

Emissionen aus stationären Quellen
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF
 Teil 1: Probenahme
 Deutsche Fassung EN 1948-1 : 1996

DIN
EN 1948-1

ICS 13.040.40

Deskriptoren: Luftreinhaltung, PCDD, PCDF, Emissionsmessung, Massenkonzentration

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs –

Part 1: Sampling;

German version EN 1948-1 : 1996

Emissions de sources fixes – Détermination de la concentration massique en PCDDs/PCDFs –

Partie 1: Prélèvement;

Version allemande EN 1948-1 : 1996

Die Europäische Norm EN 1948-1 : 1996 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Europäischen Normen in der Reihe EN 1948 wurden im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe 1 "Dioxine" (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 "Luftbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten, die vom Arbeitsausschuß "Messen von Dioxinen (Emission)" der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN benannt worden sind, ausgearbeitet.

Für die im Abschnitt 2 zitierte Internationale Norm wird im folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

ISO 845 siehe DIN EN ISO 845.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 845

Schaumstoffe aus Kautschuk und Kunststoffen – Bestimmung der Rohdichte (ISO 845 : 1988); Deutsche Fassung EN ISO 845 : 1995

VDI 2448 Blatt 1 : 1992

Planung von stichprobenartigen Emissionsmessungen an geführten Quellen

Fortsetzung 36 Seiten EN

Normenausschuß Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
 VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5

ICS 13.040.40

Deskriptoren: Luft, Qualität, Immission, Gasabsaugung, Emission, Verbrennungssofen, Bestimmung, Konzentration, PCDD, PCDF, Probenentnahme, Extraktion

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen

Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF

Teil 1: Probenahme

Stationary source emissions – Determination
of the mass concentration of PCDDs/PCDFs –
Part 1: Sampling

Emissions de sources fixes – Détermination de
la concentration massique en PCDDs/PCDFs –
Partie 1: Prélèvement

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1996-12-27 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 Zentralsekretariat 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 Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite		Seite
Vorwort	2	8.2.2 Vorbereitungen von Teilen der Probenahmeapparatur, die mit der Probe in Berührung kommen	10
Einleitung	3	8.3 Probenahme in der Anlage	10
1 Anwendungsbereich	3	8.3.1 Vorabprüfungen	10
2 Normative Verweisungen	4	8.3.2 Vorabbegutachtung	10
3 Definitionen und Abkürzungen	4	8.3.3 Zusammenbau der Apparatur	10
3.1 Definitionen	4	8.3.4 Probenahme	10
3.2 Abkürzungen	4	8.3.4.1 Aufzeichnungen	10
4 Prinzip des vollständigen PCDD/PCDF-Meßverfahrens	5	8.3.4.2 Wechsel der Meßachse	10
4.1 Probenahme	5	8.3.5 Nach der Probenahme	10
4.1.1 Allgemeines	5	8.3.5.1 Probenkennzeichnung von Probenahmeapparaturteilen	10
4.1.2 Filter/Kühler-Methode	5	8.3.5.2 Probenlagerung	10
4.1.3 Verdünnungsmethode	5	8.4 Berechnung des Abgasvolumens	11
4.1.4 Gekühltes-Absaugrohr-Methode	6	8.5 Probenahmereport	11
4.2 Extraktion und Reinigung	6	Anhang A (informativ) Toxizitätsäquivalente	12
4.3 Identifizierung und Quantifizierung	6	Anhang B (informativ) Ausführungsbeispiele	13
5 Probenahmegeräte und Materialien	6	B.1 Filter/Kühler-Methode	13
5.1 Probenahmegeräte	6	B.2 Filter/Kühler-Methode Variante mit Stromteilung	15
5.1.1 Allgemeine Geräte	6	B.3 Filter/Kühler-Methode Variante mit Feststoffadsorbens vor dem Kondensatkolben	19
5.1.2 Probenahmegeräte für die Filter/Kühler-Methode	7	B.4 Verdünnungsmethode Automatisierte Version	20
5.1.2.1 ohne Stromteilung des Probengases	7	B.5 Verdünnungsmethode Manuelle Variante	23
5.1.2.2 mit Stromteilung des Probengases	7	B.6 Gekühltes-Absaugrohr-Methode Variante 1	24
5.1.3 Probenahmegeräte für die Verdünnungsmethode	7	B.7 Gekühltes-Absaugrohr-Methode Variante 2	27
5.1.4 Probenahmegeräte für die Gekühltes-Absaugrohr-Methode	8	Anhang C (informativ) Literaturhinweise	32
5.2 Materialien	8	Anhang D (informativ) Beispiele für Adsorbenzien und ihre Präparation und Reinigung	33
6 Anforderungen für die Probenahme	8	Anhang E (informativ) Feuchtegehaltbestimmung	33
6.1 Verfahrensvalidierung	8	Anhang F (informativ) Sauerstoffgehaltbestimmung	33
6.2 Anforderungen für die Probenahme	8	Anhang G (informativ) Probenahmeprotokoll	34
6.3 Zusätzliche Anforderungen an die Probenahme für die Filter/Kühler-Methode	9	Anhang H (informativ) Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen	36
6.4 Zusätzliche Anforderungen an die Probenahme für die Verdünnungsmethode	9		
6.5 Zusätzliche Anforderungen an die Probenahme für die Gekühltes-Absaugrohr-Methode	9		
7 Sicherheitsmaßnahmen und Transport	9		
8 Vorbereitung und Probenahme	9		
8.1 Vorbereitungen am Probenahmeort	9		
8.1.1 Auswahl des geeigneten Probenahmestandortes	9		
8.2 Vorbereitungen im Laboratorium	10		
8.2.1 Vorbereitung der Ausrüstung	10		

Vorwort

Diese Europäische Norm 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 Juni 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 1993 zurückgezogen werden.

Diese Europäische Norm wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinien.

Zusammenhang mit EU-Richtlinien siehe informativen Anhang H, der Bestandteil dieser Norm ist.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Diese Europäische Norm wurde erarbeitet von

AENOR (Spanien)	DS (Dänemark)	SFS (Finnland)
AFNOR (Frankreich)	NNI (Niederlande)	SIS (Schweden)
BSI (Vereinigtes Königreich)	NSF (Norwegen)	SNV (Schweiz)
DIN (Deutschland)	ON (Österreich)	UNI (Italien)

Die Präzision und die Verfahrenskenngrößen wurden in vier Vergleichs- und Validierungsversuchsreihen an Müllverbrennungsanlagen bestimmt, die von der Europäischen Kommission, der Europäischen Freihandelszone und dem deutschen Umweltbundesamt finanziell unterstützt wurden.

Diese Europäische Norm EN 1948 : 1996 besteht aus drei Teilen, die die Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD und PCDF in Emissionen aus stationären Quellen behandeln:

- Teil 1: Probenahme
- Teil 2: Extraktion und Reinigung
- Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung

Alle drei Teile werden für die Ausführung von Dioxinmessungen benötigt.

