

Emissionen aus stationären Quellen
**Bestimmung der Gesamtemission
 bestimmter Elemente**
 Deutsche Fassung prEN 14385:2002

DIN
EN 14385

Die Norm ist Bestandteil des VDI-DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Bd. 5

ICS 13.040.40

Entwurf

Einsprüche bis 2002-06-30

Air quality — Stationary source emissions — Determination of the total emission of specific elements;
 German version prEN 14385:2002

Qualité de l'air — Emissions des sources fixes — Détermination de l'émission totale d'éléments spécifiques;
 Version allemande prEN 14385:2002

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

— vorzugsweise als Datei per e-Mail an krdl@vdi.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;

— oder in Papierform an Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 14385 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 10 "Determination of specific elements" (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 "Luftbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die vom Arbeitsausschuss "Messen von Metallen und Halbmetallen (E)" der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN — Normenausschuss KRdL benannt worden sind, ausgearbeitet. Die im nationalen Bereich im Vorfeld erarbeiteten VDI-Richtlinien (siehe Nationaler Anhang NA) dienen in der CEN/TC 264/WG 10 als Basisdokumente.

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

EN 1911-1 siehe DIN EN 1911-1

prEN 13284-1 siehe E DIN EN 13284-1

ISO 5725-2 siehe E DIN ISO 5725-2

Fortsetzung Seite 2
und 33 Seiten prEN

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 1911-1:1998, *Emissionen aus stationären Quellen — Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl — Teil 1: Ansaugen des Probengases; Deutsche Fassung EN 1911-1:1998*

E DIN EN 13284-1:1998, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubgehalten — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren; Deutsche Fassung prEN 13284:1998*

E DIN ISO 5725-2:2000, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994)*

VDI 2268 Blatt 1:1987, *Stoffbestimmung an Partikeln; Bestimmung der Elemente Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn in emittierten Stäuben mittels atomspektrometrischer Methoden*

VDI 2268 Blatt 2:1990, *Stoffbestimmung an Partikeln; Bestimmung der Elemente Arsen, Antimon und Selen in emittierten Stäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie nach Abtrennung über ihre flüchtigen Hydride*

VDI 2268 Blatt 3:1988, *Stoffbestimmung an Partikeln; Bestimmung des Thalliums in emittierten Stäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie*

VDI 2268 Blatt 4:1990, *Stoffbestimmung an Partikeln; Bestimmung der Elemente Arsen, Antimon und Selen in emittierten Stäuben mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie*

VDI 3868 Blatt 1:1994, *Messen der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen — Manuelle Messung in strömenden, emittierten Gasen — Probenahmesystem für partikelgebundene und filtergängige Stoffe*

VDI 3868 Blatt 2:1995, *Bestimmung der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen — Messen von Quecksilber — Atomabsorptionsspektrometrie mit Kaltdampftechnik*

Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Gesamtemission bestimmter Elemente

Air quality — Stationary source emissions — Determination of the total emission of specific elements

ICS:

Deskriptoren

Inhalt

Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe, Symbole und Abkürzungen	5
3.1 Begriffe.....	5
3.2 Symbole.....	7
3.3 Abkürzungen.....	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Geräte, Chemikalien und Gase	8
5.1 Geräte.....	8
5.2 Chemikalien und Filtermaterial.....	10
6 Probenahmeapparatur	12
6.1 Allgemeine Anforderungen.....	12
6.2 Geräte für die isokinetische Probenahme.....	12
6.3 Absorber.....	12
7 Reinigung der Probenahmeapparatur vor der Probenahme	13
8 Verfahren	13
8.1 Allgemeine Anforderungen.....	13
8.2 Behandlung und Aufbau der Probenahmeapparatur.....	13
8.3 Durchführung der Probenahme.....	16
8.4 Abbau der Probenahmeapparatur.....	16
8.5 Probenblindwerte.....	17
8.6 Anforderungen für die Lagerung der Proben.....	17
8.7 Probenvorbehandlung vor der Analyse.....	17
8.8 Analyse.....	19
9 Angabe der Ergebnisse	22
9.1 Berechnung.....	22
9.2 Verfahrenskenngrößen.....	23
10 Testbericht	26
Anhang A (informativ) Systeme für die isokinetische Probenahmeapparatur	28
Anhang B (informativ) Beispiele für Absorptionsgefäße	30
Anhang C (informativ) Verfahren zur Vorreinigung der Probenahmeapparatur im Laboratorium und Bestimmung des Absorptionsgrades	30
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang mit EU-Richtlinien	33
Literaturhinweise	33

