

DIN EN ISO 13199

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

Einsprüche bis 2011-06-18

Entwurf

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen
(TVOC) in Abgasen, die nicht aus Verbrennungsprozessen stammen –
Nicht-dispersives Infrarot-Verfahren mit Konverter (ISO/DIS 13199:2011);
Deutsche Fassung prEN ISO 13199:2011**

Stationary source emissions –

Determination of total volatile organic compounds (TVOC) in waste gases from
non-combustion processes –

Non-dispersive infrared method equipped with catalytic converter (ISO/DIS 13199:2011);
German version prEN ISO 13199:2011

Émissions de sources fixes –

Détermination des composés organiques volatils totaux (COVT) dans les gaz
d'échappement des processus sans combustion –

Méthode à infrarouge non dispersif équipé d'un convertisseur catalytique
(ISO/DIS 13199:2011);

Version allemande prEN ISO 13199:2011

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2011-04-18 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 www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter
www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- 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 42 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Der Europäische Normentwurf prEN ISO 13199:2011 wurde vom Unterkomitee SC 1 „Stationary source emissions“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Air quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm waren deutsche Experten des Fachbereichs IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 9169	siehe DIN EN ISO 9169
ISO 14956	siehe DIN EN ISO 14956
ISO 20988	siehe DIN EN ISO 20988
ISO/IEC Guide 98-3	siehe DIN V ENV 13005

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN EN ISO 9169, *Luftbeschaffenheit — Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung*

DIN EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit*

DIN EN ISO 20988, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit*

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*

— Leerseite —

Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC) in Abgasen, die nicht aus Verbrennungsprozessen stammen — Nicht-dispersives Infrarot-Verfahren mit Konverter (ISO/DIS 13199:2011)

Émissions de sources fixes — Détermination des composés organiques volatils totaux (COVT) dans les gaz d'échappement des processus sans combustion — Méthode à infrarouge non dispersif équipé d'un convertisseur catalytique (ISO/DIS 13199:2011)

Stationary source emissions — Determination of total volatile organic compounds (TVOC) in waste gases from non-combustion processes — Non-dispersive infrared method equipped with catalytic converter (ISO/DIS 13199:2011)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

X:\Normung\PQ\Bearbeiterverzeichnisse\glu\Works\EN-
Entwürfe\2011\April_2011\13199\EN_ISO_13199_(D)_tr.doc STD Version 2.4c

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Grundlagen.....	9
5.1 Messverfahren.....	9
5.2 Messgerät	10
5.3 Leistungskriterien.....	10
6 Leistungskriterien und Bestimmung der Leistungskenngrößen.....	10
6.1 Leistungskriterien.....	10
6.2 Bestimmung der Leistungskenngrößen und der Messunsicherheit.....	12
7 Messverfahren.....	12
7.1 Allgemeines.....	12
7.2 Auswahl der Messeinrichtung.....	12
7.3 Probennahme	13
7.4 Datenerfassung.....	13
7.5 Berechnung	13
8 Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätslenkung.....	14
8.1 Allgemeines.....	14
8.2 Häufigkeit der Überprüfungen.....	14
8.3 AMS für diskontinuierliche Messungen	15
8.4 Dauerhaft installierte AMS	17
9 Prüfbericht.....	18
Anhang A (informativ) Schematische Darstellung von NDIR-Messgeräten	20
Anhang B (normativ) Betriebsgase	23
Anhang C (normativ) Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen beim allgemeinen Leistungstest.....	24
Anhang D (informativ) Beispiel für die Überprüfung der Erfüllung der für ein NDIR-Messgerät geltende Mindestanforderungen	28
Anhang E (informativ) Ergebnisse von Vergleichsmessungen.....	32
Anhang F (informativ) Verfahren zur Dichtigkeitsprüfung.....	36
Literaturhinweise	38

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 13199:2011) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 13199:2011 wurde vom CEN als prEN ISO 13199:2011 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) spielen eine bedeutende Rolle in der Atmosphärenchemie, besonders bei der Bildung von photochemischen Oxidantien und/oder Ozon (O_3) und Schwebstoffen (SPM), die ungünstige Einflüsse auf die menschliche Gesundheit und biologische Systeme haben. An vielen Orten der Welt erreichen oder überschreiten die atmosphärischen Konzentrationen dieser Verbindungen die Werte der WHO-Richtlinien oder nationaler Regelungen. Daher gelten in vielen Ländern Regelungen zur Minderung der VOC-Emissionen aus anthropogenen Quellen.

