

DIN EN 14791



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

ICS 13.040.40

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid –
Referenzverfahren;
Deutsche Fassung EN 14791:2005**

Stationary source emissions –
Determination of mass concentration of sulphur dioxide –
Reference method;
German version EN 14791:2005

Emissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique du dioxyde de soufre –
Méthode de référence;
Version allemande EN 14791:2005

Gesamtumfang 59 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Dieses Dokument EN 14791:2005 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt worden sind.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen und Europäischen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
EN 13284-1	siehe DIN EN 13284-1
CEN/TS 14793	siehe DIN CEN/TS 14793

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN V ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*; Deutsche Fassung ENV 13005:1999

DIN EN 13284-1:2002, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*; Deutsche Fassung EN 13284-1:2001

DIN CEN/TS 14793:2005, *Emissionen aus stationären Quellen — Validierv Verfahren im Laboratorium für eine alternative Methode verglichen mit einem Referenzverfahren*; Deutsche Fassung CEN/TS 14793:2005

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen —
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid —
Referenzverfahren

Stationary source emissions —
Determination of mass concentration of sulphur
dioxide —
Reference method

Emissions de sources fixes —
Détermination de la concentration massique du dioxyde
de soufre —
Méthode de référence

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 30. September 2005 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

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



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
3.1 Definitionen	5
3.2 Symbole	9
3.3 Abkürzungen	11
4 Grundlagen	11
4.1 Allgemeines	11
4.2 Messprinzip	11
5 Reagenzien	11
5.1 Allgemeines	11
5.2 Wasserstoffperoxid	12
5.3 Wasser	12
5.4 Absorptionslösung, H_2O_2	12
5.5 Reagenzien für die chromatographische Analyse	12
5.6 Reagenzien für die Thorin-Analyse	13
6 Probenahmeeinrichtung	13
6.1 Allgemeines	13
6.2 Probenahmesonde	14
6.3 Filterhalter	14
6.4 Partikelfilter	15
6.5 Temperaturregler	15
6.6 Absorber	15
6.7 Probenahmepumpe	15
6.8 Gasvolumenmessgerät	16
7 Probenahmeverfahren	16
7.1 Allgemeine Anforderungen	16
7.2 Vorbereitung und Aufstellung der Messeinrichtung	16
7.3 Durchführen der Probenahme	18
7.4 Messreihe	19
7.5 Feldblindwert	19
7.6 Absorptionswirkungsgrad	19
8 Analysengeräte	19
8.1 Ionenchromatograph	19
8.2 Thorin-Methode	20
9 Analyseverfahren	20
9.1 Allgemeines	20
9.2 Ionenchromatographische Methode	21
9.3 Thorin-Verfahren	22
10 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen: Probenahme und Analyse	24
10.1 Allgemeines	24
10.2 Wesentliche Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien	24
10.3 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz	26
11 Berechnen der Ergebnisse	27
12 Beurteilung des Verfahrens im Feld	29
13 Gleichwertigkeit des Thorin-Verfahrens mit dem chromatographischen Verfahren	29
13.1 Allgemeines	29
13.2 Gültigkeitsbereich	29
13.3 Matrixeffekt	29
13.4 Vergleich der Wiederholpräzision und der Richtigkeit	29

14	Gleichwertigkeit mit einem Alternativverfahren	29
15	Messbericht.....	30
Anhang A (informativ) Probenahmeeinrichtungen.....		31
Anhang B (informativ) Beispiele für Absorptionseinheiten.....		32
Anhang C (informativ) Beispiel für die Bewertung der Übereinstimmung des Referenzverfahrens für SO ₂ mit den Anforderungen an Emissionsmessungen		33
C.1	Allgemeines.....	33
C.2	Abschätzen der Messunsicherheit	33
C.3	Besondere Bedingungen am Messort.....	34
C.4	Kenngößen des Verfahrens	35
C.5	Berechnung der Standardmessunsicherheit der gemessenen Konzentration.....	35
Anhang D (informativ) Bewertung des Verfahrens.....		39
D.1	Allgemeines.....	39
D.2	Ringversuch für die Analytik.....	39
D.3	Feldversuche.....	40
Anhang E (normativ) Überprüfung der Gleichwertigkeit des Thorin-Verfahrens und des ionenchromatographischen Verfahrens		46
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang mit EU-Richtlinien.....		56
Literaturhinweise		57

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14791:2005) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Mai 2006, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2006 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

Zum Zusammenhang mit EG-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokumentes ist.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein manuelles Verfahren fest zur Probenahme und Bestimmung des SO_2 -Gehaltes in Abgaskanälen, die ins Freie emittiert werden. Es werden zwei analytische Verfahren beschrieben: die Ionenchromatographie und das Thorin-Verfahren.

