

DIN EN 14791



ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2004-02-29

Entwurf

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid –
Referenzverfahren;
Deutsche Fassung prEN 14791:2003**

Stationary source emissions –
Determination of mass concentration of sulphur dioxide –
Reference method;
German version prEN 14791:2003

Emissions de source fixes –
Détermination de la concentration massique de dioxyde de soufre –
Méthode de référence;
Version allemande prEN 14791:2003

Anwendungswarnvermerk

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

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss, 40002 Düsseldorf (Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

Gesamtumfang 58 Seiten

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

Dieser Norm-Entwurf ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5**Nationales Vorwort**

Der europäische Norm-Entwurf prEN 14791 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe „Referenzmessverfahren für NO_x, SO_x, O₂, CO und Wasserdampfemissionen“ (Sekretariat AFNOR) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat DIN) unter Mitwirkung deutscher Experten ausgearbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss — benannt wurden.

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

EN 13284:2001	siehe DIN EN 13284-1:2002
EN ISO 3696:1995	siehe DIN ISO 3696:1991
prEN 14181:2002	siehe DIN EN 14181:2002
ISO 5725-2:1994	siehe DIN ISO 5725-2:2002
ISO 14956:2002	siehe DIN EN ISO 14956:2003
VIM:1994	siehe VIM Internationales Wörterbuch der Metrologie: 1994
ENV 13005:1999	siehe DIN V ENV 13005:1999

Nationaler Anhang
(informativ)**Literaturhinweise**

VDI 2462 Blatt 1:1974, *Messung gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; Jod-Thiosulfat-Verfahren*

VDI 2462 Blatt 2:1974, *Messung gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; Wasserstoffperoxid-Verfahren; Titrimetrische Bestimmungen*

VDI 2462 Blatt 3:1974, *Messung gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; Wasserstoffperoxid-Verfahren; Gravimetrische Bestimmung*

VDI 2462 Blatt 4:1975, *Messung gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; Infrarot-Absorptionsgeräte UNOR 6 und URAS 2*

VDI 2462 Blatt 5:1979, *Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; Leitfähigkeitsmessgerät Mikrogas-MSK-SO₂-E 1*

VDI 2462 Blatt 6:1974, *Messung gasförmiger Emissionen; Überprüfen der Kalibrierung automatischer Schwefeldioxid-Konzentrationsmessgeräte an Feuerungsanlagen*

VDI 2462 Blatt 7:1985, *Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeltrioxid-Konzentration; 2-Propanol-Verfahren*

VDI 2462 Blatt 8:1985, *Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; H₂O₂-Thorin-Methode*

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

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

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

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Definitionen, Symbole und Abkürzungen.....	6
3.1 Definitionen.....	6
3.2 Symbole	9
3.3 Abkürzungen	11
4 Grundlagen	11
4.1 Allgemeines	11
4.2 Messprinzip.....	11
5 Reagenzien	11
5.1 Allgemeines	11
5.2 Wasserstoffperoxid.....	11
5.3 Wasser.....	11
5.4 Absorptionslösung, H_2O_2 , Massengehalt $\approx 0,3\%$	12
5.5 Reagenzien für die chromatografische Analyse.....	12
5.5.1 Elutionslösung	12
5.5.2 Sulfatlösung zur Kalibrierung, $10,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l } SO_4^{2-}$	12
5.5.3 Regenerationslösung für den Suppressor	12
5.6 Reagenzien für die Thorin-Analyse.....	12
5.6.1 2-Propanol $[CH_3CH(OH)CH_3]$	12
5.6.2 Bariumperchlorat, volumetrische Lösung, $[Ba(ClO_4)_2] = 0,005 \text{ mol/l}$	12
5.6.3 Kaliumhydroxid, volumetrische Lösung, $[KOH] = 0,1 \text{ mol/l}$	13
5.6.4 Perchlorsäure, volumetrische Lösung, $[HClO_4] = 0,1 \text{ mol/l}$	13
5.6.5 Thorin, {4-(2-Arsonophenyl-azo)-3-hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure-Dinatriumsalz}, Lösung von 2 g/l.....	13
6 Probenahmegerät.....	13
6.1 Allgemeines	13
6.2 Probenahmesonde	14
6.3 Filtergehäuse	14
6.4 Staubfilter.....	14
6.5 Temperaturregler	14
6.6 Absorbert	15
6.6.1 Allgemeines	15
6.6.2 Überprüfung des Absorptionswirkungsgrads	15
6.7 Probenahmepumpe.....	15
6.8 Gasvolumenmessgerät.....	16
7 Probenahmeverfahren	16
7.1 Allgemeine Anforderungen	16
7.2 Vorbereitung und Aufstellung der Geräte	17
7.2.1 Probenahmeort.....	17
7.2.2 Probenahmepunkt.....	17
7.2.3 Zusammenstellen der Geräte.....	18
7.2.4 Beheizung der Probenahmeleitung.....	18
7.2.5 Überprüfung auf Lecks.....	19
7.3 Durchführen der Probenahme	19
7.3.1 Einführen der Sonde in die Leitung	19
7.3.2 Probenahme.....	19
7.3.3 Spülung des Probenahmesystems und Vorbereitung der Proben.....	19
7.4 Messreihe.....	20
7.5 Feldblindwert.....	20
7.6 Absorptionswirkungsgrad	20

