ist das Messgerät auf ordnungsgemäßen Betrieb zu prüfen. Dies wird in 9.3 beschrieben (Erstinstallation).

Wenn bestätigt wurde, dass das Messgerät an dem betreffenden Standort die Datenqualitätsziele (die ebenfalls in der Richtlinie 2008/50/EG vorgeschrieben sind) erfüllt, sind Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollmaßnahmen zur kontinuierlichen Überwachung der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentration (wie in 9.4 bis 9.6 beschrieben) zu beachten, um sicherzustellen, dass die Messdaten die Unsicherheitsanforderungen erfüllen (die ebenfalls in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG vorgeschrieben sind).

9.2 Eignungsbewertung

9.2.1 Allgemeines

Wurde ein eignungsgeprüftes Messgerät ausgewählt, so ist dessen Eignung hinsichtlich der lokalen Bedingungen am Messort zu bewerten. Beispielsweise könnten Temperaturschwankungen so groß sein, dass das eignungsgeprüfte Messgerät die Unsicherheitsanforderungen unter diesen Bedingungen nicht erfüllt. Es kann dann erforderlich sein, die Temperatur der das Messgerät direkt umgebenden Luft zu regeln. Die zur Kalibrierung des Messgeräts eingesetzten NO- und NO₂-Prüfgase müssen auf nationale oder internationale Normale rückführbar sind.

9.2.2 Messgerät für eine Messstation der Aufgabe

Die Bewertung der Messunsicherheit für das eignungsgeprüfte Messgerät muss nach 9.9 erfolgen. Sofern Daten verfügbar sind, sind die folgenden standortspezifischen Bedingungen, wie sie in Tabelle 5 aufgelistet sind, zu bewerten.

Tabelle 5 — Zu bewertende lokale Bedingungen

Parameter	Bemerkungen
Probengasdruckbereich	Der während der Zeitspanne eines Jahres erwartete Probengasdruckbereich ist abzuschätzen.
Probengastemperaturbereich	Der während der Zeitspanne eines Jahres erwartete Probengastemperaturbereich ist abzuschätzen. Die Probengastemperatur kann durch Heizen oder Thermostatisieren geregelt werden.
Umgebungstemperaturbereich	Der erwartete Umgebungstemperaturbereich muss innerhalb des für die Eignungsprüfung festgelegten Bereichs liegen. Die Temperatur kann mit einem Thermostaten geregelt werden.
Spannungsbereich ^a	Der erwartete Spannungsbereich muss innerhalb des für die Eignungsprüfung festgelegten Bereichs liegen. Spannungsschwankungen können durch Spannungsstabilisatoren geregelt werden.
H ₂ O-Konzentrationsbereich	Der Bereich der in Stundenwerten gemittelten H ₂ O-Konzentration während der Zeitspanne eines Jahres ist abzuschätzen.
CO ₂ -Konzentrationsbereich	Der Bereich der in Stundenwerten gemittelten CO ₂ -Konzentration während der Zeitspanne eines Jahres ist abzuschätzen.
NH ₃ -Konzentrationsbereich	Der Bereich der in Stundenwerten gemittelten NH ₃ -Konzentration während der Zeitspanne eines Jahres ist abzuschätzen.
Erweiterte Unsicherheit des Kalibriergases	Die erweiterte Unsicherheit des Kalibriergases ist zu berücksichtigen. Diese beinhaltet die Unsicherheit des Kalibriergases selbst sowie die Unsicherheit einer gegebenenfalls eingesetzten Verdünnungseinrichtung.
Kalibrierhäufigkeit	Die vorgesehene Kalibrierhäufigkeit ist bei der Berechnung des Einflusses der Drift zu verwenden.
^a Für ein mit Gleichstrom betriebenes Messgerät ist die Prüfung der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchzuführen.	

Die Bedeutung des Beitrags der störenden Stoffe ist im Kontext des gesamten Unsicherheitsbudgets zu bewerten.

Als Vorgabewert können die extremen Bedingungen aus der Eignungsprüfung verwendet werden.