Zur Kontrolle der VOC-Emissionen aus stationären Quellen ist es für die Betreiber, die bei industriellen Prozessen, z. B. Lackieren, Drucken, Reinigen und Entgasen, organische Lösemittel und andere Chemikalien verwenden, erforderlich, die Menge der emittierten VOC zu ermitteln.

Zur kontinuierlichen und genauen Messung der Konzentration der Summe der VOC (TVOC), die aus Abgaskanälen in die Atmosphäre emittiert werden, ist sowohl für Behörden als auch Betreiber eine einfach zu bedienende und zu wartende Messtechnik für die Kontrolle und Minderung der VOC-Emissionen hilfreich. Das hier beschriebene Messverfahren, das auf NDIR und der Verwendung eines Konverters zur Oxidation der TVOC zu CO_2 beruht, bietet im Vergleich zu Messverfahren mit FID und FID-GC mehrere Vorteile: Die Bedienung ist sehr sicher, da weder Flammen noch Wasserstoff verwendet werden; die Responsefaktoren der einzelnen VOC unterscheiden sich nicht merklich voneinander; es gibt keine Störung durch Sauerstoff. Es ist zu beachten, dass dieses Verfahren nicht für Abgase aus Verbrennungsprozessen anwendbar ist.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt das Prinzip, die wesentlichen Leistungskriterien und die QA/QC-Maßnahmen für ein automatisches Verfahren zum Messen der Konzentration der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC) in Abgasen aus stationären Quellen fest, wobei ein Messgerät mit nicht-dispersiver Infrarotabsorption (NDIR), das mit einem Konverter zur Oxidation der VOC in Kohlendioxid ausgerüstet ist, verwendet wird.

Dieses Verfahren ist zur Messung von TVOC-Emissionen aus Prozessen geeignet, bei denen keine Verbrennung stattfindet. Es ermöglicht sowohl kontinuierliche Messungen mit fest installierten Messeinrichtungen als auch diskontinuierliche Messungen.

Das Verfahren wurde an Lackier- und Druckanlagen getestet, in deren Abgasen TVOC-Konzentrationen bis 600 mg/m³ vorhanden waren.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

ISO 9196, *Air quality — Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system*

ISO 14956, *Air quality — Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty*

ISO 20988:2007, *Air quality — Guidelines for estimating measurement uncertainty*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

automatische Messeinrichtung

AMS

Messeinrichtung, die mit dem zu untersuchenden Abgas in Wechselwirkung steht und im unbeaufsichtigten Betrieb ein Messsignal liefert, das proportional zu der physikalischen Einheit der Messgröße ist

[in Anlehnung an ISO 9169:2006, 2.1.2]

ANMERKUNG Im Sinne dieses Dokuments ist eine AMS eine Messeinrichtung, die an einer Abgasleitung angebracht werden kann, um kontinuierlich oder diskontinuierlich die Massenkonzentrationen der durch die Leitung strömenden TVOC zu messen.

3.2

Messgerät

analytischer Teil einer extrahierenden oder In-situ-AMS

[ISO 12039:2001 [1], 3.3]

3.3

Kalibrierung einer automatischen Messeinrichtung

Verfahren zum Festlegen des statistischen Zusammenhangs zwischen den an der automatischen Messeinrichtung angezeigten Werten der Messgröße und den nach einem unabhängigen Messverfahren bestimmten Werten, die gleichzeitig am selben Messpunkt bestimmt werden

3.4

Kalibrierung eines NDIR-Messgeräts

Verfahren zum Festlegen des statistischen Zusammenhangs zwischen den vom NDIR-Messgerät angezeigten Werten und den entsprechenden Werten des Referenzgases

3.5

Störung

von einer Komponente der Probe, die nicht die Messgröße ist, auf das Messsignal der Messeinrichtung ausgehender negativer oder positiver Einfluss

3.6

Störkomponente

Bestandteil der zu untersuchenden Luftprobe, mit Ausnahme der Messgröße, der das Messsignal beeinflusst

[ISO 9169:2006, 2.1.12]

3.7

Lack-of-fit

systematische Abweichung innerhalb des Anwendungsbereiches der Messeinrichtung zwischen dem anerkannten Wert eines Referenzmaterials, das der Messeinrichtung aufgegeben wird, und dem entsprechenden Messergebnis, das von der Messeinrichtung geliefert wird

[ISO 9196:2006, 2.2.9]

3.8

Massenkonzentration

Konzentration einer Substanz im Abgas, angegeben als Masse je Volumen

[in Anlehnung an ISO 12039:2001, 3.10]

ANMERKUNG Die Massenkonzentration wird meist in Milligramm je Kubikmeter (mg/m^3) angegeben.

