

DIN CEN/TS 17340

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

ICS 13.040.40

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration fluorierter Verbindungen,
angegeben als HF –
Standardreferenzverfahren;
Deutsche Fassung CEN/TS 17340:2020**

Stationary source emissions –
Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF –
Standard reference method;
German version CEN/TS 17340:2020

Émissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique en composés fluorés, exprimée en HF –
Méthode de référence normalisée;
Version allemande CEN/TS 17340:2020

Gesamtumfang 72 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 17340:2020) wurde in der Arbeitsgruppe WG 3 „Emissionen – HCl und HF“ (Sekretariat und Obmannschaft: Frankreich) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland, Obmannschaft: Vereinigtes Königreich) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss – benannt wurden, erarbeitet.

Die nationale Arbeitsgruppe (NA 134-04-01-03 UA) „Messen von SO₃/NH₃ (E)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss – fungiert als Spiegelgremium für die CEN-Arbeitsgruppe CEN/TC 264/WG 3.

Technische Spezifikationen sind nicht Bestandteil des Deutschen Normenwerks.

Eine Technische Spezifikation ist das Ergebnis einer Normungsarbeit, das wegen bestimmter Vorbehalte zum Inhalt oder wegen des gegenüber einer Norm abweichenden Aufstellungsverfahrens von DIN noch nicht als Norm herausgegeben wird.

Die vorliegende Technische Spezifikation basiert auf dem Norm-Entwurf DIN EN 17340:2018-12, welcher aufgrund von inhaltlichen Vorbehalten zunächst als Technische Spezifikation veröffentlicht wird.

Erfahrungen mit dieser Technischen Spezifikation sind erbeten:

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@vdi.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss; Postfach 10 11 39; 40002 Düsseldorf.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen —
Bestimmung der Massenkonzentration fluorierter
Verbindungen, angegeben als HF —
Standardreferenzverfahren

Stationary source emissions —
Determination of mass concentration of fluorinated
compounds expressed as HF —
Standard reference method

Émissions de sources fixes —
Détermination de la concentration massique en composés
fluorés, exprimée en HF —
Méthode de référence normalisée

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 17. August 2020 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	12
4.1 Symbole	12
4.2 Abkürzungen	13
5 Messprinzip	14
5.1 Allgemeines	14
5.2 Messprinzip	14
6 Probenahmeeinrichtung	15
6.1 Allgemeines	15
6.2 Probenahmeleitung mit Nebenstrom (erster Fall)	15
6.3 Probenahmeleitung ohne Nebenstrom (zweiter Fall)	15
6.4 Probenahmesonde	16
6.5 Filtergehäuse	16
6.6 Partikelfilter	16
6.7 Temperaturregler	17
6.8 Absorber	17
6.9 Probengaspumpe	18
6.10 Gasvolumenzähler	18
7 Feldbetrieb	18
7.1 Messplanung	18
7.2 Probenahmestrategie	19
7.2.1 Allgemeines	19
7.2.2 Messstrecke und Messquerschnitt	19
7.2.3 Mindestanzahl und Lage der Messpunkte	19
7.2.4 Probenahmedauer und Probenvolumen	19
7.2.5 Messöffnungen und Arbeitsplattform	19
7.3 Vorbereitung der Glasgeräte und der Absorptionslösung	19
7.4 Zusammenbau der Einrichtung	20
7.5 Feldblindprobe	20
7.6 Beheizung der Probengasleitung	20
7.7 Dichtheitsprüfung	21
7.8 Durchführung der Probenahme	21
7.8.1 Einführen der Probenahmesonde in den Kanal	21
7.8.2 Probenahme	21
7.8.3 Spülen der Probenahmeeinrichtung und Vorbereitung der Proben	22
8 Analyse	22
8.1 Allgemeines	22
8.2 Vorbereitung der Proben der Waschflaschen	22
8.3 Verfahren zur Behandlung des in der Sonde und auf dem Filter abgeschiedenen Staubs	23
8.4 Analyse	23
9 Bestimmung der Kenngrößen des Verfahrens: Probenahme und Analyse	23

9.1	Allgemeines	23
9.2	Leistungskenngrößen für das Verfahren und anzuwendende Leistungskriterien.....	24
9.2.1	Allgemeines	24
9.2.2	Probenahmeverfahren	24
9.2.3	Analyseverfahren	25
9.2.4	Mindestanforderungen an die Analyse	26
9.3	Aufstellen der Unsicherheitsbilanz	27
10	Angabe der Ergebnisse	27
10.1	Volumen des trockenen Probengases.....	27
10.1.1	Allgemeines	27
10.1.2	Für die Hauptleitung (partikelgebundene Fluoride)	27
10.1.3	Für die Nebenleitung (gasförmige Fluoride).....	27
10.2	Berechnung der HF-Konzentration, bezogen auf trockenes Gas	28
10.3	Angabe der Ergebnisse, bezogen auf nasses Gas unter Normbedingungen.....	29
10.4	Angabe von Ergebnissen unter Bezug auf einen Bezugs-O ₂ -Gehalt	29
11	Prüfbericht.....	29
Anhang A (informativ) Typen von Probenahmeeinrichtungen		31
Anhang B (normativ) Verfahren zur Filterbehandlung (erster Fall)		32
B.1	Filterbehandlung mit Natriumcarbonat	32
B.2	Vorgehensweise bei Anwesenheit von fluoridkomplexierenden Elementen	32
B.3	Alkalischer Angriff	32
B.4	Pyrohydrolyse	33
B.4.1	Kurzbeschreibung	33
B.4.2	Reagenzien und Lösungen.....	33
B.4.3	Geräte.....	33
B.4.4	Verfahrensanweisung.....	34
Anhang C (normativ) Beschreibung der drei Analyseverfahren zur Bestimmung von HF		35
C.1	Matrix-Störungen	35
C.2	Ionometrie	35
C.2.1	Kurzbeschreibung.....	35
C.2.2	Anwendungsbereich.....	35
C.2.3	Reagenzien.....	35
C.2.4	Geräte.....	36
C.2.5	Probenahme	36
C.2.6	Verfahrensanweisung.....	36
C.2.7	Angabe der Ergebnisse	37
C.3	Spektrophotometrie.....	37
C.3.1	Kurzbeschreibung	37
C.3.2	Störkomponenten	38
C.3.3	Anwendungsbereich.....	38
C.3.4	Reagenzien und Produkte	38
C.3.5	Geräte.....	39
C.3.6	Verfahrensanweisung.....	39
C.4	Ionenchromatographie	40
C.4.1	Kurzbeschreibung	40
C.4.2	Störungen	40
C.4.3	Nachweisgrenze	41
C.4.4	Reagenzien und Lösungen.....	41
C.5	Geräte.....	41
C.5.1	Ionenchromatographiesystem (siehe EN ISO 10304-1):.....	41
C.5.2	Laborgeräte	42
C.5.3	Qualitätskriterien für die Trennsäule	43
C.6	Verfahrensanweisung.....	43