Die Europäische Norm wurde unter Zugrundelegung der folgenden nationalen Normen und Richtlinien erarbeitet:

NF X 43-313 : 1991

Luftbeschaffenheit – Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von PCDD/PCDF

Nordische Methode:1987

Empfohlenes Verfahren für Dioxinmessungen an Abgasen von Müllverbrennungen, Schwedische Umweltschutz-Agentur

Unichim Methode N° 825 : 1989

Emissionsmessungen aus stationären Quellen – Geführte Gasströme – Probenahme und Bestimmung organischer Ultra-spuren

- Probenahme
- PAH-Bestimmung
- PCDD- und PCDF-Bestimmung
- PCB-Bestimmung

VDI 3499 Blatt 1 : 1990 (Entwurf)

Messen von Emissionen – Messen von Reststoffen – Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode – Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken

VDI 3499 Blatt 2 : 1993 (Entwurf)

Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Filter/Kühler-Methode

VDI 3499 Blatt 3 : 1996 (Entwurf)

Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Gekühltes-Absaugrohr-Methode

Einleitung

Als polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) werden zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether bezeichnet; sie setzen sich aus insgesamt 210 einzelnen Substanzen (Kongeneren) zusammen: 75 PCDD und 135 PCDF.

PCDD und PCDF können sich bei der Verbrennung organischen Materials bilden; sie treten auch als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung chlorierter organischer Chemikalien auf. PCDD/PCDF gelangen über diese Emissionspfade und durch die Anwendung kontaminierter Materialien in die Umwelt. Sie sind in sehr geringen Konzentrationen überall vorhanden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere sind toxikologisch signifikant. Von wesentlich geringerer toxikologischer Bedeutung als die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine/Dibenzofurane sind die 74 mono- bis trichlorierten homologen Dibenzodioxine/Dibenzofurane (Toxizitätsäquivalentfaktoren, siehe Anhang A).

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil der Norm legt die Probenahme der PCDD/PCDF fest. Er ist integraler Bestandteil des vollständigen Meßverfahrens. Die Anwendung der anderen beiden Teile EN 1948-2:1996 und EN 1948-3 : 1996, die die Extraktion und Reinigung bzw. die Identifizierung und Quantifizierung beschreiben, ist notwendig für die Bestimmung der PCDD und PCDF.

Diese Norm ist für die Messung von PCDD/PCDF-Emissionskonzentrationen von stationären Quellen im Bereich von 0,1 ng I-TEQ/m³ konzipiert.

In dieser Norm werden sowohl die Verfahrenvalidierung als auch ein Rahmen für die Qualitätskontrollanforderungen, die bei jeder PCDD/PCDF-Probenahme erfüllt werden müssen, festgelegt.

Der Nutzer hat die Möglichkeit, zwischen drei unterschiedlichen Verfahren zu wählen:

- Filter/Kühler-Methode,
- Verdünnungsmethode,
- Gekühltes-Absaugrohr-Methode.

Jedes Probenahmeverfahren wird durch einige Probenahmesysteme veranschaulicht, die ausführlich im Anhang B als geprüfte Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

Anhand von Vergleichsmessungen an städtischen Müllverbrennungsanlagen bei einer PCDD/PCDF-Emission von 0,1 ng I-TEQ/m³ wurden diese drei Verfahren innerhalb des erwarteten Unsicherheitsbereiches für gleichwertig erachtet.

Die Validierungsmessungen wurden im Abgas von städtischen Müllverbrennungsanlagen im PCDD/PCDF-Emissionsbereich von etwa 0,1 ng I-TEQ/m³ und einer Staubbelastung von 1 mg/m³ bis 15 mg/m³ durchgeführt.

Grundsätzlich ist es nicht möglich, die Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Emissionsmessungen zu beurteilen. Die Internen und Externen Streuungen wurden für den betrachteten Prozeß im Anschluß an die Validierungsmessungen berechnet und sind im Abschnitt 13 von EN 1948-3 : 1996 wiedergegeben. Diese Streuungen geben einen Hinweis auf die bei der Anwendung dieser Norm ermittelten Streuungen und müssen bei der Ergebnisangabe berücksichtigt werden.

Das in den drei Teilen der Norm EN 1948 : 1996 beschriebene Verfahren legt Anforderungen für die Bestimmung der 17 Kongenere fest, die zur Berechnung des Gesamt-I-TEQ benötigt werden (siehe Tabelle A.1).

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN 1948-2 : 1996

Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF – Teil 2: Extraktion und Reinigung

EN 1948-3 : 1996

Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF – Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung

ISO 845 : 1988

Cellular plastics and rubbers – Determination of apparent (bulk) density

ISO 4793 : 1980

Laboratory sintered (fritted) filters – Porosity grading, classification and designation

ISO 9096 : 1992

Stationary source emissions – Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts – Manual gravimetric method

Literaturhinweise sind im Anhang C (informativ) aufgeführt.

3 Definitionen und Abkürzungen

3.1 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Definitionen:

3.1.1 Dotieren: Zugabe $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter PCDD- und PCDF-Standards.

3.1.2 isokinetische Probenahme: Probenahme, bei der das in die Probenahmesonde einströmende Gas die gleiche Geschwindigkeit und Richtung hat wie das Gas am Probenahmepunkt im Kamin [ISO 9096 : 1992].

3.1.3 betriebliche Verfahrenskenngrößen: Kenngrößen, die den Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umgebung und die mit der Wartung verbundenen Probleme, z. B. Netzspannung, Temperatur, Zuführung von gewissen Substanzen, Rüstzeit, Wartungsintervall, behandeln.

3.1.4 statistische Verfahrenskenngrößen: Kenngrößen, die die möglichen Abweichungen, die sich für die Meßwerte aus dem zufälligen Anteil des Meßvorgangs ergeben, quantifizieren; statistische Verfahrenskenngrößen sind beispielsweise die Wiederholbarkeit oder die Instabilität.

3.1.5 Kontrollblindwertprobe: Probe, die an der Anlage in identischer Weise wie die normalen Proben genommen wird. Eingeschlossen ist die Dotierung; ausgenommen ist das Einführen der Sonde in den Abgasstrom und das Absaugen von Luft durch die Probenahmeapparatur. Alle Teile bis einschließlich der letzten Sammelstufe müssen gespült oder in normaler Weise extrahiert werden.

3.1.6 Extraktionsblindwertprobe: Blindwertprobe, die dem vollständigen analytischen Verfahren unterworfen

wurde, einschließlich Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung, wobei alle relevanten Reagenzien und Materialien enthalten sind.

3.1.7 Probenahmestandard: $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlor-substituierte PCDD/PCDF, die vor der Probenahme hinzugefügt werden.

3.1.8 Extraktionsstandard: $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlor-substituierte PCDD/PCDF, die vor der Extraktion hinzugefügt werden. Diese Standards dienen auch zur Berechnung der Ergebnisse.

3.1.9 Spritzenstandard: $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlor-substituierte PCDD/PCDF, die vor der GC-Injektion hinzugefügt werden.

3.1.10 Keeper: Lösemittel mit hohem Siedepunkt, das zu der Extraktionsstandardlösung hinzugefügt wird.

3.1.11 Kongener: Jedes der 210 individuellen PCDD/PCDF.

3.1.12 PCDD/PCDF-Isomere: PCDD oder PCDF mit identischer chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur.

3.1.13 Muster: Chromatographischer Ausdruck einer jeden Serie von PCDD/PCDF-Isomeren.

3.1.14 Profil: Graphische Darstellung der Summen der PCDD/PCDF-Isomeren-Konzentrationen.

3.1.15 Normdruck: 101,325 kPa.

3.1.16 Normtemperatur: 273,15 K.

3.2 Abkürzungen

3.2.1 I-TEQ: Internationales Toxizitätsäquivalent (genaue Beschreibung, siehe Tabelle A.1).

3.2.2 I-TEF: Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor (genaue Beschreibung, siehe Tabelle A.1).

3.2.3 GC/MS: Gaschromatographie/Massenspektrometrie.

3.2.4 HRGC: Hochauflösende Gaschromatographie.

3.2.5 HRMS: Hochauflösende Massenspektrometrie.

3.2.6 TCDD: Tetrachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.7 PeCDD: Pentachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.8 HxCDD: Hexachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.9 HpCDD: Heptachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.10 OCDD: Octachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.11 TCDF: Tetrachlordibenzofuran.

