

DIN EN 15483

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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2006-05-31

Entwurf**Luftqualität –****Messungen in der bodennahen Atmosphäre mit FTIR-Spektroskopie;
Deutsche Fassung prEN 15483:2006**

Ambient air quality –

Atmospheric measurements near ground with FTIR;

German version prEN 15483:2006

Qualité de l'air ambiant –

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

Version allemande prEN 15483:2006

Anwendungswarnvermerk

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

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 (Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

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

Gesamtumfang 68 Seiten

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



Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 15483 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 18 „Open path optical methods for the measurement of ambient air quality“ (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) 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.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

VDI 4210 Blatt 1:1996-06, Fernmessverfahren — Messungen in der Atmosphäre nach dem LIDAR-Prinzip — Messen gasförmiger Luftverunreinigungen mit dem DAS-LIDAR

VDI 4211 Blatt 1:2000-12, Fernmessverfahren — Messungen in der bodennahen Atmosphäre nach dem FTIR-Prinzip — Messen gasförmiger Emissionen und Immissionen — Grundlagen

VDI 4212 Blatt 1:2005-11 (Entwurf), Fernmessverfahren — Messungen in der bodennahen Atmosphäre nach dem DOAS-Prinzip — Messen gasförmiger Emissionen und Immissionen — Grundlagen

Luftqualität — Messungen in der bodennahen Atmosphäre mit FTIR-Spektroskopie

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

Ambient air quality — Atmospheric measurements near ground with FTIR

ICS:

Deskriptoren

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	7
5 Grundlagen	8
5.1 Allgemeines	8
5.2 Aufbau des Messsystems	8
5.3 Das Lambert-Beersche Gesetz	10
6 Messplanung	10
6.1 Definition der Messaufgabe	10
6.2 Auswahl der Messparameter des FTIR-Spektrometers	11
7 Durchführung der Messungen	12
7.1 Messaufbau	12
7.2 Vorbereitende Messungen	13
7.3 Kontrollmessungen	13
7.4 Messungen im Rahmen einer Messaufgabe	13
7.5 Messprotokoll	14
8 Kalibrierung und Qualitätssicherung	15
8.1 Grundkalibrierung	15
8.2 Qualitätssicherung	17
9 Spektraldatenverarbeitung	19
9.1 Allgemeines	19
9.2 Die Parameter $I_0(\tilde{\nu})$ und $I(\tilde{\nu})$	20
9.3 Das Hintergrund-Referenzspektrum	21
9.4 Qualitative und quantitative Analyse	22
9.5 Größen mit Einfluss auf die Messunsicherheit der quantitativen Analyse	23
10 Quellen der Messunsicherheit	24
10.1 Allgemeines	24
10.2 Gerätebedingte Quellen der Unsicherheit	24
10.3 Auswertebedingte Einflüsse und Querempfindlichkeiten	25
10.4 Einflüsse durch die meteorologischen Bedingungen	25
10.5 Einflüsse durch Zubehör	25
11 Wartung	25
Anhang A (informativ) Das klassische Fourier-Transformations-Spektrometer	26
Anhang B (informativ) Messkonfigurationen	31
Anhang C (informativ) Ausrüstung	33
Anhang D (informativ) Bedingungen für die Messung des Emissionsstroms	36
Anhang E (informativ) Wartung	37
Anhang F (normativ) Verfahrenskenngrößen	39
Anhang G (informativ) Einfluss von Nebel auf die Spektren	43
Anhang H (informativ) Musterformular für ein Messprotokoll	46
Anhang I (informativ) Kalibrierung durch Verwendung von Spektrallinien aus Datenbanken und Bestimmung der instrumentellen Linienprofilfunktion (Beispiel)	51
Anhang J (informativ) Beispiele	53
Literaturhinweise	64

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15483:2006) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

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

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

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

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

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm ist anwendbar für Langwegabsorptionsmessungen mit offener Messstrecke zur Ermittlung des Produkts „Konzentration $\times$ Weglänge“ durch Anwendung der Fourier-Transform-Infrarot-Technik (FTIR) mit einer künstlichen Strahlungsquelle. Sie ist anwendbar für die Messung von infrarotaktiven organischen und anorganischen Verbindungen in gasförmigem Zustand in atmosphärischer Luft über feste troposphärische offene Messstrecken bis zu einer Länge von ungefähr 1 km. Langwegmesssysteme liefern einen räumlichen Mittelwert für die Konzentrationen der Messkomponenten, auch als kontinuierliche Zeitreihe.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO/DIS 9169:2004, *Air quality — Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system*

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

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

ISO 6145 (alle Teile), *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Absorbanz

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

3.2

Scanzeit

Zeitdauer für einen einzelnen Scan

3.3

Apodisation

Anwendung einer Gewichtungsfunktion auf die von einem Interferometer erhaltenen Daten zur Änderung der Antwortfunktion des Messgeräts

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

3.4

Hintergrundspektrum

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

ANMERKUNG Es handelt sich um das Spektrum der in das System eintretenden Schwarzkörperstrahlung der Umgebung. Dieser Hintergrund ist bei FTIR-Systemen zu berücksichtigen, bei denen der IR-Strahl vor Aussendung nicht moduliert wird.

3.5

Lambert-Beersches Gesetz

die auf ein Absorptionsmedium konstanter Dicke auftreffende Intensität einer monochromatischen planaren Welle nimmt exponentiell mit der Anzahl der im Strahl befindlichen absorbierenden Elemente ab

ANMERKUNG Streng genommen gilt das Lambert-Beersche Gesetz nur, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: rein monochromatische Strahlung, keine Streuung, ein streng parallel gerichteter Strahl, vernachlässigbare Druckverbreiterungseffekte [2].

