



ÖNORM EN 14181

Ausgabe: 2004-09-01

Normengruppen M, S3Z und U1

Ident (IDT) mit EN 14181:2004

ICS 13.040.40

Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen

Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring systems

Emissions des sources fixes – Assurance qualité des systèmes automatiques de mesure

Die Europäische Norm EN 14181 hat den Status einer Österreichischen Norm.

Die ÖNORM EN 14181 besteht aus

- diesem nationalen Deckblatt sowie
- der offiziellen deutschsprachigen Fassung der EN 14181:2004.

Fortsetzung
EN 14181 Seiten 1 bis 58

EUROPÄISCHE NORM
EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPÉENNE

EN 14181

Juli 2004

ICS 13.040.40

Deutsche Fassung

**Emissionen aus stationären Quellen - Qualitätssicherung für
automatische Messeinrichtungen**

Stationary source emissions - Quality assurance of
automated measuring systems

Émissions des sources fixes - Assurance qualité des
systèmes automatiques de mesure

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 3. November 2003 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

© 2004 CEN Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem
Verfahren, sind weltweit den nationalen Mitgliedern von CEN vorbehalten.

Ref. Nr. EN 14181:2004 D

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Grundlagen	10
6 Kalibrierung und Validierung der AMS (QAL2)	12
7 Laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL3)	21
8 Jährliche Funktionsprüfung (AST)	23
9 Dokumentation	27
Anhang A (normativ) Funktionskontrolle der AMS in QAL2 und AST	28
Anhang B (normativ) Linearitätsprüfung	32
Anhang C (normativ) CUSUM-Regelkarten	34
Anhang D (informativ) Dokumentation	40
Anhang E (informativ) Beispiel für die Berechnung der Kalibrierfunktion und die Variabilitätsprüfung	42
Anhang F (informativ) Beispiel für die Berechnung der Standardabweichung s_{AMS} am Null- und Referenzpunkt	50
Anhang G (informativ) Beispiel für die Anwendung der Kalibrierfunktion und die Variabilitätsprüfung in der AST	53
Anhang H (informativ) CUSUM-Regelkarte für den Feldeinsatz (Drift)	57
Literaturhinweise	58

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14181:2004) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2004 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben. Es unterstützt Anforderungen der EU-Richtlinien 2000/76/EG [1] und 2001/80/EG [2] und ist auch für andere Zwecke anwendbar.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Diese Norm beschreibt die notwendigen Verfahren der Qualitätssicherung, die sicherstellen, dass eine automatische Messeinrichtung (AMS) zur Messung von Emissionen in der Lage ist, festgelegte Anforderungen an die Unsicherheit von Messwerten einzuhalten. Entsprechende Anforderungen werden in Gesetzen, beispielsweise in EU-Richtlinien [1], [2] oder in der nationalen Gesetzgebung und ganz allgemein durch die zuständigen Behörden festgelegt.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden drei verschiedene Qualitätssicherungsstufen (QAL1, QAL2 und QAL3) festgelegt. Diese Qualitätssicherungsstufen umfassen die Eignung einer automatischen Messeinrichtung für die Messaufgabe (beispielsweise vor oder während der Beschaffung der Messeinrichtung), die Validierung der automatischen Messeinrichtung nach dem Einbau und die Kontrolle während des Betriebs an der industriellen Anlage. Weiterhin wird eine jährliche Funktionsprüfung (AST) festgelegt.

Die Feststellung der Eignung der automatischen Messeinrichtung und des Messverfahrens wird in EN ISO 14956 (QAL1) behandelt. Das dort beschriebene Verfahren beruht auf der Berechnung der Gesamtunsicherheit der Messwerte der automatischen Messeinrichtung. Diese Gesamtunsicherheit wird unter Berücksichtigung derjenigen Unsicherheitsbeiträge berechnet, die durch die einzelnen, zur Unsicherheit beitragenden Verfahrenskenngrößen der Messeinrichtung hervorgerufen werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt Verfahren zur Einrichtung von Qualitätssicherungsstufen (QAL) für automatische Messeinrichtungen, die an industriellen Anlagen zur Ermittlung der Abgasbestandteile und weiterer Kenngrößen des Abgases installiert sind, fest.

Diese Norm legt folgende Verfahren fest:

- ein Verfahren (QAL2) zur Kalibrierung der automatischen Messeinrichtung und zur Ermittlung der Variabilität der damit ermittelten Messwerte, um so die Eignung der automatischen Messeinrichtung für ihre Anwendung nach dem Einbau nachzuweisen;
- ein Verfahren (QAL3) zur Aufrechterhaltung und Feststellung der geforderten Qualität der Messergebnisse während des normalen Betriebs der automatischen Messeinrichtung durch Überprüfung der Einhaltung der in QAL1 ermittelten Kenngrößen für den Null- und Referenzpunkt;
- ein Verfahren zur jährlichen Funktionsprüfung (AST) der automatischen Messeinrichtung zur Überprüfung, dass (i) die Messeinrichtung richtig arbeitet und ihre Leistung weiterhin ausreichend ist und (ii) ihre Kalibrierfunktion und Variabilität den zuvor ermittelten Kenngrößen entsprechen.

Diese Norm setzt voraus, dass die automatische Messeinrichtung zuvor die Prüfung nach den in EN ISO 14956 (QAL1) festgelegten Verfahren bestanden hat.

Diese Norm ist auf die Qualitätssicherung von automatischen Messeinrichtungen beschränkt und schließt die Qualitätssicherung des Datenerfassungs- und Datenaufzeichnungssystems der Anlage nicht ein.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung von Messverfahren durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*.

EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999)*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1
Luftbeschaffenheitsmerkmal
 quantifizierbare Eigenschaft einer zu untersuchenden Luftprobe, beispielsweise die Konzentration einer Luftkomponente

[ISO 6879:1995]

3.2
automatische Messeinrichtung AMS
 Messeinrichtung, die ständig an der Anlage zwecks kontinuierlicher Überwachung von Emissionen installiert ist

ANMERKUNG 1 Eine automatische Messeinrichtung ist ein Verfahren, das auf ein Referenzverfahren rückführbar ist.

ANMERKUNG 2 Neben dem Analysator gehören zu einer automatischen Messeinrichtung auch Einrichtungen zur Probenahme (z. B. Probenahmesonde, Probegasleitungen, Volumenstrommessgeräte, Regler, Förderpumpen) und zur Probenaufbereitung (z. B. Staubfilter, Trocknungseinrichtungen, Konverter, Verdünnungseinrichtungen). Diese Definition schließt auch Geräte zur Prüfung und Einstellung ein, die zur regelmäßigen Funktionsprüfung benötigt werden.

3.3

Kalibrierfunktion

linearer Zusammenhang zwischen den Werten des Standardreferenzmessverfahrens (SRM) und der automatischen Messeinrichtung (AMS) unter der Voraussetzung einer konstanten Reststandardabweichung

3.4

zuständige Behörde

Organisation oder Organisationen, die die Anforderungen von EU-Richtlinien umsetzen und Anlagen beaufsichtigen, die die Anforderungen dieser Europäischen Norm einhalten müssen

3.5

Vertrauensbereich (zweiseitig)

sind T_1 und T_2 zwei Funktionen der Beobachtungswerte und θ der zu schätzende Parameter einer Gesamtheit, so dass die Wahrscheinlichkeit $P_r(T_1 \leq \theta \leq T_2)$ mindestens gleich $(1 - \alpha)$ ist [wobei $(1 - \alpha)$ eine festgelegte positive Zahl kleiner als 1 ist], dann ist das Intervall zwischen T_1 und T_2 ein zweiseitiger $(1 - \alpha)$ -Vertrauensbereich für θ

[ISO 3534-1:1993]

ANMERKUNG Der 95%-Vertrauensbereich ist in Bild 1 dargestellt.

Dabei ist

$$T_1 = \theta - 1,96\sigma_0$$

$$T_2 = \theta + 1,96\sigma_0$$

$$I = T_2 - T_1 = 2 \times 1,96 \times \sigma_0$$

$$\sigma_0 = I / (2 \times 1,96)$$

n

f

m

die untere 95%-Vertrauensgrenze;

die obere 95%-Vertrauensgrenze;

die Länge des 95%-Vertrauensbereiches;

die dem 95%-Vertrauensbereich zugeordnete Standardabweichung;

die Anzahl der beobachteten Werte;

die Häufigkeit;

der Messwert.

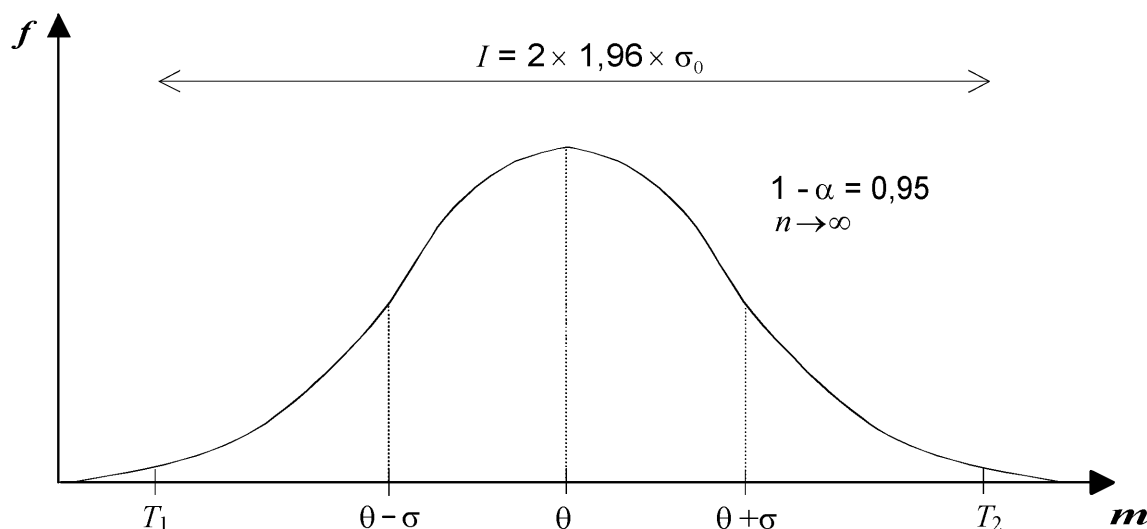


Bild 1 — Darstellung des 95%-Vertrauensbereiches einer Normalverteilung

In dieser Europäischen Norm wird die Standardabweichung σ_0 in QAL2 durch Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren geschätzt. Es wird vorausgesetzt, dass die als zulässige Unsicherheit bzw. Variabilität vorgegebene Anforderung an σ_0 durch den Verordnungsgeber (beispielsweise in einigen EU-Richtlinien) festgelegt wird. In dieser Norm wird vorausgesetzt, dass die geforderte Variabilität als σ_0 selbst oder als ein Viertel der Länge des 95%-Vertrauensbereiches angegeben wird.

3.6

CUSUM-Regelkarte

Berechnungsverfahren, bei dem die Größe der Drift und die Änderung der Präzision mit den entsprechenden Unsicherheitsbeiträgen verglichen werden, die in der QAL1 ermittelt wurden

3.7

Drift

monotone Änderung der Kalibrierfunktion in einem festgelegten Wartungsintervall, die zu einer Änderung des Messwertes führt

3.8

Emissionsgrenzwert

Grenzwert, auf den sich die Anforderung an die Unsicherheit bezieht

ANMERKUNG In den EU-Richtlinien [1] und [2] ist die Anforderung an die Unsicherheit auf den Tagesgrenzwert bezogen.

3.9

extraktive AMS

automatische Messeinrichtung mit einer mittels Probenahmeeinrichtung vom Gasstrom physikalisch getrennten Nachweiseinheit

3.10

Instabilität

aus Drift und Streuung bestehende Änderung des Messsignals auf Grund von Änderungen der Kalibrierfunktion innerhalb des Wartungsintervalls für einen gegebenen Wert des Luftbeschaffenheitsmerkmals. Drift und Streuung kennzeichnen die zeitabhängige monotone und stochastische Änderung des Messsignals

[ISO 6879:1995]

3.11

Geräteanzeige

Anzeige von Messwerten direkt an der automatischen Messeinrichtung ohne Verwendung der Kalibrierfunktion

3.12

Gesetzgebung

Richtlinien, Gesetze, Verordnungen und Vorschriften

3.13

Messgröße

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[ENV 13005:1999]

3.14

Messwert

vom Messsignal abgeleiteter Schätzwert des Luftbeschaffenheitsmerkmals; schließt gewöhnlich Berechnungen auf Grund der Kalibrierung und Umrechnungen in gesuchte Größen mit ein

[ISO 6879:1995]

3.15**nicht-extraktive AMS**

automatische Messeinrichtung mit einer Nachweiseinheit im Gasstrom oder in einem Teil des Gasstroms

3.16**Wartungsintervall**

maximal zulässige Zeitspanne, innerhalb derer die Einhaltung der angegebenen Werte der Verfahrenskenngrößen gewährleistet ist, ohne dass es dazu einer externen Wartung bedarf, beispielsweise Nachfüllung, Kalibrierung oder Justierung

[ISO 6879:1995]

3.17**AMS oder SRM zur Messung der Bezugsgrößen**

Messeinrichtung oder Standardreferenzmessverfahren zur Ermittlung der Daten, die zur Umrechnung der Messwerte auf Normbedingungen benötigt werden, d. h. AMS oder SRM zur Messung von Feuchte, Temperatur, Druck und Sauerstoffgehalt

3.18**Präzision**

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen den Ergebnissen, die mit der AMS aus jeweils aufeinander folgenden Geräteanzeigen am Null- und am Referenzpunkt in festgelegten Zeitabständen ermittelt werden

3.19**Referenzmaterial**

Material, das eine bekannte Konzentration einer Eingangsgröße durch Verwendung von Ersatzstoffen simuliert und auf nationale Standards rückführbar ist

ANMERKUNG Normalerweise verwendete Ersatzstoffe sind Kalibriergase, Gaszellen, Gitter oder Filter.

3.20**Einstellzeit**

Zeitspanne, die ein Messgerät benötigt, um auf eine sprunghafte Änderung des Wertes des Luftbeschaffenheitsmerkmals mit einer entsprechenden Änderung des Messsignals zu reagieren

[ISO 6879:1995]

3.21**Referenzpunktanzeige**

Geräteanzeige der automatischen Messeinrichtung bei Simulation der Eingangsgröße bei einer bestimmten erhöhten Konzentration

ANMERKUNG 1 Diese Simulation sollte möglichst alle Teile der Messeinrichtung, die signifikant zu ihrer Leistung beitragen, einschließen.

ANMERKUNG 2 Die Referenzpunktanzeige liegt bei etwa 80 % des Messbereiches.

3.22**Normbedingungen**

in EU-Richtlinien angegebene Bedingungen, die zur Normierung von Messwerten zu verwenden sind, um so die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten zu überprüfen

3.23**Standardabweichung**

positive Quadratwurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung vom arithmetischen Mittelwert geteilt durch die Anzahl der Freiheitsgrade

ANMERKUNG Die Anzahl der Freiheitsgrade ist die Anzahl der Messungen minus Eins.

3.24**Standardreferenzmessverfahren SRM**

Verfahren, das zur Bestimmung eines Luftbeschaffenheitsmerkmals beschrieben und standardisiert wurde, und das kurzzeitig an der Anlage zu Überprüfungs Zwecken eingesetzt wird

ANMERKUNG Wird auch als Referenzmessverfahren bezeichnet.

3.25**Messunsicherheit**

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte

[ENV 13005:1999]

3.26**Variabilität**

Standardabweichung der Differenzen aus den Vergleichsmessungen zwischen dem Standardreferenzmessverfahren und der automatischen Messeinrichtung

3.27**Nullpunktanzeige**

Geräteanzeige der automatischen Messeinrichtung bei Simulation der Eingangsgröße bei der Konzentration Null

ANMERKUNG Diese Simulation sollte möglichst alle Teile der Messeinrichtung, die signifikant zu ihrer Leistung beitragen, einschließen.

4 Symbole und Abkürzungen**4.1 Symbole**

a	Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion
$\hat{a}$	bester Schätzwert von a
b	Steigung der Kalibrierfunktion
$\hat{b}$	bester Schätzwert von b
D_i	Differenz zwischen den gemessenen SRM-Werten y_i und den Werten $\hat{y}_i$ der kalibrierten AMS
$\bar{D}$	Mittelwert von D_i
D_{adjust}	Betrag, um den die AMS bei Feststellung einer Drift korrigiert werden muss
d_t	Differenz zwischen der aktuellen Geräteanzeige der AMS und dem Referenzwert
d_{t-1}	Differenz zwischen dem vorherigen Messsignal der AMS und dem Referenzwert
E	Emissionsgrenzwert
h_s	Prüfwert zur Erkennung einer Abnahme der Präzision
h_x	Prüfwert zur Erkennung einer Drift
k_s	Konstante zur Berechnung der vorläufigen Summe für die Standardabweichung
k_v	Prüfwert für die Variabilität (auf einem χ^2 -Test basierend, mit einem β -Wert von 50 % und einer Anzahl N von Messwertepaaren)

k_x	Konstante zur Berechnung der vorläufigen Summe der positiven und negativen Differenzen und zur Berechnung der benötigten Korrektur der AMS
N	Anzahl der Wertepaare der Vergleichsmessungen
$N(s)$	Anzahl der Geräteanzeigen seit dem Auftreten einer von Null verschiedenen Standardabweichung
$N(\text{pos})$	Anzahl der Geräteanzeigen seit dem Erkennen einer positive Abweichung
$N(\text{neg})$	Anzahl der Geräteanzeigen seit dem Erkennen einer negativen Abweichung
P	Prozentwert
s_p	vorläufige normierte Summe der Standardabweichungen der AMS (QAL3)
s_t	vorläufige normierte Summe der Standardabweichungen der AMS zum Zeitpunkt t (QAL3)
s_{t-1}	vorläufige normierte Summe der Standardabweichungen der AMS zum Zeitpunkt $t-1$ (QAL3)
s_D	Standardabweichung der Differenzen D_i der Vergleichsmessungen
u_{inst}	Unsicherheit auf Grund von Instabilität (ausgedrückt als Standardabweichung)
u_{temp}	Unsicherheit auf Grund von Temperatureinflüssen (ausgedrückt als Standardabweichung)
u_{pres}	Unsicherheit auf Grund von Druckeinflüssen (ausgedrückt als Standardabweichung)
u_{volt}	Unsicherheit auf Grund von Einflüssen der elektrischen Spannung (ausgedrückt als Standardabweichung)
u_{others}	jede andere Unsicherheit, die die Geräteanzeige bei Aufgabe von Referenzmaterial am Null- und Referenzpunkt beeinflussen kann (ausgedrückt als Standardabweichung)
x_i	unter AMS-Messbedingungen ermitteltes i -tes Messsignal der AMS
$\bar{x}$	Mittelwert der Messsignale x_i der AMS
x_t	Bezugswert zum Zeitpunkt t (QAL3)
y_i	i -ter SRM-Wert
$\bar{y}$	Mittelwert der SRM-Werte y_i
$y_{i,s}$	SRM-Wert y_i unter Normbedingungen
$y_{s,\text{min}}$	kleinster SRM-Wert unter Normbedingungen
$y_{s,\text{max}}$	größter SRM-Wert unter Normbedingungen
$\hat{y}_i$	besten Schätzwert des „wahren Wertes“, der mit Hilfe der Kalibrierfunktion aus dem Messsignal x_i der AMS berechnet wird
$\hat{y}_{i,s}$	besten Schätzwert des „wahren Wertes“ unter Normbedingungen, der aus dem Messsignal x_i der AMS berechnet wird
y_t	aktuelle Geräteanzeige der AMS zum Zeitpunkt t (QAL3)
Z	Offset (Differenz zwischen der Nullpunktanzeige der AMS und Null)
$\Sigma(\text{pos})_p$	vorläufige normierte Summe der positiven Drift der AMS
$\Sigma(\text{pos})_t$	normierte Summe der positiven Drift der AMS zum Zeitpunkt t
$\Sigma(\text{pos})_{t-1}$	vorherige normierte Summe der positiven Drift der AMS zum Zeitpunkt $t-1$
$\Sigma(\text{neg})_p$	vorläufige normierte Summe der negativen Drift der AMS
$\Sigma(\text{neg})_t$	normierte Summe der negativen Drift der AMS zum Zeitpunkt t

