

**DIN EN 14791**

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

ICS 13.040.40

Ersatz für  
DIN EN 14791:2006-04

**Emissionen aus stationären Quellen –  
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeloxiden –  
Standardreferenzverfahren;  
Deutsche Fassung EN 14791:2017**

Stationary source emissions –  
Determination of mass concentration of sulphur oxides –  
Standard reference method;  
German version EN 14791:2017

Emissions de sources fixes –  
Détermination de la concentration massique des oxydes de soufre –  
Méthode de référence normalisée;  
Version allemande EN 14791:2017

Gesamtumfang 71 Seiten

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

## Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 14791:2017 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 16 „Referenzmessverfahren zur Ermittlung der Emission von NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO und Wasserdampf“ (Sekretariat und Obmannschaft: AFNOR, Frankreich) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss – benannt worden sind, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 134-04-01 AA „Emissionsmessverfahren“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss.

Für die in den Literaturhinweisen zitierten Internationalen Normen und Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen und Dokumente hingewiesen:

|            |                      |
|------------|----------------------|
| ISO 5725-2 | siehe DIN ISO 5725-2 |
| ISO 5725-6 | siehe DIN ISO 5725-6 |

## Änderungen

Gegenüber DIN EN 14791:2006-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 1  
Richtlinie 2000/76/EG wurde durch die Richtlinie 2010/75/EU ersetzt.
- b) Abschnitt 2  
Die normative Verweisung auf EN 15259 hinsichtlich der Anforderungen an Messstrecken und Messplätze sowie an die Messaufgabe und den Messplan wurde hinzugefügt.
- c) Abschnitt 3  
Die Definitionen wurden unter Berücksichtigung der Definitionen in EN 15259 und der neuen Version des VIM (2012) überarbeitet. Die Nachweisgrenze wurde aus der Liste der Definitionen und Mindestanforderungen gestrichen, da die Wiederholpräzision am Nullpunkt geeigneter ist.
- d) Abschnitt 6.2.6 und Abschnitt 8.6  
Der Absorptionswirkungsgrad des ersten Absorbers muss besser als 95 % sein oder die Sulfatmenge im zweiten Absorber muss unter der Bestimmungsgrenze (an Stelle der Nachweisgrenze) liegen.
- e) Abschnitt 8.2  
Zur Ermittlung der Homogenität des Abgasprofils wurde eine Verweisung auf EN 15259 eingefügt.
- f) Abschnitt 11.4  
Die Gleichung von  $s_r$  wurde weiterentwickelt.
- g) Abschnitt 12  
Die Standardabweichung  $s_{r,limit}$  wurde auf Basis der neuen Regeln der EN 14793 neu berechnet.
- h) Anhang A  
Ein Schätzwert für die Unsicherheit, der auf Basis der Vergleichpräzision berechnet wird, wurde hinzugefügt und ersetzt die Größe „externes Vertrauensintervall“.

- i) Anhang C  
Die Darstellung der Berechnung der Unsicherheitsbilanz wurde verbessert.
- j) Anhang E  
Die Darstellung der Gleichwertigkeit des chromatographischen Verfahrens mit dem Thorin-Verfahren wurde verbessert und an EN 14793 angepasst. Einige Druckfehler wurden korrigiert.
- k) Anhang F  
Ein neuer Anhang zur Berechnung der Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas und für Sauerstoffbezugsbedingungen wurde eingefügt.

### **Frühere Ausgaben**

DIN EN 14791: 2006-04

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-6, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis*

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen —  
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeloxiden —  
Standardreferenzverfahren

Stationary source emissions —  
Determination of mass concentration  
of sulphur oxides —  
Standard reference method

Emissions de sources fixes —  
Détermination de la concentration massique  
des oxydes de soufre —  
Méthode de référence normalisée