3.6

Fourier-Transformation

eine mathematische Transformation, mit der eine aperiodische Funktion als integrale Summe über einen kontinuierlichen Frequenzbereich angegeben werden kann

ANMERKUNG Die Fourier-Transformation des z. B. mit einem Michelson-Interferometers erzeugten Interferogramms in ein FTIR-Spektrum ist die Intensität als eine Funktion der Frequenz.

3.7

instrumentelles Linienprofil (instrument line shape, ILS)

mathematische Funktion, die den Einfluss der Geräteeigenschaften auf das Messspektrum beschreibt

3.8

Intensität

die Strahlungsleistung je Einheitsraumwinkel

ANMERKUNG Die Einheit der „spektralen Intensität“ ist Watt je Steradian je Nanometer. Im größten Teil der spektroskopischen Literatur ist mit dem Begriff „Intensität“ die Leistung in einem kollimierten Strahl als Leistung je Fläche je Wellenlänge gemeint.

3.9

Interferogramm

die von einem Interferometer detektierten und aufgezeichneten Wirkungen der Interferenz; das Ausgangssignal eines FTIR und die aufgenommenen und gespeicherten Primärdaten

3.10

Nachweisgrenze

die niedrigste Konzentration einer Verbindung, die von einem Messgerät mit einer gegebenen statistischen Wahrscheinlichkeit erfasst werden kann

3.11

Messstrecke

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

3.12

Messung mit offener Messstrecke

Messung, die in der offenen Atmosphäre durchgeführt wird

3.13

Weglänge

die in der offenen Atmosphäre von der Strahlung zurückgelegte Strecke

3.14

Referenzspektren

Spektren der Absorbanz gegen die Wellenzahl der reinen Proben eines Satzes von Gasen

ANMERKUNG Die Spektren werden unter kontrollierten Druck- und Temperaturbedingungen und mit bekannten Konzentrationen ermittelt. Bei den meisten Geräten wird mit Stickstoff eine Druckverbreiterung bei den reinen Proben herbeigeführt, so dass die Spektren repräsentativ für atmosphärisch verbreiterte Linien sind. Unter Zuhilfenahme dieser Spektren werden unbekannte Konzentrationen in atmosphärischen Luftproben zu ermittelt.

3.15

Auflösung

der Mindestabstand von zwei spektralen Merkmalen, bei dem sie immer noch unterscheidbar sind

ANMERKUNG Ein übliches Kriterium für die Auflösung von zwei spektralen Merkmalen ist das Rayleigh-Kriterium. Dieses besagt, dass zwei Merkmale gerade aufgelöst sind, wenn die maximale Intensität des einen auf das erste Minimum der anderen fällt. Diese Definition der Auflösung und das Rayleigh-Kriterium gelten auch für FTIR, obwohl für diese Technik auch eine andere Definition gebräuchlich ist. Diese Definition besagt, dass der Mindestabstand (in Wellenzahlen) von zwei aufgelösten spektralen Eigenschaften das Reziproke des maximalen optischen Wegunterschieds (in Zentimeter) der beiden eingesetzten Interferometerspiegel ist.

3.16

Retroreflektor

Vorrichtung, die Strahlung in Richtungen nahe der Ausgangsrichtung zurücksendet, wobei diese Eigenschaft auch bei größeren Änderungen der Ausgangsrichtung beibehalten wird

ANMERKUNG Es gibt viele verschiedenen Bauarten von Retroreflektoren vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Das üblicherweise für Fernmessverfahren eingesetzte Modell arbeitet mit totaler innerer Reflektion durch drei gegeneinander rechtwinklige Oberflächen. Dieser Retroreflektortyp wird üblicherweise Kubuseckenretroreflektor oder prismatischer Retroreflektor genannt.

3.17

Signal-Rausch-Verhältnis

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

3.18

synthetisches Spektrum

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

ANMERKUNG Mit dem synthetischen Spektrum wird dann das Absorbanzspektrum ermittelt.

3.19

Wellenzahl

Anzahl der Wellen je Zentimeter

ANMERKUNG Diese Größe hat die Einheit reziproker Zentimeter (cm^{-1}).

4 Symbole und Abkürzungen

$a(\tilde{\nu})$ ist der spezifische Absorptionskoeffizient einer gasförmigen Verbindung;

$a'(\tilde{\nu})$ ist der spezifische Absorptionskoeffizient einer gasförmigen Verbindung ($=a(\tilde{\nu})/\lg(e)$);

$a_i(\tilde{\nu})$ ist der spezifische Absorptionskoeffizient der i -ten gasförmigen Verbindung;

$C_{kk'}$ ist die Kovarianzmatrix für die Messfehler im Spektrum bei den Wellenzahlen k und k' ;

c ist die Konzentration der gasförmigen Verbindung;

c_i ist die Konzentration der i -ten gasförmigen Verbindung;

h ist der Status der Systemparameter;

$I(\tilde{\nu})$ ist die auf den Empfänger auftreffende Strahlung (auch mit I abgekürzt);

- $I_0(\tilde{\nu})$ ist die vom Sender ausgesandte Strahlung (auch mit I_0 abgekürzt);
- I_V ist die Störgröße (zusätzliche Abschwächungseinflüsse);
- l ist die Länge der Messstrecke;
- MV ist die Messgröße;
- n ist die Anzahl der Messwerte;
- $\Delta\tilde{\nu}$ ist die nicht-apodisierte spektrale Auflösung;
- $p(h)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion;
- $\hat{S}_k$ Messwert des Spektrums bei einer gegebenen Wellenzahl k ;
- $\bar{S}_k(h)$ vorhergesagter Messwert des Spektrums bei einer gegebenen Wellenzahl k für einen spezifizierten Zustand h ;
- $s_{\max}$ ist die maximale Differenz der optischen Weglänge;
- σ ist die Standardabweichung;
- t ist der Studentfaktor (für ein statistisches Vertrauensniveau von 95 %).

