

Emissionen aus stationären Quellen
**Bestimmung der Massenkonzentration von
Stickstoffoxiden (NO_x)**
Referenzverfahren : Chemilumineszenz
Deutsche Fassung prEN 14792:2003

DIN
EN 14792

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

ICS 13.040.40

Entwurf

Einsprüche bis 2004-01-31

Stationary source emissions – Determination of mass concentration of
nitrogen oxides (NO_x) – Reference method : Chemiluminescence;
German version prEN 14792:2003

Emissions de source fixes – Détermination de la concentration massique
en oxides d'azote (NO_x) – Méthode de référence : Chimuluminiscence;
Version allemande prEN 14792:2003

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf.

Fortsetzung Seite 2
und 46 Seiten prEN

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

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 14792 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe „Referenzmessverfahren für NO_x, SO_x, O₂, CO und Wasserdampfemissionen“ (Sekretariat AFNOR) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat DIN) unter Mitwirkung deutscher Experten ausgearbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt wurden.

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

EN 13284:2001	siehe DIN EN 13284-1:2002
prEN 14181:2001	siehe DIN EN 14181:2001
ISO 5725-2:1994	siehe DIN ISO 5725-2:2002
ISO/DIS 9169:1994	siehe DIN ISO 9169:1996
ISO 14956:2002	siehe DIN EN ISO 14956:2003
VIM:1994	siehe VIM Internationales Wörterbuch der Metrologie:1994
ENV 13005:1999	siehe DIN V ENV 13005:1999

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

VDI 2456 Blatt 1:1973, Messung gasförmiger Emissionen; Messen der Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid; Phenoldisulfonsäureverfahren

VDI 2456 Blatt 2:1973, Messung gasförmiger Emissionen; Messen der Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid; Titrationsverfahren

VDI 2456 Blatt 4:1976, Messung gasförmiger Emissionen; Messen von Stickstoffdioxid-Gehalten; Ultraviolettabsorptions-Gerät - LIMAS G

VDI 2456 Blatt 5:1978, Messen gasförmiger Emissionen; Messen von Stickstoffmonoxid-Gehalten; Chemilumineszenz-Analysator, Thermo Electron Modell

VDI 2456 Blatt 6:1978, Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid als Stickstoffmonoxid unter Einsatz eines Konverters

VDI 2456 Blatt 7:1981, Messen gasförmiger Emissionen; Messen von Stickstoffmonoxid-Gehalten; Chemilumineszenz-Analysatoren (Atmosphärendruckgeräte)

VDI 2456 Blatt 8:1986, Messen gasförmiger Emissionen; Analytische Bestimmung der Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid; Natriumsalicylatverfahren

VDI 2456 Blatt 9:1989, Messen gasförmiger Emissionen; Messen von Stickstoffmonoxid-Gehalten in Feuerungsabgasen mit dem NDUV-Resonanz-Analysator (RADAS 1)

VDI 2456 Blatt 10:1990, Messen gasförmiger Emissionen; Analytische Bestimmung der Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid; Dimethylphenolverfahren

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

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

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

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe und Definitionen	6
4 Grundlagen	10
4.1 Allgemeines	10
4.2 Messprinzip	10
5 Beschreibung der Messeinrichtung – Probenahme- und Gasprobenaufbereitungssysteme	11
5.1 Allgemeines	11
5.2 Bauteile der Probenahmeleitung.....	12
5.2.1 Probenahmesonde.....	12
5.2.2 Filter.....	12
5.2.3 Probenahmeleitung.....	12
5.2.4 Probenkühler (Anordnung 1)	12
5.2.5 Permeationstrockner (Anordnung 2)	13
5.2.6 Verdünnungssystem (Anordnung 3).....	13
5.2.7 Beheizte Leitung und beheiztes Analysegerät (Anordnung 4).....	13
5.2.8 Probenahmepumpe.....	13
5.2.9 Sekundärfilter	13
5.2.10 Durchflussregler und Durchflussmesser	14
6 Das Analysegerät	14
6.1 Allgemeines	14
6.2 Konverter	14
6.3 Ozongenerator.....	14
6.4 Reaktionskammer	15
6.5 Optische Filter	15
6.6 Photomultiplier-Rohr	15
6.7 Gerät zur Ozonentfernung.....	15
6.8 Reagenzien	15
6.8.1 Sauerstoff	15
6.8.2 Nullgas	15
6.8.3 Spangase	16
7 Bestimmung der Kenngrößen des Verfahrens: Analysegerät, Probenahme und Gasprobenaufbereitung	16
7.1 Einleitung.....	16
7.2 Wesentliche Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien.....	16
7.3 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz	17
8 Feldbetrieb.....	18
8.1 Probenahmeort.....	18
8.2 Probenahmepunkt.....	18
8.3 Wahl eines geeigneten Messgeräts und Probenahmegeräts	19
8.4 Aufstellung des Analysegeräts am Messort	20
8.4.1 Überprüfung des Nullpunkts und des Spanpunkts vor der Messung; Justierungen.....	20
8.4.2 Überprüfung des Nullpunkts und des Spanpunkts nach den Messungen.....	21
9 Laufende Qualitätsüberwachung	21
9.1 Einleitung.....	21
9.2 Häufigkeit der Überprüfungen	21

