

DIN EN 14792

DIN

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

ICS 13.040.40

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden (NO_x) –
Referenzverfahren: Chemilumineszenz;
Deutsche Fassung EN 14792:2005**

Stationary source emissions –
Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) –
Reference method: Chemiluminescence;
German version EN 14792:2005

Emissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique en oxides d'azote (NO_x) –
Méthode de référence: Chimiluminescence;
Version allemande EN 14792:2005

Gesamtumfang 50 Seiten

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



Nationales Vorwort

Dieses Dokument EN 14792:2005 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt worden sind.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen und Europäischen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
EN 14790	siehe DIN EN 14790
CEN/TS 14793	siehe DIN CEN/TS 14793
EN ISO 14956	siehe DIN EN ISO 14956

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN V ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Fassung ENV 13005:1999*

DIN EN 14790:2003, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung des Wasserdampfgehaltes in Abgasen – Standardreferenzverfahren; Deutsche Fassung EN 14790:2003*

DIN CEN/TS 14793:2005, *Emissionen aus stationären Quellen — Validiervverfahren im Laboratorium für eine alternative Methode verglichen mit einem Referenzverfahren; Deutsche Fassung CEN/TS 14793:2005*

DIN EN ISO 14956:2002, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002); Deutsche Fassung EN ISO 14956*

Deutsche Fassung

**Emissionen aus stationären Quellen —
Bestimmung der Massenkonzentration von
Stickstoffoxiden (NO_x) —
Referenzverfahren: Chemilumineszenz**

Stationary source emissions —
Determination of mass concentration of nitrogen
oxides (NO_x) —
Reference method: Chemiluminescence

Emissions de sources fixes —
Détermination de la concentration massique en oxides
d'azote (NO_x) —
Méthode de référence: Chimuluminiscence

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 30. September 2005 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 Management-Zentrum 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

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Grundlagen	10
4.1 Allgemeines	10
4.2 Messprinzip	10
5 Beschreibung der Messeinrichtung — Probenahme- und Probenaufbereitungssysteme	11
5.1 Allgemeines	11
5.2 Komponenten der Probenahmeleitung	12
6 Analysegerät	14
6.1 Allgemeines	14
6.2 Konverter	14
6.3 Ozongenerator	14
6.4 Reaktionskammer	15
6.5 Optisches Filter	15
6.6 Photomultiplier	15
6.7 Ozonentfernung	15
7 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen des SRM: Analysegerät, Probenahme und Gasprobenaufbereitung	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Wesentliche Kenngrößen des Standardreferenzverfahrens und Leistungskriterien	17
7.3 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz	17
8 Feldbetrieb	18
8.1 Messort	18
8.2 Messpunkt(e)	18
8.3 Wahl der Messeinrichtung	18
8.4 Einrichten des Standardreferenzverfahrens am Messort	19
9 Laufende Qualitätskontrolle	21
9.1 Allgemeines	21
9.2 Häufigkeit der Überprüfungen	21
10 Angabe der Ergebnisse	21
11 Bewertung des Verfahrens in Feldversuchen	22
12 Äquivalenz mit einem Alternativverfahren	22
13 Messbericht	23
Anhang A (informativ) Vier unterschiedliche Konfigurationen zur Probenahme und Gasaufbereitung	24
Anhang B (normativ) Bestimmung des Wirkungsgrads des Konverters	25
B.1 Allgemeines	25
B.2 Erstes Verfahren: Kalibriergase aus Druckgasbehältern	25
B.3 Zweite Methode: Gasphasentitration	25
Anhang C (informativ) Beispiele für verschiedene Konvertertypen	27
C.1 Quarzkonverter	27
C.2 Niedrigtemperaturkonverter (Molybdän)	27
C.3 Konverter aus nicht rostendem Stahl	27

