

DIN EN ISO 21877

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.40 Einsprüche bis 2018-06-13

Entwurf

**Emissionen aus stationären Quellen –
Ermittlung der Massenkonzentration von Ammoniak –
Manuelles Verfahren (ISO/DIS 21877:2018);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21877:2018**

Stationary source emissions –
Determination of the mass concentration of ammonia –
Manual method (ISO/DIS 21877:2018);
German and English version prEN ISO 21877:2018
Émissions de sources fixes –
Détermination de la concentration en masse de l'ammoniac –
Méthode manuelle (ISO/DIS 21877:2018);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21877:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-04-13 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 103 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21877:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Air quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird. Die Erarbeitung erfolgte unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss – benannt worden sind.

Das zuständige deutsche/nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 134-04-01 AA „Emissionsmessverfahren“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss.

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

Für die in den Literaturhinweisen zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 11732	siehe DIN EN ISO 11732
ISO 14911	siehe DIN EN ISO 14911
ISO 14956	siehe DIN EN ISO 14956
ISO 20988	siehe DIN EN ISO 20988

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 11732:2005-02, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Ammoniumstickstoff — Verfahren mittels Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (ISO 11732:2005); Deutsche Fassung EN ISO 11732:2005*

DIN EN ISO 14911:1999-12, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , MN^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und BA^{2+} mittels Ionenchromatographie — Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911:1998); Deutsche Fassung EN ISO 14911:1999*

DIN EN ISO 14956:2003-01, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)); Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002*

DIN EN ISO 20988:2007-09, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007); Deutsche Fassung EN ISO 20988:2007*

Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Massenkonzentration von Ammoniak — Manuelles Verfahren (ISO/DIS 21877:2018)

Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration en masse de l'ammoniac — Méthode manuelle (ISO/DIS 21877:2018)

Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of ammonia — Manual method (ISO/DIS 21877:2018)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	9
4.1 Symbole	9
5 Kurzbeschreibung des Messverfahrens	12
6 Probenahmeeinrichtung	12
6.1 Allgemeines	12
6.2 Probenahmeeinrichtung	13
6.2.1 Nicht-isokinetische Probenahme	13
6.2.2 Isokinetische Probenahme	13
6.3 Andere Geräte	15
7 Verfahrenskenngrößen	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Verfahrenskenngrößen der Probenahmeeinrichtung	15
7.3 Verfahrenskenngrößen des Analyseverfahrens	16
7.3.1 Unsicherheitsquellen	16
7.3.2 Mindestanforderungen an die Analyse	16
7.4 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz	17
8 Feldbetrieb	17
8.1 Messplanung	17
8.2 Probenahmestrategie	17
8.3 Feldblindprobe	18
8.4 Dichtheitsprüfung	18
8.5 Probenahme	19
8.6 Transport und Lagerung der Proben	19
9 Analytische Bestimmung	20
10 Berechnung der Ergebnisse	20
11 Messbericht	21
Anhang A (informativ) Validierung des Messverfahrens im Feld	22
Anhang B (informativ) Beschreibung des Analyseverfahrens — Spektralphotometrie	26
B.1 Allgemeines	26
B.2 Reagenzien	26
B.2.1 Allgemeines	26
B.2.2 Kalibrierlösungen	26
B.2.3 Reagenzien für die Analyse	26
B.3 Analysegeräte	27
B.4 Analyse	27

B.5	Kalibrierung.....	28
B.6	Berechnung.....	28
Anhang C (informativ) Beschreibung des Analyseverfahrens — Kontinuierliche		
	Durchflussanalyse (CFA).....	30
C.1	Allgemeines	30
C.2	Reagenzien.....	30
C.2.1	Allgemeines	30
C.2.2	Kalibrierlösungen	30
C.2.3	Reagenzien für die Analyse.....	30
C.3	Analysegeräte	31
C.4	Probenvorbereitung.....	32
C.5	Kalibrierung.....	32
C.6	Berechnung.....	32
Anhang D (informativ) Beschreibung des Analyseverfahrens — Ionenchromatographie		
D.1	Allgemeines	33
D.2	Reagenzien.....	33
D.2.1	Allgemeines	33
D.2.2	Kalibrierlösungen	33
D.2.3	Reagenzien für die Analyse.....	33
D.3	Analysegeräte	34
D.4	Vorbereitungen	34
D.5	Messung	35
D.6	Kalibrierung und Prüfungen der Kalibrierung	36
D.7	Berechnung.....	36
Anhang E (informativ) Beispiel für die Berechnung der Unsicherheitsbilanz		
E.1	Einleitung	38
E.2	Elemente der Unsicherheitsbestimmung.....	38
E.3	Beispiel einer Unsicherheitsberechnung	38
E.3.1	Bedingungen am Messort.....	38
E.3.2	Verfahrenskenngrößen.....	39
E.3.3	Modellgleichung und Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes.....	41
E.3.4	Schätzung der kombinierten Unsicherheit.....	46
Anhang F (informativ) Berechnung der Unsicherheit auf Grund der Angabe der		
	Massenkonzentration für trockenes Gas und für Sauerstoffbezugsbedingungen	47
F.1	Unsicherheit auf Grund der Angabe der Konzentration für trockenes Gas.....	47
F.2	Unsicherheit auf Grund der Angabe der Massenkonzentration für	
	Sauerstoffbezugsbedingungen	49
	Literaturhinweise.....	51

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21877:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Air quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 21877:2018 wurde von CEN als prEN ISO 21877:2018 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146, *Air Quality*, Unterkomitee SC 1, *Stationary source emissions* erarbeitet.

Einleitung

Ammoniak-Emissionen entstehen zu einem großen Teil durch die Landwirtschaft. Industrien, in denen chemische Herstellungsprozesse stattfinden wie etwa Düngemittelproduktionsanlagen, stoßen Ammoniak ebenso aus wie Kraftwerke, Zementfabriken und Müllverbrennungsanlagen mit SCR- und Nicht-SCR-Reaktoren mit Ammoniakschlupf. Ammoniak-Emissionen unterliegen oftmals gesetzlichen Regulierungen und müssen gemessen werden.