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14385) wurde vom Technischen Komitee CEN /TC 264 "Air quality" erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Gesamtmassenkonzentration bestimmter Elemente im Abgas von Müllverbrennungsanlagen fest. Parallel zur Erarbeitung dieser Norm wurden für die Ermittlung von Verfahrenskenngrößen Feldversuche durchgeführt. Diese Feldversuche zeigten, dass die meisten der in der Gasphase enthaltenen Elemente nicht quantitativ in den Absorptionslösungen abgeschieden werden konnten. Daher werden die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse für jedes Element als Gesamtkonzentration (d.h. gasförmige, in Tröpfchen gelöste, feste und auf Partikel adsorbierte) angegeben. Soweit die zu bestimmenden Elemente überwiegend als Feststoff oder an Partikel gebunden vorliegen, sollten keine signifikanten Minderbefunde (zufällige Fehler) auftreten, die auf einen schlechten Absorptionsgrad für die in der Gasphase vorliegenden Elementanteile zurückzuführen sind. Für die Qualitätsprüfung wird als Maßstab zur Anerkennung eines jeden Ergebnisses die maximale Masse des Elementes im letzten Absorber, berechnet als Prozentsatz der Gesamtmasse dieses Elementes, gewählt. Dieser maximale Prozentsatz ist, basierend auf den Ergebnissen für den Absorptionsgrad in den Feldversuchen, auf einen recht hohen Wert festgelegt.

Wird diese Europäische Norm unter Betriebsbedingungen angewendet, die von denjenigen, die während der Feldversuche an den Abfallverbrennungsanlagen herrschten, abweichen, so können daraus andere Verfahrenskenngrößen als die während der beschriebenen Feldversuchen ermittelten resultieren.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein manuelles Referenzmessverfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration der zu bestimmenden Elemente im Abgas von Verbrennungsanlagen für gefährliche Abfälle fest. Das Verfahren ist für jedes der zu bestimmenden Elemente im Konzentrationsbereich von $0,005 \text{ mg/m}^3$ bis $0,5 \text{ mg/m}^3$ anwendbar. Sofern nicht anders beschrieben, werden Gasvolumina als trockenes Abgas, bezogen auf Normbedingungen (273 K , $101,3 \text{ kPa}$), und auf 11 % Sauerstoff (Volumengehalt) angegeben.

Die zu bestimmenden Elemente gemäß dieser Europäischen Norm sind: Antimon (Sb), Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Blei (Pb), Magnesium (Mn), Nickel (Ni), Thallium (Tl) und Vanadin (V).

Diese Europäische Norm ist für die Bestimmung der Massenkonzentration der zu bestimmenden Elemente in Verbrennungsabgasen mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung validiert.

Diese Europäische Norm ist ebenfalls für die Ermittlung dieser Elemente in den Abgasen anderer Quellen mit ähnlicher Abgaszusammensetzung anwendbar.

Tabelle 1 — Abgasmatrix

Zu bestimmende Parameter	Bereich der Massenkonzentration		
Gesamtstaub	0 mg/m^3	bis	20 mg/m^3
C_xH_y als C	0 mg/m^3	bis	20 mg/m^3
HCl	0 mg/m^3	bis	20 mg/m^3
HF	0 mg/m^3	bis	2 mg/m^3
SO_2	0 mg/m^3	bis	100 mg/m^3
CO	0 mg/m^3	bis	250 mg/m^3
NO_x als NO_2	0 mg/m^3	bis	500 mg/m^3
Bereich der Volumenanteile			
CO_2	3 %	bis	15 % (trocken, aktuell)
H_2O (ga)	10 %	bis	35 % (aktuell)
O_2	3 %	bis	17 % (trocken, aktuell)
Temperaturbereich			
Temperaturen	60 °C	bis	200 °C

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte und 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 (einschließlich Änderungen).