5 Grundlagen

5.1 Allgemeines

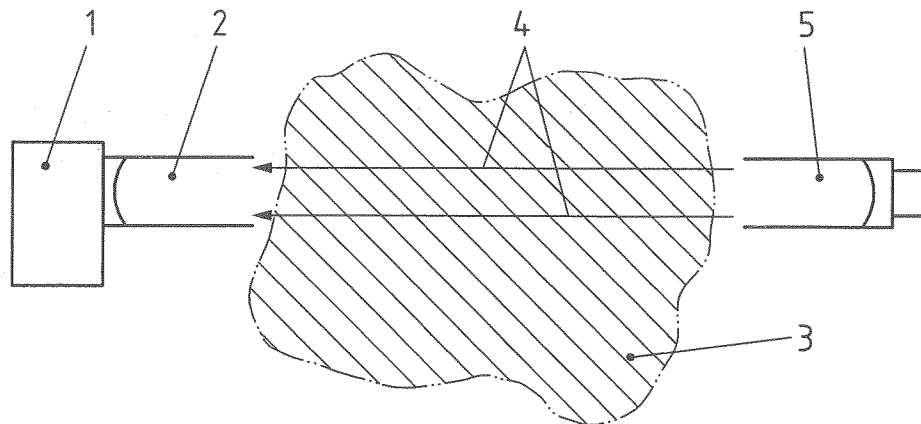
Bei der Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IR) wird IR-Strahlung durch eine Probe auf einen Detektor geleitet, mit dem die Intensität der detektierten Wellenlängen bestimmt wird. Der Vergleich der detektierten mit der ursprünglichen Strahlung zeigt, bei welchen Wellenlängen im Strahlengang anwesende Komponenten Strahlung absorbiert haben. Die Absorption ist die Folge von Rotations- und Schwingungsanregungen der absorbierenden Komponenten und damit sind die Wellenlängen, bei denen Strahlung absorbiert wird, charakteristisch für deren molekulare Struktur. Das Infrarot-Absorptionsspektrum liefert also eine Grundlage zur Identifizierung und Quantifizierung der absorbierenden Komponenten. Weitergehende Informationen über die Grundlagen der IR-Spektroskopie finden sich zum Beispiel in [3; 4].

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

5.2 Aufbau des Messsystems

Fernmessverfahren mit offener Messstrecke bestimmen das Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ für eine oder mehrere Komponenten in dieser Messstrecke mit definierter Länge. Die Konzentration der Komponenten wird von diesem Messwert abgeleitet. Zwei grundsätzliche Konfigurationen für ein FTIR-System sind in den Bildern 1 und 2 [5] dargestellt.

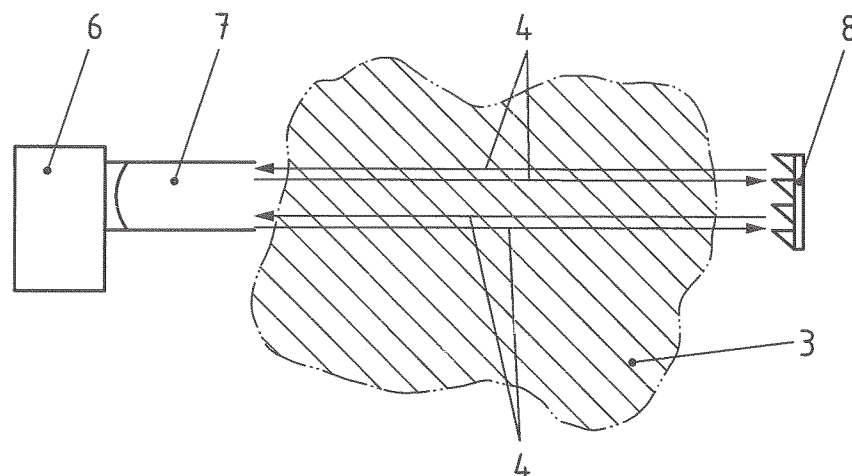
Bei einem bistatischen System (Bild 1) sind Sender und Detektor an den beiden Enden der optischen Messstrecke getrennt angeordnet. Bei einem monostatischen System (Bild 2) wird der Messstrahl zu einem passiven Retroreflektor geschickt, der ihn auf den Detektor zurückwirft.