3.2.12 PeCDF: Pentachlordibenzofuran.

3.2.13 HxCDF: Hexachlordibenzofuran.

3.2.14 HpCDF: Heptachlordibenzofuran.

3.2.15 OCDF: Octachlordibenzofuran.

3.2.16 PCDD/PCDF: Polychloriertes Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran.

3.2.17 PTFE: Polytetrafluorethylen.

4 Prinzip des vollständigen PCDD/PCDF-Meßverfahrens

4.1 Probenahme

4.1.1 Allgemeines

Das Gas wird im Abgaskanal isokinetisch gezogen. Die PCDD/PCDF, die auf den Partikeln adsorbiert sind bzw. sich in der Gasphase befinden, werden in der Probenahmeapparatur gesammelt. Als Sammeleinheit kann ein Filter, ein Kondensatkolben und ein Feststoff- oder Flüssigadsorbens, entsprechend dem ausgewählten Probenahmesystem, dienen.

Drei unterschiedliche Probenahmesysteme

- Filter/Kühler-Methode,
- Verdünnungsmethode,
- Gekühltes-Absaugrohr-Methode

stehen zur Verfügung.

Schematische Darstellungen der Probenahmeverfahren sind in den Bildern 1 bis 3 wiedergegeben.

Die Hauptsammeleinheiten werden vor der Probenahme mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD/PCDF dotiert, um die Probenahme-Wiederfindungsrate der Kongenere zu bestimmen. Das Probengas wird auf die für das Probenahmesystem spezifische Temperatur gebracht, und die gasförmigen und partikelgebundenen PCDD/PCDF werden abgeschieden.

Die Probenahme muß unter Beachtung von 8.3.4.2 von ISO 9096 : 1992 vorgenommen werden, bis eine Europäische Norm zur Staubprobenahme verfügbar ist. Ausnahmen müssen mit der entsprechenden Rechtfertigung berichtet werden.

Die einzuhaltenden Anforderungen für das Probenahmeverfahren werden in der vorliegenden Norm beschrieben. Ausführungsbeispiele sind in Anhang B aufgeführt. Die beschriebenen Systeme halten die in Abschnitt 6 aufgeführten Anforderungen ein, unterscheiden sich jedoch in der Vorgehensweise.

4.1.2 Filter/Kühler-Methode

Das Prinzip des Verfahrens ist in Bild 1 wiedergegeben. Unterschiedliche Varianten dieses Systems stehen zur Wahl (siehe Bilder B.1, B.2 und B.5).

Das Filter wird hinter der Sonde (im Abgaskanal) oder hinter dem Absaugrohr (außerhalb des Abgaskanals) angebracht. Die Temperatur des Filters ist unter $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, aber oberhalb der Wassertaupunkttemperatur zu halten. Im Falle hoher Staubbeladungen kann ein Quarzwattefilter oder ein Zyklon vorgeschaltet werden, so daß das Filter nicht überbeladen wird. Nach dem Filter wird das Probengas in einem Kühler auf unter $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die gasförmigen und aerosolförmigen Anteile der PCDD/PCDF werden in den Impingern und/oder auf den Feststoffadsorbenzien abgeschieden.

In einer Variante dieses Probenahmesystems kann eine Feststoffadsorbereinheit zwischen Kühler und Kondensatkolben geschaltet werden (siehe Bild B.5).

Das System mit Stromteilung unterscheidet sich in der Weise, daß sich nach dem Filter ein Strömungsteiler befindet. Der Hauptstrom, mit einem hohen Volumendurchfluß zur einfacheren Einstellung der isokinetischen Bedingungen, passiert das Filter. Der Nebenstrom – nach der Stromteilung – ist identisch mit der oben beschriebenen Apparatur mit Kühler und Adsorbereinheit (siehe Bild B.2).

4.1.3 Verdünnungsmethode

Das Prinzip des Verfahrens ist in Bild 2 aufgezeigt. Detailunterschiede in diesem System sind möglich (siehe Bilder B.6 und B.8).

Das Probengas wird durch ein geheiztes Absaugrohr gezogen. Das Abgas wird in einem Mischrohr sehr schnell auf Temperaturen unter $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, indem getrocknete, filtrierte und wenn nötig gekühlte Luft beigemischt wird. Die Verdünnung verhindert, daß die Probengastemperatur unter den Wassertaupunkt fällt.

Nach dem Verdünnungsschritt wird ein Filter verwendet, um die partikelgebundenen PCDD/PCDF, die sich in dem verdünnten Abgasstrom befinden, zu sammeln. Zur Abschei-

dung der gasförmigen PCDD/PCDF wird ein Feststoffadsorbens nachgeschaltet.

4.1.4 Gekühltes-Absaugrohr-Methode

Das Prinzip des Verfahrens ist in Bild 3 wiedergegeben.

Unterschiedliche Systeme dieser Variante existieren (siehe Bilder B.9 und B.11). Das Probengas durchströmt die Sonde und das wassergekühlte Absaugrohr.

Das Probengas wird auf unter $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Kondensat wird in einem Kondensatkolben gesammelt. Dahinter sind Impinger und/oder Feststoffadsorbereinheiten geschaltet, um die gasförmigen PCDD/PCDF zu sammeln. Vor dem letzten Impinger oder Feststoffadsorbens befindet sich ein Filter, um kleine Partikeln abzuscheiden und Aerosole zu brechen.