Anhang D (informativ) Beispiel für die Beurteilung der Übereinstimmung des Chemilumineszenz-	
Verfahrens zur NO_x-Bestimmung mit den Anforderungen an Emissionsmessungen	28
D.1 Allgemeines	28
D.2 Abschätzen der Messunsicherheit	28
D.3 Spezifische Bedingungen am Messort.....	29
D.4 Verfahrenskenngrößen	29
D.5 Umwandlung der Konzentrationen in mg/m ³	39
D.6 Beurteilung der Erfüllung der geforderten Messqualität	40
Anhang E (informativ) Verfahren zur Korrektur der Daten bezüglich der Drift	42
Anhang F (informativ) Bewertung des Verfahrens im Feld	43
F.1 Allgemeines	43
F.2 Beschreibung der Anlagen.....	43
F.3 Wiederhol- und Vergleichpräzision im Feld	44
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang mit EU-Richtlinien	47
Literaturhinweise	48

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14792:2005) 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 Mai 2006, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2006 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

Zum Zusammenhang mit EG-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokumentes ist.

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.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt das Chemilumineszenz-Verfahren, einschließlich Probenahmeeinrichtung und Gasaufbereitungssystem, von Abgaskonzentrationen an $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ in Abgaskanälen, die ins Freie emittieren. Diese Europäische Norm ist das Standardreferenzverfahren (SRM) für die periodische Überwachung und für die Kalibrierung oder Überprüfung von automatischen Messsystemen (AMS), die permanent an einem Abgaskanal installiert sind. Wenn dieses Verfahren als Standardreferenzverfahren angewandt wird, muss nachgewiesen werden, dass die Verfahrenskenngrößen besser sind als die in dieser Europäischen Norm festgelegten Leistungskriterien und dass die Gesamtmessunsicherheit des Verfahrens kleiner ist als 10 %, bezogen auf den Tages-Emissionsgrenzwert (ELV).

ANMERKUNG Wenn das Chemilumineszenz-Verfahren das Messprinzip der automatischen Messeinrichtung darstellt, sollte auf EN 14181 oder eine andere geeignete Norm des CEN/TC 264 Bezug genommen werden.

Ein Alternativverfahren zu diesem Standardreferenzverfahren darf angewendet werden, wenn der Anwender vor der nationalen Akkreditierungsstelle oder dem Gesetz die Äquivalenz nach der Technischen Spezifikation CEN/TS 14793 nachweisen kann.

Dieses Standardreferenzverfahren wurde in Feldversuchen an Abfallverbrennungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen sowie an Großfeuerungsanlagen beurteilt. Es wurde validiert mit Probenahmedauern von 30 min für NO_2 -Konzentrationen im Bereich von 0 mg/m^3 bis $1\,300 \text{ mg/m}^3$ an Großfeuerungsanlagen und im Bereich von 0 mg/m^3 bis 400 mg/m^3 an Abfallverbrennungsanlagen, entsprechend den in den folgenden Europäischen Richtlinien festgelegten Emissionsgrenzwerten:

- Richtlinie 2001/80/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft;
- Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen.

In den EG-Richtlinien werden die Grenzwerte für NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) ausgedrückt in Milligramm NO_2 je Kubikmeter in trockenem Gas bei einem Bezugssauerstoffgehalt unter Normbedingungen (273 K und 101,3 kPa).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Normen sind für die Anwendung dieser Europäischen Norm erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokumentes (einschließlich aller Änderungen).

ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

EN14790:2005, *Emissionen aus stationären Quellen — Referenzverfahren zur Bestimmung von Wasserdampf in Abgaskanälen*

CEN/TS 14793, *Emissionen aus stationären Quellen — Validierv Verfahren im Laboratorium für eine alternative Methode verglichen mit einem Referenzverfahren*

EN ISO 14956, *Air Quality — Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty (ISO 14956:2002)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ANMERKUNG In dieser Europäischen Norm wird NO_x als Summe von NO und NO_2 definiert. Die Massenkonzentration von NO_x wird als äquivalente NO_2 -Konzentration in Milligramm je Kubikmeter bei Normbedingungen angegeben.

