

DIN EN 14792

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2015-01-14
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14792:2006-04

Entwurf

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden –
Standardreferenzverfahren: Chemilumineszenz;
Deutsche Fassung prEN 14792:2014**

Stationary source emissions –
Determination of mass concentration of nitrogen oxides –
Standard reference method: chemiluminescence;
German version prEN 14792:2014

Emissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique des oxydes d'azote –
Méthode de référence normalisée: chimiluminescence;
Version allemande prEN 14792:2014

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2014-11-14 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 online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 (Hausanschrift: VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 56 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Der Europäische Norm-Entwurf prEN 14792:2014 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 16 „Referenzmessverfahren zur Ermittlung der Emissionen von NO_x, SO₂, O₂, CO und Wasserdampf“ (Sekretariat und Obmannschaft: Frankreich) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL – benannt worden sind, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 134-04-01 AA „Emissionsmessverfahren“ der Kommission der Reinhaltung

Für die in den Literaturhinweisen zitierten Internationalen Normen und Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen und Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 5725-6	siehe	DIN ISO 5725-6
ISO/IEC Guide 98-3	siehe	DIN V ENV 13005

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14792:2006-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 1
Die Richtlinie 2000/76/EU wurde durch die Richtlinie 2010/75/EU ersetzt.
- b) Abschnitt 2
Die normative Verweisung auf EN 13284-1 wurde durch EN 15259 hinsichtlich der Anforderungen an Messstrecken und Messplätze sowie an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht und durch EN 15267-3 hinsichtlich der Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung der Emissionen aus stationären Quellen ersetzt.
- c) Abschnitt 3
Die Definitionen wurden unter Berücksichtigung der Definitionen in EN 15259 und der neuen Version des VIM (2012) überarbeitet. Die Nachweisgrenze wurde aus der Liste der Definitionen und Mindestanforderungen gestrichen, da die Wiederholpräzision am Nullpunkt geeigneter ist.
- d) Abschnitt 5.1
Die Verwendung der Anordnung 1 wird vermieden, falls die NO₂-Konzentration mehr als 20 mg/m³ beträgt. Anordnung 1 ist gewöhnlich zu vermeiden, falls das Verhältnis NO₂/NO_x mehr als 25 % beträgt, außer es wird nachgewiesen, dass die NO₂-Verluste im Kühler nicht signifikant sind.
- e) Abschnitt 6
Die Verfahrenskenngrößen müssen in einer allgemeinen Eignungsprüfung nach den in prEN 15267-4 festgelegten Prüfprozeduren anstelle der in EN 15267-3 festgelegten Prüfprozeduren ermittelt werden, sobald prEN 15267-4 verfügbar ist.
- f) Abschnitt 8.2
Zur Ermittlung der Homogenität wurde eine Verweisung auf EN 15259 eingefügt.
- g) Abschnitt 8.4.2.1
Die Prüfgase müssen auf SI-Einheiten rückführbar sein.

- h) Abschnitt 8.4.3
Eine Gleichung zur Berechnung der korrigierten Konzentration bei Vorliegen von Drift wurde eingefügt.
- i) Abschnitt 10
Die Angabe der Ergebnisse wurde überarbeitet, um den Anforderungen der EN 15259 zu entsprechen.
- j) Abschnitt 12
Die Standardabweichung $s_{r,limit}$ wurde auf Basis der neuen Regeln der prEN 14793 neu berechnet.
- k) Anhang D
Ein neuer Anhang zur Berechnung der Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas und für Sauerstoffbezugsbedingungen wurde eingefügt.
- l) Anhang E
Die Darstellung der Berechnung der Unsicherheitsbilanz wurde verbessert.
- m) Anhang F
In der Tabelle zur Ermittlung der Drift wurden Druckfehler korrigiert.
- n) Anhang G
Ein Schätzwert für die auf Basis der Vergleichpräzision berechneten erweiterten Unsicherheit wurde eingefügt, der den Ausdruck „externes Vertrauensintervall“ ersetzt.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-6, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis*

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

Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden — Standardreferenzverfahren: Chemilumineszenz

*Emissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique des oxydes d'azote — Méthode de
référence normalisée : chimiluminescence*

