

DIN EN 14385



ICS 13.040.40

Entwurf

Einsprüche bis 2023-10-18
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14385:2004-05

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb,
Tl und V;
Deutsche und Englische Fassung prEN 14385:2023**

Stationary source emissions –

Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V;
German and English version prEN 14385:2023

Emissions de sources fixes –

Détermination de l'émission totale de As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V;
Version allemande et anglaise prEN 14385:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-08-18 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 154 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14385:2023) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 8 „Emissionen – Gesamtquecksilber“ (Sekretariat: Niederlande, Obmannschaft: Großbritannien) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: 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 Unterausschuss NA 134-04-01-10 UA „Messen von Metallen und Halbmatalen (Emission)“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14385:2004-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Im Anwendungsbereich: Bereich der spezifischen Elemente wurde von 0,5 mg/m³ bis 5 mg/m³ erweitert;
- b) im Anwendungsbereich: Tabelle 1 — Abgasmatrix wurde gelöscht;
- c) im Abschnitt 3: Definitionen wurden präzisiert und erweitert;
- d) im Abschnitt 3: Elemente wurden aufgrund besserer Übersichtlichkeit in Gruppe A und Gruppe B aufgeteilt;
- e) in 5.1.2.7.1: Die Korrektur unter Verwendung eines Nassgaszählers wurde präzisiert;
- f) im Abschnitt 5: Die Definitionen von Chemikalien und Qualität wurden präzisiert;
- g) im Abschnitt 5: Verfahren zur Dichtheitsprüfung wurden nach Anhang B verschoben;
- h) im Abschnitt 8: Die Behandlung von Daten aus Feldblindwertproben wurde klarer und deutlicher formuliert;
- i) im Abschnitt 9: Die Darstellung der Ergebnisse wurde klarer definiert und die Behandlung von Daten, bei denen ein Nassgaszähler verwendet wurde, wurde erweitert;
- j) im Anhang F: Beispiel für eine Bewertung des Unsicherheitsbudgets der Norm wurde hinzugefügt;
- k) im Anhang G: Bestimmung und Angabe von zusätzlichen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Informationen über den Umgang mit Elementen unterhalb der Bestimmungsgrenze;
- l) im Anhang H: Alternatives Aufschlussverfahren für die Filter durch Verwendung einer HF-freien Aufschlussmischung.

<i>Titel de:</i>	Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Gesamtemissionen von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V
<i>Titel en:</i>	Stationary source emissions — Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V
<i>Titel fr:</i>	Emissions des sources fixes — Détermination de l'émission totale de As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe, Symbole und Abkürzungen	7
3.1 Begriffe	8
3.2 Symbole	9
3.3 Abkürzungen	10
4 Kurzbeschreibung	10
5 Geräte und Chemikalien	11
5.1 Geräte und Chemikalien	11
5.2 Chemikalien und Filtermaterial	14
6 Probenahmeapparatur	16
6.1 Allgemeine Anforderungen	16
6.2 Geräte für die isokinetische Probenahme	17
6.3 Absorber und Absorptionsgrad	17
7 Reinigung der Probenahmeapparatur vor der Probenahme	18
8 Verfahren	18
8.1 Allgemeine Anforderungen	18
8.2 Behandlung und Aufbau der Probenahmeapparatur	19
8.3 Durchführung der Probenahme	20
8.4 Abbau der Probenahmeapparatur	20
8.5 Feldblindwertproben	22
8.6 Anforderungen für die Lagerung der Proben	22
8.7 Probenvorbehandlung vor der Analyse	22
8.8 Analyse	25
9 Angabe der Ergebnisse	27
9.1 Berechnung	27
9.2 Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien	29
10 Prüfbericht	30
Anhang A (informativ) Beispiele für Absorptionsgefäße	31
Anhang B (informativ) Systeme für die isokinetische Probenahmeapparatur und Dichtheitsprüfungsverfahren	32
B.1 Systeme für die isokinetische Probenahmeapparatur	32
B.2 Dichtigkeitsprüfungsverfahren	33
B.2.1 Verfahren A	33
B.2.2 Verfahren B	33
B.2.3 Verfahren C	35
Anhang C (informativ) Verfahren zur Vorreinigung der Probenahmeapparatur im Laboratorium und Bestimmung des Absorptionsgrades	36
C.1 Allgemeines	36

C.2	Chemikalien.....	36
C.2.1	Allgemeines	36
C.2.2	Spüllösung.....	36
C.2.3	Verdünntes Königswasser.....	36
C.2.4	Laboratoriums-Reinigungslösung.....	36
C.2.5	Verdünnung von Wasserstoffperoxid.....	36
C.2.6	Spülsäure.....	36
C.3	Geräte.....	36
C.3.1	Verfahren A.....	36
C.3.2	Verfahren B.....	37
C.3.3	Verfahren C.....	37
C.4	Absorptions- und Aufbewahrungsgefäße.....	37
C.4.1	Verfahren A.....	37
C.4.2	Verfahren B.....	37
C.4.3	Verfahren C.....	37
C.4.4	Verfahren D	37
Anhang D (informativ) Messergebnisse der beiden Feldversuche		38
D.1	Absorptionsgrad.....	38
D.2	Wiederholpräzision.....	38
D.3	Vergleichspräzision.....	40
Anhang E (informativ) Vorversuche zur Bestimmung der Effizienz, des Aufschlusses und der Leistungsfähigkeit des analytischen Verfahrens.....		41
E.1	Vorversuche zur Effizienzbestimmung	41
E.2	Kommentare zu den Daten der Feldstudie	43
E.2.1	Allgemeines	43
E.2.2	Vorbehandlungen und Analyse	45
E.2.3	Absorptionsgrad	45
E.2.4	Nachweisgrenze	45
E.2.5	Wiederholpräzision und Vergleichspräzision	45
Anhang F (informativ) Beispiel für die Bewertung der Konformität des Standardreferenzverfahrens		46
F.1	Einleitung	46
F.2	Erforderliche Elemente für die Bestimmung der Unsicherheit	46
F.2.1	Modellgleichung.....	46
F.3	Beispiel für eine Unsicherheitsberechnung im Falle eines Probenahmesystems aus dem Teilstrom	46
F.3.1	Allgemeines	46
F.3.2	Bestimmung der Modellgleichungen	47
F.3.3	Gleichungen zur Berechnung der kombinierten Unsicherheiten von Gasvolumen, die unter Normbedingungen gemessen wurden.....	49
F.3.4	Gleichungen zur Berechnung der kombinierten Unsicherheiten von Konzentrationen.....	50
F.3.5	Quantifizierung der Elemente der Standardunsicherheit.....	54
F.4	Schätzung der Messunsicherheit bei Verwendung eines Hauptstrom-Probenahmeverfahrens	63
F.4.1	Allgemeines	63
F.4.2	Bestimmung der Modellgleichungen	63
F.4.3	Gleichungen zur Berechnung der kombinierten Unsicherheiten von unter Normbedingungen gemessenen Volumen des Probengases	64
F.4.4	Gleichungen zur Berechnung der kombinierten Unsicherheiten von Konzentrationen.....	65
Anhang G (informativ) Bestimmung und Angabe von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen		68
G.1	Allgemeines	68
G.2	Nachweisgrenze (en: limit of detection, LoD)	69
G.3	Bestimmungsgrenze (en: limit of quantification, LoQ)	69

G.4	Regeln für die Zusammenrechnung der verschiedenen Teile einer Probenahmeapparatur für Metalle, wenn die Werte bei LoQ oder darunter liegen	70
Anhang H (informativ) Alternatives Aufschlussverfahren für die Filter durch Verwendung einer HF-freien Aufschlussmischung [3],[4]		
H.1	Allgemeines	73
H.2	Reagenzien.....	73
H.3	Aufschluss des Filters.....	73
H.4	Analyse	73
Literaturhinweise.....		74

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14385:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14385:2004 ersetzen.

Die wesentlichen Änderungen zur früheren Ausgabe sind im Folgenden aufgeführt:

- Im Anwendungsbereich: Bereich der spezifischen Elemente wurde von 0,5 mg/m³ bis 5 mg/m³ erweitert;
- im Anwendungsbereich: Tabelle 1 — Abgasmatrix wurde gelöscht;
- im Abschnitt 3: Definitionen wurden präzisiert und erweitert;
- im Abschnitt 3: Elemente wurden aufgrund besserer Übersichtlichkeit in Gruppe A und Gruppe B aufgeteilt;
- in 5.1.2.7.1: Die Korrektur unter Verwendung eines Nassgaszählers wurde präzisiert;
- im Abschnitt 5: Die Definitionen von Chemikalien und Qualität wurden präzisiert;
- im Abschnitt 5: Verfahren zur Dichtheitsprüfung wurden nach Anhang B verschoben;
- im Abschnitt 8: Die Behandlung von Daten aus Feldblindwertproben wurde klarer und deutlicher formuliert;
- im Abschnitt 9: Die Darstellung der Ergebnisse wurde klarer definiert und die Behandlung von Daten, bei denen ein Nassgaszähler verwendet wurde, wurde erweitert;
- im Anhang F: Beispiel für eine Bewertung des Unsicherheitsbudgets der Norm wurde hinzugefügt;
- im Anhang G: Bestimmung und Angabe von zusätzlichen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Informationen über den Umgang mit Elementen unterhalb der Bestimmungsgrenze;
- im Anhang H: Alternatives Aufschlussverfahren für die Filter durch Verwendung einer HF-freien Aufschlussmischung.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Einleitung

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung der Gesamtkonzentration bestimmter Elemente im Abgas von Müllverbrennungsanlagen fest. Dieses Dokument wurde für Müllverbrennungsanlagen validiert, ist aber auch auf andere industrielle Prozesse anwendbar. Parallel zur Erarbeitung dieses Dokuments 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. Summe aus gasförmigen, in Tröpfchen gelösten, festen und auf Partikel adsorbierten Anteilen) 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. Diese Anforderung basiert auf den Ergebnissen für den Absorptionsgrad in den Feldversuchen und beinhaltet einen hohen Wert.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein manuelles Referenzmessverfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration bestimmter Elemente in den Emissionen aus stationären Quellen fest. Das Verfahren ist für jedes der zu bestimmenden Elemente im Konzentrationsbereich von 0,005 mg/m³ bis 5 mg/m³ anwendbar.

Dieses Dokument wurde zur Bestimmung der Massenkonzentrationen von Metallen in Abgasen von Verbrennungsanlagen unter Anwendung der in Abschnitt 9 festgelegten Leistungskriterien für die folgenden Elemente validiert:

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

Dieses Dokument kann zur Bestimmung anderer als der oben genannten Metalle verwendet werden (z. B. Selen (Se) (ISO 17211), Tellur (Te), Beryllium (Be) und Zinn (Sn)).

ANMERKUNG 1 Diese anderen oben aufgeführten Metalle werden in der Regel von nationalen Vorschriften vorgeschrieben, allerdings wurde das vorliegende Dokument derzeit noch nicht für diese Metalle validiert.

Dieses Dokument wurde für Müllverbrennungsanlagen validiert, ist aber auch auf andere industrielle Prozesse anwendbar. Die praktische Erfahrung zeigt, dass es auf eine Vielzahl von Konzentrationsbereichen und verschiedene Emissionsquellen angewendet werden kann.

Falls es beabsichtigt ist, Quecksilber ebenfalls mitzubestimmen, so kann dies durch die Probenahme im Teilstromverfahren erfolgen (EN 13211) [5].

ANMERKUNG 2 Dieses Dokument wurde mit den beschriebenen Materialien und Ausrüstungen sowie den dargelegten Probenahme- und Aufschlussverfahren usw. und den anschließend durchgeführten AAS- und ICP-Analysen validiert. Dies schließt nicht die Verwendung anderer Geräte, Analysen, Materialien und Vorgehensweisen aus, die die Anforderungen erfüllen und deren Äquivalenz zu den beschriebenen Vorgehensweisen in dieser Europäischen Norm nachgewiesen ist.

2 Normative Verweisungen

Auf die folgenden Dokumente wird im Text in solcher Weise Bezug genommen, dass Teile oder alle ihrer Inhalte Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 13284-1:2017, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*

EN 13211, *Luftqualität — Emissionen aus stationären Quellen — Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration*

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

3 Begriffe, Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Begriffe

3.1.1

Absorber

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

3.1.2

Chemikalienblindwertlösung

Lösung zur Prüfung der Reinheit der im Laboratorium verwendeten Chemikalien

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Chemikalienblindwert wird durch die Analyse der Lösung (5.2.8) bestimmt, die für die Absorption der spezifischen Metallelemente verwendet wird, sowie aller Reagenzien, die der Lösung vor der Analyse zugesetzt werden, einschließlich der Spüllösung (5.2.11), falls diese zu irgendeinem Zeitpunkt des Probenahme- und Analyseverfahrens verwendet wird. Dieser Chemikalienblindwert wird als Blindwert für alle Aufschlüsse verwendet, bei denen Reagenzien von derselben Charge Verwendung gefunden haben. Darüber hinaus sollte dieser Chemikalienblindwert mit den Lösungen übereinstimmen, die zur Verdünnung von den im Laboratorium verwendeten Standards usw. verwendet werden. Er repräsentiert die möglichen Hintergrundelemente, die von den bei der Analyse verwendeten Chemikalien stammen. Dieser Chemikalienblindwert kann bei Bedarf vom Analysenlaboratorium von der Analyse abgezogen werden, falls dies erforderlich ist. Wenn er abgezogen wird, sollte dies jedoch im Analysenbericht vermerkt werden.

3.1.3

Filterblindwert

Wert der 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 wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Chemikalienblindwerte und Blindwerte von Filtern dürfen von der Analyse abgezogen werden und sobald der Wert unter null liegt, wird der Wert als Quantifizierungswert angegeben. Wenn die Chemikalienblindwerte oder die Blindwerte von Filtern wiederholt so hoch sind, dass sie abgezogen werden müssen, sollte eine Qualitätsprüfung der Reagenzien oder Filter durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass die Subtraktion der Chemikalienblindwerte oder der Blindwerte von Filtern nicht die Verwendung von Reagenzien oder Filtern von schlechter Qualität verbirgt.

3.1.4

Feldblindwertprobe

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Feldblindwertprobe darf nicht von den Proben abgezogen werden und muss separat angegeben werden.