EN 14181:2004 (D)

$\Sigma(\text{neg})_{t-1}$	vorherige normierte Summe der negativen Drift der AMS zum Zeitpunkt $t-1$
s_{AMS}	in QAL3 verwendete Standardabweichung der AMS
α	Signifikanzniveau
ε_i	Abweichung zwischen y_i und dem Erwartungswert
σ_0	aus Anforderungen der Gesetzgebung abgeleitete Messunsicherheit

4.2 Abkürzungen

AMS	automatische Messeinrichtung
AST	jährliche Funktionsprüfung
ELV	Emissionsgrenzwert
QA	Qualitätssicherung
QAL	Qualitätssicherungsstufe
QAL1	erste Qualitätssicherungsstufe
QAL2	zweite Qualitätssicherungsstufe
QAL3	dritte Qualitätssicherungsstufe
QC	Qualitätskontrolle
SRM	Standardreferenzmessverfahren

5 Grundlagen**5.1 Allgemeines**

Eine automatische Messeinrichtung (AMS), die an Anlagen eingesetzt werden soll, die unter EU-Richtlinien (z. B. [1] und [2]) fallen, muss eine Prüfung hinsichtlich ihrer Eignung für die Messaufgabe (Parameter und Zusammensetzung des Abgases) in der ersten Qualitätssicherungsstufe (QAL1) nach den in EN ISO 14956 festgelegten Verfahren bestanden haben. Durch Anwendung dieser Norm soll nachgewiesen werden, dass die Gesamtunsicherheit der mit der AMS erzielten Ergebnisse die Anforderungen an die Unsicherheit einhält, die in den anzuwendenden Vorschriften festgelegt ist. In QAL1 wird die in der anzuwendenden Vorschrift geforderte Gesamtunsicherheit berechnet, indem alle relevanten Unsicherheitsbeiträge, die von den einzelnen Verfahrenskenngrößen hervorgerufen werden, in geeigneter Weise addiert werden.

Die zweite Qualitätssicherungsstufe (QAL2) und die jährliche Funktionsprüfung (AST) betreffen die Prüflaboratorien. Die dritte Qualitätssicherungsstufe (QAL3) betrifft die Anlagenbetreiber.

Die zweite Qualitätssicherungsstufe umfasst die Ermittlung der Kalibrierfunktion und ihrer Variabilität sowie eine Überprüfung der Variabilität der Messwerte der AMS durch Vergleich mit in der Gesetzgebung festgelegten Messunsicherheiten. Die Prüfungen im Rahmen der QAL2 werden an geeigneten AMS durchgeführt, die zuvor richtig eingebaut und in Betrieb genommen wurden. Die Kalibrierfunktion wird aus den Ergebnissen einer Anzahl von Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren (SRM) gewonnen. Die Variabilität der mit der AMS ermittelten Messwerte wird dann mit der geforderten Unsicherheit verglichen.

Die zweite Qualitätssicherungsstufe wird regelmäßig wiederholt und nach größeren Änderungen beim Anlagenbetrieb, nach Reparatur der AMS oder auf Grund von entsprechenden gesetzlichen Anforderungen durchgeführt.

Die dritte Qualitätssicherungsstufe umfasst die Überprüfung der Drift und Präzision. Damit wird festgestellt, ob die AMS während des Betriebs im Regelbereich arbeitet und somit die festgelegten Anforderungen an die Messunsicherheit einhält. Dies geschieht durch Auswertung der Ergebnisse von regelmäßigen Überprüfungen des Null- und Referenzpunktes der AMS mit Hilfe von Regelkarten, wobei die Überprüfung des Null- und Referenzpunktes auf denjenigen Verfahren basiert, die zur Ermittlung der Wiederholstandardabweichung am Null- und Referenzpunkt in QAL1 verwendet wurden. Abhängig vom Ergebnis der Ermittlungen kann eine Einstellung des Null- und Referenzpunktes oder eine Wartung der AMS notwendig sein.

In der jährlichen Funktionsprüfung (AST) wird ermittelt, ob die Unsicherheit der mit der AMS ermittelten Messwerte – wie bei der letzten Überprüfung in QAL2 – die Anforderung an die Messunsicherheit erfüllt. Weiterhin wird geprüft, ob die im Rahmen der zuletzt durchgeführten QAL2 ermittelte Kalibrierfunktion noch gültig ist. Die Gültigkeit der mit der AMS ermittelten Messwerte erfolgt mit Hilfe einer Reihe von Funktionskontrollen sowie einer begrenzten Anzahl von Vergleichsmessungen mit einem geeigneten Standardreferenzmessverfahren.

5.2 Einschränkungen

Bild 2 zeigt die Komponenten der AMS, die durch diese Norm berücksichtigt werden.

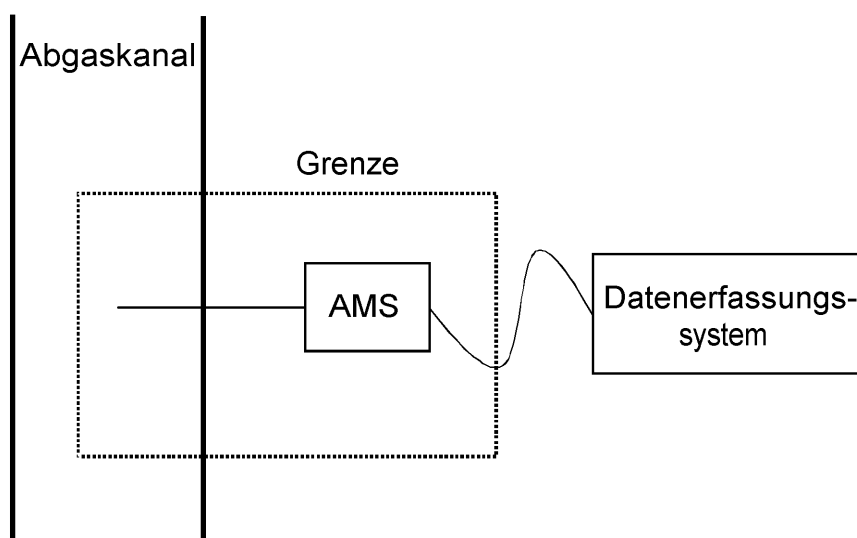


Bild 2 — Grenzen der Qualitätssicherung der AMS unter Ausschluss des Datenerfassungssystems

ANMERKUNG 1 Diese Norm schließt den durch das Datenerfassungs- und Datenaufzeichnungssystem der AMS oder der Anlage hervorgerufenen Einfluss auf die Unsicherheit der Messergebnisse nicht ein.

ANMERKUNG 2 Die Qualität des Datenerfassungs- und Datenaufzeichnungssystems kann ebenso großen Einfluss bei der Ermittlung der Qualität der im gesamten Messprozess ermittelten Ergebnisse haben wie die Qualität der AMS selbst. In verschiedenen Ländern gibt es unterschiedliche Anforderungen an Datenaufzeichnungssysteme und an die Darstellung der Daten.

Die Messsignale der AMS müssen bei den Vergleichsmessungen in QAL2 und AST unter Verwendung eines unabhängigen Datenerfassungssystems direkt an der AMS (z. B. als Analog- oder Digitalsignal) gewonnen werden. Dieses unabhängige Datenerfassungssystem wird durch die Organisation, die die Prüfungen in QAL2 und AST durchführt, bereitgestellt. Alle Daten müssen unkorrigiert (ohne Korrektur bezüglich z. B. Temperatur und Sauerstoffgehalt) aufgezeichnet werden. Für die Erfassung der Messsignale der AMS kann zusätzlich ein Datenerfassungssystem der Anlage verwendet werden, wenn dieses einer regelmäßigen Qualitätskontrolle unterliegt.

5.3 Messort und Einbau der Messeinrichtung

Die AMS ist nach den Anforderungen der entsprechenden Europäischen und/oder Internationalen Normen einzubauen. Es muss besonders auf leichte Zugänglichkeit der AMS für regelmäßige Wartungsarbeiten und andere notwendige Tätigkeiten geachtet werden.

ANMERKUNG Die AMS sollte möglichst so eingebaut werden, dass sie eine Probe misst, die repräsentativ für die Zusammensetzung des Abgases ist.

Alle Messungen müssen mit einer geeigneten AMS für die Messkomponente und mit geeigneten AMS für die Bezugsgrößen durchgeführt werden, wobei die Messeinrichtungen in einer geeigneten Arbeitsumgebung einzubauen sind.

Die Messbühne für den Zugang zur AMS muss ohne weiteres die Durchführung der Vergleichsmessungen mit einem SRM erlauben. Um vergleichbare Messungen zwischen der AMS und dem SRM zu erhalten, sind die Messöffnungen für das SRM so nah wie möglich bei der AMS einzurichten, wobei die Messöffnungen keinesfalls mehr als drei hydraulische Durchmesser unterhalb oder oberhalb des Einbauortes der AMS liegen dürfen.

Für die regelmäßige Überprüfung und zur Minimierung des Zeitaufwandes zur Implementierung der Qualitätssicherung nach dieser Norm ist es wichtig, dass die AMS gut zugänglich ist. Ein sauberer, gut belüfteter und gut beleuchteter Arbeitsraum an der AMS wird benötigt, damit das Personal die Arbeiten effektiv durchführen kann. Geeignete Schutzmaßnahmen für das Personal und die Geräte sind erforderlich, wenn die Messbühne dem Wetter ausgesetzt ist.

5.4 Prüflaboratorien zur Durchführung der SRM-Messungen

Die Prüflaboratorien, die die Messungen mit dem SRM durchführen, müssen ein akkreditiertes Qualitätssicherungssystem nach EN ISO/IEC 17025 oder eine direkte Zulassung durch die entsprechende zuständige Behörde besitzen. Weiterhin müssen sie ausreichende Erfahrung in der Durchführung von Messungen mit dem geeigneten SRM haben. Falls verfügbar, muss das in einer Europäischen Norm beschriebene SRM verwendet werden. Falls eine solche Norm nicht existiert, sind internationale oder nationale Normen anzuwenden, die die Bereitstellung der Daten mit einer entsprechenden wissenschaftlichen Qualität sicherstellen.

6 Kalibrierung und Validierung der AMS (QAL2)

6.1 Allgemeines

Die Prüfung muss die folgenden Schritte umfassen:

- Einbau der AMS;
- Kalibrierung der AMS mit Hilfe von Vergleichsmessungen mit einem SRM;
- Ermittlung der Variabilität der AMS und Überprüfung der Einhaltung der festgelegten Unsicherheit.

Der Ablauf der kombinierten Prüfungen ist in Bild 3 dargestellt.

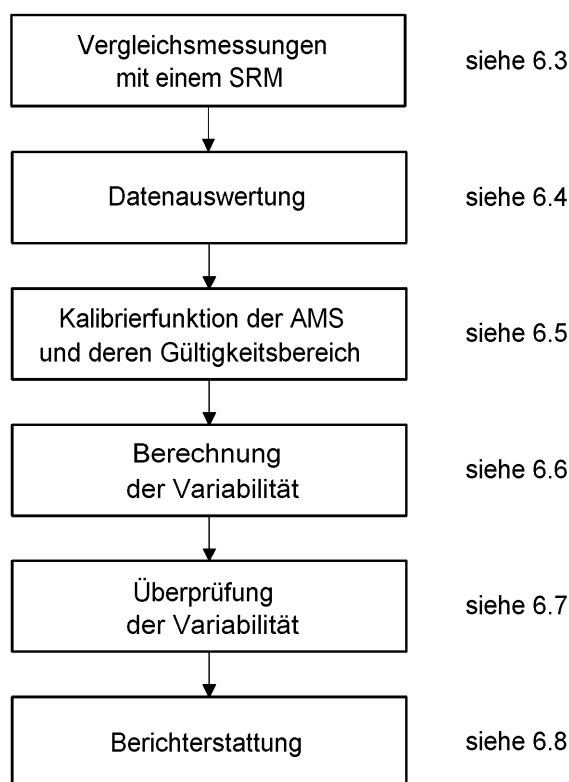


Bild 3 — Ablaufdiagramm der Kalibrierung und der Variabilitätsprüfung

Die zweite Qualitätssicherungsstufe (QAL2) ist für alle Messgrößen durchzuführen:

- spätestens nach fünf Jahren für jede AMS oder häufiger, wenn dies von der Gesetzgebung oder der zuständigen Behörde gefordert wird (z. B. verlangt die EU-Richtlinie 2000/76/EC über die Verbrennung von Abfällen [1], dass alle drei Jahre Vergleichsmessungen durchzuführen sind).

Weiterhin ist QAL2 für alle Messgrößen durchzuführen, die betroffen sind durch:

- wesentliche Änderungen der Betriebsbedingungen der Anlage (z. B. Änderung der Abgasreinigungsanlage oder Wechsel des Brennstoffs), oder
- wesentliche Änderungen oder Reparaturen der AMS, welche die ermittelten Ergebnisse signifikant beeinflussen.

Über die Ergebnisse der QAL2 muss innerhalb von sechs Monaten nach den Änderungen ein entsprechender Bericht vorgelegt werden. Während der Zeitdauer bis zur Erstellung einer neuen Kalibrierfunktion ist die vorherige Kalibrierfunktion (falls notwendig mit Extrapolation) zu verwenden.

Beispiele zur Berechnung der Kalibrierfunktion und zur Durchführung der Variabilitätsprüfung werden in Anhang E beschrieben.

6.2 Funktionskontrolle

Die Anforderungen an den Einbau und an den Messort nach 5.3 müssen erfüllt sein.

Vor der Kalibrierung (siehe 6.4 und 6.5) und der Variabilitätsprüfung (siehe 6.6 und 6.7) muss überprüft werden, dass die AMS in der vorgeschriebenen Weise in Betrieb genommen wurde, z. B. nach den Angaben des

Lieferanten oder Herstellers der AMS. Es muss weiterhin gezeigt und dokumentiert werden, dass die AMS bei Aufgabe einer Leerprobe ein Nullsignal liefert.

ANMERKUNG 1 Bei einigen Messeinrichtungen ist es schwierig, ein Nullsignal zu erzeugen. In diesen Fällen kann die AMS aus dem Schornstein genommen und auf einer Werkbank oder ähnlichen Einrichtung auf Null eingestellt werden. Als Alternative kann eine absorptionsfreie Messstrecke zur Überprüfung des Nullpunkts in den Schornstein eingebaut werden.

Die Funktionskontrolle vor der Kalibrierung ist nach Anhang A durchzuführen.

ANMERKUNG 2 Die anzuwendenden Schutzmaßnahmen hängen vom jeweiligen Ort ab. Staubbmessungen erfordern eine besondere Aufmerksamkeit.

6.3 Vergleichsmessungen mit einem SRM

Zur Kalibrierung und Validierung der AMS mit einem unabhängigen Verfahren sind Vergleichsmessungen mit der AMS und einem SRM durchzuführen.

Der alleinige Einsatz von Referenzmaterialien zur Ermittlung der Kalibrierfunktion ist nicht ausreichend und daher nicht erlaubt. Dies liegt daran, dass Referenzmaterialien der Abgasmatrix nicht ausreichend entsprechen. Weiterhin können sie nicht verwendet werden, um die Repräsentativität des Messpunktes bzw. der Messpunkte der AMS sicherzustellen. Außerdem schließt die Verwendung von Referenzmaterialien nicht in allen Fällen die Probenahmeeinrichtung ein. Falls jedoch die in den Vergleichsmessungen mit der AMS und dem SRM ermittelten Ergebnisse nur geringe Änderungen aufweisen und die gemessenen Konzentrationen deutlich unterhalb des Emissionsgrenzwertes liegen, kann eine Extrapolation der Kalibrierfunktion bis zum Emissionsgrenzwert mit Hilfe geeigneter Referenzmaterialien überprüft werden, wenn der Einfluss von Störkomponenten auf die AMS ausreichend berücksichtigt wird.

Falls die normalen Betriebsbedingungen der Anlage eindeutige und unterscheidbare Betriebsmodi des Anlagenprozesses einschließen (beispielsweise Wechsel des Brennstoffs), müssen zusätzliche Kalibrierungen durchgeführt und die entsprechenden Kalibrierfunktionen für jeden Betriebsmodus aufgestellt werden.

ANMERKUNG 1 Es wird empfohlen, in Voruntersuchungen zu ermitteln, ob eine vollständige Kalibrierung über den gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt werden kann. Anderenfalls sollte die zuständige Behörde auf Grund ihrer Erfahrung beurteilen, ob die Aufstellung einer Kalibrierfunktion, die alle normalen Änderungen des Anlagenprozesses einschließt, sinnvoll ist.

Um sicherzustellen, dass die Kalibrierfunktion für die Betriebsbedingungen, unter denen die Anlage betrieben wird, anwendbar ist, müssen die Konzentrationen während der Kalibrierung innerhalb der normalen Betriebsbedingungen der Anlage so weit wie möglich variiert werden. Dies soll sicherstellen, dass die Kalibrierung der AMS in einem größtmöglichen Bereich gültig ist und die meisten Betriebsbedingungen abdeckt.

Die Variabilitätsprüfung (siehe 6.7) ist für jede Kalibrierfunktion, d. h. für jeden Betriebsmodus, durchzuführen.

Zur Messung der Emissionen im Messquerschnitt des Abgaskanals ist ein Standardreferenzmessverfahren zu verwenden, wobei der Messquerschnitt so nah wie möglich an der AMS liegt, ohne dass die ermittelten Ergebnisse durch die jeweils andere Messeinrichtung beeinflusst werden.

Die zur Anwendung des SRM benötigten Geräte dürfen die AMS-Messungen weder beeinflussen noch stören.

Für jede Kalibrierung sind mindestens 15 gültige Vergleichsmessungen unter normalen Betriebsbedingungen der Anlage durchzuführen. Diese Messungen müssen gleichmäßig über mindestens drei Tage und gleichmäßig über jeden Messtag, der normalerweise acht bis zehn Stunden umfasst, verteilt sein (z. B. nicht fünf Messungen am Vormittag und keine am Nachmittag). Die Vergleichsmessungen sind innerhalb von 4 Wochen durchzuführen.

ANMERKUNG 2 Die geforderte Verteilung der 15 Messungen über die drei Tage trägt wesentlich zur Verringerung der gegenseitigen Beeinflussung aufeinander folgender Messergebnisse bei (d. h., die Autokorrelation zwischen den berechneten Differenzen der Ergebnisse der AMS- und SRM-Messung wird vermieden). Die alternative Durchführung von mehr Messungen in einem kürzeren Zeitintervall kann zur Aufstellung einer ungültigen Kalibrierfunktion führen.

