

Praktijkblad periodieke meting stikstofoxiden (NO_x)

De praktijkbladen Meten Luchtemissies dienen ter ondersteuning van het bevoegd gezag bij de beoordeling van de kwaliteit van luchtemissiemetingen. Dit praktijkblad is gericht op periodieke NO_x-emissiemetingen die worden uitgevoerd door een meetinstantie. Het kan hierbij ook gaan om parallelmetingen ten behoeve van de kalibratie en validatie van geautomatiseerde meetsystemen voor NO_x.

Achtergrond

NEN-EN 14792: Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) – Reference method - Chemiluminescence.

NEN-EN 14792 is de Europese referentiemethode voor het bepalen van stikstofoxiden (NO en NO₂) in rookgassen¹, op basis van chemiluminescentie. De norm wordt voorgeschreven voor periodieke metingen en voor de kalibratie van geautomatiseerde meetsystemen voor NO_x.²

Monsterneming

Periodieke metingen door een meetinstantie worden uitgevoerd met een extractief systeem. Hierbij wordt met een monsternamesonde uit het rookgaskanaal een representatief monster genomen, dat via een monstertransport- en monsterconditioneringssysteem naar de analyser wordt gevoerd.

Extractieve systemen kunnen in principe worden onderverdeeld in:

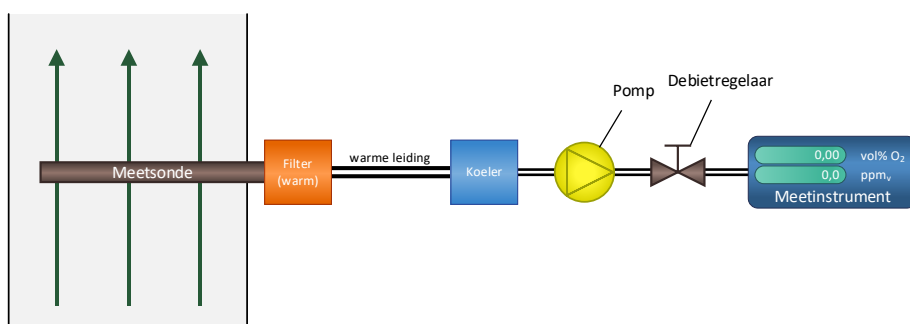
- systemen die meten in nat rookgas;
- systemen die meten in droog rookgas.

In het eerste geval wordt condensatie van waterdamp in het monstergas voorkomen door verwarming of verdunning. In het tweede geval wordt de waterdamp verwijderd door koeling of droging, waarbij het verlies van rookgascomponenten moet worden voorkomen. NEN-EN 14792 beschrijft alle vier de bovengenoemde soorten monsterconditionering. In dit praktijkblad wordt verdunning echter buiten beschouwing gelaten. Meetinstanties passen meestal een koelsysteem toe en de norm biedt over verdunning te weinig specifieke informatie.

Meetprincipe

Bij de chemiluminescentiemethode reageert NO met ozon (O₃) tot NO₂, waarvan een gedeelte zich in een 'aangeslagen toestand' bevindt. Bij terugval naar de 'grondtoestand' zenden deze NO₂ moleculen licht uit met een karakteristieke golflengte. Dit wordt chemiluminescentie genoemd. De intensiteit van het licht hangt af van de hoeveelheid NO in het monster en is daar dus een maat voor. Aanwezigheid van koolstofdioxide (CO₂) of waterdamp kan dit meetprincipe verstoren.

Het hierboven beschreven principe is specifiek voor het bepalen van de hoeveelheid stikstofmonoxide (NO). Omdat rookgassen meestal ook stikstofdioxide (NO₂) bevatten, wordt gebruik gemaakt van een converter. Deze reduceert het aanwezige NO₂ tot NO. Analyse van een monster nadat het door de converter is gestroomd, geeft de totale hoeveelheid stikstofoxiden (NO + NO₂ = NO_x). Analyse van een monster dat langs de converter stroomt, geeft alleen het aandeel NO. De hoeveelheid NO₂ is dan het verschil tussen de hoeveelheid NO_x en NO.