*Stationary source emissions — Determination of mass concentration of nitrogen oxides — Standard reference
method: chemiluminescence*

ICS:

Deskriptoren

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

C:\Marie Siewert\EN_14792_(D)_tr.doc STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Grundlagen	10
5 Beschreibung der Messeinrichtung	11
6 Verfahrenskenngrößen des Standardreferenzverfahrens	16
7 Eignung der Messeinrichtung für die Messaufgabe	17
8 Feldbetrieb	18
9 Laufende Qualitätslenkung	21
10 Angabe der Ergebnisse	22
11 Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens	23
12 Messbericht	23
Anhang A (informativ) Vier unterschiedliche Anordnungen zur Probenahme und Gasaufbereitung	24
Anhang B (normativ) Bestimmung des Umwandlungswirkungsgrads	25
Anhang C (informativ) Beispiele für verschiedene Konvertertypen	27
Anhang D (informativ) Berechnung der Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas und für Sauerstoffbezugsbedingungen	28
Anhang E (informativ) Beispiel für die Beurteilung der Übereinstimmung des Chemilumineszenz- Verfahrens zur NO_x-Bestimmung mit den Anforderungen an Emissionsmessungen	32
Anhang F (informativ) Verfahren zur Korrektur der Daten bezüglich der Drift	45
Anhang G (informativ) Bewertung des Verfahrens im Feld	47
Anhang H (informativ) Signifikante technische Änderungen	51
Literaturhinweise	52

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14792:2014) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14792:2005 ersetzen.

Anhang H enthält Details der signifikanten technischen Änderungen zwischen diesem Dokument und der vorherigen Ausgabe.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt das Standardreferenzverfahren (SRM) auf Basis des Chemilumineszenz-Verfahrens zur Bestimmung der Stickstoffoxide (NO_x) in Abgasen, die aus Abgaskanälen in die Atmosphäre emittiert werden, fest. Es beinhaltet die Einrichtungen zur Probenahme und zur Probengasaufbereitung sowie das Analysegerät.

Diese Europäische Norm legt zu bestimmende Verfahrenskenngrößen und Mindestanforderungen fest, die von Messeinrichtungen auf Basis dieses Messverfahrens eingehalten werden müssen. Sie gilt für wiederkehrende Messungen und für die Kalibrierung oder Überprüfung von automatischen Messeinrichtungen (AMS), die aus gesetzgeberischen oder anderen Gründen stationär an einem Abgaskanal installiert sind.

Diese Europäische Norm legt Anforderungen zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Alternativverfahren (AM) mit dem Standardreferenzverfahren (SRM) durch Anwendung der prEN 14793 fest.

Diese Europäische Norm wurde in Feldversuchen an Abfallverbrennungsanlagen, Mitverbrennungsanlagen und Großfeuerungsanlagen sowie an einem anerkannten Prüfstand validiert. Sie wurde mit Probenahmedauern von 30 min für NO_2 -Konzentrationen im Bereich von 0 mg/m^3 bis 1 300 mg/m^3 für Großfeuerungsanlagen und im Bereich von 0 mg/m^3 bis 400 mg/m^3 für Abfallverbrennungsanlagen entsprechend den in der Richtlinie 2010/75/EU geforderten Emissionsgrenzwerten (ELV) validiert.

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

ANMERKUNG Die Einzelheiten der Anlagen, die Bedingungen bei den Feldversuchen und die Werte der Wiederhol- und der Vergleichspräzision im Feld werden in Anhang F aufgeführt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

prEN 14793:2014, *Emissionen aus stationären Quellen — Nachweis der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren*.

EN 15259:2007, *Luftbeschaffenheit — Messung von Emissionen aus stationären Quellen — Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht*

EN 15267-3:2007, *Luftbeschaffenheit — Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen — Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen*

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

ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm 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

Satz von Tätigkeiten, die an einer Messeinrichtung durchgeführt werden, damit sie festgelegte Anzeigen liefert, die gegebenen Werten einer zu messenden Größe entsprechen

[QUELLE: JCGM 200:2012]

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Justierung kann direkt am Gerät erfolgen oder mittels eines geeigneten Berechnungsverfahrens.