3.1.5

partikelförmige Fraktion

Material, das auf dem Filter abgeschieden wird

3.1.6

filtergängige Fraktion

Stoffe, die den Filter passieren und im anschließenden Absorptionssystem erfasst werden

3.1.7

Glasfritte

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

3.1.8

repräsentative Probenahme

Probenahme, festgelegt in EN 13284-1 und EN 15259

3.1.9

Elemente der Gruppe A

Arsen (As), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb), Vanadium (V) und deren Verbindungen

3.1.10

Elemente der Gruppe B

Cadmium (Cd) und Thallium (Tl) und ihre Verbindungen

3.1.11

Probenahmekampagne

Probenahme an einem Abgaskanal oder Ort im Rahmen eines Auftrages

3.2 Symbole

A	Querschnittsfläche, in Quadratmeter (m^2)
Q	Durchfluss des Probengases, in Kubikmeter je Stunde oder Liter je Minute (m^3/h oder l/min)
T	Temperatur, in Kelvin (K)
V	Gasvolumen, in Kubikmeter oder Liter, trocken bei Normbedingungen (m^3 oder l)
L	Leckrate (Volumenanteil)
O	Sauerstoff-Volumenanteil des Abgases, in Prozent (%)
m	Masse, in Milligramm (mg)
n	Anzahl an Absorptionsgefäßen
p	Druck, in Kilopascal (kPa)
P_v	Partialdruck, in Kilopascal (kPa)
β	Massenkonzentration, in Milligramm je Kubikmeter (mg/m^3); Gramm je Liter (g/l)
c	Massenkonzentration, in Gramm je Liter (g/l)
ε	Absorptionsgrad
w	Massenanteil in Prozent (%)
ρ_4^{20}	Dichte, in Kilogramm je Liter (kg/l) bei 20 °C bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C
ρ	spezifische Leitfähigkeit, in Mikro-Siemens je Meter ($\mu\text{S}\text{m}^{-1}$)
κ	spezifischer Widerstand, in Mega-Ohm und Meter ($\text{M}\Omega\text{m}$)
H_m	Feuchte, in Volumenprozent der Gase am Zulauf des Nassgaszählers
H_a	Feuchte, in Volumenprozent der Gase bei den erforderlichen Berichtsbedingungen

3.3 Abkürzungen

CRM	zertifiziertes Referenzmaterial
El	zu bestimmendes Element
FEP	Polyperfluorethen/-propen
PE	Polyethen
PFA	Perfluoralkoxy-Verbindungen
PP	Polypropen
PTFE	Polytetrafluorethylen
amb	Umgebung; als Index
Gas	gasförmig; als Index
main	Hauptstrom; als Index
side	Teilstrom; als Index
mes	Temperatur, Druck unter Messbedingungen, trocken; als Index
b	Feuchte, Druck, Temperatur unter Messbedingungen; als Index
f	Feuchte unter Normbedingungen; als Index
sol	partikelgebunden; als Index
norm	bezogen auf einen Referenz-Sauerstoffanteil von x % (Volumenanteil, trocken); als Index
per	erlaubt; als Index
obs	beobachtet; als Index
int	intern; als Index
0	Temperatur bei Normbedingungen (273 K), Druck bei Normbedingungen (101,3 kPa), Volumen (trocken bei 273 K und 101,3 kPa); als Index

4 Kurzbeschreibung

Ein bekanntes Volumen des Abgases wird nach EN 13284-1 während eines bestimmten Zeitraums und bei kontrolliertem Durchfluss durch isokinetische und repräsentative Probenahme aus dem Abgaskanal gezogen. Die partikelförmige Fraktion 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 PTFE-Aufschlussgefäß aufgeschlossen.

Die Absorptionslösungen und die Spüllösungen werden für die Analyse vorbereitet.

Die Proben werden analysiert; das Messergebnis wird als Gesamtmassenkonzentration für jedes zu bestimmende Element angegeben. Zwischen partikelförmigen und filtergängigen Fraktionen wird kein Unterschied gemacht.

5 Geräte und Chemikalien

5.1 Geräte und Chemikalien

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.

Alle Materialien sollten für die Temperatur und die Zusammensetzung der Abgase geeignet sein, mit denen sie während der Probenahme wahrscheinlich in Kontakt kommen, und unter diesen Bedingungen sowie während der Rückgewinnung der Probe inert bleiben. Es gibt Berichte darüber, dass Titan unter bestimmten Bedingungen und bei Temperaturen über 300 °C und bei Fluoridgehalten von > 20 ppm thermisch oxidieren und somit zu Problemen mit Kontamination führen kann.

5.1.2 Geräte für die Probenahme

5.1.2.1 Düse (siehe 1 in Bild B.1 a))

Der Durchmesser der Düse ist so zu wählen, dass der für die Probenahme erforderliche Gasdurchfluss eingestellt werden kann; die Wahl der Düsen muss nach EN 13284-1 erfolgen.

5.1.2.2 Filtergehäuse und Filterhalter (siehe 3 in Bild B.1 a))

Das Filtergehäuse und der Filterhalter müssen nach EN 13284-1 ausgelegt sein.

5.1.2.3 Absaugrohr (siehe 2 in Bild B.1 a))

5.1.2.4 Absorber

Es werden Frittengaswaschflaschen oder Impinger verwendet; Beispiele siehe Anhang A. Die Absorber müssen auf eine Temperatur von maximal 30 °C gekühlt werden, um eine übermäßige Verdunstung aus dem ersten Absorber zu vermeiden und den Absorptionsgrad zu verbessern. Ein Kühl-/Eisbad kann verwendet werden, um die Temperatur der Absorber zu begrenzen, was den Absorptionsgrad erhöht und die Trocknung des Gasstroms verbessert, bevor er den Trockner erreicht.

5.1.2.5 Verbindungsstücke und -leitungen

Es dürfen Kugelschliffe und andere Verbindungen aus in 5.1.1 festgelegten Materialien eingesetzt werden. PTFE beschichtete Dichtungsmaterialien dürfen ebenfalls eingesetzt werden.

Die Probenahmeapparatur nach dem Hauptstromverfahren muss den in 5.1.1 genannten Materialanforderungen von der Düse bis zum letzten Absorber genügen. Bei der Probenahme im Teilstromverfahren sind die Materialanforderungen von der Düse bis zum T-Stück und vom T-Stück bis zum letzten Absorber des Teilstroms anwendbar.

Die Länge der Verbindungen (wie z. B. Schlauchmaterial) von der Düse bis zu den Absorbern muss auf ein Minimum reduziert werden und kürzer als 1 m sein.

5.1.2.6 Pumpen

In Abhängigkeit des Verfahrens (siehe Anhang B) können zwei Pumpen für eine Probenahmeapparatur benötigt werden.

Die Pumpe(n) muss (müssen) gasdicht und korrosionsfest sein sowie die Absaugung des benötigten Gasdurchflusses bei dem im Abgaskanal herrschenden Druck ermöglichen. Zur Justierung des (der) Probendurchflusses (-flüsse) müssen Regel- und/oder Bypass-Ventile mit großem Einstellbereich vorhanden sein. Für die Unterbrechung des Gasflusses oder des – aufgrund möglicher niedriger Drücke im Kamin – möglichen Rückflusses sollten Absperrventile vorhanden sein.

Falls die Probenahmeapparatur mit Teilstrom gewählt wird, muss der Volumenstrom in der Nebenleitung berücksichtigt werden, um den erforderlichen Volumenstrom in der Hauptleitung berechnen zu können.

ANMERKUNG Es kann sinnvoll sein, zum Schutz der Pumpe(n) Filter, Wasserabscheider usw. einzusetzen.

Korrosionsresistente und gasdichte Durchflussmessgeräte (Schwebekörperdurchflussmesser, kritische Düse usw.) werden zur laufenden Überwachung des Durchflusses dringend empfohlen.

5.1.2.7 Messung des Gasvolumens

5.1.2.7.1 Allgemeines

In Übereinstimmung mit EN 13284-1 dürfen zwei Arten von Systemen zur Messung des Gasvolumens verwendet werden:

- Volumenmessungen auf Trockenbasis:
- Volumenmessungen auf Feuchtbasis.

5.1.2.7.2 Gasvolumenmessgerät

Die Anforderungen für die Messung der Durchflussmenge auf Trockenbasis sind:

- Messgerät für den atmosphärischen Druck;
- Wasserabscheider und/oder Gastrockenturm, der eine Restfeuchte von weniger als 10 g/m³ bei maximaler Durchflussrate gewährleistet;
- gasdichte Ansaugvorrichtung (z. B. Druckluftejektor, Pumpe, usw.);

ANMERKUNG 1 Gasdichtigkeit ist nicht erforderlich, wenn die Pumpe hinter dem Gasvolumenmessgerät aufgestellt ist.

- Durchflussmesser, um die Einstellung der Durchflussmenge zu ermöglichen, die gegen das Gasvolumenmessgerät (trocken) kalibriert ist;
- Gasvolumenmessgerät (trocken), dass das Gasvolumen misst, muss eine maximale erweiterte Messunsicherheit von 5 % bei der erwarteten Durchflussrate haben, wobei die damit verbundenen Messunsicherheiten für den Absolutdruck und die Absoluttemperatur (jeweils maximale erweiterte Messunsicherheit von 2,0 %) berücksichtigt werden.

Die Anforderungen für die Messung der Durchflussmenge auf Feuchtbasis sind:

- beheizte Leitungen, um eine vorgelagerte Kondensation des Probengases zu verhindern;

- beheizte kritische Düse oder ein vergleichbares Gerät (Durchflussmessgerät) muss mit einer maximalen erweiterten Messunsicherheit von 10 % bei der erwarteten Durchflussrate kalibriert werden; die Messunsicherheit von Temperatur, Druck (absolut und differentiell) darf nicht mehr als 2 % betragen;
- gasdichte Ansaugvorrichtung (z. B. Drucklufterjektor, Pumpe, usw.);

ANMERKUNG 2 Gasdichtigkeit ist nicht erforderlich, wenn die Pumpe hinter dem Gasvolumenmessgerät aufgestellt ist.

- Messgerät für den atmosphärischen Druck;
- bei Verwendung eines Nassgas-Volumenmessgeräts ist die Messung des Wasserdampfgehalts im Abgas erforderlich, damit das Gasvolumen auf ein Trockengas-Probenvolumen korrigiert werden kann. Bei Verwendung eines Nassgas-Volumenmessgeräts (Gasvolumenzähler, kritische Düse usw.) ist die Messung des Wasserdampfgehalts des Abgases am Gasvolumenzähler erforderlich, damit das Nassgasvolumen auf Trockenbasis korrigiert werden kann.

$$V_{mes}(dry) = V_{mes} \cdot \frac{P - P_v}{P} = V_{mes} \cdot \frac{100 - H_m}{100 - H_a}$$

Siehe Symbole 3.2 und Abkürzungen 3.3

P_v = Partialdruck des Wassers im Gasmessgerät;

P = Absolutdruck im Gasmessgerät;

H_m = Wassergehalt der in den Nassgaszähler eintretenden Gase.

Im besonderen Fall eines Nassgas-Volumenzählers kann davon ausgegangen werden, dass das Gas bei der Temperatur (T) des Gasvolumenmessgeräts gesättigt ist. Der Partialdampfdruck P_v ist dann gleich dem Sättigungsdampfdruck $P_{sat}(T)$ des Wassers bei der Temperatur des Gasvolumenmessgeräts:

$$V_{mes}(dry) = V_{meas(wet)} \cdot \frac{P - P_{sat}(T)}{P}$$

5.1.2.8 Gefäße für die Lagerung

Die Gefäße für die Lagerung der nicht verwendeten Absorptionslösungen (vor der Probenahme) als auch der verwendeten Absorptionslösungen, die die absorbierten Elemente enthalten (Proben), müssen aus PE bestehen. Die Verschlüsse müssen aus PTFE, PFA, FEP, PP oder nicht eingefärbtem PE hergestellt sein.

WARNUNG Bei Verwendung der Gefäße für die Lagerung von Absorptionslösung siehe Warnhinweis in 8.2.3.

5.1.3 Geräte für die Analyse

5.1.3.1 Geräte für die Aufschlüsse

Heizplatte oder Mikrowellenofen für den Aufschluss in einem geschlossenen PTFE-Aufschlussgefäß bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

5.1.3.2 PTFE-Aufschlussgefäße

Druckdichte PTFE-Aufschlussgefäße mit Deckel für den Probenaufschluss bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, passend zur jeweiligen Aufschlussvorrichtung, Volumen, z. B. 100 ml bis 200 ml.

5.1.3.3 Messzylinder

Für die verwendeten und noch nicht verwendeten Absorptionslösungen; das Volumen hängt von dem Einsatz ab, z. B. 50 ml, 100 ml und 1 000 ml. Die Messkolben bestehen aus Borosilikatglas, Quarzglas oder PE.

5.1.3.4 Messkolben

Bei der Herstellung einer Lösung hängt das Volumen von der Anwendung ab, z. B. 20 ml, 50 ml, 100 ml und 1 000 ml. Sie bestehen aus Borosilikatglas, Quarzglas oder PE.

5.1.3.5 Gefäße für die Lagerung

Für die Aufschlusslösungen; das Volumen hängt von der Anwendung ab, z. B. 50 ml, 100 ml und 1 000 ml. Die Gefäße bestehen ebenfalls aus Borosilikatglas, Quarzglas oder PE.

5.1.3.6 Pipetten und Dispensoren

Sie bestehen aus Borosilikatglas, Quarzglas oder PE.

5.2 Chemikalien und Filtermaterial

5.2.1 Allgemeines

Nur Reagenzien mit bekannten analytischen Reinheitsgraden sind zu verwenden. Alle diese Materialien müssen einen geeigneten Gehalt an den zu bestimmenden Elementen aufweisen, damit die Kriterien des Feldblindwerts erfüllt werden können (8.5).

WARNUNG Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, sicherzustellen, dass der Umgang mit allen Stoffen unter Beachtung der entsprechenden Vorschriften zum Arbeitsschutz erfolgt. Eine Risikobewertung muss im Rahmen des gesamtanalytischen Protokolls unter Einbeziehung der Prüfung für alle verwendeten Stoffe auf gesundheitlich bedenklich eingestufte Stoffe erfolgen. Besondere Aufmerksamkeit ist dem Gebrauch der Fluorwasserstoffsäure (HF) und der Notwendigkeit zu widmen, ein separates Sicherheitsdatenblatt zu entwickeln und im Laboratorium zu benutzen, um den besonderen Sicherheitsaspekt bezüglich HF anzusprechen.

5.2.2 Filter

Für jede Testserie sind nur Filter einer Charge zu verwenden, die geringe und konstante Metallgehalte aufweisen sollten. Das Filtermaterial muss für jedes der zu bestimmenden Elemente einen Blindwert von weniger als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bezogen auf die angenommenen Kubikmeter an Probengas) aufweisen, oder so beschaffen sein, dass die Kriterien des Feldblindwerts erfüllt werden können (8.5). Nur Planfilter aus Quarzwolle oder PTFE sind zu verwenden. Im Hinblick auf den Abscheidegrad gelten dieselben Anforderungen, wie sie in EN 13284-1 festgelegt sind. Für den Abscheidegrad muss ein Zertifikat des Herstellers vorliegen. Das Filtermaterial muss für die Verwendung bei der höchsten voraussichtlich auftretenden Temperatur geeignet sein.

Bei Verwendung von Filtern mit organischen Bindern müssen Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, um sicherzustellen, dass während des Aufschlusses alle auf dem Filter gesammelten Elemente aufgeschlossen werden. Die organischen Binder oder deren beim Aufschluss entstehenden Reaktionsprodukte dürfen die Analyse nicht beeinflussen.

ANMERKUNG 1 Generell wird der Gebrauch von Filtern mit organischen Bindemittel nicht empfohlen.

ANMERKUNG 2 Für Langzeitprobenahmen (mehr als 24 h) könnten andere Filter in Betracht gezogen werden, solange sie die Kriterien des Feldblindwertes (8.5) erfüllen.

5.2.3 Fluorwasserstoffsäure

HF; Massenkonzentration $w \gg 40\%$ (w/w), $\rho_4^{20} = 1,16$ kg/l, für den Aufschluss des Filters

5.2.4 Wasserstoffperoxid

H₂O₂; Massenkonzentration $w \gg 30\%$ (w/w), $\rho_4^{20} = 1,11$ kg/l

5.2.5 Salpetersäure

HNO₃; Massenkonzentration $w \gg 65\%$ (w/w), $\rho_4^{20} = 1,40$ kg/l, für den Aufschluss des Filters

5.2.6 Salzsäure

HCl; Massenkonzentration $w \gg 35\%$ (w/w), $\rho_4^{20} = 1,18$ kg/l.

5.2.7 Wasser

H₂O; doppelt destilliert oder von gleicher Qualität; spezifische Leitfähigkeit $\rho < 10 \mu\text{Sm}^{-1}$ (d. h. spezifischer Widerstand $\kappa > 0,1$ MWm).