Diese Internationale Norm legt ein unabhängiges Messverfahren für die wiederkehrende Überwachung von Ammoniak-Emissionen sowie für die Kalibrierung und Validierung automatischer Ammoniak-Messeinrichtungen fest.

Diese Internationale Norm kann in Verbindung mit ISO 17179 verwendet werden, die die Verfahrenskenngrößen automatischer Messeinrichtungen (AMS) zur Bestimmung der Massenkonzentration von Ammoniak im Abgas festlegt. Dauerhaft eingebaute AMS für die kontinuierliche Überwachung von Ammoniak-Emissionen müssen nach ISO 17179 durch Vergleich mit einem unabhängigen Messverfahren kalibriert und validiert werden. Die Validierung muss die Bestimmung der Messunsicherheit der mit dem kalibrierten AMS gemessenen Werte beinhalten. Die Messunsicherheit der mit einer dauerhaft eingebauten AMS für die kontinuierliche Überwachung gemessenen Werte muss durch Vergleichsmessungen mit einem unabhängigen Messverfahren als Teil der Kalibrierung und Validierung der AMS bestimmt werden. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Messunsicherheit für die Emission einer bestimmten Anlage repräsentativ ist.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein manuelles Messverfahren einschließlich der Probenahme und verschiedener Analyseverfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration von Ammoniak (NH_3) im Abgas von Industrieanlagen wie etwa Verbrennungsanlagen oder landwirtschaftlichen Anlagen fest. Alle Stoffe, die bei der Probenahmetemperatur flüchtig sind und bei der Zersetzung während der Probenahme in der Absorptionslösung Ammoniumionen bilden, werden mit diesem Verfahren gemessen, das daher den flüchtigen Ammoniakgehalt im Abgas bestimmt.

Diese Internationale Norm legt ein unabhängiges Messverfahren fest, das in Feldversuchen bei NH_3 -Konzentrationen von bis zu ungefähr 65 mg/m^3 unter Normbedingungen validiert wurde.

ANMERKUNG 1 Die Anlage, die Bedingungen der Feldversuche und die im Rahmen der Feldversuche ermittelten Verfahrenskenngrößen sind in Anhang A angegeben.

Dieses Messverfahren kann für die wiederkehrende Überwachung von Ammoniak-Emissionen sowie die Kalibrierung und Validierung dauerhaft eingebauter automatischer Ammoniak-Messeinrichtungen verwendet werden.

ANMERKUNG 2 Ein unabhängiges Messverfahren wird in EN 14181 als Standardreferenzverfahren (SRM) bezeichnet.

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).

ISO 7150-1, *Water quality; Determination of ammonium — Part 1: Manual spectrometric method*

ISO 11732, *Water quality — Determination of ammonium nitrogen — Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection*

ISO 14911, *Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , MN^{2+} , CA^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , and BA^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water*

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

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

Massenkonzentration

Masse einer Substanz in einem emittierten Abgas geteilt durch das Volumen des emittierten Abgases

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Massenkonzentration wird oftmals in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m³) angegeben.

3.2

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.

3.3

Messquerschnitt

zur Mittelachse des Abgaskanals senkrechte Fläche am Ort der Probenahme

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

3.4

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.

3.5

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.

3.6

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.

3.7

isokinetische Probenahme

Probenahme mit einer Rate, bei der die Geschwindigkeit und Richtung des in die Probenahmedüse eintretenden Gases und des Gases im Kanal an dem Messpunkt gleich sind

3.8

Feldblindprobe

Probe, die nach dem Feldblindprobenverfahren erhalten wird

3.9

Feldblindprobenverfahren

Verfahren zum Nachweis, 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.

3.10

Feldblindwert

Ergebnis einer Messung, die an der Anlage und im Labor nach dem Feldblindprobenverfahren durchgeführt wird

3.11

chemischer Blindwert

Ammoniumgehalt einer ungebrauchten Absorptionslösung mit Reagenzien, die gegebenenfalls vor der Analyse hinzugefügt werden

3.12

Messunsicherheit

mit dem Messergebnis verknüpfter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die sinnvollerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte

3.13

Standardunsicherheit

u

Unsicherheit des Messergebnisses ausgedrückt als Standardabweichung

3.14

kombinierte Unsicherheit

u_c

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

3.15

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

$$U = k \times u_c$$

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Wert des Erweiterungsfaktors k richtet sich nach der Anzahl der Freiheitsgrade und dem Vertrauensniveau. In dieser Internationalen Norm wird ein Vertrauensniveau von 95 % verwendet.

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

3.16

Unsicherheitsbilanz

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

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Symbole

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Symbole.

a Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion

A Peakfläche

b	Steigung der Kalibrierfunktion
c_m	NH ₃ -Massenkonzentration bei Normbedingungen
$c_{m,corr}$	NH ₃ -Massenkonzentration korrigiert auf den Bezugssauerstoffgehalt
c_{dry}	Massenkonzentration für trockenes Gas
c_{wet}	Massenkonzentration für feuchtes Gas
f	messgerätspezifischer Faktor zur Umrechnung des für NH ₄ ⁺ bestimmten Ergebnisses in ein Ergebnis für NH ₃ und die Maßeinheit mg/ml
f_N	Faktor zur Umrechnung von NH ₄ ⁺ in NH ₃ ($f_N = 0,944$)
h_m	Volumenanteil des Wasserdampfs im Probengas
k	Erweiterungsfaktor
$k_{0,95}$	Erweiterungsfaktor für eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 %
m_s	NH ₃ -Masse ermittelt durch die analytische Bestimmung für jede Probe
o_m	gemessener Sauerstoffgehalt im Kanal
o_{ref}	Bezugssauerstoffgehalt
p_{atm}	Luftdruck am Messplatz
p_m	Absolutdruck am Gasvolumenmessgerät
p_{ref}	Normdruck, 101,3 kPa
p_{rel}	relativer Druck gemessen am Gasvolumenmessgerät
P	Überdeckungswahrscheinlichkeit
$R_{2,1}$	Peakauflösung für Peakpaar (2,1)
t_{R1}	Retentionszeit für Peak 1
t_{R2}	Retentionszeit für Peak 2
T	Temperatur im Gasvolumenmessgerät
T_m	mittlere Temperatur des Probengases am Gasvolumenmessgerät
T_{ref}	Normtemperatur, 273 K
u	Standardunsicherheit
u_c	kombinierte Unsicherheit
u_{cal}	Unsicherheitsbeitrag durch die Kalibrierung