Legende

- 1 FTIR-Spektrometer
- 2 Teleskop für den Empfang der Strahlung
- 3 Umgebungsluft
- 4 Messstrecke
- 5 IR-Strahlungsquelle mit Kollimator-Optik

Bild 1 — Bistatische FTIR-Fernmessenordnung



Legende

- 3 Umgebungsluft
- 4 Messstrecke
- 6 FTIR-Spektrometer mit Strahlungsquelle
- 7 Teleskop zur Sendung und zum Empfang von IR-Strahlung
- 8 Retroreflektor

Bild 2 — Monostatische FTIR-Fernmessenordnung

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

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

5.3 Das Lambert-Beersche Gesetz

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

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

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

Mit der Beziehung

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

gilt

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

Dabei ist

$I_0(\tilde{\nu})$ die vom Sender emittierte Strahlungsintensität (im Folgenden mit I_0 bezeichnet);

$I(\tilde{\nu})$ die auf den Empfänger fallende Intensität (im Folgenden mit I bezeichnet);

$a'(\tilde{\nu})$ der spezifische Absorptionskoeffizient des Gases aus Gleichung (1);

$a(\tilde{\nu})$ der spezifische Absorptionskoeffizient des Gases aus Gleichung (2), z. B. in $(\text{mg}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ oder umgerechnet in $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c die Gaskonzentration, z. B. in mg/m^3 , oder umgerechnet in den Volumenanteil in ppm oder ppb;

l die Länge der Messstrecke, in m.

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

Das Verhältnis $\frac{I}{I_0}$ wird als Transmissionsgrad bezeichnet und ist ein direktes Maß für die durch das Gas hervorgerufene Abschwächung von I_0 .

6 Messplanung

6.1 Definition der Messaufgabe

Zur Definition und Bewertung der Messparameter sind die durchzuführenden Messungen eindeutig zu definieren. Dies umfasst die zu messenden Komponenten, die Messanordnung (Aufbau im Feld), mögliche Störkomponenten, mögliche räumliche Verteilung der zu messenden Komponenten, den geforderten Zeitplan.

6.2 Auswahl der Messparameter des FTIR-Spektrometers

6.2.1 Allgemeines

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

6.2.2 Scan-Geschwindigkeit

Die Scan-Geschwindigkeit ist, sofern sie frei wählbar ist, so schnell wie möglich zu wählen, wobei dies nicht zu einer Unterschreitung der Mindestauflösung führen darf.

ANMERKUNG 1 Aus praktischen Gründen (Detektoren haben eine Komponente des Rauschens, die umgekehrt proportional zur Aufnahme Frequenz ist) kann es sinnvoll sein, eine hohe Scan-Geschwindigkeit durch Verringerung der maximalen Wegstrecke des beweglichen Spiegels einzustellen, was allerdings eine geringere Auflösung zur Folge hat (Kompromiss zwischen Scan-Geschwindigkeit und Auflösung). Es wird empfohlen, die niedrigste Auflösung festzustellen, die noch die Messanforderungen erfüllt, und dann die höchstmögliche Scan-Geschwindigkeit zu wählen, die diese Auflösung nicht mehr verringert.

ANMERKUNG 2 Die maximale Geschwindigkeit, mit der der Detektor Datenpunkte erfassen und digitalisieren kann, darf bei der Auswahl der Scan-Geschwindigkeit nicht überschritten werden.

6.2.3 Erfassungszeit und Summierung von Interferogrammen

Sofern die Messzeitspanne nicht ausdrücklich in den Messanforderungen festgelegt ist, ist die Erfassungszeit so zu wählen, dass quantitative Messungen mit dem geforderten Signal-Rausch-Verhältnis möglich sind. In diesem Fall ist die Erfassungszeit als Teil des Messaufbaus im Feld zu bestimmen (siehe Abschnitt 7).

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

ANMERKUNG 2 Die Erfassungszeit sollte kürzer als signifikante Konzentrationsänderungen sein. Signifikante Konzentrationsänderungen während der Aufnahme eines einzelnen Interferogramms haben Peakprofilverzerrungen mit verminderter Auflösung sowie Peakhöhen- oder Peakintensitätsverzerrungen zur Folge. Eine höhere Scan-Geschwindigkeit zusammen mit der Aufsummierung von Interferogrammen ergibt die gleiche Erfassungszeit wie die langsamere Aufnahme eines einzelnen Interferogramms. Damit wird das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis erzielt, eine Peakprofilverzerrung jedoch vermieden.

6.2.4 Weglänge

Die Weglänge ist so zu wählen, dass das Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ unter Berücksichtigung der Einschränkungen durch den Messort optimiert wird.

ANMERKUNG Falls die räumliche Auflösung der zu messenden Gase nicht lokalisiert ist, ergeben längere Weglängen ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, soweit Streueffekte und die Wirksamkeit der optischen Anordnung genügend Strahlung auf den Detektor zulassen. Wenn die räumliche Verteilung der interessierenden Komponenten lokalisiert ist und Störkomponenten (z. B. H_2O oder CO_2) homogen verteilt sind, kann die Wahl einer kürzeren Weglänge ein besseres Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ für die interessierenden Komponenten im Vergleich zu diesem Produkt für die Störkomponenten ergeben.

6.2.5 Spektralbereich

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

ANMERKUNG Der Spektralbereich der Messdaten wird durch Ändern des Datenpunktintervalls des Interferogramms erkannt. Die Wahl des größtmöglichen Spektralbereichs unter Berücksichtigung aller Einschränkungen durch Speicherung und Erfassungszeit solch eines großen Datensatzes ermöglicht die Aufnahme des größtmöglichen, die Rückführbarkeit begünstigenden Umfangs an Daten des Rohinterferogramms.

6.2.6 Apodisation

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

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

6.2.7 Spektrale Auflösung

Die spektrale Auflösung ist so zu wählen, dass die interessierenden Komponenten quantitativ bestimmt werden können.