Schematische weergave van een extractief NO_x-meetsysteem met monstergaskoeling of permeatiedroging

¹ Vanwege de leesbaarheid wordt in dit praktijkblad de term 'rookgas' gebruikt voor alle gekanaliseerde emissies naar lucht.

² De norm biedt ruimte voor alternatieve methoden, maar dan moet daarvan wel de gelijkwaardigheid worden aangetoond. Het bevoegd gezag kan controleren of de meetinstantie is geaccrediteerd "gelijkwaardig aan" NEN-EN 14792. De beoordeling van de uitvoering van de alternatieve methode zal gedeeltelijk buiten de scope van dit praktijkblad vallen.

Kwaliteitsbepalende factoren met checklist

Als één van de vragen uit de checklist ontkennend wordt beantwoord en geen bevredigende motivatie wordt gegeven voor de afwijking, zijn correctieve maatregelen nodig voor het verkrijgen van een betrouwbaar meetresultaat.

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord J/N/Nvt	Toelichting
1	Accreditatie meetinstantie	Voldoet de meetinstantie aan de eisen voor accreditatie volgens de vergunning of betreffende regelgeving?		In wet- en regelgeving of in de vergunning kan zijn gesteld dat een meetinstantie moet zijn geaccrediteerd op basis van NEN-EN-ISO/IEC 17025 óf deze norm aantoonbaar moet toepassen. De norm bevat de eisen waaraan een meetinstantie moet voldoen als zij wil aantonen dat ze volgens een kwaliteitssysteem werkt, technisch competent is en in staat is technisch valide resultaten te leveren. Accreditatie vindt in Nederland plaats door de Raad voor Accreditatie (www.RvA.nl). Accreditatie door vergelijkbare buitenlandse instellingen wordt ook erkend. Overigens hoort bij de accreditatie een zogenaamde scope, waarin staat voor welk type metingen de accreditatie geldig is.
2	Bedrijfsomstandigheden	Wordt de meting uitgevoerd onder representatieve bedrijfsomstandigheden?		Het is van belang dat de metingen worden uitgevoerd bij representatieve bedrijfsomstandigheden, of bij omstandigheden zoals gespecificeerd in de regelgeving, en dat zij worden afgestemd op het karakter van het proces waaraan wordt gemeten. Bij cyclische (batch) processen moet de bemonsteringstijd bijvoorbeeld worden afgestemd op de cyclus. Als het een continu proces betreft, moet een constante bedrijfsvoering (vaste belasting) over de duur van de metingen worden gewaarborgd.
3	Monstername	Wordt aantoonbaar representatief bemonsterd (rapport)?		Bij extractieve bemonstering moet de concentratie in het monstergas representatief zijn voor de concentratie in het rookgas. Kennis van eventuele concentratieverschillen in het rookgaskanaal is daarom noodzakelijk. Volgens NEN-EN 15259 moet dit worden gecontroleerd door op meerdere punten in de dwarsdoorsnede van het rookgaskanaal een concentratiemeting uit te voeren. Concentratieverschillen vertonen veelal geen relatie met snelheids- of temperatuurprofielen; uitspraken over concentratieprofielen kunnen daarom niet worden gebaseerd op snelheids- of temperatuurmetingen. Wanneer significante concentratieverschillen worden geconstateerd en in situaties waarin het concentratieprofiel niet bekend is, worden traversebemonsteringen voorgeschreven.
