

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen gasförmiger Immissionen
Messen der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-
Konzentration
Kalibrierung von NO/NO_x-Chemilumineszenz-Messgeräten mit Hilfe der
Gasphasentitration

VDI 2453

Blatt 2 / Part 2

Gaseous air pollution measurement
Measurement of concentrations of nitrogen monoxide
and nitrogen dioxide
Calibration of NO/NO_x chemiluminescence analysers using
gas phase titration

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.

No guarantee can be given with respect to the English translation. The German version of this guideline shall be taken as authoritative.



| Inhalt | Seite | Contents | Page |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Vorbemerkung | 2 | Preliminary note | 2 |
| Einleitung | 3 | Introduction | 3 |
| 1 Anwendungsbereich | 4 | 1 Field of application | 4 |
| 2 Definitionen | 4 | 2 Terms and definitions | 4 |
| 3 Kalibrieraufgaben | 5 | 3 Calibration tasks | 5 |
| 3.1 Grundkalibrierung | 5 | 3.1 Basic calibration | 5 |
| 3.2 Kontrollkalibrierung | 6 | 3.2 Check calibration | 6 |
| 3.3 Funktionskontrolle | 6 | 3.3 Function test | 6 |
| 4 Mess- und Kalibriertechnik | 6 | 4 Measurement and calibration techniques | 6 |
| 4.1 Chemilumineszenz-Verfahren | 6 | 4.1 Chemiluminescence method | 6 |
| 4.2 Gasphasentitration | 8 | 4.2 Gas phase titration | 8 |
| 5 Kalibrierung | 11 | 5 Calibration | 11 |
| 5.1 Geräte und Betriebsmittel | 11 | 5.1 Apparatus and materials | 11 |
| 5.2 Aufbau des Prüfplatzes | 11 | 5.2 Test site set-up | 11 |
| 5.3 Durchführung der Gasphasentitration | 11 | 5.3 Gas phase titration procedure | 11 |
| 5.4 Ausführungsbeispiel | 13 | 5.4 Example | 13 |
| 5.5 Ermittlung der Kalibrierfunktion | 16 | 5.5 Determination of the calibration function | 16 |
| 6 Unsicherheiten | 17 | 6 Uncertainty | 17 |
| 7 Qualitätssicherung | 17 | 7 Quality assurance | 17 |
| Anhang Anwendungsmöglichkeiten der Gasphasentitration zur Kalibrierung und Überprüfung von Ozon- Analysatoren | 19 | Annex Gas phase titration for calibrating and checking ozone analysers | 19 |
| Schrifttum | 20 | Bibliography | 20 |

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von NO_x (I)
Ausschuss Immissionsmessverfahren

Vorbemerkung

In der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL – erarbeiten Fachleute aus Wissenschaft, Industrie und Verwaltung in freiwilliger Selbstverantwortung VDI-Richtlinien und DIN-Normen zum Umweltschutz. Diese beschreiben den Stand der Technik bzw. den Stand der Wissenschaft in der Bundesrepublik Deutschland und dienen als Entscheidungshilfen bei der Erarbeitung und Anwendung von Rechts- und Verwaltungsvorschriften. Die Arbeitsergebnisse der KRdL fließen ferner als gemeinsamer deutscher Standpunkt in die europäische technische Regelsetzung bei CEN (Europäisches Komitee für Normung) und in die internationale technische Regelsetzung bei ISO (Internationale Organisation für Normung) ein.

Folgende Themenschwerpunkte werden in vier Fachbereichen behandelt:

Fachbereich I

„Umweltschutztechnik“

Produktionsintegrierter Umweltschutz; Verfahren und Einrichtungen zur Emissionsminderung; ganzheitliche Betrachtung von Emissionsminderungsmaßnahmen unter Berücksichtigung von Luft, Wasser und Boden; Emissionswerte für Stäube und Gase; anlagenbezogene messtechnische Anleitungen; Umweltschutzkostenrechnung

Fachbereich II „Umweltmeteorologie“

Ausbreitung von Luftverunreinigungen in der Atmosphäre; störfallbedingte Freisetzungen; mikro- und mesoskalige Windfeldmodelle; Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Oberflächen; meteorologische Messungen; angewandte Klimatologie; Lufthygienekarten; human-bio-meteorologische Bewertung von Klima und Lufthygiene; Übertragung meteorologischer Daten

Fachbereich III „Umweltqualität“

Wirkung von Luftverunreinigungen auf Mensch, Tier, Pflanze, Boden, Werkstoffe und Atmosphäre; wirkungsbezogene Mess- und Erhebungsverfahren; Erfassung und Wirkung mikrobieller Luftverunreinigungen; Olfaktometrie; Umweltsimulation

Fachbereich IV

„Umweltmesstechnik“

Emissions- und Immissionsmesstechnik für anorganische und organische Gase sowie für Partikel; optische Fernmessverfahren; Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Messen von Bodenluftverunreinigungen; Verfahren zur Herstellung von Referenzmaterialien; Prüfpläne für Messgeräte; Validierungsverfahren; Messplanung; Aus-

Preliminary note

In the Commission on Air Pollution Prevention of VDI and DIN – Standards Committee KRdL – experts from science, industry and administration, acting on their own responsibility, establish VDI guidelines and DIN standards in the field of environmental protection. These describe the state of the art in science and technology in the Federal Republic of Germany and serve as a decision-making aid in the preparatory stages of legislation and application of legal regulations and ordinances. KRdL's working results are also considered as the common German point of view in the establishment of technical rules on the European level by CEN (European Committee for Standardization) and on the international level by ISO (International Organization for Standardization).