u_{dr}	Unsicherheitsbeitrag durch Drift
u_{mean}	Unsicherheitsbeitrag durch Berechnung des Mittelwerts
u_{read}	Unsicherheitsbeitrag durch Ablesen
u_{rel}	relative Standardunsicherheit
u_{rep}	Unsicherheitsbeitrag durch die Standardabweichung der Wiederholpräzision
u_{res}	Unsicherheitsbeitrag durch Auflösung
u_{tol}	Unsicherheitsbeitrag durch Toleranz des Zylinders
U	erweiterte Messunsicherheit
$U_{0,95}$	erweiterte Messunsicherheit für eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 %
$U_{\text{rel},0,95}$	relative erweiterte Messunsicherheit für eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 %
v_{s}	Volumen der Probenabsorptionslösung
V_{m}	gemessenes Probengasvolumen bei Betriebsbedingungen
$V_{\text{m,ref}}$	gemessenes Probengasvolumen bei Normbedingungen
w_1	Peakbreite für Peak 1
w_2	Peakbreite für Peak 2
Z	Verdünnungsfaktor
$\beta(\text{NH}_4^+)$	NH_4^+ -Massenkonzentration in der Kalibrierlösung
$\beta_{\text{s}}(\text{NH}_4^+)$	NH_4^+ -Massenkonzentration in der Probenabsorptionslösung
λ	Wellenlänge
ν	Anzahl der Freiheitsgrade

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen.

AMS	automatische Messeinrichtung
DM-Wasser	vollentsalztes Wasser
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
SRM	Standardreferenzverfahren

5 Kurzbeschreibung des Messverfahrens

Eine repräsentative Probe wird aus dem Abgasfluss der Anlage für eine festgelegte Probenahmedauer und bei einem festgelegten Probengasdurchfluss entnommen. Eine isokinetische Probenahme ist erforderlich, wenn das Gas Tröpfchen enthält. Die Probe wird auf eine Temperatur erhitzt, die die Kondensation von Wasserdampf im Probengas verhindert. Partikel, die bei dieser Temperatur abgeschieden werden können, werden auf einem festgelegten Partikelfilter abgesetzt. Die Anwendung eines Partikelfilters in diesem Teil der Probenahmeeinrichtung, der sich in dem Abgaskanal befindet, wird bevorzugt, da hierbei eine separate Erhitzung nicht erforderlich ist. Wenn ein Partikelfilter außerhalb des Abgaskanals verwendet wird, muss der Partikelfilter auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden, um repräsentative Bedingungen zu schaffen und eine Kondensation von Wasserdampf im Probengas zu verhindern.

Alle Stoffe, die bei Probenahmetemperatur flüchtig sind und bei Zersetzung während der Probenahme in der Absorptionslösung Ammonium-Ionen bilden, werden mit diesem Verfahren gemessen, das daher den flüchtigen Ammoniakgehalt im Abgas bestimmt. Das durch den Filter gehende Ammoniak (NH_3) in dem Probengas wird in einem mit H_2SO_4 gesäuerten Absorptionssystem gesammelt. Die Masse von NH_4^+ wird nach der Probenahme unter Verwendung eines der in Abschnitt 9 festgelegten Analyseverfahren bestimmt.

ANMERKUNG Für die Bestimmung des Gesamtammoniakgehalts müssen die Partikel und das Gas analysiert werden, was nicht Teil dieser Internationalen Norm ist.

Das Volumen des Probengases wird während der Probenahme beispielsweise mithilfe eines Gasvolumenmessgeräts bestimmt. Die Massenkonzentration wird berechnet als Quotient aus der in der Absorptionslösung gesammelten Ammoniakmasse in Milligramm (mg) und dem Volumen des Probengases in Kubikmetern (m^3) und angegeben in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m^3) Ammoniak (NH_3).

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

Die Probenahmeeinrichtung muss die Extraktion des Probengases aus dem Abgaskanal ermöglichen. Sie besteht hauptsächlich aus:

- der Probenahmesonde;
- dem Partikelfilter;
- den Absorbern;
- der Absaugeinheit.

Die Probenahmeeinrichtung muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- die Probenahmesonde muss aus einem beheizten Rohr mit einem Einlass aus Titan oder Quarzglas bestehen;
- der Partikelfilter muss ein Quarzglasfaser-Planfilter sein, der bei Verwendung außerhalb des Abgaskanals zu beheizen ist;
- die Absorber müssen aus Frittenwaschflaschen (Frittenporosität: D1 oder feiner) für die Probenahme bei geringem Durchfluss oder Impingern für die Probenahme bei hohem Durchfluss bestehen;

- die Absaugeinheit muss aus einer Pumpe, einem Volumenstromregler, einem Gasvolumenmessgerät mit Thermometer und Druckmessanzeige und gegebenenfalls einem Trockenturm bestehen;
- alle Komponenten der Probenahmeeinrichtung, die mit dem Abgas in Kontakt kommen, müssen aus korrosionsbeständigem Material bestehen.

Die Probenahmeeinrichtung muss so gestaltet sein, dass die Verweilzeit des Probengases zwischen dem Einlass der Probenahmesonde und den Absorbern minimiert wird.

