

Die auszugsweise Vervielfältigung des Berichtes bedarf der schriftlichen Genehmigung.

**TÜV Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH
TÜV Rheinland Group**

D - 51105 Köln, Am Grauen Stein, Tel: 0221/806-2756, Fax: 0221/806-1349

**TÜV IMMISSIONSSCHUTZ
UND ENERGIESYSTEME GMBH**

Bericht über die Eignungsprüfung der Immissionsmesseinrichtung Ozon Analysator Modell 49i der Firma Thermo Electron Corporation für die Komponente Ozon

TÜV-Bericht: 936/21203248/B1
Köln, 05.01.2006

Die TÜV Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH ist mit der Abteilung Immissionsschutz für die Arbeitsgebiete:

- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Luftverunreinigungen und Geruchsstoffen;
- Überprüfung des ordnungsgemäßen Einbaus und der Funktion sowie Kalibrierung kontinuierlich arbeitender Emissionsmessgeräte einschließlich Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung;
- Eignungsprüfung von Messeinrichtungen zur kontinuierlichen Überwachung der Emissionen und Immissionen sowie von elektronischen Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung

nach DIN EN ISO/IEC 17025 sowie DIN EN ISO 9002 akkreditiert.

Die Akkreditierung ist gültig bis 04-12-2010.
DAR-Registriernummer: DAP-PL-3856.99.



Bericht über die Eignungsprüfung der Immissionsmesseinrichtung
Ozon Analysator Modell 49i der Firma Thermo Electron Corporation
für die Komponente Ozon

Geprüfte Messeinrichtung:	Ozon Analysator Modell 49i
Gerätehersteller:	Thermo Electron Corporation 27 Forge Parkway Franklin, MA 02038 USA Frauenauracher Straße 96 91056 Erlangen Germany
Prüfzeitraum:	Juni 2005 bis Dezember 2005
Berichtsdatum:	05.01.2006
Berichtsnummer:	936/21203248/B1
Berichtsumfang:	insgesamt 465 Seiten Anhang ab Seite 91 Handbuch ab Seite 115 mit 350 Seiten

Inhaltsverzeichnis

1	KURZFASSUNG UND BEKANNTGABEVORSCHLAG.....	9
1.1	Kurzfassung.....	9
1.2	Bekanntgabevorschlag	11
1.3	Zusammenfassende Darstellung der Prüfergebnisse	12
2	AUFGABENSTELLUNG	16
2.1	Art der Prüfung	16
2.2	Zielsetzung	16
3	BESCHREIBUNG DER GEPRÜFTEN MESSEINRICHTUNG	17
3.1	Messprinzip	17
3.2	Umfang und Aufbau der Messeinrichtung	17
4	PRÜFFPROGRAMM.....	19
4.1	Laborprüfung	19
4.2	Feldtest.....	19
5	REFERENZMESSVERFAHREN	21
5.1	Komponente: Ozon.....	21
5.2	Messplatzaufbau im Labor und Feld	22
6	PRÜFERGEBNISSE	23
6.1	4.1.1 Messwertanzeige.....	23
6.1	4.1.2 Wartungsfreundlichkeit.....	24
6.1	4.1.3 Funktionskontrolle	25
6.1	4.1.4 Rüst- und Einlaufzeiten	26
6.1	4.1.5 Bauart	27
6.1	4.1.6 Unbefugtes Verstellen	29
6.1	4.1.7 Messsignalausgang.....	30

6.1	4.2 Anforderungen an Messeinrichtungen für den mobilen Einsatz	31
6.1	5.2.1 Messbereich	32
6.1	5.2.2 Negative Messsignale	33
6.1	5.2.3 Analysenfunktion	34
6.1	5.2.4 Linearität.....	36
6.1	5.2.5 Nachweisgrenze	40
6.1	5.2.6 Einstellzeit	42
6.1	5.2.7 Abhängigkeit des Nullpunktes von der Umgebungstemperatur	44
6.1	5.2.8 Abhängigkeit des Messwertes von der Umgebungstemperatur	47
6.1	5.2.9 Nullpunktsdrift.....	50
6.1	5.2.10 Drift des Messwertes	53
6.1	5.2.11 Querempfindlichkeit.....	56
6.1	5.2.12 Reproduzierbarkeit	59
6.1	5.2.13 Stundenwerte	64
6.1	5.2.14 Netzspannung und Netzfrequenz	66
6.1	5.2.15 Stromausfall.....	70
6.1	5.2.16 Gerätefunktionen	71
6.1	5.2.17 Umschaltung.....	72
6.1	5.2.18 Verfügbarkeit	73
6.1	5.2.19 Konverterwirkungsgrad.....	75
6.1	5.2.20 Wartungsintervall.....	76
6.1	5.2.21 Gesamtunsicherheit.....	78
6.1	5.4 Anforderungen an Mehrkomponentenmesseinrichtungen.....	81
7	WEITERE PRÜFKRITERIEN NACH EN 14625.....	82
7.1	8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks.....	82
7.1	8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	84
7.1	Anhang G (normativ) Eignungsanerkennung nach DIN EN 14625	86



8	EMPFEHLUNGEN ZUM PRAXISEINSATZ	88
8.1	Arbeiten im Wartungsintervall.....	88
9	LITERATURVERZEICHNIS	89
10	ANLAGEN	90

1 Kurzfassung und Bekanntgabevorschlag

1.1 Kurzfassung

Der vorliegende Bericht 936/21203248/B1 stellt eine überarbeitete Fassung des Eignungsprüfberichtes 936/21203248/B vom 05.01.2006 dar. Die Überarbeitung wurde erforderlich, um den Erkenntnisgewinn seit Einführung und Umsetzung der Richtlinie DIN EN 14625 im Bericht zu dokumentieren.

Im Auftrag der Thermo Electron Corporation führte die TÜV Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH die Eignungsprüfung der Messeinrichtung Ozon Analysator Modell 49i für die Komponente Ozon durch.

Die Prüfung erfolgte unter Beachtung der folgenden Richtlinien und Anforderungen:

- VDI 4202 Blatt 1: Mindestanforderungen an automatische Immissionsmesseinrichtungen bei der Eignungsprüfung; Punktmessverfahren für gas- und partikelförmige Luftverunreinigungen, von Juni 2002
- VDI 4203 Blatt 3: Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen; Prüfprozeduren für Messeinrichtungen zur punktförmigen Messung von - und partikelförmigen Immissionen, von August 2004
- DIN EN 14625 Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie; von Juli 2005

Die geprüfte Messeinrichtung arbeitet nach dem Prinzip der Ultraviolett Photometrie.

Die Untersuchungen erfolgten im Labor und während eines dreimonatigen Feldtests als Dauerstandsversuch. Die geprüften Messbereiche betragen:

Komponente		Messbereich		
Ozon	O ₃	360	µg/m ³	VDI 4202 Bl. 1
Ozon	O ₃	500	µg/m ³	EN 14625

ANMERKUNG: 0 – 250 ppb entsprechen 0 – 250 nmol/mol O₃ oder 0 – 500 µg/m³
(bei 293 K und 1013 mbar)

Bei der Eignungsprüfung wurden die Bedingungen der Mindestanforderungen erfüllt.



Seitens der TÜV Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH wird daher eine Veröffentlichung als eignungsgeprüfte Messeinrichtung zur laufenden Aufzeichnung der Immission von Ozon vorgeschlagen.

1.2 Bekanntgabevorschlag

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

- 1.2.1 Messaufgabe** : Messung der Ozonkonzentration in der Umgebungsluft
- 1.2.2 Geräte name** : Ozon Analysator Modell 49i
- 1.2.3 Messkomponenten** : Ozon
- 1.2.4 Hersteller** : Thermo Electron Corporation
27 Forge Parkway
Franklin, MA 02038
USA

Frauenauracher Straße 96
91056 Erlangen
Germany
- 1.2.5 Eignung** : Zur kontinuierlichen Immissionsmessung von O₃ im stationären Einsatz
- 1.2.6 Messbereiche bei der Eignungsprüfung** : 0 bis 360 µg/m³ Ozon
0 bis 500 µg/m³ Ozon
- 1.2.7 Softwareversion** : V 01.01.02.105
- 1.2.8 Einschränkungen** :
- 1.2.9 Hinweise** :
- 1.2.10 Prüfinstitut** : TÜV Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH, Köln
TÜV Rheinland Group
Verantwortlicher Prüfer: Guido Baum
- 1.2.11 Prüfbericht** : 936/21203248/B1 vom 05.01.2006

1.3 Zusammenfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Mindestanforderung	Anforderung	Prüfergebnis	ein- gehal- ten	Seite	
4	Bauartanforderungen				
4.1	Allgemeine Anforderungen				
4.1.1	Messwertanzei- ge	Muss vorhanden sein.	Eine Messwertanzeige ist vorhanden.	ja	23
4.1.2	Wartungsfreund- lichkeit	Wartungsarbeiten sollten ohne größeren Aufwand möglichst von außen durchführbar sein.	Die Wartung der Messeinrichtung ist ohne größeren Aufwand möglich.	ja	24
4.1.3	Funktionskontrol- le	Spezielle Einrichtungen hierzu sind als zum Gerät gehörig zu betrachten, bei den entspre- chenden Teilprüfungen einzu- setzen und zu bewerten. Prüfgaserzeugungssysteme müssen der Messeinrichtung ihre Betriebsbereitschaft über Statussignale anzeigen und di- rekt oder telemetrisch ansteu- erbar sein. Unsicherheit dieser Prüfgasein- richtung darf in drei Monaten 1 % von B2 nicht überschrei- ten.	entfällt	nicht zutref- fend	25
4.1.4	Rüst- und Ein- laufzeiten	Die Betriebsanleitung muss hierzu Angaben enthalten.	Die Rüstzeit der Messeinrichtung be- trägt 1,5 h. Die Einlaufzeit wird im Handbuch mit 90 Minuten angegeben und von uns mit maximal 90 Minuten ermittelt.	ja	26
4.1.5	Bauart	Die Betriebsanleitung muss Angaben hierzu enthalten	Im Handbuch werden die Bauart und die technischen Rahmenbedingungen ausführlich beschrieben.	ja	27
4.1.6	Unbefugtes Ver- stellen	Muss Sicherung dagegen ent- halten.	Die Messeinrichtung ist mittels Pass- wörtern gegen unbefugtes Verstellen abgesichert.	ja	29
4.1.7	Messsignalaus- gang	Muss digital und/oder analog angeboten werden.	Messsignale und Betriebszustände werden von nachgeschalteten Aus- wertesystemen richtig erkannt. Alle Messsignale können analog und digi- tal ausgegeben werden.	ja	30

Mindestanforderung	Anforderung	Prüfergebnis	ein- gehal- ten	Seite
4.2 Anforderungen an Messeinrichtungen für den mobilen Einsatz	Ständige Betriebsbereitschaft muss gesichert sein; Anforderungen des stationären Einsatzes müssen analog im mobilen Einsatz erfüllt sein.	Eine Bewertung entfällt, da diese Einsatzmöglichkeit nicht geprüft wurde.	ent- fällt	31
5. Leistungsanforderungen				
5.1 Allgemeines				
5.2 Allgemeine Anforderungen				
5.2.1 Messbereich	Messbereichsendwert größer B2.	Die Messbereiche sind den Anforderungen entsprechend frei wählbar.	ja	32
5.2.2 Negative Messsignale	Dürfen nicht unterdrückt werden (lebender Nullpunkt).	Die Lage des Nullpunkt-Messsignals ist soweit von elektrisch Null entfernt, dass die zulässige Nullpunktsdrift und damit auch negative Messsignale sicher erfasst werden können.	ja	33
5.2.3 Analysenfunktion	Zusammenhang zwischen Ausgangssignal und Messgröße muss mittels Analysenfunktion darstellbar sein und durch Regressionsrechnung ermittelt werden.	Die Messeinrichtung ermöglicht die Bildung von Stundenmittelwerten.	ja	34
5.2.4 Linearität	Abweichung der Gruppenmittelwerte der Messwerte von der Kalibrierfunktion im Bereich von Null bis B1 maximal 5 % von B1 und im Bereich Null bis B2 maximal 1 % von B2.	Wie in Tabelle 9 und Tabelle 10 zu entnehmen ist, erfüllen die beiden Prüflinge die Anforderungen der Richtlinie VDI 4202	ja	36
5.2.5 Nachweisgrenze	Maximal B0.	Die Nachweisgrenze nach VDI 4202 liegt mit $0,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $0,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ am Nullpunkt und $1,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $0,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ am Referenzpunkt innerhalb der Mindestanforderungen.	ja	40
5.2.6 Einstellzeit	Maximal 5 % der Mittelungszeit (gleich 180 Sekunden).	Die maximal zulässige Einstellzeit von 180 Sekunden wird deutlich unterschritten.	ja	42
5.2.7 Abhängigkeit des Nullpunktes von der Umgebungstemperatur	Nullpunktmesswert darf bei ΔT_u um 15 K zwischen $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. um 20 K zwischen $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ B0 nicht überschreiten.	Die Änderung des Nullpunktes liegt bei den betrachteten Umgebungstemperaturen im Rahmen der Mindestanforderung.	ja	44
5.2.8 Abhängigkeit des Messwertes von der Umgebungstemperatur	Der Messwert im Bereich von B1 darf nicht mehr als $\pm 5 \%$ bei ΔT_u um 15 K zwischen $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. um 20 K zwischen $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen.	Die Änderung des Referenzpunktes liegt bei allen betrachteten Umgebungstemperaturen im Rahmen der Mindestanforderung.	ja	47
5.2.9 Nullpunktsdrift	In 24 Stunden und im Wartungsintervall maximal B0.	Wie in Abbildung 8 und Abbildung 9 zu sehen liegen alle Messwerte innerhalb der erlaubten Grenzen. Die Nullpunktsdrift erfüllt die Mindestanforderungen.	ja	50

Mindestanforderung	Anforderung	Prüfergebnis	ein- gehal- ten	Seite
5.2.10 Drift des Messwertes	In 24 Stunden und im Wartungsintervall maximal 5 % von B1.	Wie in Abbildung 10 und Abbildung 11 zu sehen ist, liegen alle Messwerte innerhalb der erlaubten Grenzen. Die Nullpunktsdrift erfüllt die Mindestanforderungen.	ja	53
5.2.11 Querempfindlichkeit	Im Bereich des Nullpunktes maximal B0 und im Bereich B2 maximal 3 % von B2.	Die Querempfindlichkeit der Messeinrichtung erfüllt die Mindestanforderungen.	ja	56
5.2.12 Reproduzierbarkeit	RD \geq 10 bezogen auf B1.	Die Reproduzierbarkeit ist sowohl im Labor- als auch im Feldtest deutlich größer als 10.	ja	59
5.2.13 Stundenwerte	Bildung muss möglich sein.	Die Messeinrichtung ermöglicht die Bildung von Stundenmittelwerten.	ja	64
5.2.14 Netzspannung und Netzfrequenz	Messwertänderung bei B1 maximal B0 im Spannungsintervall (230 +15/-20) V und Messwertänderung im mobilen Einsatz maximal B0 im Frequenzintervall (50 \pm 2) Hz.	Die Messeinrichtung erfüllt die Mindestanforderung bei der Variation der Netzspannung und Netzfrequenz.	ja	66
5.2.15 Stromausfall	Unkontrolliertes Ausströmen von Betriebs- und Kalibriergas muss unterbunden sein; Geräteparameter müssen gegen Verlust durch Pufferung geschützt sein; messbereiter Zustand bei Spannungswiederkehr muss gesichert sein und Messung muss fortgesetzt werden.	Die Mindestanforderungen werden bei Stromausfällen bezüglich der Funktionsfähigkeit und dem unkontrollierten Ausströmen von Prüfgasen eingehalten.	ja	70
5.2.16 Gerätefunktionen	Müssen durch telemetrisch übermittelbare Statussignale überwachbar sein.	Die wesentlichen Gerätefunktionen sind durch telemetrisch übermittelbare Statussignale problemlos kontrollier- und überwachbar.	ja	71
5.2.17 Umschaltung	Messen/Funktionskontrolle und/oder Kalibrierung muss telemetrisch und manuell auflösbar sein.	Die Umschaltung zwischen den Betriebsmodi ist manuell und telemetrisch möglich.	ja	72
5.2.18 Verfügbarkeit	Mindestens 90 %.	Die Verfügbarkeit ist größer als 90 %, somit ist die Mindestanforderung erfüllt.	ja	73
5.2.19 Konverterwirkungsgrad	Mindestens 95 %.	Nicht zutreffend.	nicht zutreffend	75

Mindestanforderung	Anforderung	Prüfergebnis	ein- gehal- ten	Seite
5.2.20 Wartungsinter- vall	Möglichst 28 Tage, mindestens 14 Tage.	Nach den Anforderungen der VDI 4202 Blatt 1 kann der Messeinrich- tung bei einem Feldprüfzeitraum von 3 Monaten bei den vorliegenden Er- gebnissen das längstmögliche War- tungsintervall von 1 Monat zugespro- chen werden.	ja	76
5.2.21 Gesamtunsi- cherheit	Einhaltung der Anforderungen an die Datenqualität.	Die Messeinrichtung unterschreitet die geforderte Gesamtunsicherheit von 15 % mit maximal 7,77 % deut- lich.	ja	78

2 Aufgabenstellung

2.1 Art der Prüfung

Im Auftrag der Thermo Electron Corporation wurde von der TÜV Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH eine Eignungsprüfung für die Messeinrichtung Ozon Analysator Modell 49i vorgenommen. Die Prüfung erfolgte als vollständige Eignungsprüfung.

2.2 Zielsetzung

Ziel der Prüfung war zu zeigen, dass die Messeinrichtung alle Anforderungen der deutschen Mindestanforderungen nach VDI 4201 Blatt 1 und die der EN 14625 erfüllt. Dazu wurde die Messeinrichtung in den Messbereichen

Tabelle 1: Geprüfte Komponenten und die geprüften Messbereiche

Komponente		Messbereich		
Ozon	O ₃	360	µg/m ³	VDI 4202 Bl. 1
Ozon	O ₃	500	µg/m ³	EN 14625

geprüft.

3 Beschreibung der geprüften Messeinrichtung

3.1 Messprinzip

Die Funktion des Ozonanalysators 49i basiert auf dem Prinzip der UV-Absorption. Diese Methode basiert hier auf der Eigenschaft, dass Ozonmoleküle (O_3) bei einer Wellenlänge von 254 nm infrarote Strahlung absorbieren. Entsprechend dem Gesetz von Lambert-Beer wird die Intensität der Absorbanz von UV-Licht in direkte Beziehung zur Ozon-Konzentration gesetzt.

Diese Beziehung ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K \cdot l \cdot c)$$

Dabei sind:

- I/I_0 die Durchlässigkeit der ozonhaltigen Probe, d.h. das Verhältnis der Strahlungsintensitäten, die vom Detektor gemessen werden, wenn die Absorptionsküvette Probenluft enthält bzw. wenn die Küvette von Ozon befreite Luft enthält
- K der Absorptionskoeffizient von Ozon bei 253,7 nm in $m^2/\mu g$
- l die optische Weglänge, in Meter
- c die Massenkonzentration von Ozon bei Normbedingungen (1013 mbar, 273K)

3.2 Umfang und Aufbau der Messeinrichtung

Eine Probe aus der Umgebungsluft wird über die Schottverschraubung mit der Bezeichnung SAMPLE in das Messgerät Modell 49i gesaugt und in zwei Ströme geteilt (siehe Abbildung 1). Einer der Gasströme passiert einen Ozonwäscher und wird als Referenzgas (I_0) verwendet. Anschließend strömt das Referenzgas zum Magnetventil. Das Probegas (I) strömt direkt zum Probenahme-Magnetventil. Die Magnetventile bewirken, dass der Referenz- und Probegasstrom jeweils nach 10 Sekunden zwischen den Zellen A und B alternieren. Wenn die Zelle A Referenzgas enthält, enthält die Zelle B Probegas und vice versa.

Die UV-Lichtstärken beider Zellen werden von den Detektoren A und B gemessen. Wenn die Magnetventile des Referenz- und Probegas zur jeweils gegenüberliegenden Zelle leiten, werden die Lichtstärken für den Zeitraum von einigen Sekunden außer Acht gelassen, um ein Spülen der Zellen zu ermöglichen. Für jede der beiden Zellen wird vom Ozonanalysator Modell 49i die Ozonkonzentration berechnet und die mittlere Konzentration wird im Display auf der Gerätevorderseite und über die Analogausgänge ausgegeben. Die Daten werden ebenfalls über serielle- oder Ethernet-Schnittstelle bereitgestellt.

Die Abbildung 2 zeigt die räumliche Anordnung der im Analysator verwendeten Bauteile.

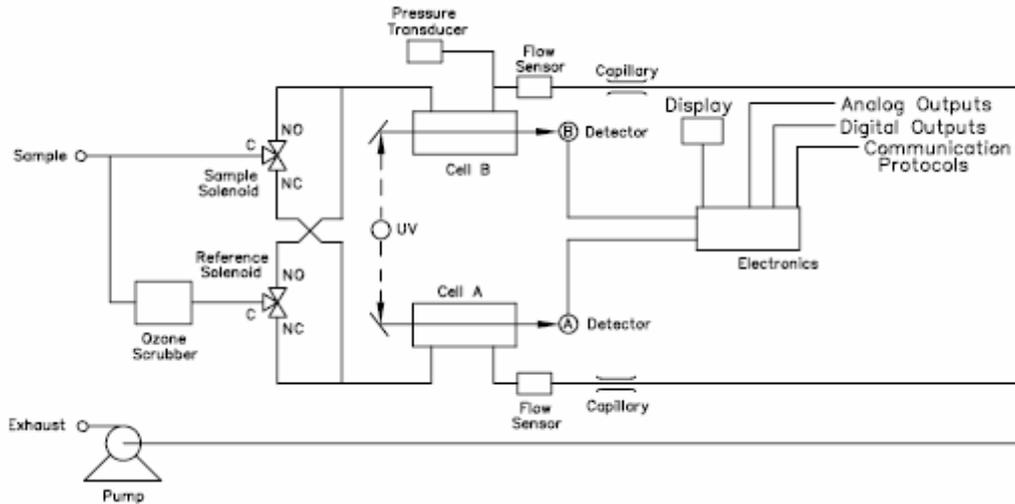


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Messprinzips Thermo 49i

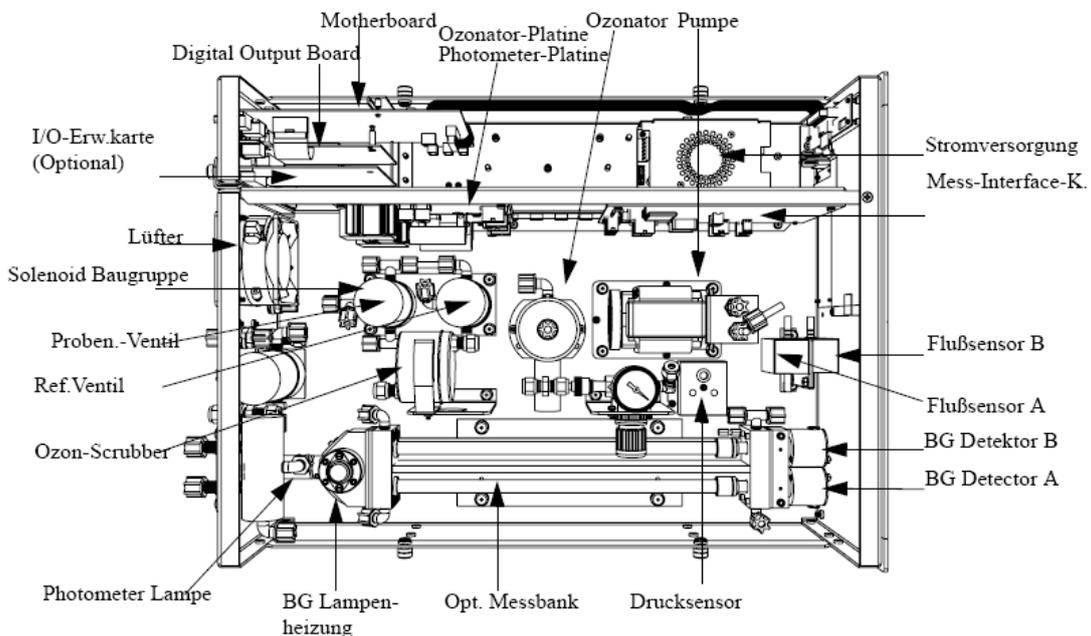


Abbildung 2: Hardware der Messeinrichtung Thermo Modell 49i

4 Prüfprogramm

4.1 Laborprüfung

Nach den Richtlinien ergab sich folgendes Versuchsprogramm im Labor:

- Überprüfung der allgemeinen Gerätefunktionen
- Ermittlung der GeräteKennlinie mit Prüfgasen
- Ermittlung der Querempfindlichkeit des Messsystems gegen Messgutbegleitstoffe
- Prüfung der Stabilität des Null- und Referenzpunktes im zulässigen Umgebungstemperaturbereich
- Ermittlung des Einflusses der Netzspannungs- und Netzfrequenzänderungen auf das Messsignal
- Einstellzeit
- Nachweisgrenze

Die Laborprüfung wurde mit zwei identischen Geräten des Typs Ozon Analysator Thermo 49i mit den Gerätenummern

Gerät 1: Serien-Nr. Pilot 1

Gerät 2: Serien-Nr. Pilot 2

durchgeführt.

4.2 Feldtest

Der Feldtest erfolgte auf einem großen Parkplatzgelände der TÜV Rheinland Group in Köln. Die Messgeräte waren während des Feldtestes in einem klimatisierten Messcontainer installiert. Abbildung 3 zeigt die installierten Messeinrichtungen.

Der Dauertest wurde vom 19.09.2005 bis zum 19.12.2005 durchgeführt. Die Geräte waren währenddessen wie folgt eingestellt:

Komponente		Messbereich	
Ozon	O ₃	0 - 500	µg/m ³

Die Auswertung erfolgte auf Basis der in Tabelle 1 genannten Zertifizierungsbereiche.



Abbildung 3: Frontaufnahme der im Messcontainer installierten Messeinrichtungen

Es ergab sich folgendes Prüfprogramm im Feldtest:

- Funktionsprüfung der allgemeinen Gerätefunktionen,
- Funktionsprüfung der Messeinrichtungen zu Beginn und Ende des Feldtests,
- Ermittlung der Nachweisgrenzen,
- Bestimmung der Reproduzierbarkeit,
- Bestimmung des Driftverhaltens am Null- und Referenzpunkt,
- Ermittlung des Wartungsintervall,
- Bestimmung der Verfügbarkeit.

Die eingesetzten Messgeräte waren:

Gerät 1: Serien-Nr. Pilot 1

Gerät 2: Serien-Nr. Pilot 2

5 Referenzmessverfahren

5.1 Komponente: Ozon

Zur Erzeugung der Prüfkonzentrationen für Ozon wurde ein Ozongenerator der Firma MCZ eingesetzt. Zur Überprüfung der erzeugten Ozonkonzentrationen wurde das Verfahren nach den Richtlinien DIN ISO 13964 „Bestimmung von Ozon in Außenluft“ bzw. VDI 2468 Blatt 6 „Messen der Ozonkonzentration, Direktes UV-photometrisches Verfahren (Basisverfahren)“ analysiert. Der eingesetzte Ozongenerator selbst wurde im Vorfeld der Untersuchungen gegen ein auf das nationale Referenzlabor rückführbares primäres UV-Kalibrierphotometer validiert.

Unabhängig davon wurden wiederholt Vergleichsmessungen mit dem KJ-Verfahren nach Richtlinie VDI 2468 Blatt 1 „Messen der Ozon- und Peroxid-Konzentration – Manuelles photometrisches Verfahren Kaliumjodid-Methode“ durchgeführt. Auch wenn die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für Immissionsmessungen selbst nur eingeschränkt möglich ist, ist das Verfahren gut geeignet, um Prüfgase unabhängig zu validieren. In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind beispielhaft die Ergebnisse zweier Vergleichsmessserien zur Bestimmung der Messunsicherheit dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der vom Ozongenerator erzeugten Ozonkonzentrationen und der unabhängigen Bestimmung mit Hilfe des Kaliumjodidverfahrens und des UV-Referenzphotometers, Sollkonzentration 360 µg/m³

Nr.	Sollwert	Istwert	Abweichung	Istwert	Abweichung
	Ozongenerator	Kaliumjodit [µg/m ³]	[%]	UV-Referenz [µg/m ³]	[%]
1	360	365	1,39	362,9	0,81
2	360	367	1,94	362,8	0,78
3	360	366	1,67	362,9	0,81
4	360	369	2,50	362,8	0,78
5	360	358	-0,56	361,9	0,53
6	360	362	0,56	361,1	0,31
7	360	366	1,67	361,2	0,33
8	360	359	-0,28	362,1	0,58
9	360	365	1,39	362,4	0,67
10	360	369	2,50	362,8	0,78
	Mittelwert	364,6	1,28	362,3	0,64

Tabelle 3: Vergleich der vom Ozongenerator erzeugten Ozonkonzentrationen und der unabhängigen Bestimmung mit Hilfe des Kaliumjoditverfahrens und des UV-Referenzphotometers, Sollkonzentration 100 µg/m³

Nr.	Sollwert Ozongenerator	Istwert Kaliumjodit [µg/m ³]	Abweichung [%]	Istwert UV-Referenz [µg/m ³]	Abweichung [%]
1	100	98,0	-2,00	98,5	-1,50
2	100	101,2	1,20	98,5	-1,50
3	100	105,3	5,30	98,4	-1,60
4	100	102,5	2,50	98,9	-1,10
5	100	107,0	7,00	98,7	-1,30
6	100	99,0	-1,00	99,2	-0,80
7	100	103,9	3,90	99,4	-0,60
8	100	106,0	6,00	99,2	-0,80
9	100	96,6	-3,40	99,3	-0,70
10	100	102,0	2,00	99,0	-1,00
Mittelwert		102,15	2,15	98,9	-1,09

5.2 Messplatzaufbau im Labor und Feld

Der Messplatzaufbau im Labor wurde den Erfordernissen der einzelnen Prüfungen angepasst und in vereinfachter Form im Feld (siehe Abbildung 4) dupliziert.