The following topics are dealt with in four subdivisions:

Subdivision I

„Environmental Protection Techniques“

Integrated pollution prevention and control for installations; procedures and installations for emission control; overall consideration of measures for emission control with consideration given to the air, water and soil; emission limits for dusts and gases; plant-related measurement instructions; environmental industrial cost accounting

Subdivision II „Environmental Meteorology“

Dispersion of pollutants in the atmosphere; emissions from accidental releases; micro- and meso-scale wind field models; interaction between the atmosphere and surfaces; meteorological measurements; applied climatology; air pollution maps; human-biometeorological evaluation of climate and air hygiene; transfer of meteorological data

Subdivision III „Environmental Quality“

Effects of air pollutants on man, farm animals, vegetation, soil, materials, and the atmosphere; methods for the measurement and evaluation of effects; determination of microbial air pollutants and their effects; olfactometry; environmental simulation

Subdivision IV

„Environmental Measurement Techniques“

Techniques for emission and ambient air measurements of inorganic and organic gases as well as particulate matter; optical open-path measurement methods; measurement of indoor air pollutants, measurement of soil air pollutants; procedures for establishing reference material; test procedures for measurement devices; validation procedures;

werteverfahren; Qualitätssicherung

Die Richtlinien und Normen werden zunächst als Entwurf veröffentlicht. Durch Ankündigung im Bundesanzeiger und in der Fachpresse erhalten alle interessierten Kreise die Möglichkeit, sich an einem öffentlichen Einspruchsverfahren zu beteiligen. Durch dieses Verfahren wird sichergestellt, dass unterschiedliche Meinungen vor Veröffentlichung der endgültigen Fassung berücksichtigt werden können.

Die Richtlinien und Normen sind in sechs Bänden des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft zusammengefasst.

Einleitung

Die Richtlinienreihe VDI 2453 ist in mehrere Blätter aufgeteilt. Sie gibt Anleitungen zum Messen von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) in der Außenluft, einschließlich der Kalibrierung der Messgeräte.

Die Blätter der Richtlinienreihe VDI 2453 beschreiben ein manuelles Messverfahren [1] sowie Herstellungsverfahren für Prüfgase zur Kalibrierung automatischer Messgeräte [2]. Im vorliegenden Blatt 2 wird ein Kalibrierverfahren vorgestellt, bei dem die Gasphasentitration (GPT) eingesetzt wird. Es kann für alle automatischen Analysatoren, die auf dem Chemilumineszenz-Verfahren basieren, angewendet werden.

Messgeräte zur Bestimmung der Stickstoffoxid-Immissionen werden in der Regel mit Stickstoffmonoxid-Prüfgasen kalibriert [2]. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Analysatoren zu, die nach dem Messprinzip der Chemilumineszenz in Verbindung mit einem Konverter arbeiten, da bei diesem Verfahren nebeneinander Stickstoffmonoxid und die Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (NO_x = NO + NO₂) gemessen werden. Stickstoffdioxid wird als Differenz der Konzentrationen berechnet, die in den beiden Messkanälen gemessen werden. Mit Hilfe der Gasphasentitration von NO mit Ozon (O₃) und dem anschließenden Bezug auf das Referenzmessverfahren können

- die Messkanäle für NO und NO_x kalibriert werden
- der Konverterwirkungsgrad bestimmt werden
- bei Bedarf die NO-Konzentration im verwendeten Prüfgas bestimmt werden

Die genaue Kenntnis der Konzentration des NO-Prüfgases ist für das in dieser Richtlinie beschriebene Verfahren nicht notwendig. Vielmehr kann die NO-Konzentration des verwendeten Prüfgases im Rahmen der gesamten Kalibrierung ermittelt werden. Die

measurement planning; evaluation methods; quality assurance

The guidelines and standards are first published as drafts. These are announced in the Bundesanzeiger (Federal Gazette) and in professional publications in order to give all interested parties the opportunity to participate in an official objection procedure. This procedure ensures that differing opinions can be considered before the final version is published.

The guidelines and standards are published in the six-volume VDI/DIN Reinhaltung der Luft (Air Pollution Prevention) manual.

Introduction

Guideline series VDI 2453 comprises a number of parts which give instructions for measuring nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂) in ambient air, and for calibrating automatic analysers.