10	Angabe der Ergebnisse	22
11	Bewertung des Verfahrens in Feldmessungen	22
11.1	Allgemeines	22
11.2	Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit im Feld	22
11.3	Versuchsdaten	23
11.4	Gleichwertigkeit mit einem Alternativverfahren	23
12	Messbericht	24
Anhang A (zur Information) Schematische Darstellungen typischer Analysegeräte		25
Anhang B (normativ) Bestimmung des Konversionswirkungsgrads		27
B.1	Erste Methode: Kalibriergas aus Druckgasflaschen	27
B.2	Zweite Methode: Titration in der Gasphase	27
Anhang C (zur Information) Beispiele für verschiedene Konvertertypen		29
C.1	Quarkonverter	29
C.2	Niedrigtemperaturkonverter (Molybdän)	29
C.3	Konverter aus nicht rostendem Stahl	29
Anhang D (zur Information) Beispiel für die Bewertung der Übereinstimmung des Chemilumineszenzverfahrens zur NO _x -Bestimmung mit den Vorschriften der Emissionsmessungen		30
D.1	Besondere Bedingungen am Einsatzort	30
D.2	Leistungskennwerte des Verfahrens	31
D.3	Berechnung der Standardunsicherheit der vom Analysegerät ermittelten Konzentration	31
D.3.1	Modellgleichung und Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzungsregeln	31
D.3.2	Ergebnisse der Berechnung der Unsicherheit	34
D.4	Umwandlung in mg/m ³ (n)	35
D.5	Bewertung der Erfüllung der Anforderungen an die Messqualität	36
Anhang E (zur Information) Bewertung des Verfahrens im Feldversuch		37
E.1	Beschreibung der Anlagen	37
E.2	Überblick über die Ergebnisse	38
Anhang F (zur Information) Verfahren zur Bestimmung der Kenngrößen in Labortests		40
F.1	Allgemeine Versuchsbedingungen	40
F.2	Verfahren	40
F.2.1	Einstelldauer	40
F.2.2	Nachweisgrenze	41
F.2.3	Lack-of-fit	41
F.2.4	Nullpunkt- und Spandrift	41
F.2.5	Empfindlichkeit auf Einflussgrößen	41
F.2.6	Empfindlichkeit auf Störgrößen	41
F.2.7	Wiederholbarkeit am Nullpunkt und am Spanpunkt	41
F.2.8	Umrechnung auf Trockengas	42
F.2.9	Umrechnung auf die Bezugskonzentration von O ₂	42
Anhang G (zur Information) Verfahren zur Detektion von Lecks		43
G.1	Verfahren A	43
G.2	Verfahren B	43
Anhang H (zur Information) Zusammenhang mit EU-Richtlinien		45
Literaturhinweise		46

Vorwort

Dieses Dokument prEN 14792 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Der Anhang B ist normativ, die Anhänge A, C, D, E, F und G dienen zur Information.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren fest für die Probenahme und Bestimmung von Stickstoffoxidkonzentrationen in Leitungen und Abgaskaminen, die ins Freie emittieren. Sie beschreibt das chemiluminiszenz-analytische Verfahren einschließlich des Probenahmesystems und des Gasprobenaufbereitungssystems für die Bestimmung von NO_x , NO und NO_2 in Abgasen. Diese Europäische Norm wird als ein Referenzverfahren für die periodische Überwachung und für die Kalibrierung, Einstellung oder Überprüfung von automatischen Überwachungssystemen angesehen, die permanent an einem Abgaskamin installiert sind.