ANMERKUNG 3 Die Anzahl von mindestens 15 gültigen Messungen kann in der Praxis zur Folge haben, dass mehr als 15 Proben genommen werden müssen, da einige auf Grund einer unzureichenden Qualität als ungültig erachtet werden können.

ANMERKUNG 4 Die Anforderung, dass Messungen gleichmäßig über mindestens drei Tage verteilt werden müssen, bedeutet nicht, dass die Messungen an drei aufeinander folgenden Tagen durchzuführen sind.

Ein Datensatz ist gültig, wenn alle nachfolgend aufgeführten Anforderungen erfüllt sind:

- die SRM-Messungen werden nach der entsprechenden Norm durchgeführt;
- die Zeitspanne jedes Messsignals der AMS ist größer als 90 % der Mittelungszeit (unter Ausschluss aller Messsignale oberhalb von 100 % oder unterhalb von 0 % des Messbereiches der AMS sowie von Messsignalen, die während interner Überprüfungen, z. B. Prüfgasaufgabe, und während jeglicher Art von Fehlfunktion der AMS gewonnen wurden).

Bei der Durchführung der Vergleichsmessungen mit der AMS und dem SRM besteht jedes Ergebnis aus einem Messwertepaar (jeweils ein AMS-Messsignal und ein SRM-Messwert), wobei jeder Wert dieselbe Zeitspanne überdecken muss.

Die Probenahmedauer für jede einzelne Vergleichsmessung muss mindestens 30 min oder mindestens das Vierfache der Einstellzeit der AMS einschließlich Probenahmeeinrichtung betragen, je nachdem, welcher Wert größer ist. Als Einstellzeit ist der Wert zu verwenden, der im Rahmen der Untersuchungen in QAL1 ermittelt wurde. Im Allgemeinen wird empfohlen, die Kalibrierung auf Basis der kürzesten dem Emissionsgrenzwert zugeordneten Mittelungszeit durchzuführen. Das Datenaufzeichnungssystem muss eine Mittelungszeit haben, die deutlich kürzer als die Einstellzeit der AMS ist.

Falls die Probenahmedauer kürzer als 1 h ist, muss der zeitliche Abstand zwischen dem Beginn der einzelnen Probenahmen mindestens 1 h betragen.

Die mit dem SRM ermittelten Ergebnisse müssen auf die Bedingungen bezogen werden, unter denen die AMS-Messungen durchgeführt werden (z. B. die Bedingungen für Druck und Temperatur). Zur Aufstellung der Kalibrierfunktion und zur Durchführung der Variabilitätsprüfung sind alle zusätzlichen Parameter und Werte, die zur Umrechnung auf die Messbedingungen der AMS und zur Umrechnung auf Normbedingungen benötigt werden, für jedes Messwertepaar zu ermitteln.

BEISPIEL Falls die AMS gasförmiges HCl in der Einheit mg/m^3 im feuchten Abgas misst, wird das SRM-Ergebnis in derselben Einheit angegeben (mg/m^3 bezogen auf feuchtes Abgas mit demselben Wasserdampfanteil).

6.4 Datenauswertung

6.4.1 Aufbereitung der Daten

Die einzelnen Schritte zur Bereitstellung der Daten, die zur Aufstellung der Kalibrierfunktion und zur Durchführung der Variabilitätsprüfung benötigt werden, sind in Bild 4 dargestellt.

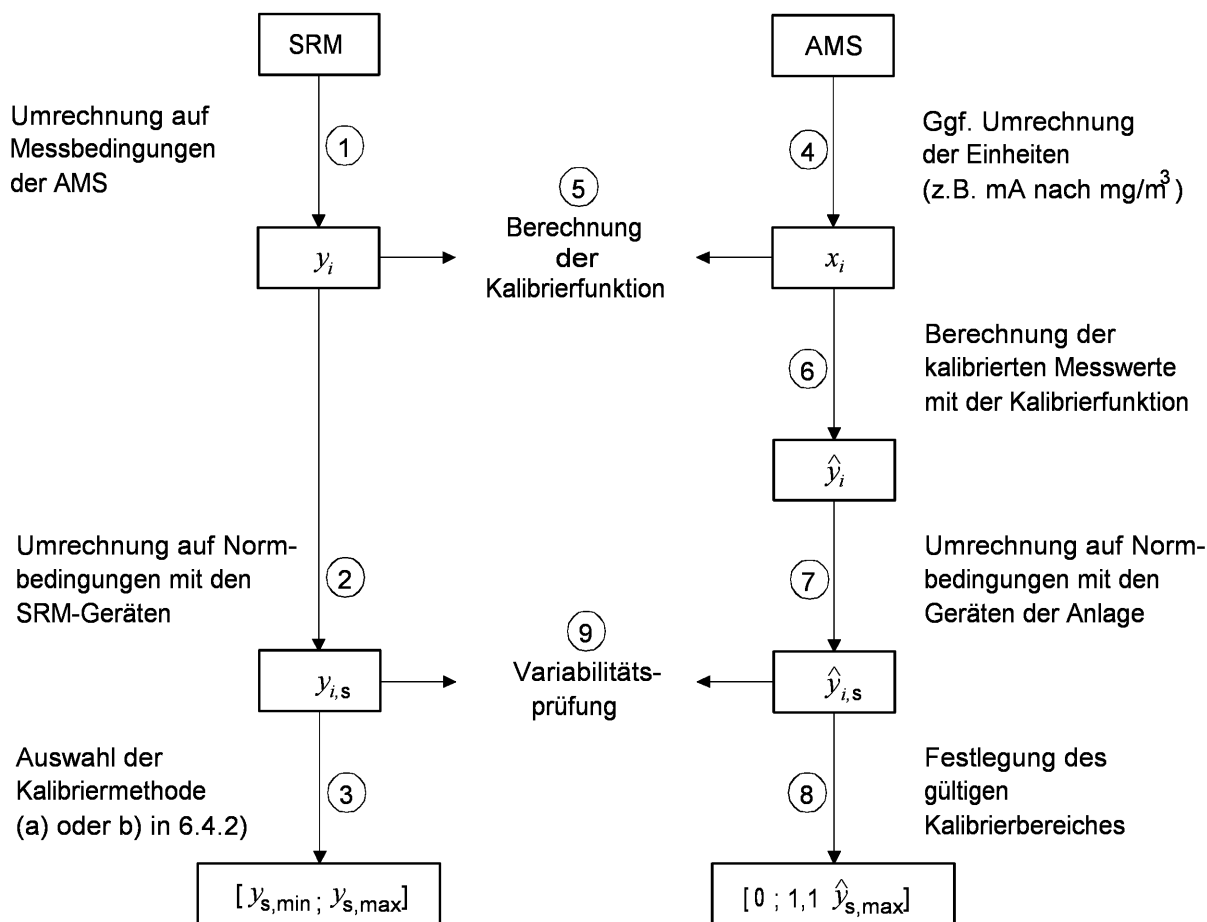


Bild 4 — Ablaufdiagramm zur Darstellung der einzelnen Schritte der Kalibrierung und der Variabilitätsprüfung¹⁾

Die AMS muss unter den Abgasbedingungen kalibriert werden, unter denen die AMS-Messungen durchgeführt werden. Falls notwendig, müssen dazu die SRM-Werte auf die Messbedingungen der AMS umgerechnet werden. Dies liefert die SRM-Messwerte y_i in Einheiten der Massenkonzentration (z. B. in mg/m³).

Das Messsignal x_i der AMS kann ein Signal in einer elektrischen Einheit (z. B. in mA oder Volt) oder in einer Einheit der Massenkonzentration (z. B. in mg/m³) sein.

ANMERKUNG Für nicht-extraktive AMS, die das Abgas direkt messen, sollte die Kalibrierfunktion für Betriebsbedingungen angegeben werden. Für extraktive AMS, die unter festgelegten Bedingungen messen, wird die Kalibrierfunktion für diese Bedingungen angegeben.

6.4.2 Aufstellung der Kalibrierfunktion

In dieser Norm wird grundsätzlich vorausgesetzt, dass die Kalibrierfunktion geradlinig ist und eine konstante Reststandardabweichung aufweist. Die Kalibrierfunktion muss durch den folgenden Modellansatz beschrieben werden (siehe ISO 11095):

$$y_i = a + b x_i + \varepsilon_i \quad (1)$$

1) Die Zahlen in den Kreisen beschreiben die Reihenfolge der einzelnen Schritte.

Dabei ist

- x_i das i -te Messsignal der AMS mit $i = 1$ bis N und $N \geq 15$;
- y_i das i -te Messergebnis des SRM mit $i = 1$ bis N und $N \geq 15$;
- ε_i die Abweichung zwischen y_i und dem Erwartungswert;
- a der Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion;
- b die Steigung der Kalibrierfunktion.

Dieses allgemeine Verfahren setzt einen ausreichend großen Bereich von gemessenen Konzentrationswerten voraus, damit die Kalibrierfunktion für den gesamten Konzentrationsbereich, der unter normalen Betriebsbedingungen auftreten kann, gültig ist. Nach 6.3 ist es wesentlich, dass der Konzentrationsbereich innerhalb der normalen Betriebsbedingungen der Anlage so groß wie möglich ist, um eine gültige Kalibrierfunktion zu erhalten. Jedoch kann es bei einer großen Anzahl von Anlagen schwierig sein, innerhalb der normalen Betriebsbedingungen einen ausreichend großen Konzentrationsbereich einzustellen. Für diese Fälle, in denen der Konzentrationsbereich (gemessen mit dem SRM) kleiner als 15 % des Emissionsgrenzwertes ist, wird nachfolgend ein anderes (ähnliches) Verfahren beschrieben (Verfahren b).

ANMERKUNG 1 Falls der Konzentrationsbereich geringfügig größer als 15 % des Emissionsgrenzwertes ist, und falls die Anwendung des Verfahrens a) zu einer ungeeigneten Kalibrierfunktion führt (z. B. eine Kalibrierfunktion mit negativer Steigung), kann stattdessen das Verfahren b) verwendet werden.

Es sind die folgenden Größen zu berechnen:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (3)$$

Die Differenz ($y_{s,\max} - y_{s,\min}$) zwischen der größten und kleinsten gemessenen SRM-Konzentration unter Normbedingungen ist zu berechnen.

- a) Falls die Differenz ($y_{s,\max} - y_{s,\min}$) größer oder gleich 15 % des Emissionsgrenzwertes ist, sind die folgenden Werte zu berechnen:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - b \bar{x} \quad (5)$$

- b) Falls die Differenz ($y_{s,\max} - y_{s,\min}$) kleiner als 15 % des Emissionsgrenzwertes ist, sind die folgenden Werte zu berechnen:

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} \quad (6)$$

$$\hat{a} = -\hat{b} Z \quad (7)$$

Dabei ist der Offset Z die Differenz zwischen der Nullpunktanzeige der AMS und Null.

ANMERKUNG 2 Für viele automatische Messeinrichtungen beträgt der Offset 4 mA.

Für die Berechnung nach Alternative b) ist es wichtig, dass vor den Vergleichsmessungen überprüft wird, dass die AMS bei Aufgabe einer Leerprobe (wie in 6.2 festgelegt) eine Geräteanzeige an oder unterhalb der Nachweisgrenze (wie in QAL1 gezeigt) liefert.

Zur Veranschaulichung der Kalibrierfunktion und des gültigen Kalibrierbereich müssen die Ergebnisse grafisch dargestellt werden (x-y-Plot).

6.5 Kalibrierfunktion der AMS und deren Gültigkeit

Die Kalibrierfunktion wird durch Gleichung (8) beschrieben:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i \quad (8)$$

Dabei ist

$\hat{y}_i$ der kalibrierte Messwert der AMS;

x_i das Messsignal der AMS.

Jedes Messsignal x_i der AMS ist mit Hilfe der Kalibrierfunktion in einen kalibrierten Wert $\hat{y}_i$ umzurechnen.

ANMERKUNG 1 Es wird empfohlen, die Kalibrierfunktion in das Datenerfassungssystem der Anlage aufzunehmen.

ANMERKUNG 2 $\hat{y}_i$ ist das kalibrierte Messergebnis der AMS. Nach bestimmten EU-Richtlinien (siehe [1], [2]) ist vor dem Vergleich mit dem Emissionsgrenzwert die geforderte Messunsicherheit von diesem Ergebnis abzuziehen. Dieses Verfahren ist nicht Bestandteil dieser Norm. Das kalibrierte Ergebnis $\hat{y}_i$ der AMS beinhaltet nicht die Subtraktion der geforderten Messunsicherheit.

Die Kalibrierfunktion ist nur gültig, wenn die Anlage innerhalb des gültigen Kalibrierbereichs betrieben wird. Dieser gültige Kalibrierbereich umfasst den Kalibrierbereich zwischen 0 und dem in QAL2 ermittelten Wert $\hat{y}_{s,max}$ zuzüglich einer Erweiterung von 10 % des Kalibrierbereiches oberhalb des größten Wertes. Daher sind nur Werte innerhalb des gültigen Kalibrierbereiches gültige Messwerte.

Bei Messungen außerhalb des gültigen Kalibrierbereiches muss die Kalibrierfunktion extrapoliert werden, damit die Konzentrationswerte, die den gültigen Kalibrierbereich überschreiten, ermittelt werden können.

Falls ein größeres Vertrauen in die Leistungsfähigkeit der AMS am Emissionsgrenzwert für den Fall gefordert wird, dass die Anlage oberhalb des oben bestimmten Kalibrierbereiches emittiert, muss Referenzmaterial, falls verfügbar, bei Null und bei einer Konzentration in der Nähe des Emissionsgrenzwertes als Teil der Kalibrierung verwendet werden, um so die Berechtigung der geradlinigen Extrapolation zu bestätigen. In diesem Fall ist die Abweichung zwischen dem kalibrierten Messwert der AMS bei Null und am Emissionsgrenzwert und den entsprechenden SRM-Werten zu berechnen. Die Abweichung am Emissionsgrenzwert sollte kleiner als die in der Gesetzgebung festgelegte Messunsicherheit sein. Die Abweichung bei Null sollte kleiner als 10 % des Emissionsgrenzwertes sein. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, müssen weitere Untersuchungen zur Ermittlung der Gründe durchgeführt werden.

Die Einhaltung des gültigen Kalibrierbereiches ist durch den Anlagenbetreiber wöchentlich zu überprüfen (Montag bis Sonntag). Eine vollständig neue Kalibrierung (QAL2) ist innerhalb von sechs Monaten durchzuführen, mitzuteilen und umzusetzen, falls eines der folgenden Ereignisse eintritt:

- mehr als 5 % der Messwerte der AMS, die für die so festgelegte Woche berechnet werden (auf der Basis normierter kalibrierter Werte), liegen zwischen zwei jährlichen Funktionsprüfungen (AST) für mehr als fünf Wochen außerhalb des gültigen Kalibrierbereiches;

- mehr als 40 % der Messwerte der AMS, die für die so festgelegte Woche berechnet werden (auf der Basis normierter kalibrierter Werte), liegen für eine oder mehrere Wochen außerhalb des gültigen Kalibrierbereiches.

Falls der beste Schätzwert $\hat{y}_{i,s}$ für den wahren Wert zwar außerhalb des gültigen Kalibrierbereiches, aber unterhalb von 50 % des Emissionsgrenzwertes liegt, kann die zuständige Behörde der Anlage die Durchführung einer jährlichen Funktionsprüfung anstelle der QAL2 erlauben. Falls in der jährlichen Funktionsprüfung nachgewiesen wird, dass die bestehende Kalibrierfunktion außerhalb des Kalibrierbereiches gültig ist, kann die zuständige Behörde der Anlage die Erweiterung des Kalibrierbereiches bis zu den in der jährlichen Funktionsprüfung gemessenen maximalen Konzentrationen erlauben (jedoch nur bis zu maximal 50 % des Emissionsgrenzwertes).

Die bestehende Kalibrierfunktion darf bis zur Umsetzung der neuen Kalibrierfunktion verwendet werden.

Daten aus vorherigen Kalibrierungen dürfen nicht zusammen mit den Daten einer neuen Kalibrierung zur Berechnung der Kalibrierfunktion verwendet werden.

In der Berichterstattung an die Behörden sollten nur kalibrierte Messwerte verwendet werden.

6.6 Berechnung der Variabilität

Die festgelegte oder geforderte Unsicherheit der Messwerte der AMS ist zu ermitteln. Die genaue Definition dieser Messunsicherheit ist zu überprüfen (z. B. ob sie als 95%-Vertrauensbereich, als Standardabweichung oder als eine andere statistische Größe angegeben ist). Falls notwendig, ist die geforderte Messunsicherheit in eine absolute Standardabweichung σ_0 umzurechnen.

Falls die Messunsicherheit für ein Vertrauensniveau von 95 % angegeben ist, ist der Wert der absoluten Standardabweichung unter Verwendung eines Erweiterungsfaktors von 1,96 zu berechnen.

BEISPIEL In einigen EU-Richtlinien (siehe [1], [2]) wird die Unsicherheit der Messwerte der AMS durch einen Prozentwert P des Emissionsgrenzwertes E als halbe Länge eines 95%-Vertrauensintervalls angegeben. Die Umrechnung dieser Messunsicherheit in eine Standardunsicherheit erfolgt nach $\sigma_0 = P \cdot E / 1,96$.

Die Variabilitätsprüfung ist auf der Basis von Messwerten (kalibrierten Werten) der AMS durchzuführen. Daher ist für jede Vergleichsmessung der Messwert $\hat{y}_i$ der AMS unter Verwendung der Kalibrierfunktion zu berechnen (siehe 6.5).

Wenn die Anforderungen an die Datenqualität für bestimmte Normbedingungen festgelegt sind (wie beispielsweise in den EU-Richtlinien [1] und [2]), so ist die Variabilitätsprüfung mit den auf diese Normbedingungen umgerechneten Messwerten durchzuführen.

Zur Berechnung der Variabilität sind die Abgasrandparameter (z. B. Feuchtegehalt, Temperatur und Sauerstoffkonzentration), die zur Normierung der Messwerte verwendet werden, wie folgt zu ermitteln:

- a) zur Normierung der SRM-Ergebnisse mit den Geräten der SRM-Messung;
- b) zur Normierung der AMS-Ergebnisse mit den Geräten der Anlage oder, falls diese nicht existieren, unter Verwendung der von der Anlage benutzten Ersatzwerte.

ANMERKUNG Dieses Verfahren soll sicherstellen, dass die im Datenaufzeichnungs- und Datenauswertesystem der Anlage durchgeführte Normierung der Messergebnisse in der Variabilitätsprüfung berücksichtigt wird.

Beispiele für Gleichungen zur Umrechnung von Werten befinden sich in Anhang E.

Falls die AMS die Variabilitätsprüfung auf Grund von Fehlern in den Messungen der Abgasrandparameter mit den Geräten der Anlage nicht besteht, ist es erlaubt, die Variabilitätsprüfung unter Verwendung der Werte, die das Prüflaboratorium mit den SRM-Geräten ermittelt hat, erneut durchzuführen. Dies ist nur erlaubt, falls Maßnahmen zur Beseitigung der Fehler in den Anlagen-Messgeräten ergriffen werden.

