

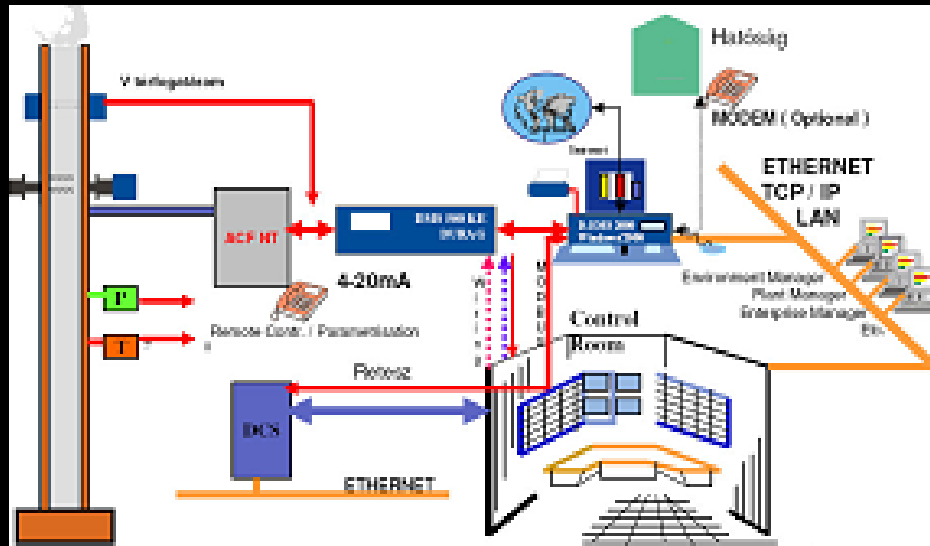
Emissziómérések-3

Folyamatos gázelemzés

Detektálási elvek, módszerek

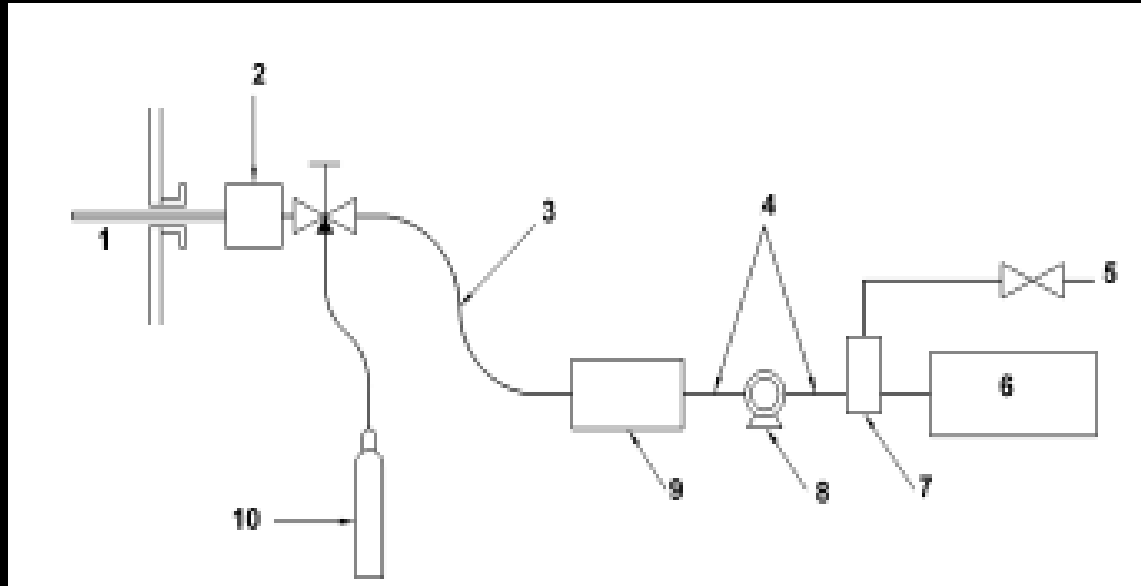
- Minden folyamatos gázelemző a vizsgálandó gáz valamelyik egyedileg jól azonosítható fizikai jellemzőjét méri közvetlen módon. A gáz koncentrációjának meghatározásához tanúsított anyagmintákkal (certified standards) történő kalibráció szükséges.