Diese Europäische Norm wurde in Feldversuchen an Müllverbrennungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen sowie an Großfeuerungsanlagen beurteilt. Sie wurde validiert mit Probenahmezeiten von 30 Minuten für NO_x -Konzentrationen im Bereich von $0 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ bis $1300 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ an Großfeuerungsanlagen und im Bereich von $0 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ bis $400 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ an Müllverbrennungsanlagen, entsprechend den in den folgenden Richtlinien des Europäischen Rats 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 EU-Richtlinien werden die Grenzwerte ausgedrückt in $\text{mg NO}_2/\text{m}^3$ im Trockengas bei den Normbedingungen 273 K und 101,3 kPa.

Bezugswerte für O_2 sind:

- 11% für Müllverbrennung
- 3% für die Verbrennung von Gas oder Flüssigbrennstoffen
- 6% für die Verbrennung von Festbrennstoffen
- 15% für Gasturbinen

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 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 Änderung).

EN 13284-1:2001, Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen – Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren

prEN 14181:2002, Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen

ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method

ISO/DIS 9169:1994, Air quality – Definition and quantification of performance characteristics of measuring systems under predetermined and imposed conditions.

ISO 11095:1996, Linear calibration using reference materials

ISO 14956:2002, Air Quality – Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty

prCEN/TS 14973:2003, Emission aus stationärer Quelle – Intralaborprüfverfahren zum Vergleich eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren

VIM:1994, International vocabulary of basic and general terms in metrology

ENV 13005:1999, Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen

3 Begriffe und Definitionen

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 pro Kubikmeter bei Normbedingungen angegeben.

3.1

Justierung (eines Messsystems)

Tätigkeit, die ein Messgerät in einen gebrauchstauglichen Betriebszustand versetzt

[VIM 4.30].

3.2

Umgebungstemperatur

Temperatur der den Messapparat umgebenden Luft

3.3

automatisches Messsystem (AMS)

automatisches Messsystem, das ein kontinuierliches Ausgangssignal aus der kontinuierlichen Wechselwirkung mit den Eigenschaften des zu messenden Gasstroms erzeugt

3.4

Grundzustand

spezieller Zustand eines Messsystems, der als Bezugspunkt für die Bewertung des aktuellen Betriebszustands eines Messsystems dient

[ISO 11843-1]

ANMERKUNG Ein Gleichgewichtszustand kann ein Grundzustand sein. Die Verwendung eines "Nullgases" kann den Grundzustand bilden.

3.5

Kalibrierung

der statistische Zusammenhang zwischen den von der Messeinrichtung (AMS) angezeigten Werten der Messgröße und den entsprechenden Werten des Standardreferenzverfahrens (SRM), das gleichzeitig am gleichen Messpunkt implementiert ist

ANMERKUNG Das Ergebnis der Kalibrierung ermöglicht die Aufstellung eines linearen Zusammenhangs zwischen den Werten des SRM und der AMS (Kalibrierfunktion).

3.6

Konversionswirkungsgrad

Wirkungsgrad, mit dem der Konverter eines NO_x -Analysegeräts NO_2 zu NO reduziert

3.7

Drift

Unterschied zwischen zwei Nullpunktbestimmungen (Nullpunktdrift) oder zwei Spanwerten (Spandrift) zu Beginn und am Ende einer Messzeitspanne

ANMERKUNG Die Spandrift wird oft angegeben als die Steigung der Regressionsgeraden der Messwerte gegen die Zeit.

3.8

Erweiterte Unsicherheit

eine Größe, die ein Vertrauensniveau für ein Messergebnis definiert, von dem erwartet wird, dass es einen festgelegten Bruchteil der Verteilung der Messwerte überdeckt, die dem Messobjekt sinnvoller Weise zugeordnet werden kann

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

3.9

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

3.10

Störung

eine negative oder positive Wirkung auf den Messvorgang, die von einer Komponente der Probe ausgeht, die selbst nicht gemessen wird

3.11

Lack-of-fit

systematische Abweichung innerhalb des Messbereichs zwischen dem Messergebnis, das mit der Anwendung der Kalibrierfunktion auf das Ergebnis der Messung der Bezugssubstanz erhalten wird, und dem entsprechenden nominalen Wert dieser Bezugssubstanz

ANMERKUNG1 Lack-of-fit kann vom Messergebnis abhängen.

ANMERKUNG2 Der Ausdruck "Lack-of-fit" wird in der Alltagssprache häufig durch "Linearität" oder "Abweichung von der Linearität" ersetzt.