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 26. September 2016 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 des CEN-CENELEC 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, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, 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: Avenue Marnix 17, B-1000 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 Grundlagen .....                                           | 13    |
| 5.1 Allgemeines .....                                        | 13    |
| 5.2 Messprinzip .....                                        | 14    |
| 6 Beschreibung der Messeinrichtung .....                     | 14    |
| 6.1 Reagenzien .....                                         | 14    |
| 6.1.1 Allgemeines .....                                      | 14    |
| 6.1.2 Wasserstoffperoxid .....                               | 14    |
| 6.1.3 Wasser .....                                           | 14    |
| 6.1.4 Absorptionslösung, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..... | 14    |
| 6.1.5 Reagenzien für die chromatographische Analyse .....    | 15    |
| 6.1.6 Reagenzien für die Thorin-Analyse .....                | 15    |
| 6.2 Probenahmeeinrichtung .....                              | 16    |
| 6.2.1 Allgemeines .....                                      | 16    |
| 6.2.2 Probenahmesonde .....                                  | 16    |
| 6.2.3 Filtergehäuse .....                                    | 17    |
| 6.2.4 Partikelfilter .....                                   | 17    |
| 6.2.5 Temperaturregler .....                                 | 17    |
| 6.2.6 Absorber .....                                         | 17    |
| 6.2.7 Probengaspumpe .....                                   | 18    |
| 6.2.8 Gasvolumenmessgerät .....                              | 18    |
| 6.3 Analysengeräte .....                                     | 18    |
| 6.3.1 Ionenchromatograph .....                               | 18    |
| 6.3.2 Thorin-Verfahren .....                                 | 19    |
| 7 Verfahrenskenngrößen des Standardreferenzverfahrens .....  | 20    |
| 7.1 Allgemeines .....                                        | 20    |
| 7.2 Verfahrenskenngrößen der Probenahmeeinrichtung .....     | 20    |
| 7.3 Verfahrenskenngrößen des Analysenverfahrens .....        | 21    |
| 7.3.1 Unsicherheitsquellen .....                             | 21    |
| 7.3.2 Mindestanforderungen an die Analyse .....              | 22    |
| 7.4 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz .....                 | 22    |
| 8 Feldbetrieb .....                                          | 23    |
| 8.1 Messplanung .....                                        | 23    |
| 8.2 Probenahmestrategie .....                                | 23    |
| 8.2.1 Allgemeines .....                                      | 23    |
| 8.2.2 Messstrecke und Messquerschnitt .....                  | 23    |
| 8.2.3 Mindestanzahl und Lage der Messpunkte .....            | 23    |
| 8.2.4 Messöffnungen und Messbühne .....                      | 24    |

|         |                                                                                                                                                                             |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.3     | Zusammenbau der Probenahmeeinrichtung.....                                                                                                                                  | 24 |
| 8.4     | Beheizung der Probenahmeleitung.....                                                                                                                                        | 24 |
| 8.5     | Dichtheitsprüfung.....                                                                                                                                                      | 24 |
| 8.6     | Durchführen der Probenahme.....                                                                                                                                             | 25 |
| 8.6.1   | Einführen der Probenahmesonde in den Abgaskanal.....                                                                                                                        | 25 |
| 8.6.2   | Probenahme.....                                                                                                                                                             | 25 |
| 8.6.3   | Spülen der Probenahmeeinrichtung und Vorbereitung der Proben.....                                                                                                           | 25 |
| 8.7     | Messreihen.....                                                                                                                                                             | 26 |
| 8.8     | Feldblindprobe.....                                                                                                                                                         | 26 |
| 8.9     | Absorptionswirkungsgrad.....                                                                                                                                                | 26 |
| 8.9.1   | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 26 |
| 8.9.2   | Prüfung des Absorptionswirkungsgrads.....                                                                                                                                   | 27 |
| 9       | Analyseverfahren.....                                                                                                                                                       | 27 |
| 9.1     | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 27 |
| 9.2     | Ionenchromatographisches Verfahren.....                                                                                                                                     | 27 |
| 9.2.1   | Allgemeines Verfahren.....                                                                                                                                                  | 27 |
| 9.2.2   | Querempfindlichkeiten.....                                                                                                                                                  | 28 |
| 9.2.3   | Kalibrierung.....                                                                                                                                                           | 28 |
| 9.3     | Thorin-Verfahren.....                                                                                                                                                       | 29 |
| 9.3.1   | Probenvorbehandlung vor der Analyse nach dem Thorin-Verfahren.....                                                                                                          | 29 |
| 9.3.2   | Allgemeines Verfahren.....                                                                                                                                                  | 29 |
| 9.3.3   | Herstellung der chemischen Blindprobenlösung.....                                                                                                                           | 30 |
| 9.3.4   | Querempfindlichkeiten.....                                                                                                                                                  | 30 |
| 10      | Berechnen der Ergebnisse.....                                                                                                                                               | 31 |
| 11      | Gleichwertigkeit des Thorin-Verfahrens mit dem ionenchromatographischen Verfahren.....                                                                                      | 33 |
| 11.1    | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 33 |
| 11.2    | Gültigkeitsbereich.....                                                                                                                                                     | 33 |
| 11.3    | Matrixeffekt.....                                                                                                                                                           | 33 |
| 11.4    | Vergleich der Wiederholpräzision und der Richtigkeit.....                                                                                                                   | 33 |
| 12      | Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens.....                                                                                                                            | 34 |
| 13      | Messbericht.....                                                                                                                                                            | 34 |
|         | Anhang A (informativ) Validierung des Verfahrens im Feld.....                                                                                                               | 35 |
| A.1     | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 35 |
| A.2     | Ringversuch für die Analytik.....                                                                                                                                           | 35 |
| A.3     | Feldversuche.....                                                                                                                                                           | 36 |
| A.3.1   | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 36 |
| A.3.2   | Eigenschaften der Anlagen.....                                                                                                                                              | 36 |
| A.3.3   | Bestimmungsgrenzen.....                                                                                                                                                     | 37 |
| A.3.4   | Wiederhol- und Vergleichpräzision.....                                                                                                                                      | 37 |
| A.3.4.1 | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 37 |
| A.3.4.2 | Wiederholpräzision.....                                                                                                                                                     | 39 |
| A.3.4.3 | Vergleichpräzision.....                                                                                                                                                     | 41 |
| A.3.5   | Absorptionswirkungsgrad.....                                                                                                                                                | 42 |
|         | Anhang B (informativ) Beispiele für Absorptionseinheiten.....                                                                                                               | 43 |
|         | Anhang C (informativ) Beispiel für die Bewertung der Übereinstimmung des<br>Standardreferenzverfahrens für SO <sub>2</sub> mit den Anforderungen an Emissionsmessungen..... | 44 |
| C.1     | Allgemeines.....                                                                                                                                                            | 44 |
| C.2     | Elemente der Unsicherheitsbestimmung.....                                                                                                                                   | 44 |
| C.3     | Beispiel einer Unsicherheitsberechnung.....                                                                                                                                 | 44 |
| C.3.1   | Bedingungen am Messort.....                                                                                                                                                 | 44 |
| C.3.2   | Verfahrenskenngrößen.....                                                                                                                                                   | 45 |
| C.3.3   | Modellgleichung und Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes.....                                                                                                  | 47 |

