

DIN EN 17340

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

ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2019-01-09

Entwurf

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration fluorierter Verbindungen,
angegeben als HF –
Standardreferenzverfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17340:2018**

Stationary source emissions –

Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF –
Standard reference method;

German and English version prEN 17340:2018

Emissions de sources fixes –

Détermination de la concentration massique en composés fluorés exprimée en HF –
Méthode de référence;

Version allemande et anglaise prEN 17340:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-11-09 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, VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 148 Seiten

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

Nationales Vorwort

Der Europäische Norm-Entwurf prEN 17340:2018 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 3 „Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen“ (Sekretariat und Obmannschaft: AFNOR, Frankreich) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss, benannt worden sind, erarbeitet.

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.

Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration fluorierter Verbindungen, angegeben als HF — Standardreferenzverfahren

*Emissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique en composés fluorés exprimée en HF —
Méthode de référence*

*Stationary source emissions — Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF —
Standard reference method*

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	12
5 Messprinzip	14
5.1 Allgemeines	14
5.2 Messprinzip	14
6 Probenahmeeinrichtung	15
6.1 Allgemeines	15
6.1.1 Einleitung	15
6.1.2 Probenahmeleitung mit Nebenstrom (erster Fall)	15
6.1.3 Probenahmeleitung ohne Nebenstrom (zweiter Fall)	16
6.2 Probenahmesonde	16
6.3 Filtergehäuse	16
6.4 Partikelfilter	17
6.5 Temperaturregler	17
6.6 Absorber	17
6.7 Probengaspumpe	18
6.8 Gasvolumenzähler	18
7 Feldbetrieb	18
7.1 Messplanung	18
7.2 Probenahmestrategie	19
7.2.1 Allgemeines	19
7.2.2 Messstrecke und Messquerschnitt	19
7.2.3 Mindestanzahl und Position der Messpunkte	19
7.2.4 Probenahmedauer und Probenvolumen	19
7.2.5 Messöffnungen und Arbeitsplattform	19
7.3 Vorbereitung der Glasgeräte und der Absorptionslösung	20
7.4 Zusammenbau der Einrichtung	20
7.5 Feldblindprobe	20
7.6 Beheizung der Probengasleitung	21
7.7 Dichtheitsprüfung	21
7.8 Durchführung der Probenahme	21
7.8.1 Einführen der Probenahmesonde in den Kanal	21
7.8.2 Probenahme	22
7.8.3 Spülen der Probenahmeeinrichtung und Vorbereitung der Proben	22
8 Analyse	23
8.1 Allgemeines	23
8.2 Vorbereitung der Proben der Waschflaschen	23
8.3 Verfahren zur Behandlung des in der Sonde und auf dem Filter abgeschiedenen Staubs	23
8.4 Analyse	24
9 Bestimmung der Kenngrößen des Verfahrens: Probenahme und Analyse	24
9.1 Allgemeines	24

9.2	Leistungskenngrößen für das Verfahren und anzuwendende Leistungskriterien.....	24
9.2.1	Allgemeines	24
9.2.2	Probenahme	24
9.2.3	Analyseverfahren - Unsicherheitsquellen.....	25
9.2.4	Mindestanforderungen an die Analyse	26
9.3	Aufstellen des Unsicherheitsbudgets.....	26
10	Angabe der Ergebnisse.....	27
10.1	Volumen des trockenen Probengases.....	27
10.1.1	Allgemeines	27
10.1.2	Für die Hauptleitung (partikuläres Fluor).....	27
10.1.3	Für die Nebenleitung (gasförmiges Fluor).....	27
10.2	Berechnung der HF-Konzentration, bezogen auf trockenes Gas	28
10.3	Angabe der Ergebnisse, bezogen auf nasses Gas unter Normbedingungen.....	28
10.4	Angabe von Ergebnissen unter Bezug auf einen Referenz-CO ₂ -Gehalt.....	29
10.5	Angabe von Ergebnissen unter Bezug auf einen Referenz-O ₂ -Gehalt	29
11	Prüfbericht.....	30
Anhang A (informativ) Probenahmeeinrichtung		31
Anhang B (normativ) Verfahren zur Filterbehandlung.....		32
B.1	Filterbehandlung mit Natriumcarbonat	32
B.2	Vorgehensweise bei Anwesenheit von Elementen, die Fluoride komplexieren	32
B.3	Alkalischer Angriff	32
B.4	Pyrohydrolyse	33
B.4.1	Kurzbeschreibung.....	33
B.4.2	Reagenzien und Lösungen.....	33
B.4.3	Ausrüstung.....	33
B.4.4	Verfahrensanweisung.....	34
Anhang C (normativ) Beschreibung der drei Analyseverfahren zur Bestimmung von HF		35
C.1	Matrix-Störungen	35
C.2	Ionometrie	35
C.2.1	Kurzbeschreibung.....	35
C.2.2	Anwendungsbereich.....	35
C.2.3	Reagenzien.....	36
C.2.4	Geräte.....	36
C.2.5	Probenahme	36
C.2.6	Verfahrensanweisung.....	37
C.2.7	Angabe der Ergebnisse.....	38
C.3	Spektrophotometrie.....	38
C.3.1	Kurzbeschreibung.....	38
C.3.2	Störkomponenten	38
C.3.3	Anwendungsbereich.....	38
C.3.4	Reagenzien und Produkte	38
C.3.5	Geräte.....	39
C.3.6	Verfahrensanweisung.....	40
C.4	Ionenchromatographie	41
C.4.1	Kurzbeschreibung.....	41
C.4.2	Störungen	41
C.4.3	Nachweisgrenze	41
C.4.4	Reagenzien und Lösungen.....	41
C.5	Geräte.....	42
C.5.1	Ionenchromatographiesystem (siehe EN ISO 10304-1):.....	42
C.5.2	Laborgeräte	43
C.5.3	Qualitätskriterien für Trennsäulen.....	43
C.6	Verfahrensanweisung.....	44

C.7	Angabe der Ergebnisse	44
Anhang D (informativ) Beispiel der Bewertung der Konformität des Referenzverfahrens für HF mit Emissionsmessanforderungen – Erster Fall: die Messgröße ist die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure und der gasförmigen und partikelgebundenen Fluoride.....		
D.1	Schätzung der Unsicherheit.....	45
D.1.1	Allgemeines	45
D.1.2	Bestimmung der Modellgleichung	45
D.1.3	Quantifizierung der Unsicherheitskomponenten	45
D.1.4	Berechnung der kombinierten Unsicherheit	45
D.2	Bedingungen am Messort	46
D.3	Leistungsmerkmale des Verfahrens.....	47
D.4	Berechnung der Standardunsicherheit der gemessenen Konzentration	50
D.4.1	Berechnung der HF-Gesamtkonzentration	50
D.4.2	Modellgleichung und Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzungsregel	52
D.4.3	Ergebnisse der Berechnungen der Standardunsicherheit	54
Anhang E (informativ) Beispiel der Bewertung der Konformität des Referenzverfahrens für HF mit Emissionsmessanforderungen – Zweiter Fall: die Messgröße ist die Konzentration des Fluorwasserstoffs und der gasförmigen Fluoride		
E.1	Schätzung der Unsicherheit.....	56
E.1.1	Allgemeines	56
E.1.2	Bestimmung der Modellgleichung	56
E.1.3	Quantifizierung der Unsicherheitskomponenten	56
E.1.4	Berechnung der kombinierten Unsicherheit	56
E.2	Bedingungen am Messort	57
E.3	Leistungsmerkmale des Verfahrens.....	58
E.4	Berechnung der Standardunsicherheit der gemessenen Konzentration	59
E.4.1	Modellgleichung und Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes.....	59
E.4.2	Ergebnisse der Berechnungen der Standardunsicherheiten	61
E.4.3	Schätzung der kombinierten Unsicherheit	62
E.5	Berechnung der Gesamtunsicherheit (oder erweiterten Unsicherheit).....	62
E.6	Unsicherheit in Verbindung mit der Massenkonzentration gasförmiger Fluoride bei O ₂ -Referenzkonzentration	62
Anhang F (normativ) Bestimmung der Wasserdampfkonzentration für mit Wasser gesättigtes Gas, bei $p_{\text{std}} = 101,325 \text{ kPa}$.....		
64		
Anhang G (informativ) Berechnung der Unsicherheit in Verbindung mit einer Konzentration, angegeben für Trockengas und bei einer Sauerstoffreferenzkonzentration.....		
68		
G.1	Unsicherheit aufgrund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas.....	68
G.2	Unsicherheit in Verbindung mit der Angabe einer Konzentration bei einer Sauerstoffreferenzkonzentration.....	70
Literaturhinweise.....		
72		

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17340:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein manuelles Verfahren zur Bestimmung der Konzentration fluorierter Verbindungen, angegeben als HF, fest. Zwei Fälle werden unterschieden:

- Erster Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure sowie gasförmigen und an Partikel gebundenen Fluoriden.
- Zweiter Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure und gasförmigen Fluoriden.

Drei Analyseverfahren werden vorgeschlagen: Ionometrie, Spektrophotometrie und Ionenaustausch-Chromatographie.

Dieses Dokument legt die zu bestimmenden Leistungskenngrößen und die zu erfüllenden Leistungskriterien fest, wenn das Verfahren für behördliche und andere Zwecke als Standardreferenzmessverfahren (SRM) für die regelmäßige Überwachung und Kalibrierung oder Kontrolle dauerhaft im Abgaskanal installierter automatischer Messeinrichtungen (AMS) eingesetzt wird.

Dieses Dokument gilt für mehr oder weniger staubbelastete Abgase mit einer HF-Konzentration zwischen $0,1 \text{ mg/m}^3$ und 10 mg/m^3 bei Normbedingungen bezüglich Druck und Temperatur (siehe ANMERKUNG). Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens wird bei einem Probenvolumen von $0,1 \text{ m}^3$ auf $0,1 \text{ mg/m}^3$ geschätzt.

Bei einigen Matrices können Störungen auftreten. Elemente, von denen bekannt ist, dass sie zu Störungen führen können, sind in Anhang C angegeben.

ANMERKUNG Die Emissionsgrenzwerte (ELV) werden in mg HF/m^3 für trockene Gase bei Normbedingungen (T_{std} : 273 K und P_{std} : 101,3 kPa) angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 1911, *Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl* — Standardreferenzverfahren

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

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

ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement* — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

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

EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit* — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1)

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

Absorber

Vorrichtung, in der die aufzunehmende Verbindung in der Absorptionslösung absorbiert wird

3.2

Absorptionswirkungsgrad (ε)

Verhältnis der Menge des im ersten Absorbers erfassten Analyten q_1 und der Menge des in der Absorberreihe erfassten Analyten

3.3

Alternativverfahren (AM)

Messverfahren, das die in dieser Europäischen Norm festgelegten Kriterien in Bezug auf das Referenzverfahren einhält

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Alternativverfahren kann aus der Vereinfachung des Referenzverfahrens bestehen.

[QUELLE: EN 14793:2017]

3.4

analytische Wiederholpräzision im Labor

Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen sukzessiver Messungen derselben Messgröße, die unter denselben Messbedingungen durchgeführt werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- dasselbe Labor;
- dasselbe Messinstrument, verwendet unter denselben Messbedingungen;
- denselben Standort;
- Wiederholung innerhalb eines kurzen Zeitraums.

Anmerkung 2 zum Begriff: Wiederholpräzision kann quantitativ im Hinblick auf die Streueigenschaften der Ergebnisse ausgedrückt werden. Wiederholpräzision wird in diesem Dokument als Wert mit einer Wiederholpräzisionsstandard-abweichung von 95 % angegeben.

3.5

automatische Messeinrichtung (AMS)

Gesamtheit aller Messgeräte und zusätzlicher Einrichtungen zur Erzielung eines Messergebnisses

Anmerkung 1 zum Begriff: Zur Messeinrichtung gehören außer dem eigentlichen Messgerät (Analysator) Vorrichtungen zur Probenahme (z. B. Sonde, Probegasleitungen, Durchflussmessung und -regelung, Förderpumpe) und Probenaufbereitung (z. B. Staubfilter, Vorabscheider für Störkomponenten, Kühler, Konverter). Diese Definition beinhaltet auch Prüf- und Justiereinrichtungen, die zur Funktionsprüfung und gegebenenfalls zur Inbetriebnahme erforderlich sind.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Begriff „automatische Messeinrichtung“ (AMS) wird üblicherweise in Europa verwendet. Darüber hinaus wird im Vereinigten Königreich und in den Vereinigten Staaten von Amerika auch der Begriff „Einrichtung zur kontinuierlichen Emissionsüberwachung“ (CEMS) verwendet.

3.6

Kalibrierung

Vorgehensweise, die unter festgelegten Bedingungen den Zusammenhang zwischen den Werten von Größen, die von einem Messverfahren oder einer Messeinrichtung angezeigt werden, und dem entsprechenden Wert der anzuwendenden Referenz liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Im Falle von automatischen Messeinrichtungen (AMS), die stationär an Abgaskanälen eingebaut sind, ist die anzuwendende Referenz das Standardreferenzverfahren (SRM), das zur Ermittlung der Kalibrierfunktion der AMS verwendet wird.

Anmerkung 2 zum Begriff: Im Falle von manuellen Verfahren kann die anzuwendende Referenz aus den Referenzmaterialien bestehen, die als Kalibrierstandards verwendet wurden, um den Zusammenhang zwischen dem Ausgangssignal der Analyseinrichtung und den Referenzwerten herzustellen.