EN 1911-1:1998, *Emissionen aus stationären Quellen — Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl — Teil 1: Ansaugen des Probegases*

prEN 13284:1998, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubgehalten — Teil 1 : Manuelles gravimetrisches Verfahren*

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*

3 Begriffe, Symbole und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe:

3.1.1

Absorber

Teil der Probenahmeeinrichtung, in dem die zu bestimmenden Elemente in einer Absorptionslösung absorbiert werden

3.1.2

Chemikalien-Blindwertlösung

Lösung zur Prüfung der Reinheit der im Laboratorium verwendeten Chemikalien

Der Chemikalienblindwert für die zu bestimmenden Elemente wird durch die Analyse der Chemikalien-Blindwertlösung ermittelt (hergestellt wie in 5.2.8 beschrieben). Dieser Chemikalienblindwert wird als Blindwert für alle verwendet, bei denen Säuren ein und derselben Charge Verwendung gefunden haben. Diese Chemikalien-Blindwertlösung ist auch für die Verdünnung der Standards im Laboratorium zu verwenden.

3.1.3

Filterblindwert

Der Filterblindwert wird für jedes zu bestimmende Element durch Behandlung und Analyse eines nicht beaufschlagten Filters, der aus derselben Charge stammt, aus der auch die Filter für die Probenahme entnommen sind, bestimmt. Die Verwendung des Filterblindwertes ist in 8.7.2. beschrieben. Der Filterblindwert beinhaltet lediglich den Blindwert, der von dem Filter und der Handhabung herrührt. Dieser Blindwert kann von dem Analysenwert abgezogen werden. Der Filterblindwert ist **nicht** gleich dem Probenahmeblindwert zu setzen (siehe 8.5).

3.1.4

Probenahmeblindwert

Filter, Absorptions- und Spüllösungen, die zur Probenahmestelle mitgenommen und dort wie eine Probe gehandhabt werden, ohne aber Probegas zu ziehen. Die anschließende Analyse erfolgt wie bei einer normalen Probe (Erklärung siehe 8.5).

Bei jeder Probenahmekampagne ist zumindest ein Probenahmeblindwert an jedem der Abgasrohre oder Kamine zu nehmen, an denen die Beprobung erfolgt.

3.1.5

Partikelförmiges Material

Material, das auf dem Filter abgeschieden wird

3.1.6

Filtergängiges Material

Stoffe, die durch den Filter schlagen und in dem anschließenden Absorptionssystem erfasst werden

3.1.7

Glasfritte

der Teil des Absorbers, in dem das Probengas in der Absorptionsflüssigkeit fein verteilt wird

3.1.8

Repräsentative Probenahme

Probenahme festgelegt in prEN 13284

3.1.9

Zu bestimmende Elemente

Antimon (Sb), Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Blei (Pb), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Thallium (Tl), Vanadin (V) und ihre Verbindungen

3.1.10

Summe der zu bestimmenden Elemente

Summe aller zu bestimmenden Elemente, die im Abgas enthalten sind, d.h. die Summe des partikelförmigen und filtergängigen Anteils

3.1.11

Probenahmekampagne

Probenahme an einem Ort und an einem Tag

3.2 Symbole

- 3.2.1 A Querschnittsfläche in Quadratmeter
- 3.2.2 Q Flussrate des Probengases in Kubikmeter durch Stunde oder Liter durch Minute
- 3.2.3 R Reproduzierbarkeit
- 3.2.4 T Temperatur in Kelvin
- 3.2.5 V Gasvolumen in Kubikmeter oder Liter, trocken bei Normbedingungen
- 3.2.6 L Undichtigkeit in Prozent (Volumengehalt)
- 3.2.7 O Sauerstoff-Volumengehalt des Abgases in Prozent
- 3.2.8 m Masse in Milligramm
- 3.2.9 n Anzahl an Absorptiongefäßen
- 3.2.10 p Druck in Kilopascal
- 3.2.11 r Wiederholbarkeit
- 3.2.12 β Massenkonzentration in Milligramm durch Kubikmeter
- 3.2.13 ε Absorptionsgrad