	Seite
8 Analysengeräte	20
8.1 Ionenchromatograph	20
8.2 Thorin-Methode	21
8.2.1 Spektralphotometer	21
8.2.2 Optische Glasküvette	21
9 Analyseverfahren	21
9.1 Allgemeines	21
9.2 Ionenchromatographische Methode	22
9.2.1 Allgemeines Verfahren	22
9.2.2 Störungen	22
9.2.3 Kalibrierung	22
9.3 Thorin-Methode	23
9.3.1 Vorbehandlung vor der Analyse nach der Thorin-Methode	23
9.3.2 Allgemeines Verfahren	24
9.3.3 Herstellung der chemischen Blindprobe	24
9.3.4 Störsubstanzen	24
10 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen: Probenahme und Analyse	25
10.1 Einleitung	25
10.2 Wesentliche Leistungskennwerte des Verfahrens und Leistungskriterien	25
10.2.1 Probenahmeverfahren	25
10.2.2 Analyseverfahren	26
10.3 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz	27
11 Wiedergabe der Ergebnisse	28
12 Gleichwertigkeit der Thorin- mit der Chromatographiemethode	29
12.1 Allgemeines	29
12.2 Gültigkeitsbereich	30
12.3 Matrixeffekt	30
12.4 Vergleich der Wiederholbarkeit und der Richtigkeit	30
13 Messbericht	30
Anhang A (informativ) Probenahmegeräte	31
Anhang B (informativ) Beispiele für Absorptionseinheiten	32
Anhang C (normativ) Verfahren zur Detektion von Lecks	33
C1 Methode A	33
C.2 Methode B	33
Anhang D (informativ) Beispiel für die Bewertung der Übereinstimmung des Referenzverfahrens für SO ₂ mit den Anforderungen an Emissionsmessungen	35
D.1 Besondere Bedingungen am Einsatzort	35
D.2 Kenngrößen des Verfahrens	36
D.3 Berechnung der Standardunsicherheit der gemessenen Konzentration	36
D.3.1 Modellgleichung und Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzungsregeln	37
D.3.2 Ergebnis der Berechnung der Standardunsicherheit	39
D.3.3 Abschätzen der Gesamtunsicherheit	40
D.4 Einfluss des Feldblindwertes	41
Anhang E (informativ) Bewertung des Verfahrens	42
E.1 Ringversuch bezüglich der Analytik	42
E.2 Feldversuche	43
E.2.1 Beschreibung der Anlagen	43
E.2.2 Nachweisgrenzen	45
E.2.3 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	45
E.2.4 Absorptionswirkungsgrad	48
Anhang F (informativ) Überprüfung der Gleichwertigkeit der Thorin-Methode und der Ionenchromatographiemethode	49
Anhang G (informativ) Zusammenhang mit EU-Richtlinien	56

Vorwort

Dieses Dokument prEN 14791 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Die Anhänge A, B, D, E, F und G dienen zur Information, der Anhang C ist normativ.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein manuelles Verfahren fest mit zwei alternativen analytischen Methoden zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in Leitungen und Abgaskaminen, die ins Freie emittieren: Ionenchromatographie und die Thorinmethode. Diese Europäische Norm wird als ein Referenzverfahren für die periodische Überwachung und für die Kalibrierung oder Überprüfung von automatischen Überwachungssystemen angesehen, die permanent an einem Abgaskamin installiert sind.