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

3.7

chemischer Blindwert

Fluorionengehalt einer nicht benutzten Probe der Absorptionslösung, ergänzt durch Reagenzien, die gegebenenfalls vor der Analyse hinzugefügt werden

3.8

Emissionsgrenzwert (ELV)

Verordnungen entsprechender Emissionsgrenzwert in Bezug auf 30 min, 1 Stunde oder 1 Tag

3.9

Nachweisgrenze (L_D)

Konzentrationswert der Messgröße, unterhalb dessen ein Vertrauensniveau von mindestens 95 % besteht, dass der gemessene Wert einer Probe entspricht, die frei von dieser Messgröße ist

3.10

Feldblindprobenverfahren

Verfahren, um sicherzustellen, dass während der einzelnen Schritte der Messung keine signifikanten Kontaminationen aufgetreten sind

Anmerkung 1 zum Begriff: Dies beinhaltet beispielsweise die Vorbereitung der Geräte im Labor, den Transport und den Einsatz im Feld sowie die anschließenden analytischen Arbeiten im Labor.

3.11

Feldblindwert

mit einem spezifischen Verfahren ermittelter Wert, der verwendet wird, um sicherzustellen, dass während aller Messschritte keine signifikante Kontamination aufgetreten ist, und um zu belegen, dass der Bediener ein für die Messung geeignetes Niveau der Quantifizierung erreichen kann

3.12

Fluorwasserstoffsäure (HF)

- Partikelgebundene HF: auf dem Filter vorhandene mit einem der in Anhang C beschriebenen Verfahren analysierte anorganische fluoriierte Verbindungen, die aus der durch auf den Partikeln und dem Filter abgeschiedenen Fluorwasserstoffsäure und im Abgas enthaltenen partikulären fluoriierten Verbindungen stammen
- gasförmige HF: fluoriierte Verbindungen, die nicht vom Filter zurückgehalten, aber in den Absorbern erfasst werden
- gesamte HF: Summe aus partikelgebundener HF und gasförmiger HF

3.13

Einflussgröße

Größe, die nicht die Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst

Anmerkung 1 zum Begriff: Einflussgrößen sind z. B. Umgebungstemperatur, atmosphärischer Druck, die Anwesenheit störender Gase in der Abgasmatrix oder der Druck der Gasprobe.

3.14

Messgröße

spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist

[QUELLE: EN 15259:2007]

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messgröße ist eine quantifizierbare Eigenschaft des geprüften Abgases, z. B. die Massenkonzentration einer Messkomponente, Temperatur, Geschwindigkeit, eines Massenflusses, Sauerstoffgehalts und Wasserdampfgehalts.

3.15

Messreihen

mehrere aufeinander folgende Messungen, die im selben Messquerschnitt und unter denselben Prozessbetriebsbedingungen durchgeführt werden

3.16

Messplatz

Ort am Abgaskanal im Bereich des Messquerschnitts oder der Messquerschnitte, bestehend aus baulichen und technischen Einrichtungen, beispielsweise Messbühnen, Messöffnungen, Energieversorgung

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messplatz wird auch als Probenahmestelle bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.17

Messquerschnitt

zur Mittelachse des Abgaskanals senkrechte Fläche am Ort der Probenahme

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Messquerschnitt wird auch als Probenahmeebene bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.18

Messöffnung

Öffnung im Abgaskanal in der Verlängerung der Messachse, durch die das Abgas erreicht werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messöffnung wird auch als Probenahmeöffnung oder Zugangsöffnung bezeichnet.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.19

Messachse

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

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

3.20

Messpunkt

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

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

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.21

Messsystem

Kombination aus Messgeräten und oft anderen Geräten sowie bei Bedarf Reagenzien und Versorgungseinrichtungen, die so angeordnet und angepasst sind, dass sie Information liefern, um Messwerte innerhalb bestimmter Intervalle für Größen bestimmter Arten zu erhalten

[QUELLE: JCGM 200:2012]

3.22

Leistungskenngröße

eine der der Einrichtung zugeordneten Größen (beschrieben durch Werte, Toleranzen, Bereiche), um ihr Leistungsvermögen zu beschreiben

3.23

Bestimmungsgrenze (L_Q)

geringste Menge eines Analyten, die mit einem gegebenen Vertrauensniveau quantifiziert werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Für ein manuelles Verfahren wird die Bestimmungsgrenze üblicherweise als das Zehnfache der Standardabweichung von Blindmessungen berechnet, sofern der Blindwert vernachlässigbar ist. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von 95 %.

3.24

Referenzverfahren (RM)

per Konvention als Referenz verwendetes Messverfahren, das den anerkannten Referenzwert der Messgröße liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Referenzverfahren ist vollständig beschrieben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Ein Referenzverfahren kann ein manuelles oder ein automatisches Verfahren sein.

Anmerkung 3 zum Begriff: Alternative Verfahren können verwendet werden, wenn die Äquivalenz zum Referenzverfahren nachgewiesen wurde.

[QUELLE: EN 15259:2007]

3.25

Unsicherheitsbudget

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

3.26

Standardunsicherheit

u

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

3.27

kombinierte Unsicherheit

u_c

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

3.28

erweiterte Unsicherheit

U

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

$$U = k \times u$$

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

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

3.29

Probenahmeort

spezifischer Bereich in der Nähe des Messquerschnitts, in dem die Messeinrichtungen aufgestellt werden

3.30

Standardreferenzverfahren (SRM)

Referenzverfahren, dessen Anwendung in europäischen oder nationalen Gesetzen vorgeschrieben ist

[QUELLE: EN 15259:2007]

[VIM 3.6]

3.31

Wiederholpräzision des Messverfahrens im Feld

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei Messeinrichtungen, deren Leistung die Anforderungen des Messverfahrens bei Einsatz unter denselben Messbedingungen erfüllt;

- denselben Ort;
- Durchführung durch dasselbe Laboratorium;
- normalerweise die Berechnung für kurze Zeitspannen (z. B. 30 min), um den Einfluss durch Schwankungen von Einflussgrößen zu vermeiden.

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

3.32

Vergleichpräzision des Messverfahrens im Feld

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Bedingungen heißen Vergleichbedingungen im Feld und umfassen:

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

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

4 Symbole und Abkürzungen

C_m	Massenkonzentration von Fluorwasserstoffsäure in der Gasprobe in Milligramm pro Kubikmeter (Gas)
IC_r	Vertrauensintervall der Wiederholpräzision in Milligramm pro Kubikmeter
IC_R	Vertrauensintervall der Vergleichpräzision in Milligramm pro Kubikmeter
L_Q	Bestimmungsgrenze in Milligramm pro Liter F
m_s	Gewicht der Probenlösung (für die Probenahme verwendete Absorptionslösung + Spüllösung) in Gramm
P_m	Druck am Gasvolumenzähler in Kilopascal
P_{std}	Normdruck; 101,3 kPa
$P_{sat}(T_m)$	Sättigungsdampfdruck des Wassers bei Gasvolumenzählertemperatur in Kilopascal
q_s	Massenkonzentration von Fluorid in der Probenabsorptionslösung in Milligramm pro Liter (der Lösung)
q_{cb}	Massenkonzentration von Fluorid in der chemischen Blindwertlösung in Milligramm pro Liter (der Lösung)
r	Wiederholpräzision in Milligramm pro Kubikmeter oder in Prozent

R	Vergleichpräzision in Milligramm pro Kubikmeter oder in Prozent
R_s	Volumen der für die Titration der Probenabsorptionslösung verwendeten Titrationslösung in Milliliter
R_{cb}	Volumen der für die Titration der chemischen Blindwertlösung verwendeten Titrationslösung in Milliliter
S_r	Standardabweichung der Wiederholpräzision in Milligramm pro Kubikmeter oder in Prozent
S_R	Standardabweichung der Vergleichpräzision in Milligramm pro Kubikmeter oder in Prozent
$S_{r \text{ limit}}$	maximal zulässige Standardabweichung der Wiederholpräzision in Milligramm pro Kubikmeter
S_s	Volumen der für die Titration des Aliquots der vorbehandelten Probenlösung verwendeten Titrationslösung in Milliliter
t_1	Retentionszeit des ersten Peaks in Sekunden
t_2	Retentionszeit des zweiten Peaks in Sekunden
T_j	Temperatur am Gasmessgerät in Kelvin
T_m	mittlere Temperatur am Gasvolumenzähler in Kelvin
T_{std}	Normtemperatur, 273 K
V_1	Messwert am Gasvolumenzähler zu Beginn der Probenahmedauer in Kubikmetern
V_2	Messwert am Gasvolumenzähler zum Ende der Probenahmedauer in Kubikmetern
$V_{m \text{ (std)}}$	auf Normbedingungen korrigiertes gemessenes Volumen des trockenen Gases in Kubikmetern
V_s	Volumen der Probenlösung (für die Probenahme verwendete Absorptionslösung + Spüllösung) in Liter
w_1	Breite des ersten Peaks auf der Zeitachse in Sekunden
w_2	Breite der zweiten Peaks auf der Zeitachse in Sekunden
ε	Absorptionswirkungsgrad in Prozent
σ	Leitfähigkeit in Mikro-Siemens pro Meter
ρ_{20}^4	Dichte der Flüssigkeit bei 20 °C im Vergleich zu Wasser bei 4 °C, in Kilogramm pro Liter Volumengehalt, in Prozent
PE	Polyethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polvinylchlorid

5 Messprinzip

5.1 Allgemeines

Die spezifischen Komponenten und Anforderungen der Messeinrichtung werden in diesem Dokument beschrieben. Wenn dieses Verfahren als Standardreferenzverfahren eingesetzt wird, müssen die für die Messeinrichtung in Tabelle 1 für die Probenahme und in Tabelle 2 für die Analyse (in 8.2.2) angegebenen Leistungskenngrößen mit den zugehörigen Leistungskriterien erfüllt werden. Die erweiterte Unsicherheit des Verfahrens muss die Anforderungen nach 8.1 erfüllen.

5.2 Messprinzip

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Fluorwasserstoffsäure und Fluoriden.

Zwei Fälle werden unterschieden:

- Erster Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure sowie gasförmigen und an Partikel gebundenen Fluoriden.
- Zweiter Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure und gasförmigen Fluoriden.

Im ersten Fall wird die Probe nach EN 15259 genommen. Die Probenahme erfolgt isokinetisch. Die Partikelfraktion wird auf einem planen Filtermedium gesammelt, das bei mindestens 20 °C über dem Taupunkt gehalten wird.

Die gasförmige Fraktion wird durch Absorption in einer Absorptionslösung erfasst und die Partikelfraktion auf einem Filter gesammelt. Die Probenahmesysteme werden in Anhang A dargestellt.

WARNUNG — Aufgrund der hohen Reaktivität von HF mit bestimmten Materialien und auf dem Filter gesammelten Partikeln (Desorption tritt erst ab 400 °C auf) kann die Bestimmung von HF und fluorierten gasförmigen Verbindungen nur zu einem Unterschätzen der im Abgaskanal vorhandenen Konzentration führen. Aus diesem Grund werden während der Probenahme besondere Vorsichtsmaßnahmen (Materialien, Temperatur, Spülen der Leitung) getroffen, die dieses Phänomen jedoch nicht vollständig verhindern. Aus diesem Grund kann die Verteilung zwischen der gasförmigen Fraktion und der Partikelfraktion fluorierter Verbindungen, wie sie sich durch die Ergebnisse des Probenahmeverfahrens darstellt, möglicherweise nicht mit den tatsächlichen Bedingungen in dem Kanal übereinstimmen; diese Verteilung ist konventioneller Natur, wenn die Staubanreicherung signifikant und/oder hochreaktiver Staub vorhanden ist (beispielsweise in der Aluminiumproduktion).

In diesem Dokument werden die folgenden drei Analyseverfahren vorgeschlagen:

- Ionometrie (empfohlen bei einer Konzentration $\geq 0,4$ mg/l);
- Spektrophotometrie (empfohlen bei einer Konzentration $\geq 0,3$ mg/l);
- Ionenchromatographie (empfohlen bei einer Konzentration $\geq 0,1$ mg/l).
- Ionometrie: Die Fluoridionen-Konzentration einer Lösung wird durch Anwendung des Nernst-Gesetzes auf der Grundlage der durch eine spezifische Fluoridionen-Elektrode gemessenen Potenziale berechnet, die sich in derselben Probenlösung bei einer ersten bekannten Fluoridzugabe und anschließend bei einer zweiten bekannten Fluoridzugabe einstellen.

- Spektrophotometrie: In einem Acetonmedium bilden Fluoridionen bei Anwesenheit des Lanthan-Alzarinkomplexon-Reagens einen farbigen Komplex. Der Fluoridionen-Gehalt wird durch spektrophotometrische Messung bei 620 nm im Vergleich zu synthetischen Fluoridlösungen mit bekanntem Gehalt gemessen.
- Ionenchromatographie: Dieses Verfahren basiert auf der Trennung von Anionen durch Ionenaustausch und Leitfähigkeitsmessung nach der Nachsäulenreaktion (Ionenaustausch) für hoch leitfähige Eluenten. Der Prozess der Trennung der Anionen zwischen der eluierenden mobilen Phase und der stationären Phase, die Ionenaustauschgruppen enthält, basiert auf der Differenz der Affinität des Austauschers für die gelöste Substanz.

Die Analyseeinrichtungen und Instrumente für jedes dieser Verfahren werden in Anhang C beschrieben.

Wenn das Labor den Gehalt von gasförmigen chlorierten Verbindungen und gasförmigen fluorierten Verbindungen gemeinsam bestimmen möchte, kann es Wasser als Absorptionslösung verwenden oder es muss zwei oder drei Absorber in Reihe schalten: der erste enthält entmineralisiertes Wasser, der zweite (und gegebenenfalls dritte) Absorber enthält eine der für HF vorgeschlagenen Absorptionslösungen. Gasförmiges Fluorid wird anschließend durch separate Analyse des in jedem Absorber enthaltenen Fluors bestimmt. Die Anzahl der Absorber muss so gewählt werden, dass die Anforderungen dieser Europäischen Norm und von EN 1911 an den Absorptionswirkungsgrad erfüllt werden.