3.2

Umgebungstemperatur

Temperatur der das Messgerät umgebenden Luft

3.3

automatische Messeinrichtung

AMS

(en: automated measuring system)

Messeinrichtung, die ständig an der Anlage zwecks kontinuierlicher Überwachung von Emissionen oder Messung von Bezugsgrößen installiert ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine automatische Messeinrichtung ist ein Verfahren, das auf ein Referenzverfahren rückführbar ist.

Anmerkung 2 zum Begriff: Neben dem Analysegerät 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.

[QUELLE: FprEN 14181:2014]

3.4

Kalibrierung einer AMS

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

Anmerkung 1 zum Begriff: 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 NO_2 im Probengas, der in NO umgewandelt wurde

3.6

Drift am Nullpunkt

Unterschied zwischen zwei Messungen am Nullpunkt zu Beginn und am Ende eines Messzeitraums

3.7

Drift am Referenzpunkt

Unterschied zwischen zwei Messungen am Referenzpunkt zu Beginn und am Ende eines Messzeitraums

3.8

Emissionsgrenzwert

ELV

(en: emission limit value)

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

3.9

Einflussgröße

Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

Anmerkung 1 zum Begriff: Einflussgrößen sind beispielsweise die Umgebungstemperatur, der Luftdruck, die Gegenwart von Störkomponenten in der Abgasmatrix oder der Probengasdruck.

3.10

Querempfindlichkeit

negative oder positive Wirkung auf das Signal der Messeinrichtung, die durch eine Komponente der Probe hervorgerufen wird, die nicht die Messkomponente ist

3.11

Lack-of-fit

systematische Abweichung innerhalb des Anwendungsbereichs zwischen dem Messergebnis, das durch Anwendung der Kalibrierfunktion auf das beobachtete Signal der Messeinrichtung bei der Messung von Prüfgasen erhalten wird, und dem entsprechenden anerkannten Wert dieses Prüfgases

Anmerkung 1 zum Begriff: Lack-of-fit kann eine Funktion des Messergebnisses sein.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Ausdruck „Lack-of-fit“ wird umgangssprachlich häufig durch „Linearität“ oder „Abweichung von der Linearität“ ersetzt.

3.12

Messgröße

Größe, die gemessen werden soll

[QUELLE: JCGM 200:2012]

3.13

Messquerschnitt

zur Mittelachse des Abgaskanals senkrechte Fläche am Ort der Probenahme

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messquerschnitt wird auch als Probenahmeebene bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.14

Messpunkt

Stelle im Messquerschnitt, an der der Teilvolumenstrom entnommen wird oder an der Messdaten direkt gewonnen werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messpunkt wird auch als Probenahmepunkt bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.15

Messplatz

Ort am Abgaskanal im Bereich des Messquerschnitts oder der Messquerschnitte, bestehend aus baulichen und technischen Einrichtungen, beispielsweise Messbühnen, Messöffnungen, Energieversorgung

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messplatz wird auch als Probenahmestelle bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.16

Messeinrichtung

Kombination aus Messgeräten und oft anderen Geräten sowie bei Bedarf Reagenzien und Versorgungseinrichtungen, die so angeordnet und angepasst sind, dass sie Information liefern, um Messwerte innerhalb bestimmter Intervalle für Größen bestimmter Arten zu erhalten

[QUELLE: JCGM 200:2012]

3.17

Verfahrenskenngröße

eine der dem Gerät zugeordneten Größen (Angabe von Werten, Toleranzen, Bereich), um seine Leistung zu beschreiben

3.18

Referenzverfahren

RM

(en: reference method)

per Konvention als Referenz verwendetes Messverfahren, das den anerkannten Referenzwert der Messgröße liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Referenzverfahren ist vollständig beschrieben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Ein Referenzverfahren kann ein manuelles oder ein automatisches Verfahren sein.

Anmerkung 3 zum Begriff: Alternative Verfahren können verwendet werden, wenn die Äquivalenz zum Referenzverfahren nachgewiesen wurde.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.19

Standardreferenzverfahren

SRM

(en: standard reference method)

Referenzverfahren, dessen Anwendung in europäischen oder nationalen Gesetzen vorgeschrieben ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Standardreferenzverfahren werden beispielsweise zur Kalibrierung und Validierung automatischer Messeinrichtungen und bei wiederkehrenden Messungen zur Überprüfung der Einhaltung von Grenzwerten eingesetzt.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.20

Wiederholpräzision im Laboratorium

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- dasselbe Laboratorium;
- dasselbe Messgerät, unter denselben Bedingungen angewandt;
- denselben Ort;
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Kenngrößen der Streuung der Ergebnisse ausgedrückt werden.