Für jeden zu einer Kalibrierung gehörenden Datensatz von mindestens 15 Wertepaaren sind die folgenden Größen zu berechnen, wobei $y_{i,s}$ der auf Normbedingungen umgerechnete SRM-Wert und $\hat{y}_{i,s}$ der aus dem Messsignal x_i der AMS gewonnene und auf Normbedingungen umgerechnete kalibrierte AMS-Wert (der beste Schätzwert für den „wahren Wert“) ist:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s} \quad (9)$$

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad (10)$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (11)$$

6.7 Variabilitätsprüfung

Die AMS besteht die Variabilitätsprüfung, wenn gilt:

$$s_D \leq \sigma_0 k_v \quad (12)$$

Die für eine unterschiedliche Anzahl von Vergleichsmessungen zu verwendenden Werte k_v sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 — k_v -Werte

Anzahl der Vergleichsmessungen	k_v
15	0,9761
16	0,9777
17	0,9791
18	0,9803
19	0,9814
20	0,9824
25	0,9861
30	0,9885

ANMERKUNG 1 Die Werte k_v sind die Prüfwerte eines χ^2 -Tests mit einem β -Wert von 50 %.

ANMERKUNG 2 Die so ermittelte Variabilität beinhaltet als Unsicherheitsbeiträge die Wiederholpräzision sowohl der AMS als auch des SRM, aber nicht die Gesamtunsicherheit des SRM (daher kann eine ungenaue Implementierung des SRM zu einer scheinbar schlechteren Variabilität der AMS führen und somit zu einer fälschlichen Ablehnung der AMS in der Variabilitätsprüfung). Das Verfahren zur Ermittlung der Variabilität ist nicht in Übereinstimmung mit GUM (ENV 13005).

ANMERKUNG 3 Dieses Verfahren impliziert, dass die Qualität der Anwendung des SRM einen Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass das Ergebnis über ein Bestehen oder Scheitern entscheidet. In manchen Fällen könnte eine bessere Anwendung des SRM zu einem Bestehen der Prüfung führen.

Die Messwerte der AMS dürfen nur zum Nachweis der Einhaltung von Emissionsgrenzwerten verwendet werden, wenn die AMS die Variabilitätsprüfung bestanden hat.

Wenn die AMS die Variabilitätsprüfung zur Einhaltung von Vorschriften besteht, erfüllt die AMS auch die Anforderungen an die Unsicherheit am Emissionsgrenzwert, da vorausgesetzt wird, dass die Variabilität im gesamten Bereich konstant ist.

6.8 Berichterstattung über QAL2

Der Bericht über die Durchführung der zweiten Qualitätssicherungsstufe (QAL2) muss mindestens die folgenden Informationen enthalten:

- a) eine Beschreibung der Anlage und der Probenahmestelle(n);
- b) eine Beschreibung der Betriebsbedingungen der Anlage und der Brennstoffe, die bei den Prüfungen in der Anlage verwendet wurden;
- c) den Namen des Prüflaboratoriums und die Namen der Personen, die die Prüfungen durchgeführt haben;
- d) Details der nach EN ISO/IEC 17025 erfolgten Akkreditierung des Prüflaboratoriums;
- e) eine Beschreibung der verwendeten AMS, einschließlich Messgrößen, Messprinzip, Typ, Arbeitsbereich und Einbauort;
- f) eine Beschreibung des verwendeten SRM, einschließlich Messprinzip, Typ, Arbeitsbereich, Wiederholpräzision und/oder Messunsicherheit, und, falls zutreffend, der EN- oder ISO-Nummer;
- g) Datum und Uhrzeit der Vergleichsmessungen;
- h) detaillierte Informationen über die mit der AMS und dem SRM ermittelten Messwerte, jeweils gemittelt über die entsprechenden Zeitspannen;
- i) die Kalibrierfunktion und den gültigen Kalibrierbereich einschließlich aller Daten zur Berechnung der Kalibrierfunktion und zur Durchführung der Variabilitätsprüfung;
- j) die grafische Darstellung (x-y-Plot) der Vergleichsmessungen einschließlich des gültigen Kalibrierbereiches;
- k) jegliche Abweichung von den in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahren und mögliche Einflüsse auf die ermittelten Ergebnisse;
- l) die Ergebnisse der letzten Funktionskontrolle (siehe Anhang A).

7 Laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL3)

7.1 Allgemeines

Nach der Abnahme und Kalibrierung der AMS sind weitere Schritte zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung durchzuführen, damit die mit der AMS ermittelten Messwerte die festgelegte oder geforderte Messunsicherheit kontinuierlich einhalten (auch als laufende Qualitätslenkung bezeichnet). Die Implementierung und Durchführung der Verfahren der dritten Qualitätssicherungsstufe (QAL3), die in dieser Norm beschrieben

werden, fallen in die Verantwortung des Anlagenbetreibers (d. h. des Besitzers der AMS). Der Anlagenbetreiber hat ebenfalls sicherzustellen, dass die AMS innerhalb des gültigen Kalibrierbereiches arbeitet (siehe 6.5). Die Verfahren müssen zu dem Zeitpunkt implementiert und einsatzbereit sein, ab dem die Aufzeichnung der Emissionsdaten durch die AMS zur Mitteilung an die Behörde vorgeschrieben ist. Es wird jedoch empfohlen, mit der Durchführung dieser Verfahren so schnell wie möglich nach dem Einbau der AMS zu beginnen, damit möglichst viele Informationen über die Leistungsfähigkeit der AMS gewonnen werden. Dies kann bereits erfolgen, bevor die AMS mit Hilfe des SRM im Rahmen der zweiten Qualitätssicherungsstufe (QAL2) kalibriert wird.

Die Geräteanzeige muss die aktuelle Drift der Null- und Referenzpunktanzeige widerspiegeln. Die Aufzeichnung von negativen Geräteanzeigen am Nullpunkt muss möglich sein.

Bei einigen Messeinrichtungen ist es schwierig, Geräteanzeigen am Null- und Referenzpunkt zu erhalten. In diesen Fällen muss der Hersteller Angaben dazu machen, wie die Geräteanzeigen zu ermitteln sind, die die aktuelle Drift der Null- und Referenzpunktanzeige widerspiegeln. Dies hat in Übereinstimmung mit der Ermittlung der Werte in QAL1 und der Definition der Nullpunktanzeige (siehe 3) zu geschehen.

7.2 Verfahren zur laufenden Qualitätssicherung

Das Ziel des Verfahrens ist die Sicherstellung und der Nachweis der Qualität der AMS, so dass die Anforderungen an die festgelegte Wiederholpräzision am Null- und Referenzpunkt und an die Werte für die Drift im Betrieb eingehalten werden und die AMS unter denselben Betriebsbedingungen wie beim Einbau betrieben wird. Dazu müssen die Drift und die Präzision, die in QAL1 ermittelt wurden, laufend kontrolliert werden. Eine der beiden folgenden geeigneten Methoden ist anzuwenden:

- a) Ermittlung der kombinierten Drift und Präzision der AMS, oder
- b) getrennte Ermittlung der Drift und Präzision der AMS.

Diese Tätigkeiten müssen mit Hilfe von Regelkarten durchgeführt werden. Beide Verfahren müssen erkennen, wann Wartungsarbeiten (z. B. durch den Hersteller) notwendig sind. Bei beiden Verfahren muss der Wert des Referenzmaterials bekannt sein.

Im Fall a) müssen die in QAL1 ermittelten Komponenten der Drift und Präzision zu einer Unsicherheitsangabe kombiniert und diese dann mit der im Feld ermittelten kombinierten Drift und Präzision verglichen werden. Dieses Verfahren (z. B. mit Shewart-Regelkarten) ist einfach, aber es hat den Nachteil, dass die AMS nicht extern justiert werden darf, wenn sie nachgewiesen außerhalb des Kontrollbereiches arbeitet.

Das Verfahren a) kann auf Shewart-Regelkarten basieren, wobei Folgendes zu beachten ist:

- die Differenzen zwischen den Messwerten und den wahren Werten des Referenzmaterials am Null- und Referenzpunkt müssen ermittelt werden;
- diese Differenzen müssen kleiner oder gleich der mit dem Erweiterungsfaktor 2 multiplizierten Unsicherheit s_{AMS} sein, wobei s_{AMS} aus den kombinierten Drift- und Präzisionsanteilen besteht und nach 7.3 zu berechnen ist.

Im Fall b) wird ein differenziertes Verfahren verwendet, die CUSUM-Regelkarten. Die getrennte Ermittlung von Drift und Präzision bietet eine größere Flexibilität. Sie ermittelt, ob und um welchen Betrag der Null- und Referenzpunkt der AMS extern justiert werden muss. Wenn CUSUM-Regelkarten eingesetzt werden, ist das Verfahren nach Anhang C zu verwenden.

7.3 Berechnung der Standardabweichung

Die Standardabweichung s_{AMS} muss aus den Daten abgeleitet werden, die in QAL1 gewonnen wurden. Bei der Berechnung von s_{AMS} müssen aber die spezifischen Anlagenbedingungen berücksichtigt werden und nicht die Prüfbedingungen in QAL1, beispielsweise bei der Berechnung des Temperatureinflusses u_{temp} .

Die Standardabweichung s_{AMS} ist nach Gleichung (13) zu berechnen:

$$s_{AMS} = \sqrt{u_{inst}^2 + u_{temp}^2 + u_{volt}^2 + u_{pres}^2 + u_{others}^2} \quad (13)$$

Dabei ist

u_{inst}	die Unsicherheit auf Grund von Instabilität;
u_{temp}	die Unsicherheit auf Grund von Änderungen der Umgebungstemperatur;
u_{volt}	die Unsicherheit auf Grund von Änderungen der elektrischen Spannung;
u_{pres}	die Unsicherheit auf Grund von Änderungen des Umgebungsluftdrucks;
u_{others}	jede andere Unsicherheit, die die Geräteanzeige bei Aufgabe von Referenzmaterial am Null- und Referenzpunkt beeinflussen kann (z. B. Verdünnung).

ANMERKUNG Die Größe s_{AMS} wird als Standardabweichung angegeben; daher werden auch die oben angegebenen Unsicherheiten als Standardabweichungen angegeben. Falls beispielsweise die Messunsicherheiten für eine Sicherheit von 95 % angegeben sind, so werden die Werte zur korrekten Berechnung von s_{AMS} durch den Erweiterungsfaktor ($k_s = 2$) geteilt.

Zeitabhängigkeiten der oben angegebenen Unsicherheiten müssen berücksichtigt werden. Falls beispielsweise der durch Instabilität hervorgerufene Unsicherheitsbeitrag als obere und untere Grenze angegeben ist, z. B. als Prozentwert $\pm P$ über q Tage, dann entspricht q der Zeit zwischen zwei Ablesungen für die Regelkarten.

Beispiele für die Berechnung der Standardabweichung der AMS am Null- und Referenzpunkt werden in Anhang F behandelt.

7.4 Dokumentation der Regelkarten

Die Berechnungen mit den Regelkarten müssen nach den Anforderungen dieser Norm erfolgen und vollständig dokumentiert werden.

ANMERKUNG Die Verwendung einer Tabellenkalkulation ist sehr nützlich für die obigen Berechnungsverfahren. Ein Tabellenblatt nach Anhang H kann für diese Berechnungen sehr hilfreich sein. Gleichzeitig kann das Tabellenblatt für eine rückführbare Dokumentation der Qualität der AMS verwendet werden (siehe 9)

8 Jährliche Funktionsprüfung (AST)

8.1 Funktionskontrolle

Der erste Teil der jährlichen Funktionsprüfung (AST) ist eine Funktionskontrolle, die nach Anhang A durchzuführen ist. Die Funktionskontrolle muss von einem erfahrenen Prüflaboratorium durchgeführt werden, das von der zuständigen Aufsichtsbehörde bekannt gegeben wurde.

8.2 Vergleichsmessungen mit einem SRM

Während der jährlichen Funktionsprüfung (AST) sind mindestens fünf Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren (SRM) durchzuführen. Die Durchführung dieser Vergleichsmessungen hat nach 6.3 zu erfolgen. Mit dieser Untersuchung soll überprüft werden, ob die Kalibrierfunktion der AMS nach wie vor gültig ist und ob die Präzision der AMS innerhalb der geforderten Grenzen liegt. Wenn dies der Fall ist und wenn die Messungen Ergebnisse außerhalb des gültigen Kalibrierbereiches aufweisen, darf der gültige Kalibrierbereich unter Verwendung dieser Werte erweitert werden.

Der Ablauf der Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion und der Variabilität ist in Bild 5 dargestellt.

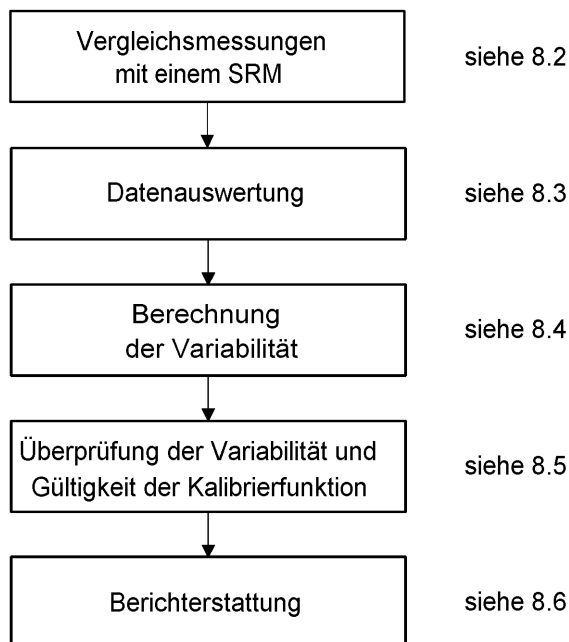


Bild 5 — Ablauf der Überprüfung der Kalibrierung und der Variabilität

Beispiele für die Berechnung der Kalibrierfunktion und die Durchführung der Variabilitätsprüfung in der jährlichen Funktionsprüfung sind in Anhang G dargestellt.

Die Auswertung muss mit mindestens fünf gültigen Messungen innerhalb des Kalibrierbereiches erfolgen. Die Messungen sind gleichmäßig über den gesamten Messtag zu verteilen (wie in 6.3 beschrieben).

Ein Datensatz ist gültig, wenn alle nachfolgend aufgeführten Anforderungen erfüllt sind:

- die SRM-Messungen werden nach der jeweiligen Norm durchgeführt;
- die SRM-Messungen erfüllen alle Anforderungen der jeweiligen Norm;
- die Zeitspanne jedes Messsignals der AMS ist größer als 90 % der Mittelungszeit (unter Ausschluss aller Messsignale oberhalb von 100 % oder unterhalb von 0 % des Messbereiches der AMS sowie von Messsignalen, die während interner Überprüfungen, z. B. Prüfgasaufgabe, und während jeglicher Art von Fehlfunktion der AMS gewonnen wurden).

Die Probenahmedauer jeder Messung muss gleich der Probenahmedauer sein, die während der ursprünglichen Kalibrierung (QAL2) verwendet wurde (siehe 6.3).

Die Probenahmedauer für die Vergleichsmessungen muss mindestens 30 min oder mindestens das Vierfache der Einstellzeit der AMS einschließlich Probenahmeeinrichtung betragen, je nachdem, welcher Wert größer ist. Als Einstellzeit ist der Wert zu verwenden, der im Rahmen der Untersuchungen in QAL1 ermittelt wurde. Im Allgemeinen wird empfohlen, die Kalibrierung auf Basis der kürzesten dem Emissionsgrenzwert zugeordneten Mittelungszeit durchzuführen.

Falls die Probenahmedauer kürzer als 1 h ist, muss der zeitliche Abstand zwischen dem Beginn der einzelnen Probenahmen mindestens 1 h betragen.

Bei der Durchführung der Vergleichsmessungen mit der AMS und dem SRM besteht jedes Ergebnis aus einem Messwertepaar (jeweils ein Messsignal der AMS und ein Messwert des SRM), wobei die Messwerte dieselbe Zeitspanne überdecken müssen.

Die mit dem SRM ermittelten Ergebnisse müssen denselben Bedingungen entsprechen, unter denen die unkorrigierten AMS-Ergebnisse gewonnen wurden. Wenn beispielsweise die AMS HCl in mg/m^3 in feuchtem Abgas misst, muss das SRM-Ergebnis in derselben Einheit (mg/m^3 bezogen auf feuchtes Abgas) angegeben werden.

8.3 Datenauswertung

Die einzelnen Schritte zur Bereitstellung der Daten, die zur Durchführung der Variabilitätsprüfung und zur Überprüfung der Kalibrierfunktion benötigt werden, sind in Bild 6 dargestellt.

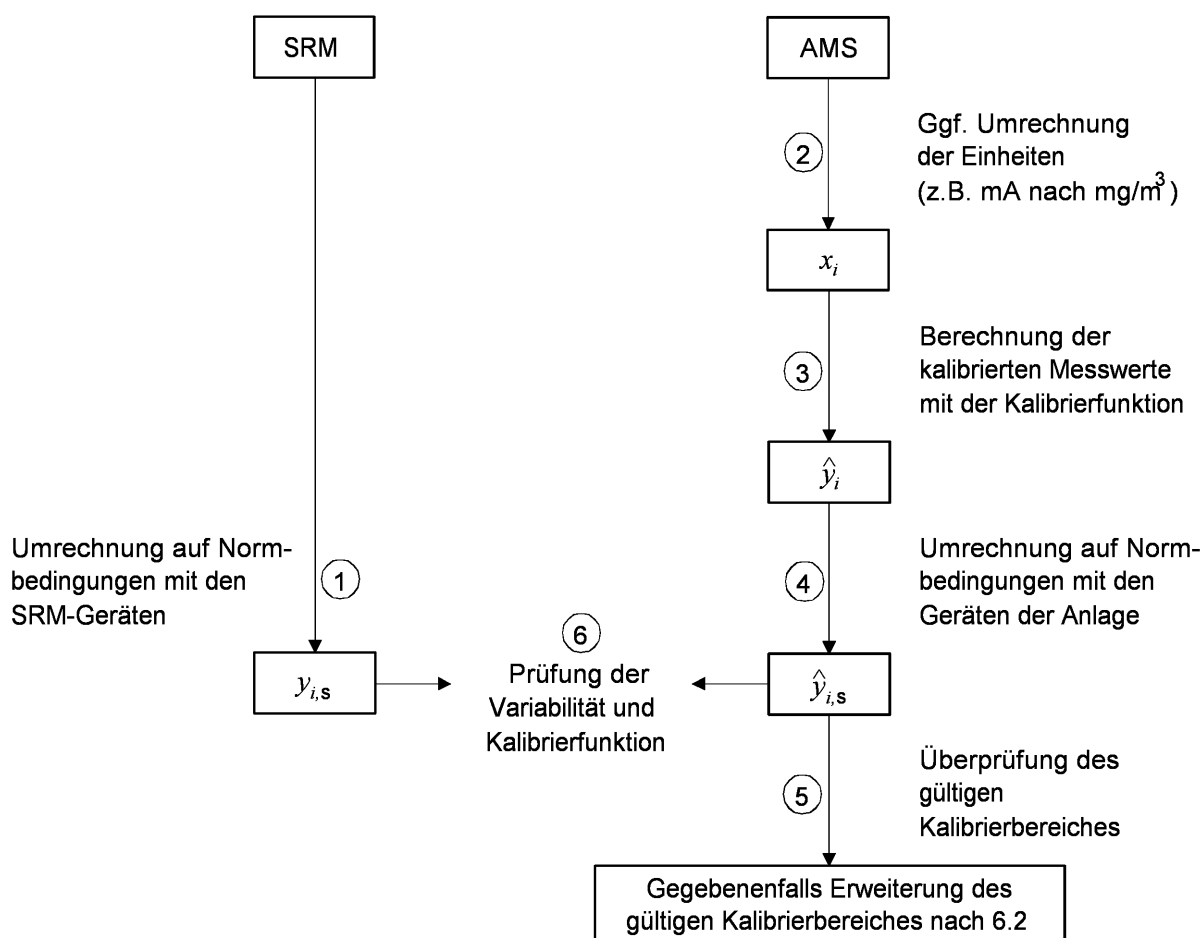


Bild 6 — Ablaufdiagramm zur Darstellung der einzelnen Schritte zur Überprüfung der Variabilität und der Kalibrierfunktion und zur Bestätigung des gültigen Kalibrierbereiches²⁾

2) Die Zahlen in den Kreisen beschreiben die Reihenfolge der einzelnen Schritte.