3.1

Justierung (einer Messeinrichtung)

Tätigkeit, die eine Messeinrichtung in einen gebrauchstauglichen Betriebszustand versetzt

[VIM 4.30]

3.2

Umgebungstemperatur

Temperatur der die Messeinrichtung umgebenden Luft

3.3

automatische Messeinrichtung

AMS

Messeinrichtung, die zur kontinuierlichen Überwachung von Emissionen permanent am Messort installiert ist

ANMERKUNG 1 Ein automatisches Messverfahren (AM) ist ein Verfahren, das auf ein Standardreferenzverfahren rückverfolgbar ist.

ANMERKUNG 2 Neben dem Analysegerät besitzt eine AMS Einrichtungen zur Probenahme (z. B. Sonde, Probengasleitungen, Volumenstrommessgeräte, Regler, Förderpumpe) und zur Probenaufbereitung (z. B. Staubfilter, Geräte zum Entfernen der Feuchte, Konverter, Verdünnungseinrichtungen). Diese Definition schließt auch Prüf- und Justiergeräte ein, die für regelmäßige Funktionsprüfungen benötigt werden.

[EN 14181]

3.4

Kalibrierung

statistischer Zusammenhang zwischen den von der automatischen Messeinrichtung (AMS) angezeigten Werten der Messgröße und den entsprechenden Werten des Standardreferenzverfahrens (SRM), die mit einer repräsentativen Messung in demselben Messquerschnitt während derselben Zeitdauer erhalten werden

ANMERKUNG Das Ergebnis der Kalibrierung ermöglicht die Aufstellung eines Zusammenhangs zwischen den Messwerten des Standardreferenzverfahrens und der automatischen Messeinrichtung (Kalibrierfunktion).

3.5

Wirkungsgrad des Konverters

der prozentuale Anteil von NO₂ im Probengas, der in NO umgewandelt wurde

3.6

Drift

Unterschied zwischen zwei Anzeigen des Nullpunkts (Nullpunktdrift) oder zwei Prüfwerten (Spandrift) zu Beginn und am Ende einer Messzeitspanne

3.7

Emissionsgrenzwert

ELV

Emissionsgrenzwert nach EG-Richtlinien auf der Grundlage von 30 min, 1 h oder 1 d

3.8

Einflussgröße

Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

[nach VIM 2.7]

ANMERKUNG Beispiele:

- Umgebungstemperatur
- Luftdruck
- Gegenwart von störenden Gasen in der Abgasmatrix
- Druck der Gasprobe

3.9**Querempfindlichkeit**

negative oder positive Wirkung auf die Anzeige der Messeinrichtung, die von einer Komponente der Probe ausgeht, die selbst nicht gemessen wird

3.10**Lack-of-fit**

systematische Abweichung innerhalb des Anwendungsbereichs zwischen dem Messergebnis, das durch Anwendung der Kalibrierfunktion auf das beobachtete Ergebnis der Messung eines Prüfgases mit einer Messeinrichtung erhalten wird, und dem entsprechenden anerkannten Wert dieser Bezugssubstanz

ANMERKUNG 1 Lack-of-fit kann vom Messergebnis abhängen.

ANMERKUNG 2 Der Ausdruck „Lack-of-fit“ wird in der Alltagssprache häufig durch „Linearität“ oder „Abweichung von der Linearität“ ersetzt.

3.11**Messgröße**

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[VIM 2.6]

3.12**Messeinrichtung**

vollständiger, zur Durchführung vorgegebener Messungen zusammengestellter Satz von Messgeräten und anderen Einrichtungen

[VIM 4.5]

3.13**Verfahrenskenngröße**

dem Gerät zugeordnete Größe (Angabe von Wert, Toleranz, Bereich), die seine Leistung beschreibt

3.14**Wiederholpräzision im Laboratorium**

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinander folgender Messungen im Laboratorium derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- dasselbe Labor;
- dasselbe Messgerät bei denselben Bedingungen;
- denselben Ort;
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

ANMERKUNG 2 Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als ein Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

[VIM 3.6]

3.15

Wiederholpräzision im Feld

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen gleichzeitiger Messungen derselben Messgröße, ausgeführt mit zwei Messeinrichtungen unter denselben Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse des Referenzverfahrens bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen erfüllt;
- denselben Ort;
- Durchführung durch dasselbe Labor;
- normalerweise die Berechnung für kurze Zeitdauern (z. B. 30 min), um die Wirkung durch Schwanken der Einflussgrößen zu vermeiden.