C.7	Angabe der Ergebnisse	43
Anhang D (informativ) Beispiel der Bewertung der Übereinstimmung des Referenzverfahrens für HF mit Emissionsmessanforderungen – Erster Fall: Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure und der gasförmigen und partikelgebundenen Fluoride		
D.1	Schätzung der Unsicherheit.....	44
D.1.1	Allgemeines	44
D.1.2	Bestimmung der Modellgleichung	44
D.1.3	Quantifizierung der Unsicherheitskomponenten	44
D.1.4	Berechnung der kombinierten Unsicherheit	44
D.2	Bedingungen am Messort	45
D.3	Leistungskenngrößen des Verfahrens.....	46
D.4	Berechnung der Standardunsicherheit der gemessenen Konzentration	48
D.4.1	Berechnung der HF-Gesamtkonzentration	48
D.4.2	Modellgleichung und Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzungsregel	50
D.4.3	Ergebnisse der Berechnungen der Standardunsicherheit	52
Anhang E (informativ) Beispiel der Bewertung der Übereinstimmung des Referenzverfahrens für HF mit Emissionsmessanforderungen – Zweiter Fall: Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoff und der gasförmigen Fluoride.....		
E.1	Schätzung der Unsicherheit.....	54
E.1.1	Allgemeines	54
E.1.2	Bestimmung der Modellgleichung	54
E.1.3	Quantifizierung der Unsicherheitskomponenten	54
E.1.4	Berechnung der kombinierten Unsicherheit	54
E.2	Bedingungen am Messort	55
E.3	Leistungskenngrößen des Verfahrens.....	56
E.4	Berechnung der Standardunsicherheit der gemessenen Konzentration	57
E.4.1	Modellgleichung und Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes.....	57
E.4.2	Ergebnisse der Berechnungen der Standardunsicherheiten	59
E.4.3	Schätzung der kombinierten Unsicherheit	60
E.5	Berechnung der Gesamtunsicherheit (oder erweiterten Unsicherheit).....	60
E.6	Unsicherheit in Verbindung mit der Massenkonzentration gasförmiger Fluoride bei O ₂ - Bezugskonzentration	60
Anhang F (normativ) Bestimmung der Wasserdampfkonzentration für mit Wasser gesättigtes Gas, bei $p_{std} = 101,325$ kPa.....		
62		
Anhang G (informativ) Berechnung der Unsicherheit in Verbindung mit einer Konzentration, angegeben für Trockengas und bei einer Sauerstoffbezugskonzentration		
66		
G.1	Unsicherheit aufgrund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas.....	66
G.2	Unsicherheit in Verbindung mit der Angabe einer Konzentration bei einer Sauerstoffbezugskonzentration	68
Literaturhinweise.....		70

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 17340:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation anzukündigen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein manuelles Verfahren zur Bestimmung der Konzentration fluorierter Verbindungen, angegeben als HF, fest. Zwei Fälle werden unterschieden:

- Erster Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von gasförmigen und partikelgebundenen Fluoriden.
- Zweiter Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von gasförmigen Fluoriden.

Drei Analyseverfahren werden vorgeschlagen: Ionometrie, Spektrophotometrie und Ionenaustauschchromatographie.

Dieses Dokument legt die zu bestimmenden Leistungskenngrößen und die zu erfüllenden Leistungskriterien fest, wenn das Verfahren als Standardreferenzverfahren (SRM) zur regelmäßigen Überwachung sowie Kalibrierung oder Kontrolle von dauerhaft im Abgaskanal installierten automatischen Messeinrichtungen (AMS) eingesetzt wird.

Dieses Dokument ist anwendbar für Fluoridkonzentrationen zwischen 0,1 mg HF/m³ und 10 mg HF/m³ bei Normbedingungen bezüglich Druck und Temperatur (siehe ANMERKUNG). Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens wird für ein Probenvolumen von 0,1 m³ auf 0,1 mg/m³ geschätzt.

Bei einigen Matrices können Störungen auftreten. Elemente, von denen bekannt ist, dass sie zu Störungen führen können, sind in Anhang C angegeben.

ANMERKUNG Die Emissionsgrenzwerte (ELV) für HF werden in mg/m³ für trockene Gase bei Normbedingungen ($T_{\text{std}} = 273 \text{ K}$ und $P_{\text{std}} = 101,3 \text{ kPa}$) angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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).

EN 13284-1, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*

EN 15259, *Luftbeschaffenheit — Messung von Emissionen aus stationären Quellen — Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht*

EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1)*

ISO/IEC Guide 98-3, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1

Absorber

Vorrichtung, in der die aufzunehmende Verbindung in der Absorptionslösung absorbiert wird

3.2

Absorptionswirkungsgrad

ε

Verhältnis der Menge q_1 des gesammelten Analyten (für zwei Absorber) oder $q_1 + q_2$ (für drei Absorber), geteilt durch die Menge des gesammelten Analyten in der Absorberreihe, in %:

- $\varepsilon = (q_1 / (q_1 + q_2)) \times 100 \%$ für 2 Absorber;
- oder $\varepsilon = ((q_1 + q_2) / (q_1 + q_2 + q_3)) \times 100 \%$ für 3 Absorber.

3.3

Alternativverfahren

AM, en: alternative method

Messverfahren, das die in diesem Dokument festgelegten Kriterien in Bezug auf das Referenzverfahren einhält

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Alternativverfahren kann aus der Vereinfachung des Referenzverfahrens bestehen.

