

Eignungsprüfung des Gaschromatographen

GCX55-601 (PID) für Benzol

Fa. Synspec B.V.

 LUBW-Berichtsnummer: SYN143-E01/22D



AUFTRAGGEBER Synspec B.V.
De Deimten 1
NL-9747 AV Groningen
Niederlande

BEARBEITUNG LUBW Landesanstalt für Umwelt
Baden-Württemberg
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe
Referat 14 – Marktüberwachung, Qualitätssicherung

BERICHTSNUMMER SYN143-E01/22D
ERSTELLUNGSDATUM 05.04.2023
BERICHTSUMFANG 55 Seiten



Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.



0. Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER PRÜFERGEBNISSE | 5 |
| 1.1 | Tabellarische Zusammenfassung der Prüfergebnisse | 5 |
| 1.2 | Bekanntgabevorschlag | 9 |
| 2 | GRUNDLAGE DER PRÜFUNG | 11 |
| 3 | FUNKTIONSWEISE DES GASCHROMATOGRAPHEN | 13 |
| 4 | PRÜFPROGRAMM | 16 |
| 4.1 | Laborversuche | 16 |
| 4.2 | Feldtest | 17 |
| 5 | REFERENZMESSVERFAHREN | 18 |
| 6 | PRÜFERGEBNISSE | 19 |
| 6.1 | Messwertanzeige | 19 |
| 6.2 | Kalibriereingang | 20 |
| 6.3 | Wartungsfreundlichkeit | 20 |
| 6.4 | Funktionskontrolle | 21 |
| 6.5 | Rüst- und Einlaufzeiten | 21 |
| 6.6 | Bauart | 22 |
| 6.7 | Unbefugtes Verstellen | 23 |
| 6.8 | Messsignalausgang | 23 |
| 6.9 | Digitale Schnittstelle | 24 |
| 6.10 | Datenübertragungsprotokoll | 24 |
| 6.11 | Messbereich | 25 |
| 6.12 | Negative Messsignale | 25 |
| 6.13 | Stromausfall | 26 |
| 6.14 | Gerätefunktionen | 26 |
| 6.15 | Umschaltung | 27 |
| 6.16 | Gerätesoftware | 28 |
| 6.17 | Kurzzeitdrift | 29 |
| 6.18 | Wiederholstandardabweichung | 30 |

| | | |
|------|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 6.19 | Abweichung von der Linearität bei der Kalibrierfunktion (Lack-of-fit) | 31 |
| 6.20 | Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdruckes | 35 |
| 6.21 | Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur | 37 |
| 6.22 | Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung | 39 |
| 6.23 | Querempfindlichkeiten | 41 |
| 6.24 | Verschleppen (Memory-Effekt) | 43 |
| 6.25 | Langzeitdrift | 44 |
| 6.26 | Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen | 47 |
| 6.27 | Kontrollintervall | 49 |
| 6.28 | Verfügbarkeit | 50 |
| 6.29 | Gesamtmessunsicherheit | 51 |

1 Tabellarische Zusammenfassung der Prüfergebnisse

1.1 Tabellarische Zusammenfassung der Prüfergebnisse

| Mindestanforderung | Anforderung | Prüfergebnis | Anford. erfüllt | Prüfdatum |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| Messwertanzeige | Muss vorhanden sein. | Messwertanzeige ist vorhanden. | Ja | 2022 |
| Wartungsfreundlichkeit | Wartungsarbeiten sollten ohne größeren Aufwand möglichst von außen durchführbar sein. | Gerät benötigt grundsätzlich keine Wartungsarbeiten. | Ja | 2022 |
| Funktionskontrolle | Spezielle Einrichtungen hierzu sind als zum Gerät gehörig zu betrachten, bei den entsprechenden Teilprüfungen einzusetzen und zu bewerten. | Die geprüften Geräte besitzen keine Einrichtungen für eine interne Funktionskontrolle. Prüfung entfällt. | -- | 2022 |
| Rüst- und Einlaufzeiten | Die Rüst- und Einlaufzeiten der Messeinrichtung sind in der Betriebsanleitung anzugeben. | Die Betriebsanleitung enthält detaillierte Angaben zur Inbetriebnahme des Gerätes. Hinweise zur Rüst- und Einlaufzeiten sind vorhanden. | Ja | 2022 |
| Bauart | Die Betriebsanleitung muss Angaben des Herstellers zur Bauart der Messeinrichtung enthalten. | Angaben zur Bauart sind in der Betriebsanleitung vorhanden. | Ja | 2023 |
| Unbefugtes Verstellen | Die Messeinrichtung muss eine Sicherung gegen unbefugtes Verstellen enthalten. | Passwortschutz ist vorhanden. | Ja | 2022 |
| Messsignalausgang | Messsignale müssen digital und/oder analog angeboten werden. | Messsignale, Statussignale sowie Fehlermeldungen können über eine serielle Schnittstelle ausgelesen werden. | Ja | 2022 |
| Digitale Schnittstelle | Es ist zu prüfen, ob die digitale Schnittstelle die Übertragung der Messsignale, Statussignale und Informationen wie Gerätetyp, Messbereich, Messkomponente und Einheit erlaubt. Weiterhin ist zu prüfen, ob die digitale Schnittstelle vollständig im einschlägigen Normen- und Richtlinienwerk beschrieben ist. | Während des Feldtests waren die beiden Geräte über den Stationsrechner mit der Messnetzzentrale der LUBW verbunden. Dabei wurden die jeweiligen Betriebszustände sowie Fehlermeldungen telemetrisch übertragen. | Ja | 2022 |
| Datenübertragungsprotokoll | Falls die Messsignale des Messgeräts digital übertragen werden, ist zu überprüfen, ob das Messgerät mindestens über ein Datenübertragungsprotokoll verfügt. | Die Messsignale konnten mittels „Bayern-Hessen-Datenprotokoll“ auf einen Stationsrechner übertragen werden. Dies wurde während des Feldtests überprüft; es wurde eine Übereinstimmung zwischen den übertragenen Daten und den im Gerät gespeicherten Daten festgestellt. | Ja | 2022 |
| Messbereich | Der Messbereichsendwert muss größer oder gleich der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches sein. | Der Hersteller gibt keinen Messbereichsendwert an. Während der Prüfung wurden Konzentrationen angegeben, die einen Messbereich von 50 µg/m ³ abdecken. | Ja | 2022 |
| Negative Messsignale | Dürfen nicht unterdrückt werden (lebender Nullpunkt). | Das Messgerät ist verfahrensbedingt nicht mit einem lebenden Nullpunkt ausgestattet. | -- | 2022 |

| Mindestanforderung | Anforderung | Prüfergebnis | Anford. erfüllt | Prüfdatum |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| Stromausfall | Unkontrolliertes Ausströmen von Betriebs- und Kalibriergas muss unterbunden sein; Geräteparameter müssen gegen Verlust durch Pufferung geschützt sein; messbereiter Zustand muss bei Spannungswiederkehr gesichert sein, Messung muss fortgesetzt werden. | Die Zufuhr des Betriebsgases (N ₂) wird bei einem Stromausfall gestoppt. Geräteparameter bleiben gespeichert. Nach Spannungswiederkehr fährt der Rechner das Betriebssystem automatisch hoch und startet den Messbetrieb. | Ja | 2022 |
| Gerätefunktion | Müssen durch telemetrisch übermittelbare Statussignale zu überwachen sein. | Statussignale sowie Fehlermeldungen können über eine serielle Schnittstelle übertragen werden | Ja | 2023 |
| Umschaltung | Umschaltung zwischen Messung und Funktionskontrolle und/oder Kalibrierung muss telemetrisch auslösbar sein | Die geprüften Geräte besitzen keine Einrichtungen zur Prüfgaserzeugung, sodass eine interne Funktionskontrolle nicht vorgesehen ist. | -- | -- |
| Gerätesoftware | Die Version der Gerätesoftware muss vom Messgerät angezeigt werden können. | Die aktuelle Software-Version für die Steuerung des Gaschromatographen kann angezeigt werden: <u>Software zur GC-Steuerung:</u> Version 6.4.2.19 | Ja | 2023 |
| Kurzzeitdrift (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Die Kurzzeitdrift $D_{s,s}$ am Prüfwert 2 muss unter Laborbedingungen über eine Driftperiode von 12 h kleiner oder gleich $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein. | Die Kurzzeitdrift $D_{s,s}$ am Prüfwert 2 wurde ermittelt zu: GC 80001: $D_{s,s} = 0,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $D_{s,s} = 0,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | Ja | 2022 |
| Wiederholstandardabweichung am Prüfwert 1 (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Die Wiederholstandardabweichung $s_{r,z}$ am Prüfwert 1 muss kleiner oder gleich $0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein. | Die Wiederholstandardabweichung $s_{r,z}$ bei Aufgabe von Prüfgas am Prüfwert 1 wurde ermittelt zu: GC 80001: $s_{r,z} = 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $s_{r,z} = 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | Ja | 2022 |
| Wiederholstandardabweichung am Jahresgrenzwert (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Die Wiederholstandardabweichung $s_{r,ct}$ am Jahresgrenzwert muss kleiner oder gleich $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein. | Die Wiederholstandardabweichung $s_{r,ct}$ bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes wurde ermittelt zu: GC 80001: $s_{r,ct} = 0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $s_{r,ct} = 0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | Ja | 2022 |
| Linearität (Lack-of-fit) (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Das Residuum r_z am Nullpunkt muss kleiner oder gleich $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein und das größte relative Residuum r_{max} aus der linearen Regressionsfunktion muss kleiner oder gleich 5 % sein. | Das Residuum r_z am Nullpunkt wurde ermittelt zu: GC 80001: $r_z = 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $r_z = 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Das größte relative Residuum r_{max} wurde ermittelt zu: GC 80001: $r_{\text{max}} = -2,1 \%$ GC 80004: $r_{\text{max}} = -3,0 \%$ | Ja | 2022 |
| Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{gp} für den Einfluss des Probengasdrucks am Prüfwert 2 muss kleiner oder gleich $0,10 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ sein. | Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{gp} für den Einfluss des Probengasdrucks wurde ermittelt zu: GC 80001: $b_{gp} = 0,07 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ GC 80004: $b_{gp} = 0,06 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ | Ja | 2022 |

| Mindestanforderung | Anforderung | Prüfergebnis | Anford. erfüllt | Prüfdatum |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{st} für den Einfluss der Umgebungslufttemperatur am Prüfwert 2 muss kleiner oder gleich $0,08 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ sein. | Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{st} für den Einfluss der Umgebungslufttemperatur bei Aufgabe von Prüfgas am Prüfwert 2 wurde ermittelt zu: GC 80001: $b_{st} = 0,03 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ GC 80004: $b_{st} = 0,06 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ | Ja | 2022 |
| Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Der Empfindlichkeitskoeffizient b_v für den Einfluss der elektrischen Spannung am Prüfwert 2 muss kleiner oder gleich $0,08 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ sein. | Der Empfindlichkeitskoeffizient b_v für den Einfluss der elektrischen Spannung bei Aufgabe von Prüfgas am Prüfwert 2 wurde ermittelt zu: GC 80001: $b_v = 0,001 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ GC 80004: $b_v = 0,002 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ | Ja | 2022 |
| Einfluss von Wasserdampf (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Der Einfluss der Störung im Bereich des Jahresgrenzwertes durch Wasserdampf $b_{\text{H}_2\text{O},ct}$ muss kleiner oder gleich $0,015 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ sein. | Der Empfindlichkeitskoeffizient $b_{\text{H}_2\text{O}}$ für den Einfluss der Störung durch Wasserdampf bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes wurde ermittelt zu: GC 80001: $b_{\text{H}_2\text{O},ct} = 0,012 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ GC 80004: $b_{\text{H}_2\text{O},ct} = -0,006 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ | Ja | 2022 |
| Einfluss von organischen Verbindungen (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Der Beitrag des Gemischs aus organischen Verbindungen Δx_{OC} zum Messsignal von Benzol bei einer Konzentration im Bereich des Jahresgrenzwertes muss kleiner oder gleich $0,25 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein. | Der Beitrag des Gemischs aus organischen Verbindungen Δx_{OC} wurde ermittelt zu: GC 80001: $\Delta x_{OC} = -0,09 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $\Delta x_{OC} = -0,03 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ | Ja | 2022 |
| Verschleppen (Memory-Effekt) (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Die Benzolkonzentration der ersten Nullgasanalyse, die direkt auf die Analyse am Prüfwert 3 folgt, muss kleiner oder gleich $1,0 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein. | Als Mittelwert c_m der ersten Nullgasanalyse wurden folgende Werte ermittelt: GC 80001: $c_m = 0,1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $c_m = 0,3 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ | Ja | 2022 |
| Langzeitdrift (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Beim Feldtest muss über eine Driftperiode von 14 Tagen der größte Wert der Langzeitdrift $D_{i,z}$ am Nullpunkt kleiner oder gleich $0,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein und der größte Wert der Langzeitdrift $D_{i,s}$ am Prüfwert 2 muss kleiner oder gleich 10 % sein. | Der Maximalwert der Langzeitdrift $D_{i,z}$ am Nullpunkt wurde ermittelt zu: GC 80001: $D_{i,z} = -0,01 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 80004: $D_{i,z} = -0,02 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ Der Maximalwert der Langzeitdrift $D_{i,s}$ am Prüfwert 2 wurde ermittelt zu: GC 80001: $D_{i,s} = -7,76 \text{ } \%$ GC 80004: $D_{i,s} = -4,64 \text{ } \%$ | Ja | 2023 |
| Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen (Anforderung der DIN EN 14662-3) | Die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen $s_{r,f}$ der beiden Messeinrichtungen muss kleiner oder gleich $0,25 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein. | Die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen $s_{r,f}$ der beiden Messeinrichtungen wurde ermittelt zu: $s_{r,f} = 0,17 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ | Ja | 2023 |
| Kontrollintervall | Sollte möglichst 3 Monate, jedoch mindestens 14 Tage betragen. | Das Kontrollintervall wird auf drei Monate festgesetzt. | Ja | 2023 |

| Mindestanforderung | Anforderung | Prüfergebnis | Anford. erfüllt | Prüfdatum |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| Verfügbarkeit | Die Verfügbarkeit muss mindestens 90 % betragen. | Die Verfügbarkeit wurde ermittelt zu: GC 80001: 100 % GC 80004: 100 % | Ja | 2023 |
| Gesamtmessunsicherheit | Der ermittelte Wert darf die Vorgaben der EU-Tochtrichtlinien zur Luftqualität nicht überschreiten. Für Benzol muss die relative erweiterte Messunsicherheit kleiner oder gleich 25 % sein. | Der ermittelte Wert für die relative erweiterte Messunsicherheit W beträgt: GC 80001: W = 15,1 % GC 80004: W = 12,5 % | Ja | 2023 |

Prüfwert 1: $1/10$ des Grenzwertes = $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Prüfwert 2: Referenzpunkt = 70 – 80 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol

Prüfwert 3: Referenzpunkt = 90 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol

Grenzwert: Jahresgrenzwert von Benzol = $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

1.2 Bekanntgabevorschlag

Aufgrund der erzielten positiven Ergebnisse wird folgende Empfehlung für die Bekanntgabe als eignungsgeprüfte Messeinrichtung ausgesprochen:

Messeinrichtung:

Gaschromatograph GCX55-601 Ausführung PID

Hersteller:

Synspec B.V., Groningen, Niederlande

Eignung:

Für die kontinuierliche Erfassung von Benzol-Immissionskonzentrationen in der Außenluft im stationären Einsatz.

Messbereiche in der Eignungsprüfung:

| Komponente | Zertifizierungsbereich | Einheit |
|------------|------------------------|--------------------------|
| Benzol | 0 – 50 | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |

Softwareversion:

6.4.2.19

Einschränkungen:

keine

Hinweise:

1. Das Messgerät ist verfahrensbedingt nicht mit einem lebenden Nullpunkt ausgestattet.
2. Der Prüfbericht über die Eignungsprüfung ist im Internet unter www.qall.de einsehbar.