Diese Europäische Norm wurde in Feldversuchen an Müllverbrennungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen sowie an Großfeuerungsanlagen beurteilt. Sie wurde mit Probenahmezeiten von 30 min im Konzentrationsbereich von 0,5 mg/m³ bis 2 000 mg/m³ SO₂ mit der Ionenchromatographievariante und von 5 mg/m³ bis 2 000 mg/m³ SO₂ für die Thorinmethode validiert, entsprechend den in den folgenden Richtlinien des Europäischen Rats festgelegten Emissionsgrenzwerten:

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

In den EU-Richtlinien werden die Grenzwerte ausgedrückt in mg SO₂/m³ im Trockengas und bei den Normbedingungen 273 K und 101,3 kPa.

Bezugswerte für O₂ sind:

- 11 % für Müllverbrennung
- 3 % für die Verbrennung von Gas oder Flüssigbrennstoffen
- 6 % für die Verbrennung von Festbrennstoffen
- 15 % für Gasturbinen

2 Normative Verweisungen

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

EN 13284:2001, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*

EN ISO 3696:1995, *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen*

prEN 14181:2002, *Emissionen aus stationären Quellen — Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen*

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

ISO 14956:2002, *Air Quality — Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty*

prCEN/TS 14973:2003, *Emission aus stationärer Quelle — Intralaborprüfverfahren zum Vergleich eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren*

VIM: 1994, *International vocabulary of basic and general terms in metrology*

ENV 13005: 1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

3 Definitionen, Symbole und Abkürzungen

3.1 Definitionen

In dieser Europäischen Norm werden folgende Definitionen verwendet:

3.1.1

Absorber

Gerät, in dem Schwefeloxide in einer Absorptionsflüssigkeit absorbiert werden

3.1.2

Absorptionswirkungsgrad (ϵ)

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

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

3.1.3

analytische Nachweisgrenze (L_D)

Konzentrationswert einer zu messenden Substanz, unterhalb dessen mit mindestens 95 prozentiger Sicherheit angenommen werden kann, dass die Probe frei von der gesuchten Substanz ist

3.1.4

Kalibrierung

der statistische Zusammenhang zwischen den von der Messeinrichtung (AMS) angezeigten Werten der Messgröße und den entsprechenden Werten des Standardreferenzverfahrens (SRM), das gleichzeitig am gleichen Messpunkt implementiert ist

ANMERKUNG Die Kalibrierung stellt einen linearen Zusammenhang her zwischen den Werten des SRM und der AMS (Kalibrierfunktion).

3.1.5

chemischer Blindwert

Gehalt an Sulfationen einer ungebrauchten Probe der Absorptionslösung mit Reagenzien, falls diese vor der Analyse hinzugefügt werden müssen

3.1.6

erweiterte Unsicherheit

eine Größe, die ein Vertrauensniveau für ein Messergebnis definiert, von dem erwartet wird, dass es einen festgelegten Bruchteil der Verteilung der Messwerte überdeckt, die dem Messobjekt sinnvoller Weise zugeordnet werden kann

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

3.1.7

Feldblindwert

Konzentrationswert, der durch ein besonderes Verfahren ermittelt wird, um sicherzustellen, dass in keiner Phase der Messungen wesentliche Kontaminierungen stattgefunden haben und dass der Anwender eine aufgabengerechte Quantifikationsgüte erreichen kann

3.1.8

Einflussgröße

Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

[nach VIM 2.7]

ANMERKUNG Beispiele:

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

3.1.9

Grenzwert

der halbstündliche, stündliche oder tägliche Grenzwert gemäß EU-Richtlinien

3.1.10

Messgröße

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist
[VIM 2.6]

3.1.11

Messreihe

mehrere aufeinander folgende Messungen, die auf derselben Probenahmefläche und unter denselben Prozessbetriebsbedingungen durchgeführt werden

[EN 13284-1]

3.1.12

Gesamtunsicherheit

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

3.1.13

Kenngroße

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

3.1.14

Wiederholbarkeit im Labor

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

ANMERKUNG 1 Die Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren
- dasselbe Labor
- dasselbe Probenahmegerät unter denselben Verwendungsbedingungen
- denselben Ort
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne

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

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision durch einen Wert auf dem 95 %-Vertrauensniveau ausgedrückt.