4.2 Extraktion und Reinigung

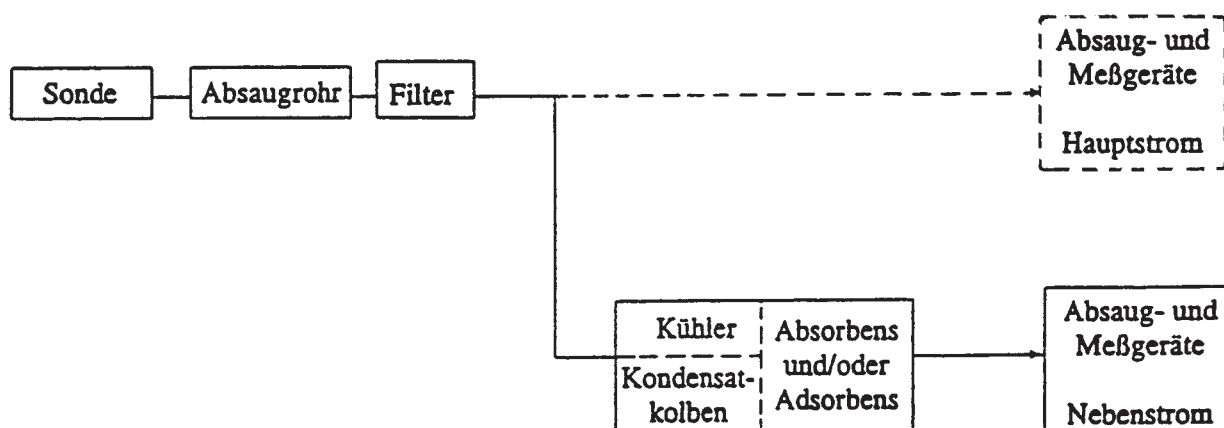
Die Extraktion ist notwendig, um die PCDD/PCDF aus dem Probengut zu isolieren und in einem geeigneten Lösungsvolumen zu sammeln. Die Extraktionsverfahren basieren üblicherweise auf der Extraktion der Filter und der Adsorbenzien nach Soxhlet und der Flüssigextraktion der Kondensate. Die Probenreinigung wird üblicherweise mit Hilfe von Mehrsäulenchromatographietechniken durchgeführt, wobei verschiedenen Adsorbenzien benutzt werden. Der Hauptgrund für die Reinigung der Rohextrakte ist die Entfernung der Probenmatrixkomponenten, die das Trennverfahren überlasten, die Quantifizierung stören oder anderweitig die Leistung des Identifizierungs- und Quantifizierungsverfahrens nachhaltig beeinflussen können. Weiterhin ergibt sich daraus, daß die zu analysierenden Komponenten in dem Probenendextrakt angereichert werden. Im Prinzip kann jedes Reinigungsverfahren angewandt werden, mit der die zu analysierenden Verbindungen in ausreichenden Mengen wiedergefunden werden. Darüber hinaus sollte der Probenendextrakt die Leistung des analytischen Systems oder des Quantifizierungsschrittes nicht nachteilig beeinflussen. Die Verfahren sind gründlich zu prüfen und müssen, bevor sie angewandt werden, eine Reihe von Verfahrensvalidierungskriterien erfüllen. Zusätzlich muß die Kontrolle der Verfahrenleistung für jede einzelne Probe Teil des validierten Qualitätssicherungsprotokolls sein.

In der EN 1948-2 : 1996 sind die für die Extraktion und Reinigung einzuhaltenden Anforderungen sowie Ausführungsbeispiele beschrieben. Ausführungsbeispiele sind im Anhang A von EN 1948-2 : 1996 aufgeführt.

4.3 Identifizierung und Quantifizierung

Diese Norm legt die Verwendung der hochauflösenden Gaschromatographie/hochauflösenden Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) zur Trennung und zum Nachweis in Kombination mit dem Isotopenverdünnungsverfahren der Proben bei unterschiedlichen Stufen zur Quantifizierung der PCDD/PCDF in Emissionsproben zugrunde. Zur Zeit ist diese Technik die einzige analytische Technik, die ausreichende Empfindlichkeit, Selektivität und Spezifität zur Bestimmung sehr kleiner PCDD/PCDF-Mengen in Emissionsproben sicherstellt. Die gaschromatographischen Parameter ermöglichen die Identifizierung der Isomeren (Position der Chlorsubstituenten) innerhalb der Kongenerengruppen, wohingegen die massenspektrometrischen Parameter die Differenzierung zwischen den homologen Gruppen (Anzahl der Chlorsubstituenten) und den Komponentenklassen (Dibenzodioxine und Furane) erlauben.

In der EN 1948-3 : 1996 sind die für die Identifizierung und Quantifizierung einzuhaltenden Anforderungen sowie Ausführungsbeispiele beschrieben. Ausführungsbeispiele sind im Anhang A von EN 1948-3 : 1996 aufgeführt.



Es bedeuten:
- - - - Option

Bild 1: Schematische Darstellung der Filter/Kühler-Methode

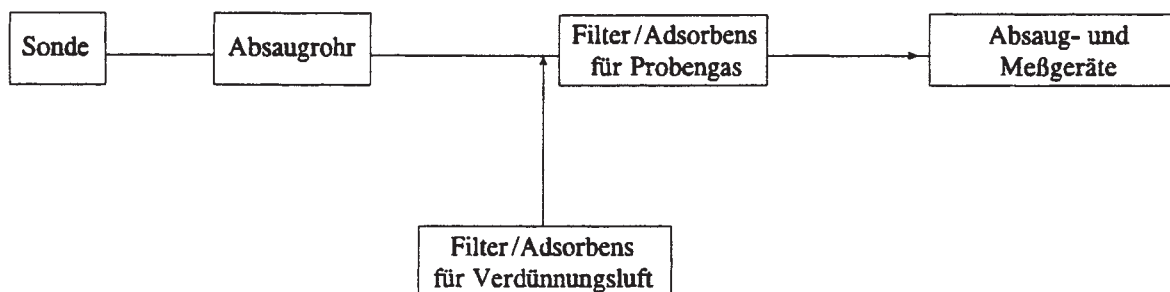


Bild 2: Schematische Darstellung der Verdünnungsmethode



Bild 3: Schematische Darstellung der Gekühltes-Absaugrohr-Methode

5 Probenahmegeräte und Materialien

5.1 Probenahmegeräte

5.1.1 Allgemeine Geräte

Pitot-Rohr mit Differenzdruckanzeiger (alternativ ein Mikromanometer)	zur Messung des statischen und dynamischen Druckes im Abgaskanal (zur Berechnung der Gasflußgeschwindigkeit)
Feuchte-Meßeinrichtung	zur Bestimmung der Feuchte im Abgas; Fehlergrenze $\pm 1\%$ (Volumenanteil), absolut
Mikromanometer	zur Bestimmung des Unterdruckes im Abgaskanal
Sauerstoff-Meßsystem	zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes; Fehlergrenze $\pm 0,5\%$ (Volumenanteil), absolut
Spritze	zur Zugabe der Lösung mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards (Probenahmestandards)

Barometer	± 1 kPa, absolut
Volumenmeßgerät	zur Bestimmung des Probengasvolumens; Fehlergrenze $\pm 5\%$ Meßwert
Strömungsmeßgerät	zur Messung der Volumenflußrate, um die isokinetischen Bedingungen aufrechtzuerhalten

5.1.2 Probenahmegeräte für die Filter/Kühler-Methode

5.1.2.1 ohne Stromteilung des Probengases

Die Abmaße geprüfter Probenahmegeräte für unterschiedliche Probenahmehvolumina sind in Bild B.1 aufgeführt.

Sonde	hergestellt aus Titan, Quarz oder Glas, Innendurchmesser entsprechend der Meßaufgabe
Krümmen	hergestellt aus Titan, Quarz oder Glas
Absaugrohr	hergestellt aus Titan, Quarz oder Glas, heizbar, Temperatur elektronisch geregelt

Filterhalter	hergestellt aus Titan, Glas oder Quarz
Filtergehäuse	heizbar, temperaturkontrolliert
Quarzwattekartusche (falls eingesetzt)	hergestellt aus Quarz oder Glas
Glasrohre	zur Verbindung von Filtergehäuse und Kühler, z. B. ausgerüstet mit Kugelschliffen und Klammern
Kühler	um das Probengas unter 20 °C zu halten
Kondensatkolben	hergestellt aus Glas
Gaswaschflasche	zur Absorption gasförmiger PCDD/PCDF
Feststoff-adsorbergehäuse	zur Aufnahme des Feststoffadsorbens
Trockenturm	gefüllt mit feuchtheadSORbierendem Material (z. B. Kieselgel)
Temperaturmeßgeräte	zur Messung der Temperatur des Probengases am Filter und am Kühlerauslaß (Fehlergrenze $\pm 2,5\text{ °C}$)
Absauggeräte	bestehend aus Pumpe und Ventil, um den Volumenfluß zur Einhaltung der isokinetischen Bedingungen zu regulieren
Verbindungen	hergestellt aus Glas, Quarz oder Titan; hinter der letzten Ab-/Adsorptionsstufe sind Plastikschläuche erlaubt

5.1.2.2 mit Stromteilung des Probengases

Siehe Bild 1.