Prüfbericht:

Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe

Bericht-Nr. SYN143-E01/22D vom 05. April 2023

Für die Prüfung und Berichterstellung zuständige Person

11.04.2023

X Justyna Homa

Dr. Justyna Homa

Signiert von: Homa (LUBW)

Freigabe des Prüfberichtes

11.04.2023

X Michael Maban

Michael Maban

Sachgebietsleiter / Fachlich Verantwortlicher

Signiert von: Maban (LUBW)

2 Grundlage der Prüfung

Die LUBW wurde von der Firma Synspec B.V. mit Schreiben vom 31.08.2020 beauftragt den Gaschromatographen GCX55 Ausführung FID auf seine Eignung zur Messung von Immissionskonzentrationen von Benzol zu prüfen.

Aufgrund der Corona-Pandemie konnte mit den Prüfungen erst im August 2022 begonnen werden.

Dazu wurden der LUBW von der Firma Synspec B.V. zwei Gaschromatographen mit den folgenden Seriennummern zur Verfügung gestellt:

- GC 1: 80001 (nachfolgend als GC 80001 bezeichnet)
- GC 2: 80004 (nachfolgend als GC 80004 bezeichnet)

Die Prüfungen wurden gemäß den Vorgaben der folgenden Richtlinien und Normen durchgeführt:

VDI-Richtlinie 4202 Blatt 1 (April 2018)

Automatische Messeinrichtung zur Überwachung der Luftqualität – Eignungsprüfung, Eignungsbekanntgabe und Zertifizierung von Messeinrichtungen zur punktförmigen Messung von gasförmigen Immissionen.

DIN EN 14662-3 (Februar 2016)

Außenluft – Messverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen – Teil 3: Automatische Probenahme mit einer Pumpe und gaschromatographische In-situ-Bestimmung.

Prüfling:

Gaschromatograph GCX55-601 Ausführung PID (Serien-Nr. 80001 bzw. 80004)

In den Abb. 2.1 und Abb. 2.2 ist die Front- und die Rückansicht des GCX55 zu sehen.

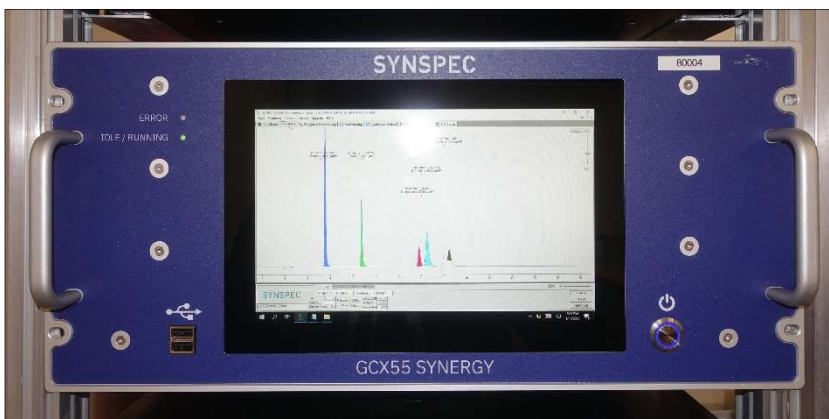


Abb. 2.1: Frontansicht des Gaschromatographen



Abb. 2.2: Rückansicht des Gaschromatographen

3 Funktionsweise des Gaschromatographen

Der Gaschromatograph GCX55 ist der Nachfolger des GC955 und wurde für die quasikontinuierliche Messung von organischen Luftschadstoffen entwickelt. Er erlaubt die Erfassung von niedrigen ppb-Konzentrationen beispielsweise von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol in der Umgebungsluft.

Der GCX55 verfügt über eine Probenanreicherung der zu überwachenden Kohlenwasserstoffe aus dem Messgas. Am Anfang jeder Probenahme werden die Messgasleitungen mittels einer Bypass-Pumpe gespült. Anschließend wird das Messgut mit Hilfe eines Probenahmezylinders gezogen auf einem Anreicherungsröhrchen gesammelt. Sobald genügend Probe vorhanden ist, wird das Röhrchen erhitzt und die Komponenten thermisch desorbiert. Das Röhrchen wird dabei vom Trägergas (Stickstoff) im Gegenstrom durchströmt. Die organischen Verbindungen gelangen in eine Trennsäule, die aus zwei Teilen besteht: einer Strippersäule und einer Analysensäule. In der Strippersäule beginnen sich die Komponenten zu trennen - die Komponenten mit den niedrigsten Siedepunkten gelangen zuerst in die Analysensäule. Nachdem alle interessierenden Komponenten die Strippersäule verlassen haben, wird diese durch Umschalten des 10-Wege-Ventils in Gegenrichtung von nicht interessierenden Komponenten freigespült. Auf diese Weise kann eine kurze Analysenzeit realisiert werden (15 Minuten), weil nicht auf die Elution von allen Verbindungen gewartet werden muss.

Das eigentliche Messgut wird von einem Photoionisationsdetektor (PID) quantifiziert. Im Photoionisationsdetektor werden während der Messung Elektronen durch Strahlungsenergie soweit angeregt, bis sie von ihrem Atom oder Molekül abgetrennt werden. Die Energiequelle für die Ionisation ist eine mit Edelgas gefüllte, unter geringem Druck stehende Entladungslampe, die einen stabilen monochromatischen energiereichen Lichtstrom von Photonen erzeugt. Die UV-Lampe ist gasdicht im Detektor eingebaut. Über ein UV-Licht durchlässiges Fenster ist die Lichtquelle vom Trägergasstrom getrennt. Mit einem UV-Detektor werden die Messsignale registriert. Die Signale werden verstärkt, digitalisiert und abgespeichert.

Der Gaschromatograph GCX55 ist mit einem Standard-Industrie-PC mit einem Windows-Betriebssystem ausgerüstet. Alle Daten werden vom Rechner auf der internen Festplatte gespeichert und sind jederzeit wieder abrufbar. Die Steuerung des GCX55 erfolgt über die Software GCX55.exe. Das entstehende Chromatogramm kann auf dem LCD-Bildschirm in Echtzeit verfolgt werden. Für die auszuwertenden Komponenten werden die Peakfläche, Peakhöhe und die Konzentration errechnet und dargestellt. Darüber hinaus können in einem Menü die bereits gespeicherten Chromatogramme aufgerufen und Einstellungen des Steuerprogramms verändert werden.

Der GCX55 besitzt elektronische Sensoren zur Überwachung u. a. des Trägergasflusses, der Ofentemperatur und des Druckes für die Ventilschaltung. Die dabei gemessenen Werte werden auf dem Bildschirm in der Fußzeile unterhalb des Chromatogramms kontinuierlich angezeigt und in die Chromatogrammdaten abgespeichert.

Technische Daten:

Allgemein:

| | |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Geprüfte Software: | 6.4.2.19 |
| Gehäuse | 19“-Gehäuse |
| Höhe | 5 HE (224 mm) |
| Tiefe (ohne Handgriffe) | 552 mm |
| Breite (Gehäuse) | 430 mm |
| Breite (Frontplatte) | 483 mm |
| Gewicht | 19,5 kg |
| Umgebungstemperatur | 0 °C bis 30 °C |
| Feuchtigkeit | 0 % bis 95 % relative Luftfeuchtigkeit, nicht kondensierend |

Versorgung:

| | |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Spannung | 230 VAC, 115 VAC (auf Anfrage) |
| Leistungsaufnahme | 500 VA (Inbetriebnahme, 1 Minute), 300 VA (Normalbetrieb) |
| Trärgas | Stickstoff, 4 bis 5 bar, 15 ml/min |
| Gasanschlüsse | Swagelok 1/8“ Verschraubungen Kalibriergas BTX, drucklos, ≥ 30 ml/min Optional: Nullluft für die Kalibrierung, 4 bis 5 bar, 50 ml/min |

Detektor:

| | |
|-----|--------------------------------|
| Typ | PID – Photoionisationsdetektor |
|-----|--------------------------------|

Probenahme:

| | |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Probenahme | Probenahmezylinder |
| Volumenmessung | Thermischer Massendurchflussregler Über Probenahmezylinder, mit Druck- und Temperatur-Korrektur |
| Zykluszeit | 15 min |
| Durchflussrate | max. 30 ml/min (Spülung der internen Probenleitung) 15 ml/min (Normalbetrieb) |
| Probenvolumen | 35 ml |

Anreicherung:

| | |
|-------------------------|--------------------------------------------|
| Technologie | Anreicherungsrohrchen mit Graphsphere 2016 |
| Anreicherungstemperatur | Raumtemperatur, ≤ 40 °C |
| Desorptionstemperatur | 300 °C |
| Aufheizrate | 25 °C/s |

Spezifikationen:

Gasleitungsumschaltung: 10-Wege-Ventil
Analytischer Ofen: Isothermisch eingestellt auf 70 °C

Kommunikation:

Schnittstellen 4x RS232
PC-Anschlüsse 4x USB 2.0, 2x Ethernet 1 Gb/s, VGA
Analogausgänge 7 digital Ausgänge (davon ein potentialfreies Relais)
4 Analog Ausgänge
Optional: I/O Platine

Protokolle ASCII (Synspec eigenes Protokoll)
Bayern-Hessen, Gesytec
Modbus

4 Prüfprogramm

4.1 Laborversuche

Zur Durchführung der Laborversuche wurden zwei Gaschromatographen der Fa. Synspec B.V. (Serien-Nr. 80001 und 80004) in ein 19''-Gestell im Prüflabor der LUBW eingebaut.

Zum Messplatzaufbau gehörte ebenso eine Gasmischapparatur nach den Vorgaben der DIN EN ISO 6145-6 „Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 6: Kritische Düsen“ und ein katalytischer Nullgasgenerator der Fa. Headline-Filters (Air Purifier CAP 60).

Mittels der Gasmischapparatur wurde ein Vorgemisch aus einer rückgeführten Prüfgasflasche der Firma NPL (Fl.-Nr.: NPL-D711530) mit einer Benzolkonzentration von $16,87 \text{ mg/m}^3$ mit Grundgas in den Konzentrationsbereich von $1,3 - 54,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ verdünnt. Die Einstellung der gewünschten Verdünnung erfolgte dabei über die Variation der beiden Volumenströme (Grundgas und Benzolbeimengung). Die exakte Bestimmung der Volumenströme wurde mit einem zertifizierten Volumeter der Fa. DryCal vorgenommen.

Der Nullgasgenerator diente zur Herstellung von Grundgas (gereinigte Druckluft) für die Gasmischapparatur sowie zur Nullgasvorgabe.

Vor Beginn der Laborversuche wurde zunächst eine Auto-Linearisierung durchgeführt. Diese Funktion ist speziell für den PID vorgesehen und läuft über mehrere Stunden. Dabei wurde eine Konzentration von ca. $25 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ vorgegeben. Es werden dabei automatisch mehrere Konzentrationsstufen erzeugt um eine Linearisierung des PID zu erreichen. Anschließend wurde eine Kalibrierung der Gaschromatographen durchgeführt. Die Kalibrierfunktion wurde dabei mit Hilfe von fünf Kalibrierpunkten in einem Konzentrationsbereich von $0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ bis $54,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ermittelt und vom Hersteller in den Geräten hinterlegt.

Zur Durchführung der Temperaturabhängigkeitsversuche wurden die Gaschromatographen in eine Klimakammer Clime-Event C/340/40/3 der Firma Weisstechnik eingebaut.

4.2 Feldtest

Zur Durchführung des Feldtests wurden die bereits im Labor getesteten Gaschromatographen in eine klimatisierte Messstation ($T = 22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) auf dem Versuchsgelände gegenüber dem LUBW-Gebäude eingebaut und kalibriert (siehe Abb. 4.1).



Abb. 4.1: Messstation auf dem Versuchsgelände der LUBW

Die Messstation befindet sich im unmittelbaren Einflussbereich einer stark befahrenen Straße (Autobahnzubringer).

Die Geräte wurden in einem 19''-Gestell installiert und an das Probenahmesystem (Probenahmerohr mit einem genormten Entnahmekopf auf dem Dach) der Station angeschlossen. Dadurch war gewährleistet, dass beide Geräte eine repräsentative Messung desselben Probeluftvolumens durchführten. Zur Durchführung der regelmäßigen Funktionskontrolle wurde der Messplatzaufbau mit einer Gasmischapparatur ergänzt. Die Funktionskontrolle erfolgte durch manuelle Umschaltung zwischen Nullgas und Prüfgas.

Am Standort der verwendeten Messstation liegen die Benzolkonzentrationen im Jahresmittel bei $1 - 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Um zur Ermittlung der Vergleichsstandardabweichung im Feldtest eine größere Streubreite der ermittelten Messwerte zu bekommen, wurde für den Zeitraum von ca. 3 Wochen, unterhalb des Entnahmekopfes des Probenahmesystems ein Kapillardosierer (Glasbehälter mit einer Kapillaröffnung) befestigt, der mit Benzol gefüllt war. Je nach Umgebungstemperatur und Luftdruck wurde dabei eine bestimmte Menge an BTX emittiert, die windrichtungsabhängig zufällig in den Probenluftstrom eingetragen wurde. Auf diese Weise konnten Benzolkonzentrationen bis zu ca. $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen werden.

Zur Datenübermittlung an die Messnetzzentrale der LUBW wurden die Geräte über die geräteinterne RS232-Schnittstelle an den Stationsrechner angeschlossen, der mit einem Datenerfassungssystem ausgestattet ist. Die Datenkommunikation zwischen den Gaschromatographen und dem Stationsrechner erfolgte über das „Bayern-Hessen-Protokoll“.

5 Referenzmessverfahren

Bei der Eignungsprüfung des Gaschromatographen muss gewährleistet sein, dass die verwendeten Prüfgase auf Referenznormale zurückgeführt werden. Es wurde eine Prüfgasflasche der Firma NPL (National Physical Laboratory) mit einem Volumen von 10 l verwendet. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten liegen jeweils bei ca. 5 ppm (Benzol, Toluol, Ethyl-benzol, o-Xylol) bzw. bei ca. 10 ppm (m/p-Xylol). Die Firma NPL ist das nationale Referenzlabor von England und gibt für diese Prüfgasflasche ein Zertifikat aus, das eine Gültigkeit von zwei Jahren hat.

Die NPL-Prüfgasflasche wird dazu an eine Mischapparatur angeschlossen, dabei handelt es sich um ein dynamisch - kontinuierlich arbeitendes Verdünnungssystem auf der Grundlage der DIN EN ISO 6145. Bei diesem Verfahren wird ein kleiner Volumenstromanteil des zertifizierten Prüfgases (ca. 0,5 – 8 ml/min) mit einem Grundgasstrom aus Druckluft (ca. 2,3 – 6,7 l/min), der über Aktivkohle gereinigt wird, vermischt.

Die Konzentration des hergestellten Prüfgases wird dabei aus der Konzentration der Prüfgasflasche sowie den beiden Volumenströmen nach der folgenden Formel berechnet.

$$c = c_{PG} * \frac{Q_{PG}}{Q_{PG} + Q_{GG}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Dabei ist:

- c erzeugte Prüfgaskonzentration, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- c_{PG} Konzentration der zertifizierten Prüfgasflasche, in mg/m^3 ;
- Q_{PG} Volumenstrom des zertifizierten Prüfgases, in Nml/min;
- Q_{GG} Volumenstrom des Grundgases, in Nml/min.

Durch die Variation der beiden Volumenströme Q_{PG} und Q_{GG} können verschiedene Prüfgaskonzentrationen hergestellt werden. Dies geschieht, indem man den entsprechenden Vordruck vor den beiden kritischen Düsen mittels Feindruckreglern variiert. Das Vorgehen erfolgt nach den Vorgaben des im Labor bestehenden Qualitätsmanagementsystems nach DIN EN ISO/IEC 17025 (Technische Anweisung TA 5-6-AM1-207 „Bestimmung der Konzentration von Prüfgasen für aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe“).

6 Prüfergebnisse

6.1 Messwertanzeige

6.1.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.1)

Das Messgerät muss eine funktionsfähige Messwertanzeige am Gerät besitzen

6.1.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.1.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob die Messeinrichtung eine Messwertanzeige besitzt.

6.1.4 Auswertung

Die Funktionsfähigkeit der Messwertanzeige ist festzustellen.

6.1.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.1.6 Dokumentation

Der Gaschromatograph ist mit einem Standard-Industrie-PC mit einem Windows-Betriebssystem ausgerüstet. Das bedeutet, dass eine komplette PC-Struktur vorhanden ist um die Messergebnisse zu bearbeiten. Alle Daten werden vom Rechner auf der internen Festplatte gespeichert und sind jederzeit wieder abrufbar. Auf einem LCD-Bildschirm kann das aktuelle oder ein bereits gespeichertes Chromatogramm dargestellt werden.