[VIM 3.6]

3.1.15**Wiederholbarkeit im Feld**

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

ANMERKUNG 1 Diese Messbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse der Bezugsmethode bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen erfüllen
- denselben Ort
- Durchführung durch dasselbe Labor

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

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision im Feldeinsatz durch einen Wert auf dem 95 %-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.1.16**Vergleichbarkeit im Feld**

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

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren
- mehrere Messeinrichtungen, deren Leistung die Erfordernisse der Bezugsmethode erfüllen bei Einsatz unter gleichen Messbedingungen
- denselben Ort
- Durchführung durch mehrere Labors

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

In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichspräzision im Feldbetrieb durch einen Wert auf dem 95 %-Vertrauensniveau ausgedrückt.

3.1.17**Probenahmeort**

nahe der Probenahmefläche gelegener spezieller Bereich, wo die Messgeräte aufgebaut werden

3.1.18**Probenahmefläche**

Fläche am Probenahmepunkt, die senkrecht zur Mittellinie der Leitung steht

[EN 13284-1]

3.1.19**Probenahmepunkt**

bestimmter Punkt auf einer Probenahmeachse, an dem eine Probe gezogen wird

[EN 13284-1]

3.1.20

Standardreferenzverfahren (SRM)

von der Fachwelt anerkanntes Messverfahren, das nach Übereinkunft als Referenzverfahren gilt. Es erzeugt den Bezugswert der Messgröße (3.1.10) oder es wird angenommen, dass es den Bezugswert der Messgröße erzeugt.

3.1.21

Standardmessunsicherheit

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

3.1.22

Unsicherheit

ein mit dem Messergebnis verknüpfter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die sinnvoller Weise der Messgröße zugeordnet werden könnten

3.1.23

Unsicherheitsbilanz

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

3.2 Symbole

C_i	vorliegende, lokale, zeitabhängige Konzentration in der Gasprobe, in Milligramm je Kubikmeter Gas.
C_m	Massenkonzentration von Schwefeldioxid in der Gasprobe, in Milligramm je Kubikmeter Gas.
CI_r	interner Vertrauensbereich
CI_R	externer Vertrauensbereich
f_a	Schwefeldioxidmasse, die einem Millimeter Titrationslösung (volumetrische Standard-Bariumperchloratlösung) entspricht, die zur Titration nach der Thorin-Methode verwendet wird; in Milligramm pro Milliliter.
f_v	Verhältnis des Volumens der vorbehandelten Probenlösung (die Absorptionslösung der Probe, die vor der Analyse vorbehandelt wurde) zum Volumen des Aliquots, das zur Thorin-Methode genommen wird.
Q	Volumenstrom in Kubikmeter pro Stunde
L_D	Nachweisgrenze
L_Q	Bestimmungsgrenze
$\bar{m}$	mittlere Massenflussdichte
m_i	lokale Massenflussdichte
m_s	Masse der Probenlösung (Absorptionslösung zur Probennahme + Spüllösung); in Gramm
P_m	absoluter Druck im Gasvolumenmessgerät, in Kilopascal
P_{std}	Normdruck, 101,3 kPa