Die Messwerte $\hat{y}_i$ der AMS (kalibrierte Werte) sind aus den AMS-Messsignalen x_i unter Verwendung der bestehenden Kalibrierfunktion (die nach 6.5 berechnet wurde) zu berechnen. Mit den Werten der Bezugsgrößen, die mit den Messgeräten der Anlage bestimmt wurden, sind die Messwerte $\hat{y}_i$ auf Normbedingungen umzurechnen. Dies liefert die normierten Messwerte $\hat{y}_{i,s}$.

Es ist zu überprüfen, ob die Messwerte der AMS innerhalb des gültigen Kalibrierbereiches liegen, wobei in Abstimmung mit der zuständigen Behörde eine Erweiterung bis zu 50 % des Emissionsgrenzwertes möglich und erlaubt ist.

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der jährlichen Funktionsprüfung (AST) dürfen nicht zusammen mit den Messungen der letzten Kalibrierung zur Berechnung einer neuen Kalibrierfunktion (QAL2) verwendet werden. Sie dürfen aber verwendet werden, um den gültigen Kalibrierbereich zu erweitern.

8.4 Berechnung der Variabilität

Die in den Gesetzen geforderte Messunsicherheit σ_0 ist nach dem in 6.6 festgelegten Verfahren zu ermitteln.

Für alle Datensätze sind die folgenden Größen zu berechnen:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s} \quad (14)$$

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad (15)$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (16)$$

8.5 Überprüfung der Variabilität und der Gültigkeit der Kalibrierfunktion

Die Variabilität der AMS wird akzeptiert, wenn Ungleichung (17) erfüllt ist:

$$s_D \leq 1,5 \sigma_0 k_v \quad (17)$$

Werte für k_v sind in Tabelle 2 für eine verschiedene Anzahl von Messungen aufgeführt.

Tabelle 2 — Werte für k_v und den Studentfaktor t

Anzahl der Messungen N	$k_v(N)$	$t_{0,95}(N-1)$
5	0,9161	2,132
6	0,9329	2,015
7	0,9441	1,943
8	0,9521	1,895

ANMERKUNG 1 Die Werte k_v sind die Prüfwerte eines χ^2 -Tests mit einem β -Wert von 50 %.

ANMERKUNG 2 Die so ermittelte Variabilität beinhaltet als Unsicherheitsbeiträge die Wiederholpräzision sowohl der AMS als auch des SRM, aber nicht die Gesamtunsicherheit des SRM (daher kann eine ungenaue Implementierung des SRM zu einer scheinbar schlechteren Variabilität der AMS führen und somit zu einer fälschlichen Ablehnung der AMS in der Variabilitätsprüfung). Das Verfahren zur Ermittlung der Variabilität ist nicht in Übereinstimmung mit GUM (ENV 13005).

ANMERKUNG 3 Dieses Verfahren impliziert, dass die Qualität der Anwendung des SRM einen Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass das Ergebnis über ein Bestehen oder eine Ablehnung entscheidet, und dass in manchen Fällen eine bessere Anwendung des SRM das Ergebnis von einer Ablehnung zu einem Bestehen der Prüfung ändern könnte.

Die Kalibrierfunktion der AMS wird akzeptiert, wenn Ungleichung (18) erfüllt ist:

$$|\overline{D}| \leq t_{0,95} (N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0 \quad (18)$$

Wenn eine der beiden Prüfungen nicht bestanden wird, muss die Ursache ermittelt und behoben werden. Anschließend müssen neue Vergleichsmessungen nach QAL2 innerhalb von sechs Monaten durchgeführt, mitgeteilt und umgesetzt werden. Falls notwendig, ist der Lieferant zu benachrichtigen, um die AMS vor der nächsten Kalibrierung zu warten.

8.6 Bericht über die jährliche Funktionsprüfung

Der Bericht über die jährliche Funktionsprüfung muss mindestens die folgenden Informationen enthalten:

- a) eine Beschreibung der Anlage und der Probenahmestelle;
- b) eine Beschreibung der verwendeten AMS einschließlich Messgrößen, Messprinzip, Typ, Arbeitsbereich und Einbauort;
- c) eine Beschreibung des verwendeten SRM einschließlich Messprinzip, Typ, Betriebsbereich, Wiederholstandardabweichung oder Messunsicherheit und, falls zutreffend, der EN- oder ISO-Nummer;
- d) Datum und Uhrzeit der Vergleichsmessungen;
- e) detaillierte Informationen über die mit der AMS und dem SRM ermittelten Messwerte, jeweils gemittelt über die entsprechenden Zeitspannen;
- f) Prüfergebnisse über die Gültigkeit der Präzision und der Kalibrierfunktion;
- g) jegliche Abweichungen von den in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahren und mögliche Auswirkungen auf die ermittelten Ergebnisse;
- h) die Ergebnisse der Funktionskontrolle im Rahmen der AST (Anhang A).

9 Dokumentation

Jedes Ereignis, das die AMS während ihrer Lebensdauer in signifikanter Weise beeinflusst, ist aufzuzeichnen. Der AMS muss eine Registriernummer zugeordnet werden sowie ein Kontrollbuch, in dem die für das AMS zuständige Person alle wesentlichen Informationen aufzeichnet und aktualisiert.

Die Dokumentation der AMS muss alle relevanten Schemazeichnungen beinhalten. Weiterhin können dort Fotos der Probenahmeeinrichtung und der AMS beim Einbau und bei der Abnahme abgelegt werden.

Weitere Informationen finden sich im informativen Anhang D.

Anhang A (normativ)

Funktionskontrolle der AMS in QAL2 und AST

A.1 Allgemeines

Tabelle A.1 legt die einzelnen Schritte der Funktionskontrolle der AMS, die vor der Kalibrierung (QAL2) und in der jährlichen Funktionsprüfung (AST) für extraktive und nicht-extraktive AMS durchzuführen ist, fest.

Tabelle A.1 — Festlegung der einzelnen Schritte der in QAL2 und AST durchzuführenden Funktionskontrolle

Tätigkeit	QAL2		AST	
	Extraktive AMS	Nicht-extraktive AMS	Extraktive AMS	Nicht-extraktive AMS
Ausrichtung und Sauberkeit		X		X
Probenahmeeinrichtung	X		X	
Dokumentation und Kontrollbuch	X	X	X	X
Funktionsstüchtigkeit	X	X	X	X
Dichtheitsprüfung	X		X	
Überprüfung des Null- und Referenzpunktes	X	X	X	X
Linearität			X	X
Querempfindlichkeiten			X	X
Null- und Referenzpunktsdrift (Kontrolle)			X	X
Einstellzeit	X	X	X	X
Bericht	X	X	X	X

A.2 Ausrichtung und Sauberkeit

Eine Sichtprüfung unter Berücksichtigung des Handbuches der AMS muss für folgende Bauteile, falls zutreffend, durchgeführt werden:

- interne Überprüfung des Analysators;
- Sauberkeit der optischen Bauteile;
- Versorgung mit Spülluft;
- Hindernisse im Lichtweg.

Nach dem Wiederaufbau am Messort sind mindestens die folgenden Punkte zu prüfen:

- Ausrichtung der Messeinrichtung;
- Verschmutzungskontrolle (interne Kontrolle der optischen Oberflächen);
- Spülluftversorgung.

A.3 Probenahmeeinrichtung

Es ist eine Sichtprüfung der Probenahmeeinrichtung vorzunehmen. Dabei ist auf den Zustand der folgenden Komponenten, soweit zutreffend, zu achten:

- Probenahmesonde;
- Probegasaufbereitungssystem;
- Pumpen;
- alle Verbindungsleitungen;
- Probegasleitungen;
- Stromversorgung;
- Filter.

Die Probenahmeeinrichtung muss sich in einem guten Zustand befinden und frei von sichtbaren Schäden sein, die die Qualität der Daten verschlechtern können.

A.4 Dokumentation und Kontrollbuch

Die folgende Dokumentation muss kontrolliert werden, jederzeit verfügbar und aktuell sein:

- ein Plan der AMS;
- alle Handbücher (für Wartung, Bedienung etc.);
- Kontrollbücher zur Dokumentation aufgetretener Fehler und der Maßnahmen zu deren Beseitigung;
- Wartungsberichte;
- Dokumentation der QAL3 einschließlich der Maßnahmen zur Beseitigung von Zuständen außerhalb des Regelbereiches;
- Verwaltungssystem für Wartung, Kalibrierung und Schulung;
- Aufzeichnungen über Schulungen;
- Terminplan für Wartungsarbeiten;
- Prüfpläne und Protokolle.

A.5 Funktionstüchtigkeit

Es müssen Vorkehrungen für eine effektive Handhabung und Wartung der AMS getroffen werden, um so die Qualität der Daten sicherzustellen. Solche Vorkehrungen schließen mindestens ein:

- eine sichere und saubere Arbeitsumgebung mit ausreichendem Raum und Wetterschutz;
- einen leichten und sicheren Zugang zur AMS;
- eine ausreichende Versorgung mit Referenzmaterial, Werkzeug und Ersatzteilen.

Um die Prüfungen effektiv durchführen zu können, sind zusätzlich zu den Anforderungen an die Prüfung der AMS und zu den Anforderungen an die Probenahmestelle und die Messbühne, die für QAL2 und QAL3 benötigt werden, Einrichtungen bereitzustellen, die die Aufgabe von Referenzmaterial sowohl am Einlass der Probegasleitung (falls vorhanden) als auch am Einlass des Analysators erlauben.

A.6 Dichtheitsprüfung

Die Dichtheitsprüfung ist nach den Angaben des Handbuches der AMS durchzuführen. Die Dichtheitsprüfung muss die gesamte Probenahmeeinrichtung einschließen.

A.7 Überprüfung des Null- und Referenzpunktes

Zur Überprüfung der Geräteanzeige der AMS sind Referenzmaterialien für den Null- und Referenzpunkt zu verwenden.

Für nicht-extraktive AMS sind Überprüfungen des Null- und Referenzpunktes auf einer abgasfreien Vergleichsmessstrecke vor und nach der Neujustierung und nach dem Wiederaufbau der AMS am Messort durchzuführen.

A.8 Linearität

Die Linearität der Geräte Kennlinie der Messeinrichtung ist mit fünf verschiedenen Referenzmaterialien einschließlich der Konzentration Null zu überprüfen.

Das Referenzmaterial mit der Konzentration Null und die Referenzmaterialien der vier verschiedenen Konzentrationen müssen eine bekannte Quantität und Qualität besitzen.

Im Falle gasförmiger Referenzmaterialien können die vier Referenzmaterialien durch unterschiedliche Gaszylinder bereitgestellt oder mit Hilfe eines kalibrierten Verdünnungssystems aus einer einzigen Gaskonzentration erzeugt werden.

Die Konzentrationen der Referenzmaterialien müssen so ausgewählt werden, dass die Messwerte bei ungefähr 20 %, 40 %, 60 % und 80 % des doppelten Emissionsgrenzwertes liegen. Es ist notwendig, dass die Werte der Verhältnisse dieser Konzentrationen mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind, damit ein fälschliches Scheitern der Linearitätsprüfung nicht auftritt. Die trockenen Referenzmaterialien sind am Einlass der AMS aufzugeben.

Die einzelnen Analysatoren werden unter Verwendung der folgenden Konzentrationen, die in einer zufälligen Folge anzuwenden sind, geprüft:

- Referenzmaterial der Konzentration Null;
- Referenzmaterial mit einer Konzentration von ungefähr 20 % des zweifachen Emissionsgrenzwertes;

- Referenzmaterial mit einer Konzentration von ungefähr 40 % des zweifachen Emissionsgrenzwertes;
- Referenzmaterial mit einer Konzentration von ungefähr 60 % des zweifachen Emissionsgrenzwertes;
- Referenzmaterial mit einer Konzentration von ungefähr 80 % des zweifachen Emissionsgrenzwertes;
- Referenzmaterial der Konzentration Null.

Nach jedem Wechsel der Konzentration darf die Ablesung der ersten Geräteanzeige erst nach Ablauf der dreifachen Einstellzeit der AMS erfolgen. Bei jeder Konzentration der Referenzmaterialien sind mindestens drei Ablesungen durchzuführen. Die Zeitspanne zwischen dem jeweiligen Beginn der drei Ablesungen muss mindestens die vierfache Einstellzeit der AMS betragen.

ANMERKUNG 1 Dieses Verfahren impliziert, dass die Qualität des Referenzmaterials einen Einfluss auf das Prüfergebnis haben kann. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass nur das Ergebnis über ein Bestehen oder Scheitern der Prüfung entscheidet. In manchen Fällen kann die Verwendung eines Referenzmaterials mit einer besseren Qualität zu einem Bestehen der Prüfung führen.

ANMERKUNG 2 Die Handhabung von HCl in trockenen Gasen erfordert besondere Vorsicht. Beispielsweise können besondere Oberflächenreaktionen in Rohren zu langen Einstellzeiten führen, die nicht repräsentativ für die Einstellzeiten bei feuchten Gasen sind.

ANMERKUNG 3 Wenn andere Verfahren nicht anwendbar sind, kann die Linearität auch mit Hilfe von Referenzmaterialien wie beispielsweise Gitterfilter oder Gasfilter erfolgen.

Die Linearität ist nach dem Verfahren in Anhang B zu berechnen und zu prüfen. Wenn die Prüfung fehlschlägt, ist die Ursache zu ermitteln und zu beheben.

A.9 Querempfindlichkeiten

Es ist eine Prüfung durchzuführen, falls die zu überwachenden Prozessgase Abgaskomponenten enthalten, die in QAL1 als Störkomponenten der Messeinrichtung erkannt wurden.

A.10 Nullpunkts- und Referenzpunktsdrift (Kontrolle)

Die Drift des Null- und Referenzpunkts ist mit Hilfe der Daten aus QAL3 zu ermitteln und zu beurteilen.

A.11 Einstellzeit

Die Einstellzeit der AMS ist zu kontrollieren. Falls zutreffend, kann dies durch Aufgabe des Referenzmaterials am Einlass der Probenahmesonde erfolgen. Die Einstellzeit darf den in QAL1 festgelegten Wert nicht überschreiten.

A.12 Bericht

Die Ergebnisse der Funktionskontrolle sind im Bericht anzugeben. Jeder Fehler ist zu dokumentieren. Falls ein Fehler einen Einfluss auf die Qualität der Daten hat, muss der Anlagenbetreiber die notwendigen Maßnahmen zur Beseitigung und Vermeidung des Fehlers ergreifen.

Anhang B (normativ)

Linearitätsprüfung

B.1 Beschreibung der Prüfvorschrift

Für die Linearitätsprüfung nach A.8 wird nach folgender Prüfvorschrift eine Regressionsgerade durch die Geräteanzeigen der AMS (Y -Werte) und die Werte des Referenzmaterials (X -Werte) gelegt. Anschließend werden die Mittelwerte der Geräteanzeigen der AMS für jede Konzentrationsstufe und der Abstand (Residuum) dieser Mittelwerte zur Regressionsgerade berechnet.

B.2 Aufstellung der Regressionsgeraden

Es wird eine lineare Regression für die Funktion in Gleichung (B.1) durchgeführt:

$$Y_i = a + B (X_i - X_z) \quad (\text{B.1})$$

Für die Berechnung werden alle Messwerte berücksichtigt. Die Gesamtanzahl der Messpunkte n ist gleich der Anzahl der Konzentrationsstufen (fünf Stufen einschließlich Null) multipliziert mit der Anzahl der Wiederholmessungen (diese sind das Ergebnis von mindestens drei Ablesungen) bei jeder Konzentrationsstufe. Insgesamt beträgt n mindestens 18, da am Nullpunkt mindestens sechs Wiederholmessungen durchgeführt werden.

Der Koeffizient a wird nach Gleichung (B.2) berechnet:

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist

a der Mittelwert der Y -Werte, d. h. der Mittelwert der Geräteanzeigen der AMS;

Y_i die einzelne Geräteanzeige der AMS;

n die Anzahl der Messpunkte (mindestens 18).

Der Koeffizient B wird nach Gleichung (B.3) berechnet:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i (X_i - X_z)}{\sum_{i=1}^n (X_i - X_z)^2} \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist

X_z der Mittelwert der X -Werte, d. h. die gemittelte Konzentration der Referenzmaterialien;

X_i der einzelne Wert der Konzentration des Referenzmaterials.

Danach wird die Funktion $Y_i = a + B (X_i - X_z)$ in die Funktion $Y_i = A + B X_i$ umgewandelt. Für die Größe A gilt dann nach Gleichung (B.4):

$$A = a - B X_z \quad (\text{B.4})$$

B.3 Berechnung der Residuen der gemittelten Konzentrationen

Die Residuen zwischen den gemittelten Konzentrationen und der Regressionsgeraden werden für jede Konzentrationsstufe wie folgt ermittelt.

Zunächst sind für jede Konzentrationsstufe die Mittelwerte der Messsignale der AMS für ein und dieselbe Konzentration c zu berechnen:

$$\bar{Y}_c = \frac{1}{m_c} \sum_{i=1}^{m_c} Y_{c,i} \quad (\text{B.5})$$

Dabei ist

$\bar{Y}_c$ der Mittelwert der Y -Werte (Geräteanzeige der AMS) bei der Konzentration c ;

$Y_{c,i}$ der einzelne Y -Werte (Geräteanzeige der AMS) bei der Konzentration c ;

m_c die Anzahl der Wiederholmessungen bei der Konzentration c .

Es sind die Residuen d_c für jeden Mittelwert nach Gleichung (B.6) zu berechnen:

$$d_c = \bar{Y}_c - (A + Bc) \quad (\text{B.6})$$

Die Residuen d_c in Einheiten der Konzentration sind nach Gleichung (B.7) auf den Messbereichsendwert c_u zu beziehen und als relative Größe $d_{c,\text{rel}}$ anzugeben:

$$d_{c,\text{rel}} = \frac{d_c}{c_u} 100 \% \quad (\text{B.7})$$

B.4 Prüfung der Residuen

Jedes Residuum ist nach Ungleichung (B.8) zu prüfen:

$$d_{c,\text{rel}} < 5 \% \quad (\text{B.8})$$

Alle Residuen müssen diese Prüfung bestehen.