[QUELLE: EN 14793:2017]

3.4

analytische Wiederholpräzision im Labor

Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen sukzessiver Messungen derselben Messgröße, die unter denselben Messbedingungen durchgeführt werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- dasselbe Labor;
- dasselbe Messinstrument, verwendet unter denselben Messbedingungen;
- denselben Standort;
- Wiederholung innerhalb eines kurzen Zeitraums.

Anmerkung 2 zum Begriff: Wiederholpräzision kann quantitativ im Hinblick auf die Streueigenschaften der Ergebnisse ausgedrückt werden. Wiederholpräzision wird in diesem Dokument als Wiederholpräzisionsstandardabweichung mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

3.5

automatische Messeinrichtung

AMS, en: automated measuring system

Gesamtheit aller Messgeräte und zusätzlicher Einrichtungen zur Erzielung eines Messergebnisses

Anmerkung 1 zum Begriff: Zur Messeinrichtung gehören außer dem eigentlichen Messgerät (Analysator) Vorrichtungen zur Probenahme (z.B. Sonde, Probegasleitungen, Durchflussmessung und -regelung, Förderpumpe) und Probenaufbereitung (z.B. Staubfilter, Vorabscheider für Störkomponenten, Kühler, Konverter). Diese Definition beinhaltet auch Prüf- und Justiereinrichtungen, die zur Funktionsprüfung und gegebenenfalls zur Inbetriebnahme erforderlich sind.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Begriff „automatische Messeinrichtung“ (AMS) wird üblicherweise in Europa verwendet. Darüber hinaus wird im Vereinigten Königreich und in den Vereinigten Staaten von Amerika auch der Begriff „Einrichtung zur kontinuierlichen Emissionsüberwachung“ (CEMS) verwendet.

[QUELLE: EN 15267-4:2017]

3.6

Kalibrierung

Vorgehensweise, die unter festgelegten Bedingungen den Zusammenhang zwischen den Werten von Größen, die von einem Messverfahren oder einer Messeinrichtung angezeigt werden, und dem entsprechenden Wert der anzuwendenden Referenz liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Im Falle von automatischen Messeinrichtungen (AMS), die stationär an Abgaskanälen eingebaut sind, ist die anzuwendende Referenz das Standardreferenzverfahren (SRM), das zur Ermittlung der Kalibrierfunktion der AMS verwendet wird.

Anmerkung 2 zum Begriff: Im Falle von manuellen Verfahren kann die anzuwendende Referenz aus den Referenzmaterialien bestehen, die als Kalibrierstandards verwendet wurden, um den Zusammenhang zwischen dem Ausgangssignal der Analyseeinrichtung und den Referenzwerten herzustellen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Kalibrierung sollte nicht mit der Justierung einer Messeinrichtung verwechselt werden.

3.7

Emissionsgrenzwert

ELV, en: emission limit value

Verordnungen entsprechender Emissionsgrenzwert in Bezug auf 30 min, 1 Stunde oder 1 Tag

3.8

Feldblindprobenverfahren

Verfahren zur Sicherstellung, dass während der einzelnen Schritte der Messung keine signifikanten Kontaminationen aufgetreten sind

Anmerkung 1 zum Begriff: Dies beinhaltet beispielsweise die Vorbereitung der Geräte im Labor, den Transport und den Einsatz im Feld sowie die anschließenden analytischen Arbeiten im Labor.

[QUELLE: EN 13284-1:2017]

3.9

Feldblindwert

mit einem spezifischen Verfahren ermittelter Wert, der verwendet wird, um sicherzustellen, dass während aller Messschritte keine signifikante Kontamination aufgetreten ist, und um zu belegen, dass der Bediener ein für die Messung geeignetes Niveau der Quantifizierung erreichen kann

3.10

fluorierte Verbindungen

- partikelförmig: auf dem Filter vorhandene und mit einem der in Anhang C beschriebenen Verfahren analysierte partikelgebundene Fluoride
- gasförmig: nicht vom Filter zurückgehaltene und in den Absorbern erfasste fluorierte Verbindungen
- gesamt: Summe aus gasförmigen und partikelgebundenen Fluoriden

3.11

Nachweisgrenze

L_D

Konzentrationswert der Messgröße, unterhalb dessen ein Vertrauensniveau von mindestens 95 % besteht, dass der Messwert einer Probe entspricht, die frei von dieser Messgröße ist

3.12

Bestimmungsgrenze

L_Q

geringste Menge eines Analyten, die mit einem gegebenen Vertrauensniveau quantifiziert werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Für ein manuelles Verfahren wird die Bestimmungsgrenze üblicherweise als das Zehnfache der Standardabweichung von Feldblindwertmessungen berechnet. Wenn der Blindwert nicht vernachlässigbar ist, dann wird L_Q zum Zehnfachen der Standardabweichung addiert. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von 95 %.

3.13

Messgröße

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messgröße ist eine quantifizierbare Eigenschaft des geprüften Abgases, z. B. die Massenkonzentration einer Messkomponente, Temperatur, Geschwindigkeit, eines Massenflusses, Sauerstoffgehalts und Wasserdampfgehalts.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.14

Messachse

durch die Innenwand des Abgaskanals begrenzte Linie im Messquerschnitt, auf der die Messpunkte liegen

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.15

Messquerschnitt

zur Mittelachse des Abgaskanals senkrechte Fläche am Ort der Probenahme

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messquerschnitt wird auch als Probenahmeebene bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.16

Messpunkt

bestimmte Stelle im Messquerschnitt, an der die Probe entnommen wird

3.17

Messöffnung

Öffnung im Abgaskanal in der Verlängerung der Messachse, durch die das Abgas erreicht werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messöffnung wird auch als Probenahmeöffnung oder Zugangsöffnung bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.18

Messreihe

aufeinanderfolgende Messungen, die im selben Messquerschnitt und unter denselben Betriebsbedingungen des Prozesses durchgeführt werden

[QUELLE: EN 13284-1]

3.19

Messplatz

Ort am Abgaskanal im Bereich des Messquerschnitts oder der Messquerschnitte, bestehend aus baulichen und technischen Einrichtungen, beispielsweise Messbühnen, Messöffnungen, Energieversorgung

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messplatz wird auch als Probenahmestelle bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.20

Messsystem

Kombination aus Messgeräten und oft anderen Geräten sowie bei Bedarf Reagenzien und Versorgungseinrichtungen, die so angeordnet und angepasst sind, dass sie Information liefern, um Messwerte innerhalb bestimmter Intervalle für Größen bestimmter Arten zu erhalten

[QUELLE: JCGM 200:2012]

3.21

Leistungskenngröße

eine der der Einrichtung zugeordneten Größen (beschrieben durch Werte, Toleranzen, Bereiche), um ihr Leistungsvermögen zu beschreiben

3.22

Referenzverfahren (RM)

per Konvention als Referenz verwendetes Messverfahren, das den anerkannten Referenzwert der Messgröße liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Referenzverfahren ist vollständig beschrieben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Ein Referenzverfahren kann ein manuelles oder ein automatisches Verfahren sein.