5.2.8 Absorptionslösung

Eine Mischung aus gleichen Volumenteilen von Salpetersäure (5.2.5) und Wasserstoffperoxid (5.2.4) ist herzustellen. Ein Volumenteil dieser Mischung ist mit neun Teilen Wasser (5.2.7) zu verdünnen. Hieraus ergibt sich ein Massenanteil von $w(\text{HNO}_3) \gg 4,4\%$ und $w(\text{H}_2\text{O}_2) \gg 1,6\%$. Da sich Wasserstoffperoxid im Laufe der Zeit zersetzt, sollte diese Lösung jeweils frisch vor Ort hergestellt werden. Ein Teil der vor Ort verwendeten Absorptionslösung ist als Blindwertlösung zurückzustellen.

ANMERKUNG Alternativ kann die Salpetersäurelösung im Voraus hergestellt und das Wasserstoffperoxid vor Ort hinzugefügt werden, um das Zersetzungsproblem zu vermeiden.

5.2.9 Borsäurelösung (H₃BO₃)

Eine kalt gesättigte Borsäurelösung mit einem Massenanteil von $w \gg 5\%$ (m/v) wird durch Auflösung von ($\gg 50$ g-55 g) Borsäure in 1 000 ml warmem Wasser (5.2.7) und anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur hergestellt. Der Überstand muss zur Verwendung gefiltert oder dekantiert werden.

5.2.10 Aufschlusslösung

Die Lösung wird wie folgt hergestellt: 200 ml gesättigte H₃BO₃ (5.2.9), 30 ml HNO₃ (5.2.5) und 20 ml HF (5.2.3) werden in einen Messkolben mit ungefähr 700 ml Wasser (5.2.7) gegeben. Der Messkolben wird bis auf 1 000 ml mit Wasser (5.2.7) aufgefüllt und gut geschüttelt. Die Mischung wird in ein 1 000-ml-Aufbewahrungsgefäß überführt. Das Aufbewahrungsgefäß ist mit „Aufschlusslösung“ sowie weiteren Informationen (Datum usw.) zu beschriften. In das Aufbewahrungsgefäß sind etwa 50 ml bis 100 ml dieser Lösung abzufüllen und mit „Aufschluss-Blindwertprobe“ und allen anderen relevanten Informationen (Datum usw.) zu beschriften.

Die Aufschlusslösung muss als Blindwertlösung für alle Aufschlüsse verwendet werden, wobei Säuren einer Charge eingesetzt werden. Weiterhin muss diese Aufschlusslösung für die Verdünnung der im Labor verwendeten Standards verwendet werden (siehe 3.1.3 und 8.7.3).

5.2.11 Spülsäure

HNO₃, Massenanteil $w \gg 5\%$; zur Spülung der Aufschlussgeräte. Es sind 80 ml HNO₃ (5.2.5) vorsichtig den 300 ml Wasser (5.2.7) hinzuzufügen und mit Wasser (5.2.7) auf 1 l aufzufüllen.

ANMERKUNG Alternativ kann die Absorptionslösung auch zum Spülen der Probenahmeapparatur vor Ort verwendet werden.

5.2.12 Standardlösungen

Sie enthalten die zu bestimmenden Elemente mit β (Element) = 1 g/l; pH $\pm$ 1

Kommerziell erhältliche Standardlösungen werden so verdünnt, dass geeignete Konzentrationen erhalten werden.

5.2.13 Zertifiziertes Referenzmaterial

Kommerziell erhältliches Referenzmaterial (CRM), z. B. pulverisierte Flugasche (BCR 038), muss eingesetzt werden.

5.2.14 Aceton

Wenn Aceton zum Vorwaschen von Düse und Absaugrohr verwendet wird, muss dies so gewählt werden, dass es nicht die Gesamtanalyse beeinflusst und die Kriterien des Feldblindwerts (8.5) erfüllt werden können. Dies erfordert die Verwendung von Aceton mit hohem analytischen Reinheitsgrad, das wenig Schwebstoffe und geringe Rückstände beim Verdampfen aufweist. Die Summe der spezifischen Metalle (A) und der Metalle der Gruppe B (siehe Abschnitt 6.3) muss so niedrig wie möglich sein. Die spezifischen Werte hängen jedoch vom erwarteten Probengasvolumen der Messkampagne ab.

Der höchste analytische Reinheitsgrad der Reagenzien wird in Bezug auf den Metallgehalt empfohlen und muss verifiziert werden, um sicherzustellen, dass die Kriterien des Feldblindwertes (8.5) erfüllt werden können.

6 Probenahmeapparatur

6.1 Allgemeine Anforderungen

Die Probenahmeapparatur besteht aus:

- Absaugrohr mit einer Düse am Eingang, die für die isokinetische Probenahme geeignet ist und den Anforderungen aus EN 13284-1 entspricht;
- einem Filtergehäuse mit Filterhalter und Filter;

Das Filtergehäuse darf entweder angebracht werden:

- im Abgaskanal direkt hinter der Düse (In-stack-Filtration); oder
- außerhalb des Abgaskanals direkt hinter dem Absaugrohr (Out-stack-Filtration).

Im letzteren Fall (Out-stack-Filtration) muss das Filtergehäuse temperaturgeregelt sein.

- mindestens drei in Reihe geschalteten Absorbern;
- Pumpe(n) mit Gasvolumenmessgerät(en) und Durchflussreglern.

6.2 Geräte für die isokinetische Probenahme

Die Probenahme muss isokinetisch nach EN 13284-1 durchgeführt werden.

Hier sind nur die zusätzlichen spezifischen Anforderungen für die Probenahme von Elementen der Gruppe A und Elementen der Gruppe B (6.3) aufgeführt.

Der Aufbau der Absorber darf nach dem Hauptstrom- oder dem Teilstromverfahren erfolgen. Bei Aufbau nach dem Hauptstromverfahren wird das gesamte Probengas durch die Absorber geführt, wohingegen beim Aufbau nach dem Teilstromverfahren nur ein Teil des Probengases durch die Absorber geleitet wird.

Ausführungsbeispiele für beide Systeme zur isokinetischen Probenahme sind im Anhang B aufgeführt.

Das Absaugrohr muss temperaturgeregelt sein. Bei Verwendung der Out-stack-Filtration ist auch das Filtergehäuse mit einer Temperaturregelung auszurüsten. Werden die Absorber im Teilstromverfahren eingesetzt, muss auch das T-Stück (d. h. die Verbindung zu und das T-Stück selbst) temperaturgeregelt sein. Die bloße Isolierung ohne zusätzliche Heizung dieser Teile ist nicht erlaubt.

ANMERKUNG Nur die thermische Isolierung des Verbindungsstückes und des T-Stückes reicht nicht zur Einhaltung derselben Temperatur, wie sie im Absaugrohr herrscht, aus. Die Wärmezufuhr durch das Probengas ist zu gering, um die Wärmeverluste – auch bei Isolierung – zu kompensieren.

Die Geräteteile, die mit dem Abgas in Berührung kommen, dürfen nur aus den in 5.1.1 genannten Materialien gefertigt sein.

Zur Überwachung der isokinetischen Bedingungen sind weitere Messgeräte erforderlich. In EN 13284-1 sind Beschreibungen der Geräte und die entsprechenden Anforderungen aufgeführt.

6.3 Absorber und Absorptionsgrad

Für eine effiziente Absorption der zu bestimmenden Elemente in der Gasphase müssen drei Absorber in Reihe geschaltet werden.

Eine Reihe von Metallen wird oft zusammen als Gruppe gemessen und zum Vergleich mit einem ELV für Gesamtmetalle zusammengefasst. Zum Beispiel werden Metalle in der Regel in zwei Gruppen angegeben (**ANMERKUNG 2**):

- Elemente der Gruppe A (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb und V)
- Elemente der Gruppe B (Cd und Tl)

Die Prüfung des Absorptionsgrads (Gleichung 1) wird für jede Gruppe von Metallen separat durchgeführt.

Der Absorptionsgrad wird nach Gleichung 1 ermittelt.

$$\eta = 100 \times \left(1 - \frac{m_{\text{gas},3}}{m_{\text{sol}} + \sum_{i=1}^n m_{\text{gas},i}} \right) \quad (1)$$

Dabei ist

- η der Absorptionsgrad (%);
- $m_{\text{gas},3}$ die Masse (mg) des Analyten in Absorber 3 (Absorber 4, wenn ein optionaler Absorber hinzugefügt wurde, wenn eine hohe Feuchtigkeit im Gasstrom zu erwarten ist);
- m_{sol} die Masse des Analyten in der Feststoffphase (mg);
- $m_{\text{gas},i}$ die Masse des Analyten in allen Absorbern (mg).

Wenn eines der einzelnen Metallelemente im letzten Absorber (z. B. Sb) mehr als 10 % der gesamten kombinierten Masse für dieses einzelne Element (d. h. Filter, Spülflüssigkeit und Absorber) ausmacht, muss das Ergebnis für alle Metalle dieser Gruppe verworfen werden.

Die Anforderung, dass die Prüfung des Absorptionsgrades bestanden werden muss, ist jedoch nicht für jede Gruppe anwendbar (siehe Anmerkung 1):

- für einzelne Metallelemente, wenn die Einzelmasse des Elements im Endergebnis weniger als 1 % des Ergebnisses für die Gesamtmasse der Metalle in der Gruppe beträgt; oder
- wenn das kombinierte Gesamtergebnis für die Metalle in der Gruppe weniger als 30 % des ELV beträgt.

ANMERKUNG 1 Die Überprüfung des Absorptionsgrads ist umso weniger wirksam, je geringer die Schadstoffkonzentration in einem Abgas ist.

ANMERKUNG 2 Beispiel:

- Elemente der Gruppe A (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb und V kombiniert) – z. B. ELV: 0,5 mg/m³
- Elemente der Gruppe B (Cd und Tl kombiniert) – z. B.: ELV: 0,05 mg/m³

Bei kombiniert gemessenen Metallen (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb und V) wäre es nicht erforderlich, dass jedes einzelne Element das Kriterium des letzten Absorbers von weniger als 10 % erfüllt, wenn das kombinierte Gesamtergebnis für die Probenahmeapparatur unter 0,15 mg/m³ liegt (d. h. < 30 % des ELV).

Für kombiniert gemessenes Cd und Tl wäre es nicht notwendig, das Kriterium des letzten Absorbers von weniger als 10 % einzuhalten, wenn das kombinierte Gesamtergebnis von Cd und Tl für die Probenahmeapparatur unter 0,015 mg/m³ liegt (d. h. < 30 % des ELV).

7 Reinigung der Probenahmeapparatur vor der Probenahme

Die Teile der Probenahmeapparatur, die mit dem Probengas in Berührung kommen und Teil der Probe sind, müssen vor der Probenahme gereinigt werden.

Die folgenden inneren Teile müssen gereinigt werden: Düse, Absaugrohr, Filtergehäuse, Filterhalter, T-Stück (falls verwendet), Absorber, Verbindungsleitungen, Gefäße zur Aufbewahrung der Absorptionslösungen und Proben, Transportbehälter für Filter (z. B. Petri-Schalen).

Beispiele für Reinigungsverfahren sind im Anhang C aufgeführt.

8 Verfahren

8.1 Allgemeine Anforderungen

Die Probenahme muss in Übereinstimmung mit den Mess- und Planungsanforderungen aus EN 15259 und den spezifischen Anforderungen aus EN 13284-1 durchgeführt werden. Dazu gehört die Verwendung von Netzmessungen, um eine repräsentative Probenahme zu erhalten, das schnelle Durchfließen des Abgaskanals und die Bestimmung der Gasdichte, um sicherzustellen, dass eine isokinetische Probenahme durchgeführt werden kann.

Das Absaugrohr, der außen liegende Filter und das T-Stück (siehe 6.2) müssen mindestens 20 K (°C) über der Abgastemperatur oder – wenn dies die höhere Anforderung darstellt – 20 K (°C) über dem Taupunkt der Säure (bis maximal 180 °C) gehalten werden.

Die Probenahmezeit muss ausreichend sein, um den gesetzlichen oder anderen bindenden Anforderungen genügen zu können.

Das Probenahmenvolumen muss ausreichend bemessen sein, um die geforderten Bestimmungsgrenzen zu erreichen. Dies hängt von den verwendeten Analysetechniken ab.

8.2 Behandlung und Aufbau der Probenahmeapparatur

8.2.1 Einlegen des Filters

Der Filter muss in das Filtergehäuse, das sich am Absaugrohr befindet, eingelegt werden. Bei der Handhabung des Filters muss vorsichtig vorgegangen werden, um Kontaminationen zu vermeiden.

ANMERKUNG Falls eine ausreichend große Anzahl an Filtergehäusen oder Filterkassetten zur Verfügung steht, können die Filter im Laboratorium eingelegt werden, sodass vor Ort nur ein Austausch der Filtergehäuse erforderlich ist.

8.2.2 Anbau der Düse

Der geeignete Düsendurchmesser muss nach EN 13284-1 ermittelt werden. Die Düse ist bei Out-stack-Filtration an dem Absaugrohr bzw. bei In-stack-Filtration an dem Filtergehäuse installiert.

8.2.3 Aufbau der Absorber

Die Absorber müssen mit einer geeigneten Menge (z. B. mindestens 25 % des Absorbervolumens) an Absorptionslösung gefüllt werden (5.2.8), sodass ein ausreichender Gas/Flüssigkeitskontakt in den Absorbern sichergestellt ist. Ein leerer Absorber sollte als Schutz für die nachgeschaltete Pumpe nach dem letzten mit Absorptionslösung gefüllten Absorber eingebaut werden.

Wenn eine große Menge an Kondensat zu erwarten ist, darf dem ersten Absorber ein leerer Absorber vorgeschaltet werden, um sicherzustellen, dass die Absorptionslösung in Absorber 1 nicht übermäßig verdünnt wird. Der Inhalt dieses zusätzlichen Absorbers muss mit der Absorptionslösung in Absorber 1 kombiniert werden, wobei der zusätzliche Absorber bei der Wiederherstellung der Probe ausgespült wird.

WARNUNG Aus Glas bestehende Absorber oder Gaswaschflaschen sind nicht bereits im Laboratorium zu befüllen, da der aus der Zersetzung von H_2O_2 möglicherweise während der Lagerung entstehende Überdruck zur Explosion führen kann. Da die Absorptionsflüssigkeiten stark korrosiv sind, müssen, um die Verletzung von Personen und/oder Beschädigung der Geräte zu vermeiden, die Vorschriften zum Arbeitsschutz unter besonderer Berücksichtigung des Bruches oder der Leckage der Absorber beachtet werden.

8.2.4 Dichtigkeitsprüfung

Zu Beginn jedes Probenahmeverfahrens muss die gesamte Probenahmeapparatur auf Dichtigkeit geprüft werden.

Dies kann mit einem der drei in Anhang B beschriebenen Verfahren erfolgen (andere Verfahren dürfen verwendet werden, wenn sie zu gleichwertigen Ergebnissen führen).

Die Leckrate der Probenahmeapparatur darf 2,0 % des erwarteten Probengasdurchflusses nicht überschreiten.

Bei der Durchführung der Dichtigkeitsprüfung muss darauf geachtet werden, dass die Absorptionslösung nicht zum Absaugrohr zurückfließt. Die Versiegelung des Absaugrohrs muss immer entfernt werden, bevor die Pumpen abgeschaltet werden.