ANMERKUNG 2 Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision im Feld als ein Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.16

Vergleichpräzision im Feld

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen den Ergebnissen gleichzeitiger Messungen derselben Messgröße, die mit mehreren Messeinrichtungen unter denselben Messbedingungen durchgeführt wurden

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen heißen Vergleichsbedingungen im Feldbetrieb und umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- mehrere Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse des Referenzverfahrens bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen erfüllt;
- denselben Ort;
- Durchführung durch mehrere Laboratorien.

ANMERKUNG 2 Die Vergleichpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichpräzision im Feld als ein Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.17

Verweildauer in der Messeinrichtung

Dauer des Transports der Gasprobe vom Sondeneinlass bis zum Messkammereinlass

3.18

Einstelldauer

Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprungförmigen Änderung der Eingangsgröße und dem Zeitpunkt, zu dem die Ausgangsgröße innerhalb vorgegebener Grenzen um ihren Beharrungswert bleibt

ANMERKUNG Üblicherweise die Zeit, die das Messsignal benötigt, um von 0 % auf 90 % seines Endwerts anzuwachsen.

[VIM 5.17]

3.19**Probenahmeort**

nahe dem Messquerschnitt gelegener spezieller Bereich, wo die Messgeräte aufgebaut werden

3.20**Messquerschnitt**

Ebene an der Probenahmestelle senkrecht zur Achse des Abgaskanals

[EN 13284-1]

3.21**Messpunkt**

festgelegter Punkt auf der Messachse, an dem eine Probe entnommen wird

[EN 13284-1]

3.22**Prüfgas**

Gas zum Einstellen und Prüfen eines festgelegten Punktes auf der Kennlinie der Messeinrichtung

ANMERKUNG Für die Konzentration wird häufig ein Wert gewählt, der ca. 80 % der oberen Messbereichsgrenze beträgt oder ungefähr dem Emissionsgrenzwert entspricht.

3.23**Standardreferenzverfahren****SRM**

von der Fachwelt anerkanntes Messverfahren, das nach Übereinkunft als Referenzverfahren gilt. Es erzeugt den anerkannten Bezugswert der Konzentration der Messgröße (3.11) oder es wird angenommen, dass es den anerkannten Bezugswert der Konzentration der Messgröße erzeugt

3.24**Messunsicherheit**

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

3.24.1**Standardmessunsicherheit**

u

Unsicherheit eines Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung u

3.24.2**kombinierte Messunsicherheit**

u_c

Standardunsicherheit u_c eines Messergebnisses, berechnet durch Zusammenfassen mehrerer Standardmessunsicherheiten nach ENV 13005

3.24.3**erweiterte Messunsicherheit**

U

Größe, die ein Vertrauensniveau um das Messergebnis angibt, von dem erwartet wird, dass es einen großen Anteil der Verteilung der Werte, die berechtigterweise auf die Messgröße zurückzuführen sind, enthält

$$U = k \times u$$

ANMERKUNG In dieser Europäischen Norm wird die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k = 2$ und einem Vertrauensniveau von 95 % berechnet.