Anmerkung 3 zum Begriff: Alternative Verfahren können verwendet werden, wenn die Äquivalenz zum Referenzverfahren nachgewiesen wurde.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.23

Wiederholpräzision des Messverfahrens im Feld

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen gleichzeitiger Messungen derselben Messgröße, ausgeführt mit zwei Messeinrichtungen, die die im Dokument festgelegten Leistungskriterien einhalten, unter denselben Messbedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Anforderungen des Referenzverfahrens bei Einsatz unter denselben Messbedingungen erfüllt;
- denselben Ort;
- Durchführung durch dasselbe Laboratorium;
- normalerweise die Berechnung für kurze Zeitspannen (z. B. 30 min), um den Einfluss durch Schwankungen von Einflussgrößen zu vermeiden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Kenngrößen der Streuung der Ergebnisse ausgedrückt werden.

3.24

Vergleichpräzision des Messverfahrens im Feld

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen den Ergebnissen gleichzeitiger Messungen derselben Messgröße, die mit mehreren Messeinrichtungen unter denselben Messbedingungen durchgeführt wurden

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen heißen Vergleichbedingungen im Feld und umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- mehrere Messeinrichtungen, deren Leistung die Anforderungen des Referenzverfahrens bei Einsatz unter denselben Messbedingungen erfüllt;
- denselben Ort;
- Durchführung durch mehrere Laboratorien.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Vergleichpräzision kann quantitativ durch Kenngrößen der Streuung der Ergebnisse ausgedrückt werden.

3.25

Standardreferenzverfahren

SRM

Referenzverfahren, dessen Anwendung in europäischen oder nationalen Gesetzen vorgeschrieben ist

3.26

(Mess)unsicherheit

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-3]

3.27

Standardunsicherheit

u

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

3.28

kombinierte Unsicherheit

u_c

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, berechnet durch Zusammenfassen mehrerer Standardunsicherheiten auf Basis der in ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) festgelegten Grundlagen

3.29

erweiterte Unsicherheit

U

Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet (Vertrauensniveau), von dem erwartet werden kann, dass er einen bestimmten Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten

$$U = k \times u$$

Anmerkung 1 zum Begriff: In diesem Dokument wird die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ und einem Vertrauensniveau von 95 % berechnet.

Anmerkung 2 zum Begriff: Manchmal wird der Ausdruck Gesamtunsicherheit verwendet, um die erweiterte Unsicherheit anzugeben.

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Symbole

C_m Massenkonzentration von Fluorwasserstoffsäure in der Gasprobe in Milligramm je Kubikmeter (Gas)

IC_r Vertrauensintervall der Wiederholpräzision in Milligramm je Kubikmeter

IC_R Vertrauensintervall der Vergleichpräzision in Milligramm je Kubikmeter

L_Q Bestimmungsgrenze in Milligramm F je Liter

m_s Masse der Probenlösung (für die Probenahme verwendete Absorptionslösung + Spüllösung) in Gramm

P_m Druck am Gasvolumenzähler in Kilopascal

P_{std} Normdruck (101,3 kPa)

$P_{sat(T_m)}$ Sättigungsdampfdruck des Wassers bei Gasvolumenzählertemperatur in Kilopascal

q_s Fluorid-Massenkonzentration in der Probenabsorptionslösung in Milligramm je Liter (Lösung)

q_{cb} Fluorid-Massenkonzentration in der Lösung des chemischen Blindwerts in Milligramm je Liter (Lösung)

r Wiederholpräzision in Milligramm je Kubikmeter oder in Prozent

R	Vergleichpräzision in Milligramm je Kubikmeter oder in Prozent
R_s	Volumen der für die Titration der Probenabsorptionslösung verwendeten Titrationslösung in Milliliter
S_{cb}	Volumen der für die Titration der Lösung des chemischen Blindwerts verwendeten Titrationslösung in Milliliter
S_r	Standardabweichung der Wiederholpräzision in Milligramm je Kubikmeter oder in Prozent
S_R	Standardabweichung der Vergleichpräzision in Milligramm je Kubikmeter oder in Prozent
S_s	Volumen der für die Titration des Aliquots der vorbehandelten Probenlösung verwendeten Titrationslösung in Milliliter
t_1	Retentionszeit des ersten Peaks in Sekunden
t_2	Retentionszeit des zweiten Peaks in Sekunden
T_j	Temperatur am Gasmessgerät in Kelvin
T_m	mittlere Temperatur am Gasvolumenzähler in Kelvin
T_{std}	Normtemperatur (273 K)
V_1	Messwert am Gasvolumenzähler zu Beginn der Probenahmedauer in Kubikmeter
V_2	Messwert am Gasvolumenzähler zum Ende der Probenahmedauer in Kubikmeter
$V_{m(std)}$	auf Normbedingungen korrigiertes gemessenes Volumen des trockenen Gases in Kubikmeter
V_s	Volumen der Probenlösung (für die Probenahme verwendete Absorptionslösung + Spüllösung) in Liter
w_1	Breite des ersten Peaks auf der Zeitachse in Sekunden
w_2	Breite der zweiten Peaks auf der Zeitachse in Sekunden
ε	Absorptionswirkungsgrad in Prozent
σ	Leitfähigkeit in Mikro-Siemens je Meter
ρ_{20}^4	Dichte der Flüssigkeit bei 20 °C im Vergleich zu derjenigen von Wasser bei 4 °C, in Kilogramm je Liter, in Prozent

4.2 Abkürzungen

PE	Polyethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polvinylchlorid

5 Messprinzip

5.1 Allgemeines

Die spezifischen Komponenten und Anforderungen der Messeinrichtung werden in diesem Dokument beschrieben. Wenn dieses Verfahren als SRM eingesetzt wird, müssen die für die Messeinrichtung in Tabelle 1 für die Probenahme und in Tabelle 2 für die Analyse (in 8.2.2 und 8.2.4) angegebenen Leistungskriterien für die jeweiligen Leistungskenngrößen erfüllt werden. Die erweiterte Unsicherheit des Verfahrens muss die Anforderungen nach 8.1 erfüllen.

