

## **Kurzbericht**

Berechnung der erweiterten Messunsicherheit  
des Chemilumineszenzanalysators CLD 700 AL  
der Firma ECO Physics

 LUBW-Berichtsnr: 143-16/06

**AUFTRAGGEBER** ECO Physics AG  
**BEARBEITUNG** LUBW • Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-  
Württemberg  
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe  
Referat 14 – Geräte- und Produktsicherheit, Qualitätssicherung  
**BERICHT-NR.** 143-16/06  
**DRUCKDATUM** 15.12.2006  
**BERICHTSUMFANG** 9 Seiten



Berichte und Anlagen dürfen nur unverändert weitergegeben werden. Eine auszugsweise Veröffentlichung ist ohne schriftliche Genehmigung der LUBW nicht gestattet.

## **0. Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Ergebnisse der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit gemäß DIN EN 14211</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Eignung des Messgerätes</b>	<b>8</b>

## 1 Einleitung

Mit dem Schreiben vom 29. September 2006 wurde die LUBW von der Firma ECO-Physics beauftragt, die erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>x</sub>-Analysator CLD 700 AL zu berechnen. Dazu wurden die Messwerte von der Eignungsprüfung aus dem Jahr 1991 bzw. von der Nachprüfung aus dem Jahr 1996 verwendet. Die Prüfungen wurden jeweils mit zwei Analysatoren (1991: Ser.-Nr. 70030 und 70032; 1996: Ser.-Nr. 40636 und 40641) von der UMEG durchgeführt. Die UMEG fusionierte zum 01. Januar 2006 mit der Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) zur neuen Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden Württemberg (LUBW).

Die Berechnung der Messunsicherheiten der einzelnen Prüfpunkte, sowie der daraus resultierenden erweiterten Gesamtmessunsicherheit, erfolgten auf der Grundlage der Anforderungen der DIN EN 14211 „Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz“. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in dem folgenden Kurzbericht tabellarisch dargestellt.

## 2 Ergebnisse der Berechnung der erweiterten Messunsicherheit gemäß DIN EN 14211

**Tabelle 2.1:** Relevante Leistungskenngrößen und Ergebnisse der Prüfungen des Stickoxidanalysators CLD 700 AL

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Leistungskriterium	Ergebnis
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	$s_{r,z}$	$\leq 1 \text{ nmol/mol}$	0,3 nmol/mol
2	Wiederholstandardabweichung bei ct	$s_{r,ct}$	$\leq 3 \text{ nmol/mol}$	2,6 nmol/mol
3	"Lack of fit" (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)			
3a	Größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion bei Konzentrationen größer als Null	$X_{l,lv}$	$\leq 4 \text{ \% des Messwertes}$	0,8 %
3b	Abweichung bei Null	$X_{l,z}$	$\leq 5 \text{ nmol/mol}$	1,7 nmol/mol
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	$b_{gp}$	$\leq 8 \text{ nmol/mol/kPa}$	1,6 nmol/mol/kPa
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	$b_{gt}$	$\leq 3 \text{ nmol/mol/K}$	k. A.
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	$b_{st}$	$\leq 3 \text{ nmol/mol/K}$	1,3 nmol/mol/K
7	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	$b_v$	$\leq 0,3 \text{ nmol/mol/V}$	0,06 nmol/mol/V
8	Störkomponenten bei Null und der Konzentration ct			
8a	H <sub>2</sub> O	$X_{H_2O, max}$	$\leq 5 \text{ nmol/mol}$	-4,2 nmol/mol
8b	CO <sub>2</sub>	$X_{int}$	$\leq 5 \text{ nmol/mol}$	0 nmol/mol
8c	O <sub>3</sub>	$X_{int}$	$\leq 2 \text{ nmol/mol}$	k. A.
8d	NH <sub>3</sub>	$X_{int}$	$\leq 5 \text{ nmol/mol}$	3,5 nmol/mol
9	Mittelungsfehler	$X_{av}$	$\leq 7 \text{ \% des Messwertes}$	k. A.
10	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	$s_{r,f}$	$\leq 5 \text{ \% des Mittels über eine Zeitspanne von 3 Monaten}$	1,3 %
11	Langzeitdrift bei Null	$D_{l,z}$	$\leq 5 \text{ nmol/mol}$	-0,4 nmol/mol
12	Langzeitdrift beim Spannniveau	$D_{l,lv}$	$\leq 5 \text{ \% des Maximums des Zertifizierungsbereichs}$	0,7 %
13	Kurzzeitdrift bei Null	$D_{s,z}$	$\leq 2 \text{ nmol/mol über 12 h}$	-0,4 nmol/mol
14	Kurzzeitdrift beim Spannniveau	$D_{s,lv}$	$\leq 6 \text{ nmol/mol über 12 h}$	-3,7 nmol/mol
15	Einstellzeit (Anstieg)	$t_r$	$\leq 180 \text{ s}$	58 s
16	Einstellzeit (Abfall)	$t_f$	$\leq 180 \text{ s}$	61 s
17	Differenz Anstiegs- und Abfallzeit	$t_d$	$\leq 10 \text{ \% relative Differenz oder 10 s}$	3 s (= 4,9 %)

Ermittelt anhand der Messergebnisse des Prüfberichtes von 1991  
Ermittelt anhand der Messergebnisse des Prüfberichtes von 1996