3.12

Grenzwert

der halbstündliche, stündliche oder tägliche Grenzwert gemäß EU-Direktiven

3.13

Messgröße

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[VIM 2.6]

3.14**Messeinrichtung**

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

[VIM 4.5]

3.15**Gesamtunsicherheit**

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

3.16**Kenngroße**

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

3.17**Wiederholbarkeit im Labor**

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

ANMERKUNG1 Die Wiederholbedingungen umfassen:

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

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

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

[VIM 3.6]

3.18**Wiederholbarkeit im Feld**

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

ANMERKUNG1 Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse der Bezugsmethode bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen erfüllen.
- denselben Ort
- Durchführung durch dasselbe Labor

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

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

3.19

Vergleichbarkeit im Feld

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

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen heißen Vergleichsbedingungen im Feldbetrieb und umfassen:

- dasselbe Messverfahren
- mehrere Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse der Bezugsmethode erfüllen bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen.
- denselben Ort
- Durchführung durch mehrere Labors

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

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

3.20

Verweildauer im Messsystem

Dauer der Transportzeit der Gasprobe vom Sondeneinlass bis zum Messkammereinlass

3.21

Einstelldauer des Analysegeräts

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

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

[VIM 5.17]

3.22

Probenahmeort

nahe der Probenahmefläche gelegener spezieller Bereich, wo die Messgeräte aufgebaut werden

3.23

Probenahmefläche

Fläche am Probenahmepunkt, die senkrecht zur Mittellinie der Gasleitung steht

[EN 13284-1]

3.24

Probenahmepunkt

bestimmter Punkt auf der Probenahmeachse, an dem eine Probe gezogen wird

[EN 13284-1]

3.25**Span**

Differenz zwischen Messsignal und einer vorgegebenen Konzentration

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

3.26**Standardreferenzverfahren (SRM)**

von der Fachwelt anerkanntes Messverfahren, das nach Übereinkunft als Referenzverfahren gilt. Es erzeugt den Bezugswert der Messgröße (3.13) oder es wird angenommen, dass es den Bezugswert der Messgröße erzeugt

3.27**Standardmessunsicherheit**

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

3.28**Unsicherheit**

ein mit dem Messergebnis verknüpfter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die sinnvoller Weise der Messgröße zugeordnet werden könnten

3.29**Unsicherheitsbilanz**

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

3.30**Aufwärmzeit**

Mindestwartezeit bis eine Messeinrichtung nach dem Einschalten vorgegebene stabile Leistungskennwerte im Ruhezustand erreicht hat

4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Diese Europäische Norm beschreibt ein Referenzverfahren für die Probenahme und Bestimmung des Stickstoffdioxidgehalts (NO_x) in Leitungen und Abzügen ins Freie mittels eines kontinuierlich arbeitenden Analysegeräts, das Chemilumineszenz anwendet. Die einzelnen Komponenten und die Anforderungen an das Probenahmesystem und das Chemilumineszenz-Analysegerät werden beschrieben. Für das Analysegerät wird eine Reihe von Kenngrößen zusammen mit Mindestleistungskriterien angegeben. Diese Kenngrößen und die Gesamtunsicherheit des Verfahrens müssen den Leistungskriterien dieser Europäischen Norm entsprechen. Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätsüberwachung bei Feldmessungen werden gegeben (siehe Tabelle 1 in 7.2).

4.2 Messprinzip

Das Prinzip der Chemilumineszenz, das zur Messung von NO_x angewendet wird, beruht auf der 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 zurückfallen, senden sie Licht aus, dessen Intensität vom NO -Gehalt abhängt und vom Druck sowie von der Anwesenheit anderer Gase beeinflusst wird.

In einem Chemilumineszenz-Analysegerät werden Gasproben mit einem Probenahmegerät gezogen und mit konstantem Fluss in die Reaktionskammer des Analysegeräts geleitet, wo sie mit einem Ozonüberschuss vermischt werden. Damit wird nur Stickstoffmonoxid detektiert. Die emittierte Strahlung (Chemilumineszenz) ist der in der Gasprobe anwesenden Menge NO proportional. Die ausgesendete Strahlung wird mit selektiven optischen Filtern gefiltert und mit einem Photomultiplier in ein elektrisches Signal verwandelt.