|                                                                                                                                                         |                                                                                          |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| C.3.3.1                                                                                                                                                 | SO <sub>2</sub> -Konzentration.....                                                      | 47 |
| C.3.3.2                                                                                                                                                 | Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $V_{m,ref}$ und $C_m$ .....                 | 48 |
| C.3.3.3                                                                                                                                                 | Berechnung der Empfindlichkeitskoeffizienten .....                                       | 48 |
| C.3.3.4                                                                                                                                                 | Ergebnisse der Berechnungen der Standardunsicherheiten .....                             | 49 |
| C.3.4                                                                                                                                                   | Schätzung der kombinierten Unsicherheit .....                                            | 51 |
| Anhang D (informativ) Probenahmeeinrichtungen .....                                                                                                     |                                                                                          | 52 |
| Anhang E (normativ) Überprüfung der Gleichwertigkeit des Thorin-Verfahrens und des<br>ionenchromabisgraphischen Verfahrens .....                        |                                                                                          | 53 |
| Anhang F (informativ) Berechnung der Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration<br>für trockenes Gas und für Sauerstoffbezugsbedingungen ..... |                                                                                          | 62 |
| F.1                                                                                                                                                     | Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas .....              | 62 |
| F.2                                                                                                                                                     | Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration für Sauerstoffbezugsbedingungen..... | 64 |
| Anhang G (informativ) Signifikante technische Änderungen .....                                                                                          |                                                                                          | 66 |
| Literaturhinweise.....                                                                                                                                  |                                                                                          | 67 |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 14791:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ersetzt EN 14791:2005.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2017 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Anhang G enthält Details der signifikanten technischen Änderungen zwischen diesem Dokument und der vorherigen Ausgabe.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, 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

Diese Europäische Norm legt das Standardreferenzverfahren (SRM) zur Bestimmung des SO<sub>2</sub>-Gehalts in Abgasen, die aus Abgaskanälen in die Atmosphäre emittiert werden, fest. Es basiert auf einer Probenahme-einrichtung und zwei analytischen Verfahren: die Ionenchromatographie und das Thorin-Verfahren.

Diese Europäische Norm legt zu bestimmende Verfahrenskenngrößen und Mindestanforderungen fest, die von Messeinrichtungen auf Basis dieses Messverfahrens eingehalten werden müssen. Sie gilt für wiederkehrende Messungen und für die Kalibrierung oder Überprüfung von automatischen Messeinrichtungen (AMS), die aus gesetzgeberischen oder anderen Gründen stationär an einem Abgaskanal installiert sind.