3.9

Messgröße

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[ISO 9169:2006, 2.1.11] oder [ISO/IEC-Guide 98-3:2008 [2], B.2.9]

ANMERKUNG Hier ist die Messgröße die Massenkonzentration (mg/m^3) der TVOC im Abgas.

3.10

Leistungskenngröße

eine der einer Messeinrichtung zugeordneten Größen zur Kennzeichnung ihrer Leistungsfähigkeit

ANMERKUNG Leistungskenngrößen können in Form von Werten, Toleranzen oder Wertebereichen angegeben werden.

3.11

Wartungsintervall

maximale Zeitspanne, in der die Werte der Leistungskenngrößen innerhalb eines vorgegebenen Bereichs bleiben, ohne dass eine externe Wartung erforderlich ist, beispielsweise Nachfüllung, Justierung

[ISO 9169:2006, 2.2.11]

ANMERKUNG Das Wartungsintervall entspricht der Dauer des unbeaufsichtigten Betriebs.

3.12

Referenzgas

Gas mit bekannter, zuverlässiger und stabiler Zusammensetzung zur Überprüfung des Messsignals der AMS und zur Kalibrierung der AMS

3.13

Verweilzeit

Zeitspanne für den Transport der Gasprobe vom Einlass der Probennahmesonde zum Einlass der Messküvette

3.14

Einstellzeit

Zeitspanne zwischen dem Moment, in dem eine festgelegte abrupte Änderung ausgelöst wird, und dem Moment, wenn das Messsignal seinen endgültigen stabilen Wert innerhalb festgelegter Grenzen um diesen Wert erreicht, wobei die Zeitspanne beim Signalanstieg als Summe von Totzeit und Anstiegszeit und beim Signalabfall als Summe von Totzeit und Abfallzeit berechnet wird

[ISO 9169:2006, 2.2.4]

3.15

Spangas

Gas oder Gasgemisch zur Einstellung und Überprüfung eines bestimmten Punkts der Kalibrierkurve

[in Anlehnung an ISO 12039:2001, 3.4.1]

BEISPIEL Üblicherweise wird ein Gemisch aus Propan und Luft verwendet.

3.16

Spanpunkt

als korrekt angesehener Ausgabewert (Messsignal) der AMS für ein Referenzmaterial, der zur Kalibrierung, Justierung usw. verwendet wird

3.17

Standardunsicherheit

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung

[ISO 20988:2007, 3.2] oder [ISO/IEC-Guide 98-3:2008, 2.3.1]

ANMERKUNG Die Standardunsicherheit eines Messergebnisses ist ein Schätzwert für die Standardabweichung der Grundgesamtheit aller möglichen Messergebnisse, die nach demselben Messverfahren für die Messgröße ermittelt werden können und einen eindeutigen Wert zeigen.

3.18

Summe der flüchtigen organischen Verbindungen

TVOC

vereinbarungsgemäß alle organischen Verbindungen, die bei einem Dampfdruck unterhalb ihres Sättigungsdampfdrucks bei Umgebungsdruck und -temperatur vorhanden sind

3.19

(Mess)unsicherheit

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

[ISO 20988:2007, 3.1] oder [ISO/IEC-Guide 98-3:2008, 2.2.3]

3.20

Nullgas

Gas oder Gasgemisch zur Einstellung des Nullpunkts einer Kalibrierkurve innerhalb eines gegebenen Konzentrationsbereichs

[ISO 12039:2001, 3.4.2]

3.21

Nullpunkt

der für den Ausgabewert (Messsignal) der AMS festgelegte Wert, der bei Abwesenheit der zu messenden Komponente den Nulldurchgang der Kalibriergeraden bildet