Abbildung 4: Aufbau des Ozongenerators und Rechner zur Ansteuerung

6 Prüfergebnisse

6.1 4.1.1 Messwertanzeige

Die Messeinrichtung muss eine Messwertanzeige besitzen.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Fotoapparat.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Ausstattungsmerkmale der Messeinrichtung wurden im Hinblick auf eine Messwertanzeige geprüft.

6.4 Auswertung

Die Messeinrichtung besitzt eine Messwertanzeige.

6.5 Bewertung

Eine Messwertanzeige ist vorhanden.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Abbildung 5 zeigt eine Frontalaufnahme der Messeinrichtung. Das zweizeilige Display dient auch zur Darstellung der Messwerte.



Abbildung 5: Frontalaufnahme der Messeinrichtung

6.1 4.1.2 Wartungsfreundlichkeit

Die notwendigen Wartungsarbeiten an der Messeinrichtung sollten ohne größeren Aufwand möglichst von außen durchführbar sein.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Übliches Werkzeug.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Wartungsarbeiten an der Messeinrichtung wurden nach den Anweisungen im Handbuch durchgeführt. Zur Durchführung wurde nur übliches Werkzeug eingesetzt.

6.4 Auswertung

Die Wartung der Messeinrichtung ist problemlos und kann mit üblichem Werkzeug durchgeführt werden.

6.5 Bewertung

Die Wartung der Messeinrichtung ist ohne größeren Aufwand möglich.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 4.1.3 Funktionskontrolle

Soweit zum Betrieb oder zur Funktionskontrolle der Messeinrichtung spezielle Einrichtungen erforderlich sind, sind diese als zum Gerät gehörig zu betrachten und bei den entsprechenden Teilprüfungen einzusetzen und mit in die Bewertung aufzunehmen. Zur Messeinrichtung gehörende Prüfgaserzeugungssysteme müssen der Messeinrichtung ihre Betriebsbereitschaft über ein Statussignal anzeigen und über die Messeinrichtung direkt sowie auch telemetrisch angesteuert werden können. Die Unsicherheit der zur Messeinrichtung gehörenden Prüfgaserzeugungseinrichtung darf in drei Monaten 1 % vom Bezugswert B_2 nicht überschreiten.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

entfällt

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Messeinrichtung ist mit einer internen Funktionskontrolleinrichtung erhältlich, welche jedoch nicht Bestandteil der Eignungsprüfung war. Während der Eignungsprüfung wurde die Messeinrichtung über einen externen Ozongenerator und mit Nullgas betrieben.

6.4 Auswertung

entfällt

6.5 Bewertung

entfällt

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 4.1.4 Rüst- und Einlaufzeiten

*Die Rüst- und Einlaufzeiten der Messeinrichtung sind in der Betriebsanleitung an-
zugeben.*

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Uhr, Null- und Prüfgase.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Rüstzeit wurde beim Aufbau im Labor und im Feld und auf Basis der Daten im Handbuch ermittelt. Die Einlaufzeit wurde durch die Aufgabe von Null- und Prüfgasen nach dem Einschalten der Messeinrichtung bestimmt.

6.4 Auswertung

Zur Rüstzeit wird im Handbuch keine Angabe gemacht. Sie ist selbstverständlich abhängig von den Gegebenheiten am Einbauort und setzt sich aus dem Anschluss der Spannungsversorgung, der gasseitigen Anschlüsse und den Verbinden der Datenaufzeichnung und Steuerleitungen zusammen. Experimentell wurde sie von uns mit 1,5 h ermittelt.

Für die Einlaufzeit wird im Handbuch ein Zeitraum von 1,5 h genannt. Bei unseren Versuchen lieferte die Messeinrichtung nach spätestens 90 Minuten stabile Messwerte. Diese Zeit bezieht sich auf ein Einschalten der Messeinrichtung nach einem Stillstand über einen längeren Zeitraum, so dass die Messeinrichtung vor dem Wiedereinschalten vollständig untemperiert war. Versuchen denen ein nur kurzes Abschalten der Messeinrichtung und direkte Wiederinbetriebnahme vorausgegangen ist, haben zu kürzeren Einlaufzeiten von etwa 15 bis 30 Minuten geführt.

6.5 Bewertung

Die Rüstzeit der Messeinrichtung beträgt 1,5 h. Die Einlaufzeit wird im Handbuch mit 90 Minuten angegeben und von uns mit maximal 90 Minuten ermittelt.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 4.1.5 Bauart

Die Betriebsanleitung muss Angaben des Herstellers zur Bauart der Messeinrichtung enthalten. Im Wesentlichen sind dies:

Bauform (z. B. Tischgerät, Einbaugerät, freie Aufstellung)

Einbaulage (z. B. horizontaler oder vertikaler Einbau)

Sicherheitsanforderungen

Abmessungen

Gewicht

Energiebedarf.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Der Energiebedarf wurde mittels Metratester 5 der Firma Gossen Metrawatt ermittelt.

6.3 Durchführung der Prüfung

Der Inhalt des Handbuches zur Bauartausführung wurde geprüft. Die Angaben zum Energieverbrauch der Messeinrichtung wurden im normalen Messbetrieb ermittelt.

6.4 Auswertung

Die Dokumentation im Handbuch beinhaltet alle Informationen zur Bauart der Messeinrichtung. Die wesentlichen Daten sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Gerätedaten Thermo 49i

Bauform	Einbaugerät
Einbaulage	horizontal
Probendurchflussrate	1 – 3 Liter/Minute
Betriebstemperatur	20–30 °C (elektrisch sicherer Betrieb im Bereich von 0–45 °C möglich) in nicht kondensierender Umgebung
Abmessungen (H x B x T)	425,5 mm x 218,9 mm x 584,2 mm
Gewicht	16 kg
Stromversorgung	100 VAC @ 50/60 Hz 115 VAC @ 50/60 Hz 220-240 VAC @ 50/60 Hz 150 Watt
Analogausgänge	6 Spannungsausgänge; 0-100 mV, 1, 5, 10 V (vom Benutzer frei wählbar), 5 % des gesamten Messbereiches über 7 unter Bereich, 12 Bit Auflösung, vom Bediener wählbar für Messeingang
Digitaleingänge	16 Digitaleingänge, vom Bediener programmierbar, TTL-Level (HIGH)
Serielle Pots	1 RS-232 oder RS-485 mit zwei Anschlüssen, Baudrate 1200-115200, Datenbits, Parität und Stopbits, Protokolle: C-Link, MODBUS und Streaming-Daten (alles vom Bediener wählbar)
Ethernet Verbindung	RJ45 Verbinder für 10 Mbs Ethernet-Anschluss, Statische oder dynamische TCP/IP Adressierung
Software Version	V 01.01.02.105

Die Bestimmung des Energiebedarfs erfolgte über 24 Stunden im normalen Messbetrieb im Feldtest. Bei einer Versorgungsspannung von 230 V wurden die in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse ermittelt.

Tabelle 5: Prüfung des Energiebedarfs im Normalbetrieb

	Stromaufnahme [A]	Leistungsaufnahme [W]
Gerät 1	0,65	149
Gerät 2	0,64	147

6.5 Bewertung

Im Handbuch werden die Bauart und die technischen Rahmenbedingungen ausführlich beschrieben. Bezüglich der Leistungsaufnahme werden im Normalbetrieb die im Handbuch angegebenen Maximalwerte unterschritten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 4.1.6 Unbefugtes Verstellen

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

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Besondere Prüfmittel sind nicht erforderlich.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Optionen zur Vermeidung eines unbeabsichtigten oder unbefugten Verstellens der Justierung der Messeinrichtung wurden aktiviert. Anschließend wurde geprüft, ob eine unbefugte oder unbeabsichtigte Verstellung möglich ist.

6.4 Auswertung

Die Menübereiche, in denen eine Änderung von Geräteparametern möglich ist, können mittels eines Passwortes gesichert werden.

6.5 Bewertung

Die Messeinrichtung ist mittels Passwörtern gegen unbefugtes Verstellen abgesichert.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 4.1.7 Messsignalausgang

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

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Auswertesystem: Datenschreiber und Multimeter.

6.3 Durchführung der Prüfung

Durch Anschluss des Auswertesystems wurden die Betriebszustände und die Messsignale aufgezeichnet.

6.4 Auswertung

Die Messeinrichtung besitzt eine Vielzahl an analogen und digitalen Optionen zum Anschluss von Datenaufnehmern. Weiterhin können insbesondere die digitalen Varianten aller gängigen Anforderungen der Messnetzbetreiber angepasst werden.

Die Messeinrichtung besitzt Analogspannungsausgänge, die in den Bereichen 0-100 mV, 1, 5, 10 V gewählt werden können. Für die Eignungsprüfung wurde vorwiegend der Analogausgangsbereich von 0 bis 10 V verwendet.

Die Messeinrichtung besitzt Analogstatusausgänge für alle wichtigen Gerätefunktionen wie Störungen, Kalibrierzyklen, Messbereichumschaltung und Diagnosemodi. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte bei der Eignungsprüfung mittels Analogspannungssignalen, es besteht jedoch die Möglichkeit die Messsignale als Stromsignal durch ein Nachrüstbauteil (Option) aufzunehmen. Auch eine digitale Datenübergabe ist möglich.

6.5 Bewertung

Messsignale und Betriebszustände werden von nachgeschalteten Auswertesystemen richtig erkannt. Alle Messsignale können analog und digital ausgegeben werden.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 4.2 Anforderungen an Messeinrichtungen für den mobilen Einsatz

Messeinrichtungen für den mobilen Einsatz müssen die Anforderungen an Messeinrichtungen für den stationären Einsatz auch im mobilen Einsatz erfüllen. Beim mobilen Einsatz von Messeinrichtungen, beispielsweise Messungen im fließenden Verkehr, zeitlich begrenzte Messungen an verschiedenen Orten oder Flugzeugmessungen, muss die ständige Betriebsbereitschaft sichergestellt sein.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Messfahrzeug.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Eignung der Messeinrichtung für einen mobilen Einsatz (in fahrenden Fahrzeugen, Flugzeugen etc.) wurde nicht geprüft. Allerdings kann die Messeinrichtung problemlos für zeitlich begrenzte Messungen an verschiedenen Orten eingesetzt werden.

6.4 Auswertung

Die Messeinrichtung kann problemlos für zeitlich begrenzte Messungen an verschiedenen Orten eingesetzt werden. Der Transport der Messeinrichtung wurde aber nicht explizit geprüft. Deshalb sind beim Transport die üblichen Schutzmaßnahmen vor Erschütterungen vorzusehen. Weiterhin sind die Rüst- und Einlaufzeiten zu beachten.

6.5 Bewertung

Eine Bewertung entfällt, da diese Einsatzmöglichkeit nicht geprüft wurde.

Mindestanforderung erfüllt? entfällt

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.1 Messbereich

Der Messbereichsendwert der Messeinrichtung muss größer oder gleich dem Bezugswert B_2 sein.

EN 14625: Zertifizierungsbereich 0 - 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 250 ppb)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Die zu prüfende Messeinrichtung.

6.3 Durchführung der Prüfung

Es wurde geprüft, ob der Messbereich der Messeinrichtung frei eingestellt werden kann und mindestens die geforderten Werte erreicht werden.

6.4 Auswertung

Die Messbereiche können zwischen 0-0,05 ppm und 0-200 ppm frei gewählt werden. Es ist möglich, die angezeigte Einheit der Messgröße auf dem Display in verschiedenen Einheiten (z.B. [ppb], [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]) darzustellen.

6.5 Bewertung

Die Messbereiche sind den Anforderungen entsprechend frei wählbar. Ebenfalls werden die Messbereichsanforderungen nach EN 14625 eingehalten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.2 Negative Messsignale

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

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Null- und Prüfgas in geeigneter Konzentration, Multimeter.

6.3 Durchführung der Prüfung

Durch die Nullpunktkalibrierung mit einer bestimmten Ozonkonzentration wurde der Nullpunkt der Messeinrichtung soweit verschoben, dass bei der Aufgabe von Nullluft negative Messsignale angezeigt wurden. Am Referenzpunkt wurde der Anzeigenbereich durch Aufgabe von Ozonkonzentrationen oberhalb des Messbereichsendwertes bestimmt.

6.4 Auswertung

Bei den Versuchen haben sich folgende Analogausgangsbereiche bei einem eingestellten Analogausgangsbereich von 0 bis 10 Volt ergeben:

Tabelle 6: Übersicht über den lebenden Nullpunkt

	Minimaler Anzeigenbereich	Maximaler Anzeigenbereich
Gerät 1	-0,6 Volt	11,62 Volt
Gerät 2	-0,61 Volt	11,58 Volt

6.5 Bewertung

Die Lage des Nullpunkt-Messsignals ist soweit von elektrisch Null entfernt, dass die zulässige Nullpunktsdrift und damit auch negative Messsignale sicher erfasst werden können.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.3 Analysenfunktion

Der Zusammenhang zwischen dem Ausgangssignal und dem Wert des Luftbeschaffenheitsmerkmals muss mit Hilfe der Analysenfunktion darstellbar sein und durch Regressionsrechnung ermittelt werden.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zur Prüfung wurden mit Hilfe eines Ozongenerators der Firma MCZ Typ CGM 2000 verschiedene Ozonkonzentrationen erzeugt. Der Ozongenerator wurde mit synthetischer Luft aus Gasflaschen betrieben.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Prüfung erfolgte durch Aufgabe abgestufter Ozonkonzentrationen mittels Ozongenerator auf die zu prüfenden Messeinrichtungen.

6.4 Auswertung

Die Steigung und der Achsenabschnitt der Kalibrierfunktionen

$$Y = m \cdot x + b$$

wurden durch lineare Regression ermittelt und sind für die fünf Kalibrierzyklen zusammen mit den Korrelationskoeffizienten folgend in Tabelle 7 und Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 7: Einzelergebnisse der 5 Versuchsreihen zur Bestimmung der Kalibrierfunktion

Gerät 1

Nummer	1	2	3	4	5
Steigung m [(µg/m³)/(µg/m³)]	1,0025	1,0001	1,0033	1,0008	1,0022
Achsenabschnitt b [µg/m³]	0,19	0,39	0,22	-0,20	0,56
Korrelationskoeffizient	1	1	0,999	1	1

Gerät 2

Nummer	1	2	3	4	5
Steigung m [(µg/m³)/(µg/m³)]	0,9987	0,9987	1,0014	1,0020	1,0017
Achsenabschnitt b [µg/m³]	0,86	0,88	0,33	0,40	0,40
Korrelationskoeffizient	1	1	0,999	0,999	0,999

Die Analysenfunktion wurde durch Umkehrung der Kalibrierfunktion ermittelt und lautet:

$$X = 1/m \cdot y - b/m$$

In der folgenden Tabelle sind die Werte für die Steigung und den Achsenabschnitt der Analysenfunktion dargestellt.

Tabelle 8: Einzelergebnisse der 5 Versuchsreihen zur Bestimmung der Analysenfunktion

Gerät 1

Nummer	1	2	3	4	5
Steigung 1/m [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]/[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,9975	0,9999	0,9967	0,9992	0,9978
Achsenabschnitt b/m [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,1895	0,3900	0,2193	-0,1944	0,5588

Gerät 2

Nummer	1	2	3	4	5
Steigung 1/m [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]/[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1,0013	1,0013	0,9986	0,9980	0,9983
Achsenabschnitt b/m [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,8611	0,8811	0,3295	0,3992	0,3993

6.5 Bewertung

Der Zusammenhang zwischen Ausgangssignal und Messgröße ist mittels der Analysenfunktion ausreichend darstellbar und wurde durch Regressionsrechnung ermittelt.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Die Einzelwerte sind im Anhang in Tabelle 48 bis Tabelle 52 aufgeführt. Eine graphische Darstellung ist Abbildung 6 und Abbildung 7 zu entnehmen.

6.1 5.2.4 Linearität

Die Linearität gilt als gesichert, wenn die Abweichung der Gruppenmittelwerte der Messwerte von der Kalibrierfunktion (nach Abschnitt 5.2.1) im Bereich von Null bis B_1 nicht mehr als 5 % von B_1 und im Bereich von Null bis B_2 nicht mehr als 1 % von B_2 beträgt.

EN 14625: 8.4.6 „lack of fit“ (Abweichung von der linearen Regression) 5 nmol/mol (entspricht 5 ppb oder 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) am Nullpunkt und ≤ 4 % des Messwertes am Referenzpunkt.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zur Prüfung sind mittels eines Ozongenerators der Firma MCZ Typ CGM 2000 verschiedene Ozonkonzentrationen erzeugt worden. Der Ozongenerator ist mit synthetischer Luft aus Gasflaschen betrieben worden.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Prüfung ist durch Aufgabe von abgestuften Ozonkonzentrationen mittels eines Ozongenerators auf die zu prüfenden Messeinrichtungen analog zur Prüfung der Analysenfunktion erfolgt, jedoch wurden die Ergebnisse nach den Anforderungen der Linearität ausgewertet.

Die Richtlinie VDI 4203 Blatt 3 sowie die DIN EN 14625 fordern für diese Prüfung eine Prüfungsaufgabe an 6 verschiedenen, gleichmäßig über die jeweiligen Messbereiche verteilten, Punkten. Um den Kriterien beider Richtlinien gerecht zu werden, wurde die Anzahl der Messpunkte erweitert, so dass sowohl für den Messbereich von 0 – 360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ als auch für den Messbereich von 0 – 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ausreichend viele Prüfpunkte aufgegeben werden konnten.

6.4 Auswertung

Für die einzelnen Konzentrationsstufen wurde über die fünf Messreihen der Gruppenmittelwert für jede Konzentration bestimmt. Die Abweichung der Gruppenmittelwerte zu den aus der Analysenfunktion sich ergebenden Sollwerten wurde bestimmt und mit den Mindestanforderungen verglichen.

Somit ergibt sich für Werte von Null bis B_1 eine maximale Abweichung von 0,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 0,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und für Werte von Null bis B_2 eine maximale Abweichung von 1,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 1,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Detailergebnisse der Untersuchungen finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10.

Nach den Kriterien der EN 14625 ergeben sich folgende Abweichungen:

Für Gerät 1 ergibt sich eine Abweichung von der linearen Regression von 0,60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 0,30 ppb) am Nullpunkt und maximal 1,64 % vom Sollwert für Konzentrationen größer Null.

Für Gerät 2 ergibt sich eine Abweichung von der linearen Regression von 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 0,01 ppb) am Nullpunkt und maximal 1,16 % vom Sollwert für Konzentrationen größer Null.

Tabelle 9: Linearität Thermo 49i aus Gruppenmittelwerten, Gerät 1

Prüfgas Sollwert [µg/m³]	Meßwert [µg/m³]	Abweichung [µg/m³]	Erlaubte Abweichung VDI 4202 [µg/m³]	Erlaubte Abweichung EN 14625 [µg/m³]	Abweichung [% vom Sollwert]
0	0,60	0,6	4	10	-----
50	50,82	0,82	4	2	1,64
100	99,54	-0,46	3,6	4	-0,46
150	149,84	-0,16	3,6	6	-0,11
200	201,22	1,22	3,6	8	0,61
250	251,42	1,42	3,6	10	0,57
300	300,26	0,26	3,6	12	0,09
350	350,16	0,16	3,6	14	0,05
400	400,78	0,78	3,6	16	0,20
450	451,68	1,68	3,6	18	0,37
500	501,22	1,22	3,6	20	0,24

Tabelle 10: Linearität Thermo 49i aus Gruppenmittelwerten, Gerät 2

Prüfgas Sollwert [µg/m³]	Meßwert [µg/m³]	Abweichung [µg/m³]	Erlaubte Abweichung [µg/m³]	Erlaubte Abweichung EN 14625 [µg/m³]	Abweichung [% vom Sollwert]
0	0,02	0,02	4	10	-----
50	50,28	0,28	4	2	0,56
100	101,16	1,16	3,6	4	1,16
150	150,40	0,4	3,6	6	0,27
200	201,16	1,16	3,6	8	0,58
250	251,70	1,7	3,6	10	0,68
300	301,18	1,18	3,6	12	0,39
350	350,44	0,44	3,6	14	0,13
400	398,92	-1,08	3,6	16	-0,27
450	451,56	1,56	3,6	18	0,35
500	500,88	0,88	3,6	20	0,18

6.5 Bewertung

Wie in Tabelle 9 und

Tabelle 10 zu entnehmen ist, erfüllen die beiden Prüflinge die Anforderungen der Richtlinie VDI 4202 und die der EN 14625 in vollem Umfang.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

In Tabelle 11 und Tabelle 12 sowie in Abbildung 6 und Abbildung 7 sind die Ergebnisse der Gruppenmittelwertuntersuchungen zusammenfassend graphisch und tabellarisch dargestellt. Die Einzelwerte sind im Anhang in Tabelle 48 und Tabelle 52 aufgeführt.

Tabelle 11: Statistische Kenngrößen auf Basis der Gruppenmittelwerte für Gerät 1

Kenngrößen Gerät 1			
Standardabweichung	s	=	0,643
Korrelationskoeffizient	r	=	1,0000
Y = b* x + c Steigung	b	=	1,002
Ordinatenabstand	c	=	0,234 µg/m³
Mittelwert	Messwert	=	250,0 µg/m³
Mittelwert	Sollwert	=	250,7 µg/m³

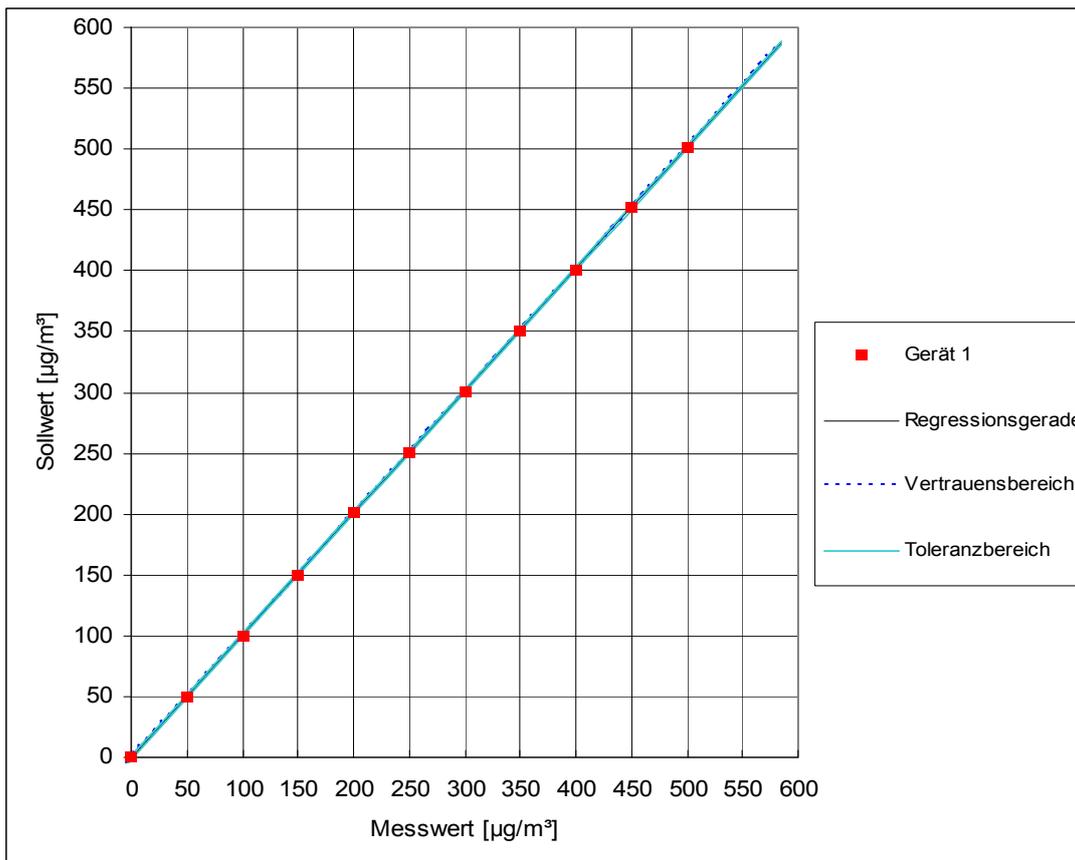


Abbildung 6: Analysenfunktion aus den Gruppenmittelwerten für Gerät 1

Tabelle 12: Statistische Kenngrößen auf Basis der Gruppenmittelwerte für Gerät 2

Kenngrößen Gerät 2			
Standardabweichung	s	=	0,838
Korrelationskoeffizient	r	=	1,0000
Y = b* x + c Steigung	b	=	1,001
Ordinatenabstand	c	=	0,573 µg/m³
Mittelwert	Messwert	=	250,0 µg/m³
Mittelwert	Sollwert	=	250,7 µg/m³

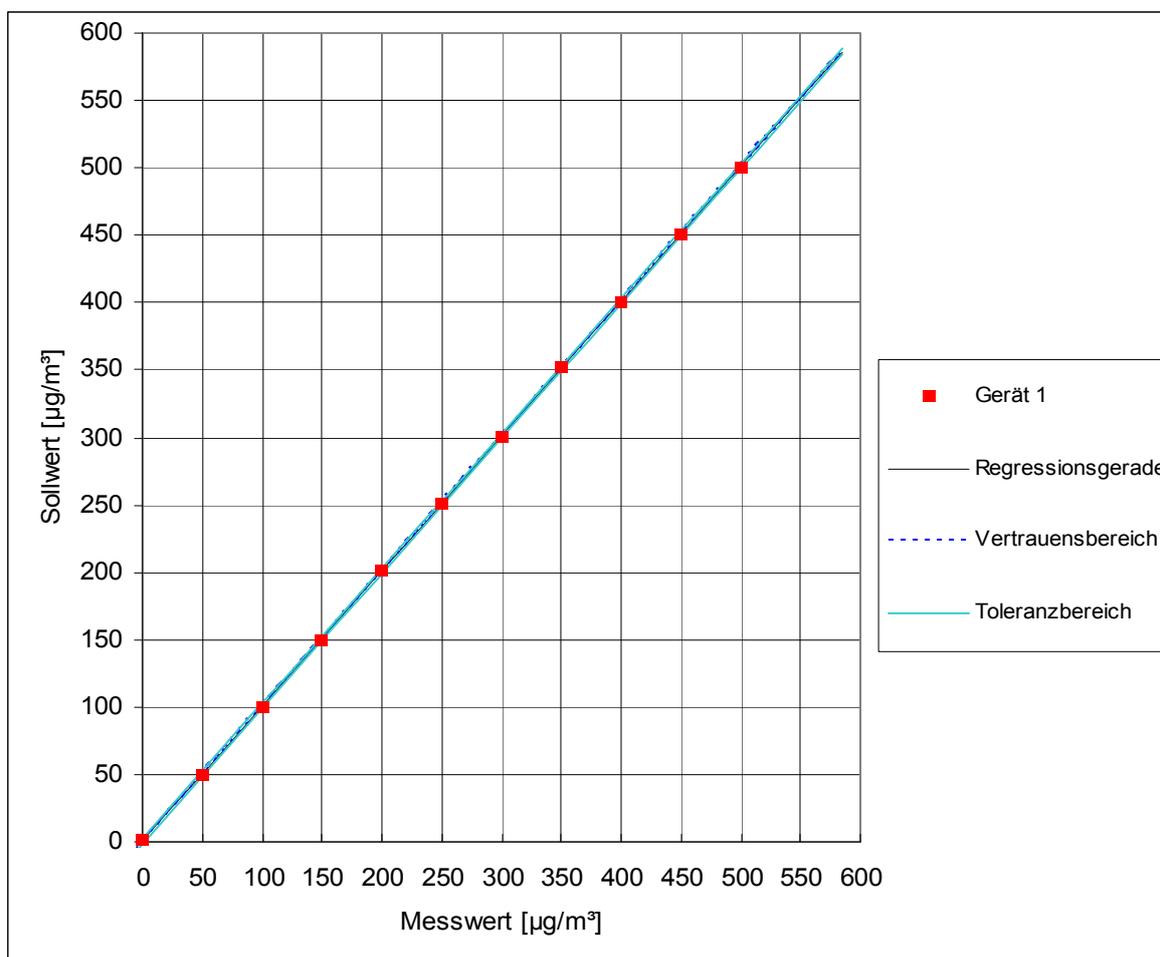


Abbildung 7: Analysenfunktion aus den Gruppenmittelwerten für Gerät 2

6.1 5.2.5 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze der Messeinrichtung darf den Bezugswert B_0 nicht überschreiten.
Die Nachweisgrenze ist im Feldtest zu ermitteln.