Diese Europäische Norm legt Anforderungen zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Alternativverfahren (AM) mit dem Standardreferenzverfahren (SRM) durch Anwendung der EN 14793:2017 fest.

Diese Europäische Norm wurde in Feldversuchen an Abfallverbrennungsanlagen, Mitverbrennungsanlagen und Großfeuerungsanlagen validiert. Sie wurde mit Probenahmedauern von 30 min im Bereich von 0,5 mg/m<sup>3</sup> bis 2 000 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> mit der ionenchromatographischen Variante und von 5 mg/m<sup>3</sup> bis 2 000 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> für das Thorin-Verfahren validiert, entsprechend den in der Richtlinie 2010/75/EU festgelegten Emissionsgrenzwerten.

ANMERKUNG 1 Die in der Richtlinie 2010/75/EU festgelegten Emissionsgrenzwerte für SO<sub>2</sub> liegen im Bereich von 30 mg/m<sup>3</sup> bis 800 mg/m<sup>3</sup>.

In den EU-Richtlinien werden die Emissionsgrenzwerte in Milligramm SO<sub>2</sub> je Kubikmeter in trockenem Gas und bei Normbedingungen von 273 K und 101,3 kPa angegeben.

ANMERKUNG 2 Die Einzelheiten der Anlagen, die Bedingungen bei den Feldversuchen und die Werte der Wiederhol- und der Vergleichspräzision im Feld werden in Anhang A aufgeführt.

## 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).

prEN 13284-1:2015, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*

EN 14793:2017, *Emissionen aus stationären Quellen — Nachweis der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren*

EN 15259:2007, *Luftbeschaffenheit — Messung von Emissionen aus stationären Quellen — Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht*

EN ISO 14956:2002, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*

ISO/IEC Guide 98-3:2008, *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.

#### 3.1

##### **Standardreferenzverfahren**

##### **SRM**

(en: standard reference method)

Referenzverfahren, dessen Anwendung in europäischen oder nationalen Gesetzen vorgeschrieben ist

[QUELLE: EN 15259:2007]

#### 3.2

##### **Referenzverfahren**

##### **RM**

(en: reference method)

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: Alternativverfahren können verwendet werden, wenn die Äquivalenz zum Referenzverfahren nachgewiesen wurde.

[QUELLE: EN 15259:2007]

#### 3.3

##### **Messverfahren**

Verfahren, das schriftlich niedergelegt ist und alle Mittel und Anweisungen zur Probenahme und Analyse enthält, einschließlich Anwendungsbereich, Grundlagen und/oder Reaktionen, Definitionen, Einrichtungen, Anweisungen, Darstellung der Ergebnisse, anderer Anforderungen und Messbericht

[QUELLE: EN 14793:2017]

#### 3.4

##### **Alternativverfahren**

##### **AM**

(en: alternative method)

Messverfahren, das die in dieser Europäischen Norm 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]

#### 3.5

##### **Messeinrichtung**

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]

### 3.6

#### **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, Probengasleitungen, 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]

### 3.7

#### **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 Referenzmaterialien bestehen, die als Kalibrierstandards zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem Ausgangssignal des Analysegeräts und den Referenzwerten verwendet werden.

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

### 3.8

#### **Messgröße**

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[QUELLE: EN 15259:2007]

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messgröße ist eine quantifizierbare Eigenschaft des zu untersuchenden Abgases, beispielsweise die Massenkonzentration einer Messkomponente, die Temperatur, die Geschwindigkeit, der Massenstrom, der Sauerstoffgehalt und der Wasserdampfgehalt.

### 3.9

#### **Einflussgröße**

Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

Anmerkung 1 zum Begriff: Einflussgrößen sind beispielsweise die Gegenwart von Störkomponenten, die Umgebungstemperatur oder der Probengasdruck.

### 3.10

#### **Messreihe**

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

### 3.11

#### **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]

### 3.12

#### **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]

### 3.13

#### **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]

### 3.14

#### **Messachse**

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messachse wird auch als Probenahmeachse bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

### 3.15

#### **Messpunkt**

Stelle im Messquerschnitt, an der der Teilvolumenstrom entnommen wird oder an der Messdaten direkt gewonnen werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messpunkt wird auch als Probenahmepunkt bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

### 3.16

#### **Verfahrenskenngröße**

eine der dem Gerät zugeordneten Größen (Angabe von Werten, Toleranzen, Bereich), um sein Leistungsvermögen zu beschreiben

### 3.17

#### **Bestimmungsgrenze**

niedrigster Gehalt eines Analyten, der für ein gegebenes Vertrauensniveau quantifizierbar ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Für manuelle Verfahren wird die Bestimmungsgrenze üblicherweise als 10fache Standardabweichung von Blindmessungen berechnet, wobei vorausgesetzt wird, dass der Blindwert vernachlässigbar ist. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von 95 %.