Anmerkung 3 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als Wert beim 95%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.21

Wiederholpräzision im Feld

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Anforderungen des Referenzverfahrens bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen erfüllt;
- denselben Ort;
- Durchführung durch dasselbe Laboratorium;
- normalerweise die Berechnung für kurze Zeitspannen (z. B. 30 min), um den Einfluss durch Schwankungen von Einflussgrößen zu vermeiden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Kenngrößen der Streuung der Ergebnisse ausgedrückt werden.

Anmerkung 3 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision unter Feldbedingungen als Wert beim 95%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.22

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 zum Begriff: Diese Bedingungen heißen Vergleichbedingungen im Feld und umfassen:

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

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Vergleichpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

Anmerkung 3 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichpräzision unter Feldbedingungen als ein Wert beim 95%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.23

Verweildauer in der Messeinrichtung

Dauer der Transportzeit des Probengases vom Sondeneinlass bis zum Messkammereinlass

3.24

Einstellzeit

Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprungförmigen Änderung der Eingangsgröße eines Messgeräts oder einer Messeinrichtung zwischen zwei festgelegten Größenwerten und dem Zeitpunkt, ab dem die entsprechende Anzeige innerhalb festgelegter Grenzen um ihren Beharrungswert bleibt

[QUELLE: JCGM 200:2012]

Anmerkung 1 zum Begriff: Üblicherweise ist die Einstellzeit die Zeitspanne, die das Messsignal benötigt, um von 0 % auf 90 % seines Endwerts anzuwachsen.

3.25

Gas am Referenzpunkt

Prüfgas zum Einstellen und Überprüfen eines festgelegten Punkts auf der Kennlinie der Messeinrichtung

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Konzentration wird oft zu ungefähr 80 % der oberen Grenze des Messbereichs gewählt.

3.26

Unsicherheit

mit dem Messergebnis verknüpfter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die sinnvollerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte

3.27

Standardunsicherheit

u

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

3.28

kombinierte Unsicherheit

u_c

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, berechnet durch Zusammenfassen mehrerer Standardunsicherheiten auf Basis der in ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) festgelegten Grundlagen

3.29

erweiterte Unsicherheit

U

Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten

$$U = k \times u$$

Anmerkung 1 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die erweiterte Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ und einem Vertrauensniveau von 95 % berechnet.

Anmerkung 2 zum Begriff: Manchmal wird der Ausdruck *Gesamtunsicherheit* verwendet, um die erweiterte Unsicherheit zu beschreiben.

3.30

Unsicherheitsbilanz

tabellarische Aufstellung aller Unsicherheitsquellen nach EN ISO 14956 oder ISO/IEC Guide 98-3 zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit des Verfahrens bei einem vorgegebenen Wert

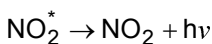
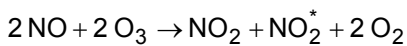
4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Diese Europäische Norm beschreibt das Standardreferenzverfahren (SRM) für die Probenahme und Bestimmung der Konzentration von NO_x, NO und NO₂ in Abgasen, die aus Abgaskanälen in die Luft emittiert werden, mittels automatischer Analysegeräte auf der Grundlage des Prinzips der Chemilumineszenz. Die einzelnen Komponenten und die Anforderungen an die Probenahmeeinrichtung und das Chemilumineszenz-Analysegerät werden in Abschnitt 6 beschrieben. Für das Analysegerät wird eine Reihe von Verfahrenskenngrößen zusammen mit Mindestanforderungen angegeben. Diese Verfahrenskenngrößen und die kombinierte Unsicherheit des Verfahrens müssen die Mindestanforderungen dieser Europäischen Norm einhalten. Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung bei Messungen im Feld werden in Abschnitt 9 gegeben.