Mintavételi sémák



- In-stack, cross-stack, vagy in-situ: A mérés a csatornán belül történik optikai módszerrel, általában a fény IR, vagy UV tartományában. A beszerelést követően a helyszínen kell kalibrálni QAL2 eljárással. Általában automatizált üzemi mérőrendszerekhez alkalmazzák.

Mintavételi sémák



- Extraktív, vagy ex-situ: A mintát kivesszük (szívjuk) a főgázáramból, és részecskeszűrés és nedvességleválasztás után továbbítjuk a gázelemzőkhöz.

Elemzési módszerek

Analysis Technique	Pollutant					
	SO ₂	NO _x	CO	VOC	HCl	HF
Extractive Systems						
Simple non-dispersive infrared (NDIR)	✓	✓	✓	✓	✓	
Luft detector NDIR	✓	✓	✓	✓		
Photoacoustic detector	✓	✓	✓	✓		
Gas filter correlation (GFC) NDIR	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Differential optical absorption spectroscopy (DOAS)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	✓	✓	✓	✓		✓
Non-dispersive ultraviolet (NDUV)	✓	✓				
Ultraviolet fluorescence	✓					
Electrochemical cells	✓	✓	✓	✓		
Flame photometric	✓					
Conductivity (conductometric) analyser	✓				✓	
Chemiluminescence analysers		✓				
Flame ionisation detectors				✓ (Total VOC)		
Photo ionisation detectors				✓ (Total VOC)		
Gas chromatography				✓		
Mass spectroscopy				✓		
Ion-mobility spectrometry				✓	✓	✓
Potentiometric analysis					✓	✓
In situ systems						
Differential optical absorption spectroscopy (DOAS)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Derivative spectroscopy	✓	✓	✓		✓	✓
Gas filter correlation (GFC) NDIR	✓	✓	✓	✓	✓	✓
High temperature electrochemical cells	✓	✓				