3.24.4

Gesamtmessunsicherheit U_c

die dem Messergebnis zugeordnete erweiterte kombinierte Standardunsicherheit, berechnet nach ENV 13005

$$U_c = k \times u_c$$

3.25

Unsicherheitsbilanz

tabellarische Aufstellung aller Unsicherheitsquellen nach EN ISO 14956 oder ENV 13005 zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit des Verfahrens bei einem vorgegebenen Wert

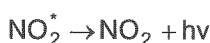
4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Diese Europäische Norm beschreibt das Standardreferenzverfahren auf der Grundlage des Prinzips der Chemilumineszenz für die Probenahme und Bestimmung der Konzentration von NO_x , NO und NO_2 in Abgasen, die aus Abgaskanälen in die Luft emittiert werden. Die einzelnen Komponenten und die Anforderungen an das Probenahmesystem und das Chemilumineszenz-Analysegerät werden beschrieben. Für das Analysegerät wird eine Reihe von Verfahrenskenngrößen zusammen mit Mindestleistungskriterien angegeben. Diese Verfahrenskenngrößen und die Gesamtunsicherheit des Messverfahrens müssen den Leistungskriterien in dieser Europäischen Norm entsprechen. Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei Felduntersuchungen werden gegeben (siehe Tabelle 1 in 7.2).

4.2 Messprinzip

Das Prinzip der Chemilumineszenz zur Messung von NO_x beruht auf der nachstehenden Reaktion zwischen Stickstoffmonoxid und Ozon:



Ein Teil des NO_2 , das durch die Reaktion von NO mit O_3 gebildet wird, befindet sich in einem angeregten Zustand. Wenn diese NO_2 -Moleküle in den Grundzustand zurückkehren, können sie Licht aussenden, dessen Intensität vom NO-Gehalt abhängt und vom Druck sowie von der Anwesenheit anderer Gase beeinflusst wird.

In einem Chemilumineszenz-Analysegerät wird eine Gasprobe durch eine Probenahmeleitung entnommen und mit konstantem Fluss in die Reaktionskammer des Analysegeräts geleitet, wo sie mit einem Ozonüberschuss nur zur Bestimmung von Stickstoffmonoxid vermischt wird. Die emittierte Strahlung (Chemilumineszenz) ist der in der Gasprobe anwesenden Menge NO proportional. Die abgegebene Strahlung wird mit selektiven optischen Filtern gefiltert und von einem Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Um den Gehalt an Stickstoffdioxid zu bestimmen, wird die Gasprobe durch einen Konverter geleitet, in dem das Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert und in der oben beschriebenen Weise gemessen wird. Das von Photomultiplier erhaltene elektrische Signal ist proportional der Summe der Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Der Gehalt an Stickstoffdioxid wird aus der Differenz zwischen dieser Konzentration und der Konzentration von Stickstoffmonoxid allein (wenn die Gasprobe keinen Konverter durchlaufen hat) berechnet.

Wenn ein Zweikammer-Analysegerät verwendet wird, werden sowohl NO als auch NO_x kontinuierlich bestimmt. Im Gegensatz dazu wird bei einem Einkammer-Analysegerät abwechselnd unbehandeltes Gas und Gas, das durch den Konverter gelaufen ist, der NO_2 zu NO reduziert, in die Reaktionskammer geleitet. Auf diese Weise werden NO und NO_x abwechselnd bestimmt.

Chemilumineszenz-Analysegeräte werden mit einem System zur Probenentnahme und einem Gasaufbereitungssystem verbunden. Eine repräsentative Gasprobe wird dem Abgaskanal mit einer Sonde entnommen und durch die Probenahmeleitung und ein geeignetes Gasaufbereitungssystem dem Analysegerät zugeführt. Die Messwerte des Analysegeräts werden aufgezeichnet und/oder elektronisch gespeichert.

Störung durch CO_2 in der Gasprobe durch teilweises Unterdrücken (Quenching) der Chemilumineszenz ist möglich, besonders in Gegenwart von Wasserdampf. Das Ausmaß des Quenchings hängt von den CO_2 - und H_2O -Konzentrationen sowie von der Art des Analysegerätes ab. Gegebenenfalls nötige Korrekturen dürfen zur Erhöhung der Präzision an den Ausgangssignalen des Analysegeräts vorgenommen werden, indem man entweder Korrekturkurven des Herstellers heranzieht oder mit Gasen kalibriert, die ungefähr die gleiche CO_2 -Konzentration aufweisen wie das Probengas.