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

6.1.1 Einleitung

Ein bekanntes Abgasvolumen wird repräsentativ aus einem Kanal oder Kamin über einen bestimmten Zeitraum bei einer kontrollierten Durchflussrate entnommen. Ein Filter entfernt den Staub in dem entnommenen Volumen. Anschließend wird der Gasstrom durch eine Reihe von Absorbern geleitet, die eine Absorptionslösung enthalten.

Die verwendeten Materialien können PTFE, Borosilikatglas oder Quarz oder jedes andere Material sein, das die in der Gasprobe enthaltenen Komponenten bei der betreffenden Temperatur nachweislich nicht absorbiert und nicht mit ihnen reagiert.

Die Messung kann entsprechend den beiden folgenden Fällen erfolgen:

Zwei Fälle werden unterschieden:

- Erster Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure sowie gasförmigen und an Partikel gebundenen Fluoriden.
- Zweiter Fall: Die Messgröße ist die Konzentration von Fluorwasserstoffsäure und gasförmigen Fluoriden.

Wenn die Menge der fluorierten Komponenten in Partikeln auf weniger als 10 % (basierend auf früheren Daten) der gesamten fluorierten Komponenten (Partikel + Gas) geschätzt wird, darf auf das Filter verzichtet werden, sofern die Messunsicherheit unter dem maximal geforderten Niveau bleibt. In diesem Fall wird das für den speziellen Fall beschriebene Verfahren gewählt.

6.1.2 Probenahmeleitung mit Nebenstrom (erster Fall)

Die Hauptprobenahmeleitung muss den Festlegungen von EN 13284-1 entsprechen. Dieser Hauptleitung wird eine zweite Leitung hinzugefügt, durch die ein Aliquot des Probengases strömt. Gasförmiges Fluor wird in einer Reihe von zwei Absorbern erfasst, die eine Absorptionslösung enthalten. Die Verbindung zwischen

der Hauptleitung und der Nebenleitung wird bei einer Temperatur gehalten, die Kondensation verhindert. Die Leitung, die die Verbindung zu dem ersten Absorber herstellt, muss über dem Säuretaupunkt gehalten oder gründlich mit der Absorptionslösung gespült werden. Das Spülprodukt wird in den ersten Absorber gegeben.

Der Volumenstrom in der Nebenleitung muss so gewählt werden, dass der erforderliche Absorptionswirkungsgrad aufrechterhalten wird. Der Wirkungsgrad muss für extreme Volumenstrombedingungen validiert worden sein (siehe 5.6).

6.1.3 Probenahmeleitung ohne Nebenstrom (zweiter Fall)

Die Probenahme ohne Nebenleitung (Probenahme ohne Nebenstrom) darf angewendet werden, wenn der Bediener über eine Probenahmeeinrichtung verfügt, die ausschließlich zur Bestimmung fluorierter gasförmiger Verbindungen verwendet wird.

6.2 Probenahmesonde

Um die Messpunkte des Messquerschnitts zu erreichen, dürfen Sonden mit unterschiedlichen Längen und Innendurchmessern verwendet werden. Die Gestaltung und Konfiguration der verwendeten Sonde muss sicherstellen, dass die Verweilzeit des Probengases in der Sonde minimiert wird, um die Einstellzeit der Messeinrichtung zu verringern.

Wenn Tröpfchen in den Abgasen vorhanden sind, können diese darin gelösten fluoridierte Verbindungen enthalten. In diesem Fall wird die Sonde mit einer Düse ausgestattet und die Probenahme muss isokinetisch nach EN 13284-1 durchgeführt werden.

ANMERKUNG Die Sonde kann vor der Probenahme markiert werden, um nachzuweisen, dass die Messpunkte in dem Messquerschnitt erreicht wurden.

6.3 Filtergehäuse

Das Filtergehäuse kann sich an folgenden Positionen befinden:

- im Kanal oder Kamin, direkt hinter der Eintrittsdüse montiert (In-Stack-Filtration) oder
- außerhalb des Kanals oder Kamins, direkt hinter dem Ansaugrohr montiert (Out-Stack-Filtration).

Falls die Wahrscheinlichkeit von Kondensation in der Probenahmesonde oder im Filtergehäuse besteht, muss ein beheiztes Out-Stack-Filtergehäuse verwendet werden. Für die Out-Stack-Filtration muss das Filtergehäuse mit einer kontrollierten Temperatur von 20 °C über dem Taupunkt beheizt werden. Das Gehäuse muss mit der Sonde ohne Kältebrücke verbunden werden.

Es dürfen unterschiedlich gestaltete Filtergehäuse verwendet werden, die die Verweilzeit des Probengases ist aber zu minimieren.

Das Filtergehäuse muss leakagefrei mit der Sonde verbunden werden können.

ANMERKUNG Ein Absperrventil hinter dem Filtergehäuse kann nützlich sein, um einen Rücklauf der Absorptionslösung in die Sonde oder zum Filter zu verhindern, wenn die Abgasprobenahme unter ungünstigen Bedingungen erfolgt (z. B. hoher Unterdruck im Kanal).

In speziellen Fällen, in denen die Probengastemperatur mehr als 200 °C beträgt, darf der Heizmantel um die Probenahmesonde, das Filtergehäuse und die Verbindungsleitung abgeschaltet werden. Die Temperatur der direkt hinter dem Filtergehäuse entnommenen Gasprobe sollte jedoch nicht unter die erforderliche Temperatur fallen.

6.4 Partikelfilter

Das Filter muss einen Wirkungsgrad von mehr als 99,5 % an einem Prüfaerosol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,3 μm bei dem erwarteten maximalen Volumenstrom (oder 99,9 % an einem Prüfaerosol mit einem mittleren Durchmesser von 0,6 μm) haben.

Beim alkalischen Extraktionsverfahren scheint die Extraktion von Fluor sehr viel wirksamer von PTFE-Filtern als von Glasfaserfiltern und etwas geringer von Quarzfiltern zu erfolgen.

Filterhalter, die mit Fluor reagieren, dürfen nicht verwendet werden.

6.5 Temperaturregler

Ein Temperaturregler wird für das Filtergehäuse benötigt. Der Regler muss die Temperatur mit einer Unsicherheit von 2,5 K oder besser regeln können.

6.6 Absorber

Die Leitung, die die Hauptleitung mit dem ersten Absorber verbindet, muss möglichst kurz sein und aus PTFE, Borosilikatglas, Quarz, PVC oder PE bestehen.

Die beiden Absorber müssen in Reihe angeordnet werden. Sie bestehen aus PTFE oder Polymethylmethacrylat, PE oder einem anderen kompatiblen Kunststoff. Borosilikatglas darf ebenfalls verwendet werden, sofern der Inhalt des Absorbers nach der Probenahme in einen Kunststoffbehälter überführt wird.

Hinter diese Absorber darf ein zusätzlicher leerer Absorber zum Schutz der nachgeschalteten Einrichtungen installiert werden.

Der Absorptionswirkungsgrad muss mehr als 95 % betragen oder die im letzten Absorber gemessene Konzentration muss unter der Bestimmungsgrenze liegen. Der Wirkungsgrad muss mindestens einmal bei jeder Messkampagne geprüft werden. Außer in Fällen, in denen der Absorptionswirkungsgrad geprüft wird, dürfen die Lösungen aus den Absorbern kombiniert und gemeinsam analysiert werden.

Prüfung des Absorptionswirkungsgrads:

- Jeder Absorber wird mit einem geeigneten Volumen der Absorptionslösung befüllt; der erste Absorber wird mit 1, der zweite Absorber mit 2 und der gegebenenfalls dritte Absorber mit 3 bezeichnet. Die Probenahmeeinrichtung wird entsprechend Bild A.1 aufgebaut.
- Die Probenahme wird unter normalen Bedingungen durchgeführt. Am Ende der Probenahmedauer wird die Probenahmepumpe abgeschaltet und Zeit und Volumen werden am Gasmessgerät abgelesen und notiert.
- Die Absorber werden aus der Probenahmeapparatur entfernt und die Probenlösung aus dem letzten Absorber wird in eine separate Probenflasche überführt. Wenn ein Abscheider hinter den Absorbern eingesetzt wird, um ggf. auftretenden Lösungsverschleppungen zu sammeln, muss sein Inhalt mit der Probe in der Flasche aus dem letzten Absorber kombiniert werden. Jeder Absorber und insbesondere die Glasfritten werden mit der Absorptionslösung (6.1.4) gründlich gespült, um sämtliche Absorptionslösung zu gewinnen, und die Spüllösungen werden der entsprechenden Absorberprobe zugefügt. Alle nicht erhitzten Teile der Probenahmeeinrichtung zwischen dem Filter und dem Absorber 1 werden gespült und die Spüllösung wird dem Inhalt der Flasche 1 zugegeben.
- Der Fluorgehalt im letzten Absorber (q_{s2} und/oder q_{s3} entsprechend der Anzahl der Absorber) wird separat bestimmt. Der Absorptionswirkungsgrad ε des Absorbers 1 wird wie folgt bestimmt:

Absorptionswirkungsgrad in %:

- $\varepsilon = (q_{s1} / (q_{s1} + q_{s2})) \times 100 \%$ bei 2 Absorbern;
- oder $\varepsilon = ((q_{s1} + q_{s2}) / (q_{s1} + q_{s2} + q_{s3})) \times 100 \%$, bei 3 Absorbern.

ANMERKUNG Die Kühlung der Absorber kann sinnvoll sein, um eine übermäßige Verdampfung aus dem ersten Absorber zu verhindern.

6.7 Probengaspumpe

Es wird eine dichte Pumpe, mit der das Probengas mit eingestelltem Volumenstrom entnommen werden kann, benötigt.

Ein Volumenstrom von 0,06 m³/h bis ungefähr 0,2 m³/h ermöglicht eine gute Absorption bei einem geringen Druck von –10 kPa bis –30 kPa.

ANMERKUNG 1 Ein kleiner Ausgleichsbehälter darf zwischen der Pumpe und dem Durchflussmesser eingesetzt werden, um die Pulsationswirkung der Membranpumpe auf den Durchflussmesser zu eliminieren.

ANMERKUNG 2 Ein Durchflussmesser (optional) vereinfacht die Einstellung des Nennvolumenstroms der Probenahme.

ANMERKUNG 3 Ein Regelventil (optional) ist für die Einstellung des Probengasvolumenstrom hilfreich.

6.8 Gasvolumenzähler

Jeder Gasvolumenzähler (trockene oder nasse Bauart) darf verwendet werden, sofern das Volumen mit einer relativen erweiterten Messunsicherheit von nicht mehr als 5,0 % des gemessenen Volumens (unter den tatsächlichen Bedingungen) gemessen wird.

Der Gasvolumenzähler muss mit einer Temperaturmesseinrichtung mit einer relativen erweiterten Unsicherheit von nicht mehr als 2,0 % ausgestattet und mit einer Absolutdruckmessung mit einer relativen erweiterten Messunsicherheit von nicht mehr als 2,0 % verbunden sein. Der Absolutdruck kann aus dem relativen Druck und dem Umgebungsdruck abgeleitet werden.

Bei Verwendung eines trockenen Gasvolumenzählers muss ein Kühler und/oder ein Gastrocknungssystem verwendet werden, das zu einem Restwasserdampfgehalt von weniger als 10 g/m³ führt (entsprechend einem Taupunkt von 10,5 °C oder einem Volumengehalt von 1,25 %).

ANMERKUNG Dies kann beispielsweise eine Glaskartusche oder eine Absorptionsflasche mit Kieselgel (1 mm bis 3 mm Partikelgröße) sein, das zuvor bei mindestens 110 °C mindestens 2 h getrocknet wurde.

Wird ein nasser Gasvolumenzähler verwendet, muss eine Korrektur bezüglich des Wasserdampfs durchgeführt werden, um ein trockenes Probengasvolumen zu erhalten.

7 Feldbetrieb

7.1 Messplanung

Emissionsmessungen an einer Anlage sind so durchzuführen, dass die Ergebnisse für die Emissionen dieser Anlage repräsentativ und mit Ergebnissen, die an vergleichbaren Anlagen ermittelt wurden, vergleichbar sind. Die Messung muss daher nach EN 15259 geplant werden.

Vor der Durchführung jeder Messung müssen der Zweck der Probenahme und die Probenahmeverfahren mit dem betroffenen Werkpersonal besprochen werden. Die Art des Anlagenprozesses, z. B. stationär oder

zyklisch, kann das Probenahmeprogramm beeinflussen. Falls der Prozess stationär durchgeführt werden kann, ist es wichtig, dass dieser Zustand während der Probenahme aufrecht erhalten bleibt.

Datum, Startzeiten, Dauer der Untersuchung und Probenahmezeiten sowie Betriebsbedingungen während dieser Zeiten müssen mit der Werksleitung vereinbart werden.

Wenn kein geeigneter Probenahmeort an der Anlage vorhanden ist und/oder die Messungen nicht bei stationären Bedingungen der Anlage durchgeführt wurden, was zu einer Erhöhung der Unsicherheit der Messungen führt, muss dies in dem Messbericht angegeben werden.

7.2 Probenahmestrategie

7.2.1 Allgemeines

Die Probenahme erfordert eine geeignete Messstrecke und einen geeigneten Messquerschnitt.

Der Messquerschnitt muss von geeigneten Messöffnungen und einer sicheren Arbeitsplattform aus erreicht werden können (siehe EN 15259).

7.2.2 Messstrecke und Messquerschnitt

Die Messstrecke und der Messquerschnitt müssen die Anforderungen von EN 15259 erfüllen.

7.2.3 Mindestanzahl und Position der Messpunkte

Erster Fall: Die Messungen müssen als Netzmessungen durchgeführt werden. In diesem Fall legt EN 15259 die Mindestanzahl der zu verwendenden Messpunkte und die Position im Messquerschnitt für runde und rechteckige Kanäle fest.