Es wird empfohlen, die Funktionsfähigkeit des Probenahmesystems auch während der Probenahme zu überprüfen, indem die Konzentration der geeigneten Abgaskomponente (z. B. Sauerstoff) direkt im Kamin und stromabwärts in der Probenahmeleitung des Gases gemessen wird. Jeder systematische Unterschied zwischen diesen Konzentrationen kann auf eine Leckage im System hinweisen und die Prüfung ungültig machen, wenn dies einer Leckagerate entspricht, die >2 % des erwarteten Probengasdurchflusses beträgt. Dieses Verfahren weist nur auf gröbere Leckagen hin und kann nicht als primäres Dichtigkeitsprüfverfahren verwendet werden.

Bei der Überwachung von Verfahren, die nicht auf Verbrennung beruhen, und bei denen tatsächlich Sauerstoff in der Umgebung vorhanden ist, sollte besonders darauf geachtet werden, dass während der Probenahme keine Leckagen auftreten, da das oben beschriebene Verfahren nicht verwendet werden kann.

8.2.5 Installation der Geräte im Abgaskanal

Die komplett zusammengebaute, auf Dichtigkeit geprüfte und beheizte Probenahmeapparatur ist an der Probenahmeöffnung des Abgaskanals zu installieren. Im Falle, dass im Abgaskanal Unterdruck herrscht, ist dafür Sorge zu tragen, dass die Absorptionslösung nicht in das Probenahmegerät zurücksteigt. Weiterhin ist sicherzustellen, dass die Düse in Richtung des Abgasstromes zeigt.

Die Pumpen sollten so früh wie möglich gestartet werden, um die Exposition der inneren Oberflächen der Absaugrohre/Düsen zu minimieren.

Während des Einbringens der Probenahmeapparatur in die Probenahmeöffnung ist die Kontamination des inneren Teils der Düse mit Staub zu vermeiden.

WARNUNG Im Falle eines Überdrucks im Abgaskanal können gefährliche Dämpfe aus der Probenahmeöffnung austreten. In Übereinstimmung mit den entsprechenden Risikobeurteilungen sollte eine geeignete persönliche Schutzausrüstung (PSA) verwendet werden.

8.3 Durchführung der Probenahme

Es ist sicherzustellen, dass die Probenahmeapparatur auf den vorgesehenen Temperaturbereich aufgeheizt ist. Das anfängliche Gasvolumen ist abzulesen, die Messung ist zu starten, indem das Abgas aus dem Abgaskanal abgesaugt wird. Die Startzeit wird aufgezeichnet.

Isokinetische Probenahme und Netzmessungen sind in Übereinstimmung mit EN 13284-1 durchzuführen, einschließlich der Anforderungen an die Probenahme im Hinblick auf die Messung der Temperatur und des Drucks von Gaszählern und die Häufigkeit dieser Messungen.

Kurz vor Ende der angestrebten Probenahmezeit wird die Temperatur und – falls erforderlich – der Druck an dem/den Gasvolumenmessgerät(en) abgelesen. Die Probenahme ist zu stoppen und die Zeit aufzuzeichnen. Das Gasvolumenmessgerät und der atmosphärische Druck sind zu vermerken.

8.4 Abbau der Probenahmeapparatur

8.4.1 Allgemeines

Das Absaugrohr und die Düse sind aus dem Abgaskanal zu entfernen und abkühlen zu lassen. Das Absaugrohr, das Filtergehäuse und die Absorber werden ausgebaut. Die Innenflächen der Probenahmeapparatur sind vor äußerer Kontamination zu schützen.

WARNUNG Im Falle eines Überdruckes im Kamin sind Arbeitsschutzmaßnahmen zu ergreifen, da toxische Dämpfe aus der Probenahmeöffnung während dem Abbau der Apparatur entweichen können.

8.4.2 Zerlegung des Filtergehäuses

Das Filtergehäuse wird an einem geeigneten Ort, an dem Verunreinigungen des Filters vermieden werden können, geöffnet. Der Filter wird in einem eindeutig identifizierbaren Transportbehälter platziert.

Falls eine ausreichend große Anzahl an Filtergehäusen zur Verfügung steht, ist die Zerlegung vor Ort nicht notwendig. Diese Handhabung kann dann im Laboratorium vorgenommen werden. Es ist sicherzustellen, dass das Filtergehäuse für den Transport mit einer Abdeckung versehen ist, um es vor Kontamination zu schützen.

8.4.3 Spülung der Probenahmeapparatur

Die Düse, das Absaugrohr und der vordere Teil des Filtergehäuses sind nach jeder Messung mit Spülsäure (5.2.11) oder mit Absorptionslösung (5.2.8) zu reinigen. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass eine ausreichende Menge an Spülflüssigkeit für die gesamte innere Oberfläche der erwähnten Geräte verwendet wird.

Die benutzte Spülsäure wird in einem eindeutig identifizierbaren Gefäß aufbewahrt. Das Gewicht oder das Volumen der Flüssigkeit wird bestimmt und aufgezeichnet. Dies darf direkt vor Ort oder später erfolgen.

8.4.4 Spülung der Verbindung zu dem ersten Absorber

Nach jeder Messung wird der hintere Teil des Filters und die Verbindung (zwischen Filtergehäuse und erstem Absorber) mit Spülsäure (5.2.11) oder mit Absorptionslösung (5.2.8) gespült, wobei die Flüssigkeit in den ersten Absorber hineingespült wird.

8.4.5 Handhabungen von Absorptionslösungen der Absorber

Für jede Messreihe jeder einzelnen stationären Quelle muss für mindestens eine der Messungen eine Prüfung des Absorptionsgrads (6.3) durchgeführt werden. Für die anderen Messungen darf der Inhalt aller Absorber vereinigt werden. Dabei sollten alle zusätzlichen Absorber berücksichtigt werden, die aufgrund des hohen Feuchtegehalts der Abgase der Probenahmeapparatur hinzugefügt wurden.

Die Absorber und die Oberfläche der Verbindungsstücke, die mit dem Abgas in Berührung kommen, sind nach jeder Messung mit Spülsäure (5.2.11) oder mit Absorptionslösung (5.2.8) zu spülen, um sicherzustellen, dass die Metallelemente bestmöglich ermittelt werden. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass eine ausreichende Menge Spülflüssigkeit für die Befeuchtung der gesamten inneren Oberfläche der Absorber verwendet wird, wobei die verwendete Menge so gering wie möglich gehalten werden sollte, da es sonst zu einer Verdünnung der Probe kommt, was sich auf die Nachweisgrenze auswirkt. Die Waschflüssigkeiten müssen der entsprechenden Absorberflasche hinzugefügt werden.

Die Absorptionsflüssigkeiten der Absorber sind in eindeutig identifizierbare Aufbewahrungsgefäße zu überführen.

Es sollte ein Verfahren vorhanden sein, um zu beurteilen, ob während des Transports der Absorptionslösungen Verluste aufgetreten sind.

Das Volumen der Lösungen kann vor Ort durch Wiegen oder durch ein anderes geeignetes Verfahren bestimmt werden, oder der Füllstand der Lösung kann auf dem Aufbewahrungsgefäß gekennzeichnet werden, um nach dem Transport zu prüfen, dass keine Verluste aufgetreten sind.

Besondere Sorgfalt ist während der Spülung der Absorber erforderlich, wenn diese Glasfritten im Steigrohr enthalten. Die Spülvorgänge sind in diesen Fällen sehr gründlich durchzuführen, da die Absorptionslösung aus diesen Absorbern nur sehr schwer abgespült werden kann.

ANMERKUNG Zusätzliche Prüfungen des Absorptionsgrads bei weiteren Messungen werden durch dieses Dokument nicht ausgeschlossen und können nützlich sein, wenn die Prüfungen für behördliche Zwecke durchgeführt werden, um die Anforderungen zur erneuten Prüfung des Verfahrens zu reduzieren, sollte eine Prüfung des Absorptionsgrads fehlschlagen.

8.5 Feldblindwertproben

Mindestens ein Feldblindwert muss bei jeder Messkampagne an der Probenahmeplattform vor Ort entnommen werden (wenn mehrere Abgaskäle dieselbe Probenahmeplattform nutzen, ist eine einzige Feldblindwertprobe erforderlich). Hierbei ist nach 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4 und 8.4 zu verfahren, wobei das Absaugrohr nicht in den Abgaskanal eingeführt wird. Der Filter, die Spüllösungen und die Absorptionslösungen müssen für die Analyse gesammelt werden. Das durchschnittliche Volumen aus den in der Messkampagne durchgeführten Prüfungen sollte verwendet werden, wenn diese vergleichbar sind. Wenn eine Prüfung viel kürzer ist und in die Prüfkampagne einbezogen werden soll, muss das kleinste zu prüfende Volumen für die Bestimmung der Feldblindwertprobe verwendet werden. Falls der Feldblindwert größer als 10 % des Grenz- oder Richtwertes ist, so müssen die Messwerte des entsprechenden Teils der Messkampagne verworfen werden.

Wenn der berechnete Wert für einen Teil der Probenahmekampagne kleiner ist als der vorangegangene Feldblindwert, wird das ermittelte Ergebnis als kleiner oder gleich dem Blindwert definiert.

Die Feldblindwertprobe darf nicht von den Proben abgezogen werden und muss separat ausgewiesen werden.

Das Volumen des Gases, das bei der Probenahme gesammelt wird, sollte bei der Planung der Probenahmekampagne berücksichtigt werden, um sicherzustellen, dass die Anforderung an den Blindwert, der weniger als 10 % des ELV betragen muss, ohne Probleme erfüllt werden kann. Darüber hinaus muss das Volumen des Probengases so groß sein, dass potenzielle Störfaktoren oder Kontaminanten, die durch Metalle im Filter oder auf den Glaswaren der Apparatur entstehen, auf ein Minimum reduziert werden und für den gemessenen Wert der Probe praktisch unbedeutend werden.

8.6 Anforderungen für die Lagerung der Proben

Flüssige Proben sind in PE-Flaschen bei einer Temperatur unter 6 °C im Laboratorium aufzubewahren, insbesondere dann, wenn die Analyse später stattfindet. Während des Transports und vor Ort sollten die Proben jedoch unter 25 °C gehalten werden.

Die Lösungen müssen spätestens innerhalb von vier Wochen nach der Probenahme analysiert werden.

8.7 Probenvorbehandlung vor der Analyse

8.7.1 Allgemeines

Bevor die unterschiedlichen Proben analysiert werden können, sind Probenvorbehandlungen notwendig. Diese Probenvorbehandlungen sind in 8.7.3 bis 8.7.4 beschrieben. Die vorbereiteten Proben, die vom Filter und der Absorptionslösung herrühren, sollten getrennt analysiert werden. In jedem Fall aber muss die Lösung des letzten Absorbers für mindestens eine der während der Messkampagne gewonnenen Proben getrennt analysiert werden.

8.7.2 Vorreinigung der für den Aufschluss benötigten Geräte

Nach der Reinigung in einer Laborspülmaschine wird die für den Aufschluss benötigte Ausrüstung zusätzlich durch die Spülung mit Spülsäure (5.2.11) in einem Bad über 24 h gereinigt. Jegliches andere GLP(Good Laboratory Practice)-Verfahren darf angewendet werden.

8.7.3 Behandlung des zertifizierten Referenzmaterials und des Filters

8.7.3.1 Allgemeines

Der Probenahmefilter muss in einem geschlossenen PTFE-Aufschlussgefäß bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck aufgeschlossen werden; PTFE-Filter werden in der gleichen Weise ohne Auflösung des Filtermaterials behandelt. Das vorliegende Verfahren erläutert, wie der Probenahmefilter durch Aufschluss mit einer Mischung aus HNO_3 und HF aufgelöst wird. Nach dem Aufschluss wird Borsäure zu der Flüssigkeit gegeben, um überschüssiges Fluorid zu komplexieren. Gleichzeitig löst Borsäure unlösliche Fluoride durch Komplexbildung.

ANMERKUNG Es ist möglich, die Borsäure nicht zu verwenden, vorausgesetzt, die erhaltenen Ergebnisse sind bei der gleichen Art von Filter vergleichbar. Durch die Verwendung eines HF-resistenten (z. B. PTFE) Systems an der Probenezuführung im ICP-MS entfällt z. B. die Notwendigkeit, HF mit Borsäure zu neutralisieren.

Die beschriebenen Verfahren sind für Planfilter von ungefähr 100 mg je Filter und maximal 10 mg auf dem Filter gesammelten Partikeln validiert. Wenn die Masse des Filters und/oder die Masse der Partikel höher ist, sollte das Laboratorium beurteilen, ob die in 8.7.3.2 angegebenen Säuremengen ausreichend sind oder erhöht werden müssen.

Flugasche als zertifiziertes Referenzmaterial (CRM) mit zertifizierten Werten für die relevanten Elemente muss nach denselben Verfahren aufgeschlossen werden, die für die Filter beschrieben wurden. Die Masse des aufgeschlossenen CRM sollte mindestens die in der Anweisung des CRM empfohlene Mindestmasse betragen. Wenn die auf dem Filter gesammelte Masse höher ist als die empfohlene Mindestmenge des CRM, sollte eine ähnliche Masse wie die auf dem Filter gesammelte aufgeschlossen werden. Diese Lösung ist die Kalibrierkontrolllösung.

Falls sich elementarer Kohlenstoff auf dem Filter befindet, so wird dieser durch das beschriebene Verfahren nicht aufgeschlossen. Sollte elementarer Kohlenstoff in der Aufschlusslösung sichtbar sein, muss die Lösung vor der weiteren Analyse gefiltert werden. Dies ist im Prüfbericht festzuhalten.

8.7.3.2 Allgemeines Verfahren

- Der Filter wird aus dem Transportgefäß (siehe 8.4.2) in das PTFE-Aufschlussgefäß überführt. Hierfür muss eine Pinzette (Titan, Gold, Kunststoff oder mit Kunststoffüberzug) verwendet werden. Der Filter darf gefaltet werden, damit er in das PTFE-Aufschlussgefäß passt;
- die Filteridentifikationsnummer und die Gefäßidentifikationsnummer sind im Laborjournal festzuhalten; weitere relevante Informationen sind ebenfalls festzuhalten;
- der Transportbehälter ist mit 1,5 ml HNO_3 (5.2.5) zu reinigen; die Laboratoriums-Reinigungslösung ist in das PTFE-Aufschlussgefäß hinzuzugeben;
- weitere 1,5 ml HNO_3 (5.2.5) werden in das PTFE-Aufschlussgefäß gegeben;
- 2,0 ml HF (5.2.3) werden in das PTFE-Aufschlussgefäß gegeben. Der Filter muss vollständig benetzt sein;
- das PTFE-Aufschlussgefäß wird entsprechend der Gebrauchsanweisung des Herstellers zusammengebaut.

Falls ein Ofen oder eine Heizplatte als Wärmequelle verwendet wird, so ist nach 8.7.3.3 zu verfahren. Wird hingegen ein Mikrowellenofen eingesetzt, so ist nach 8.7.3.4 vorzugehen.

8.7.3.3 Aufheizen im Ofen oder auf der Heizplatte

- a) Das geschlossene PTFE-Aufschlussgefäß wird im Ofen platziert und auf eine Temperatur von wenigstens 160 °C über mindestens 8 h erhitzt;
- b) das PTFE-Aufschlussgefäß wird entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das PTFE-Aufschlussgefäß wird vorsichtig geöffnet; 20 ml Wasser (5.2.7) und 20 ml H₃BO₃ (5.2.9) werden vorsichtig hinzugefügt;

Das Hinzufügen von Wasser zu einer konzentrierten sauren Lösung kann ein Risiko darstellen und sollte daher mit Vorsicht durchgeführt werden.

