Merkblatt

zur Kalibrierung von automatischen Messeinrichtungen
für Stickoxide (NO_x) und Kohlenmonoxid (CO)
nach EN 14181

Die DIN EN 14181 „Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen“ fordert den Einsatz von **unabhängigen** Standardreferenzmessverfahren (SRM) für die Kalibrierung und Validierung der Messeinrichtungen zur kontinuierlichen Ermittlung der Emissionen. Diese europäische Norm ist an Anlagen gemäß 13. und 17. BImSchV verbindlich anzuwenden.

Inzwischen sind für die Komponenten Schwefeldioxid (SO_2), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x) europäische Normen erschienen, die Standardreferenzmessverfahren beschreiben. Demnach sind die bisher in Deutschland im Bereich der Kalibrierung eingesetzten sogenannten Konventionsverfahren auf der Basis von VDI-Richtlinien zumindest an Anlagen der 13. und 17. BImschV durch die entsprechenden europäischen Standardreferenzmessverfahren zu ersetzen.

Mit den SRM für Kohlenmonoxid (DIN EN 15058) und Stickoxide (DIN EN 14792) wird ein neuer Ansatz im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren realisiert. Als SRM werden hier Messverfahren auf der Basis kontinuierlich messender Analysatoren eingesetzt. Bei der Implementierung und dem Einsatz solcher SRM sind eine Reihe von Randbedingungen zu beachten, die in den Normen beschrieben sind, in der Praxis aber häufig nicht beachtet werden.

Dieses Merkblatt soll für den Anwender dieser neuen SRM Hilfestellung bei der Einführung des Messverfahrens sowie der Routineanwendung geben. Bei den folgenden Erläuterungen wird vorausgesetzt, dass der Anwender zur Ausführung des SRM als geeignet bekannt gegebene (eignungsgeprüfte) Messeinrichtungen[1)] einsetzt.

Zu folgenden in DIN EN 15058 und DIN EN 14792 festgelegten Anforderungen werden in diesem Merkblatt Erläuterungen und Hinweise gegeben:

- Mindestanforderungen an die SRM
- Maximal zulässige Messunsicherheit
- Bewertung der SRM durch Leistungskenngrößen aus Labor- und Feldtest
- Qualitätssichernde Maßnahmen beim Einsatz der SRM

[1)] entsprechend Bundeseinheitlicher Praxis bei der Überwachung der Emissionen

1. Einführung eines SRM gemäß DIN EN 15058 und DIN EN 14792

Bei der Einführung eines neuen Standardreferenzmessverfahrens ist die Einhaltung der Anforderungen aus den DIN EN 15058 und DIN EN 14792 zu prüfen und das Ergebnis zu dokumentieren.

1.1 Mindestanforderungen an die SRM

In den o.g. Normen sind Anforderungen an Umfang und Eigenschaften der Geräte und des gesamten Messverfahrens festgelegt. Besonders hervorzuheben ist dabei:

- beheizter Filter hinter der Sonde vor der **beheizten** Leitung zum Kühler
- Aufstellung nach Herstellerangaben
- Entnahme am repräsentativen Messpunkt
- Leistungskenngrößen gemäß Tabelle in der Norm
- Konverterwirkungsgrad für NOx-Messung > 95%
- alle Anforderungen gelten für die **vollständige** Messeinrichtung incl. Sonde, Filter, Leitung, Kühler

*Hinweis: In den Richtlinien sind Bauartanforderungen für verschiedene Ausführungen der SRM beschrieben; eine NOx Messeinrichtung **mit Kühler** kann wegen der zu erwartenden Minderbefunde nur als SRM Verfahren eingesetzt werden, wenn der NO_2-Anteil im Abgas < 10 % ist.*

1.2 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz

Zum Vergleich mit der gemäß Norm festgelegten maximal zulässigen Messunsicherheit ist vom Anwender eine Unsicherheitsbilanz für das implementierte SRM aus den

- in der Eignungsprüfung ermittelten Unsicherheitsbeiträge aus dem Labortest
- eigenen Messungen unter Feldbedingungen (Einstellzeit, Driftverhalten)
- spezifischen Randbedingungen beim Einsatz des SRM

zu erstellen (s. a. DIN EN ISO 14956) und im Messbericht zu dokumentieren.

Ggf. ist zusätzlich ein Vergleich im Feld mit einem anderen (nasschemischen) Verfahren zur Feststellung möglicher systematischer Abweichungen notwendig. Hinweise für solche zusätzlich notwendigen Ermittlungen können beispielsweise den Eignungsprüfungsberichten zu den Messeinrichtungen (z.B. Größe der Querempfindlichkeiten) entnommen werden.

1.3 Bewertung der Qualität der implementierten SRM

Als Nachweis einer normgerechten Implementierung der SRM ist die ermittelte Gesamtunsicherheit mit den Anforderungen in der Norm zu vergleichen:

- Gesamtunsicherheit incl. Prüfgas < 6% (CO) bzw. < 10% (NO_x) vom Emissions(tages)grenzwert

Weiterhin ist zu prüfen:

- Einsatz von zertifiziertem Prüfgas mit einer Unsicherheit ≤ 2%
- Leistungskenngrößen niedriger als in Tabelle 1 der Norm
  Hinweis: Grundlage der Bestimmung der (Leistungs-)Kenngrößen sind die einschlägigen EN-Normen (z.B. DIN EN ISO 9169, DIN EN ISO 14956, DIN EN 15267-3)
- Funktion **aller** Komponenten incl. Datenerfassung

Die normgerechte Implementierung der SRM ist nachvollziehbar zu dokumentieren.