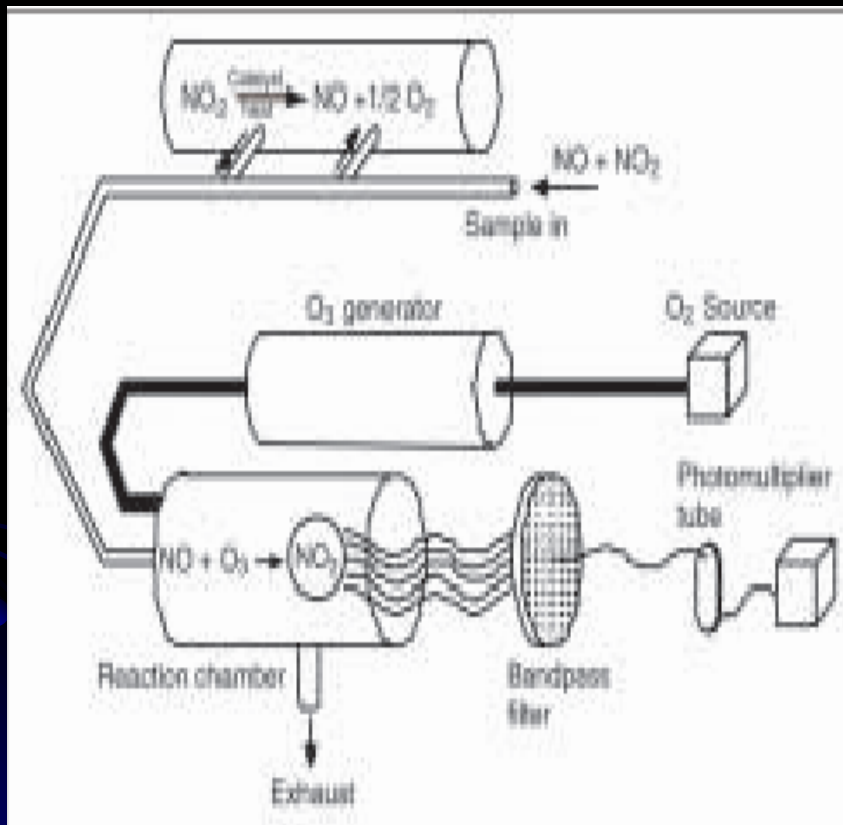
Referenciamódszerek-1

- Oxigén: paramágneses detektor:
- A kiegyenlítetlen, páratlan spínű elektronokkal rendelkező atomok, mint az oxigén paramágnesességet mutatnak, azaz az ilyen atomokra a külső mágneses tér vonzást gyakorol. Mivel a füstgázok egyéb összetevői nem vagy nagyon kis mértékben rendelkeznek ezzel a tulajdonsággal, ezért alkalmas az oxigén szelektív mérésére. Meghatározott geometriájú mérőcellát mágneses térbe helyezve a paramágneses tulajdonságú molekulák egyirányú áramlása idézhető elő. Az áramlás mértékét érzékelő detektor mérőjele arányos a gázkeverék oxigéntartalmával.

Referenciamódszerek-2

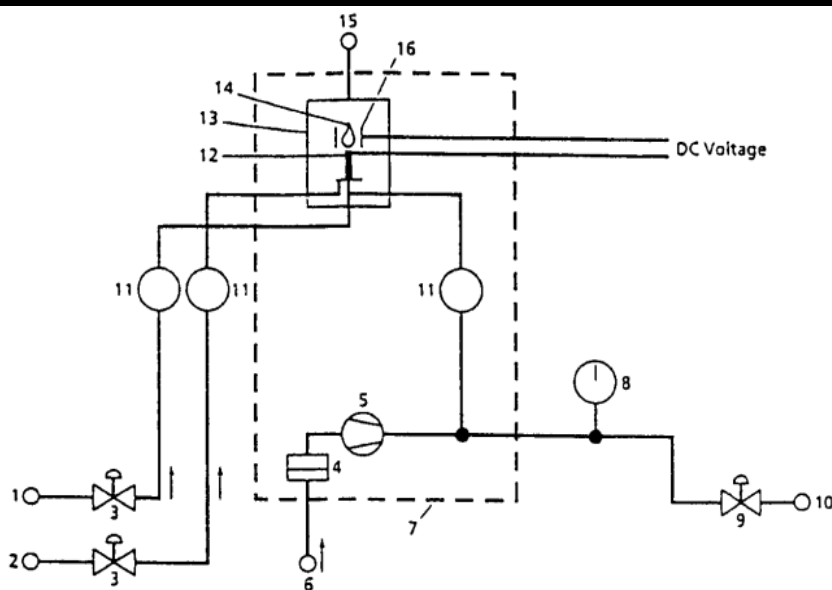
- IR spektroszkópia:
- Az **infravörös spektroszkópia**, mely a rezgési spektroszkópia egyik formája, az analitikai kémia egy elemzési módszere, a színképelemzés (spektroszkópia) tárgykörébe tartozik.
- A módszer lényege, hogy a vizsgálandó mintát besugározzuk az infravörös sugárzás tartományába (hullámhossza: 780 nm – 1000 μm , hullámszáma: 10 cm^{-1} – 12 500 cm^{-1} és frekvenciája: 300 GHz – 384 THz) eső elektromágneses sugárzással és a mintán áteső, vagy a mintáról visszaverődő, a minta molekuláris tulajdonságai által módosított sugárzás változását a megfelelő detektorok jelkülönbségén mérjük.

Referenciamódszerek-3



- Kemilumineszcencia
- $2\text{NO} + 2\text{O}_3 \gg \text{NO}_2 + \text{NO}_2^* + 2\text{O}_2$
- $\text{NO}_2^* \gg \text{NO}_2 + h\nu$
- A nitrogénoxid molekula ózon hatására nitrogén dioxiddá oxidálódik, miközben a nitrogén-dioxid molekulák egy arányos része gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett állapotból a stabil állapotba történő átalakulás során a molekula fényenergiát bocsát ki. A kibocsátott fényt egy detektorral elektromos jellé alakítva a koncentrációval arányos jel mérhető.