Der Partikelfilter darf sich innerhalb oder außerhalb des Abgaskanals befinden. Es wird empfohlen, den Partikelfilter innerhalb des Abgaskanals zu verwenden. In diesem Fall ist keine Beheizung erforderlich. Ein Partikelfilter außerhalb des Abgaskanals muss auf dieselbe festgelegte Temperatur wie die Probenahmesonde beheizt werden.

Die Beheizung der Probengasleitung zu der Absorptionseinheit muss mindestens 15 K über dem Taupunkt des Abgases gehalten werden, um jede Kondensation von Wasserdampf zu verhindern.

Die folgenden Absorptionsmaterialien werden für die Probenahme benötigt:

- Absorptionslösung:

0,05 M H₂SO₄-Lösung (Analysequalität);

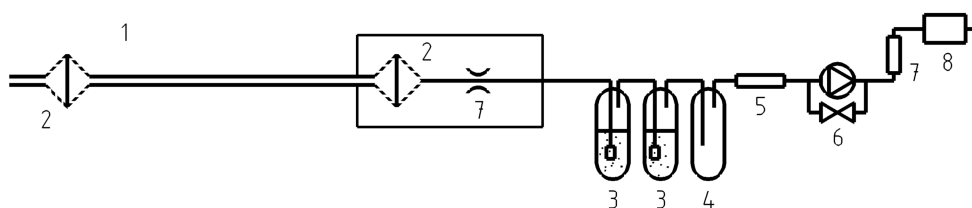
Anmerkung Die Konzentration muss nicht genau bekannt sein.

- vollentsalztes Wasser (DM-Wasser).

6.2 Probenahmeeinrichtung

6.2.1 Nicht-isokinetische Probenahme

Die nicht-isokinetische Probenahme darf mit einer beheizten Sonde ohne Düse durchgeführt werden. Bild 1 zeigt ein Beispiel einer Probenahmeeinrichtung für die nicht-isokinetische Probenahme.



Legende

- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | beheizte Probenahmesonde | 5 | Trockenturm (nur für Trockengasvolumenmessgeräte) |
| 2 | beheizter Partikelfilter (Alternativen) | 6 | Pumpe |
| 3 | Absorber | 7 | Durchflussmessgerät hinter dem Filter oder vor dem Gasvolumenmessgerät |
| 4 | Schutzflasche (optional) | 8 | Gasvolumenmessgerät |

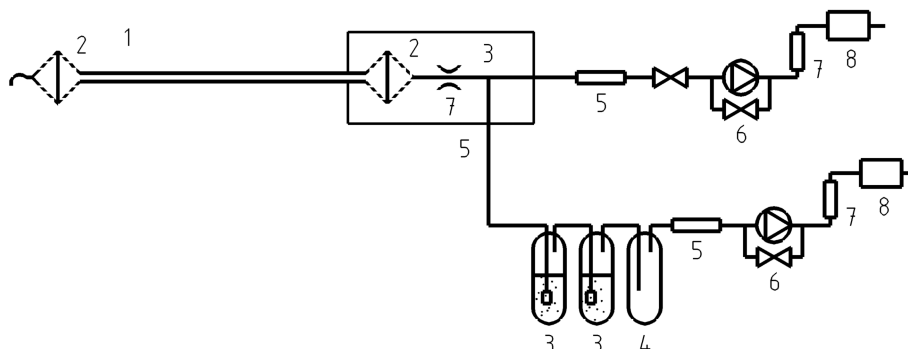
Bild 1 — Beispiel einer nicht-isokinetischen Probenahmeeinrichtung

6.2.2 Isokinetische Probenahme

6.2.2.1 Isokinetische Probenahme mit einem Nebenstrom

Die isokinetische Probenahme erfordert oftmals sehr viel höhere Volumenströme als für Absorber, die zur Sammlung gasförmiger Verbindungen eingesetzt werden, verträglich ist. Aus diesem Grund wird hinter dem

Filter nur ein Teil des Gases durch eine Nebenleitung durch den/die Absorber gezogen. Die Hauptleitung und die Nebenleitung sind mit eigenen Gasmesseinrichtungen und Saugvorrichtungen ausgestattet. Die Messung des Durchflusses in der Hauptleitung kann entweder durch eine Messblende oder durch jede andere geeignete Messeinrichtung, die hinter dem Filter und vor dem T-Stück oder dem Volumenmessgerät platziert wird (siehe Bild 2), erfolgen.



Legende

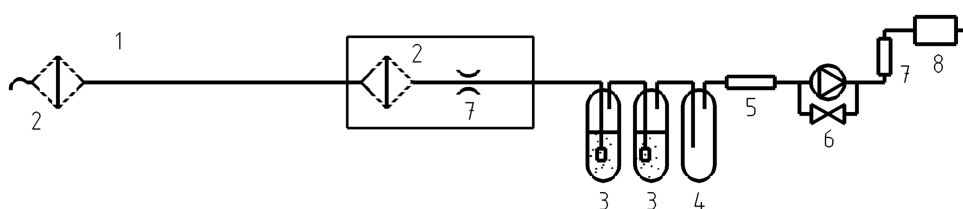
- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | beheizte Probenahmesonde | 5 | Trockenturm (nur für Trockengasvolumenmessgeräte) |
| 2 | beheizter Partikelfilter (Alternativen) | 6 | Pumpe |
| 3 | Absorber | 7 | Durchflussmessgerät hinter dem Filter oder vor dem Gasvolumenmessgerät |
| 4 | Schutzflasche (optional) | 8 | Gasvolumenmessgerät |

Bild 2 — Beispiel einer isokinetischen Probenahmeeinrichtung mit einem Nebenstrom

6.2.2.2 Isokinetische Probenahme ohne einen Nebenstrom

Eine Probenahmeeinrichtung ohne eine Nebenleitung (Nebenstrom) kann für die isokinetische Probenahme verwendet werden wie in Bild 3 dargestellt.

ANMERKUNG Ein Vorteil der isokinetischen Probenahme ohne einen Nebenstrom besteht darin, dass die Durchflussrate proportional zur lokalen Geschwindigkeit an jedem Messpunkt leichter aufrechterhalten werden kann, wenn eine Nichthomogenität in der Messstrecke erkannt wird.