ANMERKUNG 1 NO_x -Messgeräte mit Vakuum-Chemilumineszenz erniedrigen den Quenchingfehler durch CO_2 und H_2O .

ANMERKUNG 2 Eine Korrektur der NO_x -Konzentration kann nötig werden, wenn die NH_3 -Konzentration höher ist als 20 mg/m^3 .

In Abgasen konventioneller Feuerungsanlagen bestehen die Stickstoffoxide zu mehr als 95 % aus NO . Das übrige Oxid ist vorwiegend NO_2 . Diese beiden Oxide ($\text{NO} + \text{NO}_2$) werden zusammen mit NO_x bezeichnet.

Es sei angemerkt, dass bei anderen Prozessen das Verhältnis von NO zu NO_2 anders sein kann und dass weitere Stickstoffoxide anwesend sein können.

5 Beschreibung der Messeinrichtung — Probenahme- und Probenaufbereitungssysteme

5.1 Allgemeines

Ein repräsentatives Abgasvolumen (siehe 8.2) wird der Emissionsquelle während einer bestimmten Zeitdauer bei regeltem Volumenstrom entnommen. Ein Filter entfernt den Staub in der Probe, bevor diese aufbereitet wird und zum Analysegerät gelangt.

Vier verschiedene Probenahme- und Aufbereitungsanordnungen stehen zur Verfügung, um eine unkontrollierte Kondensation von Wasser in der Messeinrichtung zu verhindern (siehe auch Anhang A). Bei jeder der ersten drei Konfigurationen muss geprüft werden, ob die Taupunkttemperatur am Ausgang des Analysegerätes kleiner oder gleich 4°C ist. Um die Ergebnisse auf trockenes Gas bezogen angeben zu können (siehe Tabelle in Anhang A in EN 14790:2005), darf der Anwender die Ergebnisse bezüglich des Rest-Wassergehaltes korrigieren.

Diese Konfigurationen sind:

- Konfiguration 1: Wasserdampfentfernung durch Kondensation mit einem Kühlsystem;
- Konfiguration 2: Wasserdampfentfernung mittels eines Permeationstrockners;
- Konfiguration 3: Verdünnung des zu analysierenden Gases mit trockener, sauberer Außenluft oder Stickstoff;
- Konfiguration 4: konstante Temperatur der Probenahmeleitung bis zum beheizten Analysegerät.

Es ist wichtig, dass alle Teile der Probenahmeeinrichtung vor dem Analysegerät aus Materialien gefertigt sind, die weder mit NO_x reagieren noch NO_x absorbieren. Außer für das Kühlsystem in Konfiguration 1 muss die Temperatur aller mit dem Gas in Berührung kommenden Teile so hoch gehalten werden, dass Kondensation vermieden wird.

Beschaffenheit und Ausführung der Probenahmeeinrichtung tragen zur Gesamtunsicherheit der Messung bei. Um diesen Beitrag zur Gesamtmessunsicherheit möglichst klein zu halten, werden Leistungskriterien für die Probenahmeeinrichtung und die Probenahmebedingungen in 5.2 und 7.2 aufgeführt.

Um die Verluste von NO_x im Probenahmesystem möglichst niedrig zu halten, wird davon abgeraten, Konfiguration 1 zu verwenden, wenn das gemessene Verhältnis NO_2/NO_x mehr als 10 % beträgt.

5.2 Komponenten der Probenahmeleitung

5.2.1 Probenahmeleitung

Um den/die repräsentativen Messpunkt(e) im Messquerschnitt zu erreichen, dürfen Sonden unterschiedlicher Längen und Innendurchmesser verwendet werden. Die Ausführung und Konstruktion der verwendeten Probenahmeleitung müssen sicherstellen, dass die Verweilzeit der Gasprobe möglichst klein ist, um die Einstell-
dauer der Messeinrichtung zu verringern.