### 3.18

#### **Absorptionswirkungsgrad**

$\varepsilon$

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

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

### 3.19

#### **Absorber**

Einrichtung, in der Schwefeloxid in einer Absorptionsflüssigkeit absorbiert wird

### 3.20

#### **Wiederholpräzision im Laboratorium**

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- dasselbe Laboratorium;
- dieselbe Messeinrichtung, unter denselben Bedingungen angewandt;
- denselben Ort;
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

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

Anmerkung 3 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

### 3.21

#### **Wiederholpräzision im Feld**

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Anforderungen des Messverfahrens 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.

Anmerkung 3 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision unter Feldbedingungen als Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

### 3.22

#### **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 zum Begriff: Diese Bedingungen heißen Vergleichbedingungen im Feld und umfassen:

- dasselbe Messverfahren;

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

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

Anmerkung 3 zum Begriff: In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichpräzision unter Feldbedingungen als ein Wert beim 95-%-Vertrauensniveau ausgedrückt.

### 3.23

#### Unsicherheit

mit dem Messergebnis verknüpfter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die sinnvollerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte

### 3.24

#### Standardunsicherheit

$u$

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

### 3.25

#### kombinierte Unsicherheit

$u_c$

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

### 3.26

#### erweiterte Unsicherheit

$U$

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

$$U = k \times u_c$$

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

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

### 3.27

#### Unsicherheitsbilanz

tabellarische Aufstellung aller Unsicherheitsquellen nach EN ISO 14956 oder ISO/IEC Guide 98-3 zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit des Verfahrens bei einem vorgegebenen Wert

### 3.28

#### Emissionsgrenzwert

##### ELV

(en: emission limit value)

Grenzwert, der in rechtlichen Regelungen wie EU-Richtlinien, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften, Genehmigungen oder Zulassungen festgelegt ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Emissionsgrenzwert kann als Konzentrationsbegrenzung auf der Basis von Halbstunden-, Stunden- oder Tagesmittelwerten oder als Massenstrombegrenzung auf der Basis von Stunden-, Tages-, Monats- oder Jahresmittelwerten angegeben werden.

**3.29****Feldblindprobe**

Probe, die nach dem Feldblindprobenverfahren erhalten wird

**3.30****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.

**3.31****Feldblindwert**

Ergebnis einer Messung, die an der Anlage und im Labor nach dem Feldblindprobenverfahren durchgeführt wird

**3.32****chemischer Blindwert**

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

**4 Symbole und Abkürzungen****4.1 Symbole**

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Symbole.

|           |                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_m$     | Massenkonzentration von Schwefeldioxid im Probengas, in Milligramm je Kubikmeter (des Gases)                                                                                                                       |
| $f_a$     | Masse von Schwefeldioxid, die einem Milliliter Titrierlösung (volumetrische Standardlösung von Bariumperchlorat) entspricht, die zur Titration beim Thorin-Verfahren 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 |
| $L_Q$     | Bestimmungsgrenze, in Milligramm $SO_4^{2-}$ je Liter                                                                                                                                                              |
| $m_s$     | Masse der Probenlösung (Absorptionslösung für die Probenahme plus Spüllösung), in Gramm                                                                                                                            |
| $p_m$     | absoluter Druck am Gasvolumenmessgerät, in Kilopascal                                                                                                                                                              |
| $p_{ref}$ | Normdruck, 101,3 kPa                                                                                                                                                                                               |
| $p_s$     | Sättigungswasserdampfdruck bei der Temperatur am Gasvolumenmessgerät, in Kilopascal                                                                                                                                |
| $q_b$     | Massenkonzentration an Sulfat in der Blindprobe, in Milligramm je Liter (Lösung)                                                                                                                                   |
| $q_s$     | Massenkonzentration an Sulfat in der Absorptionslösung, in Milligramm je Liter (Lösung)                                                                                                                            |
| $r$       | Wiederholpräzision, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent                                                                                                                                                       |
| $R$       | Vergleichpräzision, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent                                                                                                                                                       |