Abmaße geprüfter Probenahmegeräte sind in den Bildern B.2, B.3 und B.4 aufgeführt.

Probenahmegeräte	aufgelistet in 5.1.2.1, und zusätzlich:
Strömungsteiler	zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Verhältnisses zwischen Haupt- und Nebenstrom, innerhalb des Filtergehäuses
Absauggeräte	mit einer separaten Pumpe, Flußregulierung und Gasuhr, um ein Verhältnis (Fehlergrenze $\pm 10\%$) zum Hauptstrom einzuhalten
Verbindungen	hergestellt aus Glas, Quarz oder Titan (oder korrosionsresistentem Stahl nach der letzten Ab-/Adsorptionsstufe)

5.1.3 Probenahmegeräte für die Verdünnungsmethode

Siehe Bild 2.

Abmaße geprüfter Probenahmegeräte sind in den Bildern B.6, B.7 und B.8 aufgeführt.

Die Probenahmeapparatur besteht aus:

Sonde	innerer Durchmesser in Abhängigkeit von der Absaugleistung; hergestellt aus korrosionsbeständigem Material, z. B. Glas, Quarz, Titan
Krümmern	hergestellt aus korrosionsbeständigem Material, z. B. Glas, Quarz, Titan
Absaugrohr	inneres Rohr hergestellt aus korrosionsbeständigen Materialien, z. B. Glas, Quarz oder Titan, die sich als solche bewährt haben; die Heizung ist regelbar

2 Filtergehäusen	zur Aufnahme des Glasfaserfilters und der PU-Schaumpfropfen; ein Gehäuse für den Probenahmefilter und eines für den Verdünnungsluftfilter; hergestellt aus korrosionsbeständigen Materialien, z. B. Edelstahl oder Glastrichter und -zylinder
Mischrohr	mit einem axialen Gaseinlaß und koaxialer Verdünnungsluftzuführung
2 Meßgeräten	zur Messung des Verdünnungsluftflusses und des Gesamtgasflusses (Abgas und Verdünnungsluft)
2 Thermoelementen (alternativ andere geeignete Temperaturmeßgeräte)	zur Messung der Temperatur – in dem Absaugrohr – am Filter
2 Thermoelementen (alternativ andere geeignete Temperaturmeßgeräte)	zur Messung der Temperatur – in den Sonden
2 Druckanzeigergeräten	zur Messung – des effektiven Druckes in den Sonden – des Druckes im Abgaskanal
und/oder	
2 Differenzdruckanzeigergeräten	zur Messung des Differenzdruckes an den Sonden
2 Kontrollventilen (alternativ automatisch arbeitende Ventile)	mit geeigneten Kontrollcharakteristiken (alternativ motorgetrieben)
Absauggeräten	bestehend aus Pumpe und Ventil
Wärmetauscher (benötigt bei Außenlufttemperaturen $> 25\text{ °C}$)	zur Kühlung der Verdünnungsluft
Trockenturm	gefüllt mit Trockenmittel, z. B. Blaugel, zur Trocknung der Verdünnungsluft
Kontroll- und Auswerteeinheit oder ein PC als Option	falls eine automatische Kontrolle der Gasströmung gewünscht ist

5.1.4 Probenahmegeräte für die Gekühltes-Absaugrohr-Methode

Siehe Bild 3.

Die Abmaße geprüfter Probenahmegeräte für unterschiedliche Probenahmevolumina sind in den Bildern B.9 bis B.14 aufgeführt.

Sonde	hergestellt aus Titan, Quarz, Glas oder PTFE (PTFE für Abgastemperaturen unter 180 °C)
Krümmern	hergestellt aus Titan, Quarz oder Glas
Wassergekühltes Absaugrohr	wassergekühltes, doppelwandiges Rohr; das innere Rohr ist aus Titan, Glas oder Quarz (siehe Bild B.10) hergestellt
Thermoelement	zur Messung der Probengastemperatur hinter dem Absaugrohr
Kondensatkolben	hergestellt aus Glas

Impinger (falls eingesetzt)	hergestellt aus Glas
Feststoffadsorber- kartusche (falls eingesetzt)	hergestellt aus Glas
Filterhalter	zur Stützung des Filters
Trockenturm	gefüllt mit feuchteadsorbierendem Material, z. B. Kieselgel
Absauggeräte	bestehend aus Pumpe und Gas- reguliersystem

5.2 Materialien

Zur genauen Beschreibung der Adsorber und Filter sowie deren Reinigung siehe Anhang D und Anhang A von EN 1948-2 : 1996.

Filter	Quarz- oder Glasfaser, die die Anforderungen einhalten (siehe Ab- schnitt 6)
Quarzwatte (falls eingesetzt)	
Feststoffadsorbens	XAD-2 PU-Schaum Porapak PS Floril oder andere Feststoffadsorbentien, die die Anforderungen erfüllen (siehe Abschnitt 6)
Kühlflüssigkeit	zur Kühlung des Kühlers oder des gekühlten Absaugrohrs
Eisbad	zur Kühlung der Impinger und Kon- densatkolben
Kieselgel	für den Trockenturm
Aceton	
Methanol	
Toluol	
Dichlormethan	
Methoxyethanol, Ethoxyethanol oder Diethylenglycol	
Destilliertes Wasser	

Die Reagenzien müssen von hoher Reinheit sein, um die Kriterien einer geringen PCDD/PCDF-Untergrundkonzentration zu erfüllen.

6 Anforderungen für die Probenahme

6.1 Verfahrensvalidierung

- In der Probenahmeapparatur muß sich ein Filter mit einer Mindestrückhalteeffektivität von 99,5 % bezogen auf ein Prüfaerosol mit einer maximalen Häufigkeitsverteilung bei einem Partikeldurchmesser von 0,3 µm befinden. Das Filter ist im Falle der Filter/Kühler-Methode und der Verdünnungsmethode vorn oder bei der Gekühltes-Absaugrohr-Methode vor der letzten Adsorptionsstufe angeordnet. (Prüfdaten der Qualitätskontrollprogramme der Hersteller sind ausreichend für diesen Zweck.)
- Eine Adsorptionsstufe, z. B. Feststoffadsorbentien (PU, XAD-2, Porapak PS) oder Impinger (z. B. Methoxyethanol oder Ethoxyethanol) zur Sammlung gasförmiger PCDD/PCDF ist Bestandteil der Probenahmeapparatur. Eine Mindest-Ab-/Adsorptionseffektivität von 90 %

für die gasförmigen PCDD/PCDF (d. h. filtergängige PCDD/PCDF) für dieses Ab-/Adsorbens muß in einer separaten Prüfung festgestellt werden.

c) Eine Validierungsmessung muß mindestens einmal mit den jeweiligen Probenahmegeäten durchgeführt werden. In dieser Validierungsmessung muß die letzte Ab-/Adsorptionsstufe in doppelter Ausführung vorhanden sein.

- Ein ausreichendes Probevolumen muß in der Validierungsmessung gesammelt werden, so daß die Nachweisgrenze für das Gesamt-I-TEQ weniger als 5 % der gesamten gesammelten Menge beträgt (ausgedrückt in I-TEQ).
- Die ursprüngliche Probenahmeapparatur und die zusätzliche Ab-/Adsorptionsstufe müssen getrennt analysiert werden. Mehr als 90 % des Gesamt-I-TEQ muß sich in der ursprünglichen Probenahmeapparatur befinden.