Um den Gehalt an Stickstoffdioxid zu bestimmen, wird die Gasprobe durch einen Konverter geleitet, in dem das Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert wird, welches in der oben beschriebenen Weise gemessen wird. Das von Photomultiplier erhaltene 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, können sowohl NO als auch NO_x kontinuierlich bestimmt werden. Im Gegensatz dazu wird bei einem Einkammer-Analysegerät die Reaktionskammer abwechselnd mit unbehandeltem Gas und mit Gas beaufschlagt, das durch den Konverter gelaufen ist, der NO_2 zu NO reduziert. Auf diese Weise werden NO und NO_x abwechselnd bestimmt.

Chemilumineszenz-Analysegeräte werden mit einem Probenahmesystem und einem Gasaufbereitungssystem verbunden. Eine repräsentative Gasprobe wird dem Abgaskamin mit einer Sonde entnommen und durch die Probenahmeleitung und das Gasaufbereitungssystem dem Analysegerät zugeführt. Die Messwerte des Analysegeräts werden aufgezeichnet und/oder als elektronische Daten gespeichert.

Störung durch CO_2 in der Gasprobe ist möglich, besonders wenn Wasserdampf anwesend ist, da es durch Quenching die Chemilumineszenzausbeute vermindert. Das Ausmaß des Quenching hängt von den CO_2 - und H_2O -Konzentrationen sowie vom Analysegerätetyp ab. Korrekturen müssen an den Ausgangssignalen des Analysegeräts vorgenommen werden, indem man entweder Korrekturkurven des Herstellers heranzieht oder nach Kalibrierung mit Gasen, die ungefähr die gleiche CO_2 -Konzentration aufweisen wie die Gasprobe.

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 Gasprobenaufbereitungssysteme

5.1 Allgemeines

Ein repräsentatives Abgasvolumen wird der Emissionsquelle während einer bestimmten Zeit bei geregelter Strömungsrate entnommen. Ein Filter entfernt den Staub in der Probe, bevor diese aufbereitet wird und zum Analysegerät gelangt.

Es stehen fünf verschiedene Probenahme- und Aufbereitungsanordnungen zur Verfügung, um die Wasserkondensation in der Messeinrichtung zu verhindern. Diese Anordnungen sind:

- Anordnung 1: Wasserdampfabscheidung durch Kondensation mit einem Kühlsystem
- Anordnung 2: Wasserdampfentfernung mittels eines Permeationstrockners.
- Anordnung 3: Verdünnung des zu analysierenden Gases mit trockenem Gas

- Anordnung 4: konstante Temperatur des Probenahmegeräts bis zum beheizten Analysegerät
- Anordnung 5: konstante Temperatur des Probenahmegeräts bis zum externen Konverter, gefolgt von einer der anderen Anordnungen

Es ist wichtig, dass alle Teile des Probenahmegeräts vor dem Analysegerät aus Materialien gefertigt sind, die weder mit NO_x reagieren noch NO_x absorbieren. Außer in der Anordnung 1 muss die Temperatur aller Teile so hoch gehalten werden, dass Kondensation vermieden wird.

Zustand und Anordnung der Probenahmeeinrichtung tragen zur Gesamtunsicherheit der Messung bei. Um diesen Beitrag zur Gesamtunsicherheit der Messung möglichst klein zu halten, werden Leistungskriterien für die Probenahmeeinrichtung und die Probenahmebedingungen in 5.2 und 7.2 gebracht.

Um die Verluste von NO_x im Probenahmesystem möglichst niedrig zu halten, wird empfohlen, Anordnung 1 nicht zu verwenden, wenn das gemessene Verhältnis von NO_2 zu NO_x mehr als 10 % beträgt.

5.2 Bauteile der Probenahmeleitung

5.2.1 Probenahmesonde

Um die repräsentativen Messpunkte in der Probenahmefläche zu erreichen, können Sonden verschiedener Länge und unterschiedlicher Innendurchmesser verwendet werden. Die Gestaltung und Konstruktion der Sonden müssen sicherstellen, dass die Verweilzeit der Gasprobe in der Sonde möglichst klein ist, damit die Einstelldauer der Messeinrichtung minimiert wird.

Das Verfahren in 8.1 kann angewendet werden, wenn ein Verdacht auf mangelnde Homogenität des Abgases besteht.

Vor der Probenahme können Markierungen auf der Sonde angebracht werden, um den repräsentativen Messpunkt auf der Probenahmefläche zu finden.