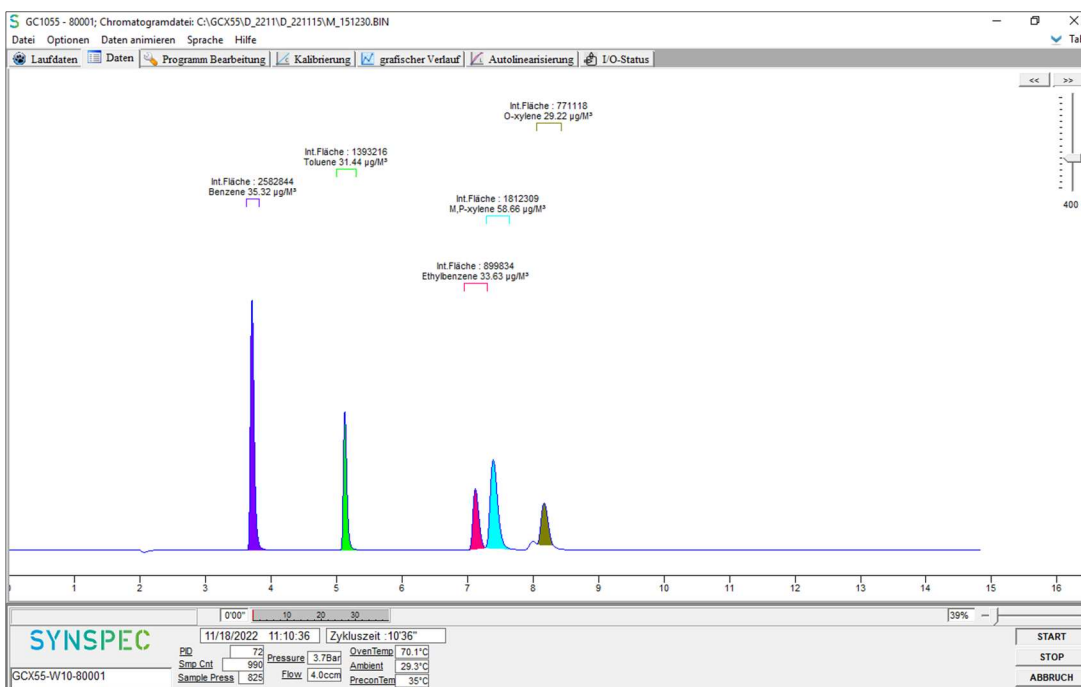


Abb. 6.1: Anzeige eines Chromatogramms am LCD-Bildschirm

6.2 Kalibriereingang

6.2.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.2)

Siehe Kap. 6.2.3

6.2.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.2.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob das Messgerät über einen vom Probengaseingang getrennten Prüfgaseingang verfügt.

6.2.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.2.5

6.2.5 Bewertung

Die geprüften Geräte besitzen keinen getrennten Prüfgaseingang zur Aufgabe von Kalibriergas.

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.2.6 Dokumentation

Entfällt

6.3 Wartungsfreundlichkeit

6.3.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.3)

Die notwendigen regelmäßigen Wartungsarbeiten sind nach den Anweisungen der Betriebsanleitung auszuführen. Die notwendigen Wartungsarbeiten an der Messeinrichtung sollten ohne größeren Aufwand möglichst von außen durchführbar sein.

6.3.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.3.3 Prüfung

Es ist festzustellen, ob die Arbeiten mit üblichen Werkzeugen mit einem vertretbaren Zeitaufwand durchgeführt werden können.

6.3.4 Auswertung

Das Gerät benötigt grundsätzlich keine Wartungsarbeiten, die regelmäßig vom Anwender durchgeführt werden müssen. Außerdem wird einmal jährlich eine Generalüberholung beim Hersteller empfohlen.

6.3.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.3.6 Dokumentation

Entfällt

6.4 Funktionskontrolle

6.4.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.4)

Siehe Kap. 6.4.5

6.4.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.4.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob das Prüfgaserzeugungssystem telemetrisch angesteuert werden kann.

6.4.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.4.5

6.4.5 Bewertung

Die geprüften Geräte besitzen keine Einrichtungen zur Prüfgaserzeugung, sodass eine interne Funktionskontrolle nicht vorgesehen ist.

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.4.6 Dokumentation

Entfällt

6.5 Rüst- und Einlaufzeiten

6.5.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.5)

Die Rüst- und Einlaufzeiten der Messeinrichtung sind in der Betriebsanleitung anzugeben.

6.5.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung ist zusätzlich bereitzustellen:

- Uhr

6.5.3 Prüfung

Die Messeinrichtungen sind nach den Beschreibungen des Geräteherstellers vom Prüfinstitut in Betrieb zu nehmen. Die erforderlichen Rüst- und Einlaufzeiten sind getrennt zu erfassen.

6.5.4 Auswertung

Die festgestellten Zeiten sind zu dokumentieren.

6.5.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.5.6 Dokumentation

Rüstzeit:

Die Rüstzeit beträgt etwa: **1 Stunde**

Vor Beginn einer Messung muss der Gaschromatograph in einem 19-Zoll-Rack installiert und das Trägergas N₂ (Qualität 5.0) angeschlossen werden. Der Anschluss erfolgt über 1/8''-Verschraubung an der gekennzeichneten Stelle auf der Rückseite des Gerätes. Es ist darauf zu achten, dass bei dem angeschlossenen Trägergas ein Druck von 4 – 5 bar eingestellt wird.

Einlaufzeit:

Die Einlaufzeit beträgt etwa: **1 Stunde**

Beim Einschalten des Messgerätes werden das Betriebssystem und die Chromatographiesoftware automatisch gestartet. Beim Start wird ein Selbsttest der Elektronik durchgeführt und der Ofen auf die eingestellte Grundtemperatur aufgeheizt. Das Gerät benötigt mehrere Minuten um alle eingestellten Sollwerte zu erreichen. Davon vor einer Messung zunächst eine Anreicherung des Messgases auf der Anreicherungssäule erfolgen muss, werden die ersten Messergebnisse erst nach dem zweiten Messzyklus auf der Festplatte gespeichert.

6.6 Bauart

6.6.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.6)

Die Betriebsanleitung muss Angaben des Herstellers zur Bauart der Messeinrichtung enthalten.

6.6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Wechselstromzähler
- Waage

6.6.3 Prüfung

Der Aufbau der übergebenen Geräte ist mit der Beschreibung in den Handbüchern zu vergleichen. Weiterhin sind die Bauform, Einbaulage, Sicherheitsanforderungen und Abmessungen sowie das Gewicht einschließlich Zubehör zu ermitteln. Der angegebene Energieverbrauch ist über 24 h im Normalbetrieb während des Feldtests zu bestimmen.

6.6.4 Auswertung

Die vorgefundenen Merkmale sind mit den Beschreibungen in den Handbüchern zu vergleichen.

6.6.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6.6 Dokumentation

Abmessung des Gerätes:

19"-Gehäuse mit 5 HE, Breite 48,3 cm, Höhe 20,4 cm, Tiefe (ohne Handgriffe) 55,2 cm

Betriebsspannung:

230 VAC

Gewicht:

20 kg

Energieverbrauch:

1,7 kWh

6.7 Unbefugtes Verstellen

6.7.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.7)

Die Justierung der Messeinrichtung muss gegen unbeabsichtigtes und unbefugtes Verstellen gesichert werden können.

6.7.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.7.3 Prüfung

Es ist festzustellen, ob die eingestellte Justierung trotz aktivierter Schutzvorrichtung (z. B. Passwort) veränderbar ist.

6.7.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.7.6

6.7.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.7.6 Dokumentation

Die Software zur Steuerung des Gaschromatographen ist durch ein Passwort gesichert und kann deshalb nicht versehentlich geändert werden.

6.8 Messsignalausgang

6.8.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.8)

Die Messsignale müssen digital (z. B. RS 232) und/oder analog (z. B. 4 mA bis 20 mA) angeboten werden.

6.8.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung ist zusätzlich bereitzustellen:

- Stationsrechner zur Übertragung der Daten in die Messnetzzentrale der LUBW

6.8.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob die an den Messeinrichtungen eingestellten Betriebszustände und Messsignale von dem nach geschalteten Auswertesystem richtig erkannt und registriert werden.

6.8.4 Auswertung

An die Messeinrichtungen ist ein Auswertesystem anzuschließen. Die jeweiligen Betriebszustände und Messsignale sind aufzuzeichnen und mit den Sollwerten zu vergleichen.

6.8.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.8.6 Dokumentation

Die Messsignale konnten mittels „Bayern-Hessen-Datenprotokoll“ auf einen Stationsrechner übertragen werden. Dies wurde während des Feldtests überprüft; es wurde eine Übereinstimmung zwischen den übertragenen Daten und den im Gerät gespeicherten Daten festgestellt.

Die Tab. 6.1 zeigt diese Übereinstimmung am Beispiel der Funktionsprüfung (Aufgabe vom Prüfgas).

Tab. 6.1: Übereinstimmung der Anzeige von Gaschromatographen mit den übertragenen Daten in die Messnetzzentrale der LUBW (MNZ)

| Datum/ Uhrzeit | Prüfgas- konzentration | GC-Anzeige | | Anzeige in MNZ | |
|-------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | GC 80001 | GC 80004 | GC 80001 | GC 80004 |
| 03.01.2023 11:45 | 35,1 µg/m ³ | 34,8 µg/m ³ | 34,9 µg/m ³ | 34,8 µg/m ³ | 34,9 µg/m ³ |
| 03.01.2023 12:00 | | 34,5 µg/m ³ | 35,6 µg/m ³ | 34,5 µg/m ³ | 35,6 µg/m ³ |
| 03.01.2023 12:15 | | 34,6 µg/m ³ | 36,0 µg/m ³ | 34,6 µg/m ³ | 36,0 µg/m ³ |
| 03.01.2023 12:30 | | 34,7 µg/m ³ | 36,2 µg/m ³ | 34,7 µg/m ³ | 36,2 µg/m ³ |

6.9 Digitale Schnittstelle

6.9.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.9)

Es ist zu prüfen, ob die digitale Schnittstelle die Übertragung der Messsignale, Statussignale und Informationen wie Gerätetyp, Messbereich, Messkomponente und Einheit erlaubt. Weiterhin ist zu prüfen, ob die digitale Schnittstelle vollständig im einschlägigen Normen- und Richtlinienwerk beschrieben ist.

6.9.2 Gerätetechnische Ausstattung

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.9.3 Prüfung

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.9.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.9.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.9.6 Dokumentation

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.10 Datenübertragungsprotokoll

6.10.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.10)

Falls die Messsignale des Messgeräts digital übertragen werden, ist zu überprüfen, ob das Messgerät mindestens über ein Datenübertragungsprotokoll verfügt.

6.10.2 Gerätetechnische Ausstattung

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.10.3 Prüfung

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.10.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.10.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.10.6 Dokumentation

Siehe Kap. 6.8 und Kap. 6.14

6.11 Messbereich

6.11.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.11)

Der Messbereichsendwert der Messeinrichtung muss größer oder gleich der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches sein.

6.11.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.11.3 Prüfung

Der Messbereichsendwert ist zu ermitteln.

6.11.4 Auswertung

Entfällt

6.11.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.11.6 Dokumentation

Vom Hersteller wird kein Messbereichsendwert definiert. Während der Eignungsprüfung wurden Konzentrationen angegeben, die einen Messbereichsendwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ einschließen.

6.12 Negative Messsignale

6.12.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.12)

Negative Messsignale oder Messwerte dürfen nicht unterdrückt werden (lebender Nullpunkt).

6.12.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.12.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob der angezeigte Nullpunkt ein lebender Nullpunkt ist und das Messgerät sowohl positive als auch negative Signale anzeigen kann.

6.12.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.12.5

6.12.5 Bewertung

Das Messgerät ist verfahrensbedingt nicht mit einem lebenden Nullpunkt ausgestattet.

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.12.6 Dokumentation

Entfällt

6.13 Stromausfall

6.13.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.13)

Bei Gerätestörungen und bei Stromausfall muss ein unkontrolliertes Ausströmen von Betriebs- und Kalibrier- gas unterbunden sein. Die Geräteparameter sind durch eine Pufferung gegen Verlust durch Netzausfall zu schützen. Bei Spannungswiederkehr muss das Gerät automatisch wieder den messbereiten Zustand erreichen und gemäß der Betriebsvorgabe die Messung beginnen.

6.13.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.13.3 Prüfung

Durch simulierten Stromausfall ist zu prüfen, ob das Gerät unbeschädigt bleibt und nach Wiedereinschalten der Stromversorgung wieder messbereit ist.

6.13.4 Auswertung

Die störungsfreie Betriebsbereitschaft nach Wiedereinschalten ist durch Vergleich der Geräteparameter vor und nach dem Stromausfall festzustellen.

6.13.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.13.6 Dokumentation

Während des Feldtests fand ein 10-minütiger Stromausfall statt. Nach der Wiederherstellung der Stromversorgung schalteten beide Geräte automatisch wieder in den normalen Betriebsmodus. Das Betriebssystem des geräteinternen PC fuhr automatisch hoch und startete gleichzeitig die Steuer- und Auswertesoftware des Gaschromatographen. Ein unkontrolliertes Ausströmen des Trägergases (N₂) wurde nicht festgestellt.

6.14 Gerätefunktionen

6.14.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.14)

Die wesentlichen Gerätefunktionen müssen durch telemetrisch übermittelbare Statussignale zu überwachen sein

6.14.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung ist zusätzlich bereitzustellen:

- Auswerte- oder Datenerfassungssystem

6.14.3 Prüfung

An den Messeinrichtungen ist ein Auswerte- oder Datenerfassungssystem anzuschließen. Die jeweiligen Betriebszustände (Betriebsbereitschaft, Wartung, Störung) an den Messeinrichtungen sind einzustellen. An die Messeinrichtung ist ein Modem anzuschließen. Mittels Datenfernübertragung sind die Statussignale des Gerätes zu erfassen.

6.14.4 Auswertung

Es ist zu prüfen, ob die an den Messeinrichtungen eingestellten Betriebszustände von dem nach geschalteten Auswerte- oder Datenerfassungssystem richtig erkannt und registriert werden.

6.14.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.14.6 Dokumentation

Während des Feldtests waren die beiden Geräte über den Stationsrechner mit der Messnetzzentrale der LUBW verbunden. Nach Abschluss des Feldtests wurden die jeweiligen Betriebszustände (Betriebsbereitschaft und Wartung) an den Messgeräten ausgewählt.

Das Gerät besitzt eine Vielzahl von Anzeigen der Fehlermeldungen. Mehrere Funktionsfehler (Probenahme, Detektor, Temperatur, Durchfluss, Druck usw.) wurden simuliert.

Die telemetrische Übertragung dieser Betriebszustände ist gewährleistet.

6.15 Umschaltung

6.15.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.15)

Die Umschaltung zwischen Messung und Funktionskontrolle und/oder Kalibrierung muss telemetrisch durch rechnerseitige Steuerung und manuell auslösbar sein.

6.15.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.15.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob es zwischen Messung und Funktionskontrolle und/oder Kalibrierung manuell und rechnerseitig umgeschaltet werden kann.

6.15.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.15.5

6.15.5 Bewertung

Die geprüften Geräte besitzen keine Einrichtungen zur Prüfgaserzeugung und keinen getrennten Prüfgaseingang, sodass eine interne Funktionskontrolle nicht vorgesehen ist.

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.15.6 Dokumentation

Entfällt

6.16 Gerätesoftware

6.16.1 Mindestanforderung (VDI 4202 Blatt 1 Kap. 8.3.16)

Die Version der Gerätesoftware muss vom Messgerät angezeigt werden können.

6.16.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.16.3 Prüfung

Es ist zu prüfen, ob die Version der Gerätesoftware vom Messgerät angezeigt wird. Die Version der Gerätesoftware ist zu dokumentieren

6.16.4 Auswertung

Siehe Kap. 6.16.3

6.16.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.16.6 Dokumentation

Durch einen Klick auf „Hilfe“ und „Über“ in der Menüleiste des Programms, erscheint ein Fenster mit der aktuellen Software-Version für die Steuerung des Gaschromatographen (siehe Abb. 6.2).