6.2 Anforderungen für die Probenahme

- Eine Kontrollblindwertprobe einschließlich Dichtheitsprüfung ist vor jeder Probenahmeserie zu ziehen. Dieser Kontrollblindwert darf 10 % des Grenzwertes (in I-TEQ) nicht überschreiten, wobei das gleiche Probevolumen wie bei der Probenahme anzusetzen ist. Falls der ermittelte Meßwert geringer ist als der vorher ermittelte Blindwert, so ist das anzugebende Ergebnis als kleiner oder gleich dem Blindwert definiert.
- Falls Teile der Probenahmeapparatur vor der Wiederverwendung vor Ort gereinigt werden, muß eine Spülung aller mit der Probe in Berührung gekommenen Oberflächen vorgenommen und die Spüllösung aufbewahrt werden. Die Spüllösung muß, wenn die gemessene Konzentration den Grenzwert überschreitet, analysiert werden.
- Die maximale Probenahmezeit beträgt 8 h.
- Die Probenahmeapparatur wird dort mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD/PCDF dotiert, wo die PCDD/PCDF gesammelt werden.
- Die $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards werden nach Tabelle 1 eingesetzt:

Tabelle 1: Massen der zuzugebenden markierten Standards

Hinzugefügte Kongenere:	Hinzugefügte Gesamtmenge in pg: (Lösung: Gesamtvolumen 100 µl (Toluol, 4 % Tetradecan))
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	400
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	400
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	800

Die Massen der zugegebenen markierten Standards betragen jeweils 400 pg für PeCDF und HxCDF und 800 pg für HpCDF, jeweils bezogen auf 10 m³ Probenahmevolumen (trocken) und einer Konzentration von 0,1 ng I-TEQ/m³. Das Volumen der Probenahmestandardlösung muß zumindest 100 µl betragen. Falls in der Probe eine beträchtlich höhere oder geringere Masse an nativen PCDD/PCDF erwartet wird, so sollte die Masse der hinzuzufügenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards entsprechend angepaßt werden.

- Die Probenahmestandardlösung enthält 4 % Tetradecan als Keeper.

- g) Falls während der Probenahme der Tausch eines dotierten Teiles notwendig ist, ist das neue Teil mit der gleichen Probenahmestandardlösung zu dotieren. Dies muß bei der Berechnung der Wiederfindung der Probenahmestandards beachtet werden.
- h) Eine Dichtheitsprüfung ist vor und nach jeder Probenahme durchzuführen. Die an der Sonde verschlossene Probenahmeapparatur wird auf den niedrigsten Druck evakuiert, der sich während der Probenahme einstellt. Die Volumenflußrate muß kleiner als 5% der üblichen Flußrate sein.
- i) Die isokinetische Probenahme muß nach ISO 9096 : 1992 durchgeführt werden, bis eine Europäische Norm für die Staubprobenahme zur Verfügung steht.
- j) Die Probenahme ist an repräsentativen Punkten im Abgaskanal nach ISO 9096 : 1992 durchzuführen (bis eine EN-Norm zur Staubprobenahme verfügbar ist).
- k) Die Probenahme flußrate muß in einem Bereich liegen, für den das Verfahren validiert ist.
- l) Die Wiederfindungsrate eines jeden zugesetzten Probenahmestandards muß größer als 50 % sein, berechnet auf Basis des relevanten Extraktionsstandards (siehe EN 1948-3 : 1996).

6.3 Zusätzliche Anforderungen an die Probenahme für die Filter/Kühler-Methode

(Zur schematischen Darstellung siehe Bild 1.)

- a) Die Probenahmegeräte sind gemäß der gewählten Variante, die in den Bildern B.1, B.2 oder B.5 aufgezeigt sind, zusammenzubauen.
- b) Das Filter ist innerhalb oder außerhalb des Abgaskanals unter 125 °C zu betreiben. Die Probengastemperatur am Filterhalter muß aber oberhalb des Taupunktes liegen.
- c) Die Probengastemperatur nach dem Kühler muß so tief wie möglich, maximal 20 °C, gehalten werden.
- d) Impinger oder Feststoffadsorber werden als Ab-/Adsorbentien benutzt.
- e) Falls die Variante mit Stromteilung gewählt wird, ist das Verhältnis von Haupt- und Nebenstrom konstant zu halten ($\pm 10\%$).

6.4 Zusätzliche Anforderungen an die Probenahme für die Verdünnungsmethode

(Zur schematischen Darstellung siehe Bild 2.)

- a) Die Probenahmegeräte sind nach den Bildern B.6 und B.8 zusammenzufügen.
- b) Das Filter ist unter 40 °C zu halten. Kondensation auf dem Filter muß vermieden werden.
- c) Eine Feststoffadsorberstufe befindet sich hinter dem Filter.
- d) Die Probenahmegeräte müssen in der Verdünnungsluft eine Kontrolladsorptionsstufe (d. h. einen Filter und Adsorbens) enthalten, die nach jeder Messung ersetzt und gelagert werden muß. Sie muß analysiert werden, wenn der Meßwert den Grenzwert übersteigt. In allen anderen Fällen kann sie verworfen werden.
- e) Bei der Kontrollblindwertprobe muß die Kontrolladsorptionsstufe für die Verdünnungsluft einbezogen werden.

6.5 Zusätzliche Anforderungen an die Probenahme für die Gekühltes-Absaugrohr-Methode

(Zur schematischen Darstellung siehe Bild 3.)

- Die Probenahmegeräte sind nach den Bildern B.9 und B.11 zusammenzufügen.

- Die Gastemperatur hinter dem gekühlten Absaugrohr beträgt $\leq 20\text{ °C}$.
- Das Filter befindet sich vor der letzten Ab-/Adsorptionsstufe.

7 Sicherheitsmaßnahmen und Transport

Alle relevanten nationalen Sicherheitsvorschriften sollten beachtet werden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF gehören zu den toxischsten Chemikalien. Außerdem können Personen bei Arbeiten vor Ort einer Reihe von Gefährdungen ausgesetzt sein, wie z. B. Lösemitteln, heißen schadstoffenthaltenden/erstickenden Abgasen oder Arbeiten in großer Höhe. Geeignete Maßnahmen müssen zur Minimierung solcher Gefährdungen ergriffen werden.

Äußerste Sorgfalt ist beim Transport der Proben zur Vermeidung von Bruchschäden geboten, um sowohl eine Kontamination zu verhindern als auch Probenverluste zu vermeiden.

8 Vorbereitung und Probenahme

8.1 Vorbereitungen am Probenahmeort

8.1.1 Auswahl des geeigneten Probenahmeortes

Der Probenahmeort sollte so ausgewählt werden, daß er die in 9.2 von ISO 9096 : 1992 angesprochenen Anforderungen erfüllt.

Die Dimensionen des Abgaskanals müssen vor der Probenahme entweder durch Messung nach 10.3 von ISO 9096 : 1992 oder, falls der Zutritt zu dem Abgaskanal nicht gegeben ist, anhand von Plänen der Anlage bestimmt werden. Dies erlaubt, die geforderte Anzahl an Probenahmepunkten festzulegen (siehe 9.3 von ISO 9096 : 1992), und daraus folgend kann die Anzahl und Richtung der Meßachsen bestimmt werden. Anhand dieser Daten können die Positionen der benötigten Meßöffnungen festgelegt (siehe 9.4 von ISO 9096 : 1992) und die Meßöffnungen, falls nicht schon vorhanden, angebracht werden.