- c) das PTFE-Aufschlussgefäß wird für 2 h bei 150 °C in den Ofen gestellt;
- d) das PTFE-Aufschlussgefäß wird entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das PTFE-Aufschlussgefäß wird vorsichtig geöffnet und die Flüssigkeit quantitativ in einen 100-ml-Messkolben überführt;
- e) die Innenwände des PTFE-Aufschlussgefäßes werden mehrmals mit Wasser, das jeweils in den Messkolben gegeben wird, gewaschen. Der Messkolben wird vorsichtig mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und anschließend gut geschüttelt.

Bei geringen Konzentrationen auf/im Filter kann ein 50 ml-Messkolben anstelle eines 100 ml-Messkolbens verwendet werden. Größere Volumina dürfen jedoch nicht verwendet werden, da sonst die Nachweisanforderungen nicht erfüllt werden können;

- f) das Gefäß wird mit der Filteridentifikationsnummer usw. beschriftet;
- g) der Aufschluss kann der Analyse zugeführt werden.

8.7.3.4 Aufheizen im Mikrowellenofen

Für den Aufschluss im Mikrowellenofen gibt es mehrere individuelle Verfahren, die von den Laboratorien angewendet werden dürfen. In diesem Unterabschnitt werden Mindestanforderungen zur Sicherstellung des vollständigen Filteraufschlusses aufgeführt.

Die Mindestanforderungen beziehen sich auf die Benutzung eines PTFE-Aufschlussgefäßes im Mikrowellenofen. Falls zwei oder mehr PTFE-Aufschlussgefäße in dem gleichen Ofen zur gleichen Zeit aufgeheizt werden, ist das Verfahren entsprechend zu modifizieren. Dabei ist die Gebrauchsanweisung des Herstellers des Mikrowellenofens zu beachten.

- a) Das geschlossene PTFE-Aufschlussgefäß wird in den Mikrowellenofen gestellt und in Übereinstimmung mit dem internen Aufheizprogramm, das die nachfolgenden Mindestanforderungen erfüllen sollte, aufgeheizt:

Mindestleistung (in jedem Verfahrensschritt): 800 W;

Mindestheizdauer (mit Ausnahme der Zeit, in der nicht geheizt wird): 15 min bei oder über 200 °C.

- b) Das PTFE-Aufschlussgefäß wird entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das PTFE-Aufschlussgefäß wird vorsichtig geöffnet; 20 ml Wasser (5.2.7) und 20 ml H₃BO₃ (5.2.9) werden hinzugegeben;
- c) das PTFE-Aufschlussgefäß wird in den Mikrowellenofen gestellt und für weitere 10 min erhitzt;

- d) das PTFE-Aufschlussgefäß wird entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das PTFE-Aufschlussgefäß wird vorsichtig geöffnet und die Flüssigkeit quantitativ in einen 100 ml Messkolben überführt;
- e) die Innenwände des PTFE-Aufschlussgefäßes werden mehrmals mit Wasser, das jeweils in den Messkolben gegeben wird, gewaschen. Der Messkolben wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und anschließend gut geschüttelt.

Falls geringe Mengen an den zu bestimmenden Elementen auf dem Filter erwartet werden, darf ein 50 ml Messkolben anstelle des 100 ml Messkolbens verwendet werden;

- f) das PTFE-Aufschlussgefäß wird mit der Filteridentifikationsnummer usw. beschriftet.

Der Aufschluss kann der Analyse zugeführt werden.

8.7.4 Vorbehandlung der Absorptionslösungen

Es ist nicht notwendig, die Absorptionslösungen einer Vorbehandlung zu unterziehen, mit der Ausnahme, dass sie mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt werden müssen oder es muss das Volumen gemessen werden. Ein Aliquot der Probe wird entnommen und nach 8.8 analysiert.

8.7.5 Vorbehandlungen der Spüllösungen

Die Spüllösungen werden vor dem Aufschluss nach folgendem Verfahren behandelt:

- a) Es ist sicherzustellen, dass der pH-Wert der Probe 2 oder kleiner ist. Falls das nicht der Fall ist, sind die Proben unter Rühren vorsichtig mit konzentrierter HNO_3 (5.2.5) auf $\text{pH} \gg 2$ einzustellen;
- b) mit Wasser (5.2.7) wird die Probe in ein Becherglas gespült und mit einem gewellten Uhrenglas abgedeckt;
- c) die Probe wird auf einer heißen Platte bei einer Temperatur knapp unterhalb des Siedepunktes auf ein Volumen von ungefähr 20 ml eingeengt;
- d) die Probe wird aufgeschlossen, indem sie quantitativ in ein PTFE-Aufschlussgefäß überführt wird und vorsichtig 3 ml HNO_3 (5.2.5) und 2 ml HF (5.2.3) hinzugegeben werden;
- e) anschließend wird nach den in 8.7.3.3 oder 8.7.3.4 beschriebenen Verfahren vorgegangen.

ANMERKUNG Falls die Spülflüssigkeit des Absaugrohres zusammen mit dem Filter analysiert wird, werden beide Aufschlusslösungen zusammengegeben.

8.8 Analyse

Die zur Messung der Proben verwendeten Geräte (z. B. AAS, ICP-OES, ICP-MS) sollten vor dem Einsatz auf Empfindlichkeit, Querempfindlichkeiten, Linearität, Nachweisgrenzen und Leistungsfähigkeit geprüft werden. Die Proben sind im Hinblick auf die verwendeten Messgeräte entsprechend zu verdünnen.

Eine Reihe an Kalibrierstandards (vorzugsweise 3 Standards und eine Kalibrierblindwertlösung) sind im geeigneten Konzentrationsbereich herzustellen. Der Konzentrationsbereich muss den verwendeten Messgeräten angepasst sein und den Konzentrationsbereich, in dem die zu bestimmenden Elemente erwartet werden, abdecken (siehe Bild 1). Die Standards sollten durch Verdünnung kommerziell erhältlicher Multi-Element-Standards hergestellt werden. Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden muss mindestens 0,98 betragen. Falls dies nicht der Fall ist, ist der Fehler zu ermitteln und anschließend erneut zu kalibrieren.

Die Lage des Kalibrierungsniveaus sollte für jedes Element mit einer Kalibrierkontrolllösung geprüft werden, die aus CRM – wie in 8.7.3 beschrieben – hergestellt wird. Diese Lösung ist aus zertifiziertem Referenzmaterial, das die gleiche Matrix wie die Proben haben sollte, herzustellen. Die Konzentrationen der Elemente in der Kalibrierkontrolllösung sollten in der oberen Hälfte des Kalibrierbereiches liegen. Die Kalibriergerade ist zuerst mit der Blindwertlösung zu prüfen. Anschließend ist die Kalibrierkontrolllösung zu verwenden. Die gemessenen Elementkonzentrationen der Kalibrierkontrolllösung dürfen nicht mehr als 10 % von den zertifizierten Werten abweichen oder müssen – in Abhängigkeit, welcher Wert höher ist – innerhalb des zweifachen Unsicherheitsbereiches liegen, der mit Hilfe der Daten von dem zertifizierten Referenzmaterial berechnet wird. Falls dies nicht der Fall ist, ist der Fehler zu ermitteln und anschließend erneut zu analysieren.

Die Proben werden vermessen. Nach jeder 5. Messung ist die Blindwertlösung auf mögliche Kontaminationen zu überprüfen. Um die Drift des Analysengerätes zu prüfen, sollte in bestimmten Abständen (z. B. nach jeder 10. Probenbestimmung) die Kalibrierkontrolllösung gemessen werden. Falls die Ergebnisse der Messungen der Kalibrierkontrolllösung nicht im Bereich von 10 % der zertifizierten Werte liegen, so ist der Fehler zu ermitteln und abzustellen. Falls nötig, ist das Analysengerät erneut zu kalibrieren; die Proben sind erneut zu analysieren, wobei mit der letzten Messung begonnen wird, bei der die Drift im 10-%-Bereich lag (siehe vorhergehenden Paragraphen).

Bei der Handhabung des Gerätes sind die Gebrauchsanweisungen des Herstellers zu beachten.

Die Empfindlichkeit, die Nachweisgrenze des Analysengerätes, die Präzision, der lineare dynamische Bereich und die Querempfindlichkeiten müssen untersucht und für jede einzelne Spektrallinie des zu bestimmenden Elements auf dem jeweiligen Messgerät bestimmt werden.

Die mittleren Konzentrationen der Elemente dürfen nicht mehr als 10 % von den zertifizierten Werten abweichen oder müssen – in Abhängigkeit, welcher Wert höher ist – innerhalb des zweifachen Unsicherheitsbereiches liegen, der mit Hilfe der Daten von dem zertifizierten Referenzmaterial berechnet wird.

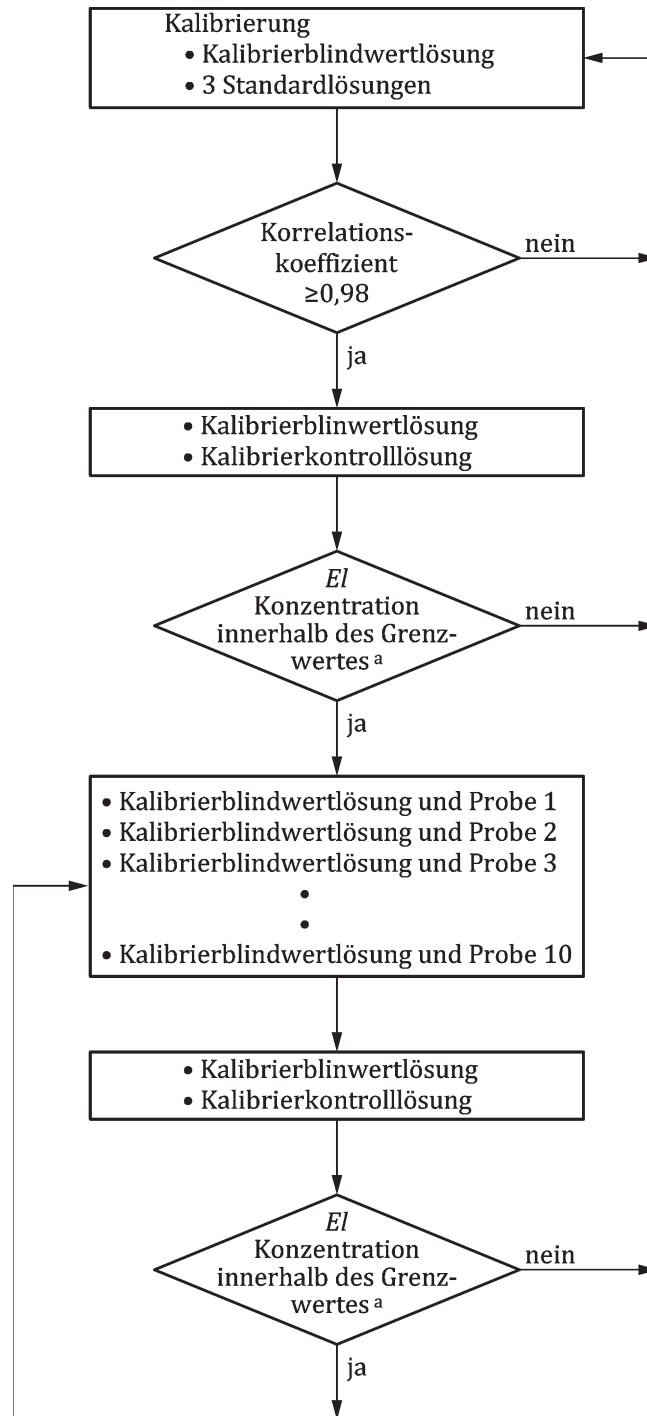


Bild 1 — Ablaufschema des analytischen Verfahrens

9 Angabe der Ergebnisse

9.1 Berechnung

9.1.1 Gasvolumen bei trockenen Bedingungen bei Verwendung eines Nassgaszählers

Bei Verwendung eines Nassgas-Volumenzählers ist die Messung des Wasserdampfgehalts des Abgases erforderlich, um das Gasvolumen auf ein trockenes Gasvolumen zu korrigieren, wie nachfolgend in Gleichung (2) und Gleichung (3) dargestellt.

Die Messung des Wasserdampfgehalts des Abgases am Gasvolumenmessgerät ist erforderlich, damit das feuchte Gasvolumen auf Trockenbasis korrigiert werden kann.

$$V_{mes(dry)} = V_{mes(wet)} \cdot \frac{P - P_v}{P} = V_{mes(wet)} \cdot \frac{100 - Hm}{100 - Ha} \quad (2)$$

Siehe Symbole 3.2 und Abkürzungen 3.3

Im besonderen Fall eines Nassgas-Volumenzählers kann davon ausgegangen werden, dass das Gas bei der Temperatur (T) des Gasvolumenmessgeräts gesättigt ist. Der Partialdruck des Dampfes P_v ist dann gleich dem Sättigungsdampfdruck $P_{sat(T)}$ des Wassers bei der Temperatur des Gasvolumenmessgeräts:

$$V_{mes(dry)} = V_{meas(wet)} \cdot \frac{p - p_{sat(T)}}{p} \quad (3)$$

Siehe Symbole 3.2 und Abkürzungen 3.3

Der Feuchtegehalt der Probe sollte entweder durch Wiegen der Impinger in der Probenahmeapparatur und Bestimmung ihrer Gewichtszunahme in Übereinstimmung mit EN 14790 oder durch eine separate Prüfung in Übereinstimmung mit EN 14790 bestimmt werden.

9.1.2 Gasvolumen bei Normbedingungen

Die Umrechnung des Gasvolumens bei Messbedingungen auf das Volumen bei Normbedingungen wird nach Gleichung (4) durchgeführt:

$$V_0 = V_{mes(dry)} \cdot \frac{T_0}{T_{mes}} \cdot \frac{P_{mes}}{P_0} \quad (4)$$

Siehe Symbole 3.2 und Abkürzungen 3.3

ANMERKUNG In den folgenden Gleichungen werden Volumina unter Normbedingungen und auf Trockenbasis verwendet.

9.1.3 Gesamt-Element-Konzentration

Die gesamte Massenkonzentration für jedes Element im Abgas wird wie folgt berechnet.

1) Für die Probenahme nach dem **Teilstromverfahren** siehe Gleichung (5):

$$\beta_{El} = \frac{m_{El,sol}}{V_{main} + V_{side}} + \frac{m_{El,gas}}{V_{side}} \quad (5)$$

Dabei ist

$m_{El,sol}$ die Summe der zu bestimmenden Elemente von der (den) Spülung(en) der Probenahmeapparatur aus dem Hauptstrom und von dem Filter;

$m_{El,gas}$ die Summe der zu bestimmenden Elemente von der (den) Spülung(en) der Probenahmeapparatur aus dem Teilstrom und von den Absorbern.

2) Für die Probenahme nach dem **Hauptstromverfahren** siehe Gleichung (6):

$$\beta_{El} = \frac{m_{El,sol} + m_{El,gas}}{V_{main}} \quad (6)$$

Dabei ist

$m_{El,gas}$ die Summe der zu bestimmenden Elemente von der (den) Spülung(en) und von den Absorbern.

Liegt die Masse der Elemente unter der Bestimmungsgrenze, so muss sie bei allen nachfolgenden Berechnungen nach Anhang G als die Hälfte der Bestimmungsgrenze angesetzt werden. Werte unterhalb des Blindwerts für Metalle der Gruppen A und B müssen wie in Anhang G beschrieben behandelt werden.