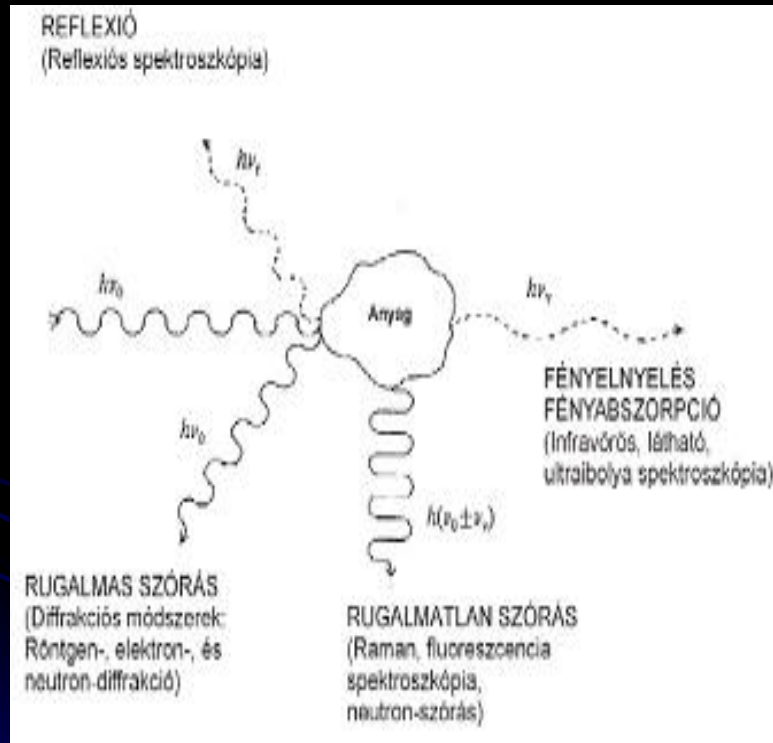
Referenciamódszerek-4



- | | | | |
|---|--------------------|----|--------------------|
| 1 | Égégsgáz | 9 | Nyomásszabályozó |
| 2 | Égéslevegő | 10 | Bypass |
| 3 | Nyomásszabályozó | 11 | Áramlásmérő műszer |
| 4 | Finompor-szűrő | 12 | Fúvóka |
| 5 | Gázminta-szivattyú | 13 | Égőkamra |
| 6 | Gázminta | 14 | Láng |
| 7 | Fűtött ház | 15 | Gázkimenet |
| 8 | Nyomásmérő | 16 | Elektród |

- Lángionizációs detektor (FID-Flame Ionisation Detector)
- A FID mérési elve a szerves kötésben lévő szén hidrogénlángban bekövetkező ionizációján alapul. A FID által mért ionáram függ az égésgáz lángjában eléggő szerves vegyületek szénatomjainak számától, a kötési formától (egyenes vagy elágazó lánc) és a kötési partnerektől. A válaszjelfaktor a detektor specifikus felépítésétől és a beállított üzemeltetési körülményektől függ. Az ábra azt az elvet mutatja be, amikor a detektorban a gázmintát olyan hidrogénlángba vezetik, ami egy egyenfeszültségű elektromos térben helyezkedik el. A gázminta elégeése egy specifikus ionáramot kelt, melyet megfelelő műszerrel mérnek.

Új / alternatív módszerek



- FTIR (Furier Transformed Infrared) spektroszkópia
- Fényelnyelés esetén az elektromágneses sugárzással való kölcsönhatás eredményeképpen a molekula egy E_0 állapotból egy magasabb E_1 állapotba kerül, és közben a $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu_1$ összefüggés alapján ν_1 frekvenciájú sugárzást nyel el. A frekvencia függvényében mért abszorpció az un. abszorbancia spektrum.
- Az infravörös tartományban jól azonosíthatóak azok az anyagok, melyeket az emissziómérések során is vizsgálunk.

