

Atmosphärische Luft
Bestimmung der Massenkonzentration an Stickstoffoxiden
 Chemilumineszenz-Verfahren
 Identisch mit ISO 7996:1985

DIN
ISO 7996

Ambient air; Determination of the mass concentration of nitrogen oxides; Chemiluminescence method; Identical with ISO 7996:1985

Air ambiant; Détermination de la concentration en masse des oxydes d'azote; Méthode par chimiluminescence; Identique à ISO 7996:1985

Die Internationale Norm ISO 7996, 1. Ausgabe 1985-12-15, „Ambient air – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Chemiluminescence method“ ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 7996 wurde vom ISO-Komitee ISO/TC 146 „Air quality“ ausgearbeitet. Der NLuft-Arbeitsausschuß 3 „Atmosphärische Luft“ hat die Veröffentlichung als DIN-ISO-Norm beschlossen.

Fortsetzung Seite 2 bis 9

Normenausschuß Luftreinhaltung (NLuft) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Deutsche Übersetzung

Atmosphärische Luft

Bestimmung der Massenkonzentration an Stickstoffoxiden Chemilumineszenz-Verfahren

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedskörperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitgliedskörperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten Entwürfe zu Internationalen Normen werden den Mitgliedskörperschaften zunächst zur Annahme vorgelegt, bevor sie vom Rat der ISO als Internationale Normen bestätigt werden. Sie werden nach den Verfahrensregeln der ISO angenommen, wenn mindestens 75 % der abstimmenden Mitgliedskörperschaften zugestimmt haben.

Die Internationale Norm ISO 7996 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 Luftbeschaffenheit ausgearbeitet.

Die Anwender werden darauf hingewiesen, daß alle Internationalen Normen von Zeit zu Zeit überarbeitet werden. Ein in dieser Norm enthaltener Hinweis auf eine andere Internationale Norm bezieht sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf die neueste Ausgabe der zitierten Normen.

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Chemilumineszenz-Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration an Stickstoffoxiden in atmosphärischer Luft fest.

Das Verfahren ist zur Bestimmung bis zu Massenkonzentrationen von etwa 12,5 mg/m³ Stickstoffmonoxid und etwa 19 mg/m³ Stickstoffdioxid in atmosphärischer Luft, bezogen auf 25 °C und 101,3 kPa, anwendbar.

Zu Störungen siehe Abschnitt 6.6.

2 Verweisungen auf andere Normen

ISO 6142 (= DIN ISO 6142) Gasanalyse; Herstellung von Prüfgasen; Wägeverfahren

ISO 6144 (= DIN ISO 6144) Gasanalyse; Herstellung von Prüfgasen; Volumetrisch-statische Verfahren

ISO 6349 Gasanalyse; Herstellung von Prüfgasen; Permeationsverfahren

ISO 6711 (= DIN ISO 6711) Gasanalyse; Überprüfung von Prüfgasen mit einem Vergleichsverfahren

3 Grundlagen des Verfahrens

Filtern der Luftprobe bei einem konstanten Volumenstrom (um ein fehlerhaftes Arbeiten des Analysators zu vermeiden). Mischen mit einem Überschuß an Ozon in der Reaktionskammer des Analysators. Filtern der emittierten Strahlung, die dem Anteil an Stickstoffmonoxid proportional ist, mit einem selektiven optischen Filter und Umwandeln der gefilterten Strahlung in ein elektrisches Signal mit einem Photomultiplier.

Messen des Stickstoffdioxids in der Luftprobe durch Reduzieren zu Stickstoffmonoxid beim Durchleiten durch einen Konverter, bevor sie in die Reaktionskammer gelangt.

1) Bei der angegebenen Temperatur und dem angegebenen Druck gelten folgende Umrechnungsfaktoren:

NO: 1 mg/m³ $\triangleq$ 0,81 ppm (V/V)

1 ppm(V/V) $\triangleq$ 1,23 mg/m³

NO₂: 1 mg/m³ $\triangleq$ 0,53 ppm (V/V)

1 ppm(V/V) $\triangleq$ 1,88 mg/m³

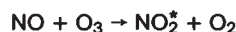
Das erhaltene elektrische Signal ist proportional dem Gesamtgehalt an Stickstoffoxiden. Der Anteil an Stickstoffdioxid wird aus der Differenz dieses Wertes mit dem Wert berechnet, der für Stickstoffmonoxid allein erhalten wird, wenn die Luftprobe nicht durch den Konverter geleitet wird.