Die Sonde muss aus geeignetem, korrosionsbeständigem Material gefertigt sein, z. B. aus nicht rostendem Stahl, Borosilikatglas, Keramik oder PTFE, letzteres nur für Abgastemperaturen unter 200 °C. Bei Temperaturen über 250 °C können nicht rostender Stahl und bestimmte andere Materialien das Verhältnis von NO zu NO_2 ändern. In diesem Fall ist die Verwendung von Keramik, Glas oder Quarz notwendig. Die Verwendung von Kupfer oder Kupferlegierungen als Konstruktionsmaterial ist unzulässig.

5.2.2 Filter

Der Filter muss aus chemisch nicht reagierendem Material bestehen (z. B. keramische oder Sintermetallfilter mit 10 µm Porengröße). Er muss über den Wasser- oder Säuretaupunkt beheizt werden. Der Staubfilter muss in regelmäßigen Abständen gewechselt oder gereinigt werden in Abhängigkeit von der Staubfracht am Probenahmeort.

ANMERKUNG Überlastung der Staubfilter kann zum Verlust von Stickstoffdioxid durch Adsorption auf den Staubteilchen führen und auch zu Erhöhung des Druckverlusts im Probenahmegerät.

5.2.3 Probenahmeleitung

Das Probenahmegerät muss bis zum Trocknungssystem, Verdünnungssystem, beheiztem Konverter (wie in Anordnung 5) oder zum beheizten Analysegerät beheizt werden.

5.2.4 Probenkühler (Anordnung 1)

Die Konstruktion des Gasprobenkühlers soll so beschaffen sein, dass möglichst wenig NO_2 im Kondensat absorbiert wird. Falls die NO_2 -Konzentration in der Gasprobe zu hoch wird, kann die Verwendung eines Gasküh-

lers zu Fehlern in der NO_2 -Messung führen. Diese werden durch die Löslichkeit des NO_2 im kondensierten Wasser bewirkt 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 Anordnung 1 nicht verwendet werden, wenn das gemessene Verhältnis von NO_2 zu NO_x mehr als 10 % beträgt.

ANMERKUNG Die Konzentrationen, die mit dieser Anordnung ermittelt werden, werden auf das trockene Gas bezogen.

5.2.5 Permeationstrockner (Anordnung 2)

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

ANMERKUNG Die Konzentrationen, die mit dieser Anordnung ermittelt werden, werden auf das trockene Gas bezogen.

5.2.6 Verdünnungssystem (Anordnung 3)

Die Verdünnungstechnik ist eine Alternative zur Messung von heißem Gas oder zum Trocknen der Gasprobe. Die Abgasprobe wird mit einem Verdünnungsgas verdünnt. Dieses muss trocken und frei von Stickstoffoxiden sein. Das Verdünnungsverhältnis muss angepasst an das Messobjekt gewählt werden und mit dem Messbereich des Analysegeräts kompatibel sein. Es muss während der ganzen Messzeit konstant sein. Der Wassertaupunkt muss so weit abgesenkt werden, dass in den Gasleitungen keine Kondensation auftreten kann.

ANMERKUNG Die Konzentrationen, die mit dieser Anordnung ermittelt werden, werden auf das feuchte Gas bezogen.

Analysegeräte, die mit Verdünnungssonden arbeiten, haben Messbereiche, die typisch für Außenluft-Analysegeräte sind (0 mg/m^3 bis 1 mg/m^3 ; 5 mg/m^3 ; 10 mg/m^3 ; 25 mg/m^3).

5.2.7 Beheizte Leitung und beheiztes Analysegerät (Anordnung 4)

Um Kondensation zu vermeiden, wird die Temperatur des Probenahmegeräts bis zur Messzelle konstant gehalten. Das Analysegerät selbst ist beheizt.

ANMERKUNG : Die Konzentrationen werden auf das feuchte Gas bezogen.

5.2.8 Probenahmepumpe

Falls die Pumpe nicht ein integraler Bestandteil des Chemilumineszenz-Analysegeräts ist, wird eine externe Pumpe benötigt, um die gezogene Gasprobe durch das Gerät zu transportieren. Sie muss fähig sein, die vom Hersteller des Analysegeräts spezifizierte Strömungsgeschwindigkeit bei den Drücken zu erzeugen, die von der Messkammer benötigt werden. Die Pumpe muss korrosionsbeständig und 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.

5.2.9 Sekundärfilter

Der Sekundärfilter mit der Porengröße von $1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ dient zur Entfernung von Feinstaub. Er kann z. B. aus Glasfasermaterial, gesinterter Keramik, nicht rostendem Stahl oder PTFE bestehen.