IR/ FTIR összehasonlítás

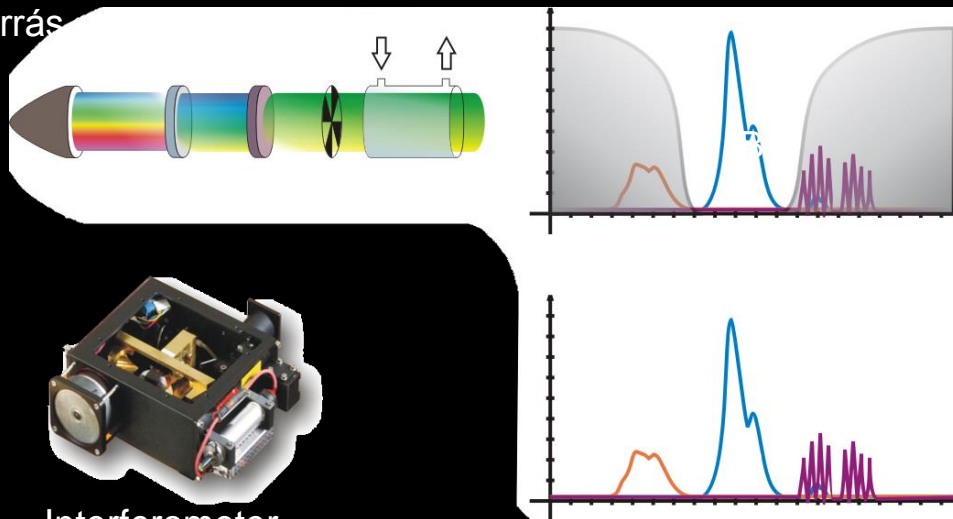
- **Gas Filter Correlációs IR (GFC) módszer**

- Egy szűrő által meghatározott keskeny frekvenciasávban mér.
- Egy szűrővel csak egy komponens mérhető.
- Többkomponensű gázkeverékek további szűrők alkalmazását teszik szükségessé.
- További szűrők használata további kalibrációt feltételez.

- **Fourier Transform Infrared (FTIR)**

- A Spektrométer egy széles tartományon mér és teljes elnyelési spektrumot állít elő.
- Bármely számú összetevő (egyidejűleg max. 50) vizsgálható, az interferencia szoftver használatával korrigálható.
- Ugyanazok az optikai eszközök használhatóak bármely komponens mérésére.
- A mérés visszavezethetősége referenciaspektrumok felvételével biztosítható.