Diese Europäische Norm ist das Standardreferenzverfahren (SRM) für die periodische Überwachung und für die Kalibrierung oder Überprüfung von automatischen Messsystemen (AMS), die aus gesetzgeberischen oder anderen Gründen permanent an einem Abgaskanal installiert sind. Damit dieses Verfahren als Standardreferenzverfahren angewandt werden kann, muss nachgewiesen werden, dass die Verfahrenskenngrößen besser sind als die in dieser Norm festgelegten Leistungskriterien und dass die Gesamtmessunsicherheit des Verfahrens kleiner ist als 20 %, bezogen auf den Tages-Emissionsgrenzwert (ELV).

Ein Alternativverfahren zu diesem Standardreferenzverfahren darf angewendet werden, wenn der Anwender vor der nationalen Akkreditierungsstelle oder dem Gesetz die Äquivalenz nach der Technischen Spezifikation CEN/TS 14793 nachweisen kann.

Dieses Standardreferenzverfahren wurde in Feldversuchen an Müllverbrennungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen sowie an Großfeuerungsanlagen beurteilt. Es wurde mit Probenahmedauern von 30 min für SO_2 -Konzentrationen im Bereich von $0,5 \text{ mg/m}^3$ bis $2\,000 \text{ mg/m}^3$ SO_2 mit der ionenchromatographischen Variante und von 5 mg/m^3 bis $2\,000 \text{ mg/m}^3$ SO_2 für das Thorin-Verfahren validiert, entsprechend den in den folgenden Richtlinien des Europäischen Rats festgelegten Emissionsgrenzwerten:

- Richtlinie 2001/80/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft;
- Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen.

In den EU-Richtlinien werden die Grenzwerte ausgedrückt in Milligramm SO_2 je Kubikmeter in trockenem Gas unter den Normbedingungen 273 K und 101,3 kPa.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Normen sind für die Anwendung dieses Dokumentes erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokumentes (einschließlich aller Änderungen).

ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

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

CEN/TS 14973, *Emission aus stationärer Quellen — Laborinterne Validierung von Alternativverfahren durch Vergleich mit einem Referenzverfahren*

3 Begriffe

3.1 Definitionen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1.1

Absorber

Einrichtung, in dem Schwefeloxid in einer Absorptionsflüssigkeit absorbiert wird

3.1.2

Absorptionswirkungsgrad

ε

Verhältnis ε der in der ersten Absorptionseinheit gesammelten Analytmenge q_1 zur Summe der in der ersten und zweiten Absorptionseinheit aufgefangenen Menge ($q_1 + q_2$)

$$\varepsilon = q_1 / (q_1 + q_2)$$

3.1.3

analytische Nachweisgrenze

L_D

Konzentrationswert einer Messgröße, unterhalb dessen mit mindestens 95%iger Sicherheit angenommen werden kann, dass der Messwert einer Probe entspricht, die die Messgröße nicht enthält

3.1.4

automatische Messeinrichtung

AMS

Messeinrichtung, die zur kontinuierlichen Überwachung von Emissionen permanent am Messort installiert ist

ANMERKUNG 1 Eine AMS ist ein Verfahren, das auf ein Standardreferenzverfahren rückverfolgbar ist.

ANMERKUNG 2 Neben dem Analysegerät besitzt eine AMS Einrichtungen zur Probenahme (z. B. Sonde, Probengasleitungen, Volumenstrommessgeräte, Regler, Förderpumpe) und zur Probenaufbereitung (z. B. Staubfilter, Geräte zum Entfernen der Feuchte, Konverter, Verdünnungseinrichtungen). Diese Definition schließt auch Prüf- und Justiergeräte ein, die für regelmäßige Funktionsprüfungen benötigt werden.

3.1.5

Kalibrierung einer automatischen Messeinrichtung

statistischer Zusammenhang zwischen den von der automatischen Messeinrichtung (AMS) angezeigten Werten der Messgröße und den entsprechenden Werten des Standardreferenzverfahrens (SRM), die mit einer repräsentativen Messung in demselben Messquerschnitt während derselben Zeitdauer erhalten werden

ANMERKUNG Das Ergebnis der Kalibrierung ermöglicht die Aufstellung eines Zusammenhangs zwischen den Messwerten des Standardreferenzverfahrens und der automatischen Messeinrichtung (Kalibrierfunktion).