Das Verfahren in 8.2 muss angewendet werden, wenn ein Verdacht auf mangelnde Homogenität des Abgases besteht.

ANMERKUNG 1 Vor der Probenahme dürfen Markierungen an der Sonde angebracht werden, um zu zeigen, dass der/die repräsentative(n) Messpunkt(e) im Messquerschnitt erreicht ist (sind).

ANMERKUNG 2 Um Prüfgas zum Justieren einzuleiten, darf die Sonde mit einem verschleißbaren Anschluss ausgerüstet sein.

Die Sonde muss aus geeignetem, korrosionsbeständigem Material gefertigt sein, z. B. aus nicht rostendem Stahl, Borosilikatglas, Keramik. PTFE ist nur für Abgastemperaturen unter 200 °C geeignet. Bei Temperaturen über 250 °C können nichtrostender Stahl und einige andere Materialien das Verhältnis von NO_2/NO_x verändern. In diesem Fall sollte Keramik, Glas, Quarz oder Titan verwendet werden. Die Verwendung von Materialien aus Kupfer oder Kupferlegierungen ist unzulässig.

5.2.2 Filter

Das Staubfilter muss aus inertem Material bestehen (z. B. keramische oder Sintermetallfilter mit geeigneter Porengröße). Es muss über den Wasser- oder Säuretaupunkt beheizt werden. Das Staubfilter muss, je nach Staubfracht am Probenahmeort, in regelmäßigen Abständen gewechselt oder gereinigt werden.

ANMERKUNG Überladung der Staubfilter kann zum Verlust von Stickstoffdioxid durch Sorption auf den Staubteilchen führen sowie zur Erhöhung des Druckabfalls in der Probenahmeleitung.

5.2.3 Probenkühler (Konfiguration 1)

Der Probengaskühler muss so beschaffen sein, dass möglichst wenig NO_2 im Kondensat absorbiert wird. Weil Überdruck im Kühlsystem die Verluste an NO_2 im Kondensat erhöht, muss die Pumpe zwischen dem Kühlsystem und dem Analysegerät installiert sein. Falls die NO_2 -Konzentration in der Gasprobe zu hoch wird, kann die Verwendung eines Gaskühlers zu Fehlern bei der NO_2 -Messung führen. Diese können durch die Löslichkeit des NO_2 im kondensierten Wasser bewirkt werden und hängen auch vom Wasserdampfgehalt des Abgases ab. Die maximale Taupunkttemperatur von 4 °C am Ausgang des Probenkühlers darf nicht überschritten werden.

Um die Verluste von NO_x im Probenahmesystem möglichst niedrig zu halten, darf Konfiguration 1 nicht eingesetzt werden, wenn das gemessene Verhältnis von NO_2/NO_x mehr als 10 % beträgt.

ANMERKUNG Es wird angenommen, dass die Konzentrationen, die mit dieser Probenahmeanordnung ermittelt werden, auf trockenes Gas bezogen sind. Der Anwender darf die Ergebnisse jedoch bezüglich des Restwassergehaltes korrigieren (siehe Tabelle in Anhang A der EN 14790:2005).

5.2.4 Permeationstrockner (Konfiguration 2)

Der Permeationstrockner ist vor dem Analysegerät angeordnet, um den Wasserdampf aus dem Abgas zu entfernen. Der Taupunkt am Ausgang des Systems muss hinreichend weit unter der Umgebungstemperatur liegen. Die maximale Taupunkttemperatur von 4 °C darf am Ausgang des Permeationstrockners nicht überschritten werden.

ANMERKUNG Es wird angenommen, dass die Konzentrationen, die mit dieser Probenahmeanordnung ermittelt werden, auf trockenes Gas bezogen sind. Der Anwender darf die Ergebnisse jedoch bezüglich des Restwassergehaltes korrigieren (siehe Tabelle in Anhang A der EN 14790:2005).