3.3 Abkürzungen

- 3.3.1 CRM Zertifiziertes Referenzmaterial
- 3.3.2 EI Zu bestimmendes Element
- 3.3.3 FEP Polyperfluorethen / -propen
- 3.3.4 PE Polyethen
- 3.3.5 PFA Perfluoralkoxy-Verbindungen
- 3.3.6 PP Polypropen
- 3.3.7 PTFE Polytetrafluorethen
- 3.3.8 amb Umgebung; als Index
- 3.3.9 gas Gasförmig; als Index
- 3.3.10 main Probenahme im Hauptstrom; als Index
- 3.3.11 side Probenahme im Teilstrom; als Index
- 3.3.12 mes Temperatur und Druck unter Messbedingungen, trocken; als Index
- 3.3.13 b Feuchte, Druck und Temperatur unter Messbedingungen; als Index
- 3.3.14 f Feucht unter Normbedingungen; als Index
- 3.3.15 sol Partikelgebunden; als Index
- 3.3.16 norm Bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 11 % (Volumengehalt, trocken); als Index



3.3.17 per Erlaubt; als Index

3.3.18 int Intern; als Index

3.3.19 0 Temperatur unter Normbedingungen (273 K), Druck unter Normbedingungen (101,3 kPa), Volumen (trocken bei 273 K und 101,3 kPa); als Index

4 Kurzbeschreibung

Ein bekanntes Volumen des Abgases wird während einer bestimmten Zeit und bei kontrollierter Flussrate per isokinetischer und repräsentativer Probenahme aus dem Abgaskanal oder Kamin gezogen. Das partikelförmige Material aus dem Probengas wird auf einem Filter gesammelt. Anschließend wird das Probengas durch eine Serie von mehreren mit Absorptionslösungen gefüllten Absorbern geleitet. Die Sammlung der filtergängigen Anteile der zu bestimmenden Elemente erfolgt in den Absorptionslösungen.

Der Filter, die Absorptionslösung und die Spüllösungen werden der Analyse zugeführt.

Der Filter wird in einem geschlossenen Gefäß aufgeschlossen.

Die Absorptionslösungen und die Spüllösungen werden für die Analyse vorbereitet.

Die Proben werden analysiert; das Messergebnis wird für jedes zu bestimmende Element als Massenkonzentration angegeben. Zwischen partikelförmigen und filtergängigen Fraktionen darf nicht unterschieden werden.

5 Geräte, Chemikalien und Gase

5.1 Geräte

5.1.1 Allgemeines

Alle Teile der Geräte, die mit der Probe in Berührung kommen, müssen aus korrosionsresistentem und inertem Material bestehen, d.h. Borosilikatglas, Quarzglas, PTFE oder Titan. Da kommerzielles Titan einige der zu bestimmenden Elemente als Verunreinigung enthalten kann, ist dafür Sorge zu tragen, Kontaminationen zu vermeiden.

5.1.2 Geräte für die Probenahme

5.1.2.1 Absaugrohr

Temperaturgeregelt

5.1.2.2 Düse

Der Durchmesser der Düse ist so zu wählen, dass die erforderliche Probengasflussrate eingestellt werden kann (für die Spezifikation siehe prEN 13211).

5.1.2.3 Filtergehäuse und Filterhalter

5.1.2.4 Absorber

Frittengaswaschflaschen oder Impinger werden verwendet; Beispiele siehe Anhang B.

ANMERKUNG Zur Vermeidung größerer Verdampfungsverluste aus dem ersten Absorber kann das Kühlen der Absorber sinnvoll sein.

5.1.2.5 Verbindungsstücke und -leitungen

Kugelschliffe und andere Verbindungen aus Material, wie in 5.1.1 festgelegt, sowie mit PTFE ausgekleidete Verbindungen, dürfen eingesetzt werden.