3.1.6

Kalibrierung des Standardreferenzverfahrens

SRM

Tätigkeiten zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen den ausgegebenen Werten eines Messgerätes oder einer Messeinrichtung und den zugehörigen Werten von Standardreferenzverfahrens, die regelgerecht angewandt werden, damit repräsentative Ergebnisse erhalten werden

[VIM]

3.1.7

chemischer Blindwert

Gehalt an Sulfationen einer ungebrauchten Absorptionslösung mit Reagenzien, die gegebenenfalls vor der Analyse hinzugefügt werden

3.1.8

Emissionsgrenzwert

ELV

Emissionsgrenzwert nach EG-Richtlinien auf der Grundlage von 30 min, 1 h oder 1 d

3.1.9

Feldblindwert

Messwert, der durch ein festgelegtes Verfahren bestimmt wird, um sicherzustellen, dass bei allen Schritten bei der Messung keine signifikante Kontamination eingetreten ist, und um nachzuweisen, dass der Anwender eine an die Messaufgabe angepasste Erfassungsgrenze erreichen kann

3.1.10**Einflussgröße**

Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

[nach VIM 2.7]

ANMERKUNG Beispiele:

- Umgebungstemperatur
- Luftdruck
- Gegenwart von störenden Gasen in der Abgasmatrix

3.1.11**Messgröße**

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[VIM 2.6]

3.1.12**Messreihe**

aufeinander folgende Messungen, die im gleichen Messquerschnitt unter denselben Betriebsbedingungen durchgeführt werden

[EN 13284-1]

3.1.13**Messeinrichtung**

vollständiger, zur Durchführung vorgegebener Messungen zusammengestellter Satz von Messgeräten und anderen Einrichtungen

[VIM 4.5]

3.1.14**Kenngroße**

eine dem Gerät zugeordnete Größe (Angabe von Wert, Toleranzen, Bereich), um seine Leistung zu beschreiben

3.1.15**Wiederholpräzision im Laboratorium**

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinander folgender Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- dasselbe Labor;
- dieselbe Messeinrichtung bei denselben Bedingungen;
- denselben Ort;
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

ANMERKUNG 2 Die Wiederholpräzision darf quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als ein Wert beim 95%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

[VIM 3.6]

3.1.16

Wiederholpräzision im Feld

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen gleichzeitiger Messungen derselben Messgröße, ausgeführt mit zwei Messeinrichtungen unter denselben Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse des Referenzverfahrens bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen erfüllt;
- denselben Ort;
- Durchführung durch dasselbe Labor;
- normalerweise die Berechnung für kurze Zeitdauern (z. B. 30 min), um die Wirkung durch Schwanken der Einflussgrößen zu vermeiden.

ANMERKUNG 2 Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision im Feld als ein Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.1.17

Vergleichpräzision im Feld

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

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen heißen Vergleichsbedingungen im Feldbetrieb und umfassen:

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

ANMERKUNG 2 Die Vergleichpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichpräzision im Feld als ein Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.1.18

Probenahmeort

nahe dem Messquerschnitt gelegener festgelegter Bereich, wo die Messgeräte aufgebaut werden

3.1.19

Messquerschnitt

Ebene an der Probenahmestelle senkrecht zur Achse des Abgaskanals am Probenahmeort

[EN 13284-1]

3.1.20

Messpunkt

festgelegter Punkt auf der Messachse, an dem eine Probe entnommen wird

[EN 13284-1]

3.1.21**Standardreferenzverfahren****SRM**

von der Fachwelt anerkanntes Messverfahren, das nach Übereinkunft als Referenzverfahren gilt. Es erzeugt den anerkannten Bezugswert der Konzentration der Messgröße (3.1.11)

3.1.22**Messunsicherheit**

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

3.1.22.1**Standardmessunsicherheit**

u

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung u

3.1.22.2**kombinierte Messunsicherheit**

u_c

Standardunsicherheit u_c eines Messergebnisses, berechnet durch Zusammenfassen mehrerer Standardmessunsicherheiten nach ENV 13005

3.1.22.3**erweiterte Messunsicherheit**

U

Größe, die ein Vertrauensniveau um das Messergebnis definiert, von dem erwartet wird, dass es einen großen Anteil der Verteilung der Werte, die berechtigterweise auf die Messgröße zurückzuführen sind, enthält

$$U = k \cdot u$$

ANMERKUNG In dieser Norm wird die erweiterte Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ und einem Vertrauensniveau von 95 % berechnet.

3.1.22.4**Gesamtmessunsicherheit**

U_c

die dem Messergebnis zugeordnete erweiterte kombinierte Standardunsicherheit, berechnet nach ENV 13005

$$U_c = k \cdot u_c$$

3.1.23**Unsicherheitsbilanz**

tabellarische Aufstellung aller Unsicherheitsquellen nach EN ISO 14956 oder ENV 13005 zur Berechnung der Gesamtmessunsicherheit des Verfahrens bei einem vorgegebenen Wert

3.2 Symbole

C_m Massenkonzentration an Schwefeldioxid im Probengas, in Milligramm je Kubikmeter (Gas)