9.1.4 Normierung auf Sauerstoffgehalt (trocken)

Zum Vergleich der gemessenen Gesamt-Massenkonzentration mit den Grenzwerten, sind die Ergebnisse der Gleichung (5) bzw. Gleichung (6) unter Umständen auf den für den Prozess angegebenen Sauerstoffgehalt (trocken) zu beziehen. Die auf den Sauerstoffgehalt bezogene Massenkonzentration eines jeden Elements El_{norm} wird mit Gleichung (6) ermittelt. Dabei ist El die gemessene Gesamt-Massenkonzentration, O_{mes} ist der während der Probenahmedauer gemessene Sauerstoffgehalt (Volumengehalt) und O_{ref} ist der Wert für den Sauerstoffanteil, auf den für den Prozess angegebenen Ergebnisse zu beziehen sind.

$$\beta_{El_{norm}} = \frac{21 - O_{ref}}{21 - O_{mes}} \cdot \beta_{El} \quad (7)$$

9.2 Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien

Die isokinetische Probenahme wird in Übereinstimmung mit den Anforderungen aus EN 13284-1 durchgeführt. Die Probenahme muss den in EN 13284-1:2017, Tabelle D.1 festgelegten Kriterien entsprechen:

- Düse
- Filter
- Probengas – Volumenmessverfahren
- Winkel der Düse in Bezug auf den Gasdurchfluss
- Isokinetische Rate
- Leckrate.

Weitere Kriterien, die in der Norm festgelegt sind, sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1 — Zusätzliche Leistungskriterien für EN 14385

Verfahrenskenngröße	Leistungskriterium
Bestimmung des Volumens der Absorptionslösung	$\leq 1,0$ % des Volumens der Lösung
Temperatur der Absorber während der Probenahme	$\leq 30,0$ °C
Temperatur der beheizten Bestandteile während der Probenahme	≥ 20 K (°C) über dem Taupunkt der Säure im Abgas ^a
Absorptionsgrad	$\geq 90,0$ % ^b

Verfahrenskenngröße	Leistungskriterium
Temperatur beim Probentransport	$\leq 25,0\text{ °C}$
Temperatur bei der Langzeitlagerung von Proben	$\leq 6,0\text{ °C}$
Feldblindwertprobe	$\leq 10,0\text{ % von ELV}$
^a bis maximal 180 °C ^b Für die Anwendung dieses Kriteriums siehe 6.3.	

10 Prüfbericht

Der Prüfbericht sollte den Anforderungen aus EN 15259:2007, Abschnitt 9 entsprechen und die folgenden zusätzlichen Informationen enthalten:

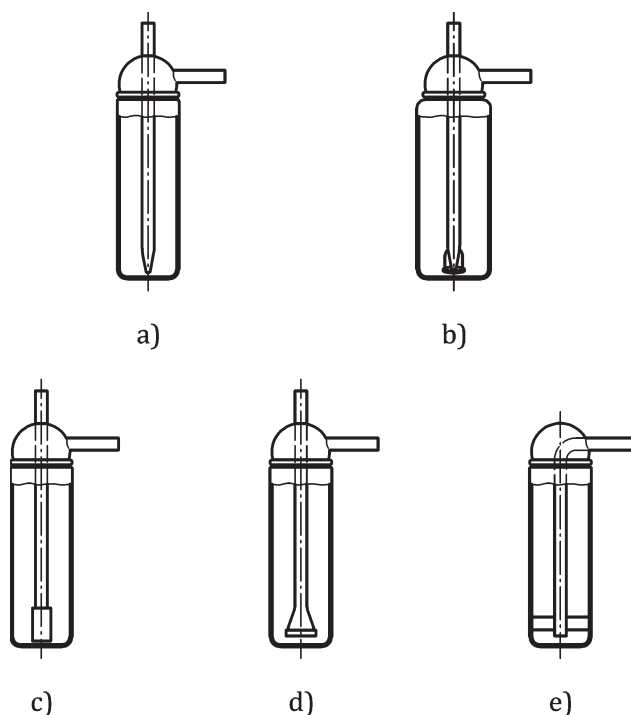
- a) Hinweis auf dieses Dokument;
- b) Identifikation und Nummer der Probe(n);
- c) Anzahl der Messpunkte in der Messebene an jedem Probenahmeort;
- d) isokinetische Probenahme (Durchführung der Probenahme (z. B. Geschwindigkeit im Abgaskanal, Geschwindigkeit am Eingang der Düse);
- e) Probenahmezeit;
- f) Probenahmenvolumen;
- g) Isokinetische Rate (Ergebnisse von der Probenahme);
- h) Feuchtegehalt der Abgase, wenn bei der Probenahme ein Nassgaszähler verwendet wird;
- i) Filtertyp;
- j) Absorbertypen;
- k) Art des Gaszählers;
- l) Bestimmungsgrenzen;
- m) Art der Absorptionslösung;
- n) Analysenverfahren (Reduktionsmittel, manuelle oder Fließinjektion);
- o) Blindwerte;
- p) Gesamtgehalt eines jeden zu bestimmenden Elements;
- q) Massen- und Konzentrationsanteile jedes Elements im dritten Absorber;
- r) Daten zu den Verfahrenskenngrößen in Relation zum Emissionsgrenzwert (siehe 9.2);

Im Falle, dass in einigen Mitgliedsländern zusätzliche QA/QC obligatorisch sind, müssen diese beachtet werden.

Anhang A (informativ)

Beispiele für Absorptionsgefäße

Zur Erreichung eines hohen Absorptionsgrades ist es ratsam, den Probengasstrom in der Absorptionsflüssigkeit so homogen wie möglich zu verteilen, um eine angemessen lange Kontaktzeit zwischen der Gas- und der Flüssigphase zu erreichen. Die Absorptionsflüssigkeit darf durch den Gasstrom nicht in den nächsten Absorber überführt werden. In der Praxis sollte ein ausreichend großer Freiraum über der Absorptionsflüssigkeit verbleiben, um eine Flüssigkeitsübertragung zu vermeiden. Dieser Freiraum lässt auch den Schaum, der sich in Folge der Durchströmung der Flüssigkeit durch das Gas bilden kann, zusammenbrechen.



Legende

- a) Impinger
- b) Greenberg Smith Impinger
- c, d, e) Frittengaswaschflaschen

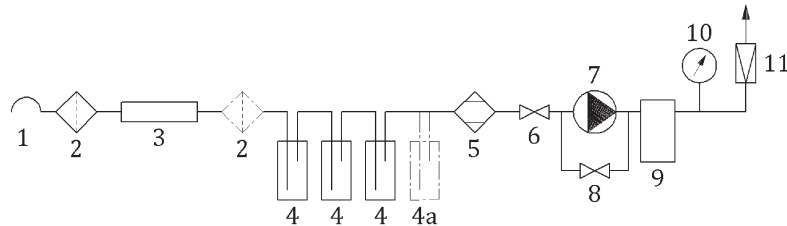
ANMERKUNG Diagramm B: Für die Probenahme aus dem Hauptstrom wird eine Glasplatte in einem Abstand von etwa 5 mm unterhalb der kritischen Düse angebracht, damit die eintretenden Partikel auf die Platte treffen und kurzzeitig aufgehalten werden, woraufhin sie in die Flüssigkeit gespült werden. Das Gesamtvolumen beträgt ungefähr 500 ml. Normalerweise hat die Flasche oben einen verstärkten [ST] 45/50 Außenanschluss. Zulauf und Auslauf haben beide einen Außendurchmesser von 12,5 mm. Aus Borosilikatglas hergestellt.

Bild A.1 — Beispiel für Impinger und Frittengaswaschflaschen

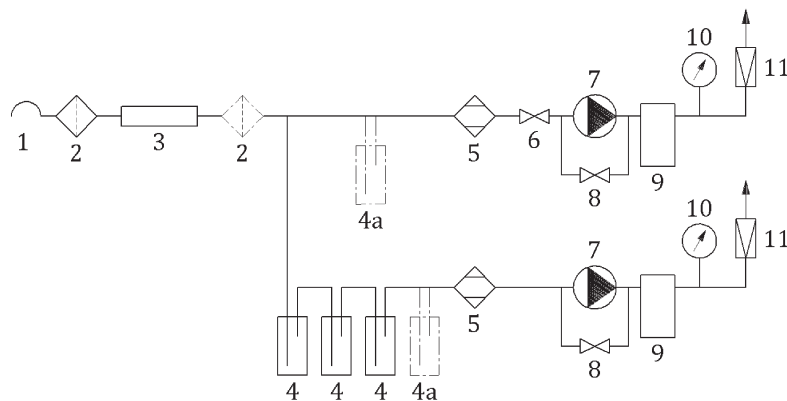
Anhang B (informativ)

Systeme für die isokinetische Probenahmeapparatur und Dichtheitsprüfungsverfahren

B.1 Systeme für die isokinetische Probenahmeapparatur



a)



b)

Legende

- 1 Düse
- 2 Filter (entweder hinter oder vor dem Absaugrohr)
- 3 Absaugrohr
- 4 Absorber
- 4a Sicherheitsflasche (optional)
- 5 Trockner
- 5a Probenahme aus dem Hauptstrom
- 5b Probenahme aus dem Teilstrom
- 6 Hauptstromventil
- 7 Pumpe
- 8 Bypass-Ventil
- 9 Gasvolumenmessgerät
- 10 Temperatur- und Druckmessgerät
- 11 Gasdurchflussmessgerät

Bild B.1 — Beispiele für die isokinetische Probenahmeapparatur

B.2 Dichtigkeitsprüfungsverfahren

B.2.1 Verfahren A

- a) die vollständige Probenahmeapparatur, mit im Filterhalter eingesetztem Filter und befüllten Absorbern, ist aufzubauen;
- b) die Probenahmeapparatur ist auf Betriebstemperatur zu bringen;
- c) der Düseneingang wird versiegelt; die Düse wird verschlossen und die Pumpe(n) eingeschaltet;
- d) nach Erreichung des geringsten Drucks wird der Durchfluss abgelesen;
- e) die Leckrate L_{per} darf 0,02 (2 %) nicht überschreiten;
- f) wenn die Leckrate die Kriterien überschreitet, so ist das System zu prüfen und das Leck zu lokalisieren;
- g) die Dichtigkeitsprüfung ist zu wiederholen, bis die Kriterien erfüllt sind.

B.2.2 Verfahren B

- a) die vollständige Probenahmeapparatur, mit im Filterhalter eingesetztem Filter und befüllten Absorbern, ist aufzubauen;
- b) die Probenahmeapparatur ist auf Betriebstemperatur zu bringen;
- c) der Düseneingang wird verschlossen;
- d) die Probenahmeapparatur wird auf einen Restdruck von ungefähr 50 kPa bis 75 kPa eingestellt; der Druck sollte nahezu dem bei der Probenahme entsprechen;
- e) die Probenahmeapparatur wird mit einer Absperreinrichtung vor der Pumpe abgetrennt; der Druck ist zu notieren;
- f) der Druck in der Probenahmeapparatur ist nach 1 min abzulesen;
- g) die Leckrate ist nach Gleichung (1) oder Gleichung (1a) zu berechnen;

$$\frac{\Delta p_{obs}}{\Delta t} = \frac{p_2 - p_1}{\Delta t} \quad (B.1)$$

$$\frac{\Delta p_{per}}{\Delta t} = \frac{L_{per}}{V_{int\,amb}} \quad (B.1a)$$

Dabei ist

Δp_{obs} der beobachtete Druckanstieg, in Kilopascal (kPa)

Δt der Zeitpunkt der Leckageprüfung (min)

p_1 der Druck in der Probenahmeapparatur zur Zeit 0; (Schritt e) – in Kilopascal;

p_2 der Druck in der Probenahmeapparatur zur Zeit 1 – nach 1 min; Schritt f – in Kilopascal;

Δp_{per} der erlaubte maximale Druckanstieg;

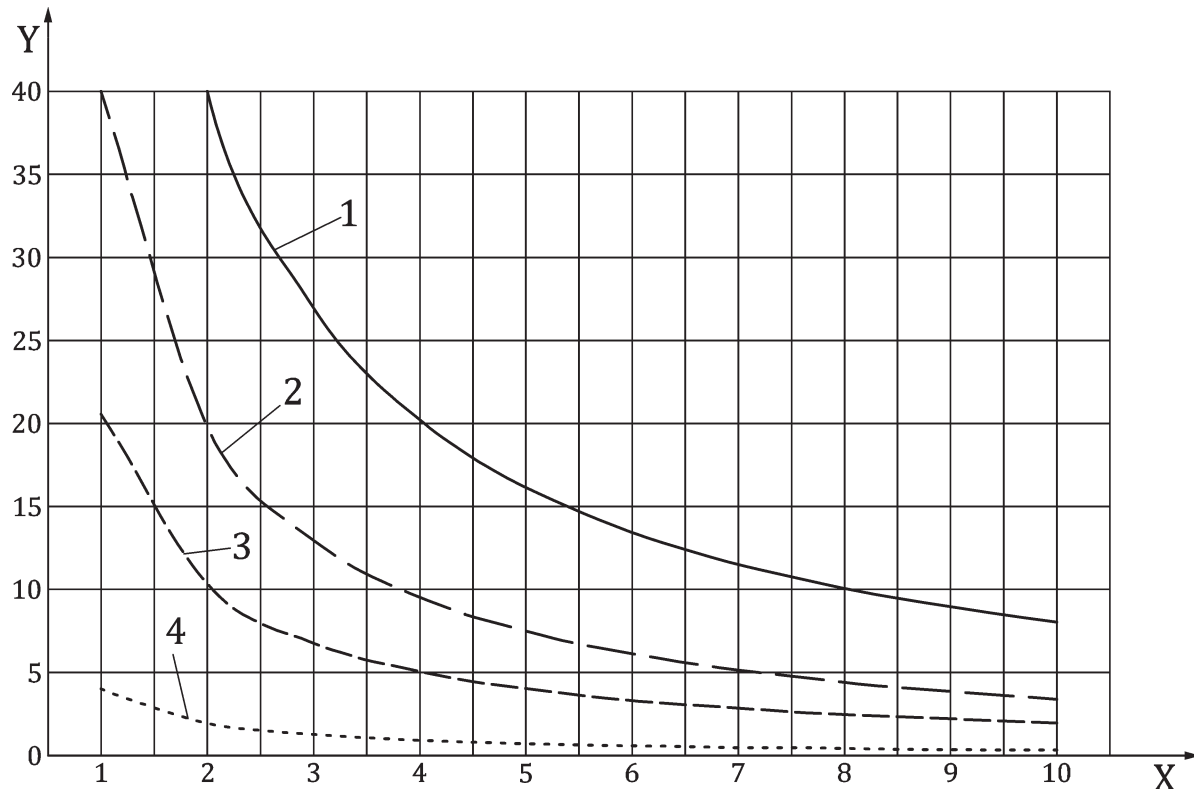
P_{amb} der Außenluftdruck – in Kilopascal;

L_{per} die Rate (100 % = 1) der zulässigen Undichtigkeit der Probenahmeapparatur;

V_{int} das innere Volumen der Probenahmeapparatur – in Liter;

Q der voraussichtliche Durchfluss für die Probenahme – in Liter je Minute.