Legende

- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | beheizte Probenahmesonde | 5 | Trockenturm (nur für Trockengasvolumenmessgeräte) |
| 2 | beheizter Partikelfilter (Alternativen) | 6 | Pumpe |
| 3 | Absorber | 7 | Durchflussmessgerät hinter dem Filter oder vor dem Gasvolumenmessgerät |
| 4 | Schutzflasche (optional) | 8 | Gasvolumenmessgerät |

Bild 3 — Beispiel einer isokinetischen Probenahmeeinrichtung ohne einen Nebenstrom

6.3 Andere Geräte

Weiterhin werden die folgenden Geräte benötigt:

- Behälter für den Probentransport:
Flaschen aus Glas, PP, PE oder anderen inerten Materialien;
- Pipetten:
mit geeigneten Volumen;
- Messkolben:
Nennvolumen von beispielsweise 50 ml, 100 ml und 1 000 ml.

7 Verfahrenskenngrößen

7.1 Allgemeines

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

Das Prüflaboratorium, das das Messverfahren anwendet, muss nachweisen, dass:

- die Verfahrenskenngrößen der verwendeten Probenahmeeinrichtung die in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegebenen Mindestanforderungen erfüllen;
- die durch Kombination der Werte ausgewählter Verfahrenskenngrößen mithilfe der Unsicherheitsbilanz berechnete relative erweiterte Unsicherheit höchstens 30,0 % des anzuwendenden Beurteilungsmaßstabs beträgt, z. B. des Emissionsgrenzwerts für den Tagesmittelwert oder des von der zuständigen Behörde für die Anlage festgelegten niedrigsten Grenzwerts.

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.

7.2 Verfahrenskenngrößen der Probenahmeeinrichtung

Tabelle 1 zeigt die Verfahrenskenngrößen und Mindestanforderungen für die Probenahmeeinrichtung.

Tabelle 1 — In Labortests (L) und Feldtests (F) zu ermittelnde Verfahrenskenngrößen der Probenahmeeinrichtung und zugehörige Mindestanforderungen

Verfahrenskenngröße	L	F	Mindestanforderung
Bestimmung des Volumens der Absorptionslösung		X	$\leq 1,0 \%$ des Lösungsvolumens
Gasvolumenmessgerät:			
— Standardunsicherheit des Probengasvolumens ^b	X ^a		$\leq 2,5 \%$ des Probengasvolumens ^a
— Standardunsicherheit der Temperatur ^b	X ^a		$\leq 1,0 \%$ der absoluten Temperatur ^a
— Standardunsicherheit des absoluten Drucks ^b	X ^a		$\leq 1,0 \%$ des absoluten Drucks ^a
Absorptionswirkungsgrad ^{c, d}		X	$\geq 95 \%$
Undichtigkeit der Probengasleitung		X	$\leq 2,0 \%$ des Sollvolumenstroms
Feldblindwert		X	$\leq 10,0 \%$ der Beurteilungsmaßstabs
^a Mindestanforderung entsprechend der Unsicherheit der Kalibrierung. ^b 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. ^c Diese Größe ist eine Qualitätssicherungsprüfung, um den Wirkungsgrad der Absorption im ersten Absorber zu quantifizieren, aber sie gibt keinen Anhalt auf mögliche Absorptionsverluste und wird deshalb nicht zur Berechnung der erweiterten Unsicherheit verwendet. ^d Wenn die Anforderungen für den Absorptionswirkungsgrad für den ersten Absorber bei sehr geringen Konzentrationen nicht erfüllt werden kann, muss die Konzentration in dem zweiten Absorber unter der Bestimmungsgrenze liegen.			

7.3 Verfahrenskenngrößen des Analyseverfahrens

7.3.1 Unsicherheitsquellen

Im Zusammenhang mit der Analyse sind die wichtigsten möglichen Unsicherheitsquellen:

- die Verfahrenskenngrößen des Analysegeräts;
- die Herstellung der Kalibrierstandards: Reinheit der Stammlösung und Verdünnungsverhältnisse;
- Linearität der Kalibrierkurve in Abhängigkeit von der Größe des Arbeitsbereichs;
- Messung des Volumens des aliquoten Anteils der Lösung, der zur Analyse injiziert wird (Verhältnis des Volumens der gesamten Absorptionslösung zum Volumen des injizierten aliquoten Anteils);
- Verdünnungsverhältnis, falls die Absorptionslösung vor der Analyse verdünnt werden muss;
- Querempfindlichkeiten;
- Wiederholpräzision.

7.3.2 Mindestanforderungen an die Analyse

Weil alle Beiträge zur Unsicherheit der Analyse schwierig zu identifizieren und zu schätzen sind, kann das Prüflaboratorium den Beitrag zur erweiterten Unsicherheit aufgrund der Analyse bestimmen, indem die Wiederholstandardabweichung aus einem Ringversuch bestimmt wird. Die einzuhaltende Mindestanforderung ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 — Im Labor (L) zu ermittelnde Verfahrenskenngrößen des Analyseverfahrens und zugehörige Mindestanforderungen

Verfahrenskenngröße	L	Mindestanforderung
Wiederholstandardabweichung	X	$\leq 2,5 \%$ des Messwerts (Wert der Menge an NH_4^+ -Ionen in der Lösung, in mg NH_4^+ je l Lösung)

7.4 Aufstellen der Unsicherheitsbilanz

Zur Feststellung, ob das Verfahren die Anforderungen an die maximal zulässige erweiterte Unsicherheit einhält, ist eine Unsicherheitsbilanz aufzustellen.

Die relative erweiterte Messunsicherheit für dieses Messverfahren darf nicht mehr als 30,0 % des anzuwendenden Beurteilungsmaßstabs betragen, z. B. des Emissionsgrenzwerts für den Tagesmittelwert oder des von der zuständigen Behörde für die Anlage festgelegten niedrigsten Grenzwerts. Diese erweiterte Unsicherheit wird für trockenes Gas und vor der Korrektur auf den Sauerstoffbezugswert berechnet.