CI_r Vertrauensbereich für die Wiederholpräzision, in Milligramm je Kubikmeter

CI_R Vertrauensbereich für die Vergleichpräzision, in Milligramm je Kubikmeter

f_a Masse an Schwefeldioxid, die einem Millimeter Titrierlösung (volumetrische Standardlösung von Bariumperchlorat) entspricht, die zur Titration nach der Thorin-Methode verwendet wird, in Milligramm je Milliliter.

f_v	Verhältnis des Volumens der vorbehandelten Probenlösung (die Probenabsorptionslösung, die vor der Analyse vorbehandelt wurde) zum Volumen des Aliquots, das für die Titration beim Thorin-Verfahren verwendet wird.
L_D	Nachweisgrenze, in Milligramm SO_4 je Liter
L_Q	Bestimmungsgrenze, in Milligramm SO_4 je Liter
m_s	Masse der Probenlösung (Absorptionslösung für die Probennahme + Spüllösung), in Gramm
P_m	absoluter Druck am Gasvolumenmessgerät, in Kilopascal
P_{std}	Normdruck, 101,3 kPa
$P_{\text{sat}}(T_m)$	Sättigungswasserdampfdruck bei der Temperatur am Gasvolumenmessgerät, in Kilopascal
q_s	Massenkonzentration an Sulfat in der Absorptionslösung, in Milligramm pro Liter (Lösung)
q_{cb}	Massenkonzentration an Sulfat in der Blindprobe, in Milligramm pro Liter (Lösung)
r	Wiederholpräzision, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent
R	Vergleichpräzision, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent
R_s	Peakauflösung
S_{cb}	Volumen an Titrierlösung, die zur Titration der Blindwertlösung verwendet wird, in Milliliter
S_r	Wiederholstandardabweichung, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent
S_R	Vergleichstandardabweichung, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent
$S_{r \text{ limit}}$	höchste zugelassene Wiederholstandardabweichung, in Milligramm je Kubikmeter
S_s	Volumen an Titrierlösung, die zur Titration des Aliquots an vorbehandelter Probenlösung verwendet wird, in Milliliter
t_1	Retentionszeit des ersten Peaks, in Sekunden
t_2	Retentionszeit des zweiten Peaks, in Sekunden
T_j	Temperatur am Gasvolumenmessgerät, in Kelvin
T_m	mittlere Temperatur am Gasvolumenmessgerät, in Kelvin
T_{std}	Normtemperatur, 273 K
V_1	Anzeige des Gasvolumenmessgeräts zu Beginn der Probennahme, in Kubikmeter
V_2	Anzeige des Gasvolumenmessgeräts am Ende der Probennahme, in Kubikmeter
$V_{m(\text{std})}$	gemessenes Trockengasvolumen, auf Normbedingungen umgerechnet, in Kubikmeter
V_s	Volumen der Probenlösung (Absorptionslösung für die Probennahme + Spüllösung), in Liter
w_1	Breite des ersten Peaks auf der Zeitachse, in Sekunden

w_2	Breite des zweiten Peaks auf der Zeitachse, in Sekunden
ε	Absorptionswirkungsgrad, in Prozent
σ	elektrische Leitfähigkeit, in Mikrosiemens je Meter
ρ_{20}^4	Dichte einer Flüssigkeit bei 20 °C, bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C, in Kilogramm je Liter
χ	Volumenanteil, in Prozent

3.3 Abkürzungen

PE	Polyethen
PTFE	Polytetrafluorethen

4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Diese Europäische Norm beschreibt das Standardreferenzverfahren (SRM) mit zwei alternativen analytischen Methoden zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid (SO₂) in Abgaskanälen, die ins Freie emittieren. Die speziellen Komponenten des Messsystems und die von ihm zu erfüllenden Anforderungen werden beschrieben. Eine Reihe von Kenngrößen zusammen mit Mindestleistungskriterien des Messsystems wird festgelegt (siehe Tabellen 2 und 3 in 10.2). Diese Kenngrößen und die Gesamtunsicherheit des Verfahrens müssen den Spezifikationen in dieser Europäischen Norm entsprechen.

4.2 Messprinzip

Eine repräsentative Gasprobe wird über eine temperaturgeregelte, geheizte Sonde entnommen. Die Probe wird filtriert und während einer festgelegten Zeit bei regelmäßigem Volumenstrom durch eine Absorptionslösung von Wasserstoffperoxid geleitet. Das Schwefeldioxid in der Gasprobe wird absorbiert und zu Sulfat oxidiert. Anschließend wird die Massenkonzentration an Sulfat in der Absorptionslösung bestimmt, entweder ionenchromatographisch oder durch Titrieren mit einer Bariumperchloratlösung mit Thorin als Indikator. SO₃ wird ebenfalls absorbiert und in Sulfat umgewandelt und ist deshalb eine Störsubstanz.