- Software zur GC-Steuerung und Kommunikation mit externen Geräten: GCX55.exe
- Version 6.4.2.19

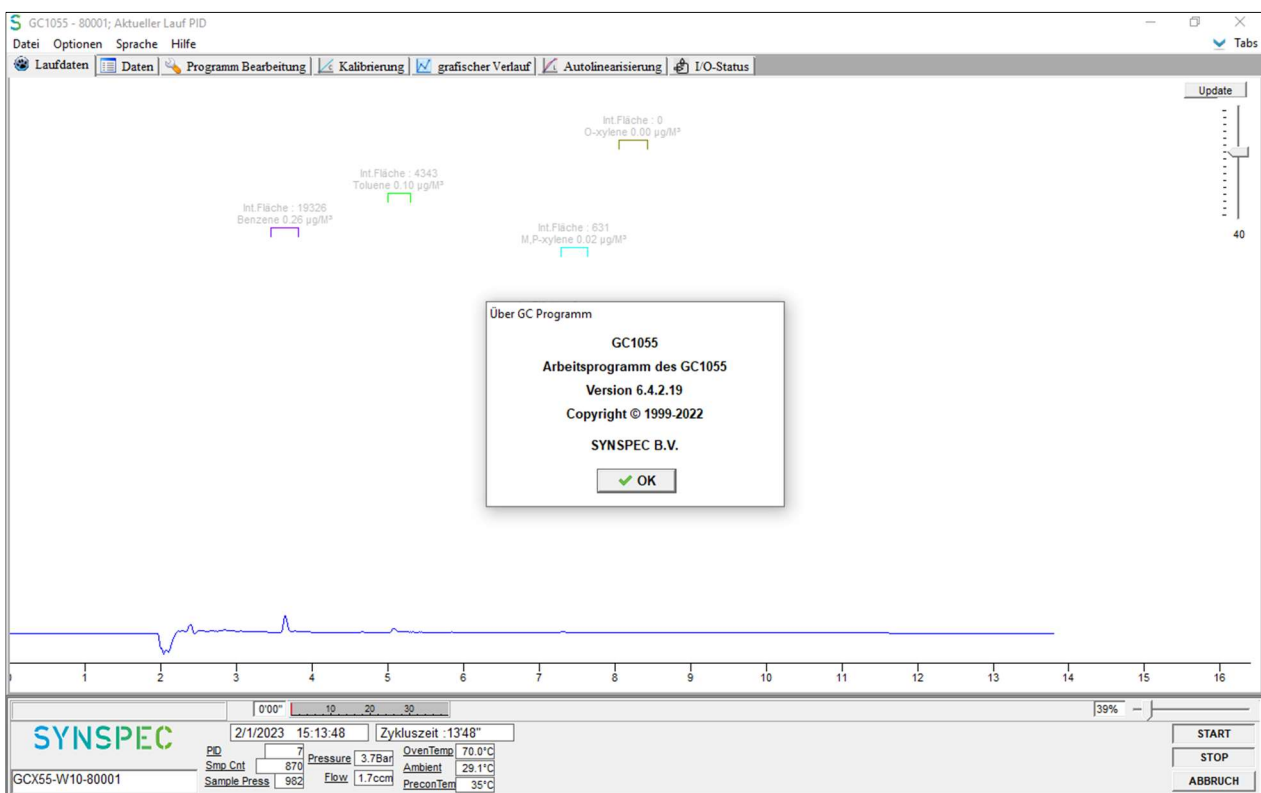


Abb. 6.2: Anzeige der Software-Version

6.17 Kurzzeitdrift

6.17.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.3)

Die Kurzzeitdrift $D_{s,s}$ am Prüfwert 2 (Referenzpunkt = 70 – 80 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) muss unter Laborbedingungen über eine Driftperiode von 12 h kleiner oder gleich $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein.

6.17.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.17.3 Prüfung

Auf das Gerät wird unter Laborbedingungen Prüfgas am Prüfwert 2 aufgegeben. Dabei wird aus vier aufeinanderfolgenden Messungen der Mittelwert berechnet. Nach 12-stündiger Messung der Außenluft werden die Messungen am Prüfwert 2 wiederholt.

6.17.4 Auswertung

Die Kurzzeitdrift am Prüfwert 2 wird folgendermaßen berechnet:

$$D_{s,s} = (x_{s,2} - x_{s,1}) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Dabei ist:

$D_{s,s}$ die 12-Stunden-Drift am Prüfwert 2, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$x_{s,1}$ der Mittelwert der vier Messungen zu Beginn der Driftperiode, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$x_{s,2}$ der Mittelwert der vier Messungen am Ende der Driftperiode, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Das Ergebnis der Kurzzeitdrift wird nicht in die Gesamtmessunsicherheit eingeschlossen.

6.17.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.17.6 Dokumentation

Zur Berechnung der Kurzzeitdrift unter Laborbedingungen wurde den beiden Gaschromatographen eine Konzentration von ca. $36,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über einen Zeitraum von 75 Minuten (5 Messzyklen) angeboten. Zur Auswertung wurde aus vier Messzyklen ein Mittelwert gebildet, der erste Messzyklus wurde als Übergangswert verworfen. Nach 12 h wurde die Messung wiederholt und erneut aus vier Messzyklen ein Mittelwert bestimmt.

Die daraus berechneten Werte für die Kurzzeitdrift $D_{s,s}$ sind in Tab. 6.2 dargestellt.

Tab. 6.2: Berechnete Werte für die Kurzzeitdrift $D_{s,s}$

| | GC 80001 | GC 80004 |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| $x_{s,1}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 35,80 | 35,68 |
| $x_{s,2}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 35,48 | 35,25 |
| $D_{s,s}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,32 | 0,43 |

6.18 Wiederholstandardabweichung

6.18.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.4)

Die Wiederholstandardabweichung $s_{r,z}$ am Prüfwert 1 (10 % des Jahresgrenzwertes = $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) muss kleiner oder gleich $0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein und die Wiederholstandardabweichung $s_{r,ct}$ am Jahresgrenzwert (= $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) muss kleiner oder gleich $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein.

6.18.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Gasmischapparatur
- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.18.3 Prüfung

Bei dieser Prüfung werden jeweils 11 aufeinanderfolgende Messungen mit Prüfgaskonzentrationen am Prüfwert 1 und am Jahresgrenzwert durchgeführt.

6.18.4 Auswertung

Aus den jeweils letzten zehn Ergebnissen dieser Messungen wird die Wiederholstandardabweichung nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$s_{r,ct} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Dabei ist:

- $s_{r,ct}$ die Wiederholstandardabweichung am Messwert c_i , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 x_i das Ergebnis der i -ten Messung, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 \bar{x} der Mittelwert der 10 Messungen;
 n die Anzahl der Einzelmessungen, $n = 10$.

Die Standardmessunsicherheit der Wiederholstandardabweichung u_r ist bestimmt durch:

$$u_r = \frac{s_r}{\sqrt{m}} \quad (\text{Gl. 6.3})$$

mit

$$s_r = \frac{l_a}{c_t} * s_{r,ct} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Dabei ist:

- u_r die Standardmessunsicherheit für die Wiederholstandardabweichung beim Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 s_r die Wiederholstandardabweichung am Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 m die Anzahl der unabhängigen Messungen, die durchgeführt wurden, um den Wert von s_r zu erhalten;
 l_a der Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 c_t die Prüfgaskonzentration im Bereich des Jahresgrenzwertes, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 $s_{r,ct}$ die Wiederholstandardabweichung am Messwert c_i , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6.18.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.18.6 Dokumentation

Zur Berechnung der Wiederholstandardabweichung wurde mit 11-facher Wiederholung zunächst Prüfgas im Bereich von Prüfwert 1 (10 % des Jahresgrenzwertes) und dann Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes angeboten. Die letzten zehn Ergebnisse wurden jeweils verwendet.

In Tab. 6.3 sind die Ergebnisse bei der Aufgabe von Prüfgas im Bereich von Prüfwert 1 für die beiden Gaschromatographen GC 80001 und GC 80004 dargestellt.

Tab. 6.3: Wiederholstandardabweichung bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich von Prüfwert 1

| | GC 80001 | GC 80004 |
|---------------------------------------------------------------------|----------|----------|
| Wiederholstandardabweichung $s_{r,z}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,01 | 0,01 |
| Vorgegebene Benzolkonzentration, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,53 | 0,53 |

In Tab. 6.4 sind die Ergebnisse bei der Aufgabe von Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes für die beiden Gaschromatographen GC 80001 und GC 80004 dargestellt.

Tab. 6.4: Wiederholstandardabweichung bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich vom Jahresgrenzwert

| | GC 80001 | GC 80004 |
|----------------------------------------------------------------------|----------|----------|
| Wiederholstandardabweichung $s_{r,ct}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,02 | 0,02 |
| Standardunsicherheit u_r , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,00* | 0,01* |
| Vorgegebene Benzolkonzentration, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 5,3 | 5,3 |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.19 Abweichung von der Linearität bei der Kalibrierfunktion (Lack-of-fit)

6.19.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.5)

Das Residuum r_z am Nullpunkt muss kleiner oder gleich $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein und das größte relative Residuum r_{\max} aus der linearen Regressionsfunktion muss kleiner oder gleich 5 % sein. Wenn ein oder mehr der relativen Residuen das Kriterium nicht erfüllen, besteht der Analysator die Linearitätsprüfung nicht.

6.19.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Gasmischapparatur
- Prüfstandards (z. B. Nullgas, Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.19.3 Prüfung

Eine lineare Regressionsfunktion wird aus den Signalen des Analysators und den entsprechenden aufgegebenen Konzentrationsniveaus ermittelt. Das Residuum an jedem Konzentrationsniveau ist gleich der Differenz zwischen dem mittleren gemessenen Signal, ausgedrückt als Konzentration, und der durch die lineare Regressionsfunktion gegebenen Konzentration. Die lineare Regressionsfunktion und die Residuen sind nach Anhang A der DIN EN 14662-3: 2016-02 zu berechnen.

Die Linearität des Analysators muss im Bereich zwischen 0 % und 90 % des Maximums des zertifizierten Bereichs mit mindestens sechs Konzentrationen (einschließlich 0 µg/m³) geprüft werden.

6.19.4 Auswertung

Die Residuen der Mittelwerte für jeden Kalibrierpunkt (einschließlich des Nullpunkts) werden gemäß Anhang A.2 der DIN EN 14662-3: 2016-02 nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$(y_a)_c = \frac{\sum (y_i)_c}{m} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Dabei ist:

- (y_a)_c der mittlere y-Wert bei der Konzentration c;
- (y_i)_c der einzelne y-Wert bei der Konzentration c;
- m die Anzahl der Wiederholmessungen bei ein und derselben Konzentration c.

Das Residuum für jeden Mittelwert (r_c) bei jeder Konzentrationsstufe wird berechnet nach:

$$r_c = (y_a)_c - (A + B \cdot c) \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Dabei ist:

- A der Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion;
- B die Steigung der Kalibrierfunktion.

Die relative Abweichung (in %) jedes Mittelwertes bei der zugehörigen Konzentration c wird berechnet nach:

$$r_{c,rel.} = \frac{r_c}{c} * 100 \quad (\text{Gl. 6.7})$$

Der größte Wert von r_{c,rel.} wird als r_{max} angegeben und ist für die Unsicherheitsberechnung zu verwenden.

Die auf die Abweichung von der Linearität beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit u_l ist gegeben durch:

$$u_l = \frac{r_{max}}{100} * \frac{l_a}{\sqrt{3}} \quad (\text{Gl. 6.8})$$

Dabei ist:

- u_l die auf die Abweichung von der Linearität beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit, in µg/m³;
- r_{max} das größte Residuum von einer linearen Regressionsfunktion, berechnet nach Anhang A, in %;
- l_a der Jahresgrenzwert, in µg/m³.

6.19.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.19.6 Dokumentation

Mit Hilfe einer Gasmischapparatur wurden fünf verschiedene Prüfgaskonzentrationen und Nullgas in der Reihenfolge: 50 %, 10 %, 30 %, 5 %, 90 % und 0 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), auf die beiden Gaschromatographen aufgegeben.

Jede Konzentration wurde für jeweils 60 Minuten (4 Messzyklen von 15 Minuten) aufgegeben. Der jeweils erste Messwert bei jeder Konzentrationsstufe wurde als Einlaufwert nicht berücksichtigt, d. h. für die Auswertung wurden jeweils nur die letzten drei Messwerte verwendet und daraus die Mittelwerte bestimmt. Über eine Regressionsrechnung wurde daraus die Kalibrierfunktion berechnet (siehe Tab. 6.5).

Tab. 6.5: Kalibrierfunktion der Gaschromatographen GC 80001 und GC 80004

| | GC 80001 | GC 80004 |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| Kalibrierfunktion | $y = 1,0013x - 0,4728$ | $y = 0,9967x - 0,2375$ |

In der Abb. 6.3 und Abb. 6.4 sind die Kalibrierfunktionen der beiden Gaschromatographen graphisch dargestellt.