Die Berechnung der kombinierten Unsicherheit basiert auf dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung, das in ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) beschrieben wird:

- Bestimmung der Standardunsicherheiten, die den Verfahrenskenngrößen zugeordnet sind, die in die Berechnung der Unsicherheitsbilanz nach ISO/IEC Guide 98-3 einzubeziehen sind;
- Berechnung der Unsicherheitsbilanz durch Zusammenfassen aller Standardunsicherheiten nach ISO/IEC Guide 98-3;
- Werte von Standardunsicherheiten, die kleiner sind als 5 % der maximalen Standardunsicherheit, dürfen vernachlässigt werden;
- Berechnung der kombinierten Unsicherheit des Messwerts, bezogen auf trockenes Gas und bei der jeweiligen Sauerstoffkonzentration.

Anhang E zeigt ein Beispiel für die Berechnung einer Unsicherheitsbilanz.

ANMERKUNG Wenn die Konzentration einer Messkomponente für einen Sauerstoffbezugswert (z. B. 3 % oder 11 %) anzugeben ist, kann die Sauerstoffkorrektur einen zusätzlichen Unsicherheitsbeitrag liefern, der bei einem zu großen Abstand zwischen dem Sauerstoffmesswert und dem Sauerstoffbezugswert signifikant werden könnte. Anhang F enthält Informationen über den Beitrag der Sauerstoffkorrektur zur Unsicherheit der Konzentration.

8 Feldbetrieb

8.1 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. Daher müssen Messungen in Übereinstimmung mit den anzuwendenden Normen und Anforderungen geplant werden.

8.2 Probenahmestrategie

Es ist sicherzustellen, dass die gemessenen Gaskonzentrationen repräsentativ für die mittleren Bedingungen im Abgaskanal sind. Messungen dürfen an einem repräsentativen Messpunkt oder an einem beliebigen Messpunkt durchgeführt werden, falls die entsprechenden Anforderungen an die Homogenität der Verteilung der NH_3 -Konzentration oder einer anderen relevanten Messkomponente im Messquerschnitt

eingehalten werden. In allen anderen Fällen sind die Messungen als Netzmessungen durchzuführen. In diesem Fall müssen die Mindestanzahl der zu verwendenden Messpunkte und die Positionen der Messpunkte im Messquerschnitt für runde und rechteckige Kanäle in Übereinstimmung mit den anzuwendenden Normen ausgewählt werden.

ANMERKUNG 1 Die Anforderungen an die Mindestanzahl der zu verwendenden Messpunkte und die Positionen der Messpunkte im Messquerschnitt für runde und rechteckige Kanäle werden beispielsweise in ISO 9096 oder EN 15259 festgelegt.

Die isokinetische Probenahme in Kombination mit einer Netzmessung ist nur erforderlich, wenn Tröpfchen im Probengas vorhanden sind. In diesen Fällen muss die Probenahmesonde mit einer Düse mit einem definierten Querschnitt ausgestattet werden und der abgesaugte Volumenstrom muss auf der Grundlage der Gasgeschwindigkeit in der Spitze der Düse geregelt werden.

Bei der isokinetischen Probenahme mit einem Nebenstrom kann es aus praktischen Gründen schwierig sein, den Volumenstrom der Nebenleitung schnell an jedem Messpunkt einzustellen. Aus diesem Grund kann im Fall einer homogenen Konzentration in der Messstrecke die Durchflussrate konstant gehalten werden. Wenn die Konzentrationen über der Messstrecke jedoch nicht homogen sind, muss das Prüflaboratorium je nach zu erreichenden Messqualitätszielen entscheiden, ob die Anforderung einer Durchflussrate proportional zur lokalen Geschwindigkeit an jedem Messpunkt erfüllt werden soll.

ANMERKUNG 2 EN 15259 enthält Verfahren zur Beurteilung der Homogenität der Konzentration über den Messquerschnitt.

8.3 Feldblindprobe

Um das Probenahmeverfahren zu überprüfen, muss mindestens vor jeder Messreihe oder zumindest einmal am Tag eine Feldblindprobe nach dem in dieser Internationalen Norm festgelegten Messverfahren und einschließlich der in Abschnitt 6 festgelegten Montage des Geräts ohne Absaugung, d. h. ohne Start und Betrieb der Probengaspumpe, erstellt werden.

Das mittlere Probengasvolumen muss für die Berechnung des Feldblindprobenwerts in mg/m^3 verwendet werden.

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 erzeugt werden. Wenn mehrere Messungen an derselben Emissionsquelle vorgenommen werden, muss eine Feldblindprobe zu Beginn und am Ende der Messreihe erstellt werden.

Der Feldblindwert muss weniger als 10 % des Beurteilungsmaßstabs betragen. Falls das berechnete Messergebnis kleiner ist als der Feldblindwert, muss das Messergebnis als kleiner oder gleich dem Feldblindwert angegeben werden.

Der Feldblindwert darf nicht vom Messergebnis subtrahiert werden. Jedoch muss der Feldblindwert bei der Berechnung der Unsicherheit der Messwerte berücksichtigt werden (siehe Anhang E).

8.4 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 Düseneinlass ist zu verschließen;

- die Pumpe ist einzuschalten;
- nach Erreichen des niedrigsten Drucks ist der Volumenstrom mit einem geeigneten Messgerät zu messen;
- der durch Undichtigkeit hervorgerufene Volumenstrom darf höchstens 2,0 % des erwarteten Probengasvolumenstroms während der Messung 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.

8.5 Probenahme

Es ist sicherzustellen, dass die Absorber mit dem erforderlichen Volumen des Absorptionsmittels befüllt sind. Die Probenahmesonde ist in den Abgaskanal einzuführen.