Zweiter Fall: Es muss sichergestellt werden, dass die gemessenen Gaskonzentrationen für die durchschnittlichen Bedingungen im Abgaskanal repräsentativ sind. Messungen dürfen an einem repräsentativen Messpunkt oder an einem beliebigen Messpunkt durchgeführt werden, falls die entsprechenden Anforderungen an die Verteilung von HF oder einer anderen relevanten Messkomponente im Messquerschnitt nach 8.3 in EN 15259 eingehalten werden. Wenn Tröpfchen vorhanden sind, können diese gelöste fluoridierte Verbindungen enthalten. In diesem Fall muss die Sonde mit einer Düse ausgestattet und die Probenahme isokinetisch nach EN 13284-1 durchgeführt werden.

7.2.4 Probenahmedauer und Probenvolumen

Die Probenahmedauer muss einen oder mehrere vollständige Betriebszyklen der Anlage umfassen, wenn dieser Betrieb aus mehreren Phasen besteht.

Für Anlagen, die nicht zyklisch betrieben werden, wird die Messung unter stabilen Betriebsbedingungen der Anlage ausgeführt.

Das Mindestprobenvolumen wird bestimmt durch den Volumenstrom, mit dem das Kriterium des Absorptionswirkungsgrads und der Bestimmungsgrenze des Verfahrens so erfüllt wird, dass diese Grenze weniger als 10 % des Grenzwerts beträgt.

7.2.5 Messöffnungen und Arbeitsplattform

Messöffnungen müssen für den Zugang zu den nach EN 15259 ausgewählten Messpunkten bereitgestellt werden.

Beispiele für geeignete Messöffnungen sind in EN 15259 angegeben.

Die Arbeitsplattform muss aus Sicherheits- und praktischen Gründen die Anforderungen nach EN 15259 erfüllen.

7.3 Vorbereitung der Glasgeräte und der Absorptionslösung

Alle für die Probenahmeeinrichtung erforderlichen Glasgeräte, Filter und Absorptionslösungen sind vorzubereiten. Die Absorber sind zu waschen, sodass ein akzeptabler Feldblindwert erzielt wird.

Bei der Messung von geringen Gehalten ist besonders darauf zu achten, dass die Einrichtung zwischen zwei Messungen gereinigt wird, insbesondere wenn Absorber mit gesinterten Fritten verwendet werden, da es schwierig ist, die für die Spülung dieser Geräte verwendete Absorptionsflüssigkeit vollständig zu erfassen.

Je nach gewähltem Analyseverfahren ist die geeignete Absorptionslösung vorzubereiten:

- Entmineralisiertes Wasser für Ionometrie, Spektrophotometrie und Ionenchromatographie;
- 0,1 N NaOH-Lösung für Ionometrie, Spektrophotometrie und Ionenchromatographie;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung für Ionenchromatographie.

Um die $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung herzustellen, werden 2 000 ml destilliertes Wasser, 19,08 g Na_2CO_3 und 14,28 mg NaHCO_3 in einen 5-l-Messkolben gegeben. Die Lösung wird gemischt, bis die Feststoffe gelöst sind, und bis zur Skalenmarkierung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt (konzentrierter Eluent). 100 ml des konzentrierten Eluents werden in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben. Anschließend wird der Messkolben bis zur Markierung mit destilliertem Wasser (Eluentlösung/Absorptionslösung) aufgefüllt.

Die Absorber werden mit der Absorptionslösung gefüllt.

Die Menge entspricht der während des Eignungstests des verwendeten Absorbers festgelegten Menge.

7.4 Zusammenbau der Einrichtung

Die Probenahmeapparatur wird zusammengesetzt (ein Beispiel ist in Anhang A enthalten). Besondere Sorgfalt ist während des Spülens von Absorbern mit Glasfritten geboten, da es schwierig ist, die zum Spülen dieser Geräte verwendete Absorptionsflüssigkeit vollständig zurückzugewinnen. Dementsprechend muss gründlich gespült werden.

Das Totvolumen in der Probenahmesonde, dem Filtergehäuse und den Schlauchleitungen bis zum ersten Absorber sollte minimiert werden.

Die beiden Absorber müssen mit der entsprechenden Menge der Absorptionslösung (6.3) befüllt werden, um einen ausreichenden Gas-Flüssigkeits-Kontakt sicherzustellen. Ein leerer Absorber kann hinter dem zweiten Absorber als Schutz für die nachgeschalteten Ansaugeinrichtungen installiert werden.

7.5 Feldblindprobe

Um das Probenahmeverfahren zu prüfen, muss mindestens vor jeder Messreihe und mindestens einmal pro Tag eine Feldblindprobe nach dem vollständigen, in 6.3 und 6.4 angegebenen Verfahren ohne Absaugung und ohne Einführung der Sonde in den Kanal genommen werden.

Der Blindwert in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m^3) wird in Bezug auf das während der Messung entnommenen Probengasvolumens berechnet.

Wenn die mit der gemessenen Substanz in Kontakt gekommenen Geräte gereinigt und erneut zur Messung im Feld eingesetzt werden, muss auch am Ende der Messreihe eine Feldblindprobe genommen werden.

Wenn mehrere Messungen für denselben Anlagenprozess oder an mehreren Leitungen desselben Anlagenprozesses vorgenommen werden, muss eine einzelne Feldblindprobe zu Beginn und eine weitere am Ende der Messreihe genommen werden.

Der Feldblindwert muss weniger als 10 % des Emissionsgrenzwerts (ELV) oder 10 % des akzeptierten Grenzwerts betragen oder unter der Bestimmungsgrenze liegen. Falls der berechnete Messwert kleiner ist als der Feldblindwert, muss der Messwert als kleiner oder gleich dem Feldblindwert ausgewiesen werden.

Der Feldblindwert darf nicht vom Messwert abgezogen werden. Der Feldblindwert muss jedoch bei der Berechnung der Unsicherheit des Messwerts berücksichtigt werden (siehe Anhänge D und E).

7.6 Beheizung der Probengasleitung

Die Temperatur der Probenahmesonde und des Partikelfilters muss bei mindestens 20 °C über dem Säuretaupunkt gehalten werden.

7.7 Dichtheitsprüfung

Vor Beginn der Messungen muss mit Hilfe des folgenden Verfahrens oder eines anderen geeigneten Verfahrens nachgewiesen werden, dass keine signifikanten Undichtigkeiten in der Probenahmeeinrichtung vorhanden sind:

- die gesamte Probenahmeeinrichtung ist zusammenzusetzen, Filtergehäuse und Absorber sind zu beschicken;
- der Sondeneinlass ist zu verschließen;
- die Pumpe ist einzuschalten;
- nach Erreichen des Minimaldrucks ist der Volumenstrom mit einem geeigneten Messgerät zu messen;
- der durch Undichtigkeit hervorgerufene Volumenstrom darf höchstens 2,0 % des bei der Messung erwarteten Probengasvolumenstroms betragen.

Die Dichtheitsprüfung ist bei der Betriebstemperatur vorzunehmen, wenn die Sicherheitsvorschriften dies gestatten.

Weiterhin kann die korrekte Arbeitsweise der Probenahmeeinrichtung zusätzlich während der Probenahme geprüft werden, indem die Konzentration einer geeigneten Abgaskomponente (z. B. O₂) kontinuierlich direkt im Abgaskanal und am Ende der Probenahmeeinrichtung gemessen wird. Ein systematischer Unterschied zwischen diesen beiden Konzentrationen weist auf eine Undichtigkeit in der Probenahmeeinrichtung hin.

7.8 Durchführung der Probenahme

7.8.1 Einführen der Probenahmesonde in den Kanal

Nach der Dichtheitsprüfung wird die Probenahmesonde durch die Messöffnung eingeführt und an den Messpunkten im Messquerschnitt platziert.

Der zwischen Probenahmesonde und Messöffnung entstehende Raum wird mit einem geeigneten Material so abgedichtet, dass keine Luft in den Kanal gelangen kann (oder Abgas aus dem Kanal entweicht). In Fällen, in denen große Druckunterschiede zwischen der Umgebungsluft und dem Probengas bestehen, ist darauf zu achten, dass die Absorptionslösung nicht aus dem Absorber austritt.

Die Temperaturen des Heizmantels und des Filtergehäuses sind zu kontrollieren.

7.8.2 Probenahme

An der/den Haupt- und Nebenprobenahmeleitung(en) wird die Anzeige an dem/den Gaszähler(n) abgelesen und die Gastemperatur am Ausgang der/des Zähler(s) wird mindestens 5 Minuten nach Beginn der Probenahme und am Ende der Probenahmedauer gemessen. Darüber hinaus wird der absolute Druck an dem/den Zähler(n) ermittelt.

Die Probenahme an der Nebenleitung wird mit einem Volumenstrom begonnen, der näherungsweise dem geforderten entspricht.

Die Hauptprobenahme wird gestartet und der Hauptvolumenstrom so eingestellt, dass die Summe der Volumenströme die geforderten Bedingungen erfüllt. Der Volumenstrom in der Nebenleitung wird auf den Normalwert eingestellt.

Die Volumenströme oder die Zeit werden bei jeder Änderung des Messpunkts eingestellt.

Am Ende des Prozesses wird zunächst die Hauptprobenahme und anschließend die Probenahme an der Nebenleitung beendet. Die Sonde wird aus dem Kanal entfernt.

Die Probengaspumpe wird gestartet und das Regelventil wird auf den gewünschten Probengasvolumenstrom eingestellt.

ANMERKUNG 1 Der Probenahmeverbinderstrom kann aus den Informationen zu dem Gasprobenvolumen in Tabelle 3 und der gewählten Probenahmedauer abgeleitet werden.

Der Messwert am Gaszähler V_1 und die Zeit werden aufgezeichnet.

Der Messwert an der Temperaturmesseinrichtung T_i und der Absolutdruck p_m am Gasvolumenzähler werden spätestens 5 Minuten nach dem Beginn der Probenahme und zum Ende der Probenahmedauer aufgezeichnet.

ANMERKUNG 2 Für eine Probenahmeeinrichtung nach Bild A.1, mit einem hinter der Pumpe angeordneten Gasvolumenzähler, entspricht der Absolutdruck am Gasvolumenzähler annähernd dem atmosphärischen Druck.

Die Probenahmepumpe wird zum Ende der Probenahmedauer abgeschaltet. Es ist darauf zu achten, dass die Absorptionslösung nicht aus dem Absorber austritt. Die Zeit und der Messwert am Gasvolumenzähler V_2 werden aufgezeichnet.

ANMERKUNG 3 Falls der verwendete Gasvolumenzähler Volumendifferenzen aufzeichnet, kann am Ende der Probenahme die Differenz $V_m = (V_2 - V_1)$ direkt anstelle von V_1 und V_2 verwendet werden.

ANMERKUNG 4 Es wird empfohlen, eine Dichtheitsprüfung nach der Probenahme durchzuführen, wenn eine Netzmessung durchgeführt wurde.

7.8.3 Spülen der Probenahmeeinrichtung und Vorbereitung der Proben

Die Absorber werden aus der Probenahmeleitung entfernt und anschließend werden die beiden Probenlösungen in eine Flasche mit geeignetem Fassungsvermögen oder zwei separate Flaschen übertragen, wenn der Absorptionswirkungsgrad geprüft werden muss. Die Flaschen müssen aus einem Kunststoff bestehen, wie in 5.1 angegeben.

Alle Teile der Absorber und insbesondere die Glasfritten werden mit der Absorptionslösung (siehe 6.3) gründlich gespült. Die Spüllösung wird der entsprechenden Absorptionslösung hinzugefügt.

Das Volumen der Absorptionslösung einschließlich der Spüllösung wird mit einer relativen Unsicherheit von weniger als $\pm 1\%$ bestimmt.

Alle nicht beheizten Teile der Probenahmeleitung vom Filterhalter (außer diesem selbst) bis zum zweiten Absorber müssen gespült werden.

Das plane Filtermedium wird aus dem Filterhalter entnommen und in einer Petrischale konditioniert.

ANMERKUNG Im Fall einer gleichzeitigen Staubmessung wird das Filter vor dem Wiegen in einem Trockenofen und anschließend in einem Exsikkator konditioniert. Es ist notwendig zu prüfen, dass dieser Arbeitsschritt nur zu begrenzten Verlusten führt, die mit der geforderten Messunsicherheit vereinbar sind.

Die Probenahmesonde, der Filterhalter und die gesinterte Fritte werden mit der Absorptionslösung und anschließend mit Wasser gespült.

Die Spülflüssigkeit wird in einer Kunststoffflasche gesammelt mit dem Filter zur Analyse gebracht.

8 Analyse

8.1 Allgemeines

Das Verfahren zur Vorbereitung der Filter wird in Anhang B und drei Analyseverfahren werden in Anhang C beschrieben.

8.2 Vorbereitung der Proben der Waschflaschen

Nach der Probenahme wird der Inhalt jedes Absorbers mit eventuell vorhandenen Spülflüssigkeiten in einen Messkolben gegeben. Es wird das Volumen V_j eingestellt, angegeben in Liter.