- $P_{\text{sat}(T_m)}$ Sättigungswasserdampfdruck bei der Temperatur des Gasvolumenmessgeräts, in Kilopascal
- q_s Massenkonzentration des Sulfats in der Probenabsorptionslösung, in Milligramm pro Liter (der Lösung)
- q_{cb} Massenkonzentration des Sulfats in der Blindprobe, in Milligramm pro Liter (der Lösung)
- r Wiederholbarkeit
- R Vergleichbarkeit
- R_s Auflösung der Peaks
- S_s Volumen der Titrierlösung, die zur Titration der Probenabsorptionslösung verwendet wird; in Kubikmillimeter.
- S_{cb} Volumen der Titrierlösung, die zur Titration der Blindwertlösung verwendet wird; in Kubikmillimeter.
- s_r Wiederholstandardabweichung
- s_R Vergleichsstandardabweichung
- t_1 Retentionszeit des ersten Peaks, in Sekunden
- t_2 Retentionszeit des zweiten Peaks, in Sekunden
- T_j Temperatur am Gasvolumenmessgerät; in Kelvin
- T_m mittlere Temperatur am Gasvolumenmessgerät; in Kelvin
- T_{std} Normtemperatur, 273 K
- u_l vorliegende lokale, zeitabhängige Gasgeschwindigkeit, in Meter pro Sekunde
- V_1 Anzeige des Gasvolumenmessgeräts zu Beginn der Probenahmezeit; in Kubikmeter
- V_2 Anzeige des Gasvolumenmessgeräts am Ende der Probenahmezeit; in Kubikmeter
- $V_{m(\text{std})}$ gemessenes Trockengasvolumen, auf Normbedingungen reduziert; in Kubikmeter
- v_s Volumen der Probenlösung (Absorptionslösung zur Probennahme + Spüllösung), in Liter
- v_{cb} :Volumen der chemischen Blindprobe, in Liter
- w_1 Breite des ersten Peaks in Sekunden auf der Zeitachse
- w_2 Breite des zweiten Peaks in Sekunden auf der Zeitachse
- ϵ Absorptionswirkungsgrad

3.3 Abkürzungen

PTFE Polytetrafluoroethen

PE Polyethen

4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Diese Europäische Norm beschreibt ein manuelles Verfahren mit zwei alternativen analytischen Methoden zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid (SO₂) in Leitungen und Abgaskaminen, die ins Freie emittieren. Die speziellen Komponenten des Messsystems und die von ihm zu erfüllenden Anforderungen werden beschrieben. Eine Reihe von Kenngrößen zusammen mit Mindestleistungskriterien des Probenahmegeräts werden genannt (siehe Tabelle 3 in 10.2). Die Gesamtunsicherheit des Verfahrens muss den Spezifikationen in dieser Europäischen Norm entsprechen.

4.2 Messprinzip

Eine repräsentative Gasprobe wird mit einer temperaturgeregelten Sonde gezogen. Die Probe wird gefiltert und während einer festgelegten Zeit bei geregelter Strömungsrate durch eine Wasserstoffperoxidabsorptionslösung geleitet. Das Schwefeldioxid der Gasprobe wird absorbiert und zum Sulfat oxidiert. Danach wird die Massenkonzentration des Sulfats in der Absorptionslösung bestimmt entweder mit Ionenchromatografie oder durch Titration mit einer Bariumperchloratlösung unter Verwendung von Thorin als Indikator. SO₃ wird ebenfalls absorbiert und in Sulfat umgewandelt und ist deshalb eine Störsubstanz.

Das Standardverfahren wurde mit einer Absorptionslösung mit 0,3 % H₂O₂ bis zu 1000 mg/m³ validiert. Falls sich bei höheren Konzentrationen der Wirkungsgrad verschlechtert wird empfohlen, entweder die Durchflussrate zu senken oder die Konzentration der Absorptionslösung zu erhöhen.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

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

ANMERKUNG Zum Beispiel sollte das sulfatfreie Wasser mindestens den Reinheitsgrad 3 nach ISO 3696 haben

Übliche, anerkannte Sicherheitsregeln sollten bei der Herstellung der Reagenzien beachtet werden.

WARNUNG — Reagenzien nur in Übereinstimmung mit den entsprechenden Sicherheitsvorschriften verwenden.

5.2 Wasserstoffperoxid

Handelsübliche Lösung von H₂O₂; Massengehalt 30 %, $\rho_{20}^4 = 1,11$ kg/l

5.3 Wasser

H₂O; doppelt destilliert oder von gleicher Reinheit, spezifische Leitfähigkeit $\rho < 10 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (entspricht dem spezifischen Widerstand $\rho > 0,1 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$).