4	Lekdichtheid toegangsopening	Is de ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsopening tot het rookgaskanaal afgedicht?		Bij een te grote ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsopening in het rookgaskanaal kan bij onderdruk buitenlucht binnenstromen, wat kan leiden tot een beïnvloeding van de NO _x -concentratie. Omgekeerd moet worden voorkomen dat de personen die de metingen uitvoeren, worden blootgesteld aan giftige gassen. De ruimte tussen sonde en toegangsopening moet daarom met een geschikt materiaal worden afgedicht.
5	Lekdichtheid monsternamesysteem	Is aantoonbaar een lektest uitgevoerd en zijn eventuele lekkages verholpen (logboek)?		Inlekken van buitenlucht in het monsternametrasport en monsterconditioneringssysteem, kan leiden tot onbedoelde rookgasverdunding en daaruit voortvloeiend foute meetwaarden. De opstelling moet daarom worden getest op lektheid en eventuele lekkages moeten worden verholpen.
6a	Monsternamesonde	Is de monsternamesonde uitgevoerd in een geschikt materiaal?		De monsternamesonde moet zijn uitgevoerd in een corrosieresistent materiaal. Polytetrafluoretheen (PTFE) is geschikt voor temperaturen tot 220°C. Roestvaststaal kan bij temperaturen boven 250°C aanleiding geven tot verandering in de verhouding NO: NO ₂ . Wanneer deze verhouding relevant is, worden keramische materialen of glas aanbevolen. Het systeem moet zijn voorzien van een filter dat verwarmd wordt boven het dauwpunt van de rookgassen.
6b	Filter	Is het monsternamesysteem voorzien van een verwarmd filter?		
7a	Bepaling in droog rookgas - monstergaskoeler	Is de monstergaskoeler vóór de pomp geplaatst en is de koeler ingesteld op een temperatuur van maximaal 4°C?		Systemen die meten in droog rookgas kunnen monstergaskoeling gebruiken om de waterdamp af te scheiden van het rookgas. Hierbij is een maximale dauwpunttemperatuur van 4°C vereist. Als de koeler maximaal op deze waarde is ingesteld, wordt ervan uitgegaan dat aan voorgaande is voldaan. Bij de inrichting van het meetsysteem moet men waken voor NO ₂ -verlies door absorptie van deze verbinding in het condensaat. Daarom moet de monstergaskoeler vóór de monsterpomp worden geplaatst, zoals schematisch weergegeven in bovenstaande figuur. Een alternatief voor monstergaskoeling is het gebruik van permeatiedroging. Ook hierbij wordt een dauwpunttemperatuur van maximaal 4°C voorgeschreven. Dit dauwpunt moet daadwerkelijk worden bepaald.
7b	Bepaling in droog rookgas - permeatiedroger	Wordt bij toepassing van een permeatiedroger het dauwpunt gemeten en is dit maximaal 4°C?		