- h) Das Ergebnis Δp_{obs} wird mit der entsprechenden Kurve in Bild B.2 oder dem berechneten Δp_{per} verglichen. ($\Delta p_{obs} \leq \Delta p_{per}$)



Legende

X Volumen der Probenahmeapparatur (l)

Y maximaler Druckanstieg (kPa)

1 2,4 m³/h

2 1,2 m³/h

3 0,6 m³/h

4 0,12 m³/h

Bild B.2 — Maximaler erlaubter Druckanstieg je Minute während der Dichtigkeitsprüfung bei einer Undichtigkeit von 2 %

BEISPIEL

Inneres Volumen der Probenahmeapparatur	$V_{int} = 8 \text{ l}$
Durchfluss während der Probenahme	$Q = 2,4 \text{ m}^3/\text{h}$ $= 40 \text{ l}/\text{min}$
Geringster Druck während der Probenahme	$p_1 = 50 \text{ kPa}$
Druck nach der Probenahme	$P_2 = 58 \text{ kPa}$
Erlaubte Undichtigkeit	$L_{per} = 0,02 \text{ (2 \%)}$
Umgebungsdruck	$p_{amb} = 102 \text{ kPa}$

Bei Einsetzung dieser Werte in die Gleichungen (1 und 1a) ergibt sich der erlaubte maximale Druckanstieg:

$$\frac{\Delta p_{obs}}{\Delta t} = \frac{58 - 50 \text{ kPa}}{1 \text{ minmin}} \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\Delta p_{per}}{\Delta t} \left(\frac{0,02}{8} \right) \cdot 40 \cdot 102 = 10 \text{ kPa}/\text{min} \quad (\text{B.2a})$$

Eine erfolgreiche Dichtigkeitsprüfung liegt vor bei: $\frac{\Delta p_{obs}}{\Delta t} \leq \frac{\Delta p_{per}}{\Delta t}$

- i) wenn die Leckrate die Kriterien überschreitet, so ist das System zu prüfen und das Leck zu lokalisieren;
- j) die Dichtigkeitsprüfung ist zu wiederholen, bis die Kriterien erfüllt sind.

B.2.3 Verfahren C

- a) die vollständige Probenahmeapparatur, mit im Filterhalter eingesetztem Filter und befüllten Absorbern, ist aufzubauen;
- b) die Probenahmeapparatur ist auf Betriebstemperatur zu bringen;
- c) der Düseneingang wird verschlossen;
- d) das Bypass-Ventil wird geöffnet, wobei sicherzustellen ist, dass das Hauptventil geschlossen ist. Die Pumpe wird eingeschaltet und das Hauptventil langsam geöffnet. Sobald das Hauptventil vollständig geöffnet ist, ist das Bypass-Ventil so einzustellen, dass das Vakuummessgerät etwa 50 kPa oder den Druck anzeigt, der bei einer üblichen Probenahme zu erwarten ist. Es sollte darauf geachtet werden, dass es dabei nicht zu einem Rückfluss der Absorptionslösungen kommt;
- e) die Probenahmeapparatur wird für mindestens 1 min evakuiert;
- f) das Gasvolumenmessgerät (trocken) wird beobachtet und jegliche Änderung des Zählerstandes im Zeitraum von nicht weniger als 1 min notiert. Die Zeit wird mit Hilfe einer Stoppuhr gemessen. Die Leckrate darf 0,02 (2 %) des üblichen zu erwartenden Probengasdurchflusses nicht überschreiten;
- g) wenn die Leckrate die Kriterien überschreitet, so ist das System zu prüfen und das Leck zu lokalisieren;
- h) die Dichtigkeitsprüfung ist zu wiederholen, bis die Kriterien erfüllt sind.

Anhang C (informativ)

Verfahren zur Vorreinigung der Probenahmeapparatur im Laboratorium und Bestimmung des Absorptionsgrades

C.1 Allgemeines

Die Vorreinigung muss im Laboratorium nach der GLP (Good Laboratory Practice) erfolgen. In C.1 und C.2 werden Möglichkeiten zur Reinigung der Geräte und der Gaswaschflaschen sowie der Aufbewahrungsgefäße aufgezeigt.

C.2 Chemikalien

C.2.1 Allgemeines

Der Reinheitsgrad der Chemikalien ist in 5.2 beschrieben.

C.2.2 Spüllösung

Eine Mischung aus gleichen Volumenteilen von Salpetersäure (5.2.5) und Wasserstoffperoxid (5.2.4) ist herzustellen. Ein Volumenteil dieser Mischung ist mit neun Teilen Wasser (5.2.7) zu verdünnen. Hieraus ergibt sich ein Massenanteil von $w(\text{HNO}_3) \gg 4,4 \%$ und $w(\text{H}_2\text{O}_2) \gg 1,6 \%$.

C.2.3 Verdünntes Königswasser

Drei Volumenteile Salzsäure (5.2.6) sind mit einem Volumenteil Salpetersäure (5.2.5) zu mischen. Die Salpetersäure sollte immer zur Salzsäure hinzugefügt werden. Diese Lösung ist das Königswasser. Diese Lösung ist daraufhin mit dem gleichen Volumen an Wasser zu verdünnen (5.2.7). Die Säure sollte dem Wasser aus Sicherheitsgründen zugesetzt werden. Hieraus ergibt sich eine Massenkonzentration von $w(\text{HNO}_3) \gg 8 \%$ und $w(\text{HCl}) \gg 13 \%$.

C.2.4 Laboratoriums-Reinigungslösung

Salpetersäure, HNO_3 , mit einem Massenanteil $w \gg 10 \%$ wird verdünnt; für die Vorreinigung jener Teile der Probenahmeapparatur, die mit dem Probengas in Berührung kommen. Hierfür werden ungefähr 150 ml HNO_3 (5.2.5) mit 500 ml Wasser (5.2.7) gründlich gemischt und mit Wasser (5.2.7) auf 1 l aufgefüllt.

C.2.5 Verdünnung von Wasserstoffperoxid

H_2O_2 ; Massenanteil $w \gg 3 \%$. Ungefähr 100 ml H_2O_2 (5.2.4) werden mit 500 ml Wasser (5.2.7) gründlich gemischt und mit Wasser (5.2.7) auf 1 l aufgefüllt.

C.2.6 Spülsäure

HNO_3 , Massenanteil $w \gg 5 \%$; zur Spülung der Aufschlussgeräte. Ungefähr 80 ml HNO_3 (5.2.5) werden vorsichtig zu 300 ml Wasser (5.2.7) hinzugefügt und mit Wasser (5.2.7) auf 1 l aufgefüllt.

C.3 Geräte

C.3.1 Verfahren A

Die **Düse**, das **Absaugrohr** (innere Rohr) und das **Filtergehäuse** werden durch Zirkulieren der Spüllösung (C.2.2) für etwa 15 min bei Raumtemperatur gereinigt.

C.3.2 Verfahren B

C.3.2.1 Filtergehäuse

- Grobreinigung im Ultraschallbad, falls notwendig, und anschließende Trocknung;
- Spülung mit der Laboratoriums-Reinigungslösung (C.2.4) und Wasser (5.2.7) und anschließende Trocknung.

C.3.2.2 Absaugrohr, Düse

- Zirkulation der Laboratoriums-Reinigungslösung (C.2.4) für etwa 1 h bei Raumtemperatur und 10 min bei 60 °C;
- Nachspülung mit Wasser (5.2.7);
- Trocknung mit partikelfreier Luft.

C.3.3 Verfahren C

Jedliches andere GLP-Verfahren (Good Laboratory Practice) kann angewendet werden.

C.4 Absorptions- und Aufbewahrungsgefäße

C.4.1 Verfahren A

Die **Gefäße** werden mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung (C.2.5) gespült und anschließend – wenn nötig – im Ultraschallbad behandelt.

C.4.2 Verfahren B

- Grobreinigung und Spülung mit Wasser (5.2.7);
- die Gefäße werden mit Königswasser gefüllt (C.2.3) und für einen Tag stehen gelassen;
- das Königswasser wird ausgegossen; die Gefäße werden mit Wasser (5.2.7) gefüllt;
- die Gefäße und die Glasfritten werden mit Wasser (5.2.7) gespült;
- die Gefäße werden getrocknet.

C.4.3 Verfahren C

- Die maschinen-gewaschenen Gefäße werden mit Spülsäure (C.2.6) bis über die Glasfritte gefüllt;
- die Gefäße werden geschüttelt;
- die Gefäße werden nochmals geschüttelt;
- die Gefäße verbleiben über Nacht bei Raumtemperatur;
- die Gefäße werden mit Wasser (5.2.7) gespült;
- das Verfahren wird einmal wiederholt;
- die Gefäße werden im Ofen bei 110 °C getrocknet.

C.4.4 Verfahren D

Jedes andere GLP-Reinigungsverfahren (Good Laboratory Practice) kann angewendet werden.

Anhang D (informativ)

Messergebnisse der beiden Feldversuche

ANMERKUNG Diese Daten stammen aus der Validierung, die für die ursprüngliche Version der Norm (2004) durchgeführt wurde. Die ursprünglichen Validierungsdaten sind nicht zur Aktualisierung/Prüfung verfügbar.

D.1 Absorptionsgrad

Die während der Feldversuche für die unterschiedlichen zu bestimmenden Elemente ermittelten Absorptionsgrade (siehe Tabelle D.1) hängen weder von dem zu bestimmenden Element noch dem Probenahmeverfahren (Hauptstrom- oder Teilstromverfahren) ab. Sie sind generell relativ gering; sie liegen im Bereich von 39 % bis 91 %. Eine rechnerische Korrektur auf 100 % wird nicht vorgenommen. Die Daten der Tabelle D.1 berücksichtigen nur die Absorptionsgradverhältnisse der zu bestimmenden Elemente innerhalb der Gaswaschflaschen; dieser Absorptionsgrad ist nicht mit dem in 6.3 und 9.2 genannten identisch.

Tabelle D.1 — Mittlere Werte der Absorptionsgrade (Anteile der zu bestimmenden Elemente in den Gaswaschflaschen 1 und 2, ausgedrückt als Massenanteil in Prozent von allen drei Gaswaschflaschen)

	Team A		Team B		Team C		Team D	
Element	1. Feld-versuch	2. Feld-versuch	1. Feld-versuch	2. Feld-versuch	1. Feld-versuch	2. Feld-versuch	1. Feld-versuch	2. Feld-versuch
As	a	a	a	71	70	a	a	a
Cd	80	a	56	86	54	a	61	a
Co	a	a	65	80	51	a	a	a
Cr	91	79	55	52	71	a	a	a
Cu	69	77	75	66	63	a	a	66
Mn	80	78	66	66	65	a	a	a
Ni	69	71	a	72	57	71	a	a
Pb	69	79	65	89	47	76	70	a
Sb	a	80	69	76	64	87	a	a
Tl	a	a	39	a	a	a	a	a
V	a	86	83	69	85	a	a	a
^a Größte Messergebnisse der ersten beiden Gaswaschflaschen und der dritten Gaswaschflasche in der Nähe bzw. unterhalb der Nachweisgrenze.								

D.2 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzisionen wurden anhand der Ergebnisse aus 12 Doppelmessungen von zwei Teams in der ersten Müllverbrennungsanlage bzw. vier Teams in der zweiten Müllverbrennungsanlage im Rahmen von zwei Feldversuchen vor Ort berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle D.2 wiedergegeben.

Tabelle D.2 — Wiederholpräzision

Erster Feldversuch								
Element	Konzentration		Anzahl der Teams	Anzahl an Doppel-messungen	Standard-abweichung für die Wiederhol-präzision	Vertrauens-bereich (95 %)	Wiederhol-präzision	
	Bereich	Durchschnitt						
	µg/m³	µg/m³			µg/m³	µg/m³	µg/m³	%
As	1,6 bis 10	5,3	2	12	1,6	3,4	4,8	91
Cd	0,35 bis 5,2	2,9	2	10	0,75	1,7	2,4	81
Co	0,11 bis 0,82	0,4	2	10	0,17	0,37	0,52	130
Cr	2,0 bis 26	7,6	2	10	5,8	13	18	239
Cu	0,5 bis 58	13	2	10	11	25	35	271
Mn	1,5 bis 11	4,7	2	10	2,7	5,9	8,4	179
Ni	0,98 bis 41	7,8	2	10	12	25	36	459
Pb	5,6 bis 77	44	2	12	19	41	57	130
Sb	1,1 bis 21	7,5	2	10	5,2	11	16	216
Tl	0,10 bis 9,3	1,7	2	10	2,9	6,4	9,1	532
V	0,65 bis 6,1	1,9	2	10	0,92	2,1	2,9	153
Zweiter Feldversuch								
Element	Durchschnittswert des Konzentrationsbereichs		Anzahl an Teams	Anzahl an Doppel-messungen	Standard-abweichung für die Wiederhol-präzision	Vertrauens-bereich (95 %)	Wiederhol-präzision	
	µg/m³	µg/m³			µg/m³	µg/m³	µg/m³	%
As	0,01 bis 4,1	1,6	4	22	0,19	0,40	0,56	35
Cd	5,6 bis 61	17	4	16	3,6	7,8	11	65
Co	0,01 bis 2,8	1,1	4	22	0,23	0,47	0,66	60
Cr	1,3 bis 42	7,7	4	22	5,8	12	17	221
Cu	14 bis 95	53	4	16	5,8	12	17	32
Mn	1,4 bis 21	5,8	4	22	3,7	7,8	11	190
Ni	1,0 bis 9,8	3,9	2	11	1,2	2,5	3,6	92
Pb	143 bis 820	378	4	21	33	67	95	25
Sb	3,4 bis 45	17	4	22	5,7	12	17	100
Tl	0,01 bis 42	10	4	22	1,7	3,6	5,1	51
V	0,09 bis 8,7	2,0	4	22	1,2	2,4	3,4	170

D.3 Vergleichspräzision

Die Vergleichspräzisionen wurden aus den Ergebnissen von 12 Wiederholdoppelmessungen von vier im Rahmen zweier Feldversuche an zwei unterschiedlichen Müllverbrennungsanlagen beteiligten Laboratorien berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle D.3 wiedergegeben.

Tabelle D.3 — Vergleichspräzision

Erster Feldversuch								
Element	Konzentration		Anzahl an Teams	Anzahl an Doppel-messungen	Standard-abweichung für die Vergleichs-präzision	Vertrauensbereich (95 %)	Vergleichs-präzision	
	Bereich	Durchschnitt						
	µg/m ³	µg/m ³			µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	%
As	0,06 bis 13	3,2	4	47	4,7	9,4	13	416
Cd	0,86 bis 6,0	2,9	4	45	1,1	2,3	3,2	110
Co	0,15 bis 3,37	0,4	4	45	0,60	1,3	1,8	450
Cr	1,3 bis 13	3,4	4	45	2,7	5,4	7,6	224
Cu	3,7 bis 38	11	4	45	5,8	12	16	149
Mn	2,4 bis 8,3	4,0	4	45	1,1	2,1	3,0	75
Ni	0,85 bis 11	2,8	4	47	2,0	3,9	5,5	196
Pb	6 bis 73	47	4	46	12	24	34	73
Sb	0,48 bis 16	5,8	4	45	2,8	5,5	7,8	134
Tl	0,01 bis 0,77	0,4	4	47	0,30	0,60	0,90	225
V	0,17 bis 6,9	1,5	4	47	2,0	4,0	5,6	373
Zweiter Feldversuch								
Element	Konzentration		Anzahl an Teams	Anzahl an Doppel-messungen	Standard-abweichung für die Vergleichs-präzision	Vertrauensbereich (95 %)	Vergleichs-präzision	
	µg/m ³	µg/m ³			µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	%
As	0,10 bis 5,1	1,4	4	42	1,7	3,5	4,9	350
Cd	2,5 bis 29	7,6	4	42	5,6	11	16	207
Co	0,01 bis 4,3	1,5	4	48	1,9	3,7	5,2	347
Cr	0,93 bis 96	7,6	4	48	17	34	48	634
Cu	8,9 bis 89	32	4	42	17	34	48	150
Mn	0,96 bis 150	4,9	4	47	3,8	8,0	11	224
Ni	0,47 bis 50	5,6	4	23	11	21	30	530
Pb	92 bis 970	280	4	47	136	272	384	137
Sb	0,91 bis 24	8,2	4	48	5,0	10	14	172
Tl	0,01 bis 59	13	4	48	25	50	71	545
V	0,09 bis 6,8	2,0	4	48	2,7	5,4	7,7	385

Anhang E (informativ)

Vorversuche zur Bestimmung der Effizienz, des Aufschlusses und der Leistungsfähigkeit des analytischen Verfahrens

E.1 Vorversuche zur Effizienzbestimmung

In Vorversuchen waren die Effizienz der Aufschlüsse und die Leistungsfähigkeit der analytischen Verfahren mit Hilfe einer Mischung des Referenzmaterials BCR 176 – „verdünnt“ mit Quarzpulver und der aus dieser Mischung mittels Aufschlusses resultierenden Lösung – bestimmt worden. Siehe hierzu auch Referenzmaterial BCR 176, die Mischung wie auch die Aufschlusslösung.