EN 14625 8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei Null $\leq 1,0$ nmol/mol (entspricht
1 ppb oder $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$); am Referenzpunkt ≤ 3 nmol/mol (entspricht 3 ppb oder $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Null- und Prüfgas in geeigneter Konzentration.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Prüfung erfolgte durch wechselweise Aufgabe von Null- und Referenzgas.

Die Nachweisgrenze wird im Labor und am Ende des Feldtestes ermittelt. Nach der Richtlinie VDI 4203 Blatt 3 wird die Nachweisgrenze aus jeweils 15 Messwerten ermittelt. Nach der DIN EN 14625 sind zur Ermittlung der Nachweisgrenze 20 Messwerte erforderlich. Außerdem wird die Nachweisgrenze nach DIN EN 14625 nur einmal im Labor geprüft. Um den Anforderungen beider Richtlinien gerecht zu werden, wurde die Nachweisgrenze im Labor mit jeweils 20, und im Feldtest mit jeweils 15 Einzelmesswerten bestimmt.

6.4 Auswertung

Auf Basis der in Labor und Feld aufgenommenen Messdaten wurde die Auswertung vorgenommen. Das Prüfkriterium der Nachweisgrenze gilt als bestanden, wenn die Nachweisgrenze im Labor und Feld kleiner als $B_0 = 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist. Die

Tabelle 13 und Tabelle 14 zeigen zusammenfassend die Ergebnisse der Untersuchungen. Nach den Auswertekriterien der VDI ist die Nachweisgrenze als $3 \cdot$ Standardabweichung definiert (VDI 2449 Blatt 1).

Die in der DIN EN 14625 geforderte Wiederholstandardabweichung dieser Messung wird folgendermaßen berechnet:

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

Dabei ist

s_r die Wiederholstandardabweichung

x_i die i-te Messung

\bar{x} der Mittelwert der 20 Messungen

n die Anzahl der Messungen

Tabelle 13: Übersicht der Nachweisgrenzen Thermo 49i Gerät 1

Messung		Nullpunkt		Referenzpunkt	
		Labor	Feld	Labor	Feld
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Anzahl	n	20	15	20	15
Mittelwert	x	1,91	-1,46	79,39	83,95
Wiederholstandardabweichung	s	0,17	0,19	0,30	0,34
NWG = 3 * Standardabweichung	3s	0,51	0,57	0,90	1,02
Anforderung nach VDI 4202	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4	4	4	4
Anforderung erfüllt?		ja	ja	ja	ja
Anforderung nach DIN EN 14625	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	----	6	----
Anforderung erfüllt?		ja	----	ja	----

Tabelle 14: Übersicht der Nachweisgrenzen Thermo 49i Gerät 2

Messung		Nullpunkt		Referenzpunkt	
		Labor	Feld	Labor	Feld
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Anzahl	n	20	15	20	15
Mittelwert	x	1,14	-0,12	78,37	84,64
Wiederholstandardabweichung	s	0,19	0,18	0,33	0,31
NWG = 3 * Standardabweichung	3s	0,57	0,54	0,99	0,93
Anforderung nach VDI 4202	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4	4	4	4
Anforderung erfüllt?		ja	ja	ja	ja
Anforderung nach DIN EN 14625	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	----	6	----
Anforderung erfüllt?		ja	----	ja	----

6.5 Bewertung

Die Nachweisgrenze nach VDI 4202 liegt mit $0,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $0,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ am Nullpunkt und $1,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $0,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ am Referenzpunkt innerhalb der Mindestanforderungen.

Die Wiederholstandardabweichung der EN 14625 wird mit $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 0,09 ppb) bzw. $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 0,10 ppb) am Nullpunkt sowie $0,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 0,15 ppb) bzw. $0,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht 0,17 ppb) am Referenzpunkt ebenfalls eingehalten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Die Einzelwerte sind im Anhang in Tabelle 53 und Tabelle 54 aufgeführt.

6.1 5.2.6 Einstellzeit

Die Einstellzeit (90%-Zeit) der Messeinrichtung darf nicht mehr als 5 % der Mittelungszeit (180 s) betragen.

EN 14625 8.4.3 Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall) jeweils ≤ 180 s. Differenz zwischen Anstiegs und Abfallzeit ≤ 10 % relative Differenz oder 10 s, je nachdem welcher Wert größer ist.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zur Feststellung der Einstellzeit wurden Null- und Referenzgas in geeigneter Konzentration sowie ein Datenaufzeichnungssystem eingesetzt.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Anstiegs- und Abfallzeit wurden durch dreifachen Wechsel von Null- und Referenzgas bestimmt. Die Messdaten wurden mittels Datenaufzeichnungssystem erfasst und auf die 90 %-Zeit hin untersucht.

6.4 Auswertung

Die Anstiegs- und Abfallzeiten sind der Tabelle 15 zu entnehmen:

Tabelle 15: Einstellzeiten der beiden Messeinrichtungen

Start Wert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ziel Wert 90% [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Zeit Gerät 1 [s]	Zeit Gerät 2 [s]	Anforderung nach VDI 4202 und DIN EN 14625 [s]	Anforderung erfüllt ?
0	324	58	56	180	ja
360	36	62	63	180	ja
Differenz		4	7		
0	324	59	57	180	ja
360	36	63	65	180	ja
Differenz		4	8		
0	324	59	57	180	ja
360	36	66	63	180	ja
Differenz		7	6		
0	324	55	54	180	ja
360	36	64	62	180	ja
Differenz		9	8		

Nach EN 14625 darf die Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit maximal 10 % relative Differenz oder 10 s betragen. Je nachdem welcher Wert größer ist. Die relative Differenz der Einstellzeit wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$t_d = \left| \frac{t_r - t_f}{t_r} \right| \times 100\%$$

Mit t_d die relative Differenz zwischen Anstiegszeit und Abfallzeit
 t_r die Einstellzeit (Anstieg) (Mittelwert von 4 Messungen) (s)
 t_f die Einstellzeit (Abfall) (Mittelwert von 4 Messungen) (s)

Für Gerät 1 ergibt sich ein maximales t_r von 59 s, ein maximales t_f von 66 s und ein t_d von 10,39 %.

Für Gerät 2 ergibt sich ein maximales t_r von 56 s, ein maximales t_f von 65 s und ein t_d von 12,95 %.

Es ergibt sich eine relative Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit von mehr als 10 %. Da die absolute Differenz aber < 10 s beträgt, ist dieser Prüfpunkt bestanden.

6.5 Bewertung

Die maximal zulässige Einstellzeit von 180 Sekunden wird deutlich unterschritten. Die Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit ist, wie in der EN 14625 gefordert, kleiner als 10 Sekunden.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

6.1 5.2.7 Abhängigkeit des Nullpunktes von der Umgebungstemperatur

Die Temperaturabhängigkeit des Nullpunkt-Messwertes darf bei einer Änderung der Umgebungstemperatur um 15 K im Bereich zwischen +5 °C und +20 °C bzw. 20 K im Bereich zwischen +20 °C und +40 °C den Bezugswert B_0 nicht überschreiten.

EN 14625: 8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur
 $\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$ (entspricht 1 ppb/K oder 2 ($\mu\text{g/m}^3$)/K)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Klimakammer, Null- und Prüfgas.

6.3 Durchführung der Prüfung

Nach VDI 4202 Blatt 1 ist die Temperaturabhängigkeit des Nullpunktes zwischen + 5°C und + 40°C zu prüfen. Dabei werden folgende Temperaturpunkte geprüft: 20°C → 5°C → 20°C → 40°C → 20°C. Die Prüfgasaufgabe erfolgt dabei dreimal pro Temperaturpunkt und das Temperaturprogramm wird dreimal durchfahren.

Abweichend davon fordert die DIN EN 14625 eine Prüfung im Bereich von 0°C bis + 30°C. Dabei werden folgende Temperaturpunkte geprüft: 20°C → 0°C → 20°C → 30°C → 20°C.

6.4 Auswertung

An jedem Temperaturpunkt wurden die Abweichungen zum Ausgangspunkt bei 20°C bestimmt. Für jeden Temperaturschritt wurde der Mittelwert gebildet und mit den Mindestanforderungen verglichen. Dabei darf bei keinem Temperaturpunkt im Vergleich zum Ausgangspunkt die zulässige Abweichung von B_0 d.h. 4 $\mu\text{g/m}^3$ überschritten werden.

Tabelle 16: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach VDI 4202, Gerät 1

T °C	Mittelwert Gerät 1 $\mu\text{g/m}^3$	Abweichung vom Mittelwert $\mu\text{g/m}^3$	erlaubte Abweichung $\mu\text{g/m}^3$	Kriterium erfüllt ? VDI 4202
20	0,38	----	----	----
5	0,98	0,60	4	ja
20	0,33	----	----	----
40	0,36	0,03	4	ja
20	0,36	----	----	----

Tabelle 17: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach VDI 4202, Gerät 2

T °C	Mittelwert Gerät 2 µg/m ³	Abweichung vom Mittelwert µg/m ³	erlaubte Abweichung µg/m ³	Kriterium erfüllt ? VDI 4202
20	0,58	----	----	----
5	1,16	0,58	4	ja
20	0,09	----	----	----
40	0,04	-0,05	4	ja
20	0,80	----	----	----

Für die Berechnung der Gesamtunsicherheit nach VDI 4202 werden bei beiden Geräten die größten Abweichungen herangezogen. Dies sind für Gerät 1 = 0,60 µg/m³ und für Gerät 2 = 0,58 µg/m³.

Nach DIN EN 14625 darf der Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur 2 µg/m² pro K Temperaturänderung nicht überschreiten.

Der Empfindlichkeitskoeffizient ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$b_{st} = \left| \frac{x_T - \frac{x_1 + x_2}{2}}{T - T_1} \right|$$

Dabei ist:

- b_{st} die Abhängigkeit des Messwertes von der Umgebungstemperatur (µg/m³)
- x_T der Mittelwert der Messungen bei T_{\min} oder T_{\max} (µg/m³)
- x_1 der erste Mittelwert der Messungen bei T_1 (µg/m³)
- x_2 der zweite Mittelwert der Messungen bei T_1 (µg/m³)
- T_1 die Umgebungstemperatur im Labor (K)
- T die Umgebungstemperatur T_{\min} oder T_{\max} (K)

Tabelle 18: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach DIN EN 14625, Gerät 1

	T [°C]	Mittelwert Gerät 1 [µg/m³]	ermitteltes b _{st} [µg/m³]/K	erlaubtes b _{st} [µg/m³]/K	Kriterium erfüllt ? DIN EN 14625
T ₁	20	0,38	0,05	2	ja
T _{min}	0	1,31			
T ₁	20	0,36			
T ₁	20	0,36	0,00	2	ja
T _{max}	30	0,36			
T ₁	20	0,33			

Tabelle 19: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach DIN EN 14625, Gerät 2

	T [°C]	Mittelwert Gerät 2 [µg/m³]	ermitteltes b _{st} [µg/m³]/K	erlaubtes b _{st} [µg/m³]/K	Kriterium erfüllt ? DIN EN 14625
T ₁	20	0,58	0,00	2	ja
T _{min}	0	0,62			
T ₁	20	0,80			
T ₁	20	0,80	0,04	2	ja
T _{max}	30	0,04			
T ₁	20	0,09			

Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit nach EN 14625 wurde der jeweils größere Wert aus dieser bzw. der Untersuchung am Referenzpunkt verwendet.

6.5 Bewertung

Die Änderung des Nullpunktes liegt bei den betrachteten Umgebungstemperaturen im Rahmen der Mindestanforderung. Das Leistungskriterium nach EN 14625 wird ebenfalls erfüllt.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Siehe Tabelle 55 im Anhang.

6.1 5.2.8 Abhängigkeit des Messwertes von der Umgebungstemperatur

Die Temperaturabhängigkeit des Messwertes im Bereich des Bezugswertes B_1 darf nicht mehr als $\pm 5\%$ des Messwertes bei einer Änderung der Umgebungstemperatur um 15 K im Bereich zwischen $+5\text{ °C}$ und $+20\text{ °C}$ bzw. 20 K im Bereich zwischen $+20\text{ °C}$ und $+40\text{ °C}$ betragen.

EN 14625: 8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur $\leq 1,0$ nmol/mol/K (entspricht 1 ppb/K oder 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/K)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Klimakammer, Null- und Prüfgas.

6.3 Durchführung der Prüfung

Nach VDI 4202 Blatt 1 ist die Temperaturabhängigkeit des Referenzpunktes zwischen $+5\text{ °C}$ und $+40\text{ °C}$ zu prüfen. Dabei werden folgende Temperaturpunkte geprüft: $20\text{ °C} \rightarrow 5\text{ °C} \rightarrow 20\text{ °C} \rightarrow 40\text{ °C} \rightarrow 20\text{ °C}$. Die Prüfgasaufgabe erfolgt dabei dreimal pro Temperaturpunkt und das Temperaturprogramm wird dreimal durchfahren. Die Prüfgaskonzentration liegt dabei im Bereich von B_1 ($B_1 = 80\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Abweichend davon fordert die DIN EN 14625 eine Prüfung im Bereich von 0 °C bis $+30\text{ °C}$. Dabei werden folgende Temperaturpunkte geprüft: $20\text{ °C} \rightarrow 0\text{ °C} \rightarrow 20\text{ °C} \rightarrow 30\text{ °C} \rightarrow 20\text{ °C}$. Die Prüfgaskonzentration liegt dabei im Bereich von 70 – 80 % des Zertifizierungsbereiches (ca. $320\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$).

6.4 Auswertung

An jedem Temperaturpunkt wurden die Abweichungen zum Ausgangspunkt bei 20 °C bestimmt. Für jeden Temperaturschritt wurde der Mittelwert gebildet und mit den Mindestanforderungen verglichen. Dabei darf bei keinem Temperaturpunkt im Vergleich zum Ausgangspunkt die zulässige Abweichung von 5 % von B_1 d.h. $4\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ überschritten werden.

Tabelle 20: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit am Referenzpunkt nach VDI 4202, Gerät 1

T °C	Mittelwert Gerät 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abweichung vom Mittelwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$	erlaubte Abweichung $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Kriterium erfüllt ? VDI 4202
20	80,97	----	----	----
5	79,33	-1,64	4	ja
20	80,69	----	----	----
40	81,37	0,68	4	ja
20	80,97	----	----	----

Tabelle 21: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit am Referenzpunkt nach VDI 4202, Gerät 2

T °C	Mittelwert Gerät 2 µg/m³	Abweichung vom Mittelwert µg/m³	erlaubte Abweichung µg/m³	Kriterium erfüllt ? VDI 4202
20	80,82	----	----	----
5	79,12	-1,70	4	ja
20	80,59	----	----	----
40	81,43	0,84	4	ja
20	80,02	----	----	----

Für die Berechnung der Gesamtunsicherheit nach VDI 4202 werden bei beiden Geräten die größten Abweichungen herangezogen. Dies sind für Gerät 1 = -1,64 µg/m³ und für Gerät 2 = -1,70 µg/m³.

Nach DIN EN 14625 darf der Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur 2 µg/m² pro K Temperaturänderung nicht überschreiten.

Der Empfindlichkeitskoeffizient ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$b_{st} = \left| \frac{x_T - \frac{x_1 + x_2}{2}}{T - T_1} \right|$$

Dabei ist:

- b_{st} die Abhängigkeit des Messwertes von der Umgebungstemperatur (µg/m³)
- x_T der Mittelwert der Messungen bei T_{\min} oder T_{\max} (µg/m³)
- x_1 der erste Mittelwert der Messungen bei T_1 (µg/m³)
- x_2 der zweite Mittelwert der Messungen bei T_1 (µg/m³)
- T_1 die Umgebungstemperatur im Labor (K)
- T die Umgebungstemperatur T_{\min} oder T_{\max} (K)

Tabelle 22: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach DIN EN 14625, Gerät 1

	T [°C]	Mittelwert Gerät 1 [µg/m³]	ermitteltes b _{st} [µg/m³]/K	erlaubtes b _{st} [µg/m³]/K	Kriterium erfüllt ? DIN EN 14625
T ₁	20	323,89	0,30	2	ja
T _{min}	0	317,31			
T ₁	20	322,76			
T ₁	20	322,76	0,22	2	ja
T _{max}	30	325,47			
T ₁	20	323,87			

Tabelle 23: Mittelwerte und Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach DIN EN 14625, Gerät 2

	T [°C]	Mittelwert Gerät 2 [µg/m³]	ermitteltes b _{st} [µg/m³]/K	erlaubtes b _{st} [µg/m³]/K	Kriterium erfüllt ? DIN EN 14625
T ₁	20	323,27	0,32	2	ja
T _{min}	0	316,47			
T ₁	20	322,36			
T ₁	20	322,36	0,25	2	ja
T _{max}	30	325,71			
T ₁	20	324,07			

Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit nach EN 14625 wurde der jeweils größere Wert aus dieser bzw. der Untersuchung am Nullpunkt verwendet.

6.5 Bewertung

Die Änderung des Referenzpunktes liegt bei allen betrachteten Umgebungstemperaturen im Rahmen der Mindestanforderung. Das Leistungskriterium nach EN 14625 wird ebenfalls erfüllt.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Siehe Tabelle 56 und Tabelle 57 im Anhang.

6.1 5.2.9 Nullpunktsdrift

Die zeitliche Änderung des Nullpunkt-Messwertes darf in 24 h und im Wartungsintervall den Bezugswert B_0 nicht überschreiten.

EN 14625: 8.4.4 Kurzzeitdrift bei null $\leq 2,0 \text{ nmol/mol/12h}$ (entspricht 2 ppb/12h oder $4 \text{ } \mu\text{g/m}^3/12h$)

EN 14625: 8.5.4 Langzeitdrift bei null $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$ (entspricht $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zur Bestimmung der Nullpunktsdrift wurde neben den Messeinrichtungen zur Prüfgasaufgabe synthetische Luft verwendet.

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Aufgabe von Nullluft erfolgte alle 24 Stunden über einen Zeitraum von 15 Minuten täglich. Ausgewertet wurden jeweils die letzten 5 Minuten des Untersuchungszeitraums.

6.4 Auswertung

Die folgenden Grafiken zeigen für beide Analysatoren den Verlauf der Prüfgasaufgaben während drei Monaten Feldtestbetriebs.

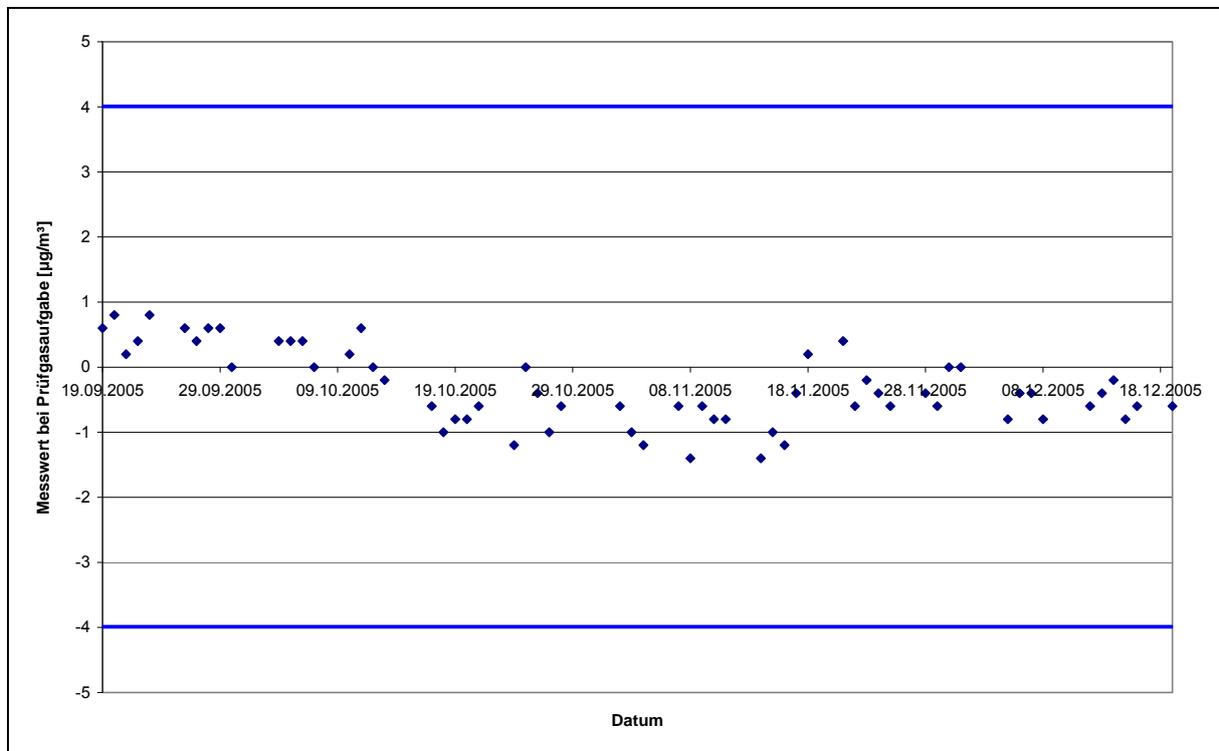


Abbildung 8: Zeitliche Änderung der Nullpunkte während des Feldversuchs, Gerät 1

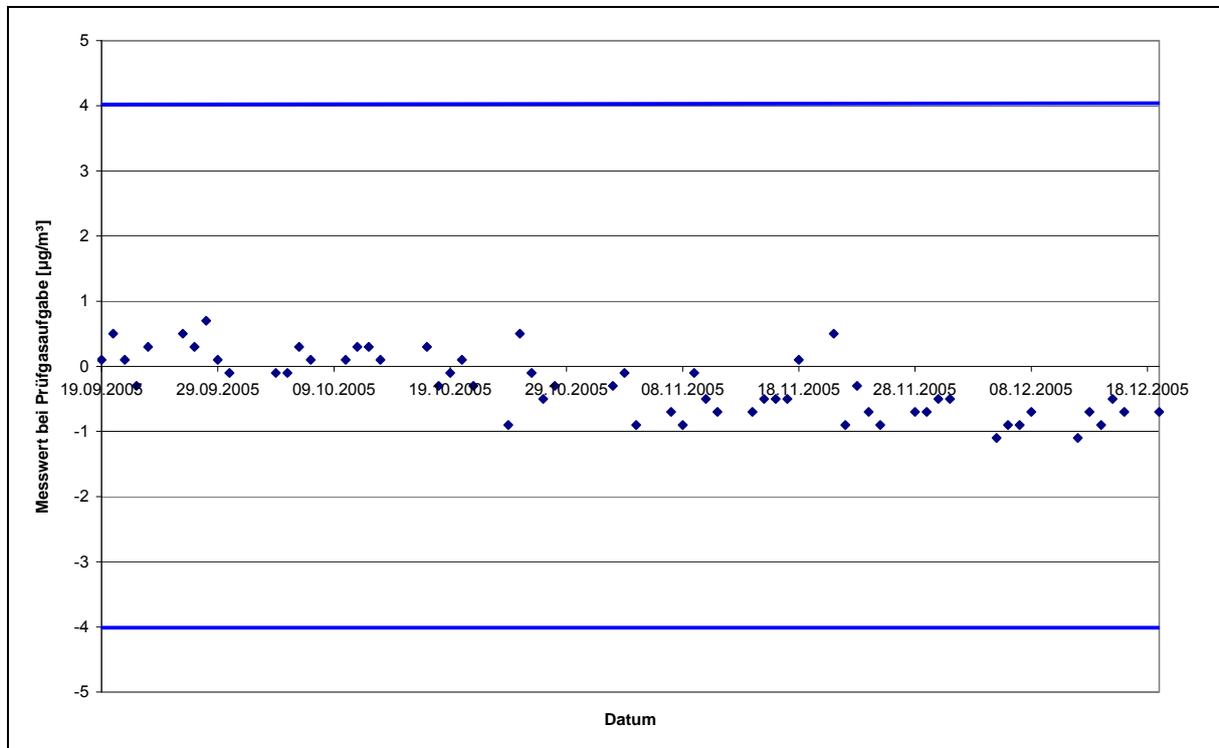


Abbildung 9: Zeitliche Änderung der Nullpunkte während des Feldversuchs, Gerät 2

Die Mindestanforderung fordert, dass die zeitliche Änderung des Nullpunkt-Messwertes in 24 h und im Wartungsintervall den Bezugswert B_0 (entspricht $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Ozon) nicht überschreiten darf.

Aus dem Datensatz ergibt sich keine Überschreitung der 24 Stunden Drift. Aus der Regressionsrechnung für die Nullpunktsdrift ergibt sich für Analysator 1 und 2 folgende Werte für die 24 Stunden Drift:

Die erlaubte Langzeitdrift bei Null nach EN 14625 beträgt $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und wird während der ganzen Feldtestdauer eingehalten.

Die Mittlere zeitliche Änderung in 24 h betrug während des Feldversuchs:

Gerät 1: $-0,0119 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

Gerät 2: $-0,0131 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

Im Wartungsintervall von einem Monat beträgt die mittlere zeitliche Änderung:

Gerät 1: $-0,357 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{Monat})$ entspricht $-0,179 \text{ ppb}/\text{Monat}$

Gerät 2: $-0,393 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{Monat})$ entspricht $-0,197 \text{ ppb}/\text{Monat}$

Nach der DIN EN 14625 muss die Kurzzeitdrift im Labor mit jeweils 20 Einzelmessungen vor und nach einer 12 h Zeitspanne ermittelt werden.

Die Kurzzeitdrift beim Nullniveau ist:

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

Dabei ist:

$D_{s,z}$ die 12-Stunden-Drift beim Nullniveau ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$C_{z,1}$ der Mittelwert der Nullgasmessung zu Beginn der Driftzeitspanne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$C_{z,2}$ der Mittelwert der Nullgasmessung am Ende der Driftzeitspanne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Es ergeben sich folgende Kurzzeitdriften am Nullpunkt

Gerät 1: 0,12 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/12 h entspricht 0,06 ppb/ 12 h

Gerät 2: -0,16 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/12 h entspricht -0,08 ppb/ 12 h

6.5 Bewertung

Wie in Abbildung 8 und Abbildung 9 zu sehen liegen alle Messwerte innerhalb der erlaubten Grenzen. Die Nullpunktsdrift erfüllt die Mindestanforderungen. Auch die Kurz- und die Langzeitdrift der DIN EN 14625 erfüllen das angegebene Leistungskriterium.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Die einzelnen Messwerte der täglichen Prüfgasaufgaben können Abbildung 8 und Abbildung 9 entnommen werden. Die Einzelwerte der Kurzzeitdrift nach DIN EN 14625 finden sich in Tabelle 58 und Tabelle 59 im Anhang.

6.1 5.2.10 Drift des Messwertes

Die zeitliche Änderung des Messwertes im Bereich des Bezugswertes B_1 darf in 24 Stunden und im Wartungsintervall $\pm 5\%$ von B_1 nicht überschreiten.

EN 14625: 8.4.4 Kurzzeitdrift beim Spanniveau $\leq 6,0$ nmol/mol/12h (entspricht 6 ppb/12h oder $12 \mu\text{g}/\text{m}^3/12\text{h}$)

EN 14625: 8.5.4 Langzeitdrift beim Spanniveau $\leq 5\%$ des Zertifizierungsbereiches (entspricht $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einem Messbereich von 0 bis $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Ozongenerator

6.3 Durchführung der Prüfung

Die Aufgabe von Referenzgas erfolgte alle 24 Stunden über einen Zeitraum von 15 Minuten täglich. Ausgewertet wurden jeweils die letzten 5 Minuten des Untersuchungszeitraums.

6.4 Auswertung

Die folgenden Grafiken zeigen für beide Analysatoren den Verlauf der Prüfgasaufgaben während drei Monaten Feldtestbetriebs.