5.2 Messprinzip

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Fluoriden.

Zwei Fälle werden unterschieden:

- Erster Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von gasförmigen und partikelgebundenen Fluoriden.
- Zweiter Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von gasförmigen Fluoriden.

Im ersten Fall wird die Probe nach EN 15259 genommen. Die Probenahme erfolgt isokinetisch, wobei die Partikelfraktion auf einem Planfilter gesammelt wird, das mindestens 20 °C über dem Taupunkt gehalten wird.

Die gasförmige Fraktion wird durch Absorption in einer Absorptionslösung erfasst und die Partikelfraktion auf einem Filter gesammelt. Die Probenahmeeinrichtungen sind in Anhang A dargestellt.

WARNUNG — Aufgrund der hohen Reaktivität von HF mit bestimmten Materialien und auf dem Filter gesammelten Partikeln (Desorption tritt erst ab 400 °C auf) kann die Bestimmung von HF und fluorierten gasförmigen Verbindungen nur zum Unterschätzen der im Abgaskanal vorhandenen Konzentration führen. Aus diesem Grund werden bei der Probenahme besondere Vorsichtsmaßnahmen (Materialien, Temperatur, Spülen der Leitung) getroffen, die diesen Effekt allerdings nicht vollständig verhindern. Deshalb stimmt die Verteilung zwischen der gasförmigen Fraktion und der Partikelfraktion fluorierter Verbindungen, wie sie sich durch die Ergebnisse des Messverfahrens darstellt, möglicherweise nicht mit den tatsächlichen Bedingungen im Kanal überein; diese Verteilung ist konventioneller Natur, wenn die Staubanreicherung signifikant und/oder hochreaktiver Staub vorhanden ist (beispielsweise in der Aluminiumindustrie).

In diesem Dokument werden die folgenden drei Analyseverfahren vorgeschlagen:

- Ionometrie (empfohlen bei einer Konzentration $\geq 0,4$ mg/l):

Die Fluoridionen-Konzentration einer Lösung wird durch Anwendung des Nernst-Gesetzes anhand der Potenziale einer fluoridspezifischen Elektrode berechnet, die sich nacheinander in der Probenlösung, nach einer ersten bekannten sowie einer zweiten bekannten Fluoridzugabe einstellen.

- Spektrophotometrie (empfohlen bei einer Konzentration $\geq 0,3$ mg/l):

In einem acetonischen Medium bilden Fluoridionen bei Anwesenheit des Lanthan-Alizarin-Komplexon-Reagens einen farbigen Komplex. Der Fluoridionen-Gehalt wird durch spektrophotometrische Messung bei 620 nm im Vergleich zu synthetischen Fluoridlösungen mit bekanntem Gehalt gemessen.

— Ionenchromatographie (empfohlen bei einer Konzentration $\geq 0,1$ mg/l):

Dieses Verfahren beruht auf der Trennung von Anionen durch Ionenaustausch und Leitfähigkeitsmessung nach der Nachsäulenreaktion (Ionenaustausch) für hoch leitfähige Eluenten. Die Trennung der Anionen zwischen der eluierenden mobilen Phase und der Ionenaustauschgruppen enthaltenden stationären Phase beruht auf der unterschiedlichen Affinität des Austauschers gegenüber den gelösten Substanzen.

Die Analyseeinrichtungen und Geräte für diese Verfahren werden in Anhang C beschrieben.

Wenn das Labor den Gehalt von gasförmigen Chloriden und Fluoriden zusammen bestimmen möchte, kann es Wasser als Absorptionslösung verwenden oder es muss zwei oder drei Absorber in Reihe schalten: der erste enthält entmineralisiertes Wasser, der zweite (und gegebenenfalls dritte) enthält eine der für HF vorgeschlagenen Absorptionslösungen. Gasförmiges Fluorid wird anschließend durch separate Analyse des in jedem Absorber enthaltenen Fluorids bestimmt. Die Anzahl der Absorber ist so zu wählen, dass die Anforderungen dieser Technischen Spezifikation und von EN 1911 an den Absorptionswirkungsgrad erfüllt werden.

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

Ein bekanntes Abgasvolumen wird repräsentativ über eine bestimmte Zeit mit einem kontrollierten Volumenstrom aus einem Kanal oder Kamin entnommen. Ein Filter entfernt den Staub in dem entnommenen Volumen. Anschließend wird der Gasstrom durch eine Reihe von Absorptionslösung enthaltenden Absorbern geleitet.

Die verwendeten Materialien können PTFE, Borosilikatglas, Quarz oder jedes andere Material sein, das die in der Gasprobe enthaltenen Komponenten bei der betreffenden Temperatur nachweislich nicht absorbiert und nicht mit ihnen reagiert.

Die Messung kann entsprechend den beiden in 6.2 und 6.3 vorgestellten Fällen erfolgen.

Wenn die Menge der Fluoride in den Partikeln der Probe auf weniger als 10 % (basierend auf früheren Daten) der gesamten Fluoride (Partikel + Gas) geschätzt wird, darf auf das Filter verzichtet werden, sofern die Messunsicherheit den geforderten Wert einhält. In diesem Fall wird das für den zweiten Fall beschriebene Verfahren gewählt.