Tabelle E.1 — Referenzprobe (BCR, Mischung und Lösung)

		Sollwert BCR 176 mg/kg	Sollwert Mischung^a mg/kg	Sollwert Lösung^b µg/l
Zu bestimmende Elemente	As	93,3	2,26	2,38
	Cd	470	11,39	11,99
	Co	30,9	0,75	0,79
	Cr	863	20,91	22,02
	Cu	1 302	31,55	33,22
	Mn	1 390	33,68	35,46
	Ni	123,5	2,99	3,15
	Pb	10 870	263,4	277,3
	Sb	412	9,98	10,51
	Tl	2,85	0,07	0,074
	V	–	–	–
weitere Elemente	Hg	31,4	0,76	0,80
	Se	41,2	0,99	1,04
	Fe	21 300	516,1	543,5
	Zn	25 770	624,5	657,5
^a Hergestellt durch Mischen von 250 mg BCR und 10,0 g Quarzpulver.				
^b Hergestellt durch Aufschluss von 1 579,4 mg der Mischung in 15 Portionen und Auffüllung auf 1 500 ml.				

In Vorversuchen wurden die Aufschlüsse der Mischung mit unterschiedlichen Säuremischungen hergestellt und anschließend die sich daraus ergebenden Lösungen analysiert. Zur ausschließlichen Prüfung des analytischen Verfahrens wurden ebenfalls die oben beschriebenen Lösungen (siehe Tabelle E.1) analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Behandlung mit HNO₃/HF in einem geschlossenen PTFE-Aufschlussgefäß zu höheren Ausbeuten führte (siehe Tabelle E.2). Die unterschiedlichen analytischen Verfahren – GF-AAS, ICP-OES und ICP-MS – hingegen ergeben äquivalente Messergebnisse.

Die Standardabweichungen von den Ergebnissen zum Aufschluss mit HNO₃/HF in einem geschlossenen PTFE-Aufschlussgefäß und von der in Tabelle E.1 beschriebenen Lösung sind in Tabelle E.2 aufgeführt.

Tabelle E.2 — Messergebnisse von BCR 176, Mischungen und Lösungen

Elemente		Sollwert Mischung ^a mg/kg	Standard- abweichung %	Sollwert Lösung µg/l	Standard- abweichung %
Zu bestimmende Elemente	As	2,26	20	2,38	57
	Cd	11,39	13	11,99	24
	Co	0,75	58	0,79	57
	Cr	20,91	22	22,02	9
	Cu	31,55	11	33,22	23
	Mn	33,68	9	35,46	23
	Ni	2,99	27	3,15	63
	Pb	263,4	16	277,3	10
	Sb	9,98	21	10,51	39
	Tl	0,07	110 ^a	0,074	132 ^a
	V	3,80	109	5,50	32
^a Mehrere Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze.					

Im Rahmen der beiden Feldversuche wurde die in Tabelle E.1 beschriebene Mischung zusammen mit den Proben von der Anlage analysiert. Die Ergebnisse hiervon sowie die Daten aus den Vorversuchen sind in Tabelle E.3 aufgeführt.

Tabelle E.3 — Messergebnisse von den Referenzproben

Daten von den Feldversuchen					Daten von den Vorversuchen	
Element	Sollwert ^a	Mittelwert der Laboratorien	Standard-abweichung	Standard-abweichung	Mittelwert der Laboratorien	Standard-abweichung
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%
As	2,26	2,24	1,17	52	2,50	20
Cd	11,39	10,6	2,4	23	9,90	13
Co	0,75	0,85	0,39	46	1,00	58
Cr	20,91	11,9	5,9	50	15,4	22
Cu	31,55	26,7	4,4	16	27,5	11
Mn	33,68	28,4	8,2	29	31,7	9
Ni	2,99	5,71	6,32	111	3,10	27
Pb	263,4	248	74	30	247	16
Sb	9,98	9,54	4,77	50	10,50	21
Tl	0,07	0,31	0,39	126	0,90	110
V	3,80	1,24	1,11	90	3,80	109
^a Mischung (siehe Tabelle E.1)						

Der Sollwert für V stammt von den Vorversuchen.

E.2 Kommentare zu den Daten der Feldstudie

E.2.1 Allgemeines

Viele unterschiedliche Probenahme- und analytische Verfahren wurden innerhalb von Europa angewendet, bevor die Arbeitsgruppe ihre Arbeit aufnahm. Basierend auf vier weitgehend akzeptierten Probenahmeverfahren und zwei gewöhnlich angewendeten analytischen Verfahren zur Messung von Metallen und Metalloiden in sehr geringen Konzentrationen wurden Vorversuche von unterschiedlichen Laboratorien und Vorversuche an einer Anlage ausgeführt. Nach der Auswertung der Ergebnisse wurden ein Probenahme- und ein analytisches Verfahren sowie ein Messplan für einen Feldversuch ausgearbeitet. Im Hinblick auf die unterschiedliche Ausrüstung in europäischen Laboratorien und die notwendigen Nachweisgrenzen sollte der komplette Bereich von AAS über ICP-OES bis hin zu ICP-MS erlaubt sein.

Eine Abfallverbrennungsanlage mit sehr geringen Emissionen wäre nicht geeignet, weil die Messwerte unterhalb der Nachweisgrenzen liegen würden und damit die Schwierigkeiten bestehen würden, im Hinblick auf die Verfahrenskenngrößen belastbare Daten zu erhalten. Eine andere besondere Schwierigkeit, eine geeignete Anlage ausfindig zu machen, war die Notwendigkeit, dass mindestens vier Messöffnungen im gleichen Querschnitt des Abgaskanals vorhanden sein mussten; dies stand auch in direktem Zusammenhang mit dem Bedarf für eine Plattform, die genug Platz für vier Probenahmeapparaturen und Probenahmeteams bot. Im Hinblick auf diese Fakten war es sehr schwierig, eine geeignete Anlage mit ausreichend hohen Emissionen für jedes einzelne Metall und Metalloid zu finden. Im Mai 1998 wurde an einer Müllverbrennungsanlage eine erste Serie an Feldversuchen von unterschiedlichen Laboratorien von sechs europäischen Ländern durchgeführt. Die Versuche, die Emissionen während der Feldversuche anzuheben, schlugen fehl, sodass viele Ergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze erhalten wurden. Der Feldtest zeigt, dass die Probenahmeverfahren vergleichbare Ergebnisse bei den vorgesehenen Konzentrationen ergeben.

Nachdem die Anwendbarkeit der ausgearbeiteten Verfahrensvorschrift bewiesen war, organisierte die Arbeitsgruppe einen zweiten Feldversuch, dessen Ziel es war, die Standardabweichung der Wiederholpräzision und die Standardabweichung des Verfahrens zwischen den Laboratorien (Vergleichspräzision) zu bestätigen. Diese Validierungsmessungen hatten weiterhin zum Ziel, die Mindestanforderungen für die Probenahme, die Extraktion, das Clean-up, die Identifizierung und die Quantifizierung zu validieren. Nach einer langen zeitaufwändigen Suche nach einer geeigneten Anlage wurde im Juni 2000 ein zweiter Validierungsringversuch durchgeführt. Unglücklicherweise aber waren die Emissionen der Anlage während des Feldversuches viel geringer als in den Vorversuchen.

An dieser Anlage war es nicht möglich, Doppelmessungen mit allen vier Teams aufgrund von Platzproblemen an dem Abgaskanal parallel und simultan durchzuführen. Wie auch zuvor wurden die Messungen in der Weise durchgeführt, dass an zwei unterschiedlichen Tagen zwei unterschiedliche Teams Doppelmessungen durchführten und an zwei anderen Tagen alle vier Teams parallel jeweils Einzelmessungen vornahmen.

Die gezogenen Proben bestanden aus Absorptionslösungen, Staubfiltern und Spüllösungen. Die von den einzelnen Teams gezogenen Proben wurden in den jeweils eigenen Laboratorien auf den Gehalt an As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl und V untersucht. Die detaillierten Ergebnisse von der Probenahme, den Analysen und den Berechnungen zur Wiederholpräzision und Vergleichspräzision von beiden Feldversuchen sind in separaten Berichten (CEN/TC 264/WG 10 N 172 und N 173 [2]), bei denen die ISO 5725-2 in Betracht gezogen wurde, aufgeführt.

Die Konzentrationsniveaus für die meisten zu bestimmenden Elemente im Abgas während des Feldversuches waren gering. Aufgrund dieser Sachlage lag eine große Anzahl der Messergebnisse unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen. Zur Vermeidung, dass zu viele Messergebnisse für die Berechnung der Wiederholpräzision und Vergleichspräzision verworfen werden mussten, beschloss die Arbeitsgruppe, die Berechnungen in der Weise durchzuführen, dass Werte mit der halben Nachweisgrenze nach Resolution 59 der Arbeitsgruppe verwendet wurden, d. h.:

„WG 10 beschließt, dass für den Bericht in dem Falle, dass die Messwerte oder Blindwerte kleiner als die Nachweisgrenze sind, der Wert der halben Nachweisgrenze für die Berechnung verwendet wird. Im Fall, dass sowohl der Messwert als auch der Blindwert unterhalb der Nachweisgrenze liegen, muss für die Berechnung der halbe Wert der Nachweisgrenze eingesetzt werden; hierbei sollte aber klar sein, dass der wahre Wert zwischen 0 und dem Wert für die Nachweisgrenze liegt.“

Der Gesetzgeber ist zu diesem Punkt aufgefordert, klare Vorgaben zu machen, da dies nicht nur für diese Luftschadstoffe, sondern auch für andere, wie z. B. Dioxine usw., wichtig ist.

Die Wiederholpräzision wurde anhand der Standardabweichungen von den Ergebnissen aus Doppelmessungen berechnet. Die Vergleichspräzision wurde anhand der Standardabweichungen von den parallel durchgeführten Einzelmessungen berechnet. Bei den Nachweisgrenzen handelt es sich im Allgemeinen bei einer (Unter-)Probe (z. B. bestimmten Menge einer Flüssigkeit in der Gaswaschflasche oder Menge an Filtermaterial) um einen Fixwert. Sogar wenn die Konzentration der Proben unterhalb der Nachweisgrenze variiert, so handelt es sich bei den berichteten Messwerten um denselben (Fix-)Wert. Dies impliziert, dass die Wiederholpräzision theoretisch hervorragend sein wird (null Prozent). In den Feldversuchen differierten die Nachweisgrenzen um mehr als einen Faktor 10 und bei einigen zu bestimmenden Elementen sogar um mehr als einen Faktor 100. Deshalb sollte die berichtete Wiederholpräzision größer sein als in der Realität. Das hängt offenbar damit zusammen, dass die Teams unterschiedliche analytische Verfahren verwendet haben.

Die Vergleichspräzision kann auf andere Weise beeinflusst werden. Dies wird am folgenden Beispiel veranschaulicht. Wenn Team A und Team B die wahren Werte für eine Probe angeben und Team C und Team D die Werte unterhalb der Nachweisgrenze angeben, so wird die Vergleichspräzision höhere Werte ergeben, als wenn Team C und D geringere Werte für die Nachweisgrenzen hätten und ebenfalls die wahren Werte angeben würden. Die berechnete Vergleichspräzision tendiert so zu einem maximalen Wert. Deshalb variieren die in Tabelle D.2 und Tabelle D.3 angegebenen Daten für die Wiederholpräzision und Vergleichspräzision und dürfen nur als Anhaltswerte verwendet werden.

In Vorversuchen wurden die Effizienz des Aufschlusses und die Leistungsfähigkeit der analytischen Verfahren bestimmt (siehe Tabelle E.1 und Tabelle E.2). Die gleiche in den Vorversuchen verwendete feste Mischung war von jedem Team im Rahmen des Feldversuches (siehe Tabelle E.3) zu analysieren. Die berechneten Standardabweichungen von diesen Ergebnissen waren hilfreich für die Abschätzung der Wiederholpräzision und Vergleichspräzision des gesamten Verfahrens.

E.2.2 Vorbehandlungen und Analyse

Die Analysenergebnisse hängen in starker Weise von der Qualität des Aufschlusses ab, d. h., beide verwendeten Säuren (HF/HNO₃, HNO₃) und die Art der Erhitzung (Mikrowelle, Ofen, Heizplatte) beeinflussen die Messergebnisse. Deshalb sind die in 8.7.3.3 und 8.7.3.4 angeführten Verfahren strikt zu befolgen.

E.2.3 Absorptionsgrad

Die während der Feldversuche für die unterschiedlichen zu bestimmenden Elemente ermittelten Absorptionsgrade (siehe Tabelle D.1) hängen weder von dem zu bestimmenden Element noch der Probenahmeapparatur (Hauptstrom- oder Teilstromverfahren) ab. Bei Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze sind die Absorptionsgrade in den meisten Fällen besser als 80 %. Eine rechnerische Korrektur auf 100 % wird nicht vorgenommen.

E.2.4 Nachweisgrenze

Wie in 8.5 beschrieben, müssen das analytische Verfahren und das Probenahmenvolumen so ausgelegt werden, dass die Nachweisgrenze für jedes Element und jeden Teil der Probenahmeapparatur so gestaltet sollte, dass der Feldblindwert weniger als 10 % des festgelegten gesetzlichen Emissionswertes beträgt.

Diese Anforderungen korrespondieren mit der Überwachung von Grenzwerten von 0,05 mg/m³ (für den Summenwert von Cd und Tl) und 0,5 mg/m³ (für den Summenwert von As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb und V), vorgegeben in der Richtlinie über Industrieemissionen (Anhang VI) [1].

E.2.5 Wiederholpräzision und Vergleichspräzision

Wie bereits vorher dargestellt, geben die Ergebnisse (siehe Tabelle D.2 und Tabelle D.3) aus den Feldversuchen die Schwierigkeiten wieder, die bei sehr geringen Konzentrationen an den zu bestimmenden Elementen und bei der Verwendung zweier Analysenverfahren mit unterschiedlichen Nachweisgrenzen, die um mehr als den Faktor 10 (oft 100) voneinander abweichen, auftreten. Bei Zugrundelegung der Ergebnisse aus den Vorversuchen und von der Analyse der Standardmischungen im Rahmen der Felduntersuchungen (siehe Tabelle E.3), deren Elementkonzentrationen beträchtlich oberhalb der Nachweisgrenze lagen, sollten die Wiederholpräzision und Vergleichspräzision zwischen 30 % und 100 % liegen.