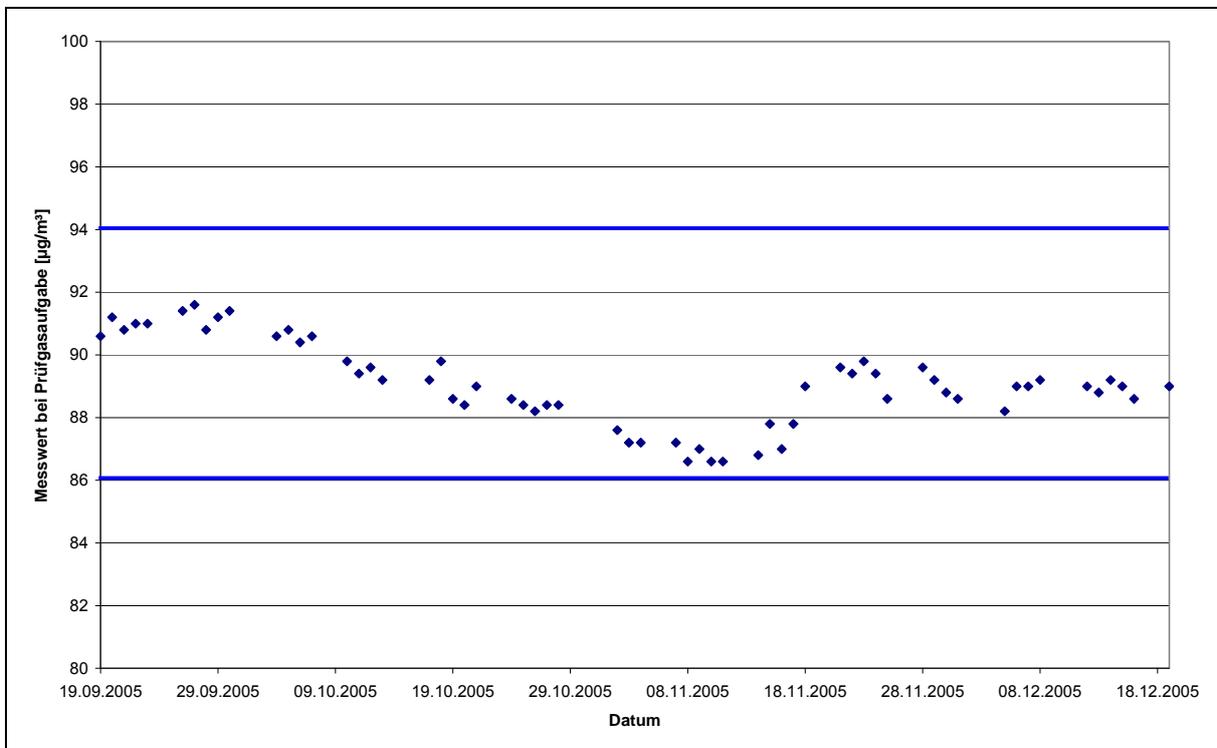


Abbildung 10: Zeitliche Änderung der Referenzpunkte während des Feldversuchs, Gerät 1

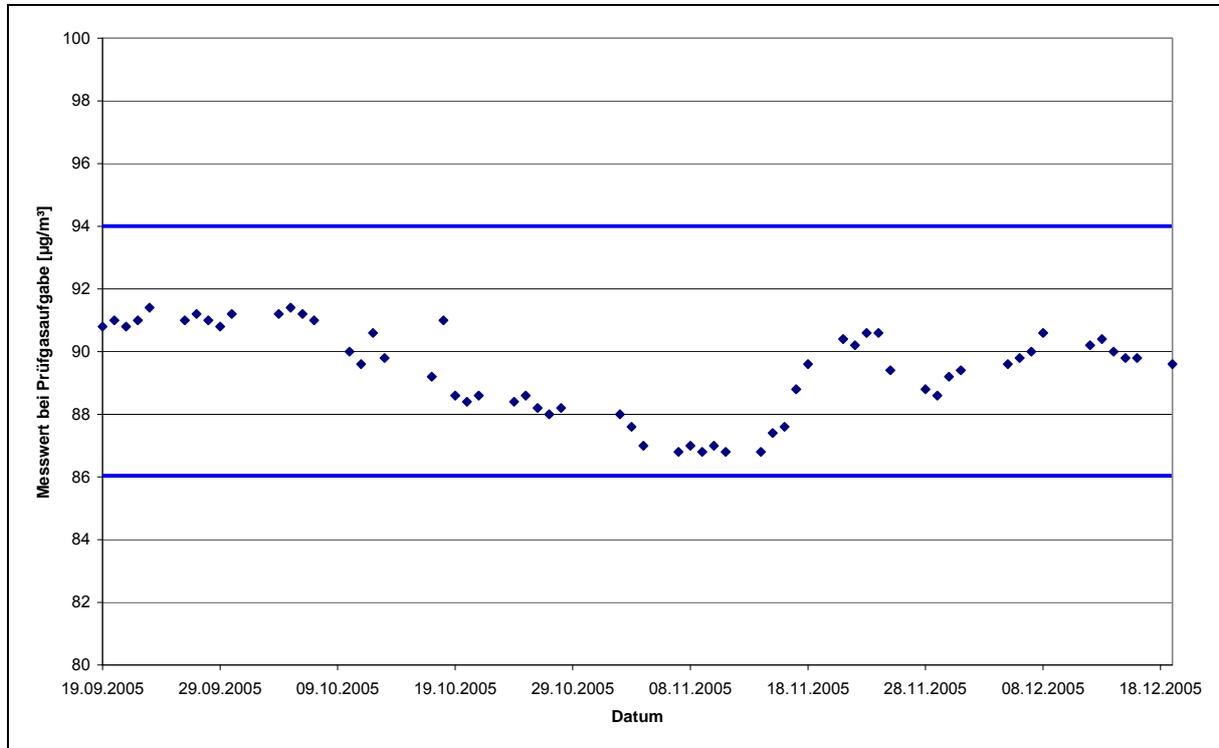


Abbildung 11: Zeitliche Änderung der Referenzpunkte während des Feldversuchs, Gerät 2

Die Mindestanforderung fordert, dass die zeitliche Änderung des Referenzpunkt-Messwertes in 24 h und im Wartungsintervall 5 % des Bezugswertes B_1 (entspricht $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Ozon) nicht überschreiten darf.

Aus dem Datensatz ergibt sich keine Überschreitung der 24 Stunden Drift. Aus der Regressionsrechnung für die Referenzpunktsdrift ergeben sich für Analysator 1 und 2 folgende Werte für die 24 Stunden Drift.

Die erlaubte Langzeitdrift bei Spanniveaunach EN 14625 beträgt $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und wird während der ganzen Feldtestdauer eingehalten.

Die mittlere zeitliche Änderung in 24 h betrug während des Feldversuchs:

Gerät 1: $-0,027 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

Gerät 2: $-0,019 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

Im Wartungsintervall von einem Monat beträgt die mittlere zeitliche Änderung:

Gerät 1: $-0,81 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{Monat})$ entspricht $-0,41 \text{ ppb}/\text{Monat}$
entspricht $-0,16 \%$ des Zertifizierungsbereiches

Gerät 2: $-0,57 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{Monat})$ entspricht $-0,29 \text{ ppb}/\text{Monat}$
entspricht $-0,12 \%$ des Zertifizierungsbereiches

Nach der DIN EN 14625 muss die Kurzzeitdrift im Labor mit jeweils 20 Einzelmessungen vor und nach einer 12 h Zeitspanne ermittelt werden.

Die Kurzzeitdrift beim Spannniveau wird ermittelt durch:

$$D_{S,S} = (C_{S,2} - C_{S,1}) - D_{S,Z}$$

Dabei ist:

$D_{S,S}$ die 12-Stunden-Drift beim Spannniveau ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$C_{S,1}$ der Mittelwert der Spangasmessung zu Beginn der Driftzeitspanne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$C_{S,2}$ der Mittelwert der Spangasmessung am Ende der Driftzeitspanne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Es ergeben sich folgende Kurzzeitdriften am Spannpunkt

Gerät 1: -2,67 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/12 h entspricht -1,34 ppb/12 h

Gerät 2: 0,57 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/12 h entspricht 0,29 ppb/12 h

6.5 Bewertung

Wie in Abbildung 10 und Abbildung 11 zu sehen ist, liegen alle Messwerte innerhalb der erlaubten Grenzen. Die Nullpunktsdrift erfüllt die Mindestanforderungen. Auch die Lang- und Kurzzeitdrift nach DIN EN 14625 erfüllen das angegebene Leistungskriterium.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Die einzelnen Messwerte der täglichen Prüfgasaufgaben können Abbildung 10 und Abbildung 11 entnommen werden. Die Einzelwerte der Kurzzeitdrift nach DIN EN 14625 finden sich in Tabelle 58 und Tabelle 59 im Anhang.

6.1 5.2.11 Querempfindlichkeit

Die Absolutwerte der Summen der positiven bzw. negativen Abweichungen aufgrund von Störeinflüssen durch die Querempfindlichkeit gegenüber im Messgut enthaltenen Begleitstoffen dürfen im Bereich des Nullpunktes nicht mehr als B_0 und im Bereich von B_2 nicht mehr als 3 % von B_2 betragen. Die Konzentration des Begleitstoffes wird im Bereich des jeweiligen B_2 -Wertes des Begleitstoffes eingesetzt. Sind keine entsprechenden Bezugswerte bekannt, so ist ein geeigneter Bezugswert durch das Prüfinstitut im Einvernehmen mit den anderen Prüfinstituten festzulegen und anzugeben.

EN 14625 8.4.11 Störkomponenten erlaubte Abweichungen bei $H_2O \leq 10 \text{ nmol/mol}$ (entspricht 10 ppb oder $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$); bei Toluol und Xylol jeweils $\leq 5 \text{ nmol/mol}$ (entspricht 5 ppb oder $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Ozongenerator, Prüfgase, Mischstation, Massenstromregler

6.3 Durchführung der Prüfung

Bei der Untersuchung der Querempfindlichkeit sind die in Tabelle 24 aufgeführten Stoffe besonders zu berücksichtigen.

Tabelle 24: Störkomponenten und Wert

Störkomponente	Wert
CO ₂	700 mg/m ³
CO	60 mg/m ³
H ₂ O	30 % bis 90 % relative Feuchte
SO ₂	700 µg/m ³
NO	100 µg/m ³ bis 1000 µg/m ³
NO ₂	400 µg/m ³
N ₂ O	500 µg/m ³
H ₂ S	30 µg/m ³
NH ₃	30 µg/m ³
Benzol	1 mg/m ³
Toluol	1,9 mg/m ³
Xylol	2,4 mg/m ³

6.4 Auswertung

In der folgenden tabellarischen Übersicht sind die aufgefundenen Differenzen mit und ohne Störkomponente für den Null- und Referenzpunkt der beiden Analysatoren aufgetragen. Unten in der Tabelle sind die Summen der positiven und der negativen Abweichungen zusammengefasst. Die Werte sind mit der Mindestanforderung zu vergleichen, welche am Nullpunkt eine Abweichung der positiven und negativen Summen von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (B_0) und am Referenzpunkt eine Abweichung von $10,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3 % von B_2) zulässt.

Tabelle 25: Querempfindlichkeiten Thermo 48i nach VDI 4202 Blatt 1

Querempfindlichkeitsgase			Gerät 1		Gerät 2	
			Abweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Abweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
			NP	RP	NP	RP
CO ₂	700	mg/m ³	0,03	1,33	0,07	1,53
CO	60	mg/m ³	0,27	-0,47	0,30	-0,20
H ₂ O	80	rel.-%	-1,97	-3,27	-1,60	-3,13
SO ₂	700	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,63	2,87	2,50	3,47
NO	1000	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0,20	0,73	-0,20	0,60
NO ₂	400	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,03	-3,33	0,20	-3,20
N ₂ O	500	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,03	-0,20	0,07	0,07
H ₂ S	30	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,13	0,40	0,10	0,47
NH ₃	30	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,10	-1,07	0,17	-1,07
Benzol	1	mg/m ³	-0,13	0,80	0,20	1,67
Toluol	1,9	mg/m ³	0,20	1,93	0,13	1,07
Xylol	2,4	mg/m ³	0,20	1,87	0,07	1,00
Summe der negativen Abweichungen			-2,30	-8,34	-1,80	-7,60
Summe der positiven Abweichungen			3,62	9,93	3,81	9,88
Maximal erlaubte Abweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			4	10,8	4	10,8
Anforderung bestanden?			ja	ja	ja	ja

Die Querempfindlichkeiten der Messeinrichtung erfüllen die Mindestanforderungen. Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit nach VDI 4202 wird der größte Gesamtwert pro Gerät herangezogen. Dies sind 9,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Gerät 1 und 9,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Gerät 2.

Tabelle 26: Querempfindlichkeitsgase nach DIN EN 14625

Querempfindlichkeitsgase nach DIN EN 14625			Gerät 1		Gerät 2	
			Abweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Abweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
			NP	RP	NP	RP
H ₂ O	80	rel.-%	-1,97	-3,27	-1,60	-3,13
Maximal erlaubte Abweichung			20	20	20	20
Bestanden ?			ja	ja	ja	ja
Toluol	1,9	mg/m ³	0,20	1,93	0,13	1,07
Maximal erlaubte Abweichung			10	10	10	10
Bestanden ?			ja	ja	ja	ja
Xylol	2,4	mg/m ³	0,20	1,87	0,07	1,00
Maximal erlaubte Abweichung			10	10	10	10
Bestanden ?			ja	ja	ja	ja

Nach EN 14625 ergeben sich folgende Abweichungen in ppb:

Querempfindlichkeitsgase nach DIN EN 14625			Gerät 1		Gerät 2	
			Abweichung [ppb]		Abweichung [ppb]	
			NP	RP	NP	RP
H₂O	80	rel-%	-0,98	-1,64	-0,80	-1,57
Maximal erlaubte Abweichung			10	10	10	10
Bestanden ?			ja	ja	ja	ja
Toluol	1,9	mg/m ³	0,10	0,97	0,07	0,54
Maximal erlaubte Abweichung			5	5	5	5
Bestanden ?			ja	ja	ja	ja
Xylol	2,4	mg/m ³	0,10	0,94	0,04	0,50
Maximal erlaubte Abweichung			5	5	5	5
Bestanden ?			ja	ja	ja	ja

Für die Berechnung der Unsicherheit nach EN 14625 wurden die Abweichungen in ppb verwendet.

6.5 Bewertung

Die Querempfindlichkeit der Messeinrichtung erfüllt die Mindestanforderungen. Wie in Tabelle 26 zu sehen ist, werden auch die Anforderungen der EN 14625 für H₂O, Toluol und Xylol sicher eingehalten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Die Einzelwerte sind im Anhang in Tabelle 60 bis Tabelle 63 zu entnehmen.

6.1 5.2.12 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit R_D der Messeinrichtung ist aus Doppelbestimmungen mit zwei baugleichen Messeinrichtungen zu ermitteln und darf den Wert 10 nicht unterschreiten. Als Bezugswert ist B_1 zu verwenden.

EN 14625 8.5.5 Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen $\leq 5 \%$ des Mittels über eine Zeitspanne von 3 Monaten.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Neben den beiden Messeinrichtungen wurden Null- und Prüfgase in geeigneter Konzentration sowie ein Datenaufzeichnungssystem verwendet.

6.3 Durchführung der Prüfung

Im Labortest wurde dem Gerät abwechselnd Null- und Prüfgas in 10facher Wiederholung angeboten. Die Konzentrationsniveaus standen jeweils 15 Minuten an. Die letzten 5 Minuten wurden als Mittelwert ausgewertet und für die weiteren Berechnungen verwandt. Die anderen Reproduzierbarkeiten sind aus Messwerten des Feldtests ermittelt worden.

6.4 Auswertung

Die Tabelle 30 zeigt die Einzelwerte der im Labortest erzielten Ergebnisse. In Tabelle 27 finden sich die statistischen Daten der Auswertung.

Tabelle 27: Auswertung der Reproduzierbarkeit im Labortest

Reproduzierbarkeit im Labor			
Stichprobenumfang	n	=	10
Bezugswert		=	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
t-Wert für die gewählte Sicherheit	t95	=	2,229
Standardabweichung aus Doppelbestimmungen	sd	=	0,699
Reproduzierbarkeit	R(d)	=	51
Mittelwert	Gerät 1	=	81,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mittelwert	Gerät 2	=	82,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Die Auswertung der Reproduzierbarkeit im Feld für Wertepaare im Bereich von $B_1 \pm 20 \%$ ($64 - 96 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ergibt folgendes Bild:

Tabelle 28: Auswertung der Reproduzierbarkeit um B1 im Feldtest

Reproduzierbarkeit im Feldtest			
Stichprobenumfang	n	=	29
Bezugswert		=	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
t-Wert für die gewählte Sicherheit	t95	=	2,045
Standardabweichung aus Doppelbestimmungen	sd	=	0,647
Reproduzierbarkeit	R(d)	=	60
Standardabweichung	s	=	0,393
Korrelationskoeffizient	r	=	0,9989
Y = b* x + c Steigung	b	=	1,004
Ordinatenabstand	c	=	0,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mittelwert	Gerät 1	=	78,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mittelwert	Gerät 2	=	79,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

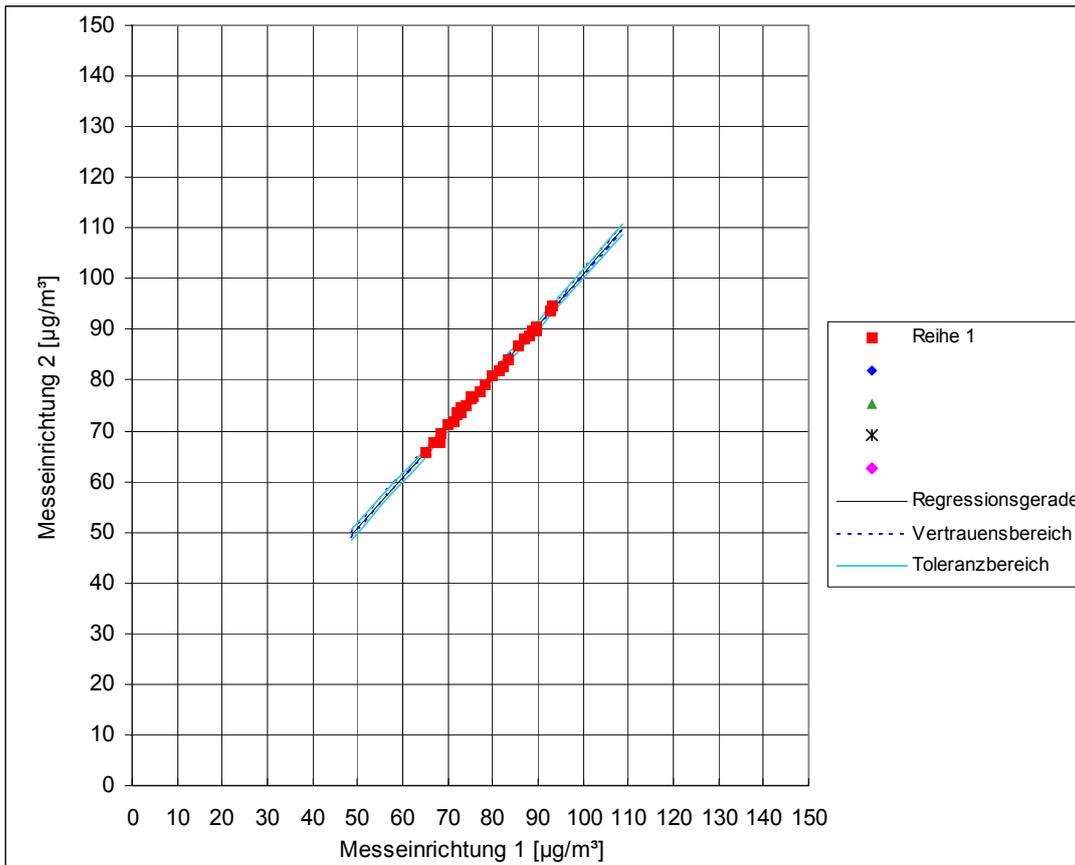


Abbildung 12: Graphische Darstellung der Reproduzierbarkeitsdaten aus dem Feldtest um B1

Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit über alle Messwerte im Feldtest berechnet.

Tabelle 29: Bestimmung der Reproduzierbarkeit auf Basis aller Daten aus dem Feldtest

Reproduzierbarkeit im Feldtest				
Stichprobenumfang	n	=	2193	
Bezugswert		=	80	µg/m³
t-Wert für die gewählte Sicherheit	t95	=	1,961	
Standardabweichung aus Doppelbestimmungen	sd	=	1,103	
Reproduzierbarkeit	R(d)	=	37	
Standardabweichung	s	=	0,632	
Korrelationskoeffizient	r	=	0,9998	
Y = b * x + c	Steigung	b	=	0,983
	Ordinatenabstand	c	=	1,57 µg/m³
Mittelwert	Gerät 1	=	14,3	µg/m³
Mittelwert	Gerät 2	=	15,6	µg/m³

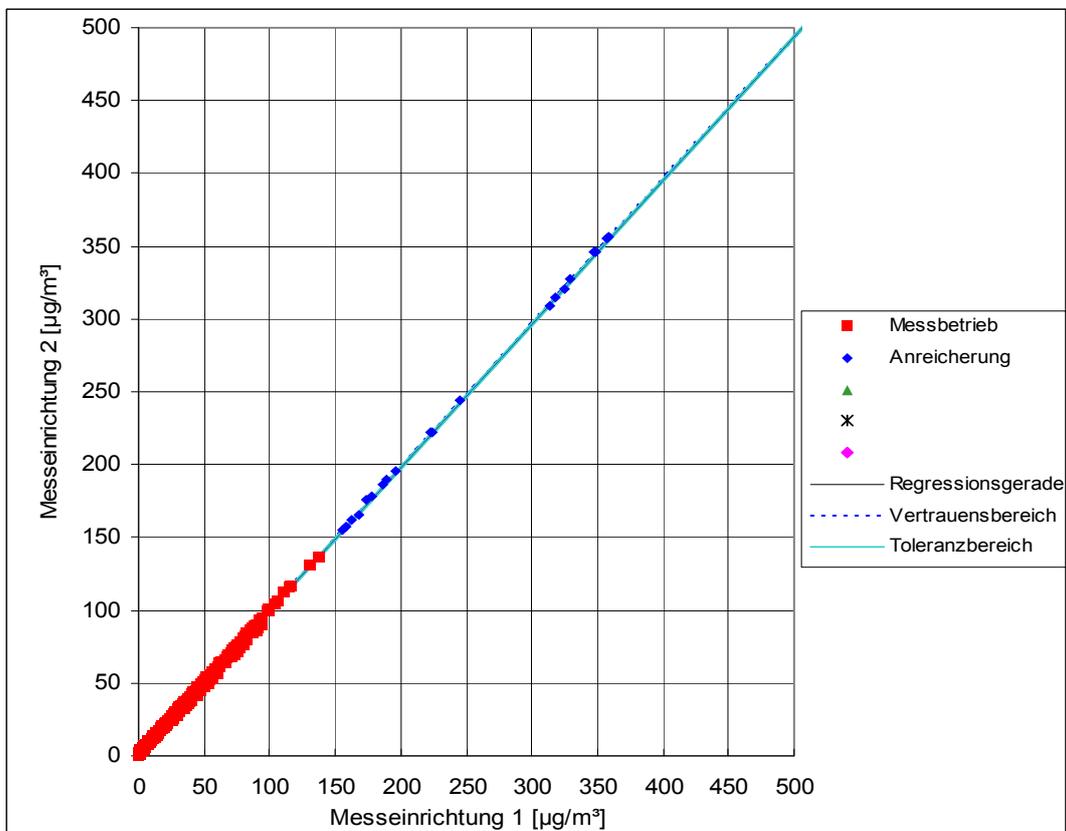


Abbildung 13: Graphische Darstellung der Reproduzierbarkeitsdaten aus dem Feldtest auf Basis aller Daten

Der in der VDI 4202 Blatt 1 geforderte Wert von 10 wird in beiden Fällen eingehalten. Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit nach VDI 4202 wurde die Reproduzierbarkeit um $B_1 = 60$ verwendet.

Die nach DIN EN 14625 geforderte Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen wird wie folgt berechnet:

$$s_{r,f} = \frac{\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{f,i}^2}{2n}} \right)}{av} \times 100$$

Dabei ist:

- $s_{r,f}$ die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen (%)
- n die Anzahl der Parallelmessungen
- av der Mittelwert in der Feldprüfung
- $d_{f,i}$ die i-te Differenz einer Parallelmessung

Auf Grund der sehr niedrigen O_3 -Gehalte in der Außenluft während der Feldprüfung, ist die Ermittlung der Vergleichsstandardabweichung nach DIN EN 14625 während des Feldtestes unter Bezug auf den Mittelwert der Feldprüfung nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wurde zur Ermittlung der Vergleichsstandardabweichung die gültige Informationsschwelle für O_3 von $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ herangezogen. Somit ergibt sich eine Vergleichsstandardabweichung von 0,6 %. Dazu wurden die Feldtestdaten um die erlaubte Drift korrigiert. Dieser Wert muss kleiner sein als das geforderte Leistungskriterium von 5 % der in diesem Fall gültigen Informationsschwelle für O_3 von $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Somit ist die Vergleichsstandardabweichung unter Feldbedingungen eingehalten.

6.5 Bewertung

Die Reproduzierbarkeit ist sowohl im Labor- als auch im Feldtest deutlich größer als 10. Auch die in der DIN EN 14625 geforderte Vergleichsstandardabweichung hält das geforderte Leistungskriterium ein.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Tabelle 30: Einzelwerte der Laboruntersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Nummer	Gerät 1	Gerät 2
1	81,1	81,95
2	81,15	81,75
3	81,2	82,05
4	81,2	81,15
5	81,25	82,15
6	81,4	82,5
7	81,45	82,8
8	81,45	82,2
9	81,45	82,95
10	81,5	82,65

6.1 5.2.13 Stundenwerte

Das Messverfahren muss die Bildung von Stundenmittelwerten ermöglichen.

EN 14625: 8.4.12 Mittelungseinfluss muss bei $\leq 7\%$ des Messwertes liegen.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Ein Datenerfassungssystem der Marke Yokogawa mit Integratorfunktion, welche auf eine Integrationszeit von einer Stunde ermöglicht.

6.3 Durchführung der Prüfung

Im Labor wurde die Bildung von Stundenwerten durch Anschluss des Datenaufzeichnungssystems mit einer Integrationszeit von einer Stunde geprüft, als auch während des Feldtestes wurde aus den aufgezeichneten Minutenintegralen die Stundenmittelwertbildung geprüft.

Zusätzlich wurde eine Mittelungsprüfung nach EN 14625 durchgeführt.

6.4 Auswertung

Die Messeinrichtung liefert über einen analogen oder digitalen Ausgang kontinuierlich Messdaten. Es wurde geprüft, ob die Daten mit einem geeigneten Datenerfassungssystem aufgezeichnet und zu Stundenmittelwerten verdichtet werden können. Dies war problemlos möglich.

Der Mittelungseinfluss nach EN 14625 wurde wie folgt berechnet:

$$X_{av} = \frac{C_{const}^{av} - 2C_{var}^{av}}{C_{const}^{av}} * 100$$

Dabei ist:

X_{av} der Mittelungseinfluss (%)

C_{const}^{av} der Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne der konstanten Konzentration

C_{var}^{av} der Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne der variablen Konzentration

In der Prüfung wurden folgende Mittelwerte berechnet:

Konstanter Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Variabler Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
Gerät 1	429,9	Gerät 1	206,2
Gerät 2	433,5	Gerät 2	216,8

Der errechnete Mittlungseinfluss aufgrund der Werte in Tabelle 64 und Tabelle 65 ergibt für

Gerät 1: 4,07 % und für

Gerät 2: -0,02 %.

6.5 Bewertung

Die Messeinrichtung ermöglicht die Bildung von Stundenmittelwerten. Bei der Prüfung auf den Mittlungseinfluss nach EN 14625 wurde kein Einfluss ≥ 7 % festgestellt.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Siehe Tabelle 64 und Tabelle 65 im Anhang.

6.1 5.2.14 Netzspannung und Netzfrequenz

Die Änderung des Messwertes beim Bezugswert B_1 durch die im elektrischen Netz üblicherweise auftretende Änderung der Spannung im Intervall (230 +15/-20) V darf nicht mehr als B_0 betragen. Weiterhin darf im mobilen Einsatz die Änderung des Messwertes durch Änderung der Netzfrequenz im Intervall (50 ± 2) Hz nicht mehr als B_0 betragen.

*EN 14625: 8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der el. Spannung ≤ 0,30 nmol/mol/V
(entspricht 0,3 ppb/V oder 0,6 (µg/m³)/V)*

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Netzspannung: Transformator mit einem Regelbereich von 210 V bis 245 V

Netzfrequenz: Frequenzmodulator mit einem Regelbereich von 48 Hz bis 52 Hz.

6.3 Durchführung der Prüfung

Netzspannung:

Zur Prüfung des Einflusses durch Änderung der Netzspannung wurde ein Transformator in die Stromversorgung der Messeinrichtung geschaltet und am Null- und Referenzpunkt für die Spannungen 210 V und 245 V die Änderung des Messsignals in Bezug auf die übliche Netzspannung von 230 V verglichen.

Netzfrequenz:

Durch Zwischenschaltung eines Frequenzmodulators wurden die Messwerte bei der Netzfrequenz 50 Hz mit den Extrempunkten der geforderten Frequenzvariation (48 Hz und 52 Hz) verglichen.