Anhang C (normativ)

CUSUM-Regelkarten

C.1 Entwurf und Gebrauch von CUSUM-Regelkarten zum Nachweis von Drift und Präzision

Dieser Anhang stellt ausführliche Verfahren zum Entwurf und Gebrauch von CUSUM-Regelkarten zum Nachweis von Drift und einer Abnahme der Präzision einer AMS während des Betriebs der Messeinrichtung bereit. Die entsprechenden Ablaufdiagramme sind in den Bildern C.1 und C.2 dargestellt.

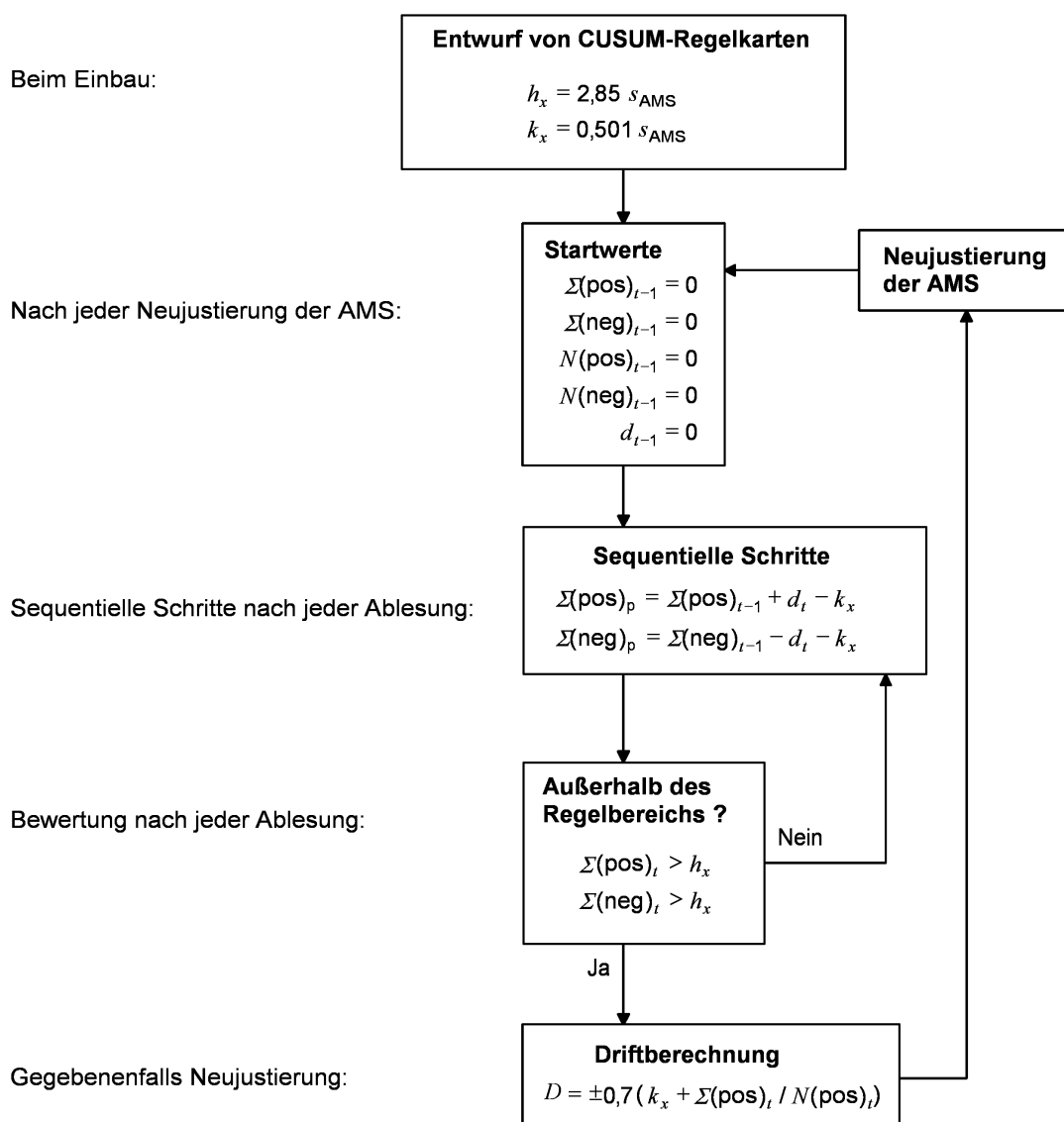


Bild C.1 — Ablaufdiagramm für den Entwurf und den Gebrauch von CUSUM-Regelkarten für Drift

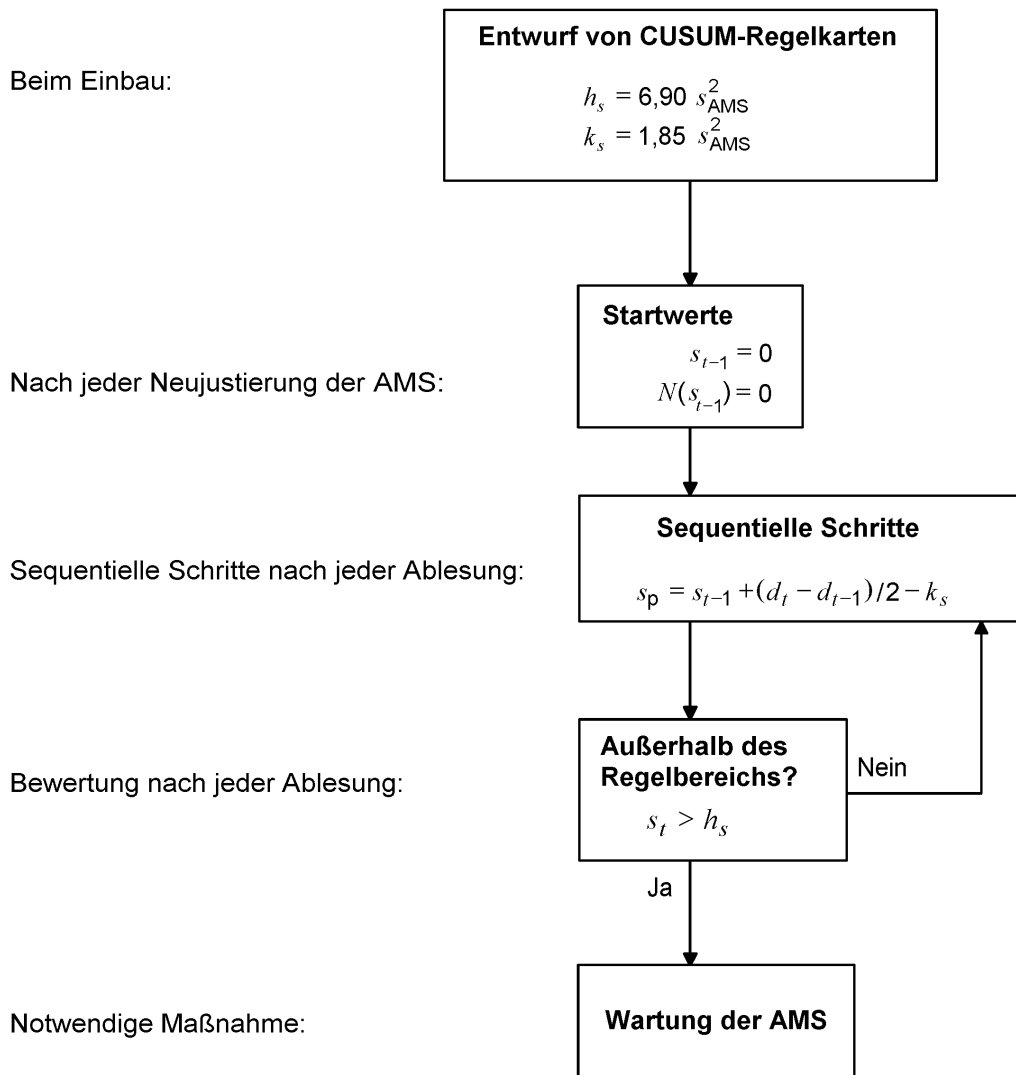


Bild C.2 — Ablaufdiagramm für den Entwurf und den Gebrauch von CUSUM-Regelkarten für Präzision

C.2 Startwerte für CUSUM-Regelkarten

In den CUSUM-Regelkarten werden die Größe der Drift und die Abnahme der Präzision mit der Unsicherheit der Messwerte verglichen. Für diesen Vergleich wird die Standardabweichung verwendet, die aus den Unsicherheitsbeiträgen abgeleitet wird, die in QAL1 für Geräteanzeigen am Null- und Referenzpunkt ermittelt wurden.

Die Standardabweichung s_{AMS} muss aus den Daten abgeleitet werden, die in QAL1 gewonnen wurden. Bei der Berechnung von s_{AMS} müssen aber die spezifischen Anlagenbedingungen berücksichtigt werden und nicht die Prüfbedingungen in QAL1, beispielsweise bei der Berechnung des Temperatureinflusses u_{temp} .

Die Standardabweichung s_{AMS} ist nach Gleichung (C.1) zu berechnen:

$$s_{AMS} = \sqrt{u_{inst}^2 + u_{temp}^2 + u_{volt}^2 + u_{pres}^2 + u_{others}^2} \quad (C.1)$$

Dabei ist

- u_{inst} die Unsicherheit auf Grund von Instabilität;
- u_{temp} die Unsicherheit auf Grund von Änderungen der Umgebungstemperatur;
- u_{volt} die Unsicherheit auf Grund von Änderungen der elektrischen Spannung;
- u_{pres} die Unsicherheit auf Grund von Änderungen des Umgebungsluftdrucks;
- u_{others} jede andere Unsicherheit, die die Geräteanzeige bei Aufgabe von Referenzmaterial am Null- und Referenzpunkt beeinflussen kann (z. B. Verdünnung).

ANMERKUNG Die Größe s_{AMS} wird als Standardabweichung angegeben; daher werden auch die oben angegebenen Unsicherheiten als Standardabweichungen angegeben. Falls beispielsweise die Messunsicherheiten für eine Sicherheit von 95 % angegeben sind, so werden die Werte zur korrekten Berechnung von s_{AMS} durch den Erweiterungsfaktor ($k_s = 2$) geteilt.

Zeitabhängigkeiten der oben angegebenen Unsicherheiten müssen berücksichtigt werden. Falls beispielsweise der durch Instabilität hervorgerufene Unsicherheitsbeitrag als obere und untere Grenze angegeben ist, z. B. als Prozentwert $\pm P$ über q Tage, dann entspricht q der Zeit zwischen zwei Ablesungen für die Regelkarten.

a) Für CUSUM-Regelkarten für die Drift:

Es sind die Startwerte für h_x und k_x zu berechnen:

$$h_x = 2,85 s_{AMS} \quad (C.2)$$

$$k_x = 0,501 s_{AMS} \quad (C.3)$$

ANMERKUNG Die Werte in den obigen Gleichungen werden so berechnet, dass die mittlere Anzahl von Geräteanzeigen zwischen zwei fälschlichen Fehlermeldungen 50 beträgt. Damit wird die einfache Standardabweichung s_{AMS} überprüft.

b) Für CUSUM-Regelkarten für die Präzision:

Es sind die Startwerte für h_s und k_s zu berechnen:

$$h_s = 6,90 s_{AMS}^2 \quad (C.4)$$

$$k_s = 1,85 s_{AMS}^2 \quad (C.5)$$

ANMERKUNG Die Werte in den obigen Gleichungen werden so berechnet, dass die mittlere Anzahl von Geräteanzeigen zwischen zwei falschen Fehlermeldungen 100 beträgt. Damit wird die doppelte Standardabweichung s_{AMS} überprüft.

C.3 Initialisierung des Berechnungsverfahrens

Diese Prozedur initialisiert die „Arbeitsgrößen“ einer CUSUM-Regelkarte oder setzt diese zurück. Dies ist in den folgenden Fällen durchzuführen:

- bei der ersten Verwendung der Regelkarte;
- nach jeder Justierung der AMS.

Nachfolgend werden drei wesentliche Typen von Größen eingeführt. Die erste Größe ist die normierte Summe der Präzision s der AMS. Die zweite Größe ist die normierte Summe Σ der Drift der AMS. Die letzte Größe ist die Anzahl N der Proben, seitdem die Summen gleich Null waren.

ANMERKUNG Der in diesem Abschnitt verwendete Begriff „normierte Summe“ wurde gewählt, da die Berechnungen sowohl die Summation über zurückliegende Ereignisse der AMS als auch die Normierung der neuen Geräteanzeigen auf diese zurückliegenden Ereignisse beinhalten.

Da die Drift sowohl positiv als auch negativ sein kann, werden Größen für beide Arten von Drift der AMS benötigt (Abstand zum Referenzwert). Die Präzision besitzt kein Vorzeichen. Daher sind sechs Größen zurückzusetzen (auf Null zu setzen):

- | | |
|---|--------------------------------|
| a) Anzahl der Proben, seit die Standardabweichung von Null verschieden ist: | $N(s)_{t-1} = 0$ |
| b) Normierte Summe der positiven Differenz: | $\Sigma(\text{pos})_{t-1} = 0$ |
| c) Normierte Summe der negativen Differenz: | $\Sigma(\text{neg})_{t-1} = 0$ |
| d) Anzahl der Proben seit Auftreten einer positiven Differenz: | $N(\text{pos})_{t-1} = 0$ |
| e) Anzahl der Proben seit Auftreten einer negativen Differenz: | $N(\text{neg})_{t-1} = 0$ |
| f) Differenz zwischen der aktuellen Geräteanzeige der AMS und dem Referenzwert: | $d_{t-1} = 0$ |
| g) Vorläufige Summe der Standardabweichung: | $s_{t-1} = 0$ |

C.4 Berechnungsverfahren

Eine Tabellenkalkulation ist für das folgende Berechnungsverfahren geeignet. Um jedoch die Verwendung eines Computers am Messort zu vermeiden, können Berechnungen vor Ort auch von Hand durchgeführt werden. Für diese Berechnungen kann beispielsweise ein Tabellenblatt nach Anhang H hilfreich sein. Gleichzeitig kann das Tabellenblatt für die Dokumentation der AMS verwendet werden (siehe 9).

Dieses Verfahren ist bei jeder Ablesung von Null- und Referenzpunktwerten der AMS anzuwenden.

Es sind die vorläufige Summe der Standardabweichung und die vorläufigen Summen der positiven und negativen Differenzen zu berechnen:

$$s_p = s_{t-1} + \frac{(d_t - d_{t-1})^2}{2} - k_s \quad (\text{C.6})$$

$$\Sigma(\text{pos})_p = \Sigma(\text{pos})_{t-1} + d_t - k_x \quad (\text{C.7})$$

$$\Sigma(\text{neg})_p = \Sigma(\text{neg})_{t-1} - d_t - k_x \quad (\text{C.8})$$

Dabei ist

$d_t = y_t - x_t$ die Differenz zwischen der aktuellen Geräteanzeige und dem Referenzwert; das Vorzeichen ist zu beachten!

p der Index zur Kennzeichnung vorläufiger Werte der normierten Summen;

t der Index zur Kennzeichnung des Zeitpunkts der aktuell gewonnenen Geräteanzeige;

$t-1$ der Index zur Kennzeichnung des Zeitpunkts der vorherigen Geräteanzeige.

Die Prüfwerte und die Anzahl der Geräteanzeigen seit dem Auftreten der Standardabweichung und der (positiven oder negativen) Differenz sind wie folgt zu berechnen:

- | | | | |
|--|---|-----|---|
| a) Falls $s_p > 0$: | $s_t = s_p$ | und | $N(s)_t = N(s)_{t-1} + 1$ |
| b) Falls $s_p \leq 0$: | $s_t = 0$ | und | $N(s)_t = 0$ |
| c) Falls $\Sigma(\text{pos})_p > 0$: | $\Sigma(\text{pos})_t = \Sigma(\text{pos})_p$ | und | $N(\text{pos})_t = N(\text{pos})_{t-1} + 1$ |
| d) Falls $\Sigma(\text{pos})_p \leq 0$: | $\Sigma(\text{pos})_t = 0$ | und | $N(\text{pos})_t = 0$ |
| e) Falls $\Sigma(\text{neg})_p > 0$: | $\Sigma(\text{neg})_t = \Sigma(\text{neg})_p$ | und | $N(\text{neg})_t = N(\text{neg})_{t-1} + 1$ |
| f) Falls $\Sigma(\text{neg})_p \leq 0$: | $\Sigma(\text{neg})_t = 0$ | und | $N(\text{neg})_t = 0$ |

C.5 Prüfung auf Abnahme der Präzision

Die Präzision der AMS ist zu prüfen:

- eine Abnahme der Präzision liegt dann vor, wenn $s_t > h_s$ gilt.

Wenn s_t sowohl für den Null- als auch für den Referenzpunkt kleiner oder gleich h_s ist, so arbeitet die AMS im Regelbereich. Dann ist eine Prüfung der Drift am Null- und Referenzpunkt durchzuführen. Wenn s_t jedoch für den Null- oder den Referenzpunkt größer als h_s ist, so ist der Hersteller zu benachrichtigen. Eine Durchführung der Driftprüfung ist zu diesem Zeitpunkt nicht notwendig.

C.6 Driftprüfung und notwendige Justierungen

Die AMS ist auf positive oder negative Drift zu prüfen:

- eine positive Drift liegt vor, wenn $\Sigma(\text{pos})_t > h_x$ gilt;
- eine negative Drift liegt vor, wenn $\Sigma(\text{neg})_t > h_x$ gilt.

Wenn beide Ungleichungen sowohl für den Nullpunkt als auch für den Referenzpunkt nicht erfüllt sind, dann arbeitet die AMS im Regelbereich. Wenn mindestens eine der Ungleichungen für den Null- oder Referenzpunkt erfüllt ist, dann ist eine Neujustierung der AMS durchzuführen. Anschließend sind die Berechnungen bei C.2 fortzusetzen.

a) Für AMS ohne automatische interne Justierung gilt:

Im Falle einer erkannten Drift kann der Wert der Drift berechnet werden. Dieser Wert ist zur Justierung der AMS zu verwenden.

Falls eine Drift entweder beim Null- oder Referenzpunkt erkannt wird, ist dieser zu justieren. Der andere Wert ist zu überprüfen und gegebenenfalls zu justieren.

Falls eine positive Drift erkannt wird, kann der Wert der notwendigen Justierung berechnet werden. Der Wert ist wie folgt zu berechnen:

$$D_{\text{adjust}} = 0,7 (k_x + \Sigma(\text{pos})_t / N(\text{pos})_t) \quad (\text{C.9})$$

Falls eine negative Drift erkannt wird, kann der Wert der notwendigen Justierung berechnet werden. Der Wert ist wie folgt zu berechnen:

$$D_{\text{adjust}} = -0,7 (k_x + \Sigma(\text{neg})_t / N(\text{neg})_t) \quad (\text{C.10})$$

Falls die AMS nach der obigen Korrektur immer noch ein Messsignal ausgibt, das zu einer erkennbaren Drift führt, ist die AMS defekt. Sie muss dann repariert werden.

b) Für AMS mit automatischer interner Justierung gilt:

Falls eine Drift erkannt wird, ist die AMS defekt. Sie muss dann repariert werden.

Anhang D (informativ)

Dokumentation

D.1 Grundlagen

Jedes Ereignis, das die AMS während ihrer Lebensdauer signifikant beeinflusst, sollte aufgezeichnet werden. Eine der AMS zugeordnete Dokumentation, die alle wesentlichen Informationen enthält, sollte erstellt und durch die für die AMS zuständige Person aktualisiert werden.