|               |                                                                                                                       |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $R_s$         | Peakauflösung                                                                                                         |
| $s_r$         | Wiederholstandardabweichung, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent                                                 |
| $s_R$         | Vergleichstandardabweichung, in Milligramm je Kubikmeter oder Prozent                                                 |
| $s_{r,limit}$ | höchste zugelassene Wiederholstandardabweichung, in Milligramm je Kubikmeter                                          |
| $S_b$         | Volumen an Titrierlösung, die zur Titration der Blindprobenlösung verwendet wird, in Milliliter                       |
| $S_s$         | 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                                                                         |
| $T_i$         | Temperatur am Gasvolumenmessgerät, in Kelvin                                                                          |
| $T_m$         | mittlere Temperatur am Gasvolumenmessgerät, in Kelvin                                                                 |
| $T_{ref}$     | Normtemperatur, 273 K                                                                                                 |
| $V_1$         | Anzeige des Gasvolumenmessgeräts zu Beginn der Probenahme, in Kubikmeter                                              |
| $V_2$         | Anzeige des Gasvolumenmessgeräts am Ende der Probenahme, in Kubikmeter                                                |
| $V_{m,ref}$   | gemessenes Trockengasvolumen, auf Normbedingungen umgerechnet, in Kubikmeter                                          |
| $V_s$         | Volumen der Probenlösung (Absorptionslösung für die Probenahme und 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                                                               |
| $\varepsilon$ | Absorptionswirkungsgrad, in Prozent                                                                                   |
| $\sigma$      | elektrische Leitfähigkeit, in Mikrosiemens je Meter                                                                   |
| $\rho_{20}^4$ | Dichte einer Flüssigkeit bei 20 °C, bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C, in Kilogramm je Liter                 |

## 4.2 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen.

|      |                     |
|------|---------------------|
| PE   | Polyethen           |
| PTFE | Polytetrafluorethen |

## 5 Grundlagen

### 5.1 Allgemeines

Diese Europäische Norm beschreibt das Standardreferenzverfahren (SRM) mit zwei alternativen analytischen Methoden zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) in Abgasen, die aus Abgaskanälen in die Atmosphäre emittiert werden. Die speziellen Komponenten der Messeinrichtung

und die von ihr zu erfüllenden Anforderungen werden in Abschnitt 6 bis Abschnitt 8 beschrieben. In der Tabelle 1 und der Tabelle 2 werden eine Reihe von Verfahrenskenngrößen und die zugehörigen Mindestanforderungen an die Messeinrichtung festgelegt. Die erweiterte Unsicherheit des Verfahrens muss die Anforderung dieser Europäischen Norm einhalten. In Abschnitt 6 und Abschnitt 8 werden Anforderungen und Empfehlungen hinsichtlich der Qualitätssicherung und Qualitätslenkung im Feld gegeben.

## **5.2 Messprinzip**

Eine Gasprobe wird über eine temperaturgeregelter, beheizte Sonde entnommen. Die Probe wird filtriert und während einer festgelegten Zeit bei geregelter 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.  $\text{SO}_3$  wird ebenfalls absorbiert und in Sulfat umgewandelt und ist deshalb eine Störkomponente.

Diese Europäische Norm wurde mit einer Absorptionslösung aus 0,3-prozentigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zu einer  $\text{SO}_2$ -Konzentration von weniger als 1 000 mg/m<sup>3</sup> und mit 3,0-prozentigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  für höhere Konzentrationen, jedoch weniger als 2 000 mg/m<sup>3</sup> validiert. Die übliche Konzentration der Absorptionslösung beträgt 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Falls sich bei Konzentrationen von mehr als 1 000 mg/m<sup>3</sup> der Wirkungsgrad für die Absorption verschlechtert, wird empfohlen, entweder den Volumenstrom zu verringern oder die Konzentration der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Absorptionslösung zu erhöhen.

## **6 Beschreibung der Messeinrichtung**

### **6.1 Reagenzien**

#### **6.1.1 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.

#### **6.1.2 Wasserstoffperoxid**

Handelsübliche Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Massengehalt 30 %,  $\rho_{20}^4 = 1,11 \text{ kg/l}$

#### **6.1.3 Wasser**

$\text{H}_2\text{O}$ ; Reinheit „ultrapur“, Leitfähigkeit  $\sigma < 10 \text{ }\mu\text{S/m}$

#### **6.1.4 Absorptionslösung, $\text{H}_2\text{O}_2$**

Die Absorptionslösung ist eine Wasserstoffperoxidlösung (6.1.2), die auf eine Massenkonzentration von 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser (6.1.3) verdünnt wird. Falls sich bei Konzentrationen im Abgas von mehr als 1 000 mg/m<sup>3</sup> 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 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser sind ungefähr 10 ml einer 30-prozentigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (6.1.2) mit 500 ml Wasser (6.1.3) gründlich zu mischen und die Lösung mit Wasser (6.1.3) auf 1 000 ml aufzufüllen. Die Lösung ist in einer Glas- oder PE-Flasche an einem dunklen Ort nicht länger als eine Woche aufzubewahren.