**Tabelle 2.1 (Forts.):** Relevante Leistungskenngrößen und Ergebnisse der Prüfungen des Stickoxidanaly-  
sators CLD 700 AL

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Leistungskriterium	Ergebnis
18	Differenz Proben- / Kalibriereingang	D <sub>sc</sub>	≤ 1 %	k. A.
19	Kontrollintervall		3 Monate oder weniger	14 Tage
20	Verfügbarkeit des Messgerätes	A <sub>a</sub>	> 90 %	99,9 %
21	Konverterwirkungsgrad	E <sub>conv</sub>	≥ 98 %	99 %

Ermittelt anhand der Messergebnisse des Prüfberichtes von 1991

Ermittelt anhand der Messergebnisse des Prüfberichtes von 1996

**Tabelle 2.2:** Standardunsicherheiten der Labor- und Feldprüfungen des Stickoxidanalysators CLD 700 AL

<b>Hersteller</b>	<b>ECO Physics</b>
<b>Gerätebezeichnung</b>	<b>CLD 700 AL</b>
<b>Messbereich bei der Prüfung</b>	<b>0 – 1000 nmol/mol NO</b>

<b>Nr.</b>	<b>Standardunsicherheit für</b>	<b>Symbol</b>	<b>Ergebnis</b>
1	Wiederholstandardabweichung bei Null	$u_{r,z}$	0,04 nmol/mol
2	Wiederholstandardabweichung beim 1-h-Grenzwert	$u_{r,lv}$	0,08 nmol/mol
3	Linearität ("Lack of fit")	$u_{l,lv}$	0,5 nmol/mol
4	Änderung des Probengasdrucks	$u_{gp}$	3,1 nmol/mol
5	Änderung der Probengastemperatur	$u_{gt}$	k. A.
6	Änderung der Umgebungstemperatur	$u_{st}$	2,4 nmol/mol
7	Änderung der elektrischen Spannung	$u_v$	0,4 nmol/mol
8a	Querempfindlichkeit (H <sub>2</sub> O)	$u_{H_2O}$	2,9 nmol/mol
8b	Querempfindlichkeit (CO <sub>2</sub> )	$u_{CO_2}$	0,0 nmol/mol
8c	Querempfindlichkeit (O <sub>3</sub> )	$u_{O_3}$	k. A.
8d	Querempfindlichkeit (NH <sub>3</sub> )	$u_{NH_3}$	0,5 nmol/mol
9	Mittelungsfehler	$u_{av}$	k. A.
10	Vergleichstandardabweichung unter Feldbedingungen	$u_{r,f}$	1,4 nmol/mol
11	Langzeitdrift bei Null	$u_{dl,z}$	-0,2 nmol/mol
12	Langzeitdrift beim 1-h-Grenzwert	$u_{dl,lv}$	0,4 nmol/mol
18	Differenz Proben- / Kalibriereingang	$u_{Dsc}$	k. A.
21	Konverterwirkungsgrad	$u_{EC}$	0,6 nmol/mol
23	Unsicherheit des Prüfgases	$u_{cg}$	0,3 nmol/mol
Kombinierte Standardunsicherheit der Laborprüfungen		$u_c$	5,0 nmol/mol
Absolute erweiterte Messunsicherheit der Laborprüfungen		$U_c$	9,9 nmol/mol
<b>Relative erweiterte Messunsicherheit der Laborprüfungen</b>		<b><math>U_{c,rel.}</math></b>	<b>9,5 %</b>
Kombinierte Standardunsicherheit der Labor- und Feldprüfungen		$u_c$	5,3 nmol/mol
Absolute erweiterte Messunsicherheit der Labor- und Feldprüfungen		$U_c$	10,7 nmol/mol
<b>Relative erweiterte Messunsicherheit der Labor- und Feldprüfungen</b>		<b><math>U_{c,rel.}</math></b>	<b>10,3 %</b>
Anforderung an die Datenqualität von Immissionsmessungen gemäß den EU-Richtlinien zur Luftqualität		<b><math>\leq 15 \%^{(a)}</math></b>	
Grenzwert für NO <sub>2</sub>		104 nmol/mol	

<sup>(a)</sup>: Erweiterte Messunsicherheit für ein Vertrauensniveau von 95 % am Grenzwert

1 nmol/mol = 1 ppb

### 3 Eignung des Messgerätes

Die Berechnung der relativen erweiterten Messunsicherheit der Labor- und Feldprüfungen erfolgte anhand der Prüfergebnisse der Eignungsprüfung von 1991 und der Nachprüfung von 1996 gemäß den Vorgaben der DIN EN 14211 „Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz“.

Für den

#### **Stickoxidanalysators CLD 700 AL**

der Firma ECO Physics

ergab sich dabei folgendes Ergebnis:

Komponente	1 h-Grenzwert	Geprüfter Messbereich	Erweiterte Mess- unsicherheit $U_{c, \text{rel.}}$	Forderung der EU-Richtlinie
NO <sub>2</sub>	104 ppb	0 – 1000 ppb	10,3 %	≤ 15 %

Die Vorgabe der EU-Richtlinie ist erfüllt. Eine Bestätigung der Eignung des Messgerätes kann allerdings nur auf der Grundlage der uns vorliegenden Prüfergebnisse aus den Jahren 1991 und 1996 erfolgen. Sie wird auch eingeschränkt auf den von uns geprüften Typ mit den Serien-Nummern 70030 und 70032 bzw. 40636 und 40641.