D.2 Erstellung der Dokumentation der AMS

Die Dokumentation sollte bei der Anlieferung der AMS beginnen. Sie sollte mindestens die folgenden Elemente beinhalten, beispielsweise in Form von Eintragungen:

- eine Eintragung zur Identifizierung;
- Anschlusseintragungen;
- eine Verfahrensanweisung zur Kalibrierung und Überprüfung; dies können Anweisungen des Geräteherstellers in der Landessprache oder spezifische interne Verfahrensanweisungen sein;
- Berichte über alle Prüfungen, Kalibrierungen und Eingriffe.

Die folgenden Elemente können ebenfalls in die Dokumentation aufgenommen werden:

- Zertifikat der Auslieferung;
- Herstellerangaben zur Bedienung und Wartung.

Der AMS sollte eine Registriernummer zugewiesen werden, die in der Identifizierungseintragung, die dem Analysator zugeordnet ist, angegeben wird, um damit eine einfachere Zuordnung zu ermöglichen.

D.3 Verwaltung der Dokumentation der AMS

Die Qualifikation der für die AMS verantwortlichen Person sollte nachgewiesen werden (einfache Ausbildung, fortgeschrittene Ausbildung, Ausbildung während der Arbeit). Die für die AMS zuständige Person sollte darauf achten, dass die Dokumentation aktualisiert wird und Kalibrierungen und Wartungsarbeiten im Bedarfsfall durchgeführt werden. Aufzeichnungen über Wartungsarbeiten sollten aufgehoben werden. Auch nach der Verschrottung einer AMS kann es notwendig sein, die Dokumentation auf Grund nationaler Vorschriften in Archiven für eine vorgegebene Zeitspanne aufzubewahren, um die Dokumentation zurückliegender Ergebnisse sicherzustellen.

D.4 Bestandteile der Dokumentation der AMS

D.4.1 Identifizierung

Die Eintragung zur Identifizierung sollte bei der Auslieferung der AMS vorgenommen werden und die folgenden Angaben enthalten:

- Typ und Bezeichnung der AMS und ihre Registriernummer;
- Name des Herstellers und, falls zutreffend, Name des Lieferanten;
- Einbauort;
- Ablaufdatum der Garantie;
- Datum der Zustellung und das Datum der Inbetriebnahme, optional das Datum und die Nummer des Bestellformulars;
- Verweisungen auf Verfahrensanweisungen zur Bedienung, Kalibrierung, Prüfung und vorbeugenden Wartung.

D.4.2 Anschlusseintragungen

Anschlusseintragungen sollten von der für die AMS zuständigen Person vorgenommen werden. Jedes Ereignis, das die AMS betrifft, sollte aufgezeichnet werden. Dazu werden das Datum, die Ursache des Ereignisses, das betroffene Teil der AMS, Feststellungen und/oder Ergebnisse, der Name der handelnden Person mit Unterschrift oder Initialen aufgezeichnet. Die Ursache eines Ereignisses kann beispielsweise sein: Einbau und Inbetriebnahme, Kalibrierung, Prüfung, vorbeugende Wartung, Fehlfunktion, Reparaturarbeiten, Umbau und Verschrottung.

D.4.3 Prüfbericht

Der Prüfbericht oder das entsprechende Formular sollte vom Anwender der AMS oder der zuständigen Person nach jeder Prüfung nach den Verfahrensanweisungen und mit der Häufigkeit ausgefüllt werden, die zuvor festgelegt wurden.

D.4.4 Kalibrierbericht

Die für die Kalibrierung zuständige Person sollte den Bericht nach jeder Kalibrierung vervollständigen, also nach Routinekalibrierungen nach den entsprechenden Verfahrensanweisungen und mit der Häufigkeit, die zuvor festgelegt wurden, oder nach Auftreten einer Fehlfunktion, die eine Überprüfung oder einen Eingriff zur Folge hatte. Die Kalibrierung stellt sicher, dass das Ergebnis auf einen zertifizierten Standard rückführbar ist.

D.4.5 Bericht über Eingriffe

Jeglicher Eingriff sollte von der Person, die für die AMS verantwortlich ist, dokumentiert werden. Der Eingriff kann beispielsweise durch den Hersteller, den Gerätebetreiber oder die Wartungsabteilung erfolgen.

Anhang E (informativ)

Beispiel für die Berechnung der Kalibrierfunktion und die Variabilitätsprüfung

E.1 Allgemeines

Die QAL2 umfasst die Kalibrierung, die Ermittlung der Variabilität und die Überprüfung der Einhaltung von gesetzlichen Anforderungen. Die Verfahrensanweisungen der QAL2 werden nach Abschnitt 6 durchgeführt.

Das folgende Beispiel zeigt die Durchführung der Prüfungen der QAL2.

E.2 Beispiel: Staubmesseinrichtung

E.2.1 Allgemeines

Tabelle E.1 zeigt die Messverfahren und Anforderungen, die in diesem Beispiel verwendet werden.

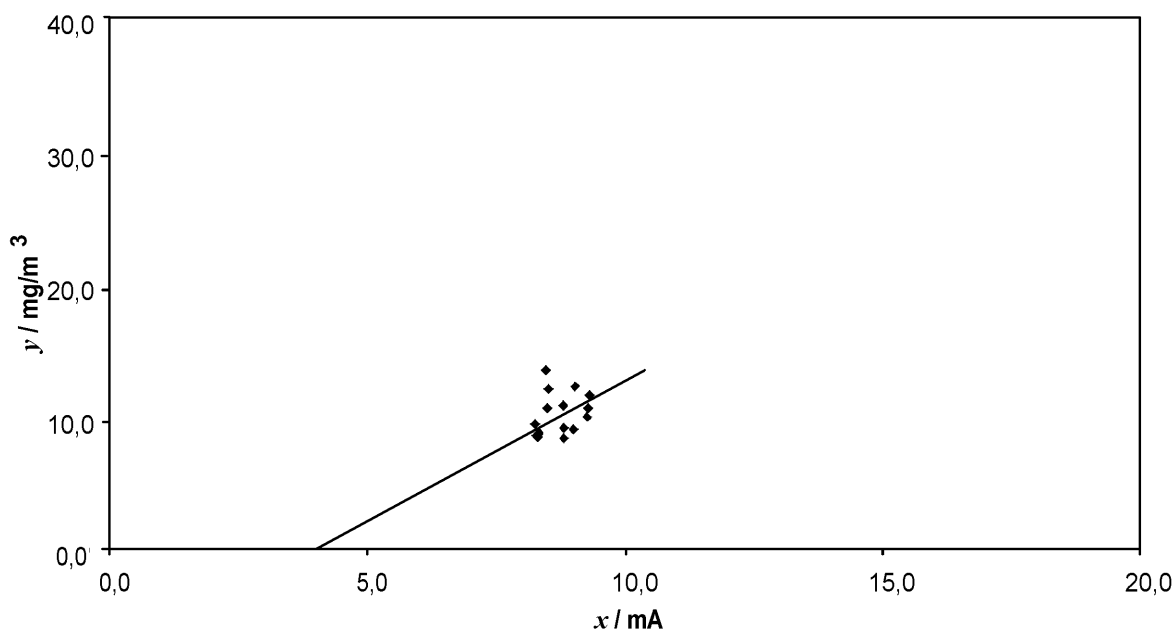
Tabelle E.1 — Messverfahren und Anforderungen

Messkomponente	staubförmige Emissionen
AMS-Messverfahren	Opazität, kontinuierlich
Offset der AMS	4 mA
SRM-Messverfahren	Manuelle Gravimetrie nach EN 13284-1
Emissionsgrenzwert (ELV) für Tagesmittelwerte und Normbedingungen (0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 % O ₂)	60 mg/m ³
Anforderung als Prozentwert bezogen auf den ELV	30 %

An drei Tagen wurden insgesamt fünfzehn gleichmäßig über die Tage verteilte Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle E.2 aufgeführt.

Tabelle E.2 — Messungen für die Prüfungen der QAL2

Probennummer i	SRM-Messwert y_i mg/m ³	AMS-Messsignal x_i mA
1	8,4	8,31
2	9,1	8,81
3	8,7	8,32
4	9,0	9,00
5	8,3	8,82
6	8,5	8,28
7	10,8	8,79
8	10,0	9,25
9	10,6	8,48
10	10,6	9,28
11	11,6	9,30
12	12,0	8,51
13	13,5	8,47
14	12,2	9,02
15	9,4	8,25
Summe	152,7	130,89

Bild E.1 — Auftragung der SRM-Messwerte y gegen die Messsignale x der AMS und die in E.2.3 ermittelte Kalibrierfunktion

Zuerst werden die Ergebnisse der SRM-Messung gegen die Messsignale der AMS aufgetragen (siehe Bild E.1). Die Auftragung der SRM-Werte gegen die Messsignale der AMS wird empfohlen, da dies einen visuellen Eindruck von den Daten vermittelt und zum Verständnis der Ergebnisse beiträgt, die mit den statistischen Verfahren gewonnen werden.

Anschließend werden die Berechnungen und Prüfungen durchgeführt.

E.2.2 Berechnung der SRM-Messwerte für Normbedingungen

Die Anforderung an die Messunsicherheit der Messwerte der AMS beträgt 30 % des Tagesgrenzwertes, der für Normbedingungen (0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas mit einem Sauerstoffgehalt von 11 %) festgelegt ist.

Zur Entscheidung über die Verwendung der Methode a) oder b) in 6.4.2 zur Berechnung der Kalibrierfunktion ist es wichtig, die SRM-Messwerte für Normbedingungen zu berechnen. Die SRM-Messwerte y sollten mit Hilfe von Gleichung (E.1) unter Berücksichtigung der jeweils zutreffenden Teile auf Normbedingungen umgerechnet werden:

$$y_s = y \times \frac{t + 273,15\text{K}}{273,15\text{K}} \times \frac{1013\text{hPa}}{1013\text{hPa} + p} \times \frac{100\%}{100\% - h} \times \frac{21\% - o_s}{21\% - o} \quad (\text{E.1})$$

Dabei ist

- t die Celsius-temperatur;
- p die Differenz zwischen dem statischen Druck des Probengases und dem Druckbezugswert;
- h der absolute Volumenanteil des Wasserdampfes;
- o der Volumenanteil des Sauerstoffes im trockenen Gas;
- o_s der Sauerstoffbezugswert.

Die Messungen der Bezugsgrößen zur Umrechnung der SRM-Messwerte und die Ergebnisse sind in Tabelle E.3 aufgeführt.

Tabelle E.3 — SRM-Messungen in QAL2

Probennummer i	SRM-Messwert y_i mg/m ³	Temperatur t_i °C	Feuchtegehalt h_i %	O ₂ -Gehalt in trockenem Gas o_i %	SRM-Messwert unter Normbedingungen $y_{i,s}$ mg/m ³
1	8,4	85	15,4	10,7	12,6
2	9,1	85	15,8	10,7	13,8
3	8,7	85	15,8	10,7	13,2
4	9,0	86	14,8	10,8	13,6
5	8,3	86	13,9	10,8	12,4
6	8,5	85	15,3	10,7	12,8
7	10,8	86	14,3	10,7	16,1
8	10,0	87	16,3	9,8	14,1
9	10,6	86	15,5	9,7	14,6
10	10,6	86	15,1	10,8	16,1
11	11,6	80	14,5	9,8	15,7
12	12,0	81	16,8	9,7	16,6
13	13,5	79	15,0	10,9	20,3
14	12,2	79	14,4	9,9	16,6
15	9,4	84	15,8	9,9	13,2

E.2.3 Kalibrierfunktion

Die Kalibrierfunktion wird durch Gleichung (E.2) beschrieben:

$$y_i = a + b x_i \quad (\text{E.2})$$

Dabei ist

- x_i das Messsignal der AMS;
- y_i das SRM-Ergebnis;
- a der Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion;
- b die Steigung der Kalibrierfunktion.

Tabelle E.3 liefert für das Minimum und das Maximum der SRM-Werte unter Normbedingungen:

$$y_{s,\max} = 20,3 \text{ mg/m}^3$$

$$y_{s,\min} = 12,4 \text{ mg/m}^3$$

$$y_{s,\max} - y_{s,\min} = 7,9 \text{ mg/m}^3$$

Zur Ermittlung, ob die Differenz ($y_{s,\max} - y_{s,\min}$) kleiner als 15 % des Emissionsgrenzwertes E ist, werden die folgenden Berechnungen durchgeführt, wobei der Emissionsgrenzwert für Normbedingungen gilt:

$$\begin{aligned} \Delta y_{\max} &= 0,15 E \\ &= 0,15 \times 60 \text{ mg/m}^3 \\ &= 9 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Für die Differenz gilt daher:

$$y_{s,\max} - y_{s,\min} = 7,9 \text{ mg/m}^3 < \Delta y_{\max} = 0,15 E = 9,0 \text{ mg/m}^3$$

Da die Differenz kleiner als 15 % des ELV ist, werden die Parameter der Kalibrierfunktion wie folgt berechnet:

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z}$$

$$\hat{a} = -\hat{b} \cdot Z$$

Für die Mittelwerte gilt:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{15} \times 130,89 \text{ mA} = 8,72 \text{ mA}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i = \frac{1}{15} \times 152,7 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 10,2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Damit ergeben sich folgende Werte für den Achsenabschnitt und die Steigung:

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} = \frac{10,2 \text{ mg/m}^3}{(8,72 - 4) \text{ mA}} = 2,15 \frac{\text{mg/m}^3}{\text{mA}}$$

$$\hat{a} = -\hat{b}Z = -2,15 \frac{\text{mg/m}^3}{\text{mA}} \times 4 \text{ mA} = -8,61 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Mit diesen Werten erhält man die folgende Kalibrierfunktion (siehe Bild E.1):

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i = -8,61 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} + 2,15 \frac{\text{mg/m}^3}{\text{mA}} x_i \quad (\text{E.3})$$

E.2.4 Kalibrierte Messwerte der AMS

Die in Tabelle E.4 aufgeführten kalibrierten Messwerte der AMS werden unter Verwendung der Kalibrierfunktion nach Gleichung (E.3) aus den Messsignalen der AMS berechnet.

Tabelle E.4 — Kalibrierte Messwerte der AMS

Nummer <i>i</i>	AMS-Messsignal <i>x_i</i> mA	SRM-Messwert <i>y_i</i> mg/m ³	AMS-Messwert <i>y_i</i> mg/m ³
1	8,31	8,4	9,28
2	8,81	9,1	10,36
3	8,32	8,7	9,31
4	9,00	9,0	10,77
5	8,82	8,3	10,38
6	8,28	8,5	9,22
7	8,79	10,8	10,32
8	9,25	10,0	11,31
9	8,48	10,6	9,65
10	9,28	10,6	11,37
11	9,30	11,6	11,42
12	8,51	12,0	9,71
13	8,47	13,5	9,63
14	9,02	12,2	10,81
15	8,25	9,4	9,15
Summe	130,9	152,7	152,7

E.2.5 Umrechnung der Daten auf Normbedingungen

Die Anforderung an die Qualität der AMS beträgt 30 % des Tagesgrenzwertes, der für Normbedingungen (0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas mit einem Sauerstoffgehalt von 11 %) festgelegt ist. Die Messwerte des SRM und der AMS werden daher auf Normbedingungen umgerechnet. Für die Umrechnung der SRM-Messwerte wird Gleichung (E.1) verwendet. Für die Umrechnung der AMS-Messwerte gilt die entsprechende Gleichung (E.4):

$$\hat{y}_s = \hat{y} \times \frac{t + 273,15\text{K}}{273,15\text{K}} \times \frac{1013\text{hPa}}{1013\text{hPa} + p} \times \frac{100\%}{100\% - h} \times \frac{21\% - o_s}{21\% - o} \quad (\text{E.4})$$

Dabei ist

- t die Celsiusstemperatur;
- p die Differenz zwischen dem statischen Druck des Probengases und dem Druckbezugswert;
- h der absolute Volumenanteil des Wasserdampfes;
- o der Volumenanteil des Sauerstoffes im trockenen Gas;
- o_s der Sauerstoffbezugswert.

Die zur Umrechnung der AMS-Messwerte verwendeten Messungen der Bezugsgrößen und die Ergebnisse sind in Tabelle E.5 aufgeführt.

Tabelle E.5 — AMS-Messungen in QAL2

Probennummer i	AMS-Messsignal x_i mA	AMS-Messwert $\hat{y}_i$ mg/m ³	Temperatur t_i °C	Feuchtegehalt h_i %	O ₂ -Gehalt in trockenem Gas o_i %	AMS-Messwert unter Normbedingungen $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³
1	8,31	9,3	82	15	10,7	13,8
2	8,81	10,4	83	15	10,6	15,3
3	8,32	9,3	82	14	10,3	13,1
4	9,00	10,8	82	15	10,2	15,3
5	8,82	10,4	84	13	10,3	14,6
6	8,28	9,2	84	15	10,4	13,4
7	8,79	10,3	82	14	9,9	14,0
8	9,25	11,3	83	16	10,2	16,2
9	8,48	9,7	85	14	10,1	13,6
10	9,28	11,4	81	13	10,0	15,4
11	9,30	11,4	77	13	10,0	15,3
12	8,51	9,7	77	13	10,1	13,1
13	8,47	9,6	77	14	9,9	12,9
14	9,02	10,8	82	15	9,7	14,6
15	8,25	9,2	80	15	9,5	12,2

E.2.6 Gültiger Kalibrierbereich

Die Kalibrierfunktion ist in einem Bereich von Null bis 10 % oberhalb des Maximalwertes $\hat{y}_{s,\max}$ der AMS-Messwerte gültig. In diesem Beispiel beträgt der Wert $\hat{y}_{s,\max} = 16,2 \text{ mg/m}^3$. Damit ist der gültige Kalibrierbereich:

$$0 \leq \hat{y}_s \leq 1,10 \times 16,2 \text{ mg/m}^3$$

$$0 \leq \hat{y}_s \leq 17,8 \text{ mg/m}^3$$

Der gültige Kalibrierbereich beträgt daher $0,0 \text{ mg/m}^3$ bis $17,8 \text{ mg/m}^3$ unter Normbedingungen.

E.2.7 Variabilitätsprüfung

Die Variabilität wird angenommen, wenn gilt:

$$s_D \leq \sigma_0 k_v \quad (\text{E.5})$$

Dabei ist

s_D die Standardabweichung der Differenzen D_i ;

σ_0 die von den Behörden festgelegte Unsicherheit;

k_v die Prüfgröße.

Die Standardabweichung s_D wird nach Gleichung (E.6) berechnet:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (\text{E.6})$$

Dabei gilt für die Differenzen D_i nach Gleichung (E.7):

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s} \quad (\text{E.7})$$

Die Daten zur Berechnung der Standardabweichung s_D sind in Tabelle E.5 aufgeführt.