6.2 Probenahmeleitung mit Nebenstrom (erster Fall)

Die Hauptprobenahmeleitung muss den Vorgaben von EN 13284-1 entsprechen. Diese Hauptleitung wird um eine Nebenleitung ergänzt, durch die ein Aliquot des Probengases strömt. Gasförmige Fluoride werden in einer Reihe von zwei Absorbern erfasst, die eine Absorptionslösung enthalten. Die Verbindung zwischen der Hauptleitung und der Nebenleitung wird bei einer Temperatur gehalten, die Kondensation verhindert. Die Leitung, die die Verbindung zu dem ersten Absorber herstellt, muss über dem Säuretaupunkt gehalten oder gründlich mit der Absorptionslösung gespült werden. Die Spüllösung wird der Probenlösung des ersten Absorbers zugefügt.

Der Volumenstrom in der Nebenleitung ist so zu wählen, dass der geforderte Absorptionswirkungsgrad eingehalten wird.

6.3 Probenahmeleitung ohne Nebenstrom (zweiter Fall)

Die Probenahme ohne Nebenleitung (Probenahme ohne Nebenstrom) darf angewendet werden, wenn eine Probenahmeeinrichtung ausschließlich zur Bestimmung gasförmiger Fluoride oder der Summe gasförmiger Chloride und Fluoride eingesetzt wird.

6.4 Probenahmesonde

Um die Messpunkte im Messquerschnitt zu erreichen, dürfen Sonden unterschiedlicher Länge und Innendurchmesser verwendet werden. Bauart und Konfiguration der Sonde müssen sicherstellen, dass die Verweilzeit des Probengases in der Sonde minimiert wird, um die Einstellzeit der Messeinrichtung zu verringern.

Wenn Tröpfchen im Abgas enthalten sind, können diese gelöste fluoridierte Verbindungen enthalten. In diesem Fall wird die Sonde mit einer Düse ausgestattet und die Probenahme ist isokinetisch nach EN 13284-1 durchzuführen.

ANMERKUNG Die Sonde kann vor der Probenahme markiert werden, um nachzuweisen, dass die Messpunkte im Messquerschnitt erreicht wurden.

6.5 Filtergehäuse

Das Filtergehäuse kann sich an folgenden Positionen befinden:

- im Kanal oder Kamin, direkt hinter der Eintrittsdüse (In-Stack-Filtration), oder
- außerhalb des Kanals oder Kamins, direkt hinter dem Ansaugrohr (Out-Stack-Filtration).

Falls Kondensation in der Probenahmesonde oder im Filtergehäuse eintreten kann, ist ein beheiztes Out-Stack-Filtergehäuse zu verwenden. Für die Out-Stack-Filtration muss das Filtergehäuse auf eine geregelte Temperatur von 20 °C über dem Taupunkt der Säure beheizt werden. Das Gehäuse ist mit der Sonde ohne Kältebrücke zu verbinden.

Filtergehäuse unterschiedlicher Bauart dürfen verwendet werden, die Verweilzeit des Probengases ist aber zu minimieren.

Das Filtergehäuse muss leakagefrei mit der Sonde verbunden werden können.

ANMERKUNG Ein Absperrventil hinter dem Filtergehäuse kann nützlich sein, um einen Rückfluss der Absorptionslösung in die Sonde oder zum Filter zu verhindern, wenn die Probenahme unter ungünstigen Bedingungen erfolgt (z. B. hoher Unterdruck im Kanal).

Wenn die Probengastemperatur in speziellen Fällen mehr als 200 °C beträgt, darf der Heizmantel um die Probenahmesonde, das Filtergehäuse und die Verbindungsleitung abgeschaltet werden. Die Temperatur der direkt hinter dem Filtergehäuse entnommenen Gasprobe sollte jedoch nicht unter die erforderliche Temperatur fallen.

6.6 Partikelfilter

Das Filter muss bei dem erwarteten maximalen Volumenstrom einen Wirkungsgrad von mehr als 99,5 % für ein Prüfaerosol eines mittleren Partikeldurchmessers von 0,3 µm (oder 99,9 % für ein Prüfaerosol eines mittleren Durchmessers von 0,6 µm) haben.

Beim alkalischen Extraktionsverfahren ist die Fluorid-Extraktion von PTFE-Filtern offensichtlich sehr viel wirksamer als von Glasfaserfiltern und etwas geringer von Quarzfiltern. Glasfaserfilter sind zu vermeiden, da sie mit Fluorwasserstoff reagieren.

Filterhalter, die mit Fluorid reagieren, dürfen nicht verwendet werden.

6.7 Temperaturregler

Für das Filtergehäuse wird ein Temperaturregler benötigt. Dieser muss die Temperatur mit einer Unsicherheit von 2,5 K oder besser regeln können.

6.8 Absorber

Die Leitung, die die Hauptleitung mit dem ersten Absorber verbindet, muss so kurz wie möglich sein und aus PTFE, Borosilikatglas, Quarz, PVC oder PE gefertigt sein.

Die beiden Absorber sind in Reihe anzuordnen. Sie bestehen aus PTFE oder Polymethylmethacrylat, PE oder einem anderen kompatiblen Kunststoff. Borosilikatglas darf ebenfalls verwendet werden, sofern der Inhalt des Absorbers nach der Probenahme in ein Kunststoffgefäß überführt wird.

Hinter diesen Absorber darf ein zusätzlicher leerer Absorber zum Schutz der nachgeschalteten Einrichtung angeordnet werden.

Der Absorptionswirkungsgrad muss größer als 95 % oder die im letzten Absorber gemessene Konzentration kleiner als die Bestimmungsgrenze sein. Der Wirkungsgrad ist bei einer Messkampagne mindestens täglich zu prüfen. Außer bei der Prüfung des Absorptionswirkungsgrads dürfen die Lösungen aus den Absorbern kombiniert und zusammen analysiert werden.