Die für die Probenahme im Hauptstrom benötigte Probenahmeapparatur muss den in 5.1.1 genannten Materialanforderungen von der Düse bis zum letzten Absorber genügen. Bei der Probenahme im Teilstrom gelten die Materialanforderungen von der Düse bis zum T-Stück und vom T-Stück bis zum letzten Absorber im Teilstrom.

Die Länge der Verbindungen (wie Schlauchmaterial) von der Düse bis zu den Absorbern muss so kurz wie möglich – in jedem Fall kürzer als 1 m – sein.

Die gesamte innere Oberfläche aller Silikonverbindungen, die mit der Probe in Berührung kommen können, ist unter Beachtung des Durchflusses zu begrenzen. Die von der inneren Oberfläche der exponierten Silikonverbindung abhängige Flussrate muss kleiner sein als $0,0033 \text{ m}^2/(\text{m}^3 \text{ h}^{-1})$ bzw. $2 \text{ cm}^2/(\text{l min}^{-1})$.

5.1.2.6 Pumpen

In Abhängigkeit des Verfahrens (siehe Anhang A) werden bis zu zwei Pumpen für eine Probenahmeinheit benötigt.

Die Pumpe(n) muss (müssen) gasdicht und korrosionsfest sein sowie die Absaugung der benötigten Gasflussrate bei dem im Abgaskanal herrschenden Unterdruck ermöglichen. Zur weitergehenden Justierung der Probenflussrate(n) müssen Regel- und/oder Bypass-Ventile vorhanden sein. Für die Unterbrechung des Gasflusses oder des – aufgrund des Unterdruckes im Kamin – möglichen Rückflusses sollten Kugelventile vorhanden sein. Die relative Standardabweichung des Gasflusses vom Sollwert muss kleiner als 10 % sein.

ANMERKUNG 1 Es kann sinnvoll sein, zum Schutz der Pumpen Filter, Wasserabscheider u.ä. einzusetzen.

ANMERKUNG 2 Korrosionsresistente und gasdichte Flussmessgeräte (Schwebekörpervolumenstrommessgeräte, kritische Düse etc.) werden zur laufenden Überwachung der Flussrate dringend empfohlen.

5.1.2.7 Messung des Gasvolumens

Zwei Verfahren zur Messung des Gasvolumens dürfen verwendet werden:

- Die Messung von Durchfluss und Probenahmezeit (Verfahren I);
- Volumenmessverfahren (Verfahren II).

Beide Verfahren sind in der prEN 13284 beschrieben. Das Verfahren II ist genauer als das Verfahren I.

5.1.2.7.1 Gasvolumenmessgerät

Die in der EN 1911-1 beschriebenen Anforderungen für Gasvolumenmessgeräte müssen angewendet werden. Nasse Gasvolumenmessgeräte können ebenfalls verwendet werden.

Die Anforderungen für die Gasvolumenmessgeräte sind wie folgt:

- a) Falls ein trockenes Gasvolumenmessgerät verwendet wird, muss ein Wasserabscheidungssystem und/oder ein Gastrocknungssystem vorgeschaltet werden, das es ermöglicht, einen Restwasserdampfgehalt von weniger als 10 g/m^3 (was einem Wassertaupunkt von $10,5 \text{ °C}$ bzw. Volumengehalt $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1,25 \text{ %}$ entspricht) einzustellen.
- b) Die Gasvolumenmessgeräte (nass oder trocken) müssen eine relative Unsicherheit von weniger als 2 % des Volumens (aktuelle Bedingungen) aufweisen.
- c) Zur Umrechnung des Gasvolumens auf Normbedingungen muss das Gasvolumenmessgerät eine Temperaturmessung mit einer Unsicherheit von weniger als 2,5 K (d.h. 1 % bezogen auf die absolute Temperatur) und eine Druckmessung am Gasvolumenmessgerät mit einer Unsicherheit von weniger als 1 kPa (d.h. 10 mbar, oder 1 %) ermöglichen.

5.1.2.7.2 Gasflussmessgeräte

Diese werden zur Überwachung der aktuellen Flussrate verwendet. Die Messunsicherheit des Gasvolumenmessgerätes muss kleiner 5 % betragen.