Szélessáv ú IR forrás szűrő Minta cella



Interferometer

FTIR-1

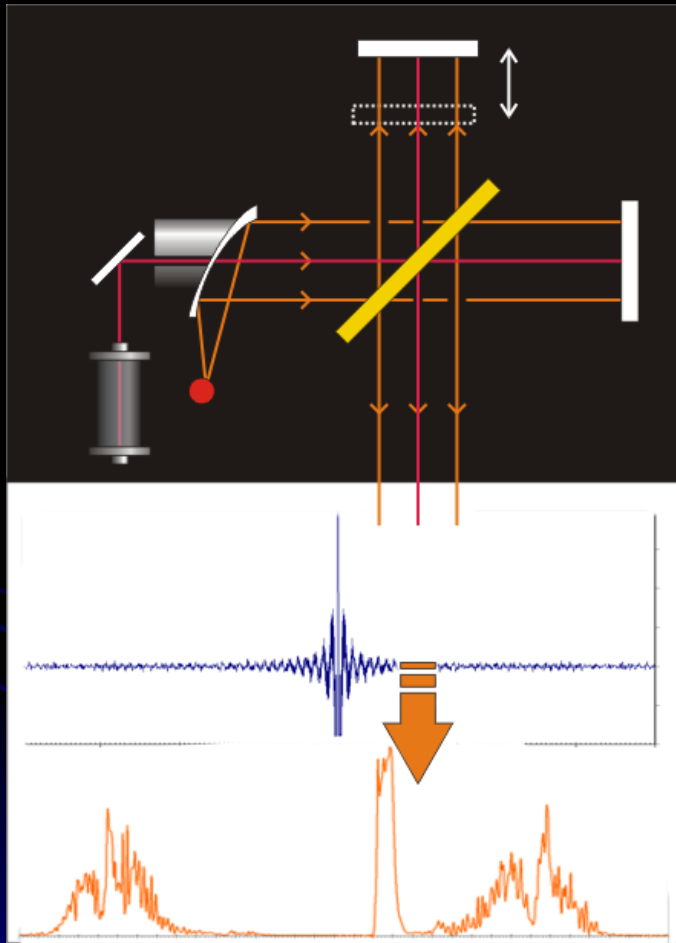


- **Az FTIR spektroszkópia egy mérési technika, melynek alkalmazásával a vizsgálandó gázkeverék infravörös elnyelési spektrumait állítjuk elő. A gázkeverék spektrumát a kiértékelést végző számítógépes program a vizsgált komponens tiszta referenciaanyagával felvett spektrumával hasonlítja össze**

FTIR-2

- A gázállapotú molekulák a rájuk jellemző frekvencián rezegnek. A rezgésekhez tartozó frekvencia az adott molekula energiaállapotát jellemzi.
- Az infravörös besugárzás hatására a molekula egy magasabb energiaállapotba kerül, miközben a rá jellemző frekvencián sugárzást nyel el.
- A folyamat eredménye az IR abszorbancia spektrum, mely egyedileg azonosíthatóvá teszi a molekulát.

FTIR-3

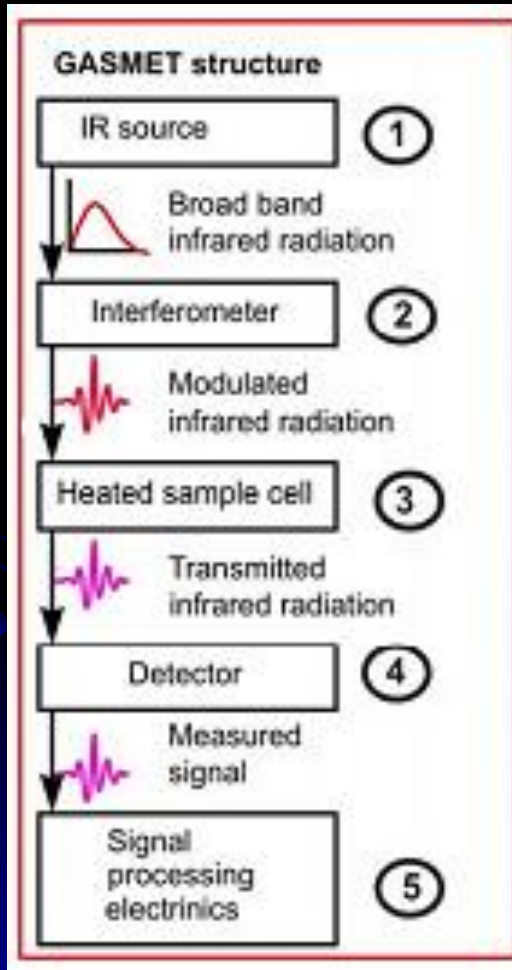


- Interferométer: optikai modulátor
- Az interferométer az infravörös fényforrás széles sávú fényét egy optikai Fourier Transzformációval modulált fénné alakítja
- A moduláció és a detektálás nagy sebességgel történik, miközben a spektrális tartományt egy HeNe lézer folyamatosan kalibrálja
- Gyors, különlegesen pontos mérés.

FTIR-4

- *Az FTIR módszer előnyei:*
 - *Gyorsaság: A teljes frekvenciatartomány egyidejű rögzítése. Egy teljes spektrum mérése 1 s-nál rövidebb idő alatt.*
 - *Érzékenység: az interferométerből a detektorba jutó jel energiája magas, melynek eredményeként nagy az érzékenység.*
 - *Belső kalibráció: Az FTIR spektrométerek HeNe lézert használnak a hullámhossz belső kalibrációjára, így erre a felhasználónak nem kell külön kalibrációt alkalmazni*
 - *Többkomponensű mérési képesség: Mivel folyamatosan a teljes IR spektrum mérése megtörténik, a összes IR aktív komponens minőségileg és mennyiségileg azonosítható.*
 - *„Future-proof”: Folyamatosan fejleszthető alkalmazások és referencia spektrumkönyvtárak.*