4.2 Messprinzip

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



Ein Teil des NO₂, das durch die Reaktion von NO mit O₃ gebildet wird, befindet sich in einem angeregten Zustand. Wenn diese NO₂-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 NO₂ 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 CO₂ in der Gasprobe durch teilweises Unterdrücken (Quenching) der Chemilumineszenz ist möglich, besonders in Gegenwart von Wasserdampf. Das Ausmaß des Quenchings hängt von den CO₂- und H₂O-Konzentrationen sowie von der Art des Analysegeräts 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 CO₂-Konzentration aufweisen wie das Probengas.

ANMERKUNG 1 NO_x-Messgeräte mit Vakuum-Chemilumineszenz erniedrigen den Quenchingfehler durch CO₂ und H₂O.

ANMERKUNG 2 Eine Korrektur der NO_x-Konzentration kann nötig werden, wenn die NH₃-Konzentration höher ist als 20 mg/m³.

In Abgasen konventioneller Feuerungsanlagen bestehen die Stickstoffoxide zu mehr als 95 % aus NO. Das übrige Oxid ist vorwiegend NO₂. Diese beiden Oxide (NO + NO₂) werden zusammen mit NO_x bezeichnet.

Es sei angemerkt, dass bei anderen Prozessen das Verhältnis von NO zu NO₂ anders sein kann und dass weitere Stickstoffoxide anwesend sein können.

5 Beschreibung der Messeinrichtung

5.1 Allgemeines zu Probenahme- und Probengasaufbereitungseinrichtungen

Ein Abgasvolumen (siehe 8.2) wird der Emissionsquelle während einer festgelegten Zeitspanne bei geregelterm Volumenstrom entnommen. Die Probenahmeeinrichtung besteht aus den folgenden Teilen:

- Probenahmesonde;
- Filter;
- Probenahmeleitung;
- Probengasaufbereitungseinrichtung.

Ein Filter entfernt den Staub im Probengas, bevor die Probe aufbereitet wird und zum Analysegerät gelangt.

Vier verschiedene Anordnungen zur Probenahme und Probengasaufbereitung stehen zur Verfügung, um eine unkontrollierte Kondensation von Wasser in der Messeinrichtung zu verhindern (siehe auch Anhang A). Bei jeder der ersten drei Anordnungen 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 B in prEN 14790:2014), darf der Anwender die Ergebnisse bezüglich des Rest-Wassergehaltes korrigieren.

Diese Anordnungen sind:

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

Alle vor dem Analysegerät angeordneten Teile der Probenahmeeinrichtung müssen aus Materialien hergestellt sein, die weder mit NO_x reagieren noch NO_x absorbieren. Außer für das Kühlsystem in Anordnung 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 kombinierten Unsicherheit der Messung bei. Um diesen Beitrag zur kombinierten Unsicherheit möglichst klein zu halten, werden Mindestanforderungen für die Probenahmeeinrichtung und die Probenahmebedingungen in 5.2 und Abschnitt 7 aufgeführt.

Einige andere Probengasaufbereitungseinrichtungen können existieren und könnten unter der Voraussetzung akzeptiert werden, dass sie die Anforderungen dieser Europäischen Norm erfüllen und im Rahmen der

Zertifizierung erfolgreich validiert wurden. Beispielsweise versetzen einige Einrichtungen das Gas unter Verwendung einer einfachen Schalldüse in der Entnahmesonde in Unterdruck, um ein Teilvakuum (zwischen 50 hPa und 100 hPa absoluter Druck) zu erzeugen, so dass der Kopf der Entnahmesonde und die Probenahmeleitung nicht geheizt werden müssen und Kondensation von Wasserdampf vermieden wird.

Um die Verluste von NO_x in der Probenahmeeinrichtung möglichst niedrig zu halten, wird davon abgeraten, Anordnung 1 zu verwenden, wenn die NO_2 -Konzentration mehr als 20 mg/m^3 beträgt. Anordnung 1 ist gewöhnlich zu vermeiden, wenn das Verhältnis NO_2/NO_x mehr als 25 % beträgt, außer es wird nachgewiesen, dass die NO_2 -Verluste im Kühler bei den im Feld zu erwartenden Feuchtegehalten und NO_2 -Konzentrationen nicht signifikant sind. In diesen Fällen dürfen die NO_2 -Verluste in der Probenahmeeinrichtung 10 % nicht überschreiten.