8.3 Verfahren zur Behandlung des in der Sonde und auf dem Filter abgeschiedenen Staubs

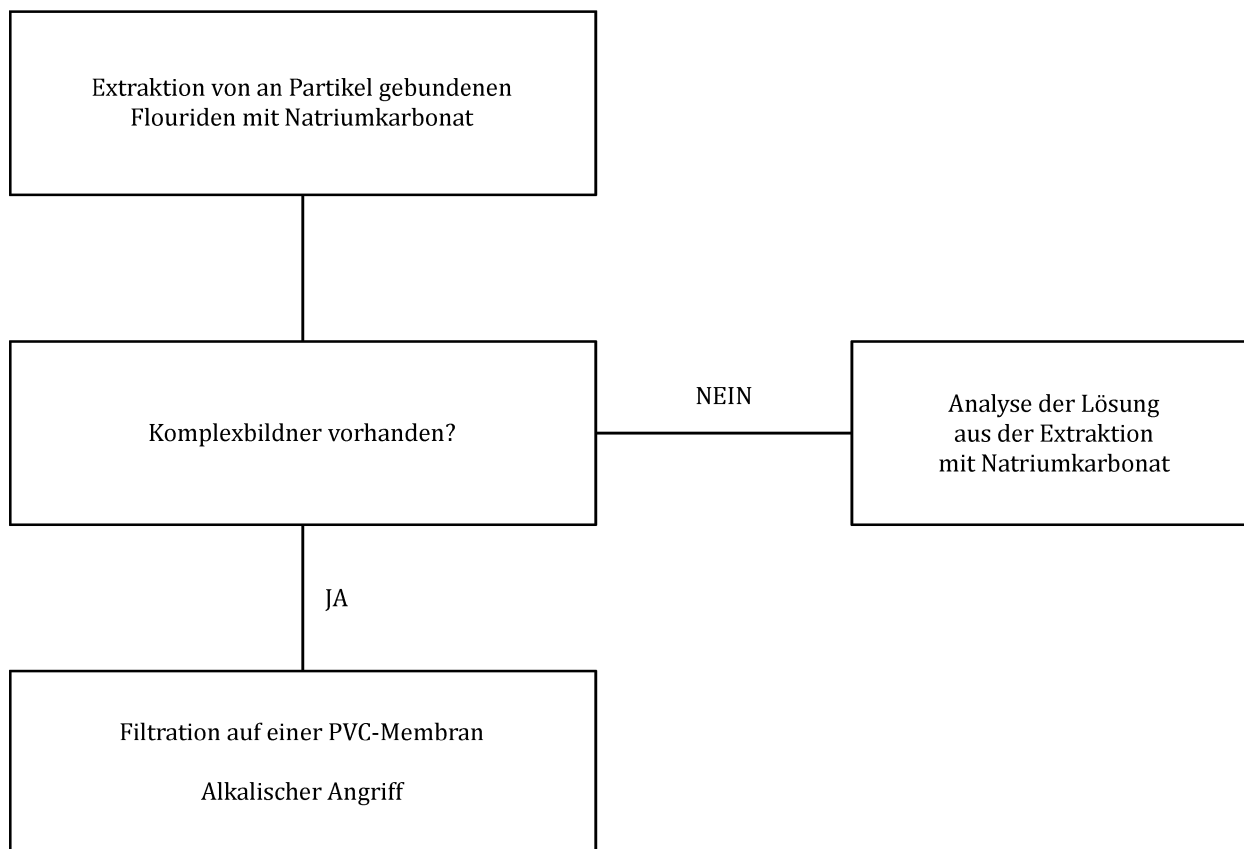


Bild 1

Die Verfahren werden in Anhang B beschrieben.

8.4 Analyse

Die drei folgenden Analyseverfahren werden in Anhang C beschrieben:

- Ionometrie;
- Spektrophotometrie;
- Ionenchromatographie.

9 Bestimmung der Kenngrößen des Verfahrens: Probenahme und Analyse

9.1 Allgemeines

Tabelle 1 und Tabelle 2 geben einen Überblick über die Verfahrenskenngrößen und die zugehörigen Leistungskriterien des vollständigen Messverfahrens.

Ein das Messverfahren anwendendes Labor muss nachweisen, dass

- die in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegebenen Leistungskenngrößen des Verfahrens die festgelegten Leistungskriterien erfüllen;
- die Bestimmungsgrenze (3.1.22) weniger als 10 % des auf 1 Tag bezogenen ELV oder des geringsten durch die lokalen Behörden für die Anlage festgelegten Grenzwerts beträgt;
- die relative erweiterte Unsicherheit, berechnet durch die Kombination der Werte ausgewählter Leistungskenngrößen anhand eines Unsicherheitsbudgets, nicht mehr als 30,0 % des Tages-Emissionsgrenzwerts (ELV) oder des geringsten durch die lokalen Behörden für die Anlage festgelegten Grenzwerts beträgt.

Die Werte der ausgewählten Verfahrenskenngrößen müssen wie folgt bewertet werden:

- für den Probenahmeschritt: mittels Labortests, um die Unsicherheit der Gerätekalibrierung zu bestimmen, und mittels Feldtests zur Bestimmung anderer Parameter;
- für den Analyseschritt: mittels Labortests.

9.2 Leistungskenngrößen für das Verfahren und anzuwendende Leistungskriterien

9.2.1 Allgemeines

Die Unsicherheit der Messwerte wird beeinflusst durch

- die Probenahmeleitung und das Konditionierungssystem;
- das Verfahren;
- die Analyse;
- die spezifischen Bedingungen im Feld.

Das Unsicherheitsbudget wird anhand der Angaben in 8.3 erstellt.

9.2.2 Probenahme

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die für die Probenahme anzuwendenden Leistungskenngrößen und -kriterien.

Tabelle 1 — Im Labor (L) und im Feld (F) zu ermittelnde Leistungskenngrößen der Probenahmeeinrichtung und zugehörige Leistungskriterien

Verfahrenskenngröße	L	F	Leistungskriterium
Probenahme			
Bestimmung des Volumens der Absorptionslösung		X	$\leq 1,0 \%$ des Lösungsvolumens
Gasvolumenmessgerät: — Standardunsicherheit des Probengasvolumens — Standardunsicherheit der Temperatur — Standardunsicherheit des absoluten Drucks	X ^a X ^a X ^a		$\leq 2,5 \%$ des Probengasvolumens ^a $\leq 1,0 \%$ der absoluten Temperatur ^a $\leq 1,0 \%$ des absoluten Drucks ^a
Absorptionswirkungsgrad ^b		X	$\geq 95 \%$
Undichtigkeit der Probengasleitung		X	$\leq 2,0 \%$ des Nennvolumenstroms
Feldblindwert		X	$\leq 10,0 \%$ des ELV
^a Die Unsicherheit des Probenvolumens ist eine Kombination von Unsicherheiten durch Kalibrierung, Drift (zufällige Drift, Drift zwischen zwei Kalibrierungen) und Auflösung oder Anzeige. Die Unsicherheit der Temperatur und des absoluten Drucks am Gasvolumenmessgerät ist eine Kombination von Unsicherheiten durch Kalibrierung, Drift (zufällige Drift, Drift zwischen zwei Kalibrierungen), Auflösung oder Anzeige und der Standardabweichung des Mittelwerts, wenn mehrere Werte zur Ermittlung des Ergebnisses bestimmt wurden. ^b Diese Größe ist eine Qualitätssicherungsprüfung, um den Wirkungsgrad der Absorption im ersten Absorber zu quantifizieren, sie gibt aber keinen Anhalt auf mögliche Absorptionsverluste und wird deshalb nicht zur Berechnung der erweiterten Unsicherheit verwendet.			

9.2.3 Analyseverfahren – Unsicherheitsquellen

Im Zusammenhang mit der Analyse sind die wichtigsten möglichen Unsicherheitsquellen:

- Für die Analyse durch Ionenaustausch-Chromatographie:
 - Leistungskenngrößen des Analysegeräts;
 - Herstellung der Kalibrierstandards: Reinheit der Stammlösung und Verdünnungsverhältnisse;
 - Linearität der Kalibrierkurve in Abhängigkeit von der Amplitude des Messbereichs;
 - Messung des Volumens des Aliquots der Lösung, der zur Analyse injiziert wird (Verhältnis des Volumens der gesamten Absorptionslösung zum Volumen des injizierten Aliquots);
 - Verdünnungsverhältnis, falls die Absorptionslösung vor der Analyse verdünnt werden muss;
 - Querempfindlichkeiten;
 - Drift der Retentionszeit;
 - Wiederholpräzision.
- Für die Analyse durch Ionometrie:
 - Leistungskenngrößen des Analysegeräts;
 - Herstellung der Standardvolumenlösung für die Titration;

- Einstellung des pH-Werts der Absorptionslösung;
 - Messung des Aliquotvolumens titrierter Lösungen (Verhältnis des Volumens der zu titrierenden Probenlösung zu dem Volumen des entnommenen Aliquots) für die Absorptionslösung und die chemische Blindprobe;
 - Erkennung von Farbveränderungen;
 - Messung des Volumens der Standardvolumenlösung für die Titration;
 - Querempfindlichkeiten;
 - Wiederholpräzision.
- Für die Analyse durch Spektrophotometrie:
- Leistungskenngrößen des Analysegeräts;
 - Herstellung der verwendeten Standardvolumenlösung;
 - Einstellung des pH-Werts der Absorptionslösung;
 - Messung des Aliquotvolumens gemessener Lösungen (Verhältnis des Volumens der zu titrierenden Probenlösung zu dem Volumen des entnommenen Aliquots):
 - Messung der optischen Dichte, Wellenlänge und Absorbanz;
 - Querempfindlichkeiten;
 - Wiederholpräzision.

9.2.4 Mindestanforderungen an die Analyse

Das Labor muss sicherstellen, dass die aus den Lösungen bestimmte Standardabweichung der Wiederholpräzision unter dem in Tabelle 2 angegebenen maximalen Leistungskriterium liegt.

Tabelle 2 — Leistungskenngrößen des Analyseverfahrens

Leistungskenngröße	Labor- prüfung	Feld- prüfung	Leistungskriterium
Standardabweichung der Wiederholpräzision der Fluoridionen-Analyse	X		$\leq 2,5\%$ des Messwerts Wert der Menge an Fluoridionen in der Lösung, in mg/l der Lösung

9.3 Aufstellen des Unsicherheitsbudgets

Zur Feststellung, ob das Verfahren die festgelegten Anforderungen an die maximal zulässige erweiterte Unsicherheit einhält oder nicht, ist ein Unsicherheitsbudget zu erstellen.

Die Gesamtunsicherheit für dieses Verfahren, das als Referenz verwendet wird, muss weniger als die Hälfte des durch die Verordnung ($\pm 20\%$ für die Richtlinie 2000/76/EG) festgelegten Vertrauensintervalls für den täglichen Emissionsgrenzwert betragen. Diese Gesamtunsicherheit wird auf trockener Basis und vor der Korrektur auf die O_2 -Referenzkonzentration berechnet.

Das Prinzip der Berechnung der Gesamtunsicherheit basiert auf dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung nach ISO/IEC Guide 98-3:2008:

- Bestimmung der mit den Leistungskenngrößen verbundenen Standardunsicherheiten für die Berechnung des Unsicherheitsbudgets durch Labor- und Feldprüfungen nach ISO/IEC Guide 98-3:2008;

- Berechnung des Unsicherheitsbudgets durch Kombination aller Standardunsicherheiten nach ISO/IEC Guide 98-3:2008;
- Werte von Standardunsicherheiten, die kleiner sind als 5 % der maximalen Standardunsicherheit, können vernachlässigt werden;
- Berechnung der Gesamtunsicherheit beim Tages-Emissionsgrenzwerts auf trockener Basis. Ein Beispiel für die Bewertung der Gesamtunsicherheit ist in den Anhängen D oder E angegeben.

10 Angabe der Ergebnisse

10.1 Volumen des trockenen Probengases

10.1.1 Allgemeines

Zur Bestimmung der gesamten HF-Konzentration wird zunächst das entnommene trockene Gasvolumen $V_{m(std),1}$ und $V_{m(std),2}$ für jeden der beiden Haupt- und Nebenkreisläufe bestimmt.

ANMERKUNG Die Absorption von CO_2 in NaOH wird ignoriert.

10.1.2 Für die Hauptleitung (partikuläres Fluor)

Der Probenahme-Volumenstrom $V_{m(std),1}$ der Hauptleitung für die Partikelfraktion von HF wird unter Berücksichtigung des Proben-Volumenstroms in der/den Nebenleitung(en) bestimmt. In den folgenden Gleichungen wurde der Fall einer einzelnen Nebenleitung angenommen.

10.1.3 Für die Nebenleitung (gasförmiges Fluor)

Um die Konzentration des in der Nebenleitung enthaltenen Fluors zu bestimmen, wird das der Nebenleitung (oder der Hauptleitung im Fall einer Baugruppe ohne Nebenstrom) entsprechende trockene Probengasvolumen $V_{m(std),2}$ bestimmt.

$V_{m(std),2}$ wird anhand der Bestimmung des Volumens V_m des Probengases in der Nebenleitung bestimmt.

Wenn ein Trockengaszähler verwendet wird, wird das Probengasvolumen bei Normtemperatur- und Normdruckbedingungen wie folgt berechnet:

$$V_{m(std),2} = V_m \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{P_m}{101,3} \quad (1)$$

Dabei ist

$V_{m(std),2}$ das Trockengasvolumen unter Normdruck- und Normtemperaturbedingungen, angegeben in Kubikmeter (m^3);

V_m das an dem in der Nebenleitung angebrachten Gaszähler gemessene Volumen, angegeben in Kubikmeter (m^3);

t die in den Gasen an dem an der Nebenleitung angebrachten Zähler gemessene Temperatur, angegeben in Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$);

P_m der am Gaszähler gemessene absolute Druck, angegeben in Kilopascal (kPa).

Wenn ein Gaszähler nasser Bauart verwendet wird, wird das trockene Probengasvolumen bei Normtemperatur- und Normdruckbedingungen wie folgt berechnet:

$$V_{m(std),2} = V_m \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{100 - H_d}{100} \cdot \frac{P_m}{101,3} \quad (2)$$

Dabei ist

H_d die Volumenkonzentration des Wasserdampfs in den Gasen in der Messkammer des Gaszählers, angegeben in Prozent (%).

Im Fall eines Gaszählers nasser Bauart, dem kein Trocknungssystem vorgeschaltet ist, kann angenommen werden, dass die Gase bei der Temperatur t gesättigt werden.

Es ist dann möglich, H_d aus t anhand folgender Gleichung abzuschätzen:

$$\frac{100 - H_d}{100} = \frac{P_m - P_{msat}(T_m)}{P_m} \quad (3)$$

Dabei ist

$P_{sat}(T_m)$ der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur des Gaszählers, angegeben in Kilopascal (kPa) (siehe Tabelle in Anhang F).