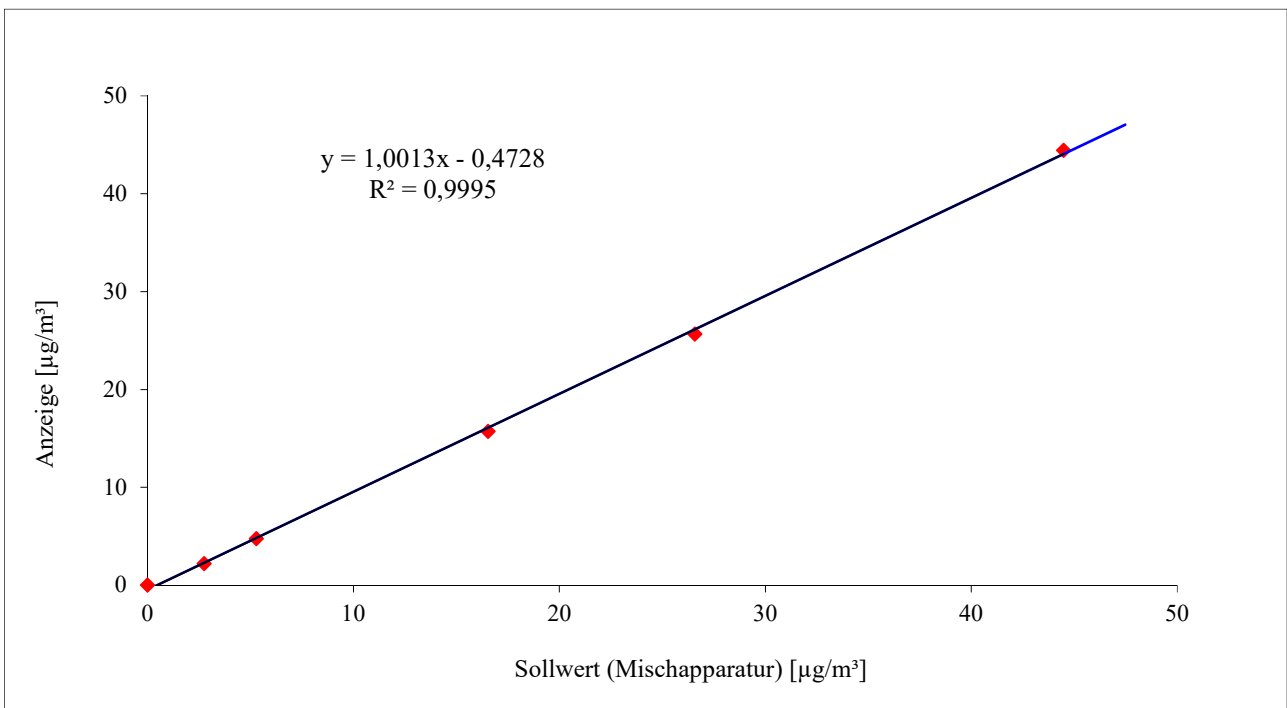


Abb. 6.3: Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion des GC 80001

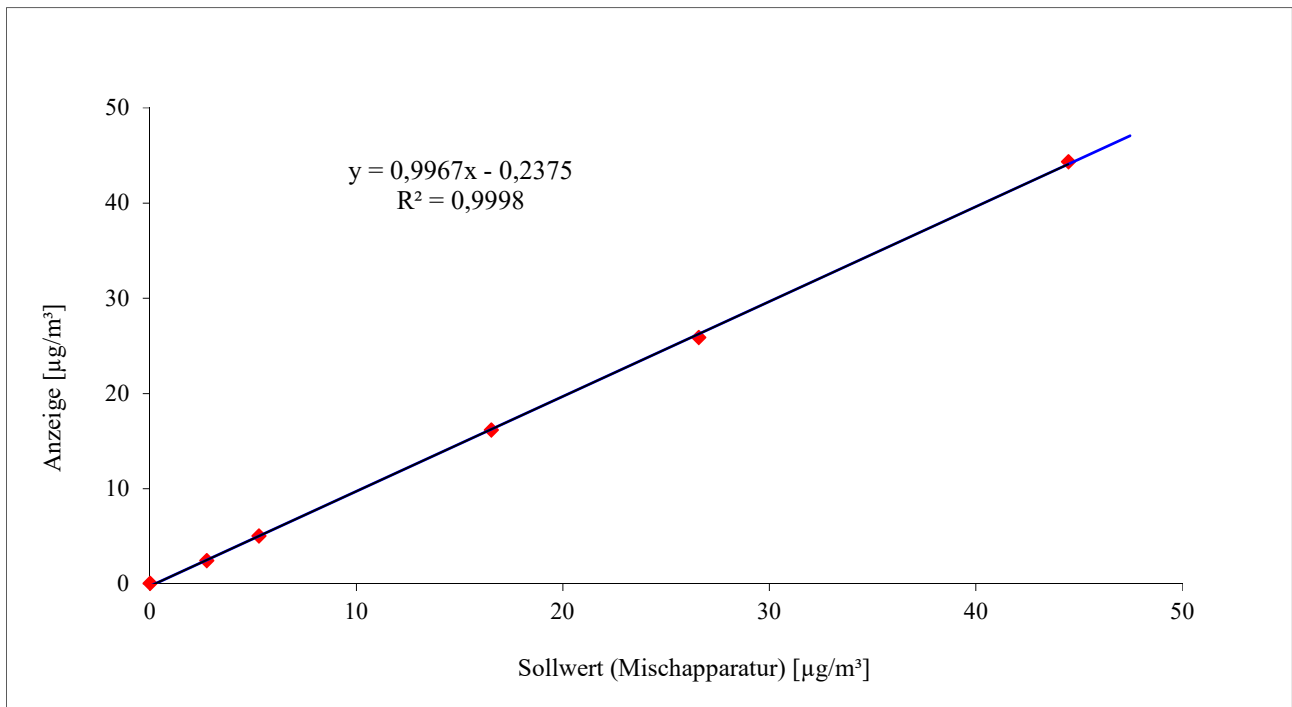


Abb. 6.4: Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion des GC 80004

Tab. 6.6: Residuen der Mittelwerte für jeden Kalibrierpunkt (einschließlich Null) für GC 80001

| | c_{soll} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $(y_a)_c$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $(A + B \cdot c_{\text{soll}})$ | r_c , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $r_{c,\text{rel}}$, in % |
|-------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 50 % vom ZB | 26,57 | 25,67 | 26,1 | -0,5 | -1,7 |
| 10 % vom ZB | 5,27 | 4,77 | 4,8 | 0 | -0,7 |
| 30 % vom ZB | 16,52 | 15,73 | 16,1 | -0,3 | -2,1 |
| 5 % vom ZB | 2,75 | 2,22 | 2,3 | -0,1 | -2,1 |
| 90 % vom ZB | 44,47 | 44,47 | 44,1 | 0,4 | 0,9 |
| 0 % vom ZB | 0 | 0,02 | -0,5 | 0,5 | - |

Damit ergibt sich für den GC 80001

| | |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| Standardmessunsicherheit u_1 , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | -0,06* |
| Residuum am Nullpunkt r_z , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,5 |
| Größtes Residuum r_{max} , in % | -2,1 |

*Wert wird zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

Tab. 6.7: Residuen der Mittelwerte für jeden Kalibrierpunkt (einschließlich Null) für GC 80004

| | c_{soll} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $(y_a)_c$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $(A + B \cdot c_{\text{soll}})$ | r_c , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $r_{c,\text{rel}}$, in % |
|-------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 50 % vom ZB | 26,57 | 25,88 | 26,2 | -0,4 | -1,4 |
| 10 % vom ZB | 5,27 | 5,01 | 5,0 | 0 | -0,2 |
| 30 % vom ZB | 16,52 | 16,14 | 16,2 | -0,1 | -0,6 |
| 5 % vom ZB | 2,75 | 2,42 | 2,5 | -0,1 | -3,0 |
| 90 % vom ZB | 44,47 | 44,35 | 44,1 | 0,3 | 0,6 |
| 0 % vom ZB | 0 | 0,05 | -0,2 | 0,3 | - |

Damit ergibt sich für den GC 80004

| | |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| Standardmessunsicherheit u_i , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | -0,09* |
| Residuum am Nullpunkt r_z , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,3 |
| Größtes Residuum r_{max} , in % | -3,0 |

*Wert wird zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.20 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdruckes

6.20.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.6)

Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{gp} für den Einfluss des Probengasdrucks am Prüfwert 2 (Referenzpunkt = 70 – 80 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) muss kleiner oder gleich $0,10 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ sein.

6.20.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Gasmischapparatur
- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)
- Druckmesseinrichtung

6.20.3 Prüfung

Es sind jeweils fünf aufeinanderfolgende Messungen mit Konzentrationen am Prüfwert 2 und bei Probengasdrücken von 80 kPa ($\pm 0,2$ kPa) und 110 kPa ($\pm 0,2$ kPa) durchzuführen. Für jeden Druck ist der Mittelwert aus den letzten vier Messungen zu berechnen.

6.20.4 Auswertung

Der Einfluss des Probengasdruckes b_{gp} wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$b_{gp} = \left| \frac{(x_{p2} - x_{p1})}{(p_1 - p_2)} \right| \quad (\text{Gl. 6.9})$$

Die auf die Änderung des Probengasdruckes beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit u_{gp} wird wie folgt berechnet:

$$u_{gp} = \frac{l_a}{c_t} * b_{gp} * \sqrt{\frac{(p_2 - p_1)^2}{3}} \quad (\text{Gl. 6.10})$$

Dabei ist

| | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| b_{gp} | der Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks, in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$; |
| x_{p1} | der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck p_1 , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| x_{p2} | der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck p_2 , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| p_1 | der niedrigste Probengasdruck, in kPa; |
| p_2 | der höchste Probengasdruck, in kPa; |
| u_{gp} | die auf die Einfluss des Druckes zurückgehende Standardunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| l_a | der Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| c_t | die Prüfgaskonzentration im Bereich des Prüfwertes 2 (70 – 80 % des Zertifizierungsbereichs von Benzol), in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |

6.20.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.20.6 Dokumentation

Für die Einstellung eines Probengasüberdrucks wurde den beiden Gaschromatographen über ein T-Stück Prüf-gas aus einer Gasmischapparatur im Überschuss angeboten. Die Überschussleitung wurde dabei mit einem Präzisionsnadelventil so weit eingengt, dass sich der entsprechende Überdruck in der Probenahmeleitung einstellte. Die korrekte Einstellung wurde mit einer Druckanzeige Vacuubrand DVR 2 (rückgeführt auf CPC4000) überwacht.

Für die Einstellung eines Probengasunterdrucks wurde ein Präzisionsnadelventil auf der Probengasseite des T-Stücks installiert. Mit einer zusätzlichen kleinen Pumpe wurde in der Probenahmeleitung ein Unterdruck erzeugt, der über die Regelung der Pumpe eingestellt werden konnte. Die korrekte Einstellung wurde mit einer Druckanzeige Vacuubrand DVR 2 (rückgeführt auf CPC4000) überwacht.

Zur Berechnung des Empfindlichkeitskoeffizienten b_{gp} des Probengasdruckes und der damit verbundenen Standardmessunsicherheit durch Druckänderungen u_{gp} wurden bei einem Unterdruck von 80 kPa und bei einem Überdruck von 110 kPa jeweils fünf aufeinanderfolgende Messungen mit Konzentrationen am Prüfwert 2 durchgeführt. Zur Auswertung wurden jeweils die Mittelwerte der letzten vier Messwerte herangezogen.

Die ermittelten Messdaten sind in Tab. 6.8 dargestellt.

Tab. 6.8: Messdaten für p_1 , p_2 , x_{p1} und x_{p2}

| | GC 80001 | GC 80004 |
|------------------------------------------------------|----------|----------|
| Druck p_1 , in kPa | 80,0 | 80,0 |
| Druck p_2 , in kPa | 110,0 | 110,0 |
| Konzentration x_{p1} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 34,4 | 34,8 |
| Konzentration x_{p2} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 36,5 | 36,5 |

Damit ergeben sich folgende Werte für den Empfindlichkeitskoeffizient b_{gp} des Probengasdruckes und für die Standardmessunsicherheit durch Druckänderungen u_{gp} .

Tab. 6.9: Rechenwerte für b_{gp} , u_{gp}

| | GC 80001 | GC 80004 |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|
| Empfindlichkeitskoeffizient b_{gp} , in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ | 0,07 | 0,06 |
| Standardunsicherheit u_{gp} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,16* | 0,13* |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.21 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur

6.21.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.7)

Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{st} für den Einfluss der Umgebungslufttemperatur am Prüfwert 2 (Referenzpunkt = 70 – 80 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) muss kleiner oder gleich 0,08 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ sein.

6.21.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)
- Klimakammer

6.21.3 Prüfung

Der Einfluss der Umgebungslufttemperatur auf die Messwertanzeige wird mittels Messungen bei einer Mindesttemperatur von 0°C und einer Höchsttemperatur von 30°C (oder innerhalb der Angaben des Herstellers) bestimmt.

Es sind jeweils fünf aufeinanderfolgende Messungen mit Konzentrationen am Prüfwert 2 durchzuführen. Bei jeder Temperatureinstellung ist der Mittelwert aus den letzten vier Messungen zu berechnen.

6.21.4 Auswertung

Der Einfluss der Umgebungslufttemperatur b_{st} wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$b_{st} = \left| \frac{(x_2 - x_1)}{(T_{S,2} - T_{S,1})} \right| \quad (\text{Gl. 6.11})$$

Die auf die Änderung der Umgebungslufttemperatur beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit u_{st} wird wie folgt berechnet:

$$u_{st} = \frac{l_a}{c_t} * b_{st} * \sqrt{\frac{(T_{S,2} - T_{S,1})^2}{3}} \quad (\text{Gl. 6.12})$$

Dabei ist:

| | |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| b_{st} | der Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur, in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$; |
| x_1 | der Mittelwert der Messungen bei $T_{S,1}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| x_2 | der Mittelwert der Messungen bei $T_{S,2}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| $T_{S,1}$ | die niedrigste Umgebungslufttemperatur, in K; |
| $T_{S,2}$ | die höchste Umgebungslufttemperatur, in K; |
| u_{st} | die auf die Änderung der Umgebungslufttemperatur beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| l_a | der Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| c_t | die Prüfgaskonzentration im Bereich des Prüfwertes 2, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |

6.21.5 Bewertung

Der Empfindlichkeitskoeffizient b_{st} für den Einfluss der Umgebungslufttemperatur überschreitet nicht die Mindestanforderung. Die hier gefundenen Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit verwendet.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.21.6 Dokumentation

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Messwertes von der Umgebungstemperatur wurden die Geräte in eine Klimakammer eingebracht und der Empfindlichkeitskoeffizient bei einer Mindesttemperatur von 0°C und einer Höchsttemperatur von 30°C bestimmt. Die Feuchte wurde dabei auf annähernd 50 % geregelt. Folgendes Temperaturprogramm wurde eingestellt:

$20^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$

Bei jeder Temperatureinstellung wurde den beiden Gaschromatographen Prüfgas im Bereich von Prüfwert 2 angeboten. Nach einer Äquilibrierzeit der Klimakammer (ca. 2 h) wurden bei jeder Temperaturstufe zur Auswertung jeweils die letzten vier Messzyklen verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Umgebungstemperaturabhängigkeit sind in Tab. 6.10 dargestellt.

Tab. 6.10: Ergebnisse der Untersuchung der Umgebungstemperaturabhängigkeit

| | GC 80001 | GC 80004 |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| Vorgegebene Benzolkonzentration C, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 38,7 | 38,7 |
| Niedrigste Umgebungslufttemperatur $T_{S,1}$, in K | 273,0 | 273,0 |
| Höchste Umgebungslufttemperatur $T_{S,2}$, in K | 303,0 | 303,0 |
| Empfindlichkeitskoeffizient b_{st} , in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ | 0,03 | 0,06 |
| Standardmessunsicherheit u_{st} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,06* | 0,12* |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.22 Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung

6.22.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.8)

Der Empfindlichkeitskoeffizient b_V für den Einfluss der elektrischen Spannung am Prüfwert 2 (Referenzpunkt = 70 – 80 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) muss kleiner oder gleich $0,08 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ sein.

6.22.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)
- Transformator im Regelbereich für Netzspannungen von 210 V bis 245 V.

6.22.3 Prüfung

Die Spannungsabhängigkeit muss beim Minimum und Maximum des vom Hersteller spezifizierten Spannungsbereichs bestimmt werden. Es sind jeweils fünf aufeinanderfolgende Messungen mit Konzentrationen am Prüfwert 2 durchzuführen. Bei jeder Spannungseinstellung ist der Mittelwert aus den letzten vier Messungen zu berechnen.

6.22.4 Auswertung

Der Einfluss der elektrischen Spannung b_V wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$b_V = \left| \frac{(x_{V,2} - x_{V,1})}{(V_2 - V_1)} \right| \quad (\text{Gl. 6.13})$$

Die auf die Änderung der elektrischen Spannung beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit u_V wird wie folgt berechnet:

$$u_V = \frac{l_a}{c_t} * b_V * \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}} \quad (\text{Gl. 6.14})$$

Dabei ist:

- b_V der Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung, in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$;
 $x_{V,1}$ der Mittelwert der Messungen bei V_1 , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 $x_{V,2}$ der Mittelwert der Messungen bei V_2 , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 V_1 die niedrigste elektrische Spannung, in V;
 V_2 die höchste elektrische Spannung, in V;
 u_V die auf die Änderung der elektrischen Spannung beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 I_a der Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 c_t die Prüfgaskonzentration im Bereich des Prüfwertes 2, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6.22.5 Bewertung

Der Empfindlichkeitskoeffizient b_V für den Einfluss der elektrischen Spannung überschreitet nicht die Mindestanforderung. Die hier gefundenen Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit verwendet.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.22.6 Dokumentation

Zur Prüfung der Spannungsabhängigkeit wurde mit einer programmierbaren Wechselspannungsquelle (AC-Spannungsquelle ACS-4600-PS) die Netzspannung variiert. Folgende Einstellungen wurden vorgenommen:

230 V → 210 V → 245 V → 230 V

Dabei wurde den beiden Gaschromatographen bei jeder Spannungseinstellung Prüfgas im Bereich von Prüfwert 2 angeboten und die letzten vier Messzyklen bei jeder Spannungsstufe wurden zur Auswertung verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Spannungsabhängigkeit sind in Tab. 6.11 dargestellt.

Tab. 6.11: Ergebnisse der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit

| | GC 80001 | GC 80004 |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Vorgegebene Benzolkonzentration C, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 36,2 | 36,2 |
| Niedrigste Spannung V_1 , in V | 210 | 210 |
| Höchste Spannung V_2 , in V | 245 | 245 |
| Empfindlichkeitskoeffizient b_V , in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ | 0,001 | 0,002 |
| Standardmessunsicherheit u_V , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,002* | 0,006* |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.23 Querempfindlichkeiten

Das Signal des Analysators ist hinsichtlich möglicher störender Verbindungen zu prüfen, die erwartungsgemäß in Außenluft vorkommen können. Die Querempfindlichkeit gegenüber der relativen Feuchte und gegenüber organischen Verbindungen muss bei der Aufgabe von Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes (= 5,0 µg/m³) bestimmt werden.

6.23.1 Wasserdampf

6.23.1.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.9.2)

Der Einfluss der Störung im Bereich des Jahresgrenzwertes durch Wasserdampf b_{H_2O} muss kleiner oder gleich 0,015 (µg/m³)/(mmol/mol) sein.