Falls die lokalen Bedingungen außerhalb der Bedingungen liegen, für die das Messgerät eignungsgeprüft ist, sind 3 Alternativen möglich:

- das Messgerät wird unter diesen lokalen Bedingungen von einer Stelle, die zur Durchführung von Eignungsprüfungen befugt ist, zusätzlichen Prüfungen unterzogen. ;
- das Messgerät wird vom Messnetzbetreiber unter diesen lokalen Bedingungen geprüft, wenn die Anzahl der betroffenen Standorte begrenzt ist, oder
- die Unsicherheitsbewertung wird durch Extrapolation auf die betrachteten Bedingungen durchgeführt.

Bei schnellen Schwankungen der NO- und NO₂-Konzentrationen kann das Messgerät mit einer Verzögerungsschleife ausgerüstet werden, die es ermöglicht, NO und NO_x durch gleichzeitige Probennahme und aufeinanderfolgende Injektion in die Reaktionskammer in der selben Luftprobe zu analysieren [12].

In jedem Fall ist die Unsicherheit erneut zu berechnen und ein entsprechender Bericht zu erstellen. Wenn das Messgerät die Anforderungen von Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG erfüllt, kann es in die Messstation eingebaut und betrieben werden. Die Entscheidung über die Zulässigkeit seiner Verwendung liegt in Händen der nationalen zuständigen Behörde.

Falls die lokalen Bedingungen im Rahmen der Bedingungen liegen, für die das Messgerät eignungsgeprüft ist, kann die Unsicherheit mit diesen lokalen Bedingungen berechnet werden. Die Berechnungen sind zu dokumentieren.

Das Messgerät darf nur in der geprüften Konfiguration eingesetzt werden. EN ISO 14956 gibt Hinweise auf typische Niveaus der Luftverunreinigung. Diese sollten bezüglich ihrer Repräsentativität für die betrachteten Situationen aber nur mit Vorsicht verwendet werden.

ANMERKUNG Bei allen Stickstoffdioxid-Konzentrationen können viele andere stickstoffhaltige Stoffe vom Messgerät als Stickstoffdioxid erfasst werden. Dies kann insbesondere an ländlichen Standorten bei der Betrachtung des Stickstoffdioxid-Jahresgrenzwerts [13] relevant sein.

9.3 Erstinstallation

Nach Installation des Messgeräts und der Probennahmeeinrichtung in der Messstation ist deren ordnungsgemäßer Betrieb zu prüfen. Die Ergebnisse dieser Prüfungen müssen die Anforderungen und Einschränkungen des Geräteherstellers und die Anforderungen dieses Dokuments (z. B. verwendete Materialien, Einstellzeiten) erfüllen. Die Übereinstimmung mit den Anforderungen des Herstellers und diesem Dokument sind zu dokumentieren.

Die Verweilzeit der Probenluft im Probengasverteiler (sofern eingesetzt) und der Probennahmeleitung muss kleiner als 6 s sein, um eine signifikante Bildung von Stickstoffdioxid zu vermeiden.

Bei der Erstinstallation ist eine Linearitätsprüfung nach 8.4.6 durchzuführen. Bei der Erstinstallation muss der Konverter nach dem in 8.4.14 beschriebenen Prüfverfahren geprüft worden sein.

Zusätzlich ist die Wiederholstandardabweichung $s_{r,z}$ bei der Konzentration null zu bestimmen. Nach Abwarten der einer unabhängigen Messung äquivalenten Zeitspanne müssen jeweils 10 Einzelmessungen mit Nullgas zur Kalibrierung des Messgeräts durchgeführt werden. Aus diesen Messungen muss nach Gleichung (7) die Wiederholstandardabweichung $s_{r,z}$ bei der Konzentration null berechnet werden.

Die Ergebnisse müssen die Kriterien in Tabelle 6 erfüllen.

Durch Kombination der Wiederholstandardabweichung mit der Steigung der Kalibrierfunktion ist die Nachweisgrenze des Messgeräts nach Gleichung (8) zu berechnen. Die Nachweisgrenze wird verwendet:

- a) zur Festlegung der maximalen Stickstoffmonoxid- oder Stickstoffdioxid-Konzentrationen im zur Kalibrierung verwendeten Nullgas (siehe 9.5.2);
- b) bei der Datenverarbeitung nach 9.8.

Diese Prüfungen dürfen im Labor direkt vor der Installation oder nach der Installation am Standort durchgeführt werden.

Die kürzeste erwartete Standzeit eines Partikelfilters (6.3.2) an einem bestimmten Messort ist durch Messung des Verlusts an Stickstoffdioxid bei Prüfgasaufgabe mit und ohne Filter festzustellen. Die