Diese Europäische Norm wurde mit einer Absorptionslösung aus 0,3%igem H₂O₂ bis zu einer SO₂-Konzentration von 1 000 mg/m³ und mit 3,0%igem H₂O₂ bis zu einer SO₂-Konzentration von 2 000 mg/m³ validiert. Die übliche Konzentration der Absorptionslösung beträgt 0,3 % H₂O₂. Falls sich bei höheren Konzentrationen als 1 000 mg/m³ der Wirkungsgrad für die Absorption verschlechtert, wird empfohlen, entweder den Volumenstrom zu verringern oder die Konzentration der Absorptionslösung zu erhöhen.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Für die Analyse sind nur Reagenzien von anerkannter analytischer Reinheit zu verwenden.

Übliche, anerkannte Sicherheitsregeln im Laboratorium und Reinigungsverfahren für die Glasgeräte sollten bei der Herstellung der Reagenzien verwendet werden.

WARNUNG Reagenzien nur in Übereinstimmung mit den entsprechenden Sicherheitsvorschriften verwenden.

5.2 Wasserstoffperoxid

Handelsübliche Lösung von H_2O_2 ; Massengehalt 30 %, $\rho_{20}^4 = 1,11 \text{ kg/l}$

5.3 Wasser

H_2O ; Reinheit „ultrapur“, spezifische Leitfähigkeit $\rho < 10 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

5.4 Absorptionslösung, H_2O_2

Die Absorptionslösung ist eine Wasserstoffperoxidlösung (5.2), die auf einen Massengehalt von 0,3 % H_2O_2 in Wasser (5.3) verdünnt wird. Falls sich bei höheren Konzentrationen als $1\,000 \text{ mg/m}^3$ der Wirkungsgrad für die Absorption verschlechtert, wird empfohlen, entweder den Volumenstrom zu verringern oder die Konzentration der Absorptionslösung zu erhöhen.

Zur Herstellung der Lösung mit einer Massenkonzentration von 0,3 % H_2O_2 in Wasser werden ungefähr 10 ml einer 30%igen H_2O_2 -Lösung (5.2) mit 500 ml Wasser (5.3) gründlich vermischt und die Lösung mit Wasser (5.3) auf 1 000 ml aufgefüllt. Die Lösung wird in einer Glas- oder PE-Flasche an einem dunklen Ort nicht länger als eine Woche aufbewahrt.

WARNUNG Es kann Zersetzung der Lösung eintreten, die zur Explosion der Aufbewahrungsflasche führen kann. Es wird empfohlen, diese Flasche nicht ganz luftdicht zu verschließen oder einen Sicherheitsverschluss zu verwenden.

ANMERKUNG Reinheit aller Glasgeräte ist wichtig, um die mögliche Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu vermeiden.

5.5 Reagenzien für die chromatographische Analyse

5.5.1 Elutionslösung

Die Wahl der Elutionslösung richtet sich nach den Angaben des Herstellers der Trennsäule und des Detektors. Bezüglich der genauen Zusammensetzung ist ein für das Verfahren validiertes Lösemittel zu verwenden und/oder den Anweisungen des Herstellers zu folgen.

ANMERKUNG Für die Ionenchromatographie mit Suppressortechnik enthält eine typische Elutionslösung $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ NaHCO_3 und $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ Na_2CO_3 .

5.5.2 Sulfat-Stammlösung, $10,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l SO}_4^{2-}$

Eine handelsübliche Stammlösung mit $1\,000 \text{ mg/l}$ Sulfat ($10,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) mit einem Mindestgehalt von 99,0 % ist zu verwenden. Alternativ ist die Lösung wie folgt herzustellen:

1,814 g analysenreines Kaliumsulfat (K_2SO_4) werden in Wasser (5.3) gelöst. Die Lösung wird mit Wasser in einem Messkolben auf 1 000 ml verdünnt. 1 ml dieser Stammlösung enthält 1 mg SO_4^{2-} .

ANMERKUNG Kalibrierstandards werden hergestellt, indem die Stammlösung mit der Absorptionslösung nach 9.2.3.2 verdünnt wird.

5.5.3 Regenerationslösung für den Suppressor

Bezüglich der genauen Zusammensetzung der Suppressorregenerationslösung sind die Anweisungen des Herstellers des Suppressors heranzuziehen.

ANMERKUNG Ein Beispiel ist eine Lösung mit $12,5 \times 10^{-3} \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$.

5.6 Reagenzien für die Thorin-Analyse

5.6.1 2-Propanol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$]

Handelsübliches analysenreines 2-Propanol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$] mit 99,8 % Mindestgehalt ist zu verwenden.

5.6.2 Bariumperchlorat, volumetrische Standardlösung, $c[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2] = 0,005 \text{ mol/l}$.