2. Laufender Einsatz und Qualitätskontrolle der SRM gemäß DIN EN 15058 und DIN EN 14792

Die DIN EN 15058 und DIN EN 14792 enthalten neben den Anforderungen an Aufbau, Funktion, Kenngrößen und Leistungskriterien der SRM auch die Forderung nach laufenden qualitätssichernden Maßnahmen durch den Anwender der SRM. Auf folgende Anforderungen aus DIN EN 15058 und DIN EN 14792 an den Einsatz der SRM wird in diesem Merkblatt besonders hingewiesen:

- Justierung mit zertifizierten Prüfgasen
- Kalibrieranforderungen der DIN EN 14181
- wiederkehrende Prüfung der Leistungskenngrößen
- maximal zulässige Messunsicherheit beim Einsatz des SRM

2.1 Regelmäßige Justierung des SRM

Die für die Justierung eingesetzten Referenzmaterialien dürfen eine maximale Unsicherheit von 2 % aufweisen. Folgende Prüfungen sind regelmäßig durchzuführen:

- Justierung Nullpunkt und Referenzpunkt mit Registrierung durch Datenerfassungssystem
  - **vor** der Messung bzw. zu Beginn des Tages: Analysator einzeln **und** gesamte Messeinrichtung
  - **nach** der Messung bzw. am Tagesende: gesamte Messeinrichtung

Im Messbericht sind die bei der Justierung des SRM ermittelten Messwerte und die sich daraus ergebende Drift (%) zu dokumentieren. Die Ergebnisse der Justierung führen zu folgenden Maßnahmen:

- Differenz > 5% => Messwerte verwerfen
- Differenz > 2% und < 5% => rechnerische Driftkorrektur durchführen

2.2. Aufstellung der Kalibrierfunktion für das SRM gemäß DIN EN 14181

Da die Justierung des SRM vor Ort i. d. R. nur durch die Aufgabe von Null- und Prüfgas erfolgt, ist insbesondere eine umfassende Überprüfung des Prüfgases zur Sicherstellung der Rückführbarkeit auf das nationale Normal zu beachten. Prüfgase mit einem Zertifikat ohne explizite Bestätigung dessen (z. B. durch DKD Zertifikat, internen Vergleich mit einem solchen Prüfgas oder nasschemische Überprüfung) können bei diesen Messungen keine Verwendung finden.

Die DIN EN 14181 fordert den Einsatz eines **unabhängigen** Verfahrens zur Kalibrierung von automatischen Messeinrichtungen. Die Kalibrierfähigkeit der eingesetzten Messeinrichtungen ist nur für den Konzentrationsbereich von weiteren Abgaskomponenten ausreichend überprüft, die im Rahmen der Eignungsprüfung bei der Ermittlung der Querempfindlichkeiten berücksichtigt wurden. Unter Berücksichtigung dieser Angaben ist bei höheren Konzentrationen von Störkomponenten die Unabhängigkeit des SRM nachzuweisen (s. o. letzter Absatz in 1.2)

2.3. Regelmäßig wiederkehrende Prüfung der Leistungskenngrößen

Mindestens einmal jährlich sind folgende Kenngrößen des SRM zu ermitteln und mit den Anforderungen in den Normen zu vergleichen:

- Linearität
- Gesamtunsicherheit des SRM

Die Ergebnisse sind nachvollziehbar zu dokumentieren

2.4. Messunsicherheit im laufenden Einsatz des SRM

Die Gesamtunsicherheit (erweiterte Unsicherheit) des SRM incl. Prüfgas ist vom Anwender regelmäßig beim Einsatz (s. a. DIN EN ISO 14956 und VDI 4219) zu ermitteln. Folgende Punkte sind dabei zu beachten:

- alle Unsicherheitseinflüsse sind getrennt zu ermitteln
- besondere Randbedingungen an der Anlage sind zu berücksichtigen
- Unsicherheiten der zertifizierten Prüfgase und Probenahme sind zu berücksichtigen

Alle Unsicherheitsbeiträge werden zu einer Gesamtunsicherheit verrechnet. Die Einhaltung der Anforderungen an die Gesamtunsicherheit des SRM beim Einsatz des Messverfahrens ist nachzuweisen. Die Unsicherheitsbilanz des SRM ist im Mess-/Kalibrierbericht zu dokumentieren.

Hinweis: Es ist zu beachten, dass die vereinfachte Statistik der EN 14181 wegen der fehlenden Unabhängigkeit der einzelnen Messergebnisse dieser „kontinuierlichen" SRM zur Bewertung

der Messunsicherheit nicht einzusetzen ist. Systematische Abweichungen der Messergebnisse aus dem Einsatz des SRM werden in die Messeinrichtung an der Anlage einkalibriert. Insofern sind die systematischen Abweichungen vor dem Einsatz zu ermitteln und soweit wie möglich zu eliminieren (s. o. 1.2. und 2.2.).

3. Literatur

Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen, RdSchr. d. BMU v. 13.06.2005, GMBl Nr. 38 vom 24.06.2005, S. 795ff

DIN EN 15058:2006-09 Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid (CO) - Referenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie; Deutsche Fassung EN 15058:2006

DIN EN 14792:2006-04 Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden (NOx) - Referenzverfahren: Chemilumineszenz; Deutsche Fassung EN 14792:2005

DIN EN ISO 14956:2003-01 Luftbeschaffenheit - Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002); Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002

DIN EN ISO 9169:2006-09 Luftbeschaffenheit - Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung (ISO 9169:2006); Deutsche Fassung EN ISO 9169:2006

DIN EN 14181:2004-09 Emissionen aus stationären Quellen - Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen; Deutsche Fassung EN 14181:2004

VDI 4219:2005-10 (Entwurf) Ermittlung der Unsicherheit von Emissionsmessungen mit diskontinuierlichen Messverfahren