**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.

## 6.1.5 Reagenzien für die chromatographische Analyse

### 6.1.5.1 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  $1,7 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{NaHCO}_3$  und  $1,8 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

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

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

1,814 g analysenreines Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ist in Wasser (6.1.3) zu lösen. Die Lösung ist mit Wasser in einem Messkolben auf 1 000 ml zu verdünnen. 1 ml dieser Stammlösung enthält 1 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ .

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

### 6.1.5.3 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  $12,5 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 6.1.6 Reagenzien für die Thorin-Analyse

### 6.1.6.1 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.

### 6.1.6.2 Bariumperchlorat, volumetrische Standardlösung, $c[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2] = 0,005$ 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. Alternativ ist die Lösung wie folgt herzustellen:

1,7 g wasserfreies Bariumperchlorat [ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ] ist in ungefähr 200 ml Wasser in einem 1 000-ml-Messkolben zu lösen. Der Messkolben ist mit 2-Propanol (6.1.6.1) bis zur Marke aufzufüllen und gut durchzumischen.

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

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

### 6.1.6.3 Kaliumhydroxid, volumetrische Standardlösung, $c[\text{KOH}] = 0,1$ 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  $\text{NO}_2 > 400 \text{ mg/m}^3$ .

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

Eine Perchlorsäurelösung mit einem Gehalt von ungefähr 1 % ist herzustellen, indem 16 ml einer handelsüblichen Perchlorsäurelösung mit einem Gehalt von 60 % mit Wasser (6.1.3) gemischt und mit Wasser (6.1.3) auf 1 000 ml aufgefüllt werden. Diese Lösung ist in einer Glas- oder PE-Flasche aufzubewahren.

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

#### 6.1.6.5 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 sind in einem 100 ml-Messkolben in Wasser (6.1.3) zu lösen. Der Messkolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und durchzumischen.

Diese Lösung ist in einer Glas- oder PE-Flasche aufzubewahren.

## 6.2 Probenahmeeinrichtung

### 6.2.1 Allgemeines

Ein bekanntes Abgasvolumen wird aus dem Abgaskanal in einer bestimmten Zeit bei eingestelltem Volumenstrom repräsentativ entnommen. Ein Filter entfernt den Staub aus der Probe. Anschließend wird das Gas durch eine Reihe von Absorbern geleitet, die die Absorptionslösungen enthalten.

Alle Teile der Probenahmeeinrichtung vor der ersten Absorptionseinheit dürfen nicht mit  $\text{SO}_2$  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.

Bild D.1 zeigt ein Beispiel einer geeigneten Probenahmeeinrichtung.

### 6.2.2 Probenahmesonde

Um die Messpunkte im Messquerschnitt zu erreichen, dürfen Probenahmesonden verschiedener Länge und unterschiedlicher Innendurchmesser verwendet werden. Durch die Form und Gestaltung der verwendeten Sonde muss sichergestellt werden, dass die Verweilzeit der Gasprobe in der Probenahmesonde möglichst kurz ist, um die Einstellzeit der Messeinrichtung zu verringern.

ANMERKUNG Vor der Probenahme können an der Sonde Markierungen angebracht werden, um eine eindeutige Positionierung der Sonde an den Messpunkten im Messquerschnitt sicherzustellen.

Wenn das Abgas Tropfen enthält, können sie gelöstes  $\text{SO}_2$  enthalten. Dann muss die Sonde mit einer Düse versehen und eine isokinetische Probenahme nach prEN 13284-1:2015 durchgeführt werden.

Die Probenahmesonde muss von einem Heizmantel umgeben sein, der die Temperatur auf mindestens  $120^\circ\text{C}$  oder eine Temperatur, die  $20^\circ\text{C}$  höher als der (Säure-)Taupunkt des Abgases ist, regeln kann. Sie ist mit einem Außenrohr zu schützen und damit im Abgaskanal zu positionieren.