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord J/N/Nvt	Toelichting
8	Bepaling in nat rookgas	Wordt het gehele systeem inclusief de analyser op voldoende hoge temperatuur gehouden om condensatie te voorkomen?		Systemen die meten in nat rookgas kunnen verwarming gebruiken om condensatie in het systeem te voorkomen. Hierbij moet men waken voor koude punten waar ongewild condensatie en daarmee NO _x -verlies kan optreden. Door verwarming en goede isolatie moet de temperatuur van zowel het monstertransportsysteem als de analyser boven 120°C of minimaal 20°C boven het dauwpunt worden gehouden.
9	Converter	Is het rendement van de converter minder dan een jaar geleden bepaald en ligt dit boven de 95%?		De converter moet voor de omzetting van NO ₂ naar NO een rendement van tenminste 95% hebben. De methode voor het bepalen van het converter-rendement is beschreven in de norm. Deze controle dient jaarlijks plaats te vinden.
10	Quenching chemiluminescentie	Is de grootte van het quenching effect door CO ₂ en waterdamp op de chemiluminescentiereactie bekend en worden de meetwaarden hiervoor gecorrigeerd?		Bij chemiluminescentie kan de meting worden gestoord door de aanwezigheid van CO ₂ en waterdamp; het chemiluminescentiesignaal wordt hierdoor "gedoofd" (bekend als quenching). De mate van doving onder de heersende omstandigheden moet bekend zijn (door opgave leverancier of door zelf uitgevoerde testen) en hiervoor moet het meetresultaat worden gecorrigeerd.
11	Lineariteitscontrole	Is de analyser minder dan een jaar geleden gecontroleerd op lineariteit en was deze beter dan ± 2% van het bereik?		Om de goede werking van de NO _x -analyser te waarborgen, moet jaarlijks (of eerder na ingrijpende reparaties) een lineariteitscontrole worden uitgevoerd. Bij afwijkingen groter dan 2% van het bereik moet afregeling of reparatie plaatsvinden.
12a	Zero and span check	Wordt het systeem aantoonbaar voor en na elke meting of serie metingen met nul- en controlegas gecontroleerd?		Voor en na elke meting moet de gevoeligheid van het meetsysteem worden gecontroleerd door het aanbieden van een nulgas (zonder NO _x) en een controlegas (met bekende NO _x -concentratie). De norm staat toe deze controle voor aanvang en na afloop van een serie metingen uit te voeren, bijvoorbeeld aan het begin en einde van de meetdag. Het risico bestaat dan wel dat meer metingen moeten worden afgekeurd. De uitlezing van de analyser wordt vervolgens vergeleken met de aangeboden concentratie. Deze procedure staat bekend als zero and span check. De controlegasconcentratie dient rond de emissiegrenswaarde of 50-90% van het meetbereik te liggen. Elke controlegasfles moet zijn voorzien van een analysecertificaat met de concentratie (met een maximale onzekerheid van 2%) en moet herleidbaar zijn naar een (inter)nationale standaard. De geconstateerde verschillen tussen de nul- en de spanwaarde voor en na een meting worden de nulpunt- en spandrift genoemd. Bij een nulpunt- of spandrift groter dan 2% van de spanwaarde moeten de meetwaarden worden gecorrigeerd. Indien de nulpunt- of spandrift groter is dan 5% van de spanwaarde, moeten de meetwaarden worden afgekeurd.
12b	Zero and span check - kwaliteit controlegas	Heeft het controlegas een geldig analysecertificaat (met een maximale onzekerheid van 2%) en is het herleidbaar naar een (inter)nationale standaard?		
12c	Zero and span check - concentratie controlegas	Ligt de controlegasconcentratie rond de emissiegrenswaarde of binnen 50-90% van het meetbereik?		
12d	Zero and span check - criteria	Worden de correctie- en afkeurcriteria correct toegepast?		
13	Meetbereik	Vallen alle meetwaarden binnen het meetbereik? Is het meetbereik niet onnodig ruim gekozen ten opzichte van de emissiegrenswaarde?		Het is van belang om het meetbereik af te stemmen op de verwachting van de hoogst voorkomende (piek)concentraties, zodat ook deze piekwaarden correct worden geïntegreerd in de gemiddelde waarden. Het meetbereik moet echter niet veel ruimer worden gekozen dan strikt noodzakelijk; door de norm wordt maximaal 150% tot 300% van de emissiegrenswaarde voorgeschreven.
14	Metingen voor herleiding	Worden het actuele zuurstofgehalte en vochtgehalte gelijktijdig met de meting bepaald en worden de NO _x -concentraties hiermee herleid?		Wanneer de NO _x -concentratie moet worden gerapporteerd bij een bepaald standaard zuurstofgehalte, moet de actuele zuurstofconcentratie tegelijk met de NO _x -meting worden bepaald in de nabijheid van het meetvlak. De gemeten NO _x -concentraties moeten hiermee worden herleid. Wanneer in nat rookgas wordt gemeten en in droog rookgas moet worden gerapporteerd, moet vochtgehaltecorrectie eveneens plaatsvinden.

Meer informatie

Onderwerp	Praktijkblad	Norm
Bepaling stikstofoxiden	Praktijkblad Stikstofoxiden	NEN-EN 14792
Kwaliteitsborging meetinstantie/laboratorium		NEN-EN-ISO/IEC 17025
Monstername	Praktijkblad Algemene aspecten periodieke meting	NEN-EN 15259
Bepaling rendement, <i>converter</i>		NEN-EN 14792
Bepaling zuurstofgehalte	Praktijkblad Zuurstof	NEN-EN 14789
Bepaling vochtgehalte	Praktijkblad Vocht	NEN-EN 14790
Achtergrondinformatie	Meten van luchtemissies	