Die Meßöffnungen sollten so positioniert sein, daß sie mit der zur Verfügung stehenden Ausrüstung alle geforderten Probenahmepositionen innerhalb des Abgaskanals gewährleisten. Die Ausführung des Anschlusses sollte auch eine einfache Bewegung der Probenahmeapparatur entlang der Meßachse erlauben.

Die Arbeitsplattform sollte so beschaffen sein, daß sie eine zu verwendende Probenahmeapparatur ohne flexible Verbindungen zwischen dem Absaugrohr und den probensammelnden Gerätschaften ermöglicht. Das mag nicht immer möglich sein; aber falls die Anforderungen nicht zu erfüllen sind, sollte dies in dem Probenahmeprotokoll festgehalten werden. Falls eine geeignete festinstallierte Plattform nicht vorhanden ist, sollte das Gerüst die Anforderungen von 9.2 von ISO 9096 : 1992 erfüllen.

8.2 Vorbereitungen im Laboratorium

8.2.1 Vorbereitung der Ausrüstung

Die folgenden Meßgeräte müssen eine valide Kalibrierung und korrektes Arbeiten ermöglichen:

- a) Gasuhren
- b) Geschwindigkeitsmeßgeräte (z. B. Blenden)
- c) Pitot-Rohre
- d) Temperaturmeßausrüstung (z. B. Thermoelemente)
- e) Waagen
- f) Sonden
- g) Druckmeßeinrichtungen (z. B. Manometer)

Die Funktion der Pumpen, der Flußkontrollventile und der Manometer sind ebenfalls zu prüfen.

8.2.2 Vorbereitungen von Teilen der Probenahmeapparatur, die mit der Probe in Berührung kommen

Beispiele geprüfter Adsorbenzienreinigungsverfahren sind am Anhang D und im Anhang A von EN 1948-2 : 1996 aufgeführt. Die Reinheit der Reagenzien sollte chargenweise geprüft werden.

Die Reinheit der Glasgeräte muß geprüft und jegliche sichtbare Kontamination entfernt werden. Die weitere Reinigung ist mit dem Verfahren, das die erforderlichen Reinheitsgrade sicherstellt, vorzunehmen.

In die hauptsächlich sammelnden Probenahmeapparaturteile wird die in Tabelle 1 aufgeführte Probenahmestandardlösung entweder im Labor oder vor Ort hinzugegeben.

Die gereinigten Glasgeräte und die Absaugrohre sind sorgfältig gegen Kontaminationen zu verschließen und in sauberen Behältern zu transportieren.

8.3 Probenahme in der Anlage

8.3.1 Vorabprüfungen

Es ist zu prüfen, daß die Plattform gebrauchssicher ist und den korrekten Gebrauch der Probenahmeapparatur ermöglicht.

Es ist zu prüfen, daß der Elektroanschluß den geeigneten Stecker hat, die korrekte Spannung aufweist und die Versorgung mit dem notwendigen Strombedarf sicherstellt.

Es ist zu prüfen, daß sich die Meßöffnungen in der korrekten Position befinden und daß die Abdeckplatten entfernt werden können. Die Meßöffnungsinenseiten sind in Augenschein zu nehmen, um sicherzustellen, daß sich dort keine übermäßigen Ascheablagerungen befinden und daß kein Schweißmetall die freie Beweglichkeit des Absaugrohres behindert.

8.3.2 Vorabbeurteilung

Die Messung der Abgaskanalabmaße ist nach 10.3 von ISO 9096 : 1992 vorzunehmen.

Die Abgasgeschwindigkeit und die Temperaturprofile müssen vor der Messung ermittelt werden, um die geeignete Probenahmeposition sicherzustellen und um Informationen für die Sondenauswahl zu erhalten. Der Sauerstoff- und der Feuchtegehalt des Abgases, der Atmosphärendruck und die Temperatur sind zu bestimmen und aufzuzeichnen, um die Abgasdichte zu berechnen und damit bei der Sondenauswahl zu helfen (siehe Anhänge E und F).

8.3.3 Zusammenbau der Apparatur

Die zu verwendende Sondengröße muß an allen geforderten Probenahmepunkten eine isokinetische Probenahme ermöglichen.

Die Ausrüstung ist dann unter Beachtung der Laborarbeitsanweisung zusammenzubauen, wobei zu beachten ist, daß keine signifikante Kontamination in die Probenahmeapparatur gelangt. Fett für die Verbindungen darf nicht verwendet werden.

Dann wird die Dichtheit der Probenahmeapparatur gemessen und – bis eine Europäische Norm zur Staubmessung zur Verfügung steht – nach ISO 9096 : 1992 aufgezeichnet.

Falls Kühleinrichtungen zur Senkung der Adsorbenzientemperatur, wie zum Beispiel Eisbäder oder Wasserrezirkulation, verwendet werden, sind zunächst diese und anschließend alle Heizungen einzuschalten, bevor das Absaugrohr in den Abgaskanal eingeführt wird. Die Abschlußplatte der Meßöffnung wird entfernt und das Absaugrohr in den Abgaskanal eingeführt. Der Gasuhrenstand zu Beginn und der statische Druck im Abgaskanal sind aufzuzeichnen. Die Anordnung des Pitot-Rohres und der Sonde sind zu prüfen, um sicherzustellen, daß sie richtig auf den Gasstrom ausgerichtet sind.

8.3.4 Probenahme

8.3.4.1 Aufzeichnungen

Die folgenden Parameter müssen periodisch aufgezeichnet werden (mindestens alle 15 min), um die Validierung der Probenahme zu ermöglichen: Geschwindigkeit im Abgaskanal, Temperatur im Abgaskanal, Flußrate durch die Probenahmeapparatur, Filtertemperatur, Adsorbenzientemperatur.

Der Sauerstoffgehalt muß während der Probenahme gemessen und registriert werden.

8.3.4.2 Wechsel der Meßachse

Üblicherweise ist es nötig, die Meßachse zumindest einmal während der Probenahmeperiode zu wechseln. In dieser Norm wird die Durchführung einer kumulierenden Probenahme (siehe 11.4.2 von ISO 9096 : 1992) vorausgesetzt.

Die Probenahme muß nach ISO 9096 : 1992 zumindest in zwei Meßachsen durchgeführt werden, bis eine Europäische Norm zur Staubprobenahme verfügbar ist. Falls diese Vorgabe für einige bestehende Anlagen nicht möglich ist, muß die Probenahme an mehreren Punkten entlang einer einzelnen Meßachse vorgenommen werden, wobei dies möglicherweise nicht zu der festgehaltenen Präzision führt. Solche Abweichungen von der Norm müssen in vollem Umfang im Report wiedergegeben werden.

Die Probenahmeapparatur sollte sowohl vor als auch nach Wechsel der Meßachse auf Dichtheit geprüft werden. Falls Teile der Apparatur auszuwechseln sind, sollte dies im Meßprotokoll vermerkt werden. Eine mögliche Undichtheit kann durch Messung der Sauerstoffkonzentration im Ausgang der Probenahmeapparatur ermittelt werden.