6.4 Auswertung

Bei der Variation der Netzspannung ergab sich für den Analysator 1 folgendes Ergebnis:

Tabelle 31: Variation der Netzspannung Gerät 1

Gerät Nr. 1 NP					
Messung	230 V	210 V	Abweichung		Abweichung
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	210 V zu 230 V	245 V	245 V zu 230 V
	[µg/m ³]				
1	-4,0	-4,2	-0,2	-4,4	-0,4
2	-3,8	-4,0	-0,2	-4,0	-0,2
3	-4,2	-3,8	0,4	-4,0	0,2
Mittelwert	-4,0	-4,0	0,0	-4,1	-0,1

Gerät Nr. 1 RP					
Messung	230 V	210 V	Abweichung		Abweichung
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	210 V zu 230 V	245 V	245 V zu 230 V
	[µg/m ³]				
1	323,6	325,0	1,4	324,8	1,2
2	325,2	324,8	-0,4	326,4	1,2
3	325,2	324,8	-0,4	326,4	1,2
Mittelwert	324,7	324,9	0,2	325,9	1,2

Bei der Variation der Netzspannung ergab sich für den Analysator 2 folgendes Ergebnis:

Tabelle 32: Variation der Netzspannung Gerät 2

Gerät Nr. 2 NP					
Messung	230 V	210 V	Abweichung		Abweichung
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	210 V zu 230 V	245 V	245 V zu 230 V
	[µg/m ³]				
1	-3,60	-4,20	-0,60	-3,60	0,00
2	-3,80	-3,60	0,20	-3,80	0,00
3	-4,20	-4,00	0,20	-4,20	0,00
Mittelwert	-3,87	-3,93	-0,06	-3,87	0,00

Gerät Nr. 2 RP					
Messung	230 V	210 V	Abweichung		Abweichung
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	210 V zu 230 V	245 V	245 V zu 230 V
	[µg/m ³]				
1	324,0	323,8	-0,2	325,6	1,6
2	324,6	324,6	0,0	326,0	1,4
3	324,4	324,2	-0,2	325,8	1,4
Mittelwert	324,3	324,2	-0,1	325,8	1,5

Im Vergleich zum B_0 Wert von Ozon, welcher $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt, liegen alle Abweichungen am Nullpunkt und Referenzpunkt bei Variation der Netzspannung in den geforderten Grenzen.

Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit nach VDI 4202 wurden bei beiden Geräten die jeweils höchsten Abweichungen verwendet. Dies sind $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Gerät 1 und $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Gerät 2.

Die Mittelwerte und die Abweichungen im Frequenzintervall von 48 Hz bis 52 Hz an Null- und Referenzpunkt sind Tabelle 33 und Tabelle 34 zu entnehmen.

Tabelle 33: Übersicht der Netzfrequenzuntersuchungen Gerät 1

Gerät Nr. 1 NP

Messung	50 Hz		48 Hz		Abweichung	
	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	48 Hz zu 50 Hz	52 Hz zu 50 Hz
1	-4,8	-4,6	-4,6	-4,6	0,2	0,2
2	-4,4	-4,2	-4,2	-4,0	0,2	0,4
3	-4,2	-4,2	-4,2	-4,0	0,0	0,2
Mittelwert	-4,5	-4,3	-4,3	-4,2	0,2	0,3

Gerät Nr. 1 RP

Messung	50 Hz		48 Hz		Abweichung	
	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	48 Hz zu 50 Hz	52 Hz zu 50 Hz
1	318,2	320,8	320,8	321,8	2,6	3,6
2	322,2	323,4	323,4	323,2	1,2	1,0
3	321,6	322,6	322,6	321,2	1,0	-0,4
Mittelwert	320,7	322,3	322,3	322,1	1,6	1,4

Tabelle 34: Übersicht der Netzfrequenzuntersuchungen Gerät 2

Gerät Nr. 2 NP

Messung	50 Hz		48 Hz		Abweichung	
	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	48 Hz zu 50 Hz	52 Hz zu 50 Hz
1	-4,40	-4,20	-4,20	-4,60	0,20	-0,20
2	-4,60	-4,40	-4,40	-4,40	0,20	0,20
3	-4,20	-4,80	-4,80	-4,80	-0,60	-0,60
Mittelwert	-4,40	-4,47	-4,47	-4,60	-0,07	-0,20

Gerät Nr. 2 RP

Messung	50 Hz		48 Hz		Abweichung	
	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	48 Hz zu 50 Hz	52 Hz zu 50 Hz
1	319,8	321,2	321,2	321,0	1,4	1,2
2	320,4	320,4	320,4	322,2	0,0	1,8
3	321,0	321,8	321,8	321,6	0,8	0,6
Mittelwert	320,4	321,1	321,1	321,6	0,7	1,2

Die maximal erlaubten Abweichungen von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ am Null- und Referenzpunkt werden nicht überschritten.

Der in der DIN EN Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung wird wie folgt berechnet:

$$b_v = \left(\frac{C_{v2} - C_{v1}}{V_2 - V_1} \right)$$

Dabei ist:

b_v der Einfluss der Spannung

C_{v1} der Mittelwert der Messungen bei der Spannung V_1

C_{v2} der Mittelwert der Messungen bei der Spannung V_2

V_1 die vom Hersteller abgegebene niedrigste Spannung V_{\min}

V_2 die vom Hersteller angegebene höchste Spannung V_{\max}

Es ergibt sich ein Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung von:

Gerät 1: 0,03 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/V entspricht 0,02 (nmol/nmol/V)

Gerät 2: 0,05 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/V entspricht 0,03 (nmol/nmol/V)

6.5 Bewertung

Die Messeinrichtung erfüllt die Mindestanforderung bei der Variation der Netzspannung und Netzfrequenz. Der Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung nach EN 14625 wird ebenfalls eingehalten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.15 Stromausfall

Bei Gerätestörungen und bei Stromausfall muss ein unkontrolliertes Ausströmen von Betriebs- und Kalibriergas 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.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Keine zusätzlichen Geräte.

6.3 Durchführung der Prüfung

Durch Trennung des Netzsteckers während des Messbetriebes wurde ein Stromausfall simuliert. Zusätzlich wurde bei mehreren Standortwechseln eine längere Unterbrechung der Spannungsversorgung vorgenommen (72 h) und anschließend die Messeinrichtung wieder in Betrieb genommen und ebenfalls auf den messbereiten Zustand geprüft.

6.4 Auswertung

Nach Spannungswiederkehr stellen sich nach Abwarten der Einlaufzeit wieder stabile Messwerte ein. Die eingestellten Geräteparameter, insbesondere die Kalibrierdaten bleiben nach einem Stromausfall erhalten, so dass die Messeinrichtung wieder funktionsbereit ist.

Bei Anschluss von Kalibriergasen konnte kein unkontrolliertes Ausströmen festgestellt werden. Ist das Gerät mit einer internen Nullluftaufbereitung und einem internen Ozongenerator zur Funktionskontrolle ausgerüstet, kann ebenfalls kein Ausströmen von Prüfgasen erfolgen, da das Nullluftsystem über eine eigene Pumpe verfügt, so dass ein Anschluss von unter Druck stehenden Gasen nicht notwendig ist.

6.5 Bewertung

Die Mindestanforderungen werden bei Stromausfällen bezüglich der Funktionsfähigkeit und dem unkontrollierten Ausströmen von Prüfgasen eingehalten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.16 Gerätefunktionen

Die wesentlichen Gerätefunktionen müssen durch telemetrisch übermittelbare Statussignale zu überwachen sein.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Neben den Messeinrichtungen wurde ein Rechner zur Ansteuerung der Messgeräte verwendet.

6.3 Durchführung der Prüfung

An den Messeinrichtungen wurde ein Datenerfassungssystem angeschlossen und über ein Netzwerk von einem externen Rechner angesteuert. Anschließend wurden die jeweiligen Betriebszustände (Betriebsbereitschaft, Wartung, Störung) an den Messeinrichtungen eingestellt und mittels Datenfernübertragung erfasst.

6.4 Auswertung

Das Modell 49i kann mit Hilfe eines Modems bzw. den vorhandenen Schnittstellen in ein Netzwerk integriert und betrieben werden.

Es ist sowohl eine RS 232/RS 485 Kommunikation als auch eine Ethernetkommunikation zwischen einem Rechner oder zwischen mehreren Analysatoren möglich.

Über die vorhandenen Schnittstellen können sowohl Statussignale über den Betriebszustand der Messeinrichtung als auch Messdaten telemetrisch übermittelt werden, wobei neben der analogen Kommunikation auch die oben aufgeführten digitalen Übertragungswege zur Verfügung stehen.

Bei der Prüfung wurden die Statussignale von dem nachgeschalteten Datenerfassungssystem richtig erkannt.

Zu weiteren Kommunikationsmöglichkeiten und technischen Details wird an dieser Stelle auf das Handbuch verwiesen.

6.5 Bewertung

Die wesentlichen Gerätefunktionen sind durch telemetrisch übermittelbare Statussignale problemlos kontrollier- und überwachbar.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.17 Umschaltung

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

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Neben den Messeinrichtungen wurde ein Rechner zur Ansteuerung der Messgeräte verwendet.

6.3 Durchführung der Prüfung

An den Messeinrichtungen wurde ein Datenerfassungssystem angeschlossen und über ein Netzwerk von einem externen Rechner angesteuert. Über den externen Rechner wurde eine Funktionskontrolle der Messeinrichtung durchgeführt. Anschließend wurde bei der Messeinrichtung über das Netzwerk eine Kalibrierung ausgelöst.

6.4 Auswertung

Die Umschaltung zwischen Mess- und Kalibrierbetrieb erfolgte automatisch sowohl bei der Ansteuerung von der Gerätefront als auch rechnergestützt. Neben den ausgegebenen Staussignalen ist der Betriebsmodus an der Geräteanzeige ersichtlich.

6.5 Bewertung

Die Umschaltung zwischen den Betriebsmodi ist manuell und telemetrisch möglich.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.18 Verfügbarkeit

Die Verfügbarkeit der Messeinrichtung muss mindestens 90 % betragen.

EN 14625: 8.5.7 Verfügbarkeit des Messgerätes > 90 %.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Zusätzliche Geräte werden nicht benötigt.

6.3 Durchführung der Prüfung

Durch Start- und Endzeit des Feldtests wurde die Gesamtlaufzeit der Messeinrichtungen be-
stimmt. Alle anderen Zeiten wurden der Dokumentation der Prüfung entnommen.

6.4 Auswertung

Die Prozentuale Verfügbarkeit berechnet sich nach folgender Gleichung:

Formel 1: Berechnung der Verfügbarkeit

$$V = \frac{t_E - (t_K + t_A + t_W)}{t_E} * 100\%$$

Dabei sind:

- t_E Einsatzzeit
- t_K Kalibrierzeit
- t_A Ausfallzeit
- t_W Wartungszeit
- V Verfügbarkeit

Die Zeiten zur Ermittlung der Verfügbarkeit sind für beide Messeinrichtungen der folgenden
Tabelle 35 zu entnehmen:

Tabelle 35: Verfügbarkeit der Messeinrichtung Thermo 49i

			Gerät 1	Gerät 2
Einsatzzeit	t _E	h	2193	2193
Kalibrierzeit	t _K	h	46	46
Ausfallzeit	t _A	h	0	0
Wartungszeit	t _W	h	2	2
Verfügbarkeit	V	%	98 %	98 %

Die Kalibrierzeiten ergeben sich aus den täglichen Prüfgasaufgaben zur Bestimmung des Driftverhaltens und des Wartungsintervalls. Es hat bei beiden Analysatoren während des ganzen Feldtestes keine geräteseitigen Ausfallzeiten gegeben. Die Wartungszeit resultiert aus den Zeiten, die zum Austausch der in der Probengasleitung befindlichen Teflonfilter benötigt wurden.

Nach DIN EN 14625 wird die Verfügbarkeit wie folgt berechnet:

$$A_a = \frac{t_u}{t_t} * 100$$

Dabei ist:

A_a die Verfügbarkeit des Messgerätes (%)

t_u die gesamte Zeitspanne mit validen Messwerten

t_t die gesamte Zeitspanne der Feldprüfung, abzüglich der Zeit für Kalibrierung und
Wartung

Mit den Werten aus Tabelle 35 ergibt sich ebenfalls eine Verfügbarkeit von 98 %.

6.5 Bewertung

Die Verfügbarkeit ist größer als 90 %, somit ist die Mindestanforderung erfüllt. Die Verfügbarkeit nach EN 14625 gilt mit 98 % ebenfalls als eingehalten.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.19 Konverterwirkungsgrad

Bei Messeinrichtungen mit einem Konverter muss dessen Wirkungsgrad mindestens 95 % betragen.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

entfällt

6.3 Durchführung der Prüfung

entfällt

6.4 Auswertung

entfällt

6.5 Bewertung

Nicht zutreffend.

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.20 Wartungsintervall

Das Wartungsintervall der Messeinrichtung ist zu ermitteln und anzugeben. Das Wartungsintervall sollte möglichst 28 Tage, muss jedoch mindestens 14 Tage betragen.

EN 14625: 8.5.6 Wartungsintervall mindestens 14 Tage

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Prüfstandards zur Bestimmung des Driftverhaltens.

6.3 Durchführung der Prüfung

Im Rahmen der Prüfung ist festzustellen, welche Wartungsarbeiten in welchen Zeitabständen für die einwandfreie Funktionsfähigkeit der Messeinrichtung erforderlich sind. Soweit gerätetechnisch keine aufwändigen Wartungsarbeiten in kürzeren Zeitabständen notwendig sind, ergibt sich das Wartungsintervall im Wesentlichen aus dem Driftverhalten der Messeinrichtung.

6.4 Auswertung

Aus der mittleren zeitlichen Änderung des Nullpunktes ergibt sich ein theoretisches Wartungsintervall für den Nullpunkt der beiden Messeinrichtungen.

Tabelle 36: Wartungsintervall am Nullpunkt aus Driftuntersuchungen

	Tägliche Drift [$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Wartung erforderlich nach [Tage], VDI 4202	Wartung erforderlich nach [Tage], DIN EN 14625
Gerät 1	-0,0119	336	840
Gerät 2	-0,0131	305	763

Für die Drift des Messwertes und damit verbundene Kalibrierarbeiten ergeben sich folgende zeitliche Intervalle. Die Zeiträume ergeben sich aus der Regression des Verlaufes der Referenzpunktdrift und lauten:

Tabelle 37: Wartungsintervall am Referenzpunkt aus Driftuntersuchungen

	Tägliche Drift [$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Wartung erforderlich nach [Tage], VDI 4202	Wartung erforderlich nach [Tage], DIN EN 14625
Gerät 1	-0,027	148	926
Gerät 2	-0,019	211	1316

Die Anzahl der Tage ergibt sich aus der zulässigen Drift im Wartungsintervall von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (VDI 4202) bzw. $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (DIN EN 14625, Nullpunkt) und $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (DIN EN 14625, Referenzpunkt), dividiert durch die aus der Regression ermittelte tägliche Drift.

Neben der Drift beeinflussen zusätzliche Wartungsarbeiten die Dauer des Wartungsintervalls, welche sich bei den Thermo 49i Geräten auf den Austausch der in der Zuleitung zum Probeneinlass befindlichen Teflonfilter am Analysatoreingang beschränken. Die Filter sind gut zugänglich und sind während der Feldtestdauer monatlich gewechselt worden.

Außer aus den Ergebnissen der Driftuntersuchungen hat die Messeinrichtung damit ein Wartungsintervall von mindestens 148 Tagen erreicht. Vorsorglich sollte der im Probeneingang befindliche Staubfilter alle 4 Wochen getauscht werden. Das notwendige Intervall ist letztendlich aber standortspezifisch zu ermitteln.

6.5 Bewertung

Nach den Anforderungen der VDI 4202 Blatt 1 kann der Messeinrichtung bei einem Feldprüfzeitraum von 3 Monaten bei den vorliegenden Ergebnissen das längstmögliche Wartungsintervall von 1 Monat zugesprochen werden. Auf Basis der Anforderungen der Richtlinie DIN EN 14625 beträgt das ermittelte Wartungsintervall 763 Tage.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.2.21 Gesamtunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit der Messeinrichtung ist zu ermitteln. Dieser ermittelte Wert darf die Vorgaben der EU-Tocherrichtlinien zur Luftqualität nicht überschreiten.

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

Keine zusätzlichen Geräte notwendig.

6.3 Durchführung der Prüfung

Berechnung der Gesamtunsicherheit aus den Daten der durchgeführten Messreihen.

6.4 Auswertung

Die Ermittlung der erweiterten Gesamtunsicherheit u_M der Messwerte der Messeinrichtung erfolgt nach Anhang C der VDI 4203 Blatt 1 aus den Unsicherheitsbeiträgen u_k der relevanten Verfahrenskenngrößen.

Tabelle 38: Erweiterte Unsicherheit der Einzelwerte, Gerät 1, Bezugswert $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Verfahrenskenngröße für Gerät 1	Anforderung	Ergebnis		Unsicherheit	Quadrat der
				u	Unsicherheit u^2
				$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
Reproduzierbarkeit	10	60		0.67	0.44
Linearität	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	1.42	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.82	0.67
Temperaturabhängigkeit am Nullpunkt	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.60	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.35	0.12
Temperaturabhängigkeit des Messwertes	5 % von B_1	-1.64	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.95	0.90
Drift am Nullpunkt	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.36	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.21	0.04
Drift des Messwertes	5 % von B_1	-0.81	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.47	0.22
Netzspannung	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	1.40	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.81	0.65
Querempfindlichkeiten	$10,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$	9.93	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.73	32.87
Unsicherheit des Prüfgases	$3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	3.60	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.60	12.96
				Σu^2	48.88
				$U(c) = 2u(c)$	13.98
				$U(c) / \text{Bezug}$	7.77

Tabelle 39: Erweiterte Unsicherheit der Einzelwerte, Gerät 2, Bezugswert $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Verfahrenskenngröße für Gerät 2	Anforderung	Ergebnis		Unsicherheit	Quadrat der
				u	Unsicherheit u^2
				$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
Reproduzierbarkeit	10	60		0.67	0.44
Linearität	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	1.18	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.68	0.46
Temperaturabhängigkeit am Nullpunkt	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.58	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.33	0.11
Temperaturabhängigkeit des Messwertes	5 % von B_1	-1.70	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.98	0.96
Drift am Nullpunkt	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.39	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.23	0.05
Drift des Messwertes	5 % von B_1	-0.57	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.33	0.11
Netzspannung	$4 \mu\text{g}/\text{m}^3$	1.60	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.92	0.85
Querempfindlichkeiten	$10,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$	9.88	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.70	32.54
Unsicherheit des Prüfgases	$3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	3.60	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.60	12.96
				Σu^2	48.50
				$U(c) = 2u(c)$	13.93
				$U(c) / \text{Bezug}$	7.74

Tabelle 40: *Erweiterte Unsicherheit der Mittelwerte, Gerät 1, Bezugswert 180 µg/m³*

Verfahrenskenngröße für Gerät 1	Unsicherheit (Einzelwert)	Zeitbasis	Anzahl nk	Quadrat der Unsicherheit (Mittelwert) (µg/m ³) ²
Reproduzierbarkeit	0.67	1 Stunde	7884	0.000
Linearität	0.82	1 Jahr	1	0.672
Temperaturabhängigkeit am Nullpunkt	0.35	1 Jahr	1	0.120
Temperaturabhängigkeit des Messwertes	-0.95	1 Jahr	1	0.897
Drift am Nullpunkt	-0.21	4 Wochen	12	0.004
Drift des Messwertes	-0.47	4 Wochen	12	0.018
Netzspannung	0.81	1 Jahr	1	0.653
Querempfindlichkeiten	5.73	3 Monate	4	8.217
Unsicherheit des Prüfgases	3.60	1 Jahr	1	12.960
$\Sigma u_m^2(c_k)$				23.541
$U(\bar{c}) = 2u(\bar{c})$				9.70
$\frac{U(\bar{c})}{\text{Bezug}}$				5.39

Tabelle 41: *Erweiterte Unsicherheit der Mittelwerte, Gerät 1, Bezugswert 180 µg/m³*

Verfahrenskenngröße für Gerät 2	Unsicherheit (Einzelwert)	Zeitbasis	Anzahl nk	Quadrat der Unsicherheit (Mittelwert) (µg/m ³) ²
Reproduzierbarkeit	0.67	1 Stunde	7884	0.000
Linearität	0.68	1 Jahr	1	0.464
Temperaturabhängigkeit am Nullpunkt	0.33	1 Jahr	1	0.112
Temperaturabhängigkeit des Messwertes	-0.98	1 Jahr	1	0.963
Drift am Nullpunkt	-0.23	4 Wochen	12	0.004
Drift des Messwertes	-0.33	4 Wochen	12	0.009
Netzspannung	0.92	1 Jahr	1	0.853
Querempfindlichkeiten	5.70	3 Monate	4	8.135
Unsicherheit des Prüfgases	3.60	1 Jahr	1	12.960
$\Sigma u_m^2(c_k)$				23.501
$U(\bar{c}) = 2u(\bar{c})$				9.70
$\frac{U(\bar{c})}{\text{Bezug}}$				5.39

Zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheiten wurden die Einzelergebnisse zu den jeweiligen Prüfpunkten zusammenfassend bewertet. Soweit aus den einzelnen Untersuchungen mehrere unabhängige Ergebnisse zur Verfügung standen, wurde der jeweils ungünstigste Wert eingesetzt.

Die Gesamtunsicherheiten ergeben sich zu 7,77 % bzw. 7,74 % für $U(c)$ und 5,39 % bzw. 5,39 % für $U(\bar{c})$.

6.5 Bewertung

Die Messeinrichtung unterschreitet die geforderte Gesamtunsicherheit von 15 % mit maximal 7,77 % deutlich.

Mindestanforderung erfüllt? ja

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

6.1 5.4 Anforderungen an Mehrkomponentenmesseinrichtungen

*Mehrkomponentenmesseinrichtungen müssen die Anforderungen für jede Einzelkomponente erfüllen, auch bei Simultanbetrieb aller Messkanäle.
Bei sequentielltem Betrieb muss die Bildung von Stundenmittelwerten gesichert sein.*

6.2 Gerätetechnische Ausstattung

entfällt

6.3 Durchführung der Prüfung

entfällt

6.4 Auswertung

entfällt

6.5 Bewertung

Bei der Messeinrichtung handelt es sich um eine Einkomponentenmesseinrichtung .

Mindestanforderung erfüllt? nicht zutreffend

6.6 Umfassende Darstellung des Prüfergebnisses

Hier nicht erforderlich.

7 Weitere Prüfkriterien nach EN 14625

7.1 8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks

Der Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdruckes muss $\leq 2,0$ nmol/mol/kPa (entspricht 2 ppb/kPa oder 4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/kPa) betragen.

7.2 Gerätetechnische Ausstattung

Nullgas, Ozongenerator, Mischstation und Druckmesseinrichtung

7.3 Durchführung der Prüfung

Die Messungen wurden bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereiches von O_3 bei absoluten Drücken von etwa $80 \text{ kPa} \pm 0,2 \text{ kPa}$ und etwa $110 \text{ kPa} \pm 2 \text{ kPa}$ durchgeführt. Bei jedem Druck sind nach einer Zeitspanne, die der unabhängigen Messung entspricht, drei Einzelmessungen durchzuführen. Die Mittelwerte dieser Messungen bei allen Drücken werden berechnet.

Zur Durchführung der Prüfung wurde zur Erzeugung des Überdruckes der Volumenstrom des Prüfgaserzeugungssystems höher gewählt als der von den Analysatoren angesaugte Volumenstrom. Der in der Zuleitung zu den Analysatoren befindliche Bypass wurde anschließend bis zum Erreichen des erforderlichen Überdruckes angedrosselt. Der Unterdruck wurde von der Analysatorenpumpe selbst erzeugt, indem der Bypass geschlossen wurde und zeitgleich die Prüfgasmenge reduziert wurde.

7.4 Auswertung

Der Empfindlichkeitskoeffizient des Probendruckes ergibt sich wie folgt:

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

Dabei ist:

b_{sp} der Einfluss des Probengasdruckes

C_{P1} der Mittelwert der Messung beim Probengasdruck P_1

C_{P2} der Mittelwert der Messung beim Probengasdruck P_2

P_1 der Probengasdruck P_1

P_2 der Probengasdruck P_2

Es ergibt sich ein Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdruckes von:

Gerät 1: 0,20 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/kPa entspricht 0,10 (nmol/mol/kPa)

Gerät 2: 0,17 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/kPa entspricht 0,09 (nmol/mol/kPa)

Da die berechneten Werte für beide Analysatoren kleiner als 2 ppb/kPa sind, werden die Leistungskriterien der DIN EN 14625 eingehalten.

7.5 Bewertung

Die Mindestanforderungen bezüglich des Probengasdruckes werden eingehalten.

Mindestanforderungen erfüllt? ja

7.6 Umfassende Darstellung

Tabelle 42: Untersuchungsergebnisse der Variation der Probengasdruckes für die Komponente Ozon

Gerät 1				
Probengasdruck	1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	Mittelwert
[kPa]	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
ca. 110,0	406	406	405	406
99,8	403	404	403	403
ca. 80,0	399	400	400	400
Differenz zw. 80,0 kPa und 110,0 kPa:				6

Gerät 2				
Probengasdruck	1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	Mittelwert
[kPa]	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
ca. 110,0	405	403	404	404
99,8	401	400	400	400
ca. 80,0	399	398	399	399
Differenz zw. 80,0 kPa und 110,0 kPa:				5

7.1 8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur

Der Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur muss $\leq 1,0$ nmol/mol/K (entspricht 1 ppb/K oder 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/K) betragen.

7.2 Gerätetechnische Ausstattung

Klimakammer, Null- und Referenzgas

7.3 Durchführung der Prüfung

Die Prüfung wurde parallel zu Prüfpunkt 8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur durchgeführt. Durch Wahl der Leitungslänge in der Klimakammer wurde sichergestellt, dass die Temperatur des Prüfgases bis zum Eintritt in den Analysator die geforderten Temperaturen zwischen 0°C und 30°C erreicht.

7.4 Auswertung

Der Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur ergibt sich wie folgt:

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

Dabei ist:

b_{gt} der Einfluss des Probengasdruckes

C_{T_1} der Mittelwert der Messung bei der Probengastemperatur T_1

C_{T_2} der Mittelwert der Messung bei der Probengastemperatur T_2

T_1 die Probengastemperatur T_1

T_2 die Probengastemperatur T_2

Es ergibt sich ein Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur am Referenzpunkt von:

Gerät 1: 0,27 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/K entspricht 0,14 (nmol/mol/K)

Gerät 2: 0,31 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/K entspricht 0,16 (nmol/mol/K)

Damit werden die Leistungskriterien der DIN EN 14625 von $b_{gt} \leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$ eingehalten.

7.5 Bewertung

Die Mindestanforderungen werden eingehalten.

Mindestanforderungen erfüllt? ja

7.6 Umfassende Darstellung

Siehe Tabelle der Klimakammerprüfung im Anhang.

7.1 Anhang G (normativ) Eignungsanerkennung nach DIN EN 14625

Die Eignungsanerkennung des Messgerätes besteht aus folgenden Schritten:

- 1) Der Wert jeder einzelnen, im Labor geprüften Leistungskenngröße muss das in Tabelle 1 angegebene Kriterium erfüllen (siehe 8.2 in DIN EN 14625).*
- 2) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der in der Laborprüfung ermittelten spezifischen Leistungskenngrößen berechnet wurde, erfüllt das in der Richtlinie 2002/3/EG angegebene Kriterium. Dieses Kriterium ist die maximal zulässige Unsicherheit von Einzelmessungen für kontinuierliche Messungen beim 1-Stunden-Mittelwert der Alarmschwelle. Die relevanten spezifischen Leistungskenngrößen und das Berechnungsverfahren sind im Anhang G der DIN EN 14625 angegeben.*
- 3) Der Wert jeder einzelnen, in der Feldprüfung geprüften Leistungskenngröße muss das in Tabelle 1 angegebene Kriterium erfüllen (siehe 8.2 in DIN EN 14625).*
- 4) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der in der Labor- und Feldprüfung ermittelten spezifischen Leistungskenngrößen berechnet wurde, erfüllt das in der Richtlinie 2002/3/EG angegebene Kriterium. Dieses Kriterium ist die maximal zulässige Unsicherheit von Einzelmessungen für kontinuierliche Messungen beim 1-Stunden-Mittelwert der Alarmschwelle. Die relevanten spezifischen Leistungskenngrößen und das Berechnungsverfahren sind im Anhang G der DIN EN 14625 angegeben.*

7.2 Gerätetechnische Ausstattung

Hier nicht nötig.

7.3 Durchführung der Prüfung

Am Ende der Prüfung wurden die nötigen Unsicherheiten mit den während der Prüfung erhaltenen Werten ausgerechnet.

7.4 Auswertung

- Zu 1) Der Wert jeder einzelnen, im Labor geprüften Leistungskenngrößen erfüllt das in Tabelle 1 der DIN EN 14625 angegebene Kriterium.
- Zu 2) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der in der Laborprüfung ermittelten spezifischen Leistungskenngrößen berechnet wurde, erfüllt das geforderte Kriterium.
- Zu 3) Der Wert jeder einzelnen, in der Feldprüfung geprüften Kenngröße erfüllt das in Tabelle 1 der DIN EN 14625 angegebene Kriterium.
- Zu 4) Die erweiterte Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der in der Labor- und Feldprüfung ermittelten spezifischen Leistungskenngrößen berechnet wurde, erfüllt das geforderte Kriterium.

7.5 Bewertung

Die Mindestanforderungen werden eingehalten.

Mindestanforderungen erfüllt? Ja

7.6 Umfassende Darstellung

Die Ergebnisse zu den Punkten 1 und 3 sind in

Tabelle 43 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zu Punkt 2 sind in Tabelle 44 und Tabelle 45 zu finden.

Die Ergebnisse zu Punkt 4 sind in Tabelle 46 und Tabelle 47 zu finden.