Tabelle E.6 — In der Variabilitätsprüfung verwendete Zahlenwerte unter Normbedingungen^A

Proben- nummer <i>i</i>	AMS-Messwert unter Normbedingungen $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	SRM-Messwert unter Normbedingungen $y_{i,s}$ mg/m ³	Differenz $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	Differenz $D_i - \bar{D}$ mg/m ³	Abweichungs- quadrat $(D_i - \bar{D})^2$ (mg/m ³) ²
1	13,8	12,6	-1,17	-1,74	3,02
2	15,3	13,8	-1,58	-2,15	4,62
3	13,1	13,2	0,01	-0,55	0,31
4	15,3	13,6	-1,68	-2,25	5,05
5	14,6	12,4	-2,18	-2,75	7,56
6	13,4	12,8	-0,58	-1,14	1,31
7	14,0	16,1	2,06	1,49	2,22
8	16,2	14,1	-2,18	-2,74	7,53
9	13,6	14,6	1,03	0,46	0,21
10	15,4	16,1	0,65	0,08	0,01
11	15,3	15,7	0,39	-0,18	0,03
12	13,1	16,6	3,44	2,87	8,23
13	12,9	20,3	7,38	6,82	46,45
14	14,6	16,6	1,93	1,37	1,87
15	12,2	13,2	0,98	0,42	0,17
Mittelwert			0,57		
Summe					88,59
^A Normbedingungen: 0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 % O ₂					

Die Standardabweichung s_D beträgt:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = \sqrt{\frac{1}{15-1} 88,59 \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right)^2} = 2,52 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Die von den Behörden als 95%-Vertauensbereich festgelegte Messunsicherheit beträgt 30 % vom Emissionsgrenzwert E . Die Standardabweichung σ_0 wird daher wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= p \cdot E / 1,96 \\ &= \frac{0,30 \times 60 \text{ mg/m}^3}{1,96} \\ &= 9 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Für 15 Messungen ist der Wert $k_v = 0,9761$ (siehe Tabelle 1 in 6.7). Damit liefert die Variabilitätsprüfung:

$$\begin{aligned} 2,52 \text{ mg/m}^3 &\leq 9 \text{ mg/m}^3 \times 0,9761 \\ 2,52 \text{ mg/m}^3 &\leq 8,78 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Da die Ungleichung erfüllt ist, gilt die Variabilitätsprüfung als bestanden.

Anhang F (informativ)

Beispiel für die Berechnung der Standardabweichung s_{AMS} am Null- und Referenzpunkt

Dieses Beispiel beschreibt eine extraktive SO_2 -Messeinrichtung; Messbereich: 0 bis 250 mg/m^3 ; Konzentration des Referenzmaterials: 200 mg/m^3 .

Die Standardabweichung s_{AMS} wird wie folgt berechnet:

$$s_{AMS} = \sqrt{(u_{inst})^2 + (u_{temp})^2 + (u_{volt})^2 + (u_{pres})^2 + (u_{other})^2}$$

Dabei ist

u_{inst}	die Unsicherheit auf Grund von Instabilität ausgedrückt als Standardabweichung;
u_{temp}	die Unsicherheit auf Grund von Änderungen der Umgebungstemperatur ausgedrückt als Standardabweichung;
u_{volt}	die Unsicherheit auf Grund von Änderungen der elektrischen Spannung ausgedrückt als Standardabweichung;
u_{pres}	die Unsicherheit auf Grund von Änderungen des Umgebungsluftdrucks ausgedrückt als Standardabweichung;
u_{others}	die Unsicherheit auf Grund anderer Ursachen ausgedrückt als Standardabweichung.

Der Lieferant hat die folgenden Spezifikationen des Gerätes angegeben (alle auf Normbedingungen für Temperatur und Druck bezogen):

a) Messbereich

- Anzeige: Automatische Bereichsumschaltung von 0 bis 250 mg/m^3 , Auflösung 0,02 mg/m^3
- Analogausgang: Null bis Vollausschlag von 0 bis 10 mg/m^3 bis 0 bis 200 mg/m^3 mit einem Offset von 0 %, 5 % und 10 %

b) Rauschen (RMS)

- Messprozess: 0,005 mg/m^3 oder 1 % des Konzentrationsbereiches, je nachdem, welcher Wert größer ist
- Analogausgang: 0,005 mg/m^3 oder 1 % vom analogen Vollausschlag, je nachdem, welcher Wert größer ist

c) Nullpunktsdrift

- Temperaturabhängigkeit: 0,025 $mg/m^3/K$
- Zeitabhängigkeit bei konstanter Temperatur:
 - 24 h: kleiner als 0,25 mg/m^3
 - 30 d: kleiner als 0,25 mg/m^3

d) Referenzpunktsdrift

— Temperaturabhängigkeit: 0,001/K bezogen auf den Messwert

— Zeitabhängigkeit bei konstanter Temperatur:

24 h: 1 % von der Geräteanzeige

30 d: 1 % von der Geräteanzeige

e) Abhängigkeit vom Druck des Probengases

— eine Änderung des Drucks um 5 % verursacht eine Änderung der Geräteanzeige von weniger als 1 %

f) Temperaturbereich

— 5 °C bis 40 °C

— von der US-EPA zugewiesener Wert: 15 °C bis 35 °C

— in der Eignungsprüfung zugewiesener Wert: 5 °C bis 40 °C

Tabelle F.1 — Berechnung von s_{AMS} am Nullpunkt

Parameter	Herstellerangaben	Beitrag
u_{inst} (Rauschen)	0,005 mg/m ³ oder 0,1 % vom analogen Vollausschlag (250 mg/m ³)	0,25 mg/m ³
u_{inst} (Drift)	0,25 mg/m ³	0,25 mg/m ³
u_{temp}	0,025 mg/m ³ /K (5 °C bis 40 °C)	0,26 mg/m ³
u_{volt}	keine Informationen	0 mg/m ³
u_{pres}	$\Delta p < 5 \%$, d. h. weniger als 1 % Änderung der Geräteanzeige (0 mg/m ³)	0 mg/m ³
s_{AMS}		0,44 mg/m ³

Tabelle F.2 — Berechnung von s_{AMS} am Referenzpunkt

Parameter	Herstellerangaben	Beitrag
u_{inst} (Rauschen)	0,005 mg/m ³ oder 0,1 % vom analogen Vollausschlag (250 mg/m ³)	0,25 mg/m ³
u_{inst} (Drift)	1 % der Geräteanzeige (200 mg/m ³)	2,0 mg/m ³
u_{temp}	0,001/K (5 °C bis 40 °C)	2,08 mg/m ³
u_{volt}	keine Informationen	0 mg/m ³
u_{pres}	$\Delta p < 5 \%$, d.h. weniger als 1 % Änderung der Geräteanzeige (200 mg/m ³)	0 mg/m ³ ^A
s_{AMS}		2,90 mg/m ³
^A Dieser Beitrag ist vernachlässigbar, da der Druck nur selten um 5 % variiert.		

EN 14181:2004 (D)

Der Wert von s_{AMS} , der als Eingangswert für die Berechnungen in QAL3 verwendet wird, beträgt:

- am Nullpunkt: $s_{\text{AMS}} = 0,44 \text{ mg/m}^3$
- am Referenzpunkt: $s_{\text{AMS}} = 2,9 \text{ mg/m}^3$

Nachfolgend wird die Berechnung des Beitrags der Temperaturänderungen zu s_{AMS} beschrieben. Die Berechnungen erfolgen nach der in EN ISO 14956 angegebenen allgemeinen Gleichung:

$$u_x = |I_x| \sqrt{\frac{i_{x+}^2 + i_{x+}i_{x-} + i_{x-}^2}{3}}$$

Im Falle der Temperatur als Einflussgröße lautet die Gleichung:

$$u_{\text{temp}} = |I_{\text{temp}}| \sqrt{\frac{t_+^2 + t_+t_- + t_-^2}{3}}$$

$$t_{\text{cal}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_+ = t_{\text{max}} - t_{\text{cal}} = (40 - 20) \text{ }^\circ\text{C} = 20 \text{ K}$$

$$t_- = t_{\text{min}} - t_{\text{cal}} = (5 - 20) \text{ }^\circ\text{C} = -15 \text{ K}$$

$$u_{\text{temp}} = |I_{\text{temp}}| \sqrt{\frac{(20\text{K})^2 + (20\text{K})(-15\text{K}) + (-15\text{K})^2}{3}} = 10,41\text{K} |I_{\text{temp}}|$$

Am Nullpunkt gilt:

$$I_{\text{temp}} = 0,025 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} / \text{K}$$

$$u_{\text{temp}} = 10,41\text{K} \times 0,025 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} / \text{K} = 0,26 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Am Referenzpunkt gilt:

$$I_{\text{temp}} = 0,001 / \text{K} \times 200 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 0,2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} / \text{K}$$

$$u_{\text{temp}} = 10,41\text{K} \times 0,2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} / \text{K} = 2,08 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Anhang G (informativ)

Beispiel für die Anwendung der Kalibrierfunktion und die Variabilitätsprüfung in der AST

G.1 Allgemeines

Die jährliche Funktionskontrolle (AST) wird zur Überprüfung durchgeführt, ob die Variabilität der Messwerte der AMS die gesetzlichen Anforderungen immer noch einhält.

Das folgende Beispiel erläutert die Durchführung dieser Prüfung.

G.2 Beispiel: Staubmesseinrichtung

G.2.1 Allgemeines

In diesem Beispiel wird die Staubmesseinrichtung aus Beispiel E.1 verwendet. Die Tabelle G.1 zeigt grundlegende Informationen über diese AMS.

Tabelle G.1 — Grundlegende Informationen über die Messeinrichtung

Messkomponente	staubförmige Emissionen
AMS-Messverfahren	Opazität, kontinuierlich
Offset der AMS	4 mA
SRM-Messverfahren	Manuelle Gravimetrie nach EN 13284-1
Emissionsgrenzwert (ELV) für Tagesmittelwerte und Normbedingungen (0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 % O ₂)	60 mg/m ³
Anforderung als Prozentwert bezogen auf den ELV (95%-Vertrauensbereich)	30 %
Kalibrierfunktion $\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$ ^A	$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i = -8,61 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} + 2,15 \frac{\text{mg/m}^3}{\text{mA}} x_i$
gültiger Kalibrierbereich	0 bis 17,8 mg/m ³ unter Normbedingungen
von den Behörden geforderte Unsicherheit σ_0 unter Normbedingungen (0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 % O ₂)	9 mg/m ³
^A x_i ist das Messsignal der AMS $\hat{y}_i$ ist der kalibrierte Messwert der AMS (bester Schätzwert für den wahren SRM-Wert) $\hat{a}$ ist der Achsenabschnitt $\hat{b}$ ist die Steigung	

Im Rahmen der AST wurden fünf Vergleichsmessungen mit der AMS und dem SRM an einem Tag durchgeführt. Die Messungen wurden gleichmäßig über den Tag verteilt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen G.2 und G.3 dargestellt.

G.2.2 Berechnung der Messwerte der kalibrierten AMS

Die kalibrierten AMS-Werte werden mit Hilfe der Kalibrierfunktion und der ermittelten Messsignale der AMS berechnet. Die Kalibrierfunktion wurde im Rahmen der vorherigen Prüfungen in QAL2 ermittelt und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

Dabei ist

x_i das Messsignal der AMS;

$\hat{y}_i$ der Messwert (kalibrierter Wert) der AMS (bester Schätzwert für den wahren SRM-Wert);

$\hat{a}$ der Achsenabschnitt;

$\hat{b}$ die Steigung.

Für die Kalibrierfunktion gilt nach Tabelle G.1:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i = -8,61 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} + 2,15 \frac{\text{mg/m}^3}{\text{mA}} x_i$$

In Tabelle G.2 sind die unter Verwendung der Messsignale der AMS und der Kalibrierfunktion berechneten Messwerte der AMS dargestellt. Zur Durchführung der Variabilitätsprüfung werden die Messwerte der kalibrierten AMS und der SRM in den Tabellen G.2 und G.3 unter Berücksichtigung der jeweils zutreffenden Teile der Gleichungen (E.1) und (E.4) auf Normbedingungen umgerechnet.

Tabelle G.2 — AMS-Messungen für die AST

Probennummer i	AMS-Messsignal x_i mA	AMS-Messwert $\hat{y}_i$ mg/m ³	Temperatur t_i °C	Feuchtegehalt h_i %	O ₂ -Gehalt im trockenen Abgas o_i %	AMS-Messwert unter Normbedingungen $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³
1	8,42	9,48	76	14	9,8	12,59
2	9,25	11,27	75	13	9,9	14,88
3	8,43	9,50	74	14	9,7	12,44
4	9,07	10,88	72	14	9,7	14,16
5	8,72	10,13	76	15	9,8	13,61

Tabelle G.3 — SRM-Messungen für die AST

Probennummer <i>i</i>	SRM-Messwert <i>y_i</i> mg/m ³	Temperatur <i>t_i</i> °C	Feuchtegehalt <i>h_i</i> %	O ₂ -Gehalt im trockenen Abgas <i>o_i</i> %	SRM-Messwert unter Normbedingungen <i>y_{i,s}</i> mg/m ³
1	8,9	80	16,2	10,5	13,08
2	9,8	81	15,8	10,6	14,52
3	9,1	80	15,7	10,9	13,83
4	9,3	79	16	10,5	13,60
5	8,2	80	15,8	10,2	11,66

G.2.3 Variabilitätsprüfung

Die Standardabweichung s_D wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}$$

Dabei gilt:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$$

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

Zur Berechnung der Standardabweichung werden die Werte der Tabelle G.4 verwendet.

Tabelle G.4 — Zahlenwerte für die Variabilitätsprüfung unter Normbedingungen^A

Probennummer <i>i</i>	AMS-Messwert unter Normbedingungen <i>ŷ_{i,s}</i> mg/m ³	SRM-Messwert unter Normbedingungen <i>y_{i,s}</i> mg/m ³	Differenz <i>D_i = y_{i,s} - ŷ_{i,s}</i> mg/m ³	Differenz <i>D_i - D̄</i> mg/m ³	Abweichungs- quadrat <i>(D_i - D̄)²</i> (mg/m ³) ²
1	12,59	13,08	0,49	0,688	0,4733
2	14,88	14,52	-0,36	-0,162	0,0262
3	12,44	13,83	1,39	1,588	2,5218
4	14,16	13,60	-0,56	-0,362	0,1310
5	13,61	11,66	-1,95	-1,752	3,0695
Summe	67,68	66,69	-0,99	0,000	6,2218
Mittelwert			-0,198		

^A Normbedingungen: 0 °C, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 % O₂

EN 14181:2004 (D)

Einsetzen der Werte aus Tabelle G.4 liefert:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{5-1} \times 6,2218 \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right)^2} = 1,25 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Die Variabilitätsprüfung ist bestanden, wenn gilt:

$$s_D \leq 1,5 \sigma_0 k_v$$

Dabei ist

s_D die Standardabweichung der Differenzen D_i ;

σ_0 die von den Behörden festgelegte Unsicherheit;

k_v die Prüfgröße.

Für fünf Messungen ist der Wert $k_v = 0,9161$ (siehe Tabelle 2 in 8.5).

Damit liefert die Variabilitätsprüfung:

$$1,25 \text{ mg/m}^3 \leq 1,5 \times 9 \text{ mg/m}^3 \times 0,9161$$

$$1,25 \text{ mg/m}^3 \leq 12,37 \text{ mg/m}^3$$

Da die Ungleichung erfüllt ist, gilt die Variabilitätsprüfung als bestanden.

Die Kalibrierung der AMS ist weiterhin gültig, wenn die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$|\overline{D}| \leq t_{0,95} (N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0$$

In diesem Beispiel ist der Wert des Studentfaktors t für eine Anzahl der Freiheitsgrade von 4 und ein Vertrauensniveau von 95 % (einseitig) gleich 2,132. Es werden die folgenden Werte berechnet:

$$|\overline{D}| = 0,198 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

$$t_{0,95} (N-1) = 2,132$$

$$s_D = 1,25 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

$$\sigma_0 = 9,00 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

$$\begin{aligned} t_{0,95} (N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0 &= \left(2,132 \frac{1,25}{\sqrt{5}} + 9,00 \right) \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \\ &= 10,2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Die Kalibrierung der AMS ist gültig, da die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$|\overline{D}| = 0,198 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \leq 10,2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Anhang H
(informativ)

CUSUM-Regelkarte für den Feldeinsatz (Drift)

CUSUM-REGELKARTE (DRIFT)									
AMS		Parameter:		Modell:		Identifikation:			
DATUM:						Werte von ⁽¹⁾ :			
Techniker:						h _x =		k _x =	
NULLPUNKT					REFERENZPUNKT				
C _{Referenz} ():		Identifikation:		C _{Referenz} ():		Identifikation:			
AKTUELLE ANZEIGE		LETZTE CUSUM-WERTE ⁽¹⁾		AKTUELLE ANZEIGE		LETZTE CUSUM-WERTE ⁽¹⁾			
C _{aktuell} ():		$\Sigma(\text{pos})_{k-1} =$		$N(\text{pos})_{k-1} =$		C _{aktuell} = ()		$\Sigma(\text{pos})_{k-1} =$	
		$\Sigma(\text{neg})_{k-1} =$		$N(\text{neg})_{k-1} =$				$\Sigma(\text{neg})_{k-1} =$	
$d_t = (C_{\text{aktuell}} - C_{\text{Referenz}}) =$ ()					$d_t = (C_{\text{aktuell}} - C_{\text{Referenz}}) =$ ()				
$\Sigma(\text{pos})_p = \Sigma(\text{pos})_{k-1} + d_t \cdot k_x$					und $\Sigma(\text{neg})_p = \Sigma(\text{neg})_{k-1} - d_t \cdot k_x$				
$\Sigma(\text{pos})_p =$		$\Sigma(\text{neg})_p =$				$\Sigma(\text{pos})_p =$		$\Sigma(\text{neg})_p =$	
a) $\Sigma(\text{pos/neg})_p > 0 \Rightarrow$					} $\Sigma(\text{pos/neg})_p = \Sigma(\text{pos/neg})_t$ $N(\text{pos/neg})_t = N(\text{pos/neg})_{k-1} + 1$				
b) $\Sigma(\text{pos/neg})_p \leq 0 \Rightarrow$					} $\Sigma(\text{pos/neg})_t = 0$ $N(\text{pos/neg})_t = 0$				
$\Sigma(\text{pos})_k =$	$N(\text{pos})_k =$	$\Sigma(\text{neg})_k =$	$N(\text{neg})_k =$	CUSUM WERTE	$\Sigma(\text{pos})_k =$	$N(\text{pos})_k =$	$\Sigma(\text{neg})_k =$	$N(\text{neg})_k =$	
$\Sigma(\text{pos/neg})_k > h_x \Rightarrow \text{Drift} + / -$									
DRIFT ? : (KEINE / POSITIVE / NEGATIVE)				Markieren		DRIFT ? : (KEINE / POSITIVE / NEGATIVE)			
Im Falle von Drift: Justierung auf Referenzwerte ⁽²⁾ (Falls nicht, keine Neujustierung)									

(1) Diese Werte sind vor der Anwendung des Formulars an der Anlage einzutragen

(2) Nach jeder Neujustierung: $\Sigma(\text{pos})_k = \Sigma(\text{neg})_k = N(\text{pos})_k = N(\text{neg})_k = 0$ (Korrigiere die CUSUM -Werte)

Literaturhinweise

- [1] Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen.
- [2] Richtlinie 2001/80/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft.
- [3] EN 13284-1:2001, *Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung geringer Staubgehalte — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren.*
- [4] ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM).*
- [5] ISO 3534-1:1993, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms.*
- [6] ISO 6879:1995, *Air quality — Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods.*
- [7] ISO 11095:1996, *Linear calibration using reference materials.*