Prüfung des Absorptionswirkungsgrads:

- Jeder Absorber wird mit einem geeigneten Volumen der Absorptionslösung befüllt; der erste Absorber wird mit 1, der zweite Absorber mit 2 und der gegebenenfalls dritte Absorber mit 3 bezeichnet. Die Probenahmeeinrichtung wird entsprechend Bild A.1 aufgebaut.
- Die Probenahme wird unter normalen Bedingungen durchgeführt. Am Ende der Probenahmedauer wird die Probenahmepumpe abgeschaltet und Zeit und Volumen werden am Gasmessgerät abgelesen und notiert.
- Die Absorber werden aus der Probenahmeapparatur entfernt. Jeder Absorber und insbesondere die Glasfritten werden mit der Absorptionslösung (7.3) gründlich gespült, um sämtliche Absorptionslösung zurückzugewinnen, und die Spüllösungen werden in eine geeignete Probenflasche gefüllt. Inhalt und Spüllösungen von allen Absorbern außer dem letzten werden in Flasche 1 gefüllt. Alle nicht erhitzten Teile der Probenahmeeinrichtung zwischen dem Filter und dem Absorber 1 werden gespült und die Spüllösung wird Flasche 1 zugegeben. Die Lösung aus dem letzten Absorber wird in eine separate Probenflasche überführt. Falls ein Abscheider hinter den Absorbern eingesetzt wird, um ggf. auftretende Lösungsverschleppungen aufzunehmen, ist sein Inhalt mit dem des letzten Absorbers (Flasche 2) zu kombinieren.
- Der Inhalt beider Flaschen wird getrennt in jeweils einen Messkolben gefüllt. Es wird auf die Volumina V_1 und V_2 aufgefüllt; die Volumina werden in Liter angegeben.
- Die Fluoridkonzentrationen in den Flaschen 1 und 2 (c_1 und c_2 in mg/l) werden getrennt entsprechend den in Anhang C beschriebenen Verfahren ermittelt.
- Der Absorptionswirkungsgrad ε von Absorber 1 wird wie folgt bestimmt:

Absorptionswirkungsgrad in %:

- $\varepsilon = (q_{s1} / (q_{s1} + q_{s2})) \times 100 \%$ bei 2 Absorbern;
- oder $\varepsilon = ((q_{s1} + q_{s2}) / (q_{s1} + q_{s2} + q_{s3})) \times 100 \%$ bei 3 Absorbern.

ANMERKUNG Die Kühlung der Absorber kann sinnvoll sein, um eine übermäßige Verdampfung aus dem ersten Absorber zu verhindern.

6.9 Probengaspumpe

Es wird eine dichte Pumpe, mit der das Probengas mit eingestelltem Volumenstrom entnommen werden kann, benötigt.

Ein Volumenstrom von 0,06 m³/h bis ungefähr 0,2 m³/h ermöglicht eine gute Absorption bei einem geringen Druck von –10 kPa bis –30 kPa. Ein höherer Volumenstrom kann bei Verwendung von Impingern gewählt werden, sofern das Absorptionskriterium erfüllt ist.

ANMERKUNG 1 Ein kleiner Ausgleichsbehälter kann zwischen Pumpe und Durchflussmesser angeordnet werden, um die Pulsationswirkung der Membranpumpe auf den Durchflussmesser zu eliminieren.

ANMERKUNG 2 Ein Durchflussmesser (optional) vereinfacht die Einstellung des Nennvolumenstroms der Probenahme.

ANMERKUNG 3 Ein Regelventil (optional) ist für die Einstellung des Probengasvolumenstrom hilfreich.

6.10 Gasvolumenzähler

Ein beliebiger Gasvolumenzähler (trockene oder nasse Bauart) darf verwendet werden, sofern das Volumen mit einer relativen erweiterten Messunsicherheit von nicht mehr als 5,0 % des gemessenen Volumens (unter den tatsächlichen Bedingungen) gemessen wird.

Der Gasvolumenzähler muss mit einer Temperaturmesseinrichtung, die eine relative erweiterte Unsicherheit von nicht mehr als 2,0 % aufweist, ausgestattet und mit einer Absolutdruckmesseinrichtung, die eine relative erweiterte Unsicherheit von nicht mehr als 2,0 % aufweist, verbunden sein. Der Absolutdruck kann aus dem relativen Druck und dem Umgebungsdruck ermittelt werden.

Bei Verwendung eines Gasvolumenzählers trockener Bauart muss ein Kondensator und/oder ein Gas-trocknungssystem verwendet werden, sodass ein Restwasserdampfgehalt von weniger als 10 g/m³ erreicht wird (entsprechend einem Taupunkt von 10,5 °C oder einem Volumengehalt von 1,25 %).

ANMERKUNG Dies kann beispielsweise eine Glaskartusche sein, oder ein Absorber, der mit Kieselgel (Partikelgröße 1 mm bis 3 mm), das zuvor bei mindestens 110 °C mindestens 2 h getrocknet wurde, gepackt wurde.

Wird ein Gasvolumenzähler nasser Bauart verwendet, muss eine Korrektur bezüglich des Wasserdampfes durchgeführt werden, um das Volumen des trockenen Probengases zu erhalten.

7 Feldbetrieb

7.1 Messplanung

Emissionsmessungen an einer Anlage sind so durchzuführen, dass die Ergebnisse für die Emissionen dieser Anlage repräsentativ und mit Ergebnissen, die an vergleichbaren Anlagen ermittelt wurden, vergleichbar sind. Die Messung muss daher nach EN 15259 geplant werden.

Vor der Durchführung der Messungen müssen der Zweck der Probenahme und die Probenahmeverfahren mit dem zuständigen Werkpersonal besprochen werden. Die Art des Anlagenprozesses, z. B. stationär oder zyklisch, kann das Probenahmeprogramm beeinflussen. Falls der Prozess stationär durchgeführt werden kann, ist es wichtig, dass dieser Zustand während der Probenahme aufrecht erhalten bleibt.

Datum, Startzeiten, Dauer der Untersuchung und Probenahmezeiten sowie Betriebsbedingungen während dieser Zeiten müssen mit der Werksleitung vereinbart werden.

Wenn kein geeigneter Probenahmeort an der Anlage vorhanden ist und/oder die Messungen nicht bei stationären Bedingungen der Anlage durchgeführt wurden, was zu einer höheren Messunsicherheit führt, muss dies im Messbericht angegeben werden.

7.2 Probenahmestrategie

7.2.1 Allgemeines

Die Probenahme erfordert eine geeignete Messstrecke und einen geeigneten Messquerschnitt.

Der Messquerschnitt muss leicht von geeigneten Messöffnungen und einer sicheren Arbeitsplattform aus erreicht werden können (siehe EN 15259).

7.2.2 Messstrecke und Messquerschnitt

Die Messstrecke und der Messquerschnitt müssen die Anforderungen von EN 15259 erfüllen.