ANMERKUNG Die spektrale Auflösung sollte so gewählt werden, dass die Verbreiterung der relevanten Peaks im Spektrum nicht dazu führt, dass sie nicht mehr bezüglich der Peaks der Störkomponenten aufgelöst werden können. Eine geringere Auflösung ermöglicht ein vorteilhaftes Signal-Rausch-Verhältnis, weshalb ein Optimum anzustreben ist. Bei der Wahl der spektralen Auflösung sind die natürlichen Linienbreiten der zu messenden spektralen Merkmale zu berücksichtigen [6].

6.2.8 Konzentrationsbereich

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

6.2.9 Intensität der Quelle

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

6.2.10 Wellenlängenbereich des IR-Detektors

Der Detektor ist, sofern möglich, so auszuwählen, dass quantitative Messungen der interessierenden Komponenten durchgeführt werden können.

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

7 Durchführung der Messungen

7.1 Messaufbau

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

- Die Länge der Messstrecke ist entsprechend der Messaufgabe, dem Leistungsvermögen des Systems und den meteorologischen Bedingungen zu bestimmen.
- Ausreichende Aufheizzeiten des FTIR-Spektrometers und der IR-Strahlungsquelle sind zu berücksichtigen. Schwankungen der Leistung der Strahlungsquelle sind zu minimieren. Falls das Detektorelement bei niedriger Betriebstemperatur arbeitet (z. B. ein MCT-Photo-Detektor) ist eine ausreichende Zeitspanne zur Detektorabkühlung zu beachten.

- Die Länge der atmosphärischen Messstrecke ist so genau wie möglich zu bestimmen, da sie die Messunsicherheit beeinflusst.
- Hindernisse, die den IR-Strahl über einen signifikanten Teil der Messdauer blockieren (mehr als ca. 10 %), sind zu vermeiden. Hindernisse, die lediglich die Signalintensität beeinflussen, sind bei der Durchführung von vorbereitenden Messungen zu berücksichtigen.
- Signifikante Störungen durch die IR-Strahlung anderer Quellen (z. B. heiße Gase, Schwarzkörperstrahlung der Umgebung, Sonnenstrahlung) sind auszuschließen, entweder durch Blenden oder die Geometrie der Messstrecke.

7.2 Vorbereitende Messungen

Nach Aufbau des Systems und vor Beginn der Routinemessungen sind die folgenden vorbereitenden Messungen durchzuführen. Diese Messungen stellen sicher, dass das System korrekt arbeitet und erlauben die optimale Auswahl bzw. Verifizierung der Systemparameter.

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

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

7.3 Kontrollmessungen

Für den kontinuierlichen, stationären Betrieb des Systems sind Kontrollmessungen mit einer festen Konzentration, die repräsentativ für die Konzentration des Schadstoffs ist, unter Verwendung einer Gasküvette durchzuführen. Die Zeitdauer für diese Messung richtet sich nach der Erfahrung mit dem Verhalten des Systems. Diese Messung sollte nach Wartungsarbeiten, Änderungen des Systems oder einer Positionsänderung durchgeführt werden. Falls signifikante Änderungen gegenüber der Erstkalibrierung festgestellt werden, ist eine vollständige Neukalibrierung des Systems durchzuführen.

7.4 Messungen im Rahmen einer Messaufgabe

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

- Vollständige Angaben der Geräteparameter nach 7.2 sollten aufgezeichnet werden.
- Parallel zu den spektroskopischen Messungen sollten meteorologische Parameter wie Druck, Temperatur, Windgeschwindigkeit und -richtung nahe der Messstelle und in ähnlicher Höhe wie die Messstrecke aufgezeichnet werden, da sie wichtig für die Interpretation der Messdaten sein könnten. Die zeitliche Auflösung der Windmessung sollte in der gleichen Größenordnung sein wie die Messdauer des FTIR-Spektrometers.

- Zur Berechnung der Absorbanzspektren, die die Grundlage der quantitativen IR-spektroskopischen Spurengasanalyse sind, sind folgende Spektren aufzuzeichnen:
 - Ein Hintergrund-Referenzspektrum (siehe 9.3);
 - Ein Spektrum der Schwarzkörperstrahlung der Umgebung (FTIR-Spektrometer mit nicht-modulierter IR-Strahlung wie bei bistatischen FTIR-Systemen; siehe 9.5.3);
 - Ein Spektrum der internen Streustrahlung (FTIR-Spektrometer mit modulierter IR-Strahlung wie bei monostatischen FTIR-Systemen; siehe 9.5.3).
- Außerdem sollten folgende Spektren verfügbar sein:
 - Referenzspektren der zu messenden Komponenten einschließlich der Komponenten mit Querempfindlichkeiten (siehe 10.3);
- Der Anwender hat sicherzustellen, dass alle zu messenden Komponenten keine Querempfindlichkeiten von Störkomponenten aufweisen, bzw. dass die Störkomponenten bekannt sind und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

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

7.5 Messprotokoll

Folgende Angaben zu den Messungen sind zu dokumentieren:

- Scan-Geschwindigkeit;
- Erfassungszeit, Summierung von Interferogrammen;
- Messstrecke;
- Spektralbereich;
- Apodisation;
- spektrale Auflösung;
- Konzentrationsbereich;
- Intensität der Quelle;
- Bereich des IR-Detektors;
- Definition der Messaufgabe;
- Name des Operators;
- Messort;
- Art und Unsicherheit der Bestimmung der Messstreckenlänge;

- reflektierte Intensität;
- Messdauer;
- Charakterisierung des Hintergrunds der Strahlungsquelle;
- erkannte Blockaden der Messstrecke;
- weitere für Gerät und Messung spezifische Parameter, wie zum Beispiel Spektralbereich (Detektor), Auflösung, Anzahl der aufgenommenen Interferogramme, Apodisationsfunktionen, Zero-filling-Faktoren (sofern vom Anwender wählbar und gerätespezifisch);
- Scanzeit und Anzahl der Scans;
- Kalibrier- und Auswerteverfahren;
- Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollmaßnahmen;
- Spektren und/oder Interferogramme;
- meteorologische Parameter (Druck, Temperatur, Feuchte und, sofern erforderlich, Windgeschwindigkeit und -richtung, Turbulenz).