10.2 Berechnung der HF-Konzentration, bezogen auf trockenes Gas

Der Analyseschritt liefert zwei Ergebnisse: Q_{HF1} für partikuläres Fluor, angegeben als HF und quantifiziert am Filter, und Q_{HF2} für gasförmiges Fluor, angegeben in HF und quantifiziert in den Absorptionsflaschen.

ANMERKUNG Der Wert von Q_{HF2} wird auf der Grundlage der angewendeten Probenahmestrategie (Flussdiagramm 4.2 und GA X 43-551) und/oder in Abhängigkeit davon bestimmt, ob der Absorptionswirkungsgrad bestimmt wurde oder nicht.

Die Konzentration für das gesamte HF ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$C_{m,dry} = \frac{Q_{HF1}}{V_{m(std),1} + V_{m(std),2}} + \frac{Q_{HF2}}{V_{m(std),2}} \quad (4)$$

Dabei ist

$C_{m,dry}$ die HF-Konzentration im trockenen Gas bei Normdruck- und Normtemperaturbedingungen, angegeben in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m³).

Falls das Ergebnis in einem anderen Referenzsystem angegeben werden muss, sind die in 9.4 angegebenen Beziehungen zu verwenden.

10.3 Angabe der Ergebnisse, bezogen auf nasses Gas unter Normbedingungen

Die Ergebnisse werden unter Anwendung der folgenden Beziehung erhalten:

$$C_{m,wet} = C_{m,dry} \cdot \frac{100 - H_d}{100} \quad (5)$$

Dabei ist

- $C_{m,wet}$ die Fluorkonzentration, angegeben als HF, im nassen Gass am Probenahmepunkt in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m^3) unter Normbedingungen des Drucks und der Temperatur;
- $C_{m,dry}$ die Fluorkonzentration, angegeben als HF, im trockenen Gas in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m^3) unter Normbedingungen des Drucks und der Temperatur;
- H_d die Volumenkonzentration des Wasserdampfs im nassen Gas am Probenahmepunkt in Prozent, bezogen auf nasses Gas.

10.4 Angabe von Ergebnissen unter Bezug auf einen Referenz-CO₂-Gehalt

Um einen möglichen Verdünnungseffekt zu berücksichtigen, muss die HF-Konzentration oftmals unter Bezug auf einen auf trockenes Gas bezogenen CO₂-Gehalt angegeben werden.

Basierend auf der bekannten HF-Konzentration, angegeben in Milligramm HF pro Kubikmeter, angepasst an die Normbedingungen der Temperatur und des Drucks, wird die HF-Konzentration in Milligramm pro Kubikmeter unter Annahme eines Konventionswerts der Referenz-CO₂-Konzentration anhand der folgenden Beziehung berechnet:

$$C_{m\text{CO}_2\text{dry}} = C_{m,\text{dry}} \cdot \frac{(CO_{2\text{ref}})_{\text{sec}}}{(CO_{2\text{meas}})_{\text{sec}}} \quad (6)$$

Dabei ist

- $(CO_{2\text{ref}})_{\text{dry}}$ die Volumenkonzentration von CO₂ unter Referenzbedingungen am Probenahmepunkt, angegeben in Prozent, bezogen auf trockenes Gas;
- $(CO_{2\text{meas}})_{\text{dry}}$ die Volumenkonzentration von CO₂ an den Probenahmepunkten, angegeben in Prozent, bezogen auf trockenes Gas.

10.5 Angabe von Ergebnissen unter Bezug auf einen Referenz-O₂-Gehalt

Um einen möglichen Verdünnungseffekt zu berücksichtigen, muss die HF-Konzentration oftmals unter Bezug auf einen grundsätzlich auf trockenes Gas bezogenen O₂-Gehalt angegeben werden.

Basierend auf der bekannten HF-Konzentration, angegeben in Milligramm HF pro Kubikmeter, angepasst an die Normbedingungen der Temperatur und des Drucks, wird die HF-Konzentration in Milligramm pro Kubikmeter unter Annahme eines Konventionswerts der Referenz-O₂-Konzentration anhand der folgenden Beziehung berechnet:

$$C_{m\text{CO}_2\text{dry}} = C_{m,\text{dry}} \cdot \frac{21 - O_{2\text{ref}}}{21 - (O_{2\text{meas}})_{\text{dry}}} \quad (7)$$

Dabei ist

- $O_{2\text{ref}}$ die Volumenkonzentration von Sauerstoff unter Referenzbedingungen in Prozent, bezogen auf trockenes Gas;
- $(CO_{2\text{meas}})_{\text{dry}}$ die Volumenkonzentration von Sauerstoff, gemessen am Probenahmepunkt in Prozent, bezogen auf trockenes Gas.

ANMERKUNG Die Volumenkonzentration von Sauerstoff in der Verdünnungsluft wird als 21 % angenommen.

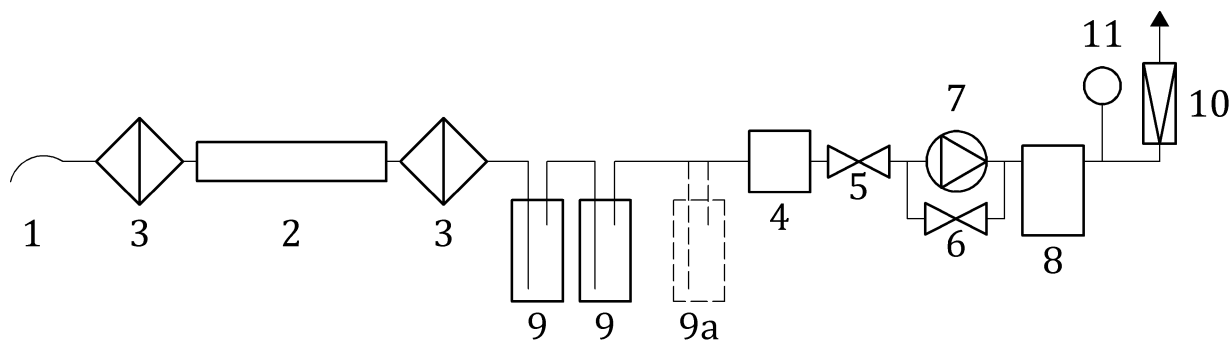
11 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

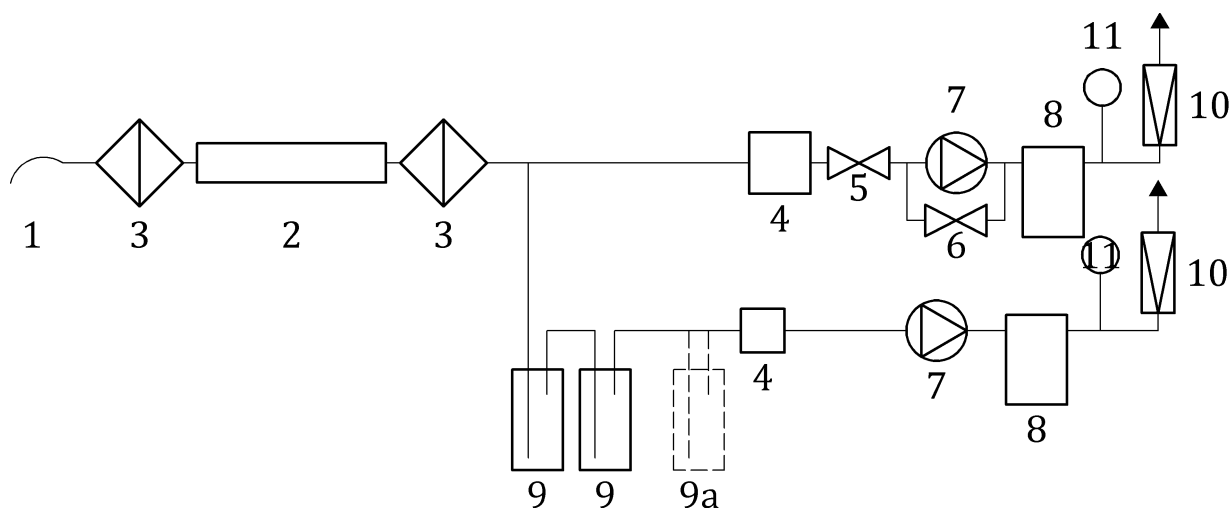
- a) die Verweisung auf dieses Dokument;
- b) die Beschreibung des Zwecks der Prüfungen;
- c) Angaben zu dem an der Messung beteiligten Personal;
- d) die Beschreibung der Anlage und des Prozesses;
- e) die Beschreibung der Betriebsbedingungen des Prozesses;
- f) die Bezeichnung des Messquerschnitts;
- g) die Beschreibung der Lage des/der Messpunkts/Messpunkte im Messquerschnitt;
- h) während der Probenahme vorgenommene Änderungen des Betriebs der Produktionsstätte;
- i) Eigenschaften der Probenahmeeinrichtung;
- j) die Anzahl der Prüfungen;
- k) für jede Prüfung: Datum, Uhrzeit, Dauer und Bezeichnung der Probe(n);
- l) Prüfergebnisse: Probenahmевolumen, Konzentrationen;
- m) Blindwerte;
- n) gegebenenfalls der Absorptionswirkungsgrad;
- o) das nach NF EN ISO 14956 oder NF ENV 13005 erstellte Unsicherheitsbudget;
- p) jede Abweichung von diesem Dokument.

Anhang A
(informativ)

Probenahmeeinrichtung



a) Probenahme ohne Nebenleitungen



b) Probenahme mit Nebenleitungen

Legende

- 1 Düse
- 2 Sonde
- 3 Filtereinheit (In-Stack oder Out-Stack)
- 4 Trocknungseinheit
- 5 Ventil
- 6 Bypass

- 7 Pumpe
- 8 Gasvolumenzähler
- 9 Absorber
- 9a Schutzflasche
- 10 Durchflussmesser
- 11 Temperatur- und Drucksensor

Bild A.1

Anhang B (normativ)

Verfahren zur Filterbehandlung

B.1 Filterbehandlung mit Natriumcarbonat

20 ml einer 200-g/l-Natriumcarbonatlösung werden in ein Teflon-Becherglas mit den Filtern gegeben. Der Inhalt des Becherglases wird mechanisch für ungefähr 30 min gerührt oder mit Ultraschall für 5 min bis 10 min behandelt.

B.2 Vorgehensweise bei Anwesenheit von Elementen, die Fluoride komplexieren

Das Extrakt wird mit einer PVC-Membran gefiltert.

Anschließend wird das Filtrat entsprechend dem gewählten Analyseverfahren behandelt, siehe Anhang C.

B.3 Alkalischer Angriff

Das PVC-Filter wird in einen Platintiegel gegeben und 7 g wasserfreies Na_2CO_3 wird zugefügt (sowie eine Spatelspitze SiO_2 , wenn die Anwesenheit von Al_2O_3 vermutet wird). Mischen.

Der Ofen wird auf einen Temperaturanstieg auf 900 °C innerhalb von 2 h programmiert. der Tiegel wird in den Ofen gegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

10 ml bis 15 ml Wasser werden dem Tiegel zugegeben, der anschließend mit einer Wärmeplatte oder im Sandbad für 10 min bis 15 min erwärmt wird, um die Abtrennung von Rückständen zu fördern.

Das Wasser und der nicht gelöste Teil der Rückstände werden in eine Flasche aus HDPE gegeben (Rückstände sind mit einem Metallspatel von der Kapsel zu entfernen).

Gründlich spülen und das Spülwasser sammeln.

Anschließend wird der Auflösungsprozess durch magnetisches Rühren vervollständigt.

Danach werden 10 ml Zinknitratlösung zugegeben.

Der Niederschlag wird stehengelassen und die gesamte Menge wird mit Schnellfiltrationspapierfiltern gefiltert. Es wird mit einer warmen 2 % Na_2CO_3 -Lösung gewaschen.

Der pH-Wert wird durch Zugabe von 6 M HCl auf 5 – 5,5 eingestellt. In einer 100-ml-Teflonflasche kühlen und messen.

Herstellen der Zinknitratlösung: 25 g Zinkoxid werden in 50 ml konzentrierter Salpetersäure (14 M) gelöst. Anschließend werden 450 ml entionisiertes Wasser zugegeben und die Lösung wird erneut gerührt.

ANMERKUNG Es ist möglich, die beiden Extrakte (Natriumcarbonat und alkalische Verschmelzung) zur Durchführung einer einzigen Analyse zu mischen.

B.4 Pyrohydrolyse

B.4.1 Kurzbeschreibung

Der Fluoridgehalt im Staub, der auf den Filtern zurückgehalten wurde, wird nach Verdrängung durch Wasserdampf bei hoher Temperatur gemessen.

B.4.2 Reagenzien und Lösungen

Während der Analyse dürfen nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit verwendet werden. Für die Herstellung der Lösungen muss destilliertes oder entionisiertes Wasser verwendet werden.