FTIR-5



Mérőkörök helyszíni kiépítés



Mérési adatok

- A folyamatos gázelemző készülékek mindegyike rendelkezik analóg, vagy digitális jelkimenettel.
- A jelek rögzítése vagy a készülékhez tartozó mérőprogram, vagy általános célú mérésadatgyűjtő program segítségével számítógépen történik.
- A gyűjtött adatokat Excell táblázatkezelővel értékeljük ki.
- A kiértékelés folyamata:
 - Adatellenőrzés, szükség esetén a null-pont (zero correction) és végpont korrekció (span-correction) elvégzése.
 - Mértékegység konverziók ppm>mg/m³
 - Nedvesség korrekció
 - Koncentráció konverzió az előírt vonatkoztatási oxigéntartalomra.
 - Mérési bizonytalanság becslése

Számítások 1

- Mértékegység konverzió:
 - $C[\text{mg}/\text{m}^3] = C[\text{ppm}] \cdot M_{\text{mol}}/V_{\text{mol}}$; ahol M_{mol} : a moláris tömeg, V_{mol} a moláris térfogat Normál állapotjelzők (273,15 K és 101325 Pa) mellett.
 - Pl. 20 ppm CO = $20 \cdot 28 / 22,41 = 25 \text{ mg}/\text{m}^3$.
- Vízgőz korrekciós faktor (F_h):
 - $F_h = (100 - h_m) / (100 - h_{\text{ref}})$; ahol h_{ref} a vonatkoztatási nedvességtartalom (esetünkben 0), h_m a mért nedvességtartalom térfogatszázalékban kifejezve.
 - Pl. 5 v/v% nedvességtartalom esetén $F_h = (100 - 5) / (100 - 0) = 0,95$
- Oxigén korrekciós faktor (F_o):
 - $F_o = (21 - O_{\text{ref}}) / (21 - O_m)$; ahol O_m a mért, O_{ref} pedig a vonatkoztatási O₂ koncentráció térfogatszázalékban.
 - Pl. ha a fenti 25 mg/m³ CO koncentrációt 5,5 % O₂ tartalom mellett mértük és a 3 % vonatkoztatási O₂ koncentráció melletti értékre kell átszámítanunk, akkor
 - $C[3\% \text{O}_2] = 25 \cdot (21 - 3) / (21 - 5,5) = 29 \text{ mg}/\text{m}^3$

Hivatkozások

MSZ EN 14789:2006	Helyhez kötött légszennyező források emissziója. Az oxigén (O ₂) térfogat-koncentrációjának meghatározása. Referencia-módszer. Paramágnesesség
MSZ 21853-19:1999	Légszennyező források vizsgálata. Széndioxid-emisszió meghatározása
MSZ EN 15058:2006	Helyhez kötött légszennyező források emissziója. A szén-monoxid (CO) tömegkoncentrációjának meghatározása. Referenciamódszer: Nem diszperziós infravörös spektrometria
MSZ EN 14792:2006	Helyhez kötött légszennyező források emissziója. A nitrogén-oxidok (NO _x) tömegkoncentrációjának meghatározása. Referencia-módszer: kemilumineszcencia
MSZ EN 12619:2013	Helyhez kötött légszennyező források emissziója. Az összes, gázállapotú, szerves kötésben lévő szén tömegkoncentrációjának meghatározása véggázokból, kis koncentrációkban. Folyamatos, lángionizációs detektoros módszer
D 6348-03	Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy
MSZ EN 15259:2008	Levegőminőség. Helyhez kötött légszennyező források emissziójának mérése. A mérési szelvények és pontok, a mérés céljának tervének és jegyzőkönyvének követelményei
<u>TGN M20</u>	Selection, installation, calibration and quality assurance of continuous emission monitoring systems (For the application of BS EN 14181 and BS EN 13284-2) http://www.s-t-a.org/mcerts/?page=mids
	http://www.gasmet.fi/ http://www.ansyco.de
	http://www.quantitech.co.uk/entity155-FTIR-gas-monitor-for-diverse-applications.aspx