Zu Beginn der Probenahme muss der am Gasvolumenmessgerät angezeigte Wert abgelesen und unter Angabe der Zeit aufgezeichnet werden. Darüber hinaus müssen der Barometermesswert und die Temperatur am Gasvolumenmessgerät aufgezeichnet werden.

Nach dem Einschalten der Probengaspumpe muss der gewünschte Volumenstrom über das Regelventil eingestellt werden.

Der Probengasvolumenstrom und die Temperatur müssen während der Probenahme in regelmäßigen Abständen kontrolliert werden. Der Probengasvolumenstrom muss für jeden Netzpunkt geregelt und aufgezeichnet werden, wenn eine isokinetische Netzmessung durchgeführt wird.

Die Probenahmedauer muss 30 min betragen, sofern nicht anders in der Messaufgabe angegeben.

Zum Ende der Probenahme müssen der Messwert und die Temperatur am Gasvolumenmessgerät abgelesen und aufgezeichnet werden.

Der Inhalt der Absorber darf in separate geeignete Flaschen übertragen werden. In diesen Fällen müssen die Absorber sorgfältig mit DM-Wasser oder Absorptionslösung gespült werden. Die Spüllösung jedes Absorbers muss mit der Absorptionslösung kombiniert werden.

Alternativ dürfen die Absorber nach der Entfernung aus der Probenahmeeinrichtung versiegelt und zum Probentransport verbracht werden.

Die Absorber und Flaschen müssen gekennzeichnet werden.

8.6 Transport und Lagerung der Proben

Das Volumen der Probenlösungen muss vor dem Transport und der Lagerung bestimmt werden.

Die Proben müssen vor Licht geschützt transportiert und gelagert werden. Die Probe darf nicht bei Temperaturen von mehr als 30 °C gelagert werden.

Im Fall potenzieller biologischer Aktivität müssen die Proben bei einer Temperatur unter 5 °C gelagert und die Analyse schnellstmöglich durchgeführt werden.

9 Analytische Bestimmung

Das Volumen der Probenlösungen muss vor der Analyse bestimmt werden.

Der Inhalt der beiden Absorber muss separat analysiert werden.

ANMERKUNG Die Probenlösungen der beiden Absorber werden aufgrund der geringen Konzentrationen separat analysiert, um eine Verdünnung der Probenlösungen des ersten Absorbers zu vermeiden.

Die analytische Bestimmung muss anhand eines der folgenden Analyseverfahren erfolgen:

- Spektrophotometrie (Indophenol-Verfahren) nach ISO 7150-1 (siehe Anhang B);
- Strömungsanalyse und spektrometrische Erkennung nach ISO 11732 (siehe Anhang C);
- Ionen-Chromatographie nach ISO 14911 (siehe Anhang D).

10 Berechnung der Ergebnisse

Das Volumen des trockenen Probengases bei Normbedingungen muss anhand Gleichung (1) berechnet werden, wenn das Volumen V_m des Probengases als Trockengas bestimmt wird:

$$V_{m,ref} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_m}{p_{ref}} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_{rel} + p_{atm}}{p_{ref}} \quad (1)$$

Dabei ist:

- $V_{m,ref}$ das Volumen des trockenen Probengases bei Normbedingungen, in m^3 ;
- V_m das gemessene Volumen des Probengases bei Betriebsbedingungen, in m^3 ;
- p_m der absolute Druck am Gasvolumenmessgerät, in kPa;
- p_{rel} der relative Druck am Gasvolumenmessgerät, in kPa;
- p_{ref} der Normdruck, 1 013 hPa;
- p_{atm} der Luftdruck am Messplatz, in hPa;
- T_{ref} die Normtemperatur, 273 K;
- T_m die Temperatur im Gasvolumenmessgerät, in K.

Das Volumen des trockenen Probengases bei Normbedingungen muss anhand Gleichung (2) berechnet werden, wenn das Volumen V_m des Probengases als feuchtes Gas bestimmt wird:

$$V_{m,ref} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_m}{p_{ref}} \times \frac{100 \% - h_m}{100 \%} = V_m \times \frac{T_{ref}}{T_m} \times \frac{p_{rel} + p_{atm}}{p_{ref}} \times \frac{100 \% - h_m}{100 \%} \quad (2)$$

Dabei ist:

- h_m der Volumenanteil des Wasserdampfs im Abgas, in Prozent.

Die NH_3 -Massenkonzentration c_m muss auf der Grundlage des Ergebnisses der analytischen Bestimmung für jede Probe als Masse m_s in Milligramm (mg) und das Volumen $V_{m,\text{ref}}$ des Probengases bei Normbedingungen in Kubikmetern (m^3) anhand Gleichung (3) berechnet werden:

$$c_m = \frac{m_s}{V_{m,\text{ref}}} \quad (3)$$

Dabei ist:

- c_m die NH_3 -Massenkonzentration bei Normbedingungen, in mg/m^3 ;
- m_s die durch analytische Bestimmung ermittelte Masse jeder Probe, in mg;
- $V_{m,\text{ref}}$ das Volumen des Probengases bei Normbedingungen, in m^3 .

Das mittlere Probengasvolumen ist für die Berechnung des Feldblindwerts zu verwenden. Der Feldblindwert muss im Fall signifikanter Werte beurteilt werden, z. B. bei Feldblindwerten von mehr als 10 % des Beurteilungsmaßstabs (z. B. Emissionsgrenzwert).

Das Ergebnis der Feldblindprobe darf nicht von dem Ergebnis des Messwerts abgezogen werden. Jedoch muss der Feldblindwert bei der Berechnung der Unsicherheit der Messwerte berücksichtigt werden (siehe Anhang E).