### 6.2.3 Filtergehäuse

Das Filtergehäuse darf angeordnet werden entweder:

- im Abgasanal oder Kamin direkt hinter der Sondenöffnung (Filterung im Abgaskanal) oder
- außerhalb des Abgaskanals oder Kamins direkt hinter dem Absaugrohr (Filterung außerhalb des Abgaskanals).

Falls Kondensation in der Probenahmesonde oder im Filtergehäuse auftreten kann, muss ein beheiztes Filtergehäuse außerhalb des Abgaskanals verwendet werden. Das Filtergehäuse außerhalb des Abgaskanals muss auf eine Temperatur von mindestens 120 °C oder eine Temperatur von 20 °C über dem (Säure)Taupunkt beheizt werden. Es muss so mit der Sonde verbunden werden, dass dazwischen kein kaltes Leitungsstück entsteht.

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

Das Filtergehäuse muss mit der Sonde leckfrei verbunden werden können.

**ANMERKUNG** Ein Absperrventil hinter dem Filtergehäuse 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.

In Sonderfällen, in denen die Probengastemperatur höher als 200 °C ist, kann der Heizmantel um die Probenahmesonde, das Filtergehäuse und die Verbindungsleitung entfallen. Jedoch darf die Temperatur der Gasprobe unmittelbar hinter dem Filtergehäuse nicht unter 20 °C über der (Säure-)Taupunkttemperatur sinken.

### 6.2.4 Partikelfilter

Das Filter muss beim höchsten vorgesehenen Volumenstrom für ein Prüfaerosol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,3 µm einen Abscheidegrad von mehr als 99,5 % aufweisen (oder 99,9 % für ein Prüfaerosol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,6 µm).

Glasfilter können nicht verwendet werden, weil Glas mit SO<sub>3</sub> reagiert. Keramik, Quarz und PTFE sind geeignete Materialien.

### 6.2.5 Temperaturregler

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

### 6.2.6 Absorber

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.

Anhang B zeigt einige Beispiele von Absorbern.

Der Absorptionswirkungsgrad des ersten Absorbers muss besser als 95 % sein oder die Sulfatmenge im zweiten Absorber muss unter der Bestimmungsgrenze liegen. Dieser Wirkungsgrad muss beim üblichen Volumenstrom in regelmäßigen Abständen nach 8.9 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.

### 6.2.7 Probengaspumpe

Es ist eine leckfreie Pumpe zur Förderung des Probengases bei vorgegebenem Volumenstrom zu verwenden.

Ein Volumenstrom zwischen 0,06 m<sup>3</sup>/h und ungefähr 0,2 m<sup>3</sup>/h erlaubt eine gute Absorption bei einem Unterdruck von –10 kPa bis –30 kPa.

ANMERKUNG 1 Zwischen der Pumpe und dem Schwebekörperdurchflussmesser kann ein kleiner Ausgleichsbehälter 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.

### 6.2.8 Gasvolumenmessgerät

Jedes Gasvolumenmessgerät trockener oder nasser Bauart darf verwendet werden, wenn das Volumen mit einer relativen erweiterten Unsicherheit von höchstens 5,0 % des gemessenen Volumens (unter Probenahmebedingungen) bestimmt wird.

Das Gasvolumenmessgerät muss mit einem Temperaturmessgerät ausgerüstet sein, dessen relative erweiterte Unsicherheit 2,0 % nicht überschreiten darf, und muss mit einem Druckmessgerät in Verbindung stehen, das den absoluten Druck misst und eine relative erweiterte Unsicherheit von höchstens 2,0 % aufweist. Der absolute Druck kann aus dem relativen Druck und dem Umgebungsluftdruck ermittelt werden.

Bei Verwendung eines Gasvolumenmessgeräts trockener Bauart müssen ein Feuchtigkeitsabscheider und/oder eine Gastrocknungseinheit benutzt werden, die einen Restwasserdampfgehalt von weniger als 10 g/m<sup>3</sup> erreichen können (dies entspricht einem Taupunkt von 10,5 °C oder einem Volumenanteil an Wasser von 1,25 %).

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

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

## 6.3 Analysengeräte

### 6.3.1 Ionenchromatograph

Die Analysengeräte bestehen aus einer vollständigen Analyseneinrichtung mit einem Ionenchromatographen und allen benötigten Zusatzgeräten einschließlich Injektionsspritzen, Trennsäulen, Druckgasen, einem Detektor und einem Registriergerät. Die wesentlichen Mindestanforderungen an einen Ionenchromatograph zur Verwendung entsprechend dieser Europäischen Norm sind die folgenden:

a) Probeneingabesystem: es muss ein Eingabesystem mit konstantem Volumen verwendet werden;