6.23.1.2 Prüfung

Der Einfluss von Wasserdampf wird bei einer H₂O-Konzentration von 19 mmol/mol geprüft. Die Prüfung ist bei einer Benzolkonzentration c_t durchzuführen, die ähnlich dem Jahresgrenzwert ist.

6.23.1.3 Auswertung

Der Einfluss von Wasserdampf b_{H_2O} bei der Prüfgaskonzentration c_t von Benzol wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$b_{H_2O} = \frac{(X_{+W} - X_{-W})}{c_W} \quad (\text{Gl. 6.15})$$

Die auf die Störung durch Wasserdampf beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit u_{H_2O} wird wie folgt berechnet:

$$u_{H_2O} = \frac{l_a}{c_t} * b_{H_2O} * \sqrt{\frac{(c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} * c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2)}{3}} \quad (\text{Gl. 6.16})$$

Dabei ist:

| | |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| b_{H_2O} | der Empfindlichkeitskoeffizient gegenüber Wasserdampf, in (µg/m ³)/(mmol/mol); |
| X_{+W} | der Mittelwert der Messungen von c_t in Gegenwart von Wasserdampf, in µg/m ³ ; |
| X_{-W} | der Mittelwert der Messungen von c_t bei Fehlen von Wasserdampf, in µg/m ³ ; |
| c_W | die Konzentration von Wasserdampf im Prüfgas, in mmol/mol; |
| u_{H_2O} | die auf die Störung durch Wasserdampf zurückgehende Standardmessunsicherheit, in µg/m ³ ; |
| l_a | der Jahresgrenzwert, in µg/m ³ ; |
| c_t | die Prüfgaskonzentration von Benzol im Bereich des Jahresgrenzwertes, in µg/m ³ ; |
| $c_{H_2O,max}$ | die höchste Konzentration von Wasserdampf (= 21 mmol/mol), in mmol/mol; |
| $c_{H_2O,min}$ | die niedrigste Konzentration von Wasserdampf (= 6 mmol/mol), in mmol/mol. |

6.23.1.4 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.23.1.5 Dokumentation

Zur Bestimmung der Querempfindlichkeit wurde den Messgeräten zunächst Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes (= 5,0 µg/m³) in Anwesenheit der Störkomponente angeboten. Dabei wurde die Verdünnungsluft über eine Nafionmembran geleitet, die im Gegenstrom mit destilliertem Wasser befeuchtet wird. Ein definierter Feuchtegehalt wird dabei über die Temperatur des Wasserbades eingestellt. Zur Berechnung der Abweichung zwischen dem Messwert im „trockenen“ und „feuchten“ Prüfgas wurde der Messwert des „feuchten“

Prüfgases jeweils anhand des Volumenanteils des Wasserdampfes in der Verdünnungsluft entsprechend korrigiert. Anschließend wurde die gleiche Messung ohne Anwesenheit der Störkomponente durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich vom Jahresgrenzwert sind in Tab. 6.12 aufgelistet.

Tab. 6.12: Ergebnisse der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes

| | GC 80001 | GC 80004 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Wasserdampfkonzentration im Prüfgas c_w , in mmol/mol | 19,0 | 19,0 |
| Minimale Wasserdampfkonzentration $c_{H_2O,min}$, in mmol/mol | 6 | 6 |
| Maximale Wasserdampfkonzentration $c_{H_2O,max}$, in mmol/mol | 21 | 21 |
| Vorgabe Benzolkonzentration c_t , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 5,3 | 5,3 |
| Empfindlichkeitskoeffizient b_{H_2O} , in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ | 0,012 | -0,006 |
| Standardmessunsicherheit u_{H_2O} , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,163* | -0,081* |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.23.2 Organische Verbindungen

6.23.2.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.9.3)

Der Beitrag des Gemischs aus organischen Verbindungen Δx_{OC} zum Messsignal von Benzol bei einer Konzentration im Bereich des Jahresgrenzwertes ($= 5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) muss kleiner oder gleich $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein.

6.23.2.2 Prüfung

Eine mögliche Querempfindlichkeit durch organische Verbindungen wird durch Zugabe einer Gasmischung verschiedener organischer Substanzen mit Konzentrationen von jeweils etwa $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ins Prüfgas mit einer Benzolkonzentration im Bereich des Jahresgrenzwertes ($= 5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) geprüft.

6.23.2.3 Auswertung

Die Prüfung auf Störeinflüsse mit dem Gemisch aus organischen Verbindungen soll sicherstellen, dass die Beiträge von organischen Verbindungen, die möglicherweise zusammen mit Benzol eluieren, zu dem Signal von Benzol nicht signifikant sind. Die Ergebnisse der Prüfung müssen die oben genannte Mindestanforderung erfüllen.

$$\Delta x_{OC} = x_+ - x_- \quad (\text{Gl. 6.17})$$

Dabei ist:

- Δx_{OC} der Beitrag des Gemischs aus organischen Verbindungen zum Signal von Benzol, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- x_+ der Mittelwert des Messsignals für Benzol bei der Konzentration c_t (beim Jahresgrenzwert) in Gegenwart von Störkomponenten, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- x_- der Mittelwert des Messsignals für Benzol bei der Konzentration c_t (beim Jahresgrenzwert) bei Abwesenheit von Störkomponenten, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6.23.2.4 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.23.2.5 Dokumentation

Zur Bestimmung der Querempfindlichkeit wurde den Messgeräten zunächst Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes (= 5,0 µg/m³) unter Zusatz der 11 organischen Störkomponenten angeboten. Die organischen Komponenten wurden dabei mit einem thermischen Massendurchflussregler (MFC) dem Benzolprüfgas beigemischt. Da der Prüfgasvolumenstrom erheblich höher war als der Volumenstrom der beigefügten Störkomponenten (etwa Faktor 3300) konnte in diesem Fall auf eine Korrektur der Ausgangskonzentration von Benzol verzichtet werden. Anschließend wurde die gleiche Messung bei Abwesenheit der Störkomponenten durchgeführt.

Folgende 11 Störkomponenten wurden dabei eingesetzt: Methylcyclopentan (5,1 µg/m³); 2,2,3-Trimethylbutan (5,0 µg/m³); 2,4-Dimethylpentan (4,9 µg/m³); 2,2,4-Trimethylpentan (5,1 µg/m³); Cyclohexan (5,3 µg/m³); 2,3-Dimethylpentan (5,0 µg/m³); 2-Methylhexan (4,9 µg/m³); 3-Ethylpentan (5,0 µg/m³); Trichlorethen (5,3 µg/m³); n-Heptan (5,0 µg/m³); 1-Butanol (5,2 µg/m³).

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit gegenüber den organischen Störkomponenten bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich vom Jahresgrenzwert sind in Tab. 6.13 aufgelistet.

Tab. 6.13: Ergebnisse der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit gegenüber den organischen Substanzen bei Aufgabe von Prüfgas im Bereich des Jahresgrenzwertes

| | GC 80001 | GC 80004 |
|---------------------------------------------------------------|----------|----------|
| Beitrag Störkomponente Δx_{OC} , in µg/m ³ | -0,09 | -0,03 |

6.24 Verschleppen (Memory-Effekt)

6.24.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.4.10)

Die Benzolkonzentration der ersten Nullgasanalyse, die direkt auf die Analyse am Prüfwert 3 (Referenzpunkt = 90 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) folgt, muss kleiner oder gleich 1,0 µg/m³ sein.

6.24.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Nullgas, Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.24.3 Prüfung

Der Einfluss eines Memory-Effektes, der durch Zurückhalten von Benzol im Messsystem infolge ungeeigneter Materialien oder eines großen Totvolumens hervorgerufen wird, soll durch Aufgabe von Prüfgas (Konzentration bei 90 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) gefolgt von Nullgas geprüft werden.

Am Prüfwert 3 müssen zwei aufeinanderfolgende Messungen durchgeführt werden, danach wird die Gasversorgung auf Nullgas umgeschaltet. Das Ergebnis der nachfolgenden Messung von Nullgas wird zur Berechnung von der durch die Verschleppung bedingten Konzentration von Benzol c_m verwendet.

Die Prüfabfolge muss dreimal wiederholt werden.

6.24.4 Auswertung

Die erste Nullgasanalyse, die direkt auf die Analyse der hohen Benzolkonzentration (90 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) folgt, darf eine gemessene Benzolkonzentration von 1,0 µg/m³ nicht übersteigen.

Die auf die Verschleppung zurückgehende Standardunsicherheit u_m wird wie folgt berechnet:

$$u_m = \frac{l_a}{c_t} * c_m * \sqrt{3} \quad (\text{Gl. 6.18})$$

Dabei ist:

- u_m die auf die Verschleppung zurückgehende Standardunsicherheit, in µg/m³;
 c_m der Einfluss der Verschleppung, in µg/m³;
 c_t die Prüfgaskonzentration von Benzol (ca. 90 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol), in µg/m³;
 l_a der Jahresgrenzwert von Benzol, in µg/m³.

6.24.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.24.6 Dokumentation

Zur Bestimmung des Memory-Effektes werden bei einer Konzentration, die etwa 90 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol entspricht, zwei Messungen durchgeführt. Danach wird mit Beginn der Probenahme des Messgerätes auf Nullgas umgeschaltet. Diese Vorgehensweise wird dreimal wiederholt. Der Mittelwert aus den drei jeweils ersten Nullgaswerten wird zur Ermittlung des Memory-Effektes herangezogen.

In Tab. 6.14 ist das Ergebnis der Bestimmung des Memory-Effektes angegeben.

Tab. 6.14: Ergebnis zur Bestimmung des Memory-Effektes

| | GC 80001 | GC 80004 |
|---------------------------------------------------------|----------|----------|
| Einfluss der Verschleppung c_m , in µg/m ³ | 0,1 | 0,3 |
| Standardunsicherheit u_m , in µg/m ³ | 0,01* | 0,02* |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

6.25 Langzeitdrift

6.25.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.5.4)

Beim Feldtest muss über eine Driftperiode von 14 Tagen der größte Wert der Langzeitdrift am Nullpunkt $D_{l,z}$ kleiner oder gleich 0,5 µg/m³ sein und der größte Wert der Langzeitdrift am Prüfwert 2 (Referenzpunkt = 70 – 80 % des Höchstwerts des Zertifizierungsbereichs von Benzol) $D_{l,s}$ muss kleiner oder gleich 10 % sein.

6.25.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.25.3 Prüfung

Während der ersten 14 Tage des Feldtests müssen mindestens alle zwei Tage Messungen am Nullpunkt und mit Prüfgas am Prüfwert 2 durchgeführt werden, in der übrigen Zeit des Feldtests mindestens alle zwei Wochen. Es sind jeweils fünf aufeinander folgende Messungen durchzuführen und die Messwerte sind aufzuzeichnen. Die Langzeitdrift wird dann aus den Mittelwerten der letzten vier Messungen ermittelt.

Während des Feldtests dürfen keine Justierungen des Nullpunkts und des Referenzpunktes am Gerät durchgeführt werden.

6.25.4 Auswertung

Die Langzeitdrift am Nullpunkt $D_{l,z}$ wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$D_{l,z} = (x_{z,1} - x_{z,0}) \quad (\text{Gl. 6.19})$$

Die Langzeitdrift am Prüfwert 2 $D_{l,s}$ wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$D_{l,s} = \frac{(x_{s,1} - x_{s,0}) - D_{l,z}}{x_{s,1}} * 100 \quad (\text{Gl. 6.20})$$

Die auf die Langzeitdrift beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit u_{d,l,l_a} wird wie folgt berechnet:

$$u_{d,l,l_a} = \frac{D_{l,s}}{100} * \frac{l_a}{\sqrt{3}} \quad (\text{Gl. 6.21})$$

Dabei ist:

| | |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $D_{l,z}$ | die Langzeitdrift am Nullpunkt, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| $x_{z,0}$ | der Mittelwert der Messungen am Nullpunkt zu Beginn der Driftzeitspanne, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| $x_{z,1}$ | der Mittelwert der Messungen am Nullpunkt am Ende der Driftzeitspanne, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| $D_{l,s}$ | die Langzeitdrift am Prüfwert 2, in %; |
| $x_{s,0}$ | der Mittelwert der Messungen am Prüfwert 2 zu Beginn der Driftzeitspanne, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| $x_{s,1}$ | der Mittelwert der Messungen am Prüfwert 2 am Ende der Driftzeitspanne, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| u_{d,l,l_a} | die auf die Langzeitdrift beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; |
| l_a | der Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |

6.25.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.25.6 Dokumentation

Zur Bestimmung der Langzeitdrift wurde während des Feldtests in den ersten zwei Wochen in einem Abstand von zwei bis drei Tagen Nullgas und anschließend Prüfgas am Prüfwert 2 mit einer Benzolkonzentration von ca. $35,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jeweils über mindestens 5 Messzyklen aufgegeben. Zur Auswertung wurden jeweils vier Messzyklen verwendet, der erste Messzyklus wurde als Übergangswert verworfen. In der restlichen Zeit des Feldtests erfolgte die Null- und Prüfgasaufgabe alle eins bis zwei Wochen in analoger Weise.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Driftverhalten bei Aufgabe von Nullgas und Prüfgas am Prüfwert 2 sind nachfolgend graphisch und tabellarisch dargestellt.

Tab. 6.15: Langzeitdrift $D_{1,z}$ des Messwertes bei Nullgasvorgabe

| | GC 80001 | GC 80004 |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | $D_{1,z}$ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $D_{1,z}$ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Mittelwert | -0,01 | -0,01 |
| Minimalwert | 0,00 | 0,00 |
| Maximalwert | -0,01 | -0,02 |

Tab. 6.16: Langzeitdrift $D_{1,s}$ des Messwertes bei Prüfgasvorgabe am Prüfwert 2 (Sollwert: $35,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

| | GC 80001 | | GC 80004 | |
|---------------------------------|----------------|------------------------------------------|----------------|------------------------------------------|
| | $D_{1,s}$ in % | $u_{d,l,la}$ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $D_{1,s}$ in % | $u_{d,l,la}$ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Mittelwert | -1,78 | - | -0,28 | - |
| Minimalwert | -0,15 | - | 0,10 | - |
| Maximalwert (nach drei Monaten) | -7,76 | -0,22* | -4,64 | -0,13* |

*Werte werden zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

Wie man den Abb. 6.5 und Abb. 6.6 entnehmen kann, wurde die vorgegebene Driftgrenze bei beiden Gaschromatographen im Feldtest eingehalten. Es werden deshalb drei Monate als Wartungsintervall festgelegt.