Wahlweise:

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

8 Kalibrierung und Qualitätssicherung

8.1 Grundkalibrierung

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

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

8.1.1 Experimentelles Verfahren

Bei diesem Verfahren wird die Kalibrierfunktion experimentell ermittelt, d. h. die bekannten Konzentrationswerte der zu bestimmenden Gaskomponenten werden einem Wert des Messsignals als Erwartungs- bzw. Prognosewert zugeordnet [7; 8; 9].

Eine IR-Gaszelle geeigneter Länge wird in den Strahlengang des FTIR-Systems gebracht und mit einem Prüfgas für jede Komponente oder einem entsprechenden Prüfgasgemisch in mindestens fünf gleichmäßig über den Messbereich verteilten Konzentrationen beaufschlagt. Die verschiedenen Konzentrationsstufen werden gemäß ISO/DIS 9169 durchlaufen. Die Prüfgase werden dabei statisch oder dynamisch entsprechend ISO 6162, ISO 6144 oder ISO 6145 angegeben. Die Prüfgase müssen auf nationale Standards rückführbar sein.

Die Konzentrationen c der Prüfgase sind so zu wählen, dass das Produkt $c \times l$ (l ist die effektive optische Länge der IR-Gaszelle) im Arbeitsbereich des FTIR-Systems liegt, der für die jeweilige Messung im Rahmen der Aufgabenstellung gewählt wird.

Bei jedem Konzentrationsniveau werden mit dem FTIR-System die entsprechenden Interferogramme aufgenommen und die daraus resultierenden Kalibrierspektren bestimmt. Es ist sicherzustellen, dass keine zusätzliche Druckverbreiterung der Absorptionslinien erfolgt.

ANMERKUNG Zusätzliche Druckverbreiterung ist für die üblichen Konzentrationen der meisten atmosphärischen Gase unwahrscheinlich. Sie kann durch Vergleich mit z. B. HITRAN-Datenbanken oder mit Gasküvetten verschiedener Längen, die dasselbe Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ enthalten, geprüft werden.

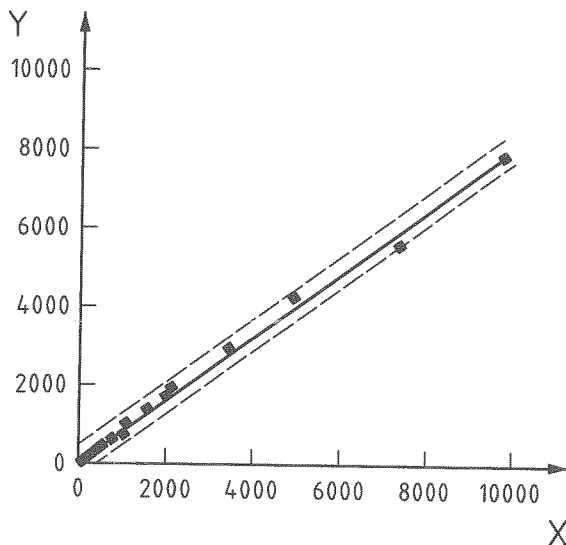
Die Auswertung dieser Spektren liefert den Konzentrationsniveaus entsprechende Messwerte, die zur Ermittlung der Kalibrierfunktion mit ihren Vertrauensbereichen entsprechend ISO/DIS 9169 genutzt werden.

Da die Kalibrierfunktion den Zusammenhang zwischen den bekannten Prüfgaskonzentrationen und den unter Einbeziehung des Auswerteverfahrens ermittelten Messwerten wiedergibt, hängt die Kalibrierfunktion auch von dem verwendeten Auswerteverfahren ab. Dies wird aus dem in Bild 3 [7] dargestellten Vergleich deutlich. In diesen Abbildungen sind die Kalibrierfunktionen desselben Gerätes bei identischen Konzentrationen, aber unter Verwendung unterschiedlicher Auswerteverfahren dargestellt.

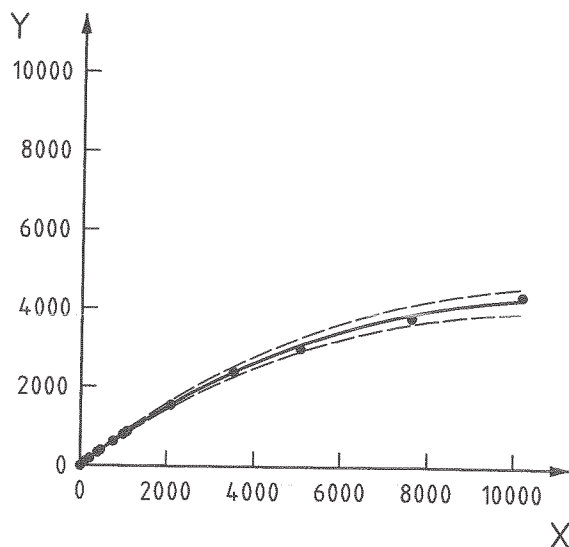
Die Bestimmung der Kalibrierspektren bei der Grundkalibrierung ist mit dem gleichen Spektrometertyp und demselben Auswerteverfahren vorzunehmen, die auch später bei den Messungen im Feld eingesetzt werden. Die Grundkalibrierung ist typischerweise bei 20 °C vorzunehmen. Eine Unsicherheitskomponente wird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