5.4 Absorptionslösung, H_2O_2 , Massengehalt $\approx 0,3\%$.

Die Absorptionslösung ist eine Wasserstoffperoxidlösung (5.2), die auf einen Massengehalt von 3 % H_2O_2 in Wasser (5.3) verdünnt wird.

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

WARNUNG — Es kann Zersetzung der Lösung einsetzen, die zur Explosion der Aufbewahrungsflasche führen kann. Es wird empfohlen, diese Flasche nicht ganz luftdicht zu verschließen.

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

5.5 Reagenzien für die chromatografische Analyse

5.5.1 Elutionslösung

Die Wahl der Elutionslösung richtet sich nach den Angaben des Herstellers der Trennsäule und des Detektors. Bezüglich der genauen Zusammensetzung ist den Anweisungen des Herstellers zu folgen.

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

5.5.2 Sulfatlösung zur Kalibrierung, $10,4 \times 10^{-3}$ mol/l SO_4^{2-}

Die Verwendung einer handelsüblichen Vorratslösung mit 1 000 mg/l Sulfat ($10,4 \times 10^{-3}$ mol/l) wird empfohlen. Alternativ kann die Lösung wie folgt hergestellt werden:

1,814 1 g analysenreines Kaliumsulfat (K_2SO_4) werden in analysenreinem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit analysenreinem Wasser in einem Messkolben mit einer Eichmarke bei 1 000 cm^3 zu einem Liter verdünnt. 1 cm^3 dieser Vorratslösung enthält 1 mg SO_4^{2-} .

ANMERKUNG Kalibrierlösungen werden hergestellt, indem die Lösung mit der Absorptionslösung nach 9.2.3.2 verdünnt wird.

5.5.3 Regenerationslösung für den Suppressor

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

ANMERKUNG Ein Beispiel ist eine Lösung mit $12,5 \times 10^{-3}$ mol/l H_2SO_4 .

5.6 Reagenzien für die Thorin-Analyse

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

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

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

Es wird eine handelsübliche Bariumperchloratlösung (80 % 2-Propanol/20 % Wasser) mit einer Konzentration von 0,005 mol/l $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ verwendet oder die Eichlösung wie folgt hergestellt:

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

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

1 ml von exakt 0,005 mol/l Bariumperchloratlösung entspricht einer Schwefeldioxidmasse von 0,320 mg; ($f_a = 0,320 \text{ mg/ml}$)

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

Es wird die Verwendung einer handelsüblichen Lösung von 0,1 mol/l KOH in Wasser empfohlen.

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

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

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

ANMERKUNG Diese Chemikalie wird nur benötigt, wenn die Gasprobe hohe Konzentrationen alkalischer Substanzen enthält, z. B. $\text{NH}_3 > 50 \text{ mg/m}^3$.

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

Thorin ist auch unter den Namen Thoron und Thoronol bekannt. Es ist das Natriumsalz der 4-1(2-Arsonophenyl-azo)-3-hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure.

Es werden 0,2 g Thorin in Wasser in einem Messkolben mit einer Messmarke bei 100 ml aufgelöst. Der Messkolben wird bis zur Marke aufgefüllt und durchmischt.

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

6 Probenahmegerät

6.1 Allgemeines

Eine bekannte Menge Abgas wird aus der Leitung oder dem Abzug während einer bestimmten Zeit bei eingestellter Strömungsrate repräsentativ entnommen. Ein Filter entfernt den Staub aus der Probe und danach strömt das Gas durch eine Reihe von Absorbern, die Absorptionslösungen enthalten.

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

In Sonderfällen darf die Verbindungsleitung zwischen dem beheizten Filter und der ersten Absorptionseinheit unbeheizt bleiben, jedoch muss sie nach der Probenahme gründlich mit der Absorptionslösung gespült werden und es muss die Spüllösung zur Probe hinzugefügt werden.

Ein Beispiel eines geeigneten Probenahmegeräts ist in Bild A.1 im Anhang A gezeigt.

6.2 Probenahmesonde

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

An der Sonde sollte vor der Probenahme eine Markierung angebracht werden, die anzeigt, wo der repräsentative Messpunkt auf der Probenahme­fläche liegt.