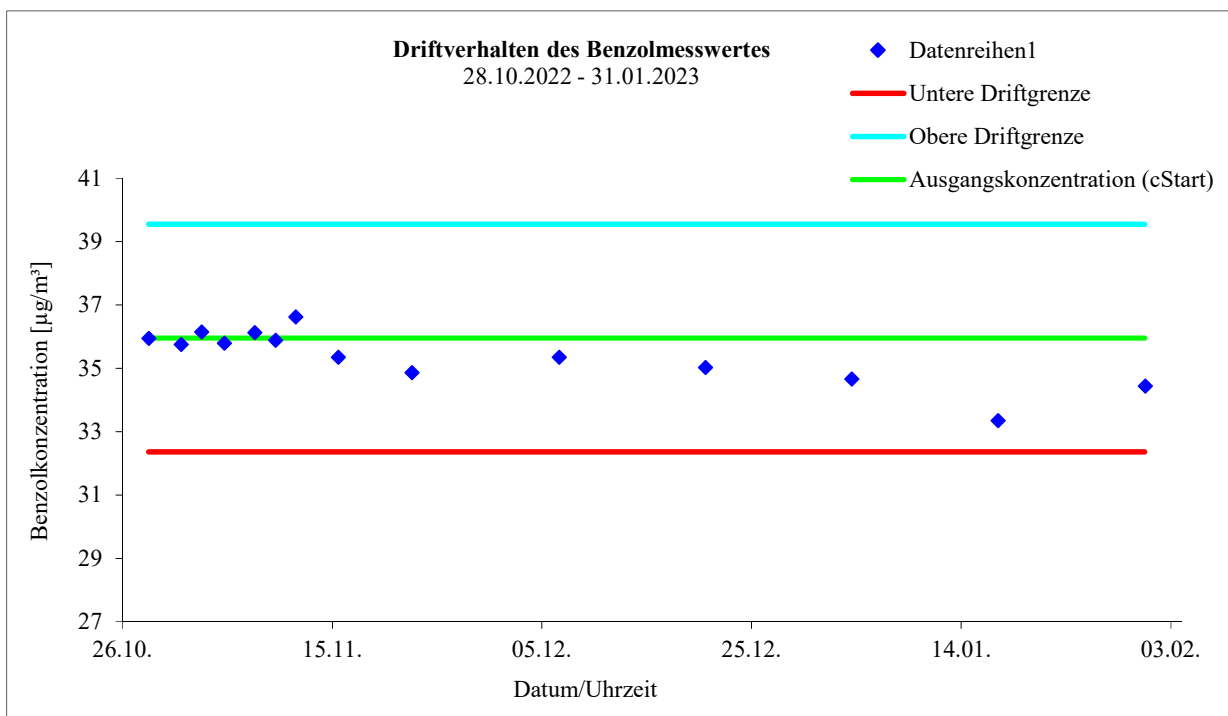


Abb. 6.5: Driftverhalten des Messwertes bei Prüfgasvorgabe am Prüfwert 2 (Sollwert: $35,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) beim GC 80001

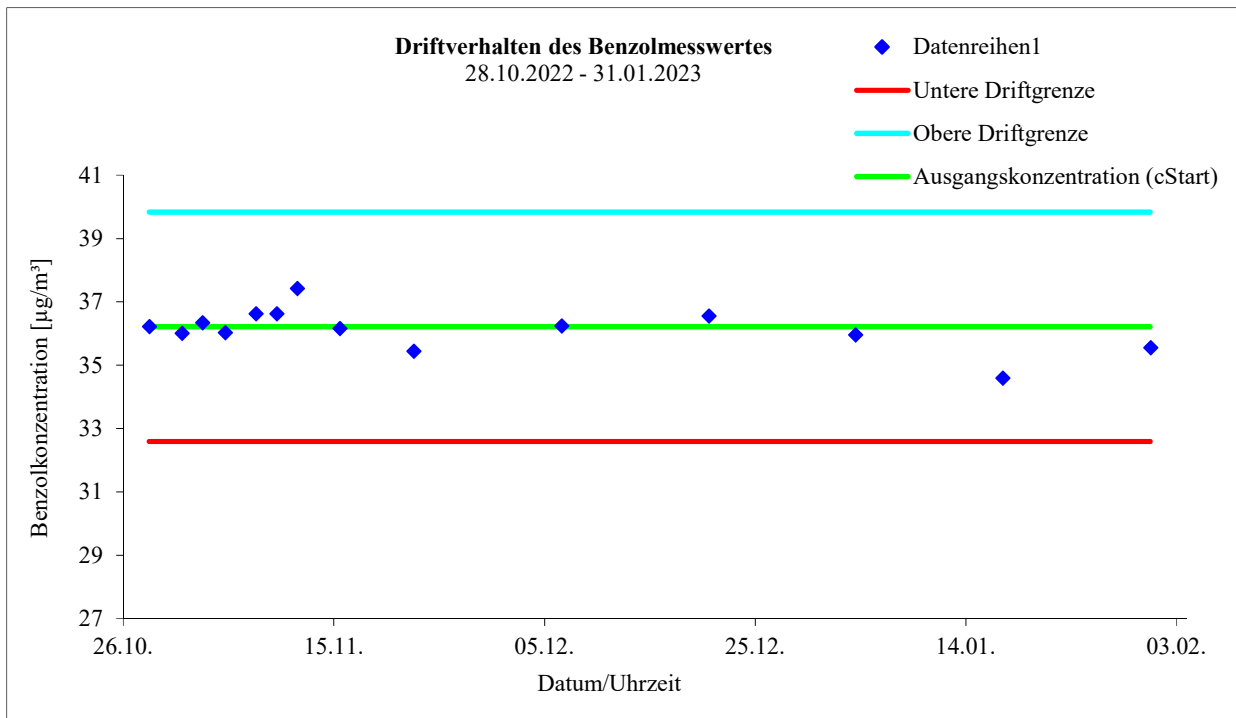


Abb. 6.6: Driftverhalten des Messwertes bei Prüfgasvorgabe am Prüfwert 2 (Sollwert: 35,1 µg/m³) beim GC 80004

6.26 Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen

6.26.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.5.5)

Die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen $s_{r,f}$ der beiden Messeinrichtungen muss kleiner oder gleich $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sein.

6.26.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.26.3 Prüfung

Die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen wird während der dreimonatigen Felduntersuchung aus zeitgleichen, fortlaufenden Messungen mit zwei baugleichen Messeinrichtungen am selben Messort als Doppelbestimmung ermittelt.

Dabei kann eine gemeinsame Entnahmeeinrichtung für die zu untersuchende Probenluft verwendet werden. In jedem Fall sind die Probenahmeeinrichtungen der beiden Messeinrichtungen so zueinander anzuordnen, dass beide Messeinrichtungen eine repräsentative Messung desselben Probeluftvolumens durchführen. Auf diese Weise werden systematische Fehler durch räumliche und/oder zeitliche Inhomogenitäten der Massenkonzentrationsverteilung der Messobjekte in der Umgebungsluft reduziert. Die Messsignale der Messeinrichtungen sind als Einzelwerte auf einem elektronischen Datenspeicher aufzuzeichnen.

6.26.4 Auswertung

Die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen wird aus den während des dreimonatigen Zeitraums gemessenen Werten berechnet.

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

$$\Delta x_{f,i} = x_{f,1,i} - x_{f,2,i} \quad (\text{Gl. 6.22})$$

Die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen $s_{r,f}$ errechnet sich zu:

$$s_{r,f} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_{f,i}^2}{2n}} \quad (\text{Gl. 6.23})$$

Die auf die Vergleichspräzision unter Feldbedingungen beim Jahresgrenzwert zurückgehende Standardmessunsicherheit $u_{r,f}$ wird wie folgt berechnet:

$$u_{r,f} = s_{r,f} \quad (\text{Gl. 6.24})$$

Dabei ist:

- $\Delta x_{f,i}$ die i-te Differenz einer Parallelmessung, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- $x_{f,1,i}$ das i-te Messergebnis von Messgerät 1, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- $x_{f,2,i}$ das i-te Messergebnis von Messgerät 2, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- $s_{r,f}$ die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- n die Anzahl der Parallelmessungen.

6.26.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.26.6 Dokumentation

Zur Auswertung wurden sämtliche beim Feldversuch ermittelten Außenluftmesswerte herangezogen. Die Daten zur Funktionskontrolle mit Prüfgas und Nullgas wurden nicht berücksichtigt.

Die daraus ermittelten Daten zur Berechnung der Vergleichsstandardabweichung sind in Tab. 6.17 zusammengefasst.

Tab. 6.17: Daten zur Berechnung der Vergleichsstandardabweichung im Feldversuch

| | GC 80001 | GC 80004 |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------|
| Anzahl Wertepaare n | 8782 | |
| Mittlere Differenz Δx_f , in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | -0,13 | |
| Mittlere Benzolkonzentration, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,98 | 1,11 |
| Maximale Benzolkonzentration, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 17,53 | 19,53 |
| $s_{r,f} = u_{r,f}$, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,17* | |

*Wert wird zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit herangezogen

In Abb. 6.7 sind die beim Feldtest ermittelten Daten der beiden Gaschromatographen graphisch dargestellt.

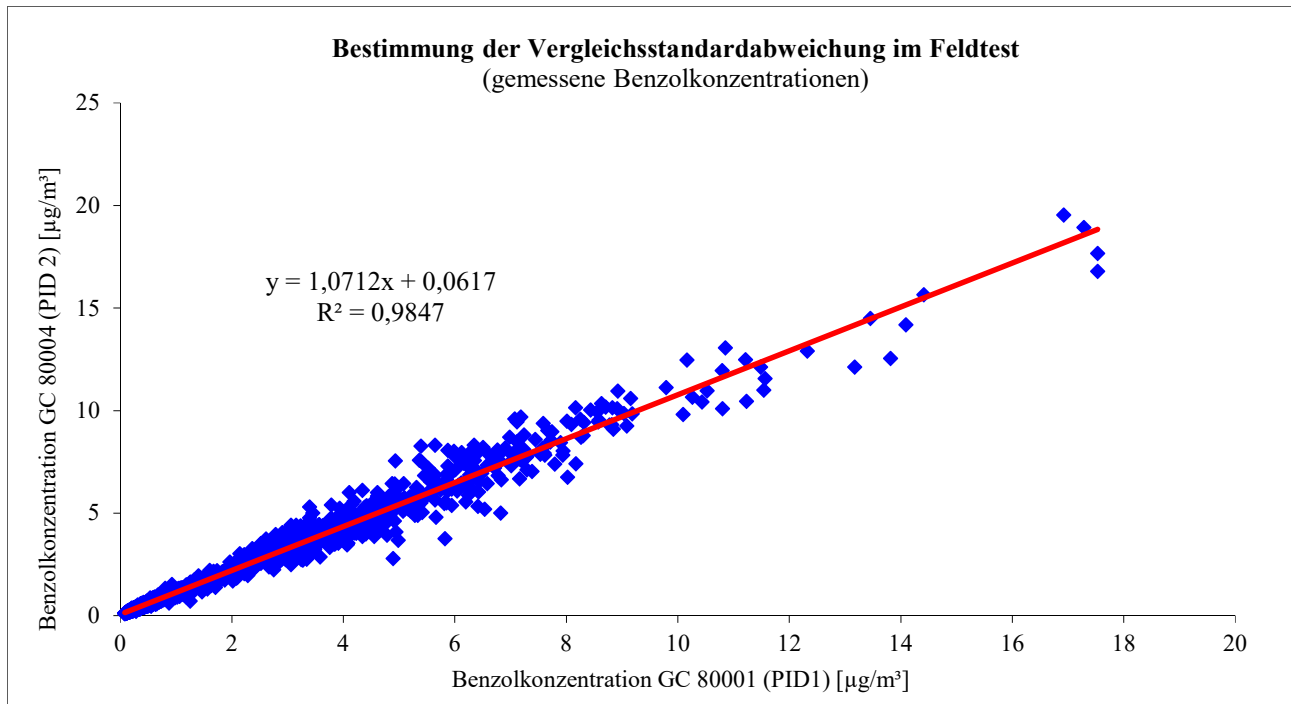


Abb. 6.7: Während des Feldtests gemessene Benzolkonzentrationen

6.27 Kontrollintervall

6.27.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.5.6)

Das Kontrollintervall ist entweder der Zeitraum, in dem die Drift innerhalb des Leistungskriteriums für die Langzeitdrift liegt, oder das vom Hersteller festgelegte Wartungsintervall, je nachdem, was kürzer ist.

6.27.2 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Prüfung sind zusätzlich bereitzustellen:

- Prüfstandards (z. B. Nullgas, Prüfgas geeigneter Konzentration)

6.27.3 Prüfung

Während der Feldprüfung ist festzustellen, welche Wartungsarbeiten in welchen Zeitabständen für die einwandfreie Funktionsfähigkeit der Messeinrichtung erforderlich sind. Soweit gerätetechnisch keine aufwendigen Wartungsarbeiten in kürzeren Zeitabständen notwendig sind, ergibt sich das Wartungsintervall im Wesentlichen aus dem Driftverhalten der Messeinrichtung (siehe Kap. 6.25).

Falls eines der Messgeräte während der Feldprüfung Fehlfunktionen aufweist, sind diese zu ermitteln und zu beheben. Die Feldprüfung ist neu zu beginnen, wenn die Fehlfunktion eine Auswirkung auf die Ermittlung des Wartungsintervalls hat.

6.27.4 Auswertung

Zur Auswertung werden die jeweiligen Messwerte mit der Primäreinstellung verglichen und die Abweichungen für den Nullpunkt und Referenzpunkt ermittelt. Das Ende des Wartungsintervalls ist dann erreicht, wenn die Abweichungen die erlaubten Driften übersteigen.

Ein kürzeres Wartungsintervall, als das durch die Driftuntersuchung ermittelte ergibt sich dann, wenn andere Wartungsarbeiten in kürzeren Zeitabständen erforderlich sind.

6.27.5 Bewertung

Während des dreimonatigen Feldversuches waren keine Wartungsarbeiten am Messgerät notwendig. Der Trägergasverbrauch (Stickstoff 5.0) beträgt pro Gerät ca. 15 ml/min. Daraus ergibt sich bei Verwendung einer 50 Liter-Druckgasflasche eine Standzeit von mehr als ein Jahr für ein Gerät.

Das Wartungsintervall wird folglich nur durch das Driftverhalten der Geräte bestimmt. (siehe Kap.6.25). Bei der Ermittlung der Langzeitdrift im Messzeitraum von 95 Tagen wurde die vorgegebene Driftgrenze bei beiden Gaschromatographen im Feldtest eingehalten. Es werden deshalb drei Monate als Wartungsintervall festgelegt.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.27.6 Dokumentation

Siehe Kap. 6.25.

6.28 Verfügbarkeit

6.28.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.5.7)

Die Verfügbarkeit der Messeinrichtung ist in der Feldprüfung zu ermitteln und muss mindestens 90 % betragen.

6.28.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.28.3 Prüfung

Die Verfügbarkeit der Messeinrichtung wird in der Feldprüfung ermittelt. Hierzu werden der Start- und der Endzeitpunkt der Feldprüfung dokumentiert. Weiterhin werden alle Unterbrechungen der Prüfung, z. B. durch Störungen oder Wartungsarbeiten, mit dem jeweiligen Anfangs- und Endzeitpunkt dokumentiert.

6.28.4 Auswertung

Aus der Differenz zwischen Endzeitpunkt und Startzeitpunkt ist die Einsatzzeit als Bezugszeit der Verfügbarkeit zu berechnen. Weiterhin werden aus der Dokumentation die Zeiten ermittelt, in denen die Messeinrichtung keine für die kontinuierliche Erfassung der Immissionen verwertbaren Messwerte geliefert hat. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammenzufassen.

Die für die Berechnung der Verfügbarkeit zu berücksichtigende Zeitspanne ist diejenige Zeitspanne in der Feldprüfung, in der valide Messdaten für die Außenluftkonzentrationen gewonnen werden. Dabei darf die für Kalibrierungen, Konditionierung der Probengasleitungen und Filter und Wartungsarbeiten aufgewendete Zeit nicht einbezogen werden.

Die Verfügbarkeit des Messgeräts ist nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$A = \frac{t_u}{t_t} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 6.25})$$

Dabei ist:

A die Verfügbarkeit des Messgeräts;

t_u die gesamte Zeitspanne mit validen Messwerten, in h;

t_t die gesamte Zeitspanne der Feldprüfung abzüglich der Zeit für Kalibrierung, Konditionierung und Wartung, in h.

6.28.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.28.6 Dokumentation

Der Feldtest wurde in der Zeit vom 28.10.2022 bis zum 31.01.2023 auf dem Versuchsgelände der LUBW durchgeführt. Während dieser Zeit wurde in den ersten zwei Wochen im Abstand von 2 bzw. 3 Tagen eine Funktionskontrolle durch externe Aufschaltung von Nullgas und Prüfgas durchgeführt. Nach Ablauf der ersten zwei Wochen wurde die Funktionskontrolle alle eins bis zwei Wochen durchgeführt.

Die Ergebnisse zur Berechnung der Verfügbarkeit sind in Tab. 6.18 zusammengefasst.

Tab. 6.18: Ergebnisse zur Ermittlung der Verfügbarkeit der beiden Messeinrichtungen

| | | GC 80001 | GC 80004 |
|-------------------------|----------|-----------------------|------------|
| Beginn Feldtest | | 28.10.2022; 10:30 Uhr | |
| Ende Feldtest | | 31.01.2023; 15:00 Uhr | |
| Einsatzzeit t_E^* | h:min | 2238:00 | 2238:00 |
| Kalibrierzeit t_K | h:min | 42:30 | 42:30 |
| Ausfallzeit t_A | h:min | 0:00 | 0:00 |
| Wartungszeit t_W | h:min | 0:00 | 0:00 |
| Verfügbarkeit A. | % | 100 | 100 |

Mit: $t_u = t_E - t_A - t_K - t_W$ und $t_t = t_E - t_K - t_W$

*Während des Feldtests mussten in der Station und an der Probenahme verschiedene Wartungsarbeiten durchgeführt werden, außerdem gab es Probleme bei der Beidotierung. Da dies zu einer Beeinträchtigung der Messungen führte, wurden die entsprechenden Messwerte bei den Auswertungen nicht berücksichtigt und von der Einsatzzeit abgezogen. Insgesamt kam es dadurch zu einem Ausfall von 46 h30^omin. Der Feldtest wurde dementsprechend um drei Tage verlängert.