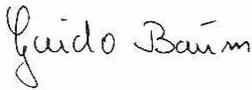
8 Empfehlungen zum Praxiseinsatz

8.1 Arbeiten im Wartungsintervall

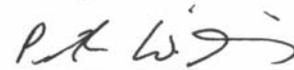
Neben den üblichen Kalibrierarbeiten ist es wichtig, öfters den Zustand der vor dem Proben-
einlass des Analysators befindlichen Teflonfilter zu überprüfen, die bei zu starker Belegung
zu einem Abfall des angesaugten Probenahmevolumens führen kann. Die Dauer des Wech-
selintervalls der Filter, die das Verschmutzen der Geräte durch die angesaugte Umgebungs-
luft verhindern sollen, richtet sich ganz nach der Staubbelastung am Aufstellungsort.

Im Übrigen sind die Anweisungen des Herstellers zu beachten.

Immissionsschutz/Luftreinhaltung



Dipl.-Ing. Guido Baum



Dr. Peter Wilbring

Köln, 05.01.2006
936/21203248/B1

9 Literaturverzeichnis

- VDI 4202 Blatt 1: Mindestanforderungen an automatische Immissionsmeseinrichtungen bei der Eignungsprüfung; Punktmessverfahren für gas- und partikelförmige Luftverunreinigungen, vom Juni 2002
- VDI 4203 Blatt 3: Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen; Prüfprozeduren für Messeinrichtungen zur punktförmigen Messung von - und partikelförmigen Immissionen, vom August 2004
- DIN EN 14625 Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie, Juli 2005
- DIN ISO 13964: Bestimmung von Ozon in der Außenluft – UV-photometrisches Verfahren, vom Dezember 1999
- VDI 2468 Blatt 1: Messen der Ozon- und Peroxid-Konzentration – Manuelles photometrisches Verfahren Kaliumjodid-Methode, vom Mai 1978
- Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität ABI. L 296, S. 55

10 Anlagen

Anhang 1: Anforderung nach EN 14625

Anhang 2: Mess- und Rechenwerte

Anhang 3: Handbuch

Anhang 1 : Anforderungen nach EN 14625

Tabelle 43: Leistungsanforderungen nach DIN EN 14625

Leistungskenngröße	Leistungskriterium	Prüfergebnis	ein- gehal- ten	Seite
8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei null	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$	Gerät 1: 0,09 nmol/mol Gerät 2: 0,10 nmol/mol	ja	40
8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration ct	$\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$	Gerät 1: 0,15 nmol/mol Gerät 2: 0,17 nmol/mol	ja	40
8.4.6 „lack of fit“ (Abweichung von der linearen Regression)	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei Konzentration größer als null ≤ 4 % des Messwertes Abweichung bei null $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$	Am Nullpunkt: Gerät 1: 0,30 nmol/mol Gerät 2: 0,01 nmol/mol Am Referenzpunkt: Gerät 1: 0,41 nmol/mol entspricht 1,64% vom Soll Gerät 2: 0,58 nmol/mol entspricht 1,16% vom Soll	ja	36
8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdruckes	$\leq 2,0 \text{ nmol/mol/kPa}$	Gerät 1: 0,10 nmol/mol/kPa Gerät 2: 0,09 nmol/mol/kPa	ja	82
8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengas-temperatur	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$	Gerät 1: 0,14 nmol/mol/K Gerät 2: 0,16 nmol/mol/K	ja	84
8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$	Am Nullpunkt: Gerät 1: 0,03 nmol/mol/K Gerät 2: 0,02 nmol/mol/K Am Referenzpunkt: Gerät 1: 0,15 nmol/mol/K Gerät 2: 0,16 nmol/mol/K	ja	44 47
8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/V}$	Gerät 1: 0,02 nmol/mol/V Gerät 2: 0,03 nmol/mol/V	ja	66
8.4.11 Störkomponenten bei null und der Konzentration ct	H ₂ O $\leq 10 \text{ nmol/mol}$ Toluol $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$ Xylol $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$	Gerät 1: H ₂ O -0,98 nmol/mol am Nullpunkt -1,64 nmol/mol am Spanpunkt Toluol 0,1 nmol/mol am Nullpunkt 0,97 nmol/mol am Spanpunkt Xylol	ja	56

		0,10 nmol/mol am Nullpunkt 0,94 nmol/mol am Spanpunkt Gerät 2: H ₂ O -0,80 nmol/mol am Nullpunkt -1,57 nmol/mol am Spanpunkt Toluol 0,07 nmol/mol am Nullpunkt 0,54 nmol/mol am Spanpunkt Xylol 0,04 nmol/mol am Nullpunkt 0,50 nmol/mol am Spanpunkt		
8.4.12 Mittelungseinfluss	≤ 7,0 % des Messwertes	Gerät 1: 4,07 % Gerät 2: -0,02 %	ja	64
8.4.3 Einstellzeit (Anstieg)	≤ 180 s	Gerät 1: 59s Gerät 2: 57s	ja	42
8.4.3 Einstellzeit (Abfall)	≤ 180 s	Gerät 1: 66s Gerät 2: 65s	ja	42
8.4.3 Differenz zwischen Anstiegs und Abfallzeit	≤ 10 % relative Differenz oder 10 s, je nachdem, welcher Wert größer ist	Gerät 1: 10,39 %, absolut 9s Gerät 2: 12,95 %, absolut 8s	ja	42
8.5.6 Kontrollintervall	3 Monate oder weniger, falls der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt, aber nicht weniger als 2 Wochen	3 Monate	ja	76
8.5.7 Verfügbarkeit des Messgerätes	> 90 %	98 %	ja	73
8.5.5 Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	≤ 5,0 % des Mittels über einen Zeitraum von drei Monaten	0,6 %	ja	59
8.5.4 Langzeitdrift bei null	≤ 5,0 nmol/mol	Gerät 1: -0,179 nmol/mol Gerät 2: -0,197 nmol/mol	ja	50
8.5.4 Langzeitdrift beim Spanniveau	≤ 5,0 % des Maximums des Zertifizierungsbereiches	Gerät 1: -0,41 nmol/mol = -0,16 % Gerät 2: -0,29 nmol/mol = -0,12 %	ja	53
8.4.4 Kurzzeitdrift bei null	≤ 2,0 nmol/mol über 12 h	Gerät 1: 0,06 nmol/mol Gerät 2: -0,08 nmol/mol	ja	50
8.4.4 Kurzzeitdrift beim Spanniveau	≤ 6,0 nmol/mol über 12 h	Gerät 1: -1,34 nmol/mol Gerät 2: 0,29 nmol/mol	ja	53

Tabelle 44: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Laborprüfung nach DIN EN 14625, Gerät 1

Messgerät: Thermo Model 49i		Seriennummer: Gerät 1				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	1,0 nmol/mol	0,090	$u_{r,z}$	0,01	0,0001
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	3,0 nmol/mol	0,150	$u_{r,lv}$	0,06	0,0035
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	4,0% des Messwertes	1,640	u_{lv}	1,14	1,2910
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	2,0 nmol/mol/kPa	0,100	u_{gp}	1,04	1,0800
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,140	u_{gt}	1,82	3,3075
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,150	u_{gt}	1,30	1,6875
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	0,30 nmol/mol/V	0,020	u_v	0,30	0,0919
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	10 nmol/mol	-1,598	u_{H_2O}	1,08	1,1632
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,680	$u_{int, pos}$ oder $u_{int, neg}$	0,77	0,5985
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,660			
9	Mittelungsfehler	7,0% des Messwertes	4,070	u_{av}	2,82	7,9512
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	1,0%	0,000	u_{disc}	0,00	0,0000
23	Unsicherheit Prüfgas	3,0%	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c	4,3144	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U_c	8,6289	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				$U_{c,rel}$	7,19	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				$U_{req,rel}$	15	%

Tabelle 45: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Laborprüfung nach DIN EN 14625, Gerät 2

Messgerät: Thermo Model 49i		Seriennummer: Gerät 2				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	1,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,01	0,0002
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	3,0 nmol/mol	0,170	$u_{r,lv}$	0,07	0,0044
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	4,0% des Messwertes	1,160	u_{lv}	0,80	0,6459
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	2,0 nmol/mol/kPa	0,090	u_{gp}	0,94	0,8748
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,160	u_{gt}	2,08	4,3200
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,160	u_{gt}	1,39	1,9200
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	0,30 nmol/mol/V	0,030	u_v	0,45	0,2067
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	10 nmol/mol	-1,478	u_{H_2O}	1,00	0,9950
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,383	$u_{int, pos}$ oder $u_{int, neg}$	0,42	0,1776
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,347			
9	Mittelungsfehler	7,0% des Messwertes	-0,020	u_{av}	-0,01	0,0002
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	1,0%	0,000	u_{disc}	0,00	0,0000
23	Unsicherheit Prüfgas	3,0%	2,000	0	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c	3,2534	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U_c	6,5069	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				$U_{c,rel}$	5,42	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				$U_{req,rel}$	15	%

Tabelle 46: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Labor- und Feldprüfungen nach DIN EN 14625, Gerät 1

Messgerät: Thermo Model 49i		Seriennummer: Gerät 1					
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol					
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit		Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	1,0 nmol/mol	0,090	$u_{r,z}$	0,01	0,0001	
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	3,0 nmol/mol	0,150	$u_{r,l,v}$	nicht berücksichtigt, da $u_{r,l,v} = 0,05 < u_{r,f}$	-	
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	4,0% des Messwertes	1,640	$u_{l,v}$	1,14	1,2910	
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	2,0 nmol/mol/kPa	0,100	u_{gp}	1,04	1,0800	
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,140	u_{gt}	1,82	3,3075	
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,150	u_{st}	1,30	1,6875	
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	0,30 nmol/mol/V	0,020	u_v	0,30	0,0919	
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	10 nmol/mol	-1,598	u_{H2O}	1,08	1,1632	
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,680	$u_{int, pos}$	0,77	0,5985	
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,660	oder $u_{int, neg}$			
9	Mittelungsfehler	7,0% des Messwertes	4,070	u_{av}	2,82	7,9512	
10	Vergleichspräzision unter Feldbedingungen	5,0% des Mittels über 3 Mon.	0,600	$u_{r,f}$	0,72	0,5184	
11	Langzeitdrift bei Null	5,0 nmol/mol	-0,179	$u_{d,l,z}$	-0,10	0,0107	
12	Langzeitdrift beim 1h-Grenzwert	5,0% des Max. des Zert.bereichs	-0,160	$u_{d,l,v}$	-0,11	0,0123	
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	1,0%	0,000	u_{Dsc}	0,00	0,0000	
23	Unsicherheit Prüfgas	3,0%	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400	
				Kombinierte Standardunsicherheit	u_c	4,3763	nmol/mol
				Erweiterte Unsicherheit	U_c	8,7527	nmol/mol
				Relative erweiterte Unsicherheit	$U_{c,rel}$	7,29	%
				Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit	$U_{req,rel}$	15	%

Tabelle 47: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Labor- und Feldprüfungen nach DIN EN 14625, Gerät 2

Messgerät: Thermo Model 49i		Seriennummer: Gerät 2					
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol					
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit		Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	1,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,01	0,0002	
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	3,0 nmol/mol	0,170	$u_{r,l,v}$	nicht berücksichtigt, da $u_{r,l,v} = 0,06 < u_{r,f}$	-	
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	4,0% des Messwertes	1,160	$u_{l,v}$	0,80	0,6459	
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	2,0 nmol/mol/kPa	0,090	u_{gp}	0,94	0,8748	
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,160	u_{gt}	2,08	4,3200	
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	1,0 nmol/mol/K	0,160	u_{st}	1,39	1,9200	
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	0,30 nmol/mol/V	0,030	u_v	0,45	0,2067	
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	10 nmol/mol	-1,478	u_{H2O}	1,00	0,9950	
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,383	$u_{int, pos}$	0,42	0,1776	
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	5,0 nmol/mol	0,347	oder $u_{int, neg}$			
9	Mittelungsfehler	7,0% des Messwertes	-0,020	u_{av}	-0,01	0,0002	
10	Vergleichspräzision unter Feldbedingungen	5,0% des Mittels über 3 Mon.	0,600	$u_{r,f}$	0,72	0,5184	
11	Langzeitdrift bei Null	5,0 nmol/mol	-0,197	$u_{d,l,z}$	-0,11	0,0129	
12	Langzeitdrift beim 1h-Grenzwert	5,0% des Max. des Zert.bereichs	-0,120	$u_{d,l,v}$	-0,08	0,0069	
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	1,0%	0,000	u_{Dsc}	0,00	0,0000	
23	Unsicherheit Prüfgas	3,0%	2,000	0	1,20	1,4400	
				Kombinierte Standardunsicherheit	u_c	3,3345	nmol/mol
				Erweiterte Unsicherheit	U_c	6,6689	nmol/mol
				Relative erweiterte Unsicherheit	$U_{c,rel}$	5,56	%
				Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit	$U_{req,rel}$	15	%

Anhang 2 : Mess- und Rechenwerte

Tabelle 48: Linearität Thermo 49i 1/5

Hersteller	Thermo	Nullgas	Synth Luft	Kalibr. Gas	Ozongenerator
Typ	Modell 49i	Hersteller	Praxair	Hersteller	MCZ
Messbereich	0 bis 500 µg/m³			Reihe	1 von 5
Komponente	O3				
Nr.	Datum	Wertepaare		Regression	
		Erwartungswert [µg/m ³]	Messwert [µg/m ³]		
Gerät 1		0	0,6		
		50	50,4		
		100	100,3		
		150	149,3		
		200	201,2		
		250	251,3		
		300	302,1		
		350	349,1		
		400	401,6	Steigung	1,0025
		450	451,9	Achsenabschnitt	0,19
	500	501,3	Korrelationskoeffizient	1	
Gerät 2		0	0,2		
		50	50,8		
		100	101		
		150	150,8		
		200	200,9		
		250	252,2		
		300	300,6		
		350	349,2		
		400	398,2	Steigung	0,9987
		450	450,7	Achsenabschnitt	0,86
	500	501,2	Korrelationskoeffizient	1	

Tabelle 49: Linearität Thermo 49i 2/5

Hersteller	Thermo	Nullgas	Synth. Luft	Kalibr. Gas	Ozongenerator
Typ	Modell 49i	Hersteller	Praxair	Hersteller	MCZ
Messbereich	0 bis 500 µg/m³			Reihe	2 von 5
Komponente	O3				
Nr.	Datum	Wertepaare		Regression	
		Erwartungswert	Messwert		
		[µg/m³]	[µg/m³]		
Gerät 1		0,0	0,7		
		50,0	51,1		
		100,0	99,4		
		150,0	149,3		
		200,0	201,5		
		250,0	251,2		
		300,0	298,8		
		350,0	350,9		
		400,0	400,5	Steigung	1,0001
		450,0	451,6	Achsenabschnitt	0,39
	500,0	499,7	Korrelationskoeffizient	1	
Gerät 2		0,0	0,1		
		50,0	50,4		
		100,0	101,8		
		150,0	149,5		
		200,0	201,4		
		250,0	251,4		
		300,0	301,2		
		350,0	350,8		
		400,0	399,2	Steigung	0,9987
		450,0	451,1	Achsenabschnitt	0,88
	500,0	499,2	Korrelationskoeffizient	1	

Tabelle 50: Linearität Thermo 49i 3/5

Hersteller	Thermo	Nullgas	Synth. Luft	Kalibr. Gas	Ozongenerator
Typ	Modell 49i	Hersteller	Praxair	Hersteller	MCZ
Messbereich	0 bis 500 µg/m³			Reihe	3 von 5
Komponente	O3				
Nr.	Datum	Wertepaare		Regression	
		Erwartungswert [µg/m³]	Messwert [µg/m³]		
Gerät 1		0,0	0,5		
		50,0	52,1		
		100,0	98,2		
		150,0	150,2		
		200,0	202,0		
		250,0	252,2		
		300,0	298,6		
		350,0	352,0		
		400,0	401,6	Steigung	1,0033
		450,0	452,1	Achsenabschnitt	0,22
	500,0	502,1	Korrelationskoeffizient	0,999	
Gerät 2		0,0	-0,3		
		50,0	49,5		
		100,0	102,2		
		150,0	150,6		
		200,0	199,4		
		250,0	252,2		
		300,0	300,7		
		350,0	352,3		
		400,0	398,2	Steigung	1,0014
		450,0	452	Achsenabschnitt	0,33
	500,0	500,7	Korrelationskoeffizient	0,999	

Tabelle 51: Linearität Thermo 49i 4/5

Hersteller	Thermo	Nullgas	Synth. Luft	Kalibr. Gas	Ozongenerator
Typ	Modell 49i	Hersteller	Praxair	Hersteller	MCZ
Messbereich	0 bis 500 µg/m³			Reihe	4 von 5
Komponente	O3				
Nr.	Datum	Wertepaare		Regression	
		Erwartungswert [µg/m³]	Messwert [µg/m³]		
Gerät 1		0,0	0,4		
		50,0	49,7		
		100,0	100,7		
		150,0	149,1		
		200,0	199,3		
		250,0	251,1		
		300,0	300,2		
		350,0	348,0		
		400,0	399,1	Steigung	1,008
		450,0	450,8	Achsenabschnitt	-0,196
	500,0	501,6	Korrelationskoeffizient	1	
Gerät 2		0,0	0,1		
		50,0	50,3		
		100,0	101,4		
		150,0	148,8		
		200,0	202		
		250,0	252,1		
		300,0	302,4		
		350,0	348,7		
		400,0	401	Steigung	1,002
		450,0	452,1	Achsenabschnitt	0,4
	500,0	501,1	Korrelationskoeffizient	0,999	

Tabelle 52: Linearität Thermo 49i 5/5

Hersteller	Thermo	Nullgas	Synth. Luft	Kalibr. Gas	Ozongenerator
Typ	Modell 49i	Hersteller	Praxair	Hersteller	MCZ
Messbereich	0 bis 500 µg/m³			Reihe	5 von 5
Komponente	O3				
Nr.	Datum	Wertepaare		Regression	
		Erwartungswert [µg/m³]	Messwert [µg/m³]		
Gerät 1		0,0	0,8		
		50,0	50,8		
		100,0	99,1		
		150,0	151,3		
		200,0	202,1		
		250,0	251,3		
		300,0	301,6		
		350,0	350,8		
		400,0	401,1	Steigung	1,0022
		450,0	452	Achsenabschnitt	0,56
	500,0	501,4	Korrelationskoeffizient	1	
Gerät 2		0,0	0		
		50,0	50,4		
		100,0	99,4		
		150,0	152,3		
		200,0	202,1		
		250,0	250,6		
		300,0	301		
		350,0	351,2		
		400,0	398	Steigung	1,0017
		450,0	451,9	Achsenabschnitt	0,4
	500,0	502,2	Korrelationskoeffizient	0,999	

Tabelle 53: Einzelwerte Nachweisgrenze im Labor

Messung Nr.	Gerät 1		Gerät 2	
	NP	RP	NP	RP
	[µg/m³]	[µg/m³]	[µg/m³]	[µg/m³]
1	2,4	1,5	79,5	78,5
2	2,1	1,4	79,6	78,6
3	1,9	1,2	79,8	78,4
4	2	1,1	79,6	78,7
5	2	1,4	79,3	78,8
6	1,9	1,1	79,7	78,3
7	1,9	1,1	79,2	78,1
8	1,9	1,2	79	77,8
9	1,8	1,2	79,6	78,5
10	2,1	1,4	78,8	77,9
11	1,7	0,9	79	77,9
12	2	1,1	78,9	77,8
13	1,9	1,2	79,5	78,4
14	1,6	0,7	79,6	78,5
15	1,8	1,1	79,2	78,2
16	1,9	1,1	79,2	78,4
17	1,8	1,1	79,7	78,6
18	1,9	1	79,7	79
19	1,7	0,9	79,5	78,6
20	1,8	1	79,4	78,4

Tabelle 54: Einzelwerte Nachweisgrenze im Feld

Messung Nr.	Gerät 1		Gerät 2	
	NP	RP	NP	RP
	[µg/m³]	[µg/m³]	[µg/m³]	[µg/m³]
1	-1,0	0,1	83,6	84,4
2	-1,8	-0,1	83,9	84,1
3	-1,6	0,2	84,0	84,3
4	-1,2	0,2	84,0	84,6
5	-1,3	-0,1	84,6	84,2
6	-1,6	0,0	83,6	84,4
7	-1,4	-0,2	84,6	84,9
8	-1,6	-0,2	84,2	84,6
9	-1,5	-0,3	83,8	84,2
10	-1,6	0,2	83,6	84,4
11	-1,4	-0,2	83,2	84,6
12	-1,4	-0,1	84,0	84,8
13	-1,7	-0,1	84,0	85,0
14	-1,5	-0,2	84,2	85,0
15	-1,6	-0,4	84,0	85,2
16	-1,4	-0,2	83,8	84,8
17	-1,2	-0,3	84,2	85,0
18	-1,5	0,0	84,0	84,8
19	-1,6	-0,2	83,6	84,8
20	-1,3	-0,4	84,0	84,6

Tabelle 55: Einzeldaten und Auswertung der Abhängigkeit des Nullpunktes von der Um-
gebungstemperatur

Temperatur [°C]	Gerät 1			Gerät 2		
	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3
20	-0,20	0,60	0,80	0,40	0,80	0,40
	0,20	0,20	0,80	0,20	0,80	0,60
	0,60	0,00	0,40	0,60	0,60	0,80
Mittelwert	0,20	0,27	0,67	0,40	0,73	0,60
5	1,20	1,20	1,00	1,20	1,40	0,80
	1,00	1,00	0,60	1,20	0,80	1,00
	1,20	0,80	0,80	1,40	1,40	1,20
Mittelwert	1,13	1,00	0,80	1,27	1,20	1,00
Abweichung zu 20°C	0,93	0,73	0,13	0,87	0,47	0,40
20	0,00	0,60	0,60	0,20	0,40	0,40
	0,40	0,20	0,40	-0,40	0,20	0,00
	0,20	0,00	0,60	0,40	-0,20	-0,20
Mittelwert	0,20	0,27	0,53	0,07	0,13	0,07
40	0,40	0,40	0,20	0,40	0,20	-0,40
	0,60	0,40	0,40	0,20	0,40	0,20
	0,40	0,00	0,40	-0,40	-0,20	0,00
Mittelwert	0,47	0,27	0,33	0,07	0,13	-0,07
Abweichung zu 20 °C	0,27	0,00	-0,20	0,00	0,00	-0,13
20	0,80	0,80	0,60	1,00	0,80	0,60
	0,40	0,40	0,20	0,80	0,60	0,60
	0,20	0,00	-0,20	0,80	1,20	0,80
Mittelwert	0,47	0,40	0,20	0,87	0,87	0,67
0	1,00	1,20	1,00	1,40	1,60	1,60
	1,40	1,60	1,40	1,00	1,40	1,60
	1,20	1,40	1,60	1,60	1,20	1,40
Mittelwert	1,20	1,40	1,33	1,33	1,40	1,53
Abweichung zu 20 °C	0,73	1,00	1,13	0,47	0,53	0,87

*Tabelle 56: Einzeldaten und Auswertung Abhängigkeit des Messwertes von der Umge-
bungstemperatur nach VDI 4202 Bl.1*

Temperatur [°C]	Gerät 1			Gerät 2		
	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3
20	81,10	81,20	81,20	80,90	81,10	81,20
	81,60	80,60	81,10	80,80	80,90	81,00
	81,60	81,80	80,50	81,10	80,50	80,70
Mittelwert	81,43	81,20	80,93	80,93	80,83	80,97
5	79,10	78,90	78,80	79,10	78,90	79,30
	79,60	78,70	79,30	78,90	79,20	78,90
	79,40	79,20	79,10	78,60	79,30	79,50
Mittelwert	79,37	78,93	79,07	78,87	79,13	79,23
Abweichung zu 20°C	-2,07	-2,27	-1,87	-2,07	-1,70	-1,73
20	80,80	81,00	80,80	81,10	80,70	81,10
	80,40	80,90	81,40	80,70	80,60	80,60
	80,60	80,60	80,10	80,90	81,00	80,70
Mittelwert	80,60	80,83	80,77	80,90	80,77	80,80
40	81,70	81,90	82,00	81,60	81,60	81,80
	81,50	81,40	81,80	81,80	81,90	81,50
	81,20	81,70	81,60	81,70	81,50	81,60
Mittelwert	81,47	81,67	81,80	81,70	81,67	81,63
Abweichung zu 20 °C	0,87	0,83	1,03	0,80	0,90	0,83
20	81,60	81,20	81,30	80,80	81,20	80,60
	81,50	80,70	81,30	81,00	80,60	81,20
	81,20	81,40	81,10	80,80	80,70	81,40
Mittelwert	81,43	81,10	81,23	80,87	80,83	81,07

Tabelle 57: Einzeldaten und Auswertung Abhängigkeit des Messwertes von der Umge-
bungstemperatur nach EN 14625

Temperatur [°C]	Gerät 1			Gerät 2		
	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3
20	323,40	323,80	324,60	323,00	323,20	324,00
	322,60	323,60	324,00	323,60	323,00	323,80
	323,80	323,00	326,20	322,80	322,40	323,60
Mittelwert	323,27	323,47	324,93	323,13	322,87	323,80
0	317,00	315,80	317,60	315,60	316,00	317,60
	318,00	316,40	317,80	314,80	316,80	318,00
	318,20	316,00	319,00	316,00	316,20	317,20
Mittelwert	317,73	316,07	318,13	315,47	316,33	317,60
Abweichung zu 20°C	-5,53	-7,40	-6,80	-7,67	-6,53	-6,20
20	321,20	323,00	322,00	321,20	322,80	321,80
	322,60	323,40	323,60	322,20	321,80	322,40
	323,00	322,80	323,20	322,80	323,00	323,20
Mittelwert	322,27	323,07	322,93	322,07	322,53	322,47
30	326,40	324,80	324,40	326,60	325,20	324,80
	325,80	326,00	324,80	326,20	326,20	326,00
	326,20	325,40	325,40	325,80	324,80	325,80
Mittelwert	326,13	325,40	324,87	326,20	325,40	325,53
Abweichung zu 20 °C	3,87	2,33	1,93	4,13	2,87	3,07
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	323,80	324,80	324,60	323,80	325,40	324,60
	322,80	323,80	324,20	324,00	323,40	323,80
	323,60	324,20	323,00	323,60	324,20	323,80
Mittelwert	323,40	324,27	323,93	323,80	324,33	324,07

Tabelle 58: Ermittlung der Kurzzeitdrift nach DIN EN 14625, Gerät 1

Anfangswerte			Werte nach 12 h	
NP [µg/m³]	RP [µg/m³]		NP [µg/m³]	RP [µg/m³]
0,4	365,0		0,8	362,2
0,8	370,5		1,0	368,5
0,2	368,1		0,8	365,3
-0,4	363,4		0,4	362,2
0,2	365,8		0,6	363,0
0,0	365,3		0,8	362,5
0,3	364,2		0,4	360,9
0,8	361,8		0,3	358,3
0,8	361,1		0,5	356,7
0,0	360,3		0,7	355,1
0,4	362,6		0,6	359,0
0,4	361,1		0,5	356,7
0,2	361,8		0,4	360,2
0,6	363,0		0,1	359,4
0,4	361,4		0,0	360,6
0,2	362,6		0,6	362,2
0,6	361,8		0,4	361,7
0,3	361,8		0,2	363,3
0,4	363,8		0,2	359,4
0,5	365,0		0,4	362,5
0,35	363,53		0,47	360,98

Tabelle 59: Ermittlung der Kurzzeitdrift nach DIN EN 14625, Gerät 2

Anfangswerte			Werte nach 12 h	
NP [µg/m³]	RP [µg/m³]		NP [µg/m³]	RP [µg/m³]
-0,4	364,5		-0,4	363,3
-0,2	363,7		-0,6	362,5
-0,4	363,7		-0,4	364,9
-0,4	367,6		-0,6	361,7
-0,4	365,2		-0,4	365,7
-0,4	364,5		-0,2	363,3
-0,3	365,2		-0,4	362,5
-0,4	364,5		-0,6	366,5
0,2	363,7		-0,6	366,5
0,2	362,9		-0,2	365,7
-0,2	363,7		-0,6	364,9
-0,4	363,7		-0,2	364,1
-0,3	364,9		-0,3	366,5
-0,4	365,2		-0,4	365,7
0,1	362,9		-0,2	364,5
-0,4	363,7		-0,4	364,1
-0,3	363,3		-0,3	364,5
-0,2	363,7		-0,3	364,9
0,0	364,1		-0,4	365,7
0,2	365,2		-0,2	366,5
-0,22	364,28		-0,38	364,69