The individual parts of this guideline series specify a manual analytical method [1] and methods for preparing calibration gases to calibrate automatic instruments [2]. This Part 2 specifies a calibration method using gas phase titration (GPT). It can be applied to all automatic analysers based on the chemiluminescence measuring principle.

Instruments for determining nitrogen oxide concentrations in ambient air are generally calibrated using nitrogen monoxide calibration gases [2]. Analysers using the chemiluminescence principle, equipped with a converter, play a dominant role, since they measure simultaneously nitrogen monoxide and the total of the nitrogen monoxide and nitrogen dioxide (NO_x = NO + NO₂). Nitrogen dioxide is calculated as the difference between the concentrations measured in the two analytical channels of the analyser. Using the gas phase titration of NO with ozone (O₃) and tracing the results back to the reference measurement method

- the NO and NO_x channels can be calibrated
- the converter efficiency can be determined
- if necessary, the NO concentration in the calibration gas used can be determined

For the use of the method described in this guideline it is not necessary to know the exact NO concentration in the NO calibration gas used. However, the NO concentration can be determined as part of the calibration procedure. The concentration of O₃ produced

für die Gasphasentitration erzeugte O_3 -Konzentration, die der gebildeten NO_2 -Konzentration äquivalent ist, kann alternativ auch mit der UV-Photometrie als Referenzmessverfahren [3; 4] bestimmt werden. Eine im Rahmen der Gasphasentitration kombinierte Kalibrierung von Ozon-Messgeräten wird im Anhang beschrieben.

Neben handelsüblichen Prüfgasgeneratoren können auch selbst konstruierte Bauformen, die eine geregelte Ozonerzeugung ermöglichen, zur Gasphasentitration verwendet werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie gibt allgemeine Hinweise auf Kalibrierverfahren für automatische Messgeräte und beschreibt im Besonderen die Kalibrierung von NO/NO_x -Chemilumineszenz-Analysatoren mit Hilfe der Gasphasentitration. Daneben stellt sie heraus, wie die Konzentration eines für die Kalibrierung hergestellten Prüfgases mit zunächst nicht genau bekanntem NO -Gehalt im gleichen Arbeitsgang bestimmt werden kann. Die Gasphasentitration erlaubt gleichermaßen, Stickstoffdioxid als auch Ozon in definierter Konzentration für Kalibrieraufgaben bereitzustellen und bietet im Rahmen der Qualitätssicherung die Möglichkeit, den Bezug auf zwei Referenzmessverfahren (Saltzman-Verfahren und UV-Photometrie) sowie auf primäre Prüfgase herzustellen.

2 Definitionen

Kalibrierung [5]

Ermittlung des Zusammenhanges zwischen den Werten der Zustandsgröße und den entsprechenden Werten des Messsignals

Anmerkung: Eine Kalibrierung besteht aus einem Kalibrierexperiment und einer rechnerischen Auswertung der Ergebnisse. Bei einem Kalibrierexperiment wird das Messsignal an Referenzzuständen gemessen. In der anschließenden Auswertung wird der beobachtete Zusammenhang zwischen Zustandsgröße und Messsignal für die betreffenden Wertebereiche mathematisch beschrieben.

Justierung [6]

Einstellen oder Abgleichen eines Messgerätes, um systematische Messabweichungen so weit zu beseitigen, wie es für die vorgesehene Anwendung erforderlich ist

Referenzverfahren [7]

Referenzverfahren bestehen aus einem Referenzmessverfahren und der Kalibrierung mit einem Primärstandard

for gas phase titration, which is equivalent to the concentration of NO_2 formed, can as an alternative also be determined by UV photometry as the reference measurement method [3; 4]. Additional calibration of ozone analysers using the gas phase titration procedure is described in the annex.

In addition to commercially available calibration gas generators, home-made types that enable controlled ozone generation can also be used for gas phase titration.

1 Field of application

This guideline provides general information on methods for calibrating automatic instruments and particularly describes the calibration of NO/NO_x chemiluminescence analysers using gas phase titration. In addition it describes how the concentration of a test gas produced for calibration having an NO content which is not initially known accurately can be determined as part of this operation. Gas phase titration also permits nitrogen dioxide and ozone to be provided for calibration purposes at defined concentrations and as part of quality assurance offers the opportunity of tracing the results back to two different reference measurement methods (Saltzman method and UV photometry) or primary calibration gases.

2 Terms and definitions

Calibration [5]

Determination of the relationship between the values of the state variable and the corresponding values of the measured signal

Note: A calibration includes a calibration experiment and a mathematical evaluation of the results. In a calibration experiment the measured signal at reference states is recorded. Then the correlation observed between reference state and measured signal is evaluated mathematically for the corresponding ranges of values.

Adjustment [6]

Setting or zeroing an analyser in order to eliminate systematic errors in measurement to the extent required for the intended application

Reference method [7]

Reference methods include a reference measurement method and the calibration with a primary standard