Eine handelsübliche Bariumperchloratlösung (80 % 2-Propanol/20 % Wasser) mit einer Konzentration von 0,005 mol/l $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ist zu verwenden oder die Lösung wie folgt herzustellen:

1,7 g wasserfreies Bariumperchlorat [$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$] werden in ungefähr 200 ml Wasser in einem 1 000-ml-Messkolben gelöst. Der Messkolben wird mit 2-Propanol (5.6.1) bis zur Marke aufgefüllt und gut durchmischt.

Diese Lösung wird titrimetrisch gegen eine volumetrische Lösung von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,005 mol/l genau eingestellt.

1 ml einer Bariumperchloratlösung mit einer Konzentration von genau 0,005 mol/l entspricht einer Masse an Schwefeldioxid von 0,320 mg; ($f_a = 0,320 \text{ mg/ml}$).

5.6.3 Kaliumhydroxid, volumetrische Standardlösung, $c[\text{KOH}] = 0,1 \text{ mol/l}$.

Eine handelsübliche Lösung von 0,1 mol/l KOH in Wasser ist zu verwenden.

ANMERKUNG Diese Substanz wird nur benötigt, wenn das Probengas hohe Konzentrationen an sauren Komponenten enthält, z. B. $\text{SO}_2 > 100 \text{ mg/m}^3$ oder $\text{HCl} > 200 \text{ mg/m}^3$ oder $\text{NO}_2 > 400 \text{ mg/m}^3$.

5.6.4 Perchlorsäure, volumetrische Standardlösung, $c[\text{HClO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$

Eine Perchlorsäurelösung mit einem Gehalt von ungefähr 1 % wird hergestellt, indem 16 ml einer handelsüblichen Perchlorsäurelösung mit einem Gehalt von 60 % mit Wasser (5.3) gemischt und mit Wasser auf 1 000 ml aufgefüllt werden. Diese Lösung wird in einer Glas- oder PE-Flasche aufbewahrt.

ANMERKUNG Diese Substanz wird nur benötigt, wenn das Probengas hohe Konzentrationen basischer Komponenten enthält, z. B. $\text{NH}_3 > 50 \text{ mg/m}^3$.

5.6.5 Thorin, {4-(2-Arsonophenyl-azo)-3-hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure-Dinatriumsalz}, Lösung von 2 g/l

Thorin ist auch unter den Namen Thoron und Thoronol bekannt. Es ist das Natriumsalz der 4-(2-Arsonophenyl-azo)-3-hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure.

0,2 g Thorin werden in einem 100-ml-Messkolben in Wasser (5.3) gelöst. Der Messkolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und durchmischt.

Diese Lösung wird in einer Glas- oder PE-Flasche aufbewahrt.

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

Ein bekanntes Volumen an Abgas wird aus dem Abgaskanal während einer bestimmten Zeit bei eingestellter Strömungsrate repräsentativ entnommen. Ein Filter entfernt den Staub aus der Probe, und danach wird das Gas durch eine Reihe von Absorbern geleitet, die Absorptionslösungen enthalten.

Alle Teile des Probenahmegeräts vor der ersten Absorptionseinheit dürfen nicht mit SO_2 reagieren oder es absorbieren. Beispiele für geeignete Materialien sind Borosilikatglas, Quarzglas, PTFE oder Titan.

Wenn die Verbindungsleitung zwischen dem beheizten Filter und der ersten Absorptionseinheit unbeheizt bleibt, muss sie nach der Probenahme sorgfältig mit ungebrauchter Absorptionslösung gespült werden. Die Spüllösung muss der Probe zugefügt werden.

Ein Beispiel einer geeigneten Probenahmeeinrichtung ist in Bild A.1 im Anhang A gezeigt.

6.2 Probenahmesonde

Um die repräsentativen Messpunkte im Messquerschnitt zu erreichen, dürfen Sonden verschiedener Länge und unterschiedlicher Innendurchmesser verwendet werden, jedoch muss die Verweilzeit der Gasprobe in der Sonde möglichst klein sein.

Die Sonde darf vor der Probenahme markiert werden, um nachzuweisen, dass der/die repräsentative(n) Messpunkt(e) im Messquerschnitt erreicht wurde(n).

Das Verfahren nach 7.2.2 muss angewandt werden, wenn der Verdacht besteht, dass das Abgas inhomogen ist.

Wenn das Abgas Tropfen enthält, können sie gelöstes SO₂ enthalten. Dann muss die Sonde mit einer Düse versehen werden, und nach EN 13284-1 muss eine isokinetische Probenahme durchgeführt werden.

ANMERKUNG 1 Es ist möglich, die Messung von SO₂ and HCl gleichzeitig mit derselben Sonde ohne Düse durchzuführen, außer bei Anwesenheit von Tröpfchen.