5.2.5 Verdünnungssystem (Konfiguration 3)

Die Verdünnungstechnik ist eine Alternative zur Überwachung von heißem Gas oder zum Trocknen des Probengases. Das Abgas wird mit trockener, sauberer Außenluft oder Stickstoff verdünnt. Das Verdünnungsgas muss trocken und frei von Stickstoffoxiden sein. Das Verdünnungsverhältnis muss der Messaufgabe und dem Messbereich des Analysegeräts angepasst sein. Es muss während der ganzen Messdauer konstant sein. Der Taupunkt des Wassers muss so weit abgesenkt werden, dass keine Gefahr der Kondensation besteht. Wenn die Taupunkttemperatur über 4 °C liegt, muss sie am Ausgang des Analysegerätes bestimmt werden, damit die Ergebnisse korrigiert und auf trockenes Gas bezogen angegeben werden können (siehe Tabelle in Anhang A der EN 14790:2005).

ANMERKUNG Analysegeräte, die in Verbindung mit Verdünnungssonden arbeiten, haben Messbereiche, die typisch für Analysegeräte für Außenluft sind (0 mg/m^3 — 1 mg/m^3 — 5 mg/m^3 — 10 mg/m^3 — 25 mg/m^3).

5.2.6 Beheizte Leitung und beheiztes Analysegerät (Konfiguration 4)

Um Kondensation zu vermeiden, muss die Temperatur der Probenahmeleitung bis zur Messzelle konstant gehalten werden. Das Analysegerät selbst ist beheizt.

Die Konzentrationen werden auf das feuchte Gas bezogen und müssen so korrigiert werden, dass sie auf trockenes Abgas bezogen angegeben werden können. Die Korrektur muss mit der im Abgas gemessenen Wasserdampfkonzentration durchgeführt werden. Die aus dieser Korrektur herrührende Unsicherheit muss in die Unsicherheitsbilanz einfließen (siehe Abschnitt 7).

5.2.7 Probenahmepumpe

Falls die Pumpe kein integraler Bestandteil des Chemilumineszenz-Analysegeräts ist, wird eine externe Pumpe benötigt, um die Gasprobe durch das Gerät zu transportieren. Sie muss bei der vom Hersteller des Analysegeräts angegebenen Strömungsgeschwindigkeit und bei den für die Reaktionskammer nötigen Drücken arbeiten. Die Pumpe muss korrosionsbeständig und aus Materialien gefertigt sein, die nicht mit NO_x reagieren oder NO_x absorbieren. Sie muss an die Anforderungen des angeschlossenen Analysegeräts angepasst sein.

ANMERKUNG Die benötigte Gasprobenmenge kann zwischen 15 l/h und 500 l/h liegen in Abhängigkeit vom Analysegerät und seiner erwarteten Einstelldauer.

5.2.8 Sekundärfilter

Das Sekundärfilter mit der Porengröße von 1 µm bis 2 µm dient zur Entfernung von Feinstaub. Es kann z. B. aus Glasfaser, gesinterter Keramik, nicht rostendem Stahl oder PTFE-Fasern bestehen.

ANMERKUNG Ein zusätzliches Sekundärfilter ist nicht nötig, wenn es Teil des Analysegerätes ist.

5.2.9 Durchflussregler und Durchflussmesser

Diese Komponenten regeln den benötigten Gasdurchfluss. Es muss korrosionsbeständiges Material verwendet werden. Der Gasprobenstrom in das Messgerät muss entsprechend den vom Hersteller des Analysegeräts angegebenen Anforderungen aufrechterhalten werden. Ein geregelter Druckabfall, der durch eine Drossel erzeugt wird, wird üblicherweise eingesetzt, um den Durchfluss zum Chemilumineszenz-Analysegerät zu steuern.

ANMERKUNG Ein zusätzlicher Durchflussregler oder Durchflussmesser ist nicht nötig, wenn er Teil des Analysegerätes ist.