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

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



3a



3b

Legende

X Prüfgaskonzentration $\times$ Messstrecke in ppm·m
Y Messwerte in ppm·m

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

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

Die Kalibrierfunktion wird bei allen folgenden Messungen zur Korrektur der nach Abschnitt 9 errechneten Werte herangezogen, da sich sonst systematische Fehler, insbesondere durch Nichtlinearitäten bei hohen Konzentrationen ergeben (vgl. Bild 3b)).

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

8.1.2 Verwendung von Spektrallinien aus Datenbanken und Bestimmung der instrumentellen Linienprofilfunktion

Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion mit diesem Verfahren wurden verschiedene Ansätze entwickelt [10; 11]. In Anhang I ist ein Beispiel erläutert.

8.2 Qualitätssicherung

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

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

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

Zur weiteren Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktion des FTIR-Systems ist an jedem Messtag die N_2O - sowie die CH_4 -Konzentration in der Atmosphärenluft zu bestimmen. Die N_2O -Konzentration liegt bei 300 ppb, die CH_4 -Konzentration nur selten unter 1,7 ppm (siehe Bild 4 [16] und [12]). Bei größeren Abweichungen der Konzentration von N_2O oder Unterschreiten der Messwerte von Methan unter 1,7 ppm ist das FTIR-System zu überprüfen.

Eine weitere Qualitätssicherungsmaßnahme ist die Bestimmung des Wasserdampfgehalts der Atmosphäre aus den Messspektren und deren Vergleich mit unabhängigen Luftfeuchtemessungen [13] (siehe Bild 5). Dabei ist zu beachten, dass der Wasserdampfgehalt, der durch Auswertung der Spektren ermittelt wird, die absolute Wasserdampfkonzentration darstellt, wohingegen übliche Messgeräte die relative Luftfeuchte bestimmen. Eine geeignete Umrechnung ist mit Hilfe des Luftdrucks und der Temperatur vorzunehmen.

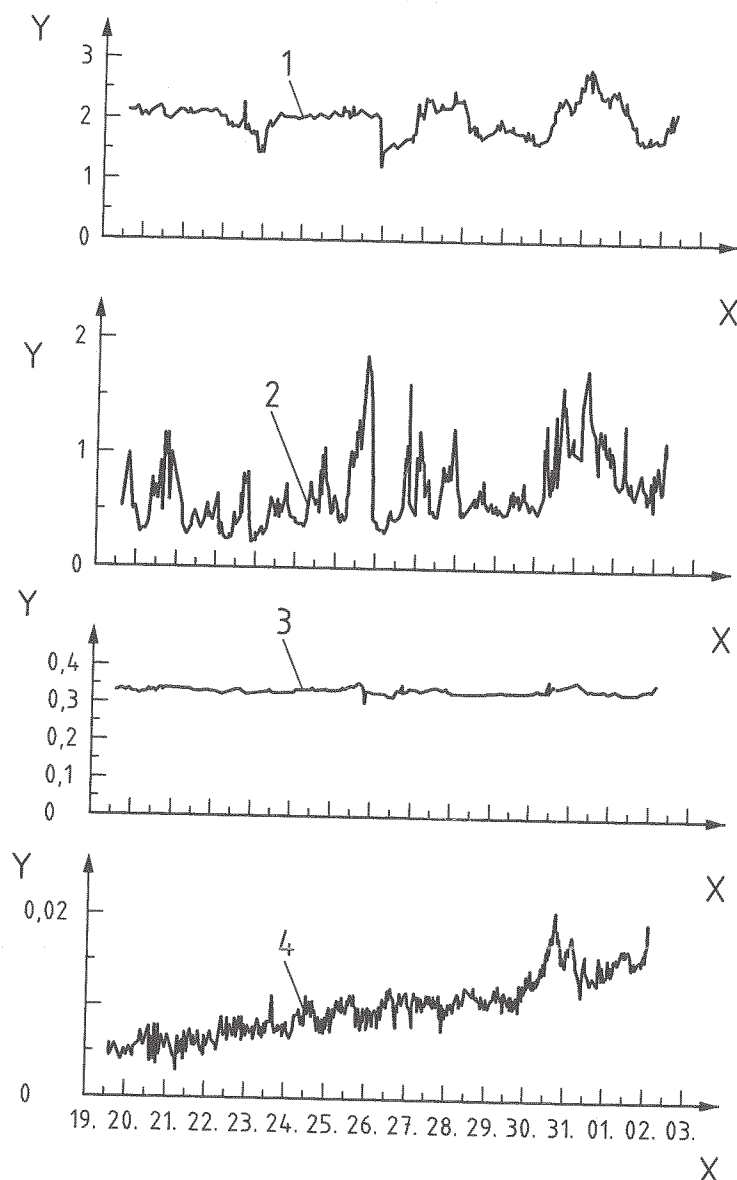
An jedem Messtag ist die Lage von charakteristischen Wasserlinien in den Messspektren zu überprüfen, z. B. bei den Wellenzahlen $1\,009\text{ cm}^{-1}$, $1\,014\text{ cm}^{-1}$ und $1\,017\text{ cm}^{-1}$ [5; 14] oder $1\,101,5\text{ cm}^{-1}$ und $2\,023\text{ cm}^{-1}$. Bei Abweichungen gegenüber den Referenzspektren sind die Messspektren bis zu ihrer korrekten Wellenzahl auf der Wellenzahlachse zu verschieben.