ANMERKUNG 2 SO₂ und H₂O können gleichzeitig mit derselben Sonde ohne Düse und mit denselben Absorbern im Nebenstrom bestimmt werden, wenn keine Tropfen in den Abgasen enthalten sind.

Die Probenahmesonde muss von einem Heizmantel umgeben sein, der die Temperatur auf mindestens 120 °C oder eine Temperatur 20 °C höher als der (Säure)Taupunkt des Abgases regeln kann. Sie muss mit einem Außenrohr geschützt sein und in Position gebracht werden.

6.3 Filterhalter

Der Filterhalter darf angeordnet werden entweder:

- direkt vor der Sonde hinter der Sondenöffnung (Filterung im Abgaskanal) oder
- direkt hinter der Sonde (Filterung außerhalb des Abgaskanals).

Falls Kondensation in der Probenahmesonde oder im Filterhalter auftreten kann, muss ein beheizter Filterhalter außerhalb des Abgaskanals verwendet werden. Der Filterhalter außerhalb des Abgaskanals muss auf eine Temperatur von mindestens 120 °C oder eine Temperatur von 20 °C über dem (Säure)Taupunkt geheizt werden. Er muss so mit der Sonde verbunden werden, dass dazwischen kein kaltes Leitungsstück vorkommt.

Filterhalter unterschiedlicher Konstruktionen dürfen verwendet werden, jedoch muss die Verweilzeit der Gasprobe möglichst kurz sein.

ANMERKUNG 1 Der Filterhalter muss mit der Sonde leckfrei verbunden werden können.

ANMERKUNG 2 Ein Absperrventil hinter dem Filterhalter kann nützlich sein, um bei ungünstigen Probenahmebedingungen, z. B. hohem Unterdruck im Abgaskanal, einen Rückfluss von Absorptionslösung in die Sonde oder in den Filter zu vermeiden.

ANMERKUNG 3 In Sonderfällen, in denen die Gasproben temperatur höher als 200 °C ist, kann der Heizmantel um die Probenahmesonde, den Filterhalter und die Verbindungsleitung entfallen. Jedoch darf die Temperatur der Gasprobe unmittelbar hinter dem Filterhalter nicht unter 20 °C über der (Säure)Taupunkttemperatur sinken.

6.4 Partikelfilter

Das Filter muss beim höchsten vorgesehenen Volumenstrom für ein Prüfaerosol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $0,3 \mu\text{m}$ einen Abscheidegrad von besser als 99,5 % aufweisen (oder 99,9 % für ein Prüfaerosol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $0,6 \mu\text{m}$).

Glasfilter können nicht verwendet werden, weil Glas mit SO_3 reagiert, aber Keramik, Quarz und PTFE sind geeignete Materialien.

6.5 Temperaturregler

Für den Filterhalter wird ein Temperaturregler benötigt. Er muss die Temperatur mit einer Messunsicherheit von $\pm 2,5 \text{ K}$ oder besser regeln können.

6.6 Absorber

6.6.1 Allgemeines

Für eine wirksame Absorption müssen zwei Absorptionseinheiten hintereinander eingesetzt werden.

ANMERKUNG 1 Diesen Absorbern darf ein weiterer, leerer Absorber nachgeschaltet werden, der als Flüssigkeitsfalle und als Schutz für die dahinter liegenden Geräte dient.

Einige Beispiele von Absorbern werden im Anhang B gezeigt.

Der Absorptionswirkungsgrad des ersten Absorbers muss besser als 95 % sein oder die Sulfatmenge im zweiten Absorber muss unter der Nachweisgrenze liegen. Dieser Wirkungsgrad muss beim üblichen Volumenstrom in regelmäßigen Abständen nach 6.6.2 überprüft werden. Außer bei der Überprüfung des Absorptionswirkungsgrades können die Lösungen aus beiden Absorbern vereinigt und zusammen analysiert werden.

ANMERKUNG 2 Kühlung der Absorber kann nützlich sein, um übermäßige Verdunstung aus der ersten Absorptionsflasche zu vermeiden.

6.6.2 Prüfung des Absorptionswirkungsgrads

In jeden der beiden Absorber, von denen der erste mit 1 und der zweite mit 2 bezeichnet wird, wird ein geeignetes Volumen an Absorptionslösung gegeben. Die Geräte werden nach Bild A.1 zu einer Probenahmereinheit zusammengestellt.

Die Probenahme wird unter normalen Bedingungen durchgeführt. Am Ende der Probenahmezeit wird die Pumpe abgeschaltet, die Zeit notiert und das Volumen am Gasvolumenmessgerät abgelesen.