7.2.3 Mindestanzahl und Lage der Messpunkte

Erster Fall: Die Messungen sind als Netzmessung durchzuführen. In diesem Fall legt EN 15259 die Mindestanzahl der Messpunkte und deren Lage im Messquerschnitt für runde und rechteckige Kanäle fest.

Zweiter Fall: Es ist sicherzustellen, dass die gemessenen Konzentrationen repräsentativ für die mittleren Bedingungen im Abgaskanal sind. Messungen dürfen an einem repräsentativen Messpunkt oder an einem beliebigen Messpunkt durchgeführt werden, falls die entsprechenden Anforderungen an die Verteilung von HF oder einer anderen relevanten Messkomponente im Messquerschnitt nach EN 15259, 8.3 eingehalten werden. Falls Tröpfchen vorhanden sind, können diese gelöste fluoridierte Verbindungen enthalten. In diesem Fall muss die Sonde mit einer Düse ausgestattet und die Probenahme isokinetisch nach EN 13284-1 durchgeführt werden.

7.2.4 Probenahmedauer und Probenvolumen

Die Probenahmedauer muss einen oder mehrere vollständige Betriebszyklen der Anlage umfassen, falls der Betrieb aus mehreren Phasen besteht.

Bei nicht zyklisch betriebenen Anlagen wird die Messung unter stabilen Betriebsbedingungen durchgeführt.

Das Mindestprobenvolumen wird bestimmt durch den Volumenstrom, mit dem das Kriterium des Absorptionswirkungsgrads und der Bestimmungsgrenze des Verfahrens so erfüllt wird, dass diese Bestimmungsgrenze weniger als 10 % des Grenzwerts beträgt.

7.2.5 Messöffnungen und Arbeitsplattform

Messöffnungen müssen für den Zugang zu den nach EN 15259 ausgewählten Messpunkten bereitgestellt werden.

Beispiele für geeignete Messöffnungen sind in EN 15259 angegeben.

Aus Sicherheits- und praktischen Gründen muss die Arbeitsplattform die Anforderungen von EN 15259 erfüllen.

7.3 Vorbereitung der Glasgeräte und der Absorptionslösung

Alle für die Probenahmeeinrichtung erforderlichen Glasgeräte, Filter und Absorptionslösungen sind vorzubereiten. Die Absorber sind so zu reinigen, dass ein akzeptabler Feldblindwert erzielt wird.

Bei der Messung von geringen Gehalten ist besondere Sorgfalt auf die Reinigung der Einrichtung zwischen zwei Messungen zu legen, insbesondere, wenn Absorber mit gesinterten Fritten verwendet werden, da es schwierig ist, die für die Spülung dieser Geräte verwendete Absorptionsflüssigkeit vollständig zu sammeln.

Je nach gewähltem Analyseverfahren ist die entsprechende Absorptionslösung vorzubereiten:

- Entmineralisiertes Wasser für Ionometrie, Spektrophotometrie und Ionenchromatographie;
- 0,1 N NaOH-Lösung für Ionometrie, Spektrophotometrie und Ionenchromatographie;
- eine Lösung für die Ionenchromatographie (z. B. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$). Die Lösung hängt von der verwendeten Säule ab.

Zum Beispiel kann die $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung (1,8 mmol/l Na_2CO_3 und 1,7 mmol/l NaHCO_3) für die Ionenchromatographie wie folgt hergestellt werden: Es wird 1 l einer Stammlösung durch Lösen von 19,08 g Na_2CO_3 und 14,28 g NaHCO_3 in destilliertem Wasser hergestellt. 50 ml dieser Stammlösung werden in einen 5-l-Messkolben gegeben und dieser wird mit destilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.

Die Absorber werden mit der Absorptionslösung gefüllt.

Die Menge entspricht der während des Eignungstests des verwendeten Absorbers festgelegten Menge.

7.4 Zusammenbau der Einrichtung

Die Probenahmeapparatur wird zusammengesetzt (ein Beispiel ist in Anhang A enthalten). Besondere Sorgfalt ist während des Spülens von Absorbern mit Glasfritten geboten, da es schwierig ist, die zum Spülen dieser Geräte verwendete Absorptionsflüssigkeit vollständig zurückzugewinnen. Dementsprechend gründlich muss gespült werden.

Das Totvolumen in der Probenahmesonde, dem Filtergehäuse und den Schlauchleitungen bis zum ersten Absorber sollte minimiert werden.

Die beiden Absorber werden mit der entsprechenden Menge der Absorptionslösung (6.3) befüllt, um einen ausreichenden Gas-Flüssigkeits-Kontakt sicherzustellen. Ein leerer Absorber darf hinter dem zweiten Absorber als Schutz für die nachgeschalteten Ansaugeinrichtungen installiert werden.

7.5 Feldblindprobe

Um das Probenahmeverfahren zu prüfen, muss mindestens vor jeder Messreihe und mindestens einmal am Tag eine Feldblindprobe nach dem in 7.3 und 7.4 angegebenen Verfahren ohne Absaugung und ohne Einführung der Sonde in den Kanal genommen werden. Wenn die mit der gemessenen Substanz in Kontakt gekommenen Geräte gereinigt und erneut zur Messung im Feld eingesetzt werden, ist auch am Ende der Messreihe eine Feldblindprobe zu nehmen. Wenn mehrere Messungen für denselben Anlagenprozess oder an mehreren Leitungen desselben Anlagenprozesses vorgenommen werden, ist eine einzelne Feldblindprobe zu Beginn und eine weitere am Ende der Messreihe zu nehmen.

Der Feldblindwert in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m^3) wird in Bezug auf das während der Messung entnommene Probengasvolumen berechnet. Er muss kleiner als 10 % des Emissionsgrenzwerts (ELV) oder kleiner als die Bestimmungsgrenze sein. Falls der berechnete Messwert kleiner ist als der Feldblindwert, muss der Messwert als kleiner oder gleich dem Feldblindwert ausgewiesen werden.

Der Feldblindwert darf nicht vom Messwert abgezogen werden.

7.6 Beheizung der Probengasleitung

Die Temperatur der Probenahmesonde und des Partikelfiltergehäuses muss für Out-Stack-Filter bei 20 °C über dem Säuretaupunkt gehalten werden.