B.4.2.1 Natriumhydroxid-Pellets (NaOH)

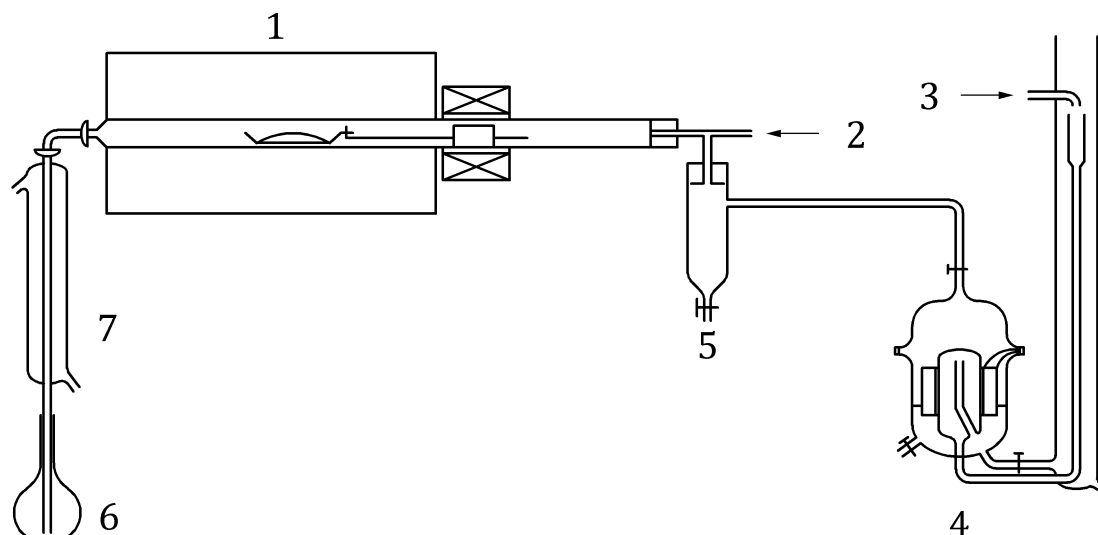
B.4.2.2 Vanadiumoxid (V_2O_5)

B.4.2.3 Natriumhydroxid (4 g/l) hergestellt aus Pellets (B.4.2.1)

B.4.3 Ausrüstung

Die Ausrüstung umfasst (siehe Beispielapparatur in Bild B.1):

- einen Rohrofen bis 1 050 °C;
- ein Quarzrohr mit einem Durchmesser von 25 mm bis 30 mm, verbunden mit einem Kühler, der mit einer Sauerstoffzufuhr und einer Dampfzufuhr ausgestattet ist;
- ein System zur Einführung des Schiffchens (z. B. Magnetdrucktaste);
- einen Dampfgenerator;
- Schiffchen aus feuerfestem Material.



Legende

- 1 Ofen 1 000 °C – 1 050 °C
- 2 Kühler
- 3 Pyrohydrolysat
- 4 O₂
- 5 Kondensatabscheider
- 6 Wasser
- 7 Elektrischer Dampfgenerator

Bild B.1 — Pyrohydrolyseapparat

B.4.4 Verfahrensanweisung

Ein Filter, ein Teil eines Filters oder 50 mg bis 500 mg Staub je nach Art und Menge der verfügbaren Probe und in Abhängigkeit von der erwarteten Fluoridmenge werden in ein Schiffchen eingewogen. 100 mg V₂O₅ werden gleichmäßig über die Probe verteilt.

Ein 200-ml-Kolben mit 10 ml 4 g·l⁻¹ NaOH wird am Kühlerausgang platziert und der Kühlerausgang wird in die Flüssigkeit getaucht.

Das Schiffchen wird in das Rohr außerhalb der Heißzone eingeführt. Anschließend wird Sauerstoff mit einem Volumenstrom von 500 ml·min⁻¹ eingeleitet. Das Schiffchen wird bei 1 000 °C – 1 050 °C in die Mitte des Ofens geschoben. Anschließend wird der Dampf zugeführt.

200 ml Destillat werden gesammelt und analysiert. Der Vorgang wird wiederholt, bis die Fluoridrückgewinnung als abgeschlossen angesehen werden kann.

Anhang C (normativ)

Beschreibung der drei Analyseverfahren zur Bestimmung von HF

C.1 Matrix-Störungen

Dieser Abschnitt beschreibt die auf die Anwesenheit von Fluor in Form von Fluorid einwirkende Störung. Dies betrifft alle Analyseverfahren, da sie auf dem Prinzip der Bestimmung von Fluoridionen basieren.

Al^{3+} , Fe^{3+} und Si^{4+} Ionen bilden stabile Komplexe mit Fluoridionen. Die Anwendung des CDTA-Puffers verschiebt diese Komplexe und vermeidet Störungen durch diese Kationen für bis zu 5 mg/l Al^{3+} und bis zu 10 mg/l Fe^{3+} . Die Anwesenheit hoher Konzentrationen von Al^{3+} -Ionen kann eine Destillation der Probe in einem Säuremedium erforderlich machen, um die Fluoride abzuscheiden.

Es ist wahrscheinlich, dass Fluorsilikate in der Absorptionslösung vorhanden sind, wenn die Proben in Kontakt mit silikatischen Produkten geraten (gesamelter Staub oder Materialien in Kontakt mit der Probe). SiF_6^{2-} -Ionen werden nur bei einem pH-Wert $> 8,4$ zu F-Ionen hydrolysiert.

Falls der endgültige pH-Wert weniger als 8,4 beträgt, muss die zu bestimmende Probe mit Ammoniak behandelt und anschließend mit einem Ammoniumacetatpuffer auf einen pH-Wert von ungefähr 5,5 eingestellt werden.

Falls die Absorptionslösung einen pH-Wert < 3 hat, wird eine Fraktion der Fluoride eventuell in Form von H_2SiF_6 freigesetzt.

Bei stark säurehaltigen Proben ($\text{pH} < 5$) wirken H^+ -Ionen nachteilig, indem sie Fluorwasserstoff (HF) oder Komplexe (z. B. HF_2^-) mit den Fluoridionen bilden. In diesem Fall wird der pH-Wert auf mindestens 5 eingestellt, bevor der Puffer zugegeben wird, beispielsweise durch eine konzentrierte Natriumacetatlösung.

C.2 Ionometrie

C.2.1 Kurzbeschreibung

Bei diesem Verfahren wird in der analysierten Probe oder einer Verdünnung dieser Probe die Potentialdifferenz zwischen einer fluoridionenselektiven Elektrode und einer Referenzelektrode bei einem pH-Wert zwischen 5 und 7 und einer konstanten Temperatur und einer konstanten Ionenstärke des Mediums gemessen.

Die Fluoridionen-Konzentration wird durch direktes Ablesen von einer Kalibrierkurve bestimmt. In einigen Fällen kann es erforderlich sein, das Standardadditionsverfahren anzuwenden.

C.2.2 Anwendungsbereich

Die Bestimmungsgrenzen liegen im Bereich von 0,3 mg/l.

C.2.3 Reagenzien

C.2.3.1 Eisessig (CH_3COOH , 1,05 g/ml)

C.2.3.2 Natriumchlorid (NaCl)

C.2.3.3 Natriumhydroxid (NaOH , ungefähr 5 mol/l Lösung)

C.2.3.4 Natriumfluorid (NaF)

C.2.3.5 Dinatrium-Salz der Cyclohexandiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure (CDTA) ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{O}_8$).

C.2.3.6 Pufferlösung

500 ml Wasser, 57 ml Eisessig, 58 g Natriumchlorid und etwa 4 g CDTA werden in ein 1-l-Becherglas gegeben. Der Inhalt wird unter Rühren aufgelöst. Die Mischung wird auf Eis gekühlt und die Natriumhydroxidlösung wird langsam hinzugegeben, bis ein pH-Wert von 5,5 erreicht ist (hierzu sind etwa 150 ml NaOH -Lösung erforderlich). Die Mischung wird in einen 1 000-ml-Messkolben übertragen und mit Wasser aufgefüllt. Die Mischung wird in einer Polyethylenflasche aufbewahrt.

Es können auch handelsübliche CDTA-Lösungen verwendet werden, deren Zusammensetzung mit der oben angegebenen Zusammensetzung der Pufferlösung vergleichbar ist.

ANMERKUNG Verschiedene TISAB-Lösungen (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) sind geeignet.

C.2.3.7 Fluoridionen-Standardstammlösung (1 g/l)

2,221 g Natriumfluorid (NaF), auf 0,001 g genau gewogen, werden in 1 000 ml Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Fluoridionen.

Diese Lösung wird mindestens sechs Monate vor Licht geschützt bei einer Temperatur von $4\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ in einer Polyethylenflasche gelagert.

C.2.4 Geräte

Fluoridionen-selektive Membranelektrode mit einem Lanthan-Fluoridkristall.

Die Stabilität der Elektrode muss für den Betrieb über einen längeren Zeitraum sichergestellt sein.

Die Elektrode muss nach jedem Gebrauch entsprechend den Herstellerangaben gelagert werden. Die innere Lösung muss grundsätzlich von Zeit zu Zeit aufgefüllt werden, insbesondere, wenn ein Stabilitätsverlust festgestellt wird.

Äußere oder innere Referenzelektrode, Kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ gesättigt) oder Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl).

Millivoltmeter zur Messung der Potenzialdifferenz auf 0,1 mV genau im Bereich von $-1\,000\text{ mV}$ bis $+1\,000\text{ mV}$.

Magnetrührer mit magnetischem Rührstab, mit PTFE beschichtet.

C.2.5 Probenahme

Die Proben werden in Polyethylenflaschen gesammelt.

Die Probe kann für maximal zwei Wochen vor Licht geschützt bei einer Temperatur von $4\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ vor der Analyse gelagert werden.

C.2.6 Verfahrensanweisung

C.2.6.1 Kalibrierung

Entsprechend dem Konzentrationsbereich der zu analysierenden Proben werden mehrere Kalibrierlösungen frisch durch Verdünnung der Fluoridionen-Stammlösung hergestellt.

In einem Kunststoffbecherglas (Polytetrafluorethylen, Polyethylen usw.), das einen magnetischen Rührstab enthält, werden V ml (V zwischen 20 ml und 50 ml) der Kalibrierlösung und V ml der Pufferlösung gegeben.

Das Becherglas wird auf den Rührer gesetzt, die Elektroden werden eingetaucht und der Rührvorgang wird gestartet. Es ist sicherzustellen, dass sich keine Luftblasen zwischen der Elektrodenmembran und der Lösung befinden.

Nach mindestens 3 min Rühren oder nach Stabilisierung der Elektrode wird das Potential in Millivolt gemessen. Die Zeit bis zur Stabilisierung hängt vom Zustand und dem Alter der Elektrode sowie der Konzentration der analysierten Lösungen ab.

Die Elektrode wird zwischen jeder Messung mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Die Potentiale in Millivolt werden auf der X-Achse und die Fluoridionen-Konzentrationen in Milligramm pro Liter auf der Y-Achse aufgetragen. Die Kalibrierungskurve wird aus den erhaltenen Punkten erstellt.

Die Steigung der Kalibrierkurve ändert sich proportional zur Temperatur um ungefähr 1 mV pro 5 °C. Sie beträgt beispielsweise theoretisch -58,16 mV bei 20 °C, -59,16 mV bei 25 °C und -60,15 mV bei 30 °C. Es muss daher geprüft werden, ob die Temperatur konstant bleibt, wenn die Standardlösungen und die Proben bestimmt werden. Darüber hinaus muss der Rührvorgang für alle Standardlösungen und Proben identisch sein.

C.2.6.2 Bestimmung

In ein Kunststoff-Becherglas (Polytetrafluorethylen, Polyethylen usw.), das einen magnetischen Rührstab enthält, werden V ml der Probe und V ml der Pufferlösung gegeben. V entspricht dem während der Kalibrierung verwendeten Volumen.

Bei stark säurehaltigen Proben ($\text{pH} < 5$) wirken H^+ -Ionen nachteilig und bilden mit den Fluoridionen Fluorwasserstoffsäure (HF) oder Komplexe (z. B. HF_2^-), mit denen die Elektrode nicht reagiert. In diesem Fall wird der pH-Wert auf mindestens 5 eingestellt, bevor der Puffer hinzugegeben wird, beispielsweise durch eine konzentrierte Natriumacetatlösung.

Bei stark basischen Proben ($\text{pH} > 8$) können OH^- -Ionen Komplexe wie LaOH^{2+} oder $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ mit Lanthan bilden. In diesem Fall wird der pH-Wert auf maximal 8 eingestellt, bevor der Puffer hinzugegeben wird, beispielsweise durch eine Natriumacetatlösung.

Anschließend werden die Messungen entsprechend dem Kalibrierabschnitt durchgeführt.

Um den Memory-Effekt der Elektrode zu verringern, wird empfohlen, zunächst die Proben mit der geringsten Konzentration zu analysieren. Die Elektrode wird im Allgemeinen bei Fluoridionen-Konzentrationen über 500 mg/l schnell beeinträchtigt. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Probe zu verdünnen.

C.2.7 Angabe der Ergebnisse

Die Fluoridionen-Konzentration in der Prüflösung wird aus der Kalibrierungslösung abgeleitet.

Unter Berücksichtigung einer möglichen Verdünnung der Probe vor der Bestimmung wird die Fluoridionen-Konzentration in der analysierten Probe berechnet und grundsätzlich in Milligramm pro Liter angegeben.

C.3 Spektrophotometrie

C.3.1 Kurzbeschreibung

In einem Acetonmedium bilden Fluoridionen bei Anwesenheit des Lanthan-Alzarinkomplexon-Reagens einen farbigen Komplex. Der Fluoridionen-Gehalt wird durch spektrophotometrische Messung bei 620 nm im Vergleich zu synthetischen Fluoridlösungen mit bekanntem Gehalt gemessen.

C.3.2 Störkomponenten

Bekannte Störkomponenten für das Verfahren sind Sulfat- und Chloridionen sowie Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen, die Metallionen komplexieren. Störungen können durch eine vorherige Abscheidung durch Destillation (siehe C.1) zu einem großen Teil eliminiert werden.

C.3.3 Anwendungsbereich

Konzentrationen $\geq 0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

C.3.4 Reagenzien und Produkte

Bei der Analyse sind nur destilliertes oder entionisiertes Wasser und analysenreine Reagenzien zu verwenden.