4 Symbole und Abkürzungen

AMS	Automatische Messeinrichtung
NDIR	Nicht-dispersive Infrarotabsorption
$\gamma_{m,d}$	Massenkonzentration der TVOC (trocken)
γ_m	Massenkonzentration der TVOC bei Normbedingungen für Temperatur und Druck
γ_v	Volumenanteil der TVOC ($= 10^{-6}$)
$\bar{\gamma}$	Gesamtmittelwert der gemessenen TVOC-Massenkonzentration
e_i	Residuum (Lack-of-fit) beim Niveau i
$\varphi_{H_2O,m}$	gemessener Volumenanteil des Wasserdampfs im Abgas
k	Erweiterungsfaktor
M_C	Molare Masse von Kohlenstoff ($= 12 \text{ g/mol}$)
n	Anzahl der Messungen
QA	Qualitätssicherung
QC	Qualitätslenkung
s_j	Standardabweichung für das Niveau j
$s_{r,j}$	Wiederholstandardabweichung
$s_{R,j}$	Vergleichstandardabweichung
u	Standardunsicherheit der TVOC-Massenkonzentration
$u(\gamma_{TVOC})$	kombinierte Unsicherheit der TVOC-Massenkonzentration
$U(\gamma_{TVOC})$	erweiterte Unsicherheit der Massenkonzentration
V_M	Molvolumen ($22,4 \text{ l/mol}$)
$C_{V,r}$	Wiederholvariationskoeffizient
$C_{V,R}$	Vergleichvariationskoeffizient

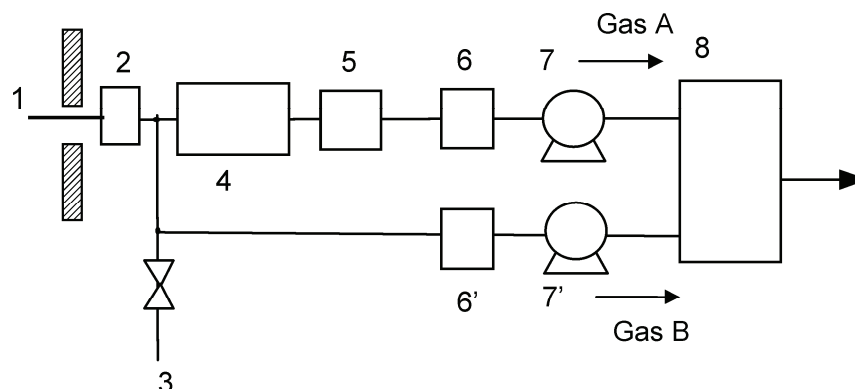
$C_{V,u}$	Variationskoeffizient der Standardunsicherheit
$\bar{x}$	Mittelwert der Messwerte x_i
x_i	i -ter Messwert
$\bar{x}_i$	Mittelwert für den beim Niveau i gemessenen Wert
$\hat{x}_i$	aus der Regressionsgeraden beim Niveau i abgeschätzter Wert

5 Grundlagen

5.1 Messverfahren

Die Messeinrichtung besteht aus einer Einrichtung zur Probenkonditionierung und dem NDIR-Messgerät zur CO₂-Messung, das mit einem Konverter zur Oxidation der TVOC zu CO₂ ausgerüstet ist (siehe Bild 1). Ein Teil des Probengases (Gas A) strömt über den Konverter (und den Gas-Flüssig-Abscheider) in das NDIR-Messgerät, während der andere Teil des Probengases (Gas B) über die Trocknungseinrichtung in das NDIR-Messgerät gelangt. Die Differenz der CO₂-Konzentrationen des Gases A und des Gases B entspricht der CO₂-Konzentration, die aus dem TVOC stammt.

Der Konverter besteht aus einem Oxidations-Katalysator, z. B. metallischem Platin, das zur vollständigen Oxidation des TVOC zu CO₂ auf etwa 450 °C erhitzt wird. Zur Vermeidung möglicher Beschädigungen des NDIR-Messgeräts durch Halogene, z. B. Chlor und/oder Chlorid, die bei der Oxidation halogenierter organischer Verbindungen entstehen, ist hinter dem Konverter ein Halogen-Abscheider mit verschiedenen Adsorbentien angeordnet. Bild 1 zeigt ein Beispiel für die Messeinrichtung einschließlich des NDIR-Messgeräts mit Konverter.



Legende

- 1 Probennahmesonde, beheizt (sofern erforderlich)
- 2 Partikelfilter (innerhalb oder außerhalb des Abgaskanals)
- 3 Einlass für Null- und Spangas
- 4 Konverter
- 5 Halogen-Abscheider
- 6,6' Einrichtung zum Entfernen von Feuchtigkeit (sofern erforderlich)
- 7,7' Pumpe
- 8 NDIR-Messgerät

Bild 1 — Schematische Darstellung der Messeinrichtung (Beispiel)

Die Probennahme ist der Vorgang, bei dem aus einer großen Abgasmenge ein kleiner, für die Zusammensetzung des Hauptgasstroms repräsentativer Anteil entnommen wird.