Tabelle 60: Querempfindlichkeit am Nullpunkt Gerät 1

Querempfindlichkeitsgase		1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	Mittelwert	Abweichung
	mg/m ³	NP	NP	NP	NP	NP
CO ₂	SL	-1,8	-1,8	-1,8	-1,80	
	700	-1,7	-1,7	-1,9	-1,77	0,03
CO	SL	-1,6	-1,8	-1,4	-1,60	
	60	-1,5	-1,5	-1	-1,33	0,27
H ₂ O	SL	-1,5	-1,2	0,6	-0,70	
	ca. 80 % rel.	-4,5	-1,8	-1,7	-2,67	-1,97
SO ₂	SL	-0,4	-0,5	-0,7	-0,53	
	0,7	2,4	2,2	1,7	2,10	2,63
NO	SL	-1,9	-1,8	-1,7	-1,80	
	1	-1,9	-2,1	-2	-2,00	-0,20
NO ₂	SL	-1,9	-1,8	-1,8	-1,83	
	0,36	-1,6	-1,9	-1,9	-1,80	0,03
N ₂ O	SL	-2	-1,8	-1,9	-1,90	
	0,5	-1,9	-1,9	-1,8	-1,87	0,03
H ₂ S	SL	-1,7	-1,8	-1,7	-1,73	
	0,03	-1,8	-1,6	-1,4	-1,60	0,13
NH ₃	SL	-2,4	-1,9	-2	-2,10	
	0,03	-2,1	-2	-1,9	-2,00	0,10
Benzol	SL	-0,9	-0,7	-0,9	-0,83	
	1	-1,3	-0,5	-1,1	-0,97	-0,13
Toluol	SL	-1,5	-1	-1,1	-1,20	
	0,5	-1,2	-0,9	-0,9	-1,00	0,20
Xylol	SL	-1	-1,1	-1,2	-1,10	
	0,5	-0,8	-0,8	-1,1	-0,90	0,20
		Summe der negativen Abweichungen [µg/m ³]				-2,30
		Summe der positiven Abweichungen [µg/m ³]				3,63

Tabelle 61: Querempfindlichkeit am Nullpunkt Gerät 2

Querempfindlichkeitsgase		1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	Mittelwert	Abweichung
	mg/m ³	NP	NP	NP	NP	NP
CO2	SL	-1,1	-1,2	-1,2	-1,17	
	700	-1,2	-1,1	-1	-1,10	0,07
CO	SL	-0,6	-0,9	-0,8	-0,77	
	60	-0,5	-0,6	-0,3	-0,47	0,30
H2O	SL	-1,9	-1,3	-1,6	-1,60	
	ca. 80 % rel.	-4,7	-2,2	-2,7	-3,20	-1,60
SO2	SL	-1,3	-1	-1,1	-1,13	
	0,7	1,5	1,3	1,3	1,37	2,50
NO	SL	-0,9	-1,2	-0,9	-1,00	
	1	-1,1	-1,4	-1,1	-1,20	-0,20
NO2	SL	-1,2	-1,1	-1,1	-1,13	
	0,36	-0,7	-1,1	-1	-0,93	0,20
N2O	SL	-1,2	-1,2	-1,2	-1,20	
	0,5	-1	-1,1	-1,3	-1,13	0,07
H2S	SL	-0,9	-0,9	-0,8	-0,87	
	0,03	-1	-0,6	-0,7	-0,77	0,10
NH3	SL	-1,5	-1,2	-1,4	-1,37	
	0,03	-1,4	-1,1	-1,1	-1,20	0,17
Benzol	SL	-1,3	-1,4	-1,3	-1,33	
	1	-1,5	-0,8	-1,1	-1,13	0,20
Toluol		-1,3	-1,1	-1,2	-1,20	
	0,5	-1,1	-1	-1,1	-1,07	0,13
Xylol		-1,4	-1,2	-1,4	-1,33	
	0,5	-1,3	-1,2	-1,3	-1,27	0,07
		Summe der negativen Abweichungen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				-1,80
		Summe der positiven Abweichungen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				3,80

Tabelle 62: Querempfindlichkeit des Messwertes Gerät 1

Querempfindlichkeitsgase	mg/m ³	1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	Mittelwert	Abweichung
		RP	RP	RP	NP	NP
CO ₂	SL	358,4	359,4	359,0	358,9	
	700	360,0	360,6	360,2	360,3	1,3
CO	SL	357,4	360,0	361,2	359,5	
	60	358,4	359,2	359,6	359,1	-0,5
H ₂ O	SL	357,6	357,6	357,2	357,5	
	ca. 80 % rel.	354,0	354,2	354,4	354,2	-3,3
SO ₂	SL	356,6	361,6	359,2	359,1	
	0,7	361,0	362,4	362,6	362,0	2,9
NO	SL	350,6	350,2	352,2	351,0	
	1	351,0	351,4	352,8	351,7	0,7
NO ₂	SL	348,6	352,2	353,6	351,5	
	0,36	343,8	349,0	351,6	348,1	-3,3
N ₂ O	SL	358,4	358,0	359,2	358,5	
	0,5	357,6	359,0	358,4	358,3	-0,2
H ₂ S	SL	356,2	357,6	361,0	358,3	
	0,03	356,6	358,4	361,0	358,7	0,4
NH ₃	SL	353,0	356,2	355,8	355,0	
	0,03	352,2	354,8	354,8	353,9	-1,1
Benzol	SL	343,2	348,4	349,8	347,1	
	1	345,6	349,2	349,0	347,9	0,8
Toluol	SL	357,6	358,2	357,6	357,8	
	0,5	359,6	360,2	359,4	359,7	1,9
Xylol	SL	357,2	357,8	357,2	357,4	
	0,5	359,0	359,4	359,4	359,3	1,9
		Summe der negativen Abweichungen [µg/m ³]				-8,33
		Summe der positiven Abweichungen [µg/m ³]				9,93

Tabelle 63: Querempfindlichkeit des Messwertes Gerät 2

Querempfindlichkeitsgase		1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	Mittelwert	Abweichung
	mg/m ³	RP	RP	RP	NP	NP
CO ₂	SL	356,8	357,2	357,2	357,1	
	700	358,2	358,8	358,8	358,6	1,5
CO	SL	354,6	357,6	358,8	357,0	
	60	356,2	356,8	357,4	356,8	-0,2
H ₂ O	SL	355,0	355,6	355,2	355,3	
	ca. 80 % rel.	351,8	352,4	352,2	352,1	-3,1
SO ₂	SL	354,6	358,8	357,4	356,9	
	0,7	359,0	360,6	361,6	360,4	3,5
NO	SL	349,0	348,0	350,8	349,3	
	1	348,6	349,8	351,2	349,9	0,6
NO ₂	SL	346,4	351,0	351,4	349,6	
	0,36	341,6	347,4	350,2	346,4	-3,2
N ₂ O	SL	356,0	355,8	357,0	356,3	
	0,5	355,8	356,8	356,4	356,3	0,1
H ₂ S	SL	354,6	355,4	359,4	356,5	
	0,03	355,0	355,8	360,0	356,9	0,5
NH ₃	SL	351,8	355,2	354,0	353,7	
	0,03	352,0	352,8	353,0	352,6	-1,1
Benzol	SL	344,8	349,6	351,6	348,7	
	1	347,0	351,6	352,4	350,3	1,7
Toluol	SL	355,4	357,0	354,8	355,7	
	0,5	356,8	357,2	356,4	356,8	1,1
Xylol	SL	355,0	355,2	355,0	355,1	
	0,5	356,4	356,0	355,8	356,1	1,0
		Summe der negativen Abweichungen [µg/m ³]				-7,60
		Summe der positiven Abweichungen [µg/m ³]				9,87

Tabelle 64: Einzelwerte der Mittlungsprüfung nach EN 14625 Gerät 1

Konstante Konzentration		Variable Konzentration	
Zeit [min]	Messwert [µg/m³]	Zeit [min]	Messwert [µg/m³]
00:45	429,7	00:45	281,0
01:30	429,8	01:30	173,5
02:15	429,7	02:15	251,8
03:00	430,0	03:00	136,2
03:45	430,0	03:45	258,1
04:30	429,8	04:30	153,6
05:15	429,8	05:15	261,5
06:00	429,9	06:00	153,6
06:45	429,8	06:45	261,5
07:30	429,8	07:30	152,2
08:15	430,0	08:15	250,7
09:00	429,8	09:00	151,9
09:45	430,0	09:45	259,6
10:30	429,9	10:30	151,2
11:15	430,0	11:15	249,9
12:00	430,0	12:00	149,3
12:45	430,0	12:45	254,4
13:30	430,0	13:30	151,8
14:15	430,0	14:15	263,3
15:00	429,9	15:00	157,7
Mittelwert	429,9	Mittelwert	206,2

Tabelle 65: Einzelwerte der Mittlungsprüfung nach EN 14625 Gerät 2

Konstante Konzentration		Variable Konzentration	
Zeit [min]	Messwert [µg/m³]	Zeit [min]	Messwert [µg/m³]
00:45	433,3	00:45	295,5
01:30	433,1	01:30	182,5
02:15	433,5	02:15	264,8
03:00	433,5	03:00	143,2
03:45	433,5	03:45	271,4
04:30	433,5	04:30	161,5
05:15	433,5	05:15	275,0
06:00	433,5	06:00	161,5
06:45	433,6	06:45	275,0
07:30	433,5	07:30	160,1
08:15	433,4	08:15	263,6
09:00	433,4	09:00	159,8
09:45	433,5	09:45	273,0
10:30	433,5	10:30	159,0
11:15	433,5	11:15	262,8
12:00	433,6	12:00	157,0
12:45	433,6	12:45	267,6
13:30	433,5	13:30	159,7
14:15	433,5	14:15	276,9
15:00	433,5	15:00	165,9
Mittelwert	433,5	Mittelwert	216,8



Abbildung 14: Anzeige der Softwareversion auf dem Analysatordisplay



Anhang 3 : Handbuch

**TÜV RHEINLAND
ENERGIE UND UMWELT GMBH**



Addendum

Addendum zum Eignungsprüfbericht der Messeinrichtung Modell 49i der Firma Thermo Fisher Scientific für die Komponente Ozon zu dem TÜV-Bericht 936/21203248/B1 vom 05.01.2006 sowie zur Stellungnahme vom 17.01.2011

Bericht-Nr.: 936/21221382/A
Köln, 21.03.2013



luft@de.tuv.com

Die TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH ist mit der Abteilung Immissionsschutz für die Arbeitsgebiete:

- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Luftverunreinigungen und Geruchsstoffen;
- Überprüfung des ordnungsgemäßen Einbaus und der Funktion sowie Kalibrierung kontinuierlich arbeitender Emissionsmessgeräte einschließlich Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung;
- Feuerraummessungen;
- Eignungsprüfung von Messeinrichtungen zur kontinuierlichen Überwachung der Emissionen und Immissionen sowie von elektronischen Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung
- Bestimmung der Schornsteinhöhen und Immissionsprognosen für Schadstoffe und Geruchsstoffe;
- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Geräuschen und Vibrationen, Bestimmung von Schallleistungspegeln und Durchführung von Schallmessungen an Windenergieanlagen

nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert.

Die Akkreditierung ist gültig bis 22-01-2018. DAkkS-Registriernummer: D-PL-11120-02-00.

Die auszugsweise Vervielfältigung des Berichtes bedarf der schriftlichen Genehmigung.

**TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH
D-51105 Köln, Am Grauen Stein, Tel: 0221 806-2756, Fax: 0221 806-1349**

Leerseite

Kurzfassung

Das folgende Addendum enthält Anmerkungen zu der Messeinrichtung Thermo Fisher Scientific Modell 49i für die Komponente Ozon sowie eine Beurteilung der Messeinrichtung im Hinblick auf Einhaltung der Anforderungen gemäß der Richtlinie DIN EN 14625 in der Version 2012.

Die Messeinrichtung Thermo Fisher Scientific Modell 49i wurde eignungsgeprüft und wie folgt bekanntgegeben:

- Modell 49i für O₃ mit Bekanntmachung des Umweltbundesamtes vom 21. Februar 2006 (BAnz. S. 2653, Kapitel IV Nummer 3.2)

Die Prüfung der Messeinrichtung Modell 49i wurde damals so gestaltet, dass die Prüfungen redundant gemäß den Mindestanforderungen der Richtlinie VDI 4202 Blatt 1 sowie der entsprechenden europäischen Richtlinie EN 14625 (Version 2005) ausgewertet und dokumentiert wurden.

Mittlerweile wurde die Europäische Richtlinie DIN EN 14625 einer Revision unterzogen und in der neuen Version im Dezember 2012 wiederveröffentlicht. Im Rahmen der Revision wurden u.a. auch Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung überarbeitet. Es gilt daher die Einhaltung der Anforderungen gemäß der aktuellen Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012) auf Basis der vorhandenen Prüfergebnisse zu überprüfen.

Für die Messeinrichtung Model 49i wurden in 2011 zusätzlich im Zuge der Bewertung der Typ1-Änderung „Neubeschichtung der Messzelle“ umfangreiche Nachprüfungen gemäß der Richtlinie EN 14625 durchgeführt. Die in diesem Rahmen gewonnenen Prüfergebnisse werden daher ebenfalls für die Beurteilung der Messeinrichtung im Hinblick auf Einhaltung der Anforderungen gemäß der Richtlinie DIN EN 14625 in der Version 2012 dieser Messeinrichtung herangezogen. Die entsprechende Änderungsmitteilung erfolgte wie folgt:

- Model 49i für O₃ mit Bekanntmachung des Umweltbundesamtes vom 23. Februar 2012 (BAnz. S. 920, Kapitel V Mitteilung 1), Stellungnahme vom 17. November 2011

Da die Basisprüfung der Messeinrichtung und die Auswertung der Daten aus diesem Feldtest sowohl nach den Mindestanforderungen der VDI 4202 Blatt 1 als auch nach der DIN EN 14625 (Version 2005) hin ausgewertet und im Prüfbericht dokumentiert wurden, sind im Rahmen der Überführung der Messeinrichtung in das Zertifiziersystem der EN 15267 Fragen aufgetreten.

Im folgenden Addendum zum Eignungsprüfbericht soll auf diese Punkte erläuternd eingegangen werden und gleichzeitig die Einhaltung der Anforderungen gemäß der aktuellen Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012) für die Messeinrichtung Thermo Fisher Scientific Modell 49i für die Komponente Ozon überprüft und dokumentiert werden.

Dieses Addendum ist nach seiner Veröffentlichung fester Bestandteil des TÜV Rheinland Prüfberichtes der Nummer 936/21203248/B1 sowie der Stellungnahme vom 17.01.2011 und wird im Internet unter www.qal1.de einsehbar sein.

Inhaltsverzeichnis

1.	Übersicht über die Ergebnisse der Prüfungen der Messeinrichtung Modell 49i gemäß Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012)	7
2.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_t “	9
3.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung“	10
4.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Störkomponenten bei Null und bei der Konzentration c_t “	11
5.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit“	12
6.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Langzeitdrift beim Spannniveau“	13
7.	Update der Gesamtunsicherheitsberechnung gemäß Annex E der Richtlinie DIN EN 14625	14

Leerseite

1. Übersicht über die Ergebnisse der Prüfungen der Messeinrichtung Modell 49i gemäß Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012)

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die gemäß Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012) zu prüfenden Leistungskenngrößen, die Leistungskriterien sowie die erzielten Testergebnisse (Basis: Prüfbericht 936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006 und Stellungnahme vom 17. November 2011). Darüber hinaus explizit wird auf Änderungen in den Anforderungen zwischen der Richtlinienversion aus 2005 und der aktuellen Version aus 2012 hingewiesen. In den nachfolgenden Kapiteln erfolgt eine entsprechende Stellungnahme zu diesen Punkten. Zusätzlich wurde die Unsicherheitsberechnung auch auf den Stand der aktuellen Richtlinienversion aus 2012 aktualisiert.

Leistungskenngröße	Leistungskriterium	Testergebnis	Erfüllt	Erfüllung dokumentiert in
8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei Null	$\leq 1,0$ nmol/mol	S _{rz} Gerät 0529812870: 0,1 ppb S _{rz} Gerät Pilot 1: 0,1 ppb	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei Konzentration c _t	$\leq 3,0$ nmol/mol	S _{r,ct} Gerät 0529812870: 0,1 ppb S _{r,ct} Gerät Pilot 1: 0,1 ppb	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011 + Siehe Punkt 2
8.4.6 „lack of fit“ (Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion ≤ 4 % des Messwerts Abweichung bei Null $\leq 5,0$ nmol/mol	r _z Gerät 0529812870: ZP -0,14 ppb r _{max} Gerät 0529812870: SP -2,5 % r _z Gerät Pilot 1: ZP -0,20 ppb r _{max} Gerät Pilot 1: SP -2,7 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probegasdrucks	$\leq 2,0$ nmol/mol/kPa	b _{gp} Gerät 1: 0,10 ppb/kPa b _{gp} Gerät 2: 0,09 ppb/kPa	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probegastemperatur	$\leq 1,0$ nmol/mol/K	b _{gt} Gerät 0529812870: 0,054 ppb/K b _{gt} Gerät Pilot 1: 0,003 ppb/K	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	$\leq 1,0$ nmol/mol/K	b _{st} Gerät 0529812870: -0,23 ppb/K b _{st} Gerät Pilot 1: -0,29 ppb/K	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	$\leq 0,30$ nmol/mol/V	b _v Gerät 1: 0,02 ppb/V b _v Gerät 2: 0,03 ppb/V	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006 + Siehe Punkt 3
8.4.11 Störkomponenten bei Null und Konzentration c _t	H ₂ O ≤ 10 nmol/mol Toluol $\leq 5,0$ nmol/mol Xylol $\leq 5,0$ nmol/mol	H ₂ O Gerät 1: ZP -0,98 ppb / SP -1,64 ppb Gerät 2: ZP -0,80 ppb / SP -1,57 ppb Toluol Gerät 1: ZP 0,10 ppb / SP 0,97 ppb Gerät 2: ZP 0,07 ppb / SP 0,54 ppb	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006 + Siehe Punkt 4

Leistungskenngröße	Leistungskriterium	Testergebnis	Erfüllt	Erfüllung dokumentiert in
		Xylol: Gerät 1: ZP 0,10 ppb / SP 0,94 ppb Gerät 2: ZP 0,04 ppb / SP 0,50 ppb		
8.4.12 Mittelungseinfluss	$\leq 7,0$ % des Messwerts	E_{av} Gerät 0529812870: 3,15 % E_{av} Gerät Pilot 1: 3,76 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.13 Differenz zwischen Proben-/ Kalibriereingang	$\leq 1,0$ %	ΔX_{SC} Gerät 1: ---- ΔX_{SC} Gerät 2: ----	nicht anwendbar	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.3 Einstellzeit (Anstieg)	≤ 180 s	t_r Gerät 0529812870: max. 65 s t_r Gerät Pilot 1: max. 63 s	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.3 Einstellzeit (Abfall)	≤ 180 s	t_f Gerät 0529812870: max. 61 s t_f Gerät Pilot 1: max. 61 s	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.3 Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit	≤ 10 s	t_d Gerät 1: 5 s t_d Gerät 2: 5 s	ja	ja, siehe Punkt 5
8.5.6 Kontrollintervall	3 Monate oder weniger, wenn der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt, aber nicht weniger als 2 Wochen.	Gerät 1: 4 Wochen Gerät 2: 4 Wochen	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.5.7 Verfügbarkeit des Messgeräts	> 90 %	A_a Gerät 1: 98 % A_a Gerät 2: 98 %	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.5.5 Wiederholstandardabweichung unter Feld-Bedingungen	$\leq 5,0$ % des Durchschnitts eines 3-Monatszeitraums	$S_{r,f}$ Gerät 0529812870: 0,826 % $S_{r,f}$ Gerät Pilot 1: 0,826 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.5.4 Langzeitdrift bei Null	$\leq 5,0$ nmol/mol	$D_{l,z}$ Gerät 0529812870: 1,00 ppb $D_{l,z}$ Gerät Pilot 1: 1,04 ppb	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.5.4 Langzeitdrift beim Spanniveaue	$\leq 5,0$ % des Maximums des Zertifizierungsbereiches	$D_{l,s}$ Gerät 0529812870: max. 1,45 % $D_{l,s}$ Gerät Pilot 1: max. -1,48 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011 + Siehe Punkt 6
8.4.4 Kurzzeitdrift bei Null	$\leq 2,0$ nmol/mol über 12 h	$D_{s,z}$ Gerät 1: 0,06 ppb $D_{s,z}$ Gerät 2: -0,08 ppb	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.4 Kurzzeitdrift beim Spanniveaue	$\leq 6,0$ nmol/mol über 12 h	$D_{s,s}$ Gerät 1: -1,34 ppb $D_{s,s}$ Gerät 2: 0,29 ppb	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.14 Verweilzeit im Messgerät	≤ 3 s	ca 2,9 s	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011

2. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_t “

[Nr. 8.4.5 der DIN EN 14625, Stellungnahme vom 17. November 2011 ab Seite 10]

Das spanische Institut „Instituto de Salud Carlos III“ hat diesen Prüfpunkt in seiner Zusammenstellung der Auswertung der existierenden Prüfberichte („EVALUATION OF TYPE APPROVAL REPORT 2010“) für die Messeinrichtung Modell 49i als abweichend zu den Vorgaben der Prüfrichtlinien gekennzeichnet.

Im Zuge der notwendigen Nachprüfungen der Messeinrichtung wegen der neu beschichteten Messzelle, wurde die Prüfung in 2011 richtlinienkonform wiederholt. Die Dokumentation und Darstellung der Prüfergebnisse erfolgte in der Stellungnahme vom 17. November 2011. Die ermittelten Ergebnisse werden bei der Ermittlung der Gesamtunsicherheit entsprechend berücksichtigt.

Damit werden die Mindestanforderungen erfüllt.

3. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung“

[Nr. 8.4.10 der DIN EN 14625, Prüfbericht 936/21203248/B1 ab Seite 66]

Bei der Prüfung der Messeinrichtung Modell 49i kann für diesen Prüfpunkt eine minimale Abweichung im Spannniveau zu den Vorgaben der Richtlinie EN 14625 festgestellt werden. Statt bei der vorgeschriebenen Prüfkonzentration im Bereich von 70 % - 80 % des Zertifizierungsbereichs (entspricht 175 ppb – 200 ppb) wurde die Prüfung lediglich bei ca. 163 ppb (entspricht ca. 65 % des Zertifizierungsbereichs) und damit formal bei einem zu niedrigen Spannniveau durchgeführt.

Die Beurteilung des Empfindlichkeitskoeffizienten der Spannung ist jedoch rein fachlich auch bei diesem Prüfgaslevel repräsentativ möglich sein. Die gefundenen Werte von max. 0,03 ppb/V liegen zudem weit unterhalb der Mindestanforderung von 0,30 ppb/V. Bei der Ermittlung der Messunsicherheit wird darüber hinaus das zu niedrige Prüfgaslevel ebenfalls berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund ist das ermittelte Ergebnis als repräsentativ anzusehen.

4. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Störkomponenten bei Null und bei der Konzentration c_t “

[Nr. 8.4.11 der DIN EN 14625, Prüfbericht 936/21203248/B1 ab Seite 56]

Das spanische Institut „Instituto de Salud Carlos III“ hat diesen Prüfpunkt in seiner Zusammenstellung der Auswertung der existierenden Prüfberichte („EVALUATION OF TYPE APPROVAL REPORT 2010“) für die Messeinrichtung Model 49i als abweichend zu den Vorgaben der Prüfrichtlinien gekennzeichnet.

Als Diskrepanz zu den Vorgaben der Richtlinie EN 14625 kann an dieser Stelle eine Abweichung im Spannniveau festgestellt werden. Statt der vorgeschriebenen 120 ppb (1h-Alarmschwelle) wurde die Prüfung bei ca. 175 ppb O₃ (= 70 % ZB) und damit formal bei einem zu hohen Spannniveau durchgeführt.

Die Beurteilung des Einflusses von Störkomponenten sollte jedoch rein fachlich auch bei diesem Prüfgaslevel repräsentativ möglich. Bei der Ermittlung der Messunsicherheit wird darüber hinaus das zu hohe Prüfgaslevel für jede Störkomponente ebenfalls berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund ist das ermittelte Ergebnis als repräsentativ anzusehen.

5. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit“

[Nr. 8.4.3 der DIN EN 14625, Stellungnahme vom 17. November 2011 ab Seite 6]

Im Rahmen der Revision der Richtlinie DIN EN 14625 wurde die Mindestanforderung für den Prüfpunkt „Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit“ insofern geändert, dass die Anforderung von ≤ 10 % relative Differenz oder 10 s, je nachdem, welcher Wert größer ist (Version 2005) auf lediglich die Anforderung von ≤ 10 s (Version 2012) eingeschränkt wurde.

Die im Rahmen der Eignungsprüfung ermittelten Differenzen zwischen Anstiegs- und Abfallzeit liegen für O₃ bei 5 s (Gerät 0529812870) bzw. 5 s (Gerät Pilot 1).

Damit werden die Mindestanforderungen der Richtlinie DIN EN 14625 auch in der Version aus 2012 erfüllt.

6. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Langzeitdrift beim Spanniveau“

[Nr. 8.5.4 der DIN EN 14625, Stellungnahme vom 17. November 2011 ab Seite 27]

Das spanische Institut „Instituto de Salud Carlos III“ hat diesen Prüfpunkt in seiner Zusammenstellung der Auswertung der existierenden Prüfberichte („EVALUATION OF TYPE APPROVAL REPORT 2010“) für die Messeinrichtung Modell 49i als abweichend zu den Vorgaben der Prüfrichtlinien gekennzeichnet.

Im Zuge der notwendigen Nachprüfungen der Messeinrichtung wegen der neu beschichteten Messzelle, wurde die Prüfung in 2011 richtlinienkonform wiederholt. Die Dokumentation und Darstellung der Prüfergebnisse erfolgte in der Stellungnahme vom 17. November 2011. Die ermittelten Ergebnisse werden bei der Ermittlung der Gesamtunsicherheit entsprechend berücksichtigt.

Damit werden die Mindestanforderungen erfüllt.

7. Update der Gesamtunsicherheitsberechnung gemäß Annex E der Richtlinie DIN EN 14625

Die Ermittlung der Gesamtunsicherheit wurde auf Basis der neuen Version der Richtlinie DIN EN 14625, Annex E aktualisiert.

Die Leistungskriterien nach DIN EN 14625 (Version 2012) werden in vollem Umfang erfüllt.