Die Absorber werden aus der Probenahmereinheit entfernt und die Absorptionslösungen aus den Absorbern 1 und 2 in je eine Flasche überführt. Falls eine Flüssigkeitsfalle hinter den Absorbern verwendet wurde, um ein etwaiges Überfließen von Lösung aufzufangen, wird ihr Inhalt zur Lösung 2 hinzugefügt. Jeder Absorber, besonders die Fritteneinsätze aus Glas, wird sorgfältig mit Absorptionslösung (5.4) gespült, um die Absorptionslösung wiederzugewinnen, und die Spüllösungen werden zu den entsprechenden Proben zugegeben. Alle unbeheizten Teile des Probenahmesystems zwischen dem Filter und dem ersten Absorber werden gespült und die Spüllösung zum Inhalt der Flasche 1 zugegeben.

Die Proben 1 und 2 werden nach Abschnitt 9 analysiert, um ihre Sulfatgehalte q_{s1} und q_{s2} zu bestimmen. Der Absorptionswirkungsgrad ε des Absorbers 1 wird folgendermaßen berechnet:

Der Absorptionswirkungsgrad von Absorptionseinheit 1 ist $\varepsilon = q_{s1} \times 100 / (q_{s1} + q_{s2})$.

6.7 Probenahmepumpe

Leckfreie Pumpe zur Förderung von Gas bei vorgegebenem Volumenstrom

Ein Volumenstrom zwischen 0,06 m³/h und ungefähr 0,2 m³/h erlaubt eine gute Absorption bei einem Unterdruck von -10 kPa bis -30 kPa.

ANMERKUNG 1 Ein kleiner Ausgleichsbehälter zwischen der Pumpe und dem Schwebekörperdurchflussmesser darf verwendet werden, um die Stoßbelastung des Schwebekörperdurchflussmessers durch die Membranpumpe zu verhindern.

ANMERKUNG 2 Ein (optionaler) Schwebekörperdurchflussmesser erleichtert die Einstellung des nominalen Volumenstroms.

ANMERKUNG 3 Ein (optionales) Regelventil ist zum Einstellen des Volumenstroms bei der Probenahme nützlich.

6.8 Gasvolumenmessgerät

Jedes Gasvolumenmessgerät trockener oder nasser Bauart darf verwendet werden, wenn das Volumen unter praktischen Bedingungen mit einer Unsicherheit bestimmt wird, die $\pm 2\%$ nicht übersteigt.

Das Gasvolumenmessgerät muss mit einem Temperaturmessgerät ausgerüstet sein (Kalibrierunsicherheit $< \pm 2,5$ K). Der absolute Druck am Gasvolumenmessgerät (Kalibrierunsicherheit $< \pm 1,0\%$) kann aus dem relativen Druck und dem Luftdruck bestimmt werden.

Bei Verwendung eines Gasvolumenmessgeräts trockener Bauart müssen ein Feuchtigkeitsabscheider und/oder eine Gastrocknungseinheit benützt werden, die einen Restwasserdampfgehalt von weniger als 10 g/m³ erreichen können (entsprechend einem Taupunkt von 10,5 °C oder einem Volumenanteil von $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1,25\%$).

ANMERKUNG Beispielsweise eine Glaskartusche oder Absorptionsflasche, die mit Silikagel (Korngröße 1 mm bis 3 mm) gefüllt ist, das vorher mindestens 2 h bei mindestens 110 °C getrocknet worden ist.

Bei der Verwendung eines Gasvolumenmessgeräts feuchter Bauart muss bezüglich des Wasserdampfgehaltes korrigiert werden, um das trockene Probenvolumen angeben zu können.

7 Probenahmeverfahren

7.1 Allgemeine Anforderungen

Die Probe und der Messpunkt müssen für die Emissionen der Anlage repräsentativ sein.

Die folgenden Punkte sollten bei der Probenahme beachtet werden:

- die Art des Anlagenprozesses, d. h. im Gleichgewicht oder diskontinuierlich. Das Probenahme- und das Messprogramm sollten möglichst unter Gleichgewichtsbedingungen der Anlage durchgeführt werden;
- die erwartete zu messende Konzentration und die erforderlichen Mittelungszeitspannen. Beide können die Probenahme- und Messzeit beeinflussen.

Die Mindestprobenahmedauer beträgt 30 min. Wenn die erwartete Massenkonzentration von SO₂ niedrig ist, darf die Probenahmezeit oder das Probenvolumen vergrößert werden.

7.2 Vorbereitung und Aufstellung der Messeinrichtung

7.2.1 Messort

Der Messort, der für die Messgeräte und Probenahmen gewählt wird, muss ausreichend groß, leicht zugänglich und so beschaffen sein, dass eine für die Messaufgabe repräsentative und technisch möglichst perfekte Emissionsmessung durchgeführt werden kann. Außerdem müssen bei der Wahl des Messorts die Sicherheit des Personals, die Zugänglichkeit und die Anschlussmöglichkeit an das elektrische Netz beachtet werden.