C.3.4.1 Ammoniumacetat $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$

C.3.4.2 Natriumacetat $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

C.3.4.3 Eisessig $d = 1,05 \text{ CH}_3\text{COOH}$

C.3.4.4 Lanthanoxid La_2O_3

C.3.4.5 Chlorwasserstoffsäure (HCl) 2 N

C.3.4.6 Aceton CH_3COCH_3

C.3.4.7 Ethanol 96 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

C.3.4.8 Alizarinkomplexon (Alizarin-3-methylamin-N,N-diessigsäure: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$)

C.3.4.9 Kombiniertes Lanthan-Alizarinkomplexon-Reagenz

- 0,049 g Alizarinkomplexon (C.3.4.8) werden in 0,1 ml konzentriertem Ammoniak (C.3.4.12) und 1 ml Ammoniumacetat (C.3.4.1) mit wenigen Millilitern Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Verwendung eines 200-ml-Messkolbens, der 8,2 g Natriumacetat (C.3.4.2) und 6 ml Eisessig (C.3.4.3) mit ausreichend Wasser zur Lösung des festen Bestandteils enthält, gefiltert. Das Filter wird mit wenig Wasser gewaschen. 100 ml Aceton (C.3.4.6) werden unter Rühren langsam hinzugegeben;
- 0,0408 g Lanthanoxid (C.3.4.4) werden in 2,5 ml 2 N Salzsäure gelöst, sanft erhitzt und der vorherigen Lösung zugefügt. Es wird auf 200 ml mit Wasser aufgefüllt. Es wird gemischt und das Volumen nach 30 min angepasst. Dieses Reagenz sollte wöchentlich aufgefüllt werden.

C.3.4.10 Natriumfluorid getrocknet bei 110° NaF

C.3.4.11 Phenolphthalein

C.3.4.12 Ammoniak NH_4OH d = 0,92

C.3.4.13 Natriumacetatlösung ($200 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$)

- In einem 10-ml-Messkolben werden 20,0 g Ammoniumacetat (C.3.4.1) in Wasser gelöst;
- es wird bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt;
- homogenisiert.

C.3.4.14 Alkoholische Phenolphthaleinlösung (0,1 %) hergestellt durch Lösen des Phenolphthalein (C.3.4.11) in Ethanol (C.3.4.7)

C.3.4.15 Salzsäure, ungefähr 0,1 N

C.3.4.16 Fluoridlösung ($1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$)

- In einem 1 000-ml-Messkolben werden 2,210 g Natriumfluorid (C.3.4.10) in Wasser gelöst;
- es wird bis zur Markierung aufgefüllt;
- homogenisiert;
- die Lösung wird in einem Kunststoffbehälter gelagert;
- handelsübliche titrierte Lösungen sind erhältlich und können für die Herstellung dieser Lösung verwendet werden.

C.3.4.17 Fluoridlösung ($5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Hergestellt durch Verdünnung der Lösung (C.3.4.16) im Verhältnis 1:200.

Diese Lösung kann nicht aufbewahrt werden und muss zur Verwendung direkt in einem Kunststoffbehälter hergestellt werden.

C.3.5 Geräte

Standardlaborgeräte.

Spektrophotometer, eingestellt auf 620 nm.

Glasküvetten, optische Weglänge 10 mm.

C.3.6 Verfahrensanweisung

C.3.6.1 Kalibrierung

8 ml des kombinierten Reagens (C.3.4.9) werden in einen 25-ml-Messkolben gegeben, bis zur Markierung aufgefüllt und für 30 min stehengelassen.

Kalibrierkurve.

Volumina von 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml und 5 ml der NaF-Lösung (C.3.4.17), die 5 µg, 10 µg, 15 µg, 20 µg, 25 µg Fluor enthalten, werden in einer Reihe von fünf 25-ml-Messkolben gegeben.

Jede Flasche

- wird mit 8,0 ml des kombinierten Reagens (C.3.4.9) befüllt;
- wird bis zur Markierung aufgefüllt;
- wird für 30 min stehengelassen;
- die optische Dichte wird bei 620 nm im Vergleich zur Blindprobe gemessen.

Die Kalibrierkurve wird erstellt.

Die Stabilität der Kalibrierkurve muss regelmäßig anhand des Punktes bei 25 µg Fluor überprüft werden.

C.3.6.2 Messung

Ein Probenvolumen Y, angegeben in Millilitern, von weniger als 15 ml und mit 5 µg bis 25 µg Fluor wird in einen 25-ml-Messkolben gegeben.

Bei Anwesenheit von Phenolphthalein (C.3.4.14) wird mit Salzsäure 0,1 N (C.3.4.15) neutralisiert. 8,0 ml des kombinierten Reagens (C.3.4.9) werden zugegeben.

Der Kolben wird bis zur Markierung aufgefüllt.

Der Messkolben wird für 30 min stehengelassen.

Die optische Dichte wird bei 620 nm im Vergleich zur Blindprobe gemessen.

Anhand der Kalibrierkurve wird in der Probe enthaltene Menge Fluor A, angegeben in Mikrogramm, ermittelt.

C.3.6.3 Angabe der Ergebnisse

Die Fluorkonzentration der Ausgangslösung, angegeben in Milligramm pro Liter, beträgt:

$$F = (A: \text{Volumen der Lösung}) / (Y: \text{Volumen der Probe}) \quad (\text{C.1})$$

C.4 Ionenchromatographie

C.4.1 Kurzbeschreibung

Trennung der Anionen durch Ionenaustausch-Chromatographie in der Flüssigphase. Der Austauschprozess zwischen der eluierenden mobilen Phase und der stationären Phase, die Anionenaustauschgruppen enthält, basiert auf der Differenz der Affinität des Austauschers für die gelöste Substanz.

Eine an den Eluenten angepasste Säule ist zu verwenden (siehe Beispiel in C.5.1).

Das Leitfähigkeitsdetektion wird eingesetzt, mit oder ohne Verwendung eines Systems zur Beseitigung der Eluent-Ionen (chemische Beseitigung durch Ionenaustauschreaktion unter Verwendung einer „Suppressor“-Einheit im System). Falls solch ein System nicht eingesetzt wird, muss die Leitfähigkeit des verwendeten Eluents ausreichend gering sein.

C.4.2 Störungen

Organische Säuren wie Essigsäure oder Ameisensäure können Störungen verursachen. In einigen wenigen Fällen (je nach Art des Eluenten und der injizierten Konzentration) können Hydrogencarbonat- und Carbonationen Störungen verursachen.

Verschiedene Lösungen können verwendet werden, um die Störungen durch relativ hohe Carbonatkonzentrationen zu beseitigen:

- Verwendung eines Karbonat-/Hydrogenkarbonat-Eluenten;
- Verwendung eines Eluenten mit einer geringeren Ionenstärke als der empfohlene Standardeluent, z. B. Natriumtetraborat $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, je nach Säulentyp;
- Verwendung einer Trennsäule mit einer Auflösung entsprechend diesem Dokument, die jedoch die bestmögliche Trennung der beiden Spezies sicherstellt.

C.4.3 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze liegt ungefähr bei $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, basierend auf der Messung der Hüllkurve des Hintergrundrauschens, die das 20-fache der Breite der HF-Peaks bei halber Höhe beträgt.

C.4.4 Reagenzien und Lösungen

C.4.4.1 Natriumfluorid, getrocknet bei 110°C .

C.4.4.2 Ultrareines Wasser mit einer Leitfähigkeit $< 0,1 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

C.4.4.3 Fluoridlösung $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Stammlösung) hergestellt durch Einwiegen von 2,23 g NaF in 1,0 l Wasser.

C.4.4.4 Die Lösungen und die für die Kalibrierung verwendeten verdünnten Lösungen (siehe C.6) werden in einem Kunststoffbehälter aufbewahrt.

C.4.4.5 Eluenten

Die Wahl des Eluenten richtet sich nach der Trennsäule und dem Detektor. Für die Zusammensetzung des Eluenten für eine bestimmte Aufgabe sollten die Anweisungen des Säulenherstellers beachtet werden.

BEISPIELE

- Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent: Eine konzentrierte Lösung dieses Eluenten mit $0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ und $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$ ist mehrere Monate stabil, wenn sie bei 4°C bis 6°C gelagert wird.

- Hydroxid-Eluent (schwache Lösungen von NaOH oder KOH, z. B. 20 – 30 mmol/l) unter Verwendung eines Suppressors zur Minimierung der Hintergrundleitfähigkeit durch Entfernen der Kationen.
- Kaliumhydrogenphthalat-Eluent. Eine konzentrierte Lösung aus Kaliumhydrogenphthalat ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bleibt für lange Zeit stabil, wenn sie bei 4 °C bis 6 °C gelagert wird.

ANMERKUNG Der pH-Wert wird nur bei der Herstellung des Eluenten eingestellt.

- Die Eluenten werden entgast oder sie werden aus entgastem Wasser hergestellt. Eine anschließende erneute Lösung von Gasen im Eluenten (z. B. durch Heliumeintrag) muss vermieden werden. Bei verdünnten gebrauchsfertigen Eluenten ist die Gefahr der Ausbreitung von Algen oder Bakterien zu beachten.

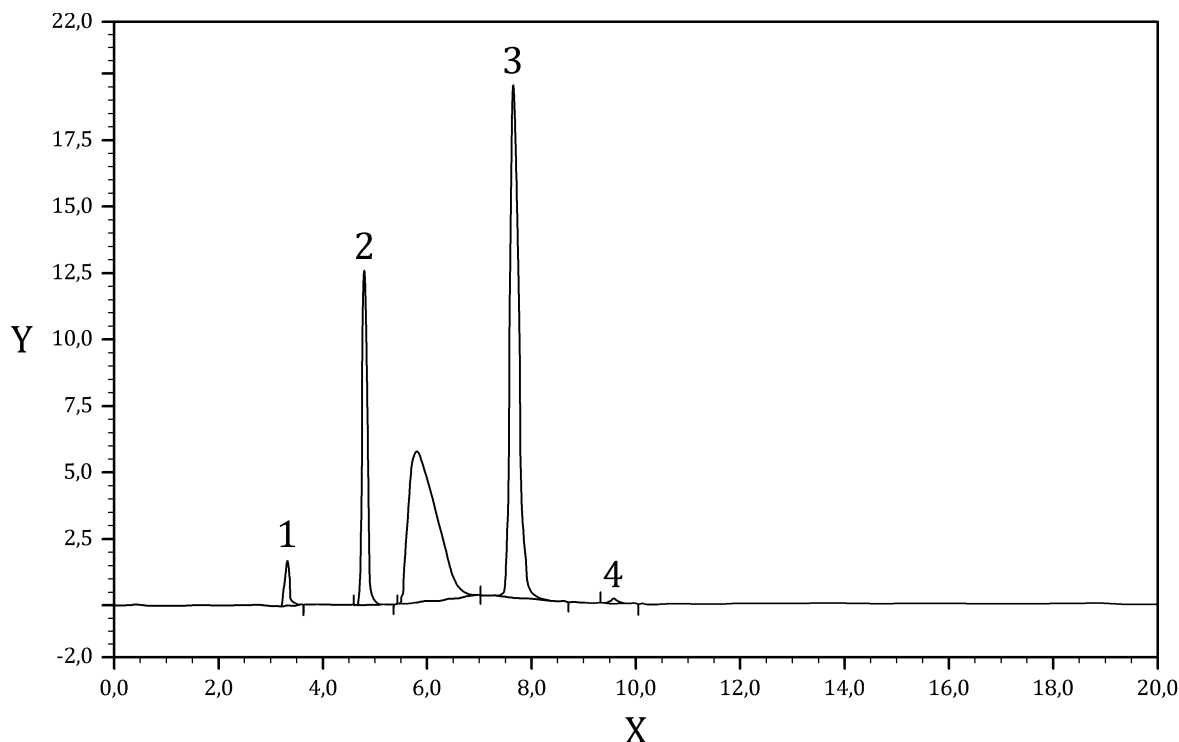
C.5 Geräte

C.5.1 Ionenchromatographiesystem (siehe EN ISO 10304-1):

- Eluentbehälter;
- Pumpe für Ionenchromatographie;
- Probeninjektionssystem (zum Beispiel Probenschleife 10 µl bis 50 µl);
- Suppressor (optional);
- Vorsäule (optional);
- Trennsäule, die die festgelegten Leistungskriterien erfüllt (siehe C.4.3);
- Leitfähigkeitsdetektor (mit oder ohne Nachsäulenreaktor);
- Datenerfassungssystem;
- gegebenenfalls eine automatische Probenahmeeinrichtung.

Beispiel für einen Aufbau:

- Isokratischer Eluent, 27 mmol NaOH/l
- Eluent-Durchflussrate 1,0 ml/min
- Schleifenvolumen 25 µl
- Suppressor
- Trennsäule (und Vorsäule), Innendurchmesser 4 mm und Länge 250 mm, gering hydrophob und mit funktionellen quaternären Ammoniongruppen, um Fluorid vom Wassersignal (water dip) fernzuhalten
- Leitfähigkeitsdetektion
- Hintergrundleitfähigkeit $< 2 \text{ µS/cm}$
- Bestimmungsgrenze (LOQ) = 0,1 mg HF/l 0,1 M NaOH



Legende

- X Zeit in Minuten
Y elektrische Leitfähigkeit in μS
1 Fluorid – 3,327
2 Chlorid – 4,797
3 Sulfat – 7,657
4 Nitrat – 9,594

Bild C.1 — Chromatogramm, 0,1 M NaOH Absorptionslösung

— Peak Nr. 1 ist Fluorid (Menge 0,5 mg/l).

C.5.2 Laborgeräte

Standardlaborgeräte und Kunststoff-Messkolben.

C.5.3 Qualitätskriterien für Trennsäulen

Die Trennsäule ist das wichtigste Element des Chromatographiesystems. Ihre Trennleistung hängt von verschiedenen Betriebsfaktoren wie etwa dem Inhalt der Säule und der Art des verwendeten Eluenten ab.

Eine Mindestauflösung ist für das Peakpaar aus Fluorid und folgendem Ion erforderlich.

Da das Fluoridion grundsätzlich am Kopf der Chromatographiesäule eluiert wird, muss dieses Anion klar vom Systempeak unterschieden werden. Insbesondere wenn dieser Peak negativ ist, ist das Standardadditionsverfahren nicht anwendbar (falsche Ergebnisse).