Die Analysatoren arbeiten entweder nach dem 2-Kanal-Prinzip oder intermittierend. Beim 2-Kanal-Typ wird der Luftstrom in zwei Ströme geteilt; der eine geht direkt in die Reaktionskammer, der andere über einen Konverter. Es sind zwei Reaktionskammern und ein oder zwei Detektoren vorhanden, die den Stickstoffmonoxid-Gehalt und den Gehalt an Stickstoffoxiden in der Probe anzeigen. Beim intermittierenden Typ sind nur eine Reaktionskammer und ein Detektor vorhanden und die Anzeige wechselt zwischen Stickstoffmonoxid und Gesamt-Stickstoffdioxid Messung, d.h. die Luftprobe strömt abwechselnd am Konverter vorbei oder durch den Konverter hindurch.

4 Reaktionen

Lumineszenz ist charakteristisch für viele Substanzen, die Licht aussenden wenn sie angeregt werden. Tritt sie bei einer chemischen Reaktion auf, wird dieses Phänomen Chemilumineszenz genannt.

Dieses Chemilumineszenz-Verfahren beruht auf der Reaktion



Angeregtes Stickstoffdioxid emittiert eine Strahlung mit dem Schwerpunkt im nahen Infrarot (1200 nm).

5 Geräte

Typische Analysatoren werden schematisch in den Bildern 1a und 1b (2-Kanal-Prinzip) und Bild 1c (intermittierendes Prinzip) dargestellt. Ein Gerät besteht hauptsächlich aus folgenden Teilen (5.1 bis 5.10).

5.1 Probenahmeleitung

Der Probenahmestutzen muß aus einem engen umgebogenen Trichter bestehen, der mit der Probenahmeleitung verbunden ist. Die Probenahmeleitung sollte so kurz wie praktisch möglich sein. Beide müssen aus einem Material bestehen, das gegen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid unempfindlich

ist. Es ist wichtig, daß keine Geräte verwendet werden, die aus Kupferlegierungen bestehen. Erfahrungen haben gezeigt, daß Polytetrafluorethylen (PTFE) und Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen (FEP) geeignete Werkstoffe sind. Um Störungen des Gleichgewichtes Stickstoffmonoxid-Stickstoffdioxid-Ozon durch verringertes Tageslicht in der Probenahmeleitung zu vermeiden, sollte die Verweilzeit in der Probenahmeleitung so kurz wie möglich sein. Die Probenahmeleitung darf leicht erwärmt werden, um jegliche Kondensation zu verhindern.

5.2 Teilchenfilter

Das Teilchenfilter muß alle Teilchen zurückhalten, die die Leistung des Analysators voraussichtlich verändern. Das Filter und seine Unterlage müssen aus einem Material bestehen, das kein Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid zurückhält, z. B. aus PTFE oder Edelstahl. Das Teilchenfilter muß abhängig von der Staubbelastung regelmäßig erneuert oder von dem Staub auf der Probenahmeseite gereinigt werden. Ein Überladen des Filters kann zu einem Verlust von Stickstoffdioxid durch Sorption an den Teilchen führen.

5.3 Überwachung und Regulierung des Volumenstroms der Probe

Der Volumenstrom muß auf $\pm 2\%$ des vom Hersteller des Analysators festgelegten Wertes konstant gehalten werden. Der Volumenstrom wird üblicherweise durch einen kontrollierten Druckabfall über eine Kapillare erzeugt.

5.4 Konverter

Der Konverter besteht aus einem geheizten Ofen, der auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Er besteht entweder aus Edelstahl, Kupfer, Molybdän, Wolfram oder spektroskopisch reinem Kohlenstoff. Er muß in der Lage sein, mindestens 95% des Stickstoffdioxids in Stickstoffmonoxid bei einer Temperatur nicht über 400 °C umzuwandeln.

Der Konverterwirkungsgrad ist sehr wichtig, da er die Bestimmung von Stickstoffdioxid beeinflusst.

5.5 Ozongenerator

Ozon wird aus Sauerstoff entweder mit ultravioletter Strahlung oder durch stille elektrische Hochspannungsentladung erzeugt. Wenn Luftsauerstoff zur Ozonezeugung durch stille elektrische Hochspannungsentladung verwendet wird, ist es erforderlich, die Luft gründlich zu trocknen und zu filtern, bevor sie in den Generator gelangt. Wenn das Ozon aus analysenreinem Sauerstoff aus einer Druckgasflasche erzeugt wird, kann dieser Sauerstoff direkt in den Generator gegeben werden. Die Konzentration des erzeugten Ozons muß größer sein als die höchste Konzentration der zu messenden Stickstoffoxide.