8.3.5 Nach der Probenahme

8.3.5.1 Probenkennzeichnung von Probenahmeapparaturteilen

Die Probenahmeapparatur wird vom Abgaskanal entfernt, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß keine Kontamination von den Meßöffnungswänden eingebracht werden. Falls erforderlich, verbleibt die Apparatur, um abzukühlen. Die Dichtheitsprüfung wird durchgeführt, wobei die letzte Undichtheitsrate aufgezeichnet wird.

Die Apparatur wird anschließend unter Beachtung der Laborarbeitsanweisung zerlegt. Besondere Sorgfalt ist bei der Handhabung des Absaugrohres im Falle der Gekühltes-Absaugrohr-Methode geboten. Jeder Teil der Probe wird entweder sorgfältig verschlossen oder entsprechend der Notwendigkeit in einem vorgereinigten Container plazierte. Die Teilproben werden so gekennzeichnet, daß die Identifizierung sichergestellt ist.

8.3.5.2 Probenlagerung

Die Proben müssen unter Lichtausschluß und unter 4 °C an einem sicheren Platz gelagert werden. Alle Gefäße, die die Probe enthalten, sind im Labor-Journal aufzuführen.

8.4 Berechnung des Abgasvolumens

Das unter den Bedingungen der Gasuhr gesammelte Probengas sollte gemäß Gleichung (1) berechnet werden:

$$V_{\text{meter}} = U_{\text{end}} - U_{\text{start}} \quad (1)$$

Dabei ist:

V_{meter}	gemessenes Volumen des Probengases
U_{end}	Gasuhrvolumenstand nach der Probenahme
U_{start}	Gasuhrvolumenstand vor der Probenahme

Das Probengasvolumen sollte dann auf Normbedingungen (Temperatur, Druck) und Bezugsbedingungen wie Feuchte- und Sauerstoffgehalt gemäß Gleichung (2) umgerechnet werden.

$$V_{nr} = V_{meter} \cdot \frac{T_n (p_{atmos} + p_{st} - p_{H_2O})}{p_n T_{meter}} \cdot \frac{(21 - O_m)}{(21 - O_{ref})} \quad (2)$$

Dabei ist:

V_{nr}	gemessenes Volumen unter Norm- und Bezugsbedingungen
T_n	Normtemperatur (273,15 K)
T_{meter}	Probengastemperatur in der Gasuhr
p_{atmos}	Atmosphärendruck
p_{st}	Differenz zwischen dem statischen Druck im Querschnitt und dem Barometerdruck
p_{H_2O}	Wasserdampfpartialdruck
p_n	Normdruck (101,325 kPa)
O_m	Sauerstoffgehalt im Abgaskanal
O_{ref}	Sauerstoffbezugsgehalt

Zur Berechnung des isokinetischen Probengasvolumens ist die Gleichung (3) zu berücksichtigen:

$$A_v \cdot v_v = A_s \cdot v_s \quad (3)$$

Das isokinetische Verhältnis muß nach 13.8 von ISO 9096 : 1992 berechnet werden, bis eine Europäische Norm für die Staubprobenahme verfügbar ist.

8.5 Probenahmereport

Der Report zur Probenahmedurchführung muß zumindest die folgenden Informationen enthalten und zeigen, ob die Anforderungen eingehalten wurden, um die Übereinstimmung mit dieser Norm zu demonstrieren:

a) Testreferenzen

Institution, Personal
Anlage, Probenahmeort innerhalb der Anlage
Datum, Zeit

b) Erklärung

Die Probenahme wurde nach EN 1948-1 : 1996 durchgeführt. Im Falle von Abweichungen hiervon sind Rechtfertigungen zu geben.

c) Präzision

Hinweise auf die Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit, die unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Validierungsmessungen erwartet werden können, sind in der EN 1948-3 : 1996 aufgeführt.

d) Gasparameter im Abgaskanal

Abgaskanaldaten (Abmaße usw.)
Position im Abgaskanal
O₂- und/oder CO₂-Gehalt (wie gemessen und wann)
Feuchtegehalt (wie gemessen und wann)
Geschwindigkeitsprofil
Temperaturprofil
Gasdichte
Druckdaten (statisch, atmosphärisch)

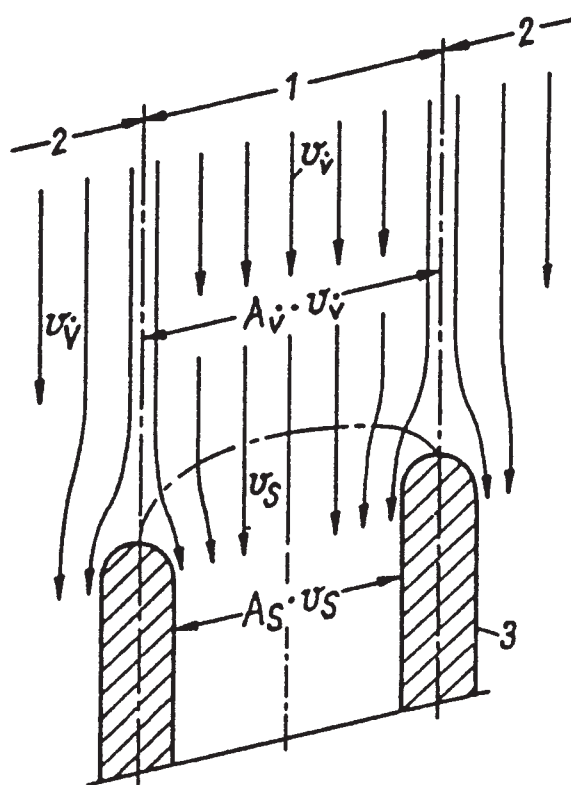
e) Probenahmeapparatur

Bezeichnung des Verfahrens
Schema der Probenahmeapparatur
Filterdaten (Abmaße, Herstellerdaten zur Effektivität)
Daten zu den Ab-/Adsorbenzien (Qualität, Quantität/Abmaße)
Verwendung einer Kontrolladsorptionsstufe, falls erforderlich
Durchführung einer Vorspülung (vor der Probenahme), falls erforderlich

f) Probenahmedaten

Durchmesser der Sonde und des Absaugrohres
Temperatur im Abgaskanal während der Probenahme

Dabei ist:
Siehe Bild 4.



- 1 Teilstrom (Probe) v
- 2 Hauptstrom $\dot{V}$
- 3 Sonde S
- A Querschnitt
- A_v Teilstromquerschnitt – wirksamer Sondenquerschnitt A_s
- v Geschwindigkeit
- Gleichheitsbedingung $v_v = v_s$
- Kontinuitätsbedingung $A_v \cdot v_v = A_s \cdot v_s$

Bild 4: Darstellung der Strömung vor und innerhalb der Sonde

Flußrate durch das Filter, durch die Ab-/Adsorbereinheit
Maximale Temperatur am Filter während der Probenahme
Maximale Temperatur am Kühler oder in der Ab-/Adsorbereinheit
Mittlere Gasuhrtemperatur
Feuchte des Probengases (wie gemessen, wann)
Druck an der Gasuhr
Von der Gasuhr angezeigtes Probenvolumen
O₂/CO₂-Bezugsgehalt
Feuchtegehalt, der für die festgehaltenen PCDD/PCDF-Konzentrationen verwendet wurde
Probenvolumen in m³, unter Normbedingungen (Temperatur und Druck), berechnet auf den O₂/CO₂-Bezugsgehalt, nasses oder trockenes Abgas
Isokinetisches Verhältnis
Ergebnisse der Dichtheitsprüfung vor und nach der Probenahme
Probenahmedauer, Start, Ende, Unterbrechungen, Datum