ANMERKUNG Im Prinzip dienen diese Wasserdampflinien als Transferstandards.

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

1. Aus zwei zeitlich unmittelbar folgenden Messspektren wird ein Absorbanzspektrum berechnet. Während dieser Zeit sollte sich die Zusammensetzung der Atmosphäre nicht wesentlich ändern.
2. Ab den Wellenzahlen von z. B. $\tilde{\nu}_1 = 960\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 2\,480\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 4\,380\text{ cm}^{-1}$ wird jeweils die Standardabweichung der folgenden 98 Datenpunkte um den arithmetischen Mittelwert bestimmt. Diese Standardabweichung wird als Maß für das Rauschen der Grundlinie verwendet.
3. Aus den Bereichen bei $\tilde{\nu}_1$ zu den Bereichen bei $\tilde{\nu}_2$ und aus den Bereichen von $\tilde{\nu}_2$ zu den Bereichen bei $\tilde{\nu}_3$ werden die Verhältnisse der Standardabweichungen gebildet.

Diese Verhältnisse sind spektrometertypisch und sollten sich über die Betriebszeit nicht stärker verändern [15]. Ist dies doch der Fall, sind häufige Ursachen meteorologische Einflüsse wie z. B. Nebel, Verschmutzung an der Optik, Blockaden der Messstrecke oder eine Dejustierung. In diesen Fällen ist zu prüfen, ob die Messergebnisse nachteilig beeinflusst wurden und dies durch geeignete Maßnahmen (z. B. angepasstes Hintergrund-Referenzspektrum) kompensiert werden kann. Das Rauschen der Grundlinie bei $\tilde{\nu}_2$, sowie die beiden Verhältnisse sind in geeigneten zeitlichen Abständen zu bilden und zu dokumentieren.



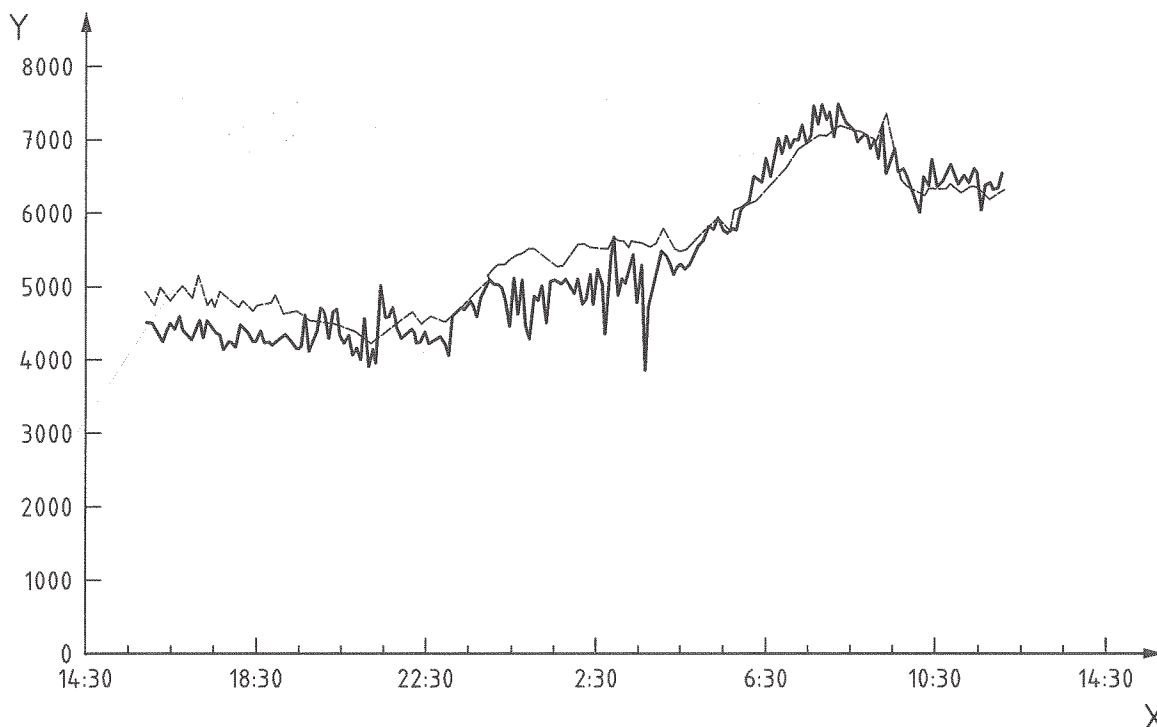
Legende

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

X Datum

Y Mittlere Konzentration in ppm

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



Legende

X Zeit

Y Wasserdampfkonzentration in ppm

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

9 Spektraldatenverarbeitung

9.1 Allgemeines

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

Der spezifische Absorptionskoeffizient hängt ab von:

- Wellenzahl;
- Gastemperatur;
- absolutem Druck des untersuchten Mediums.

Der messbare spezifische Absorptionskoeffizient wird außerdem von den Geräteparametern des FTIR-Spektrometers beeinflusst (vor allem von der spektralen Auflösung und der Apodisationsfunktion). Diese Parameter müssen bei Kalibrierung und Messung identisch sein.