6.29 Gesamtmessunsicherheit

6.29.1 Mindestanforderung (DIN EN 14662-3: 2016-02 Kap. 8.6 und Anhang E)

Die erweiterte Messunsicherheit der Messeinrichtung ist zu ermitteln. Der ermittelte Wert darf die Vorgaben der EU-Tochterrichtlinien zur Luftqualität nicht überschreiten (Anforderung an die Datenqualität: Für Benzol ist bei kontinuierlichen Messungen für die prozentuale erweiterte Messunsicherheit ein Maximalwert von 25 % zulässig).

6.29.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.29.3 Prüfung

Die Gesamtmessunsicherheit der Messwerte der Messeinrichtung ist für die in der Eignungsprüfung ermittelten Verfahrenskenngrößen der Messeinrichtung zusammenzustellen.

6.29.4 Auswertung

Die Eignungsanerkennung des Messgeräts besteht aus den folgenden Schritten:

- a) Der Wert jeder einzelnen, im Labor geprüften Leistungskenngröße muss das in Tabelle 1 der DIN EN 14662-3: 2016-02 angegebene Kriterium erfüllen.
- b) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den auf die in den Laborprüfungen ermittelten Werte der spezifischen Leistungskenngrößen zurückgehenden Standardunsicherheiten berechnet wurde, muss das in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG angegebene Kriterium von 25 % (für ortsfeste Messungen) erfüllen. Dieses Kriterium ist die maximal zulässige Unsicherheit von Einzelmessungen für kontinuierliche Messungen beim Grenzwert.
- c) Der Wert jeder einzelnen, in der Feldprüfung geprüften Leistungskenngröße muss das in Tabelle 1 der DIN EN 14662-3: 2016-02 angegebene Kriterium erfüllen.
- d) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den auf die in den Labor- und Feldprüfungen ermittelten Werte der spezifischen Leistungskenngrößen zurückgehenden Standardunsicherheiten berechnet wurde, muss das in Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG angegebene Kriterium von 25 % (für ortsfeste Messungen) erfüllen. Dieses Kriterium ist die maximal zulässige Unsicherheit von Einzelmessungen für kontinuierliche Messungen beim Grenzwert.

Das Messgerät kann als eignungsgeprüft bekannt gegeben werden, wenn alle vier Anforderungen erfüllt sind.

Die kombinierte Messunsicherheit u_c wird aus den einzelnen Beiträgen nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (\text{Gl. 6.26})$$

Die absolute erweiterte Messunsicherheit U ist wie folgt zu berechnen:

$$U = k * u_c \quad (\text{Gl. 6.27})$$

Die relative erweiterte Messunsicherheit W ist wie folgt zu berechnen:

$$W = \frac{U}{l_a} * 100\% \quad (\text{Gl. 6.28})$$

Dabei ist:

- u_c die kombinierte Standardunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- u_i der partielle Beitrag zur kombinierten Standardunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- U die absolute erweiterte Messunsicherheit, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- k der Erweiterungsfaktor (hier $k = 2$) mit einem Vertrauensniveau von 95 %;
- W die relative erweiterte Messunsicherheit, in %;
- l_a der Jahresgrenzwert, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

Die Werte der nachfolgend aufgeführten Unsicherheiten sind in die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach den Laborprüfungen (Tab. 6.19) bzw. nach den Labor- und Feldprüfungen (Tab. 6.20) einzubeziehen.

Tab. 6.19: Zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach den Laborprüfungen einzubeziehende Standardunsicherheiten

| Standardunsicherheit aufgrund | Symbol |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Wiederholstandardabweichung beim Jahresgrenzwert | u_r |
| Abweichung der Linearität beim Jahresgrenzwert | u_l |
| Änderung des Probengasdrucks beim Jahresgrenzwert | u_{gp} |
| Änderung der Umgebungstemperatur beim Jahresgrenzwert | u_{st} |
| Änderung der elektrischen Spannung beim Jahresgrenzwert | u_V |
| Störkomponente H ₂ O (bei 19 mmol/mol) beim Jahresgrenzwert | u_{H2O} |
| Verschleppung (Memory-Effekt) | u_m |
| Differenz Proben- / Kalibriergaseingang | u_{Asc} |
| Unsicherheit des Kalibriergases | u_{cg} |

Tab. 6.20: Zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach den Labor- und Feldprüfungen einzubeziehende Standardunsicherheiten

| Standardunsicherheit aufgrund | Symbol |
|------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Wiederholstandardabweichung beim Jahresgrenzwert ^a | u_r |
| Abweichung der Linearität beim Jahresgrenzwert | u_l |
| Änderung des Probengasdrucks beim Jahresgrenzwert | u_{gp} |
| Änderung der Umgebungstemperatur beim Jahresgrenzwert | u_{st} |
| Änderung der elektrischen Spannung beim Jahresgrenzwert | u_V |
| Störkomponente H ₂ O (bei 19 mmol/mol) beim Jahresgrenzwert | u_{H2O} |
| Verschleppung (Memory-Effekt) | u_m |
| Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen ^a | $u_{r,f}$ |
| Langzeitdrift beim Jahresgrenzwert | $u_{d,l,la}$ |
| Differenz Proben- / Kalibriergaseingang | u_{Dsc} |
| Unsicherheit des Kalibriergases | u_{cg} |

^a Zur Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit ist entweder die auf die Wiederholstandardabweichung beim Jahresgrenzwert zurückgehende oder die auf die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen zurückgehende Unsicherheit zu wählen, je nachdem, welcher Wert der größere ist.

6.29.5 Bewertung

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.29.6 Dokumentation

Die Berechnung der Gesamtunsicherheit erfolgte gemäß den Vorgaben von Anhang E der DIN EN 14662-3: 2016-02. In Tab. 6.21 und Tab. 6.22 sind die erweiterten Messunsicherheiten der Laborprüfungen bzw. der Labor- und Feldprüfungen angegeben, die mit Hilfe der in den Labor- und Felduntersuchungen festgestellten Verfahrenskenngrößen berechnet wurden.

Tab. 6.21: Erweiterte Messunsicherheiten für den Gaschromatographen GC 80001

| Parameter | Mindestanforderung | Wert | Vorgegebene Benzolkonz. C _t | Empfindlichkeitskoeffizient | X _{min} | X _{max} | u | u ² |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------|--------------------------------------------|
| Wiederholstandardabweichung | ≤ 0,25 µg/m ³ | 0,02 µg/m ³ | 5,3 µg/m ³ | | | | 0,005 µg/m ³ | 0,00002 (µg/m ³) ² |
| Größte Abweichung von der Linearität | ≤ 5,0 % | -2,15 % | 2,7 µg/m ³ | | | | -0,06 µg/m ³ | 0,004 (µg/m ³) ² |
| Änderung des Probengasdrucks | ≤ 0,1 (µg/m ³)/kPa | 0,07 (µg/m ³)/kPa | 36,2 µg/m ³ | 0,07 (µg/m ³)/kPa | 80 kPa | 110 kPa | 0,16 µg/m ³ | 0,027 (µg/m ³) ² |
| Änderung der Umgebungstemperatur | ≤ 0,08 (µg/m ³)/K | 0,03 (µg/m ³)/K | 38,7 µg/m ³ | 0,03 (µg/m ³)/K | 273 K | 303 K | 0,06 µg/m ³ | 0,003 (µg/m ³) ² |
| Änderung der elektrischen Spannung | ≤ 0,08 (µg/m ³)/V | 0,001 (µg/m ³)/V | 36,2 µg/m ³ | 0,00 (µg/m ³)/V | 210 V | 245 V | 0,002 µg/m ³ | 0,000003 (µg/m ³) ² |
| Störkomponente H ₂ O (19 mmol/mol) | ≤ 0,015 (µg/m ³)/(mmol/mol) | 0,012 (µg/m ³)/(mmol/mol) | 5,3 µg/m ³ | 0,012 (µg/m ³)/(mmol/mol) | 0,6 Vol-% | 2,1 Vol-% | 0,162 µg/m ³ | 0,02615 (µg/m ³) ² |
| Memory-Effekt | ≤ 1,0 µg/m ³ | 0,10 µg/m ³ | 44,5 µg/m ³ | | | | 0,01 µg/m ³ | 0,00004 (µg/m ³) ² |
| Vergleichstabw. im Feld | ≤ 0,25 µg/m ³ | 0,17 µg/m ³ | | | | | 0,17 µg/m ³ | 0,03 (µg/m ³) ² |
| Langzeitdrift am Spanwert | ≤ 10,0 % | -7,8 % | 35,1 µg/m ³ | | | | -0,22 µg/m ³ | 0,050 (µg/m ³) ² |
| Kurzzeitdrift am Spanwert | ≤ 2,0 µg/m ³ | 0,32 µg/m ³ | 36,2 µg/m ³ | | | | | |
| Differenz Probengas /Kalibriergaseingang* | ≤ 1,0 % | k. A. % | | | | | | |
| Kontrollintervall | 14 Tage | 3 Monate | | | | | | |
| Verfügbarkeit | ≥ 90 % | 100,00 % | | | | | | |
| Kalibriergas | k. A. | 2,1 % | | | | | 0,05 µg/m ³ | 0,003 (µg/m ³) ² |
| Benzol Jahresgrenzwert | 5,0 µg/m³ | | | | | | | |
| komb. Unsicherheit Labor | 0,25 | ppb | | | | | | |
| Rel. Erw. Messunsicherheit Labor | 10,1 | % | | | | | | |
| komb. Unsicherheit Labor + Feld | 0,38 | ppb | | | | | | |
| Rel. Erw. Messunsicherheit Labor + Feld | 15,1 | % | | | | | | |

*kein separater Kalibriergaseingang vorhanden

X_{min} Minimalwert der Einflussgröße
X_{max} Maximalwert der Einflussgröße

Tab. 6.22: Erweiterte Messunsicherheiten für den Gaschromatographen GC 80004

| Parameter | Mindestanforderung | Wert | Vorgegebene Benzolkonz. C_t | Empfindlichkeitskoeffizient | X_{min} | X_{max} | u | u^2 |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------|-----------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Wiederholstandardabweichung | $\leq 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,00003 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Größte Abweichung von der Linearität | $\leq 5,0 \%$ | -2,97 % | 2,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | -0,09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,007 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Änderung des Probengasdrucks | $\leq 0,1 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ | 0,06 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ | 36,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,06 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{kPa}$ | 80 kPa | 110 kPa | 0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,018 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Änderung der Umgebungstemperatur | $\leq 0,08 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ | 0,06 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ | 38,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,06 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{K}$ | 273 K | 303 K | 0,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,02 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Änderung der elektrischen Spannung | $\leq 0,08 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ | 0,002 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ | 36,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,00 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{V}$ | 210 V | 245 V | 0,006 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,0000 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Störkomponente H_2O (19 mmol/mol) | $\leq 0,015 (\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ | -0,006 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ | 5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | -0,0060 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mmol}/\text{mol})$ | 0,6 Vol-% | 2,1 Vol-% | -0,080 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,00643 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Memory-Effekt | $\leq 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 44,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,000 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Vergleichstabw. im Feld | $\leq 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | | 0,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,03 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Langzeitdrift am Spanwert | $\leq 10,0 \%$ | -4,6 % | 35,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | -0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,018 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Kurzzeitdrift am Spanwert | $\leq 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 36,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | | |
| Differenz Probengas /Kalibriergaseingang* | $\leq 1,0 \%$ | k. A. % | | | | | | |
| Kontrollintervall | 14 Tage | 3 Monate | | | | | | |
| Verfügbarkeit | $\geq 90 \%$ | 100,00 % | | | | | | |
| Kalibriergas | k. A. | 2,1 % | | | | | 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 0,003 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$ |
| Benzol Jahresgrenzwert | 5,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | *kein separater Kalibriergaseingang vorhanden | | | | | |
| komb. Unsicherheit Labor | 0,22 ppb | | | | | | | |
| Rel. Erw. Messunsicherheit Labor | 9,0 % | | | | | | | |
| komb. Unsicherheit Labor + Feld | 0,31 ppb | | | | | | | |
| Rel. Erw. Messunsicherheit Labor + Feld | 12,5 % | | | | | | | |

X_{min} Minimalwert der Einflussgröße

X_{max} Maximalwert der Einflussgröße

1.1 Order data

| | | | |
|---------------|------------|----------------|--|
| Serial number | 80001 | Customer nr.: | |
| Model | GCX55 | Our order nr.: | |
| Type | 601 | | |
| Order by | Synspec BV | | |
| Order number | | | |
| Order date | | | |
| Delivery date | 1-1-2021 | | |

1.2 GC description

| | | Serial number |
|-----------------------------|------------------|---------------|
| Application | BTEX | |
| Detector 1 | PID | P302 |
| Detector 2 | - | |
| Valve 1 | AFP ELDV2 | 147823007 |
| Valve 2 | - | |
| Pump | KNF-NMP830 KNDC | 16.12509264 |
| Sample system | Steursma V02 | |
| Sample loop (ml) | | |
| Precon system | Graphsphere 2016 | |
| MFC | Bronkhorst IQ+ | M20209146G |
| Oven | Isothermal | |
| Analysis column type | CP70003 | 1025589 |
| Analysis column packing | SY-1 | |
| Analysis column length (m) | 26 | |
| Backflush column type | CP70003 | |
| Backflush column packing | SY-1 | |
| Backflush column length (m) | 4 | |

1.3 Hardware and software data

| | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|--|
| Industrial computer type | ASRock SBC-210 | |
| Processor type | Intel® Baytrail /Baytrail-I SoC Processor | |
| Memory | 4Gb | |
| Hard disk type | InnoDisk Corp. - mSATA 3ME4 ATA Device | |
| Hard disk size | 64GB | |
| Operating system | Windows 10 Enterprise LTSC 2019 | |
| Operating system service pack | | |
| Operating system version | GCX55-W10-64B-V01 | |
| Operating system language | English (United States) | |
| Watch dog version | WDAUTO | |
| GC software version | 6.4.2.19 | |
| GC software language | Duits | |
| MX board version | 9 | |
| PIC software versions | 010B 0204 0305 1.9 | |
| Options | temperature controller board firmware V3 2018 | |

QualityMasters

**1.4 General data**

1.1 Order data

| | | | |
|---------------|------------|----------------|--|
| Serial number | 80004 | Customer nr.: | |
| Model | GCX55 | Our order nr.: | |
| Type | 601 | | |
| Order by | Synspec BV | | |
| Order number | | | |
| Order date | | | |
| Delivery date | 1-1-2021 | | |

1.2 GC description

| | | Serial number |
|-----------------------------|------------------|---------------|
| Application | BTEX | |
| Detector 1 | PID | |
| Detector 2 | - | |
| Valve 1 | AFP ELDV2 | |
| Valve 2 | - | |
| Pump | KNF-NMP830 KNDC | 16.12509294 |
| Sample system | Steursma V02 | 2430 |
| Sample loop (ml) | | |
| Precon system | Graphsphere 2016 | |
| MFC | Bronkhorst IQ+ | |
| Oven | Isothermal | |
| Analysis column type | CP70003 | 1025736 |
| Analysis column packing | SY-1 | |
| Analysis column length (m) | 26 | |
| Backflush column type | CP70003 | |
| Backflush column packing | SY-1 | |
| Backflush column length (m) | 4 | |

1.3 Hardware and software data

| | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|--|
| Industrial computer type | ASRock SBC-210 | |
| Processor type | Intel® Baytrail /Baytrail-I SoC Processor | |
| Memory | 4Gb | |
| Hard disk type | InnoDisk Corp. - mSATA 3ME4 ATA Device | |
| Hard disk size | 64GB | |
| Operating system | Windows 10 Enterprise LTSC 2019 | |
| Operating system service pack | | |
| Operating system version | GCX55-W10-64B-V01 | |
| Operating system language | English (United States) | |
| Watch dog version | WDAUTO | |
| GC software version | 6.4.2.19 | |
| GC software language | Duits | |
| MX board version | 9 | |
| PIC software versions | 010B 0204 0305 1.9 | |
| Options | Temperature controller board firmware V3 2018 | |

**1.4 General data**