5.2 Probenahme- und Probengasaufbereitungseinrichtung

5.2.1 Probenahmesonde

Um die Messpunkte im Messquerschnitt zu erreichen, dürfen Sonden mit unterschiedlichen Längen und Innendurchmessern verwendet werden. Die Ausführung und Konstruktion der verwendeten Probesonden müssen sicherstellen, dass die Verweilzeit der Gasprobe in der Sonde möglichst klein ist, um die Einstellzeit der Messeinrichtung zu verringern.

ANMERKUNG 1 Vor der Probenahme können Markierungen an der Sonde angebracht werden, um zu zeigen, dass die Messpunkte im Messquerschnitt erreicht sind.

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

5.2.2 Filter

Filter und Filtergehäuse müssen 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 Staubbeladung am Messplatz, in regelmäßigen Abständen gewechselt oder gereinigt werden.

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

5.2.3 Probenahmeleitung

Die Probenahmeleitung muss bis zur Probengasaufbereitungseinrichtung beheizt sein. Sie muss aus geeignetem korrosionsbeständigen Material bestehen, z. B. aus rostfreiem Stahl, Borosilikatglas, Keramik oder Titan; PTFE ist nur bei Abgastemperaturen von weniger als 200°C geeignet. Bei Temperaturen von mehr als 250°C können rostfreier Stahl und bestimmte andere Materialien das Verhältnis NO_2/NO_x verändern. In diesem Fall sollten Keramik, Glas, Quarzglas oder Titan verwendet werden.

Überhöhte Temperaturen sollten vermieden werden, da sie die Abgaseigenschaften verändern könnten.

5.2.4 Probengasaufbereitungseinrichtung

5.2.4.1 Probenkühler (Anordnung 1)

Der Probenkühler 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 in der Probenahmeeinrichtung möglichst niedrig zu halten, darf Anordnung 1 nicht eingesetzt werden, wenn das Verhältnis NO_2/NO_x mehr als 25 % beträgt, außer es gibt nachvollziehbare Hinweise, dass der verwendete Kühler nicht zu signifikanten NO_2 -Verlusten führt (siehe 5.1).

ANMERKUNG Es wird angenommen, dass die Konzentrationen, die mit dieser Probenahmeanordnung ermittelt werden, auf trockenes Gas bezogen sind. Der Anwender kann die Ergebnisse jedoch bezüglich des Restwassergehalts korrigieren (siehe Tabelle in Anhang B der prEN 14790:2014).

5.2.4.2 Permeationstrockner (Anordnung 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 Taupunkttemperatur von 4 °C darf am Ausgang des Permeationstrockners nicht überschritten werden.

Wegen der Deposition von Ammoniumsalzen auf dem Permeationsrohr dürfen Permeationstrockner bei Vorhandensein von Ammoniak nicht eingesetzt werden.

ANMERKUNG Es wird angenommen, dass die Konzentrationen, die mit dieser Probenahmeanordnung ermittelt werden, auf trockenes Gas bezogen sind. Der Anwender kann die Ergebnisse jedoch bezüglich des Restwassergehalts korrigieren (siehe Tabelle in Anhang B der prEN 14790:2014).

5.2.4.3 Verdünnungssystem (Anordnung 3)

Die Verdünnungstechnik ist eine Alternative zur Messung 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 Analysegeräts bestimmt werden, damit die Ergebnisse korrigiert und auf trockenes Gas bezogen werden können (siehe Tabelle in Anhang B der prEN 14790:2014).

ANMERKUNG Analysegeräte, die in Verbindung mit Verdünnungssonden arbeiten, haben Messbereiche, die typisch für Analysegeräte für Außenluft sind (0 mg/m³ — 1 mg/m³ — 5 mg/m³ — 10 mg/m³ — 25 mg/m³).

5.2.4.4 Beheizte Leitung und beheiztes Analysegerät (Anordnung 4)

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

Die Konzentrationen sind auf feuchtes Gas bezogen und müssen daher korrigiert werden, um sie für trockenes Gas anzugeben. 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).

5.2.5 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 Einstellzeit.