Tabelle 1: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Laborprüfung für Gerät 1 (SN 1 + SN 0529812870)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 1				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	$\leq 1,0$ nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,03	0,0007
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	$\leq 3,0$ nmol/mol	0,100	$u_{r,1h}$	0,03	0,0007
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	$\leq 4,0\%$ des Messwertes	1,500	$u_{l,1h}$	1,04	1,0800
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	$\leq 2,0$ nmol/mol/kPa	0,100	u_{gp}	1,04	1,0800
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	$\leq 1,0$ nmol/mol/K	0,054	u_{gt}	0,56	0,3149
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	$\leq 1,0$ nmol/mol/K	-0,230	u_{st}	-1,59	2,5392
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	$\leq 0,30$ nmol/mol/V	0,020	u_v	0,30	0,0885
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,980	u_{H_2O}	-1,07	1,1427
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,640			
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 μ mol/mol	$\leq 5,0$ nmol/mol (Null)	0,100	$u_{int, pos}$	0,79	0,6280
		$\leq 5,0$ nmol/mol (Span)	0,970			
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 μ mol/mol	$\leq 5,0$ nmol/mol (Null)	0,100	$u_{int, neg}$	0,940	0,8836
		$\leq 5,0$ nmol/mol (Span)	0,940			
9	Mittelungsfehler	$\leq 7,0\%$ des Messwertes	3,150	u_{av}	2,18	4,7628
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	$\leq 1,0\%$	0,000	$u_{\Delta sc}$	0,00	0,0000
21	Unsicherheit Prüfgas	$\leq 3,0\%$	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c	3,6163	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U	7,2326	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W	6,03	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W_{req}	15	%

Tabelle 2: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Labor- und Feldprüfungen für Gerät 1 (SN 1 + SN 0529812870)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 1					
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol					
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit		
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	≤ 1,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,03	0,0007	
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	≤ 3,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,h}$	nicht berücksichtigt, da $u_{r,h} = 0,02 < u_{r,f}$	-	
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	≤ 4,0% des Messwertes	1,500	$u_{l,h}$	1,04	1,0800	
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	≤ 2,0 nmol/mol/kPa	0,100	u_{gp}	1,04	1,0800	
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	0,054	u_{gt}	0,56	0,3149	
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	-0,230	u_{gt}	-1,59	2,5392	
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	≤ 0,30 nmol/mol/V	0,020	u_v	0,30	0,0885	
8a	Störkomponente H2O mit 21 nmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,980	u_{H2O}	-1,07	1,1427	
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,640				
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,100	$u_{int,pos}$	0,79	0,6280	
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,970				
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,100	$u_{int,neg}$			
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,940				
9	Mittelungsfehler	≤ 7,0% des Messwertes	3,150	u_{av}	2,18	4,7628	
10	Vergleichspräzision unter Feldbedingungen	≤ 5,0% des Mittels über 3 Mon.	0,826	$u_{r,f}$	0,99	0,9825	
11	Langzeitdrift bei Null	≤ 5,0 nmol/mol	1,000	$u_{d,l,z}$	0,58	0,3333	
12	Langzeitdrift beim 1h-Grenzwert	≤ 5,0% des Max. des Zert.bereichs	1,450	$u_{d,l,h}$	1,00	1,0092	
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	≤ 1,0%	0,000	$u_{sb,c}$	0,00	0,0000	
21	Unsicherheit Prüfgas	≤ 3,0%	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400	
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c		3,9245	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U		7,8490	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W		6,54	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W_{req}		15	%

Tabelle 3: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Laborprüfung für Gerät 2 (SN 2 + Pilot 1)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 2				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	≤ 1,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,03	0,0007
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	≤ 3,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,w}$	0,03	0,0007
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	≤ 4,0% des Messwertes	1,600	$u_{l,w}$	1,11	1,2288
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	≤ 2,0 nmol/mol/kPa	0,090	u_{gp}	0,94	0,8748
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	0,003	u_{gt}	0,03	0,0010
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	-0,290	u_{st}	-2,01	4,0368
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	≤ 0,30 nmol/mol/V	0,030	u_v	0,45	0,1992
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,800	u_{H_2O}	-0,99	0,9819
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,570			
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,070	$u_{st, pos}$	0,43	0,1864
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,540			
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,040	$u_{st, neg}$	2,61	6,7860
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,500			
9	Mittelungsfehler	≤ 7,0% des Messwertes	3,760	u_{av}	2,61	6,7860
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	≤ 1,0%	0,000	u_{DSC}	0,00	0,0000
21	Unsicherheit Prüfgas	≤ 3,0%	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c	3,9669	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U	7,9338	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W	6,61	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W_{req}	15	%

Addendum zum Eignungsprüfbericht der Messeinrichtung Modell 49i
der Firma Thermo Fisher Scientific für die Komponente Ozon,
Bericht-Nr.: 936/21221382/A

Seite 17 von 17

Tabelle 4: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Labor- und Feldprüfungen für Gerät 2 (SN 2 + Pilot 1)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 2				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit		Quadrat der Teilunsicherheit
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	≤ 1,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,03	0,0007
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	≤ 3,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,1h}$	nicht berücksichtigt, da $u_{r,1h} = 0,02 < u_{r,f}$	-
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	≤ 4,0% des Messwertes	1,600	$u_{l,1h}$	1,11	1,2288
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	≤ 2,0 nmol/mol/kPa	0,090	u_{gp}	0,94	0,8748
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	0,003	u_{gt}	0,03	0,0010
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	-0,290	u_{st}	-2,01	4,0368
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	≤ 0,30 nmol/mol/V	0,030	u_v	0,45	0,1992
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,800	u_{H2O}	-0,99	0,9819
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,570			
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,070	$u_{int,pos}$	0,43	0,1864
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,540			
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,040	oder $u_{int,neg}$	0,43	0,1864
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,500			
9	Mittelungsfehler	≤ 7,0% des Messwertes	3,760	u_{av}	2,61	6,7860
10	Vergleichspräzision unter Feldbedingungen	≤ 5,0% des Mittels über 3 Mon.	0,826	$u_{r,f}$	0,99	0,9825
11	Langzeitdrift bei Null	≤ 5,0 nmol/mol	1,040	$u_{d,l,z}$	0,60	0,3605
12	Langzeitdrift beim 1h-Grenzwert	≤ 5,0% des Max. des Zert.bereichs	-1,480	$u_{d,l,1h}$	-1,03	1,0514
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	≤ 1,0%	0,000	$u_{\Delta sc}$	0,00	0,0000
21	Unsicherheit Prüfgas	≤ 3,0%	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c		4,2579 nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U		8,5159 nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W		7,10 %
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W_{req}		15 %

**TÜV RHEINLAND
ENERGIE UND UMWELT GMBH**



Addendum

Addendum zum Eignungsprüfbericht der Messeinrichtung Modell 49i der Firma Thermo Fisher Scientific für die Komponente Ozon zu dem TÜV-Bericht 936/21203248/B1 vom 05.01.2006 sowie zur Stellungnahme vom 17.01.2011

Bericht-Nr.: 936/21221382/A1
Köln, 29.03.2014



teu-service@de.tuv.com

Die TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH ist mit der Abteilung Immissionsschutz für die Arbeitsgebiete:

- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Luftverunreinigungen und Geruchsstoffen;
- Überprüfung des ordnungsgemäßen Einbaus und der Funktion sowie Kalibrierung kontinuierlich arbeitender Emissionsmessgeräte einschließlich Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung;
- Feuerraummessungen;
- Eignungsprüfung von Messeinrichtungen zur kontinuierlichen Überwachung der Emissionen und Immissionen sowie von elektronischen Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung
- Bestimmung der Schornsteinhöhen und Immissionsprognosen für Schadstoffe und Geruchsstoffe;
- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Geräuschen und Vibrationen, Bestimmung von Schallleistungspegeln und Durchführung von Schallmessungen an Windenergieanlagen

nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert.

Die Akkreditierung ist gültig bis 22-01-2018. DAkkS-Registriernummer: D-PL-11120-02-00.

Die auszugsweise Vervielfältigung des Berichtes bedarf der schriftlichen Genehmigung.

**TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH
D-51105 Köln, Am Grauen Stein, Tel: 0221 806-5200, Fax: 0221 806-1349**

Leerseite

Kurzfassung

Das folgende Addendum enthält Anmerkungen zu der Messeinrichtung Thermo Fisher Scientific Modell 49i für die Komponente Ozon sowie eine Beurteilung der Messeinrichtung im Hinblick auf Einhaltung der Anforderungen gemäß der Richtlinie DIN EN 14625 in der Version 2012.

Die Messeinrichtung Thermo Fisher Scientific Modell 49i wurde eignungsgeprüft und wie folgt bekanntgegeben:

- Modell 49i für O₃ mit Bekanntmachung des Umweltbundesamtes vom 21. Februar 2006 (BAnz. S. 2653, Kapitel IV Nummer 3.2)

Die Prüfung der Messeinrichtung Modell 49i wurde damals so gestaltet, dass die Prüfungen redundant gemäß den Mindestanforderungen der Richtlinie VDI 4202 Blatt 1 sowie der entsprechenden europäischen Richtlinie EN 14625 (Version 2005) ausgewertet und dokumentiert wurden.

Mittlerweile wurde die Europäische Richtlinie DIN EN 14625 einer Revision unterzogen und in der neuen Version im Dezember 2012 wiederveröffentlicht. Im Rahmen der Revision wurden u.a. auch Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung überarbeitet. Es gilt daher die Einhaltung der Anforderungen gemäß der aktuellen Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012) auf Basis der vorhandenen Prüfergebnisse zu überprüfen.

Für die Messeinrichtung Model 49i wurden in 2011 zusätzlich im Zuge der Bewertung der Typ1-Änderung „Neubeschichtung der Messzelle“ umfangreiche Nachprüfungen gemäß der Richtlinie EN 14625 durchgeführt. Die in diesem Rahmen gewonnenen Prüfergebnisse werden daher ebenfalls für die Beurteilung der Messeinrichtung im Hinblick auf Einhaltung der Anforderungen gemäß der Richtlinie DIN EN 14625 in der Version 2012 dieser Messeinrichtung herangezogen. Die entsprechende Änderungsmitteilung erfolgte wie folgt:

- Model 49i für O₃ mit Bekanntmachung des Umweltbundesamtes vom 23. Februar 2012 (BAnz. S. 920, Kapitel V Mitteilung 1), Stellungnahme vom 17. November 2011

Da die Basisprüfung der Messeinrichtung und die Auswertung der Daten aus diesem Feldtest sowohl nach den Mindestanforderungen der VDI 4202 Blatt 1 als auch nach der DIN EN 14625 (Version 2005) hin ausgewertet und im Prüfbericht dokumentiert wurden, sind im Rahmen der Überführung der Messeinrichtung in das Zertifiziersystem der EN 15267 Fragen aufgetreten.

Im folgenden Addendum zum Eignungsprüfbericht soll auf diese Punkte erläuternd eingegangen werden und gleichzeitig die Einhaltung der Anforderungen gemäß der aktuellen Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012) für die Messeinrichtung Thermo Fisher Scientific Modell 49i für die Komponente Ozon überprüft und dokumentiert werden.

Das Addendum wurde im März 2014 dahingehend überarbeitet, dass das bislang mit 4 Wochen aufgeführte Kontrollintervall nun gemäß Richtlinie DIN EN 14625 auf 3 Monate korrigiert wird. Gemäß Richtlinie DIN EN 14625 ist das Kontrollintervall die Zeitspanne, in der die Drift innerhalb des Leistungskriteriums für die Langzeitdrift liegt. Das Kontrollintervall von 3 Monaten gemäß Richtlinie DIN EN 14625 konnte sowohl in der Erstprüfung (Prüfbericht 936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006) wie auch in den umfangreichen Nachuntersuchungen (Stellungnahme vom 17. November 2011) ermittelt werden, da in beiden Feldtests keine unzulässigen Driften beobachtet wurden. Die Tabelle unter Punkt 1 des Addendums wurde daraufhin korrigiert und das Addendum unter der Berichtsnummer 936/21221382/A1 aktualisiert.

Dieses Addendum ist nach seiner Veröffentlichung fester Bestandteil des TÜV Rheinland Prüfberichtes der Nummer 936/21203248/B1 sowie der Stellungnahme vom 17.01.2011 und wird im Internet unter www.qal1.de einsehbar sein.

Inhaltsverzeichnis

1.	Übersicht über die Ergebnisse der Prüfungen der Messeinrichtung Modell 49i gemäß Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012)	7
2.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_t “	9
3.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung“	10
4.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Störkomponenten bei Null und bei der Konzentration c_t “	11
5.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit“	12
6.	Stellungnahme zum Prüfpunkt „Langzeitdrift beim Spannniveau“	13
7.	Update der Gesamtunsicherheitsberechnung gemäß Annex E der Richtlinie DIN EN 14625	14

Leerseite

1. Übersicht über die Ergebnisse der Prüfungen der Messeinrichtung Modell 49i gemäß Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012)

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die gemäß Richtlinie DIN EN 14625 (Ausgabe Dezember 2012) zu prüfenden Leistungskenngrößen, die Leistungskriterien sowie die erzielten Testergebnisse (Basis: Prüfbericht 936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006 und Stellungnahme vom 17. November 2011). Darüber hinaus explizit wird auf Änderungen in den Anforderungen zwischen der Richtlinienversion aus 2005 und der aktuellen Version aus 2012 hingewiesen. In den nachfolgenden Kapiteln erfolgt eine entsprechende Stellungnahme zu diesen Punkten. Zusätzlich wurde die Unsicherheitsberechnung auch auf den Stand der aktuellen Richtlinienversion aus 2012 aktualisiert.

Leistungskenngröße	Leistungskriterium	Testergebnis	Erfüllt	Erfüllung dokumentiert in
8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei Null	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$	S _{rz} Gerät 0529812870: 0,1 ppb S _{rz} Gerät Pilot 1: 0,1 ppb	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.5 Wiederholstandardabweichung bei Konzentration c _i	$\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$	S _{r,ct} Gerät 0529812870: 0,1 ppb S _{r,ct} Gerät Pilot 1: 0,1 ppb	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011 + Siehe Punkt 2
8.4.6 „lack of fit“ (Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion $\leq 4 \%$ des Messwerts Abweichung bei Null $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$	r _z Gerät 0529812870: ZP -0,14 ppb r _{max} Gerät 0529812870: SP -2,5 % r _z Gerät Pilot 1: ZP -0,20 ppb r _{max} Gerät Pilot 1: SP -2,7 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probegasdrucks	$\leq 2,0 \text{ nmol/mol/kPa}$	b _{gp} Gerät 1: 0,10 ppb/kPa b _{gp} Gerät 2: 0,09 ppb/kPa	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probegastemperatur	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$	b _{gt} Gerät 0529812870: 0,054 ppb/K b _{gt} Gerät Pilot 1: 0,003 ppb/K	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$	b _{st} Gerät 0529812870: -0,23 ppb/K b _{st} Gerät Pilot 1: -0,29 ppb/K	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	$\leq 0,30 \text{ nmol/mol/V}$	b _v Gerät 1: 0,02 ppb/V b _v Gerät 2: 0,03 ppb/V	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006 + Siehe Punkt 3
8.4.11 Störkomponenten bei Null und Konzentration c _t	H ₂ O $\leq 10 \text{ nmol/mol}$ Toluol $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$ Xylol $\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$	H ₂ O Gerät 1: ZP -0,98 ppb / SP -1,64 ppb Gerät 2: ZP -0,80 ppb / SP -1,57 ppb Toluol Gerät 1: ZP 0,10 ppb / SP 0,97 ppb Gerät 2: ZP 0,07 ppb / SP 0,54 ppb	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006 + Siehe Punkt 4

Leistungskenngröße	Leistungskriterium	Testergebnis	Erfüllt	Erfüllung dokumentiert in
		Xylol: Gerät 1: ZP 0,10 ppb / SP 0,94 ppb Gerät 2: ZP 0,04 ppb / SP 0,50 ppb		
8.4.12 Mittelungseinfluss	$\leq 7,0$ % des Messwerts	E_{av} Gerät 0529812870: 3,15 % E_{av} Gerät Pilot 1: 3,76 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.13 Differenz zwischen Proben-/ Kalibrieringang	$\leq 1,0$ %	ΔX_{sc} Gerät 1: ---- ΔX_{sc} Gerät 2: ----	nicht anwendbar	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.3 Einstellzeit (Anstieg)	≤ 180 s	t_r Gerät 0529812870: max. 65 s t_r Gerät Pilot 1: max. 63 s	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.3 Einstellzeit (Abfall)	≤ 180 s	t_r Gerät 0529812870: max. 61 s t_r Gerät Pilot 1: max. 61 s	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.4.3 Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit	≤ 10 s	t_d Gerät 1: 5 s t_d Gerät 2: 5 s	ja	ja, siehe Punkt 5
8.5.6 Kontrollintervall	3 Monate oder weniger, wenn der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt, aber nicht weniger als 2 Wochen.	Gerät 1: 3 Monate Gerät 2: 3 Monate	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.5.7 Verfügbarkeit des Messgeräts	> 90 %	A_a Gerät 1: 98 % A_a Gerät 2: 98 %	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.5.5 Wiederholstandardabweichung unter Feld-Bedingungen	$\leq 5,0$ % des Durchschnitts eines 3-Monatszeitraums	$S_{r,t}$ Gerät 0529812870: 0,826 % $S_{r,t}$ Gerät Pilot 1: 0,826 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.5.4 Langzeitdrift bei Null	$\leq 5,0$ nmol/mol	$D_{l,z}$ Gerät 0529812870: 1,00 ppb $D_{l,z}$ Gerät Pilot 1: 1,04 ppb	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011
8.5.4 Langzeitdrift beim Spanniveau	$\leq 5,0$ % des Maximums des Zertifizierungsbereiches	$D_{l,s}$ Gerät 0529812870: max. 1,45 % $D_{l,s}$ Gerät Pilot 1: max. -1,48 %	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011 + Siehe Punkt 6
8.4.4 Kurzzeitdrift bei Null	$\leq 2,0$ nmol/mol über 12 h	$D_{s,z}$ Gerät 1: 0,06 ppb $D_{s,z}$ Gerät 2: -0,08 ppb	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.4 Kurzzeitdrift beim Spanniveau	$\leq 6,0$ nmol/mol über 12 h	$D_{s,s}$ Gerät 1: -1,34 ppb $D_{s,s}$ Gerät 2: 0,29 ppb	ja	936/21203248/B1 vom 05. Januar 2006
8.4.14 Verweilzeit im Messgerät	≤ 3 s	ca 2,9 s	ja	Stellungnahme vom 17. November 2011

2. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Wiederholstandardabweichung bei der Konzentration c_t “

[Nr. 8.4.5 der DIN EN 14625, Stellungnahme vom 17. November 2011 ab Seite 10]

Das spanische Institut „Instituto de Salud Carlos III“ hat diesen Prüfpunkt in seiner Zusammenstellung der Auswertung der existierenden Prüfberichte („EVALUATION OF TYPE APPROVAL REPORT 2010“) für die Messeinrichtung Modell 49i als abweichend zu den Vorgaben der Prüfrichtlinien gekennzeichnet.

Im Zuge der notwendigen Nachprüfungen der Messeinrichtung wegen der neu beschichteten Messzelle, wurde die Prüfung in 2011 richtlinienkonform wiederholt. Die Dokumentation und Darstellung der Prüfergebnisse erfolgte in der Stellungnahme vom 17. November 2011. Die ermittelten Ergebnisse werden bei der Ermittlung der Gesamtunsicherheit entsprechend berücksichtigt.

Damit werden die Mindestanforderungen erfüllt.

3. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung“

[Nr. 8.4.10 der DIN EN 14625, Prüfbericht 936/21203248/B1 ab Seite 66]

Bei der Prüfung der Messeinrichtung Modell 49i kann für diesen Prüfpunkt eine minimale Abweichung im Spannniveau zu den Vorgaben der Richtlinie EN 14625 festgestellt werden. Statt bei der vorgeschriebenen Prüfkonzentration im Bereich von 70 % - 80 % des Zertifizierungsbereichs (entspricht 175 ppb – 200 ppb) wurde die Prüfung lediglich bei ca. 163 ppb (entspricht ca. 65 % des Zertifizierungsbereichs) und damit formal bei einem zu niedrigen Spannniveau durchgeführt.

Die Beurteilung des Empfindlichkeitskoeffizienten der Spannung ist jedoch rein fachlich auch bei diesem Prüfgaslevel repräsentativ möglich sein. Die gefundenen Werte von max. 0,03 ppb/V liegen zudem weit unterhalb der Mindestanforderung von 0,30 ppb/V. Bei der Ermittlung der Messunsicherheit wird darüber hinaus das zu niedrige Prüfgaslevel ebenfalls berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund ist das ermittelte Ergebnis als repräsentativ anzusehen.

4. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Störkomponenten bei Null und bei der Konzentration c_i “

[Nr. 8.4.11 der DIN EN 14625, Prüfbericht 936/21203248/B1 ab Seite 56]

Das spanische Institut „Instituto de Salud Carlos III“ hat diesen Prüfpunkt in seiner Zusammenstellung der Auswertung der existierenden Prüfberichte („EVALUATION OF TYPE APPROVAL REPORT 2010“) für die Messeinrichtung Model 49i als abweichend zu den Vorgaben der Prüfrichtlinien gekennzeichnet.

Als Diskrepanz zu den Vorgaben der Richtlinie EN 14625 kann an dieser Stelle eine Abweichung im Spannniveau festgestellt werden. Statt der vorgeschriebenen 120 ppb (1h-Alarmschwelle) wurde die Prüfung bei ca. 175 ppb O₃ (= 70 % ZB) und damit formal bei einem zu hohen Spannniveau durchgeführt.

Die Beurteilung des Einflusses von Störkomponenten sollte jedoch rein fachlich auch bei diesem Prüfgaslevel repräsentativ möglich. Bei der Ermittlung der Messunsicherheit wird darüber hinaus das zu hohe Prüfgaslevel für jede Störkomponente ebenfalls berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund ist das ermittelte Ergebnis als repräsentativ anzusehen.

5. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit“

[Nr. 8.4.3 der DIN EN 14625, Stellungnahme vom 17. November 2011 ab Seite 6]

Im Rahmen der Revision der Richtlinie DIN EN 14625 wurde die Mindestanforderung für den Prüfpunkt „Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit“ insofern geändert, dass die Anforderung von ≤ 10 % relative Differenz oder 10 s, je nachdem, welcher Wert größer ist (Version 2005) auf lediglich die Anforderung von ≤ 10 s (Version 2012) eingeschränkt wurde.

Die im Rahmen der Eignungsprüfung ermittelten Differenzen zwischen Anstiegs- und Abfallzeit liegen für O₃ bei 5 s (Gerät 0529812870) bzw. 5 s (Gerät Pilot 1).

Damit werden die Mindestanforderungen der Richtlinie DIN EN 14625 auch in der Version aus 2012 erfüllt.

6. Stellungnahme zum Prüfpunkt „Langzeitdrift beim Spanniveau“

[Nr. 8.5.4 der DIN EN 14625, Stellungnahme vom 17. November 2011 ab Seite 27]

Das spanische Institut „Instituto de Salud Carlos III“ hat diesen Prüfpunkt in seiner Zusammenstellung der Auswertung der existierenden Prüfberichte („EVALUATION OF TYPE APPROVAL REPORT 2010“) für die Messeinrichtung Modell 49i als abweichend zu den Vorgaben der Prüfrichtlinien gekennzeichnet.

Im Zuge der notwendigen Nachprüfungen der Messeinrichtung wegen der neu beschichteten Messzelle, wurde die Prüfung in 2011 richtlinienkonform wiederholt. Die Dokumentation und Darstellung der Prüfergebnisse erfolgte in der Stellungnahme vom 17. November 2011. Die ermittelten Ergebnisse werden bei der Ermittlung der Gesamtunsicherheit entsprechend berücksichtigt.

Damit werden die Mindestanforderungen erfüllt.

7. Update der Gesamtunsicherheitsberechnung gemäß Annex E der Richtlinie DIN EN 14625

Die Ermittlung der Gesamtunsicherheit wurde auf Basis der neuen Version der Richtlinie DIN EN 14625, Annex E aktualisiert.

Die Leistungskriterien nach DIN EN 14625 (Version 2012) werden in vollem Umfang erfüllt.

Tabelle 1: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Laborprüfung für Gerät 1 (SN 1 + SN 0529812870)

Messgerät:		Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer:		Gerät 1	
Messkomponente:		O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle:		120 nmol/mol	
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit		Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$	0,100	$u_{r,z}$	0,03	0,0007	
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	$\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$	0,100	$u_{r,1h}$	0,03	0,0007	
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	$\leq 4,0\% \text{ des Messwertes}$	1,500	$u_{l,1h}$	1,04	1,0800	
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	$\leq 2,0 \text{ nmol/mol/kPa}$	0,100	u_{gp}	1,04	1,0800	
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$	0,054	u_{gt}	0,56	0,3149	
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	$\leq 1,0 \text{ nmol/mol/K}$	-0,230	u_{st}	-1,59	2,5392	
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	$\leq 0,30 \text{ nmol/mol/V}$	0,020	u_v	0,30	0,0885	
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	$\leq 10 \text{ nmol/mol (Null)}$	-0,980	u_{H_2O}	-1,07	1,1427	
		$\leq 10 \text{ nmol/mol (Span)}$	-1,640				
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 $\mu\text{mol/mol}$	$\leq 5,0 \text{ nmol/mol (Null)}$	0,100	$u_{st, pos}$	0,79	0,6280	
		$\leq 5,0 \text{ nmol/mol (Span)}$	0,970				
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 $\mu\text{mol/mol}$	$\leq 5,0 \text{ nmol/mol (Null)}$	0,100	$u_{st, neg}$	0,79	0,6280	
		$\leq 5,0 \text{ nmol/mol (Span)}$	0,940				
9	Mittelungsfehler	$\leq 7,0\% \text{ des Messwertes}$	3,150	u_{av}	2,18	4,7628	
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	$\leq 1,0\%$	0,000	u_{sc}	0,00	0,0000	
21	Unsicherheit Prüfgas	$\leq 3,0\%$	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400	
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c		3,6163	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U		7,2326	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W		6,03	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W_{req}		15	%

Addendum zum Eignungsprüfbericht der Messeinrichtung Modell 49i
der Firma Thermo Fisher Scientific für die Komponente Ozon,
Bericht-Nr.: 936/21221382/ A1

Seite 15 von 17

Tabelle 2: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Labor- und Feldprüfungen für Gerät 1 (SN 1 + SN 0529812870)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 1				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	≤ 1,0 nmol/mol	0,100	U _{r,z}	0,03	0,0007
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	≤ 3,0 nmol/mol	0,100	U _{r,1h}	nicht berücksichtigt, da u _{r,1h} = 0,02 < u _{r,f}	-
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	≤ 4,0% des Messwertes	1,500	U _{t,1h}	1,04	1,0800
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	≤ 2,0 nmol/mol/kPa	0,100	U _{gp}	1,04	1,0800
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	0,054	U _{gt}	0,56	0,3149
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	-0,230	U _{gt}	-1,59	2,5392
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	≤ 0,30 nmol/mol/V	0,020	U _{lv}	0,30	0,0885
8a	Störkomponente H2O mit 21 nmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,980	U _{H2O}	-1,07	1,1427
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,640			
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,100	U _{int,pos}	0,79	0,6280
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,970			
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,100	U _{int,neg}		
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,940			
9	Mittelungsfehler	≤ 7,0% des Messwertes	3,150	U _{gv}	2,18	4,7628
10	Vergleichspräzision unter Feldbedingungen	≤ 5,0% des Mittels über 3 Mon.	0,826	U _{r,f}	0,99	0,9825
11	Langzeitdrift bei Null	≤ 5,0 nmol/mol	1,000	U _{d1,z}	0,58	0,3333
12	Langzeitdrift beim 1h-Grenzwert	≤ 5,0% des Max. des Zert.bereichs	1,450	U _{d1,1h}	1,00	1,0092
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	≤ 1,0%	0,000	U _{ssc}	0,00	0,0000
21	Unsicherheit Prüfgas	≤ 3,0%	2,000	U _{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				U _c	3,9245	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U	7,8490	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W	6,54	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W _{req}	15	%

Tabelle 3: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Laborprüfung für Gerät 2 (SN 2 + Pilot 1)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 2				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit	Quadrat der Teilunsicherheit	
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	≤ 1,0 nmol/mol	0,100	u _{r,z}	0,03	0,0007
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	≤ 3,0 nmol/mol	0,100	u _{r,N}	0,03	0,0007
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	≤ 4,0% des Messwertes	1,600	u _{l,N}	1,11	1,2288
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	≤ 2,0 nmol/mol/kPa	0,090	u _{gp}	0,94	0,8748
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	0,003	u _{gt}	0,03	0,0010
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	-0,290	u _{et}	-2,01	4,0368
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	≤ 0,30 nmol/mol/V	0,030	u _v	0,45	0,1992
8a	Störkomponente H2O mit 21 nmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,800	u _{H2O}	-0,99	0,9819
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,570			
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,070	u _{int,pos}	0,43	0,1864
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,540			
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,040	u _{int,neg}	2,61	6,7860
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,500			
9	Mittelungsfehler	≤ 7,0% des Messwertes	3,760	u _{av}	2,61	6,7860
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	≤ 1,0%	0,000	u _{Dsc}	0,00	0,0000
21	Unsicherheit Prüfgas	≤ 3,0%	2,000	u _{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u _c	3,9669	nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U	7,9338	nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W	6,61	%
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W _{req}	15	%

Addendum zum Eignungsprüfbericht der Messeinrichtung Modell 49i
der Firma Thermo Fisher Scientific für die Komponente Ozon,
Bericht-Nr.: 936/21221382/ A1

Seite 17 von 17

Tabelle 4: Erweiterte Unsicherheit aus den Ergebnissen der Labor- und Feldprüfungen für Gerät 2 (SN 2 + Pilot 1)

Messgerät: Thermo Fisher Scientific Modell 49i		Seriennummer: Gerät 2				
Messkomponente: O3		1h-Grenzwert Alarmschwelle: 120 nmol/mol				
Nr.	Leistungskenngröße	Anforderung	Ergebnis	Teilunsicherheit		Quadrat der Teilunsicherheit
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	≤ 1,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,z}$	0,03	0,0007
2	Wiederholstandardabweichung beim 1h-Grenzwert	≤ 3,0 nmol/mol	0,100	$u_{r,1h}$	nicht berücksichtigt, da $u_{r,1h} = 0,02 < u_{r,f}$	-
3	"lack of fit" beim 1h-Grenzwert	≤ 4,0% des Messwertes	1,600	$u_{l,h}$	1,11	1,2288
4	Änderung des Probengasdrucks beim 1h-Grenzwert	≤ 2,0 nmol/mol/kPa	0,090	u_{gp}	0,94	0,8748
5	Änderung der Probengastemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	0,003	u_{gt}	0,03	0,0010
6	Änderung der Umgebungstemperatur beim 1h-Grenzwert	≤ 1,0 nmol/mol/K	-0,290	u_{st}	-2,01	4,0368
7	Änderung der el. Spannung beim 1h-Grenzwert	≤ 0,30 nmol/mol/V	0,030	u_v	0,45	0,1992
8a	Störkomponente H2O mit 21 mmol/mol	≤ 10 nmol/mol (Null)	-0,800	u_{H2O}	-0,99	0,9819
		≤ 10 nmol/mol (Span)	-1,570			
8b	Störkomponente Toluol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,070	$u_{int,pos}$	0,43	0,1864
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,540			
8c	Störkomponente Xylol mit 0,5 µmol/mol	≤ 5,0 nmol/mol (Null)	0,040	oder $u_{int,neg}$	0,43	0,1864
		≤ 5,0 nmol/mol (Span)	0,500			
9	Mittelungsfehler	≤ 7,0% des Messwertes	3,760	u_{av}	2,61	6,7860
10	Vergleichspräzision unter Feldbedingungen	≤ 5,0% des Mittels über 3 Mon.	0,826	$u_{r,f}$	0,99	0,9825
11	Langzeitdrift bei Null	≤ 5,0 nmol/mol	1,040	$u_{d,l,z}$	0,60	0,3605
12	Langzeitdrift beim 1h-Grenzwert	≤ 5,0% des Max. des Zert.bereichs	-1,480	$u_{d,l,h}$	-1,03	1,0514
18	Differenz Proben-/Kalibriergaseingang	≤ 1,0%	0,000	u_{asc}	0,00	0,0000
21	Unsicherheit Prüfgas	≤ 3,0%	2,000	u_{cg}	1,20	1,4400
Kombinierte Standardunsicherheit				u_c		4,2579 nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit				U		8,5159 nmol/mol
Relative erweiterte Unsicherheit				W		7,10 %
Maximal erlaubte erweiterte Unsicherheit				W_{req}		15 %