Der Volumenstrom von Luft oder Sauerstoff in den Ozongenerator muß konstant gehalten werden.

5.6 Reaktionskammer

Sie muß aus einem inerten Material bestehen. Ihre Abmessungen beeinflussen die Chemilumineszenzreaktion (Verweilzeit, Reaktionsgeschwindigkeit). Die Reaktionskammer darf zum Vermeiden von Kondensationen leicht erwärmt werden. Die Reaktion wird üblicherweise bei vermindertem Druck durchgeführt, um Löscheffekte zu verringern und die Empfindlichkeit zu erhöhen.

5.7 Optisches Filter

Dieses Filter hält alle Strahlungen unter der Wellenlänge von 600 nm zurück, um Störungen zu vermeiden, die durch Chemilumineszenzreaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die bei diesen Wellenlängen strahlen, auftreten.

5.8 Photomultiplier

Das Ausgangssignal des Analysators wird stark von den Eigenschaften des Photomultipliers beeinflusst. Um das Rauschen und den Einfluß von Temperaturänderungen zu verringern, befindet sich die Röhre üblicherweise in einem thermostatisch geregeltem Kühlbehälter.

5.9 Ozonfilter

Aus dem Gas, das die Reaktionskammer verläßt, muß das Ozon durch Durchleiten durch Aktivkohle entfernt werden. Dies verhindert die Verunreinigung der Umgebungsluft und schützt die Probenahmepumpe.

5.10 Probenahmepumpe

Am Ende der Anordnung saugt die Probenahmepumpe Luft durch das Gerät. Sie muß unter den Druckbedingungen, die für die Reaktionskammer erforderlich sind, arbeiten können.

5.11 Geräte zum Überprüfen des Konverterwirkungsgrades (siehe 6.1)

5.11.1 Stickstoffmonoxid, Druckgasflasche mit etwa 1 ppm (V/V) Stickstoffmonoxid in Stickstoff. Die momentane Konzentration muß nicht bekannt sein, sofern sie während der Prüfung konstant bleibt.

5.11.2 Sauerstoff, Druckgasflasche die entweder Sauerstoff oder Luft enthält.

5.11.3 Ultraviolettampe, bei der die Größe des Fensters verstellbar ist, um unterschiedliche Mengen Ozon aus Sauerstoff zu erzeugen.

5.11.4 Chemilumineszenzanalysator, bei dem die Temperatur des Konverterofens geregelt werden kann.

6 Durchführung

Die Arbeitsweise ist von Gerät zu Gerät verschieden. Die Angaben des Herstellers sind beim Inbetriebsetzen und bei der Einstellung der Volumenströme von Luftprobe und Ozon zu beachten. Die Häufigkeit der Kalibrierung ist von Gerät zu Gerät unterschiedlich. Sie sollte jedoch so häufig wie praktisch möglich vorgenommen werden.

6.1 Wirkungsgrad des Konverters

Eines der bedeutendsten Bestandteile des Analysators (5.2 bis 5.10) ist der Konverter, der Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert und es erlaubt, durch Differenzbildung die Stickstoffdioxidkonzentration zu bestimmen.

Vor dem Kalibrieren des Analysators ist es erforderlich, sicherzustellen, daß der Wirkungsgrad des Konverters soweit wie möglich bei 1 liegt. Die Bestimmung des Wirkungsgrades basiert darauf, daß sich die Anzeige des Gerätes für die Summe Stickstoffoxide (NO_x) nicht ändert, wenn Analysen von unterschiedlichen Mischungen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid bei konstanter Gesamt-Stickstoffoxidkonzentration durchgeführt werden.

Eine schematische Darstellung einer geeigneten Zusammenstellung zeigt Bild 2 (siehe auch 5.11).

Es ist sicherzustellen, daß der Volumenstrom von Stickstoffmonoxid und Sauerstoff (oder Luft) größer ist als der Volumenstrom von Gas durch den Analysator; der Überschuß wird wie in Bild 2 dargestellt abgeleitet.

Bei jedem der folgenden Schritte ist die Anzeige der Stickstoffmonoxid-Konzentration und der Gesamt-Stickstoffoxidkonzentration festzuhalten. Daraus ergibt sich der Anteil Stickstoffdioxid, der bei der Reaktion gebildet wurde. Er sollte zwischen 10% und 90% der Gesamtstickstoffoxidgehalt liegen.