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

Die Probenahmesonde muss von einem Heizmantel umgeben sein, der eine kontrollierte Temperatur von mindestens 160 °C oder eine Temperatur 20 °C höher als der Säuretaupunkt des Abgases aufrechterhalten kann. Sie muss mit einem Außenrohr aus Metall geschützt sein und in Position gebracht werden.

6.3 Filtergehäuse

Das Filtergehäuse darf angeordnet werden entweder:

- in der Leitung oder im Abzug unmittelbar hinter der Sondenöffnung (Filterung im Abzug), oder
- außerhalb der Leitung oder des Abzugs unmittelbar am Ende des Ansaugschlauchs (Filterung außerhalb des Abzugs).

Falls Kondensation in der Probensonde auftreten kann, muss ein beheiztes Filtergehäuse außerhalb des Abzugs verwendet werden. Das Filtergehäuse außerhalb der Abgasleitung muss auf eine geregelte Temperatur von mindestens 160 °C oder eine Temperatur 20 °C über dem Säuretaupunkt beheizt werden. Es muss so mit der Sonde verbunden werden, dass zwischen beiden kein kaltes Leitungsstück vorkommt.

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

Das Filtergehäuse muss mit der Sonde leckfrei verbunden werden können.

Ein Absperrventil hinter dem Filtergehäuse kann nützlich sein, um bei Ansaugbedingungen Verluste an Reagenzien zu verhindern.

ANMERKUNG In Sonderfällen, in denen die Gasprobentemperatur höher als 200 °C ist, kann der Heizmantel um die Probenahmesonde, das Filtergehäuse und die Verbindungsleitungen entfallen. Jedoch darf die Temperatur der Gasprobe unmittelbar hinter dem Filtergehäuse nicht unter den Säuretaupunkt sinken.

6.4 Staubfilter

Der Filter muss einen Abscheidegrad von besser als 99,9 % für Partikel im Gasprobenstrom mit einem Grenzdurchmesser von 0,6 µm haben. Glasfilter können nicht verwendet werden, weil Glas mit SO₃ reagiert, aber Keramik und Quarz sind geeignete Materialien.

6.5 Temperaturregler

Für den Heizmantel und das Filtergehäuse wird ein Temperaturregler benötigt. Er muss die Temperatur mit einer Genauigkeit besser als ± 10 K regeln können.

6.6 Absorbert

6.6.1 Allgemeines

Um eine wirksame Absorption zu erzielen, müssen zwei Absorptionseinheiten hintereinander eingesetzt werden.

Diesen Absorbern darf ein weiterer, leerer Absorber nachgeschaltet werden, die als Auffänger für Flüssigkeiten und als Schutz für das folgende Gerät dient.

Einige Beispiele von Absorbern werden im Anhang B gezeigt.

Der Absorptionswirkungsgrad des ersten Absorbers muss besser als 95 % sein oder die Sulfationenmenge im zweiten Absorber muss unter der Nachweisgrenze liegen. Dieser Wirkungsgrad muss in regelmäßigen Abständen bei der maximalen Strömungsrate nach der in 6.6.2 beschriebenen Vorgehensweise überprüft werden. Normalerweise können die Lösungen aus beiden Absorbern vereinigt und zusammen analysiert werden.

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

6.6.2 Überprüfung des Absorptionswirkungsgrads

In jeder der beiden Absorber, die mit 1 und 2 bezeichnet werden, wird eine geeignete Menge Absorptionslösung gegeben. Das Gerät wird nach Bild A.1 zu einer Probenahmekette zusammengestellt.

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

Die Absorber werden aus der Probenahmekette entfernt und die Absorptionslösungen aus den Absorbern 1 und 2 in je eine Flasche übertragen. Falls eine Flüssigkeitsfalle hinter den Absorbern verwendet wurde, um einen etwaigen Übertrag von Lösung aufzufangen, wird ihr Inhalt zur Probenlösung 2 hinzugefügt. Jeder Absorber wird separat mit Absorptionslösung (5.4) gespült und die Spüllösungen werden zu den entsprechenden Proben hinzugegeben. Die unbeheizten Teile des Probenahmesystems zwischen Filter und Absorber 1 werden ebenfalls gespült und die Spüllösung zum Inhalt der Flasche 1 hinzugegeben.

Die Proben 1 und 2 werden wie in Abschnitt 9 beschrieben analysiert, um ihre Sulfatgehalte q_1 und q_2 zu bestimmen. Der Absorptionswirkungsgrad ϵ der Absorptionseinheit 1 wird wie folgt berechnet:

Absorptionswirkungsgrad von Absorptionseinheit 1 ist $\epsilon = q_1 / (q_1 + q_2)$.

6.7 Probenahmepumpe

Die Probenahmepumpe muss leckfrei Gas mit vorgegebener Strömungsrate ansaugen können.

ANMERKUNG 1 Vorzugsweise sollte der Fluss der Gasprobe zwischen 0,06 m³/h und ungefähr 0,2 m³/h liegen bei einem Druck von -10 kPa bis -30 kPa.

ANMERKUNG 2 Ein kleiner Ausgleichsbehälter zwischen der Pumpe und dem Schwebekörperdurchflussmesser kann verwendet werden, um die stoßweise Belastung des Schwebekörperdurchflussmessers durch die Membranpumpe zu eliminieren.

ANMERKUNG 3 Ein (optionales) Schwebekörperdurchflussmesser kann die Einstellung der nominalen Strömungsrate erleichtern.

ANMERKUNG 4 Ein (optionales) Steuerventil kann hilfreich sein, um den Fluss der Gasprobe einzustellen.

6.8 Gasvolumenmessgerät

Es dürfen zwei Varianten von Gasvolumen-Messgeräten verwendet werden:

- Gasvolumenmessgerät trockener Bauart, oder
- Gasvolumenmessgerät feuchter Bauart.

Die relative Unsicherheit des Gasvolumenmessgeräts (trocken oder feucht) darf nicht größer als ± 2 % des gemessenen tatsächlichen Volumens sein.

Das Gasvolumen-Messgerät muss mit einem Temperaturregler ausgerüstet sein (Kalibrierunsicherheit kleiner $\pm 2,5$ K) und muss in Verbindung stehen mit einem absoluten Druckmessgerät (Kalibrierunsicherheit ± 1 %).

Bei Verwendung eines Gasvolumenmessgeräts trockener Bauart müssen ein Kondensor oder eine Gastrocknungseinrichtung benützt werden, die einen Restwasserdampfgehalt von weniger als 10 g/m^3 erreichen können (entspricht einem Taupunkt von $10,5^\circ\text{C}$ oder einem Volumengehalt von $x(\text{H}_2\text{O}) = 1,25$ %).

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

Bei der Verwendung eines Gasvolumenmessgeräts feuchter Bauart muss eine Korrektur für Wasserdampf angebracht werden.

7 Probenahmeverfahren

7.1 Allgemeine Anforderungen

Die Probe und der Probenahmepunkt müssen für die Emissionen des Anlagenprozesses repräsentativ sein.

Die folgenden Punkte sollten bei der Probenahme beachtet werden:

- die Art des Anlagenprozesses, d. h. ob kontinuierlich oder zyklisch. Wenn möglich sollten das Probe- und das Messprogramm unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen der Anlage durchgeführt werden;
- der erwartete Bereich der zu messenden Konzentration und die erforderlichen Mittelungszeitspannen. Beide können die Probenahme- und Messzeit beeinflussen.

Die Mindestprobenahmezeit beträgt 30 min. Wenn die erwartete Massenkonzentration von SO_2 niedrig ist, können die Probenahmezeit oder das Probenvolumen vergrößert werden.

In den meisten Fällen muss der Anwender einen Probenahmepunkt auswählen, der in der Mitte der Leitung liegt. In großen Leitungen kann der Punkt näher bei der Probenahmeöffnung liegen, jedoch nicht zu nahe, damit Störungen der Strömung oder der Konzentration durch die Probenahmeöffnung vermieden werden.

Falls jedoch Inhomogenität des Abgases vermutet wird, kann nach dem in 7.2.2 beschriebenen Verfahren vorgegangen werden.