11 Messbericht

Der Messbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Verweisung auf diese Internationale Norm;
- b) Beschreibung der Messaufgabe;
- c) Beschreibung der gesamten Probenahmeeinrichtung und der Analyseeinrichtung;
- d) Angaben zur Qualität und Konzentration der verwendeten Referenzgase;
- e) Angaben zur Prüfung der gesamten Messeinrichtung;
- f) Beschreibung der Anlage und des Prozesses;
- g) Angabe des Messquerschnitts;
- h) Beschreibung der Lage der Messpunkte im Messquerschnitt;
- i) Beschreibung der Betriebsbedingungen des Anlagenprozesses;
- j) Veränderungen im Anlagenbetrieb während der Probenahmen, z. B. Änderungen der Brennerlast;
- k) Datum, Uhrzeit und Dauer der Probenahme;
- l) Messwerte;
- m) Messunsicherheit;
- n) Ergebnisse aller Prüfungen;
- o) jede Abweichung von dieser Internationalen Norm.

Anhang A (informativ)

Validierung des Messverfahrens im Feld

Das Messverfahren wurde durch Vergleichsmessungen validiert, die an dem Abgas eines Zementwerks von acht teilnehmenden Prüflaboratorien (Teams) vorgenommen wurden. Diese Messungen fanden in zwei Kampagnen mit je vier Teilnehmern (Kampagne 1 im Winter 2013, Kampagne 2 im Herbst 2014) statt. Die Messungen wurden als Punktmessungen im Anschluss an eine Homogenitätsprüfung nach EN 15259 vorgenommen. In dem Zementwerk wurden zwei verschiedene Betriebsbedingungen in beiden Kampagnen gemessen, um einen größeren Konzentrationsbereich abzudecken.

Die Probenahme erfolgte nach EN 15259. Für die Probenahme wurden identische Einrichtungen verwendet. Alle in Abschnitt 9 festgelegten Analyseverfahren wurden während der anschließenden Analyse angewendet.

Die Ergebnisse eines Prüflaboratoriums wurden aufgrund der Ergebnisse einer Grubbs-Ausreißerprüfung und der Plausibilitätsbeurteilung der Daten nicht in die Analyse aufgenommen. Somit standen 165 einzelne Ergebnisse zur Bestimmung der Verfahrenskenngrößen zur Verfügung.

Die Messungen decken einen Konzentrationsbereich von $7,6 \text{ mg/m}^3$ bis $60,5 \text{ mg/m}^3$ (Mittelwert der einzelnen Messungen) ab. Bild A.1 und Bild A.2 enthalten eine grafische Darstellung der Ergebnisse.

Die Messunsicherheit wurde auf der Grundlage der Vergleichsmessungen nach ISO 20988 (Experimente vom Typ A8: „Vergleichsmessungen mit identischen Messeinrichtungen“) bestimmt. Die erweiterte Messunsicherheit wurde für eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von $P = 95 \%$ berechnet. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle A.1 und Tabelle A.2 angegeben.

Basierend auf den Ergebnissen der Messungen der ersten Kampagne wurden eine kombinierte Standardunsicherheit von $1,6 \text{ mg/m}^3$, eine erweiterte Messunsicherheit von $3,2 \text{ mg/m}^3$ und eine relative erweiterte Messunsicherheit von 12% berechnet (siehe Tabelle A.3).

Basierend auf den Ergebnissen der Messungen der zweiten Kampagne wurden eine kombinierte Standardunsicherheit von $0,8 \text{ mg/m}^3$, eine erweiterte Messunsicherheit von $1,6 \text{ mg/m}^3$ und eine relative erweiterte Messunsicherheit von 11% berechnet (siehe Tabelle A.3).

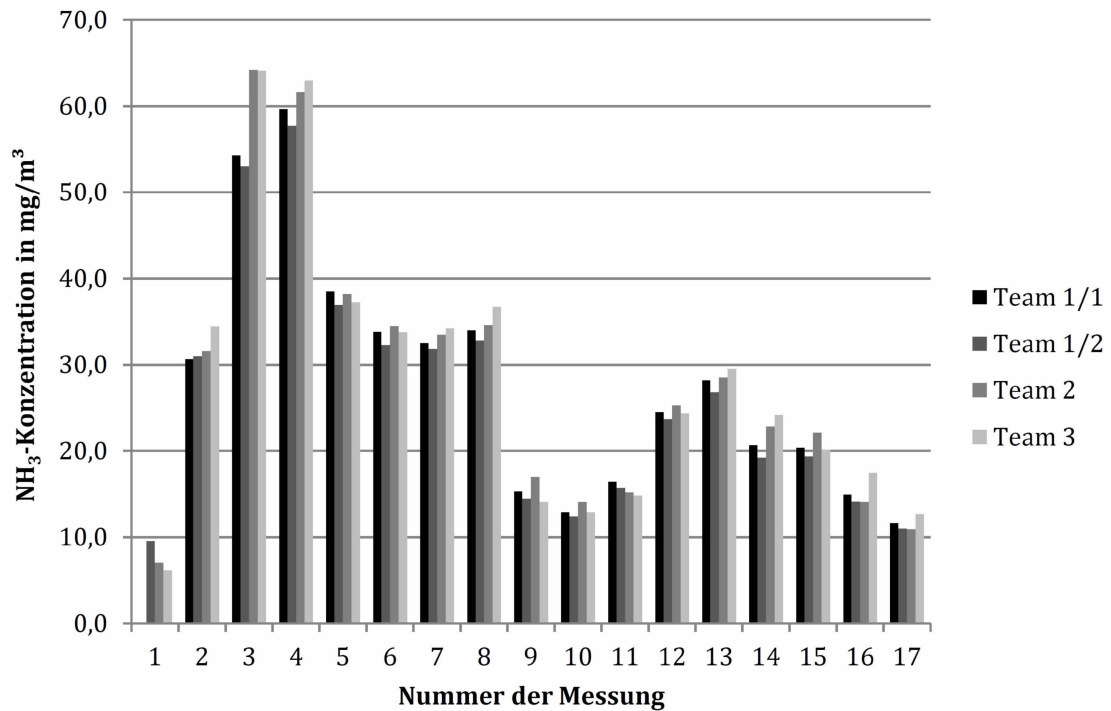


Bild A.1 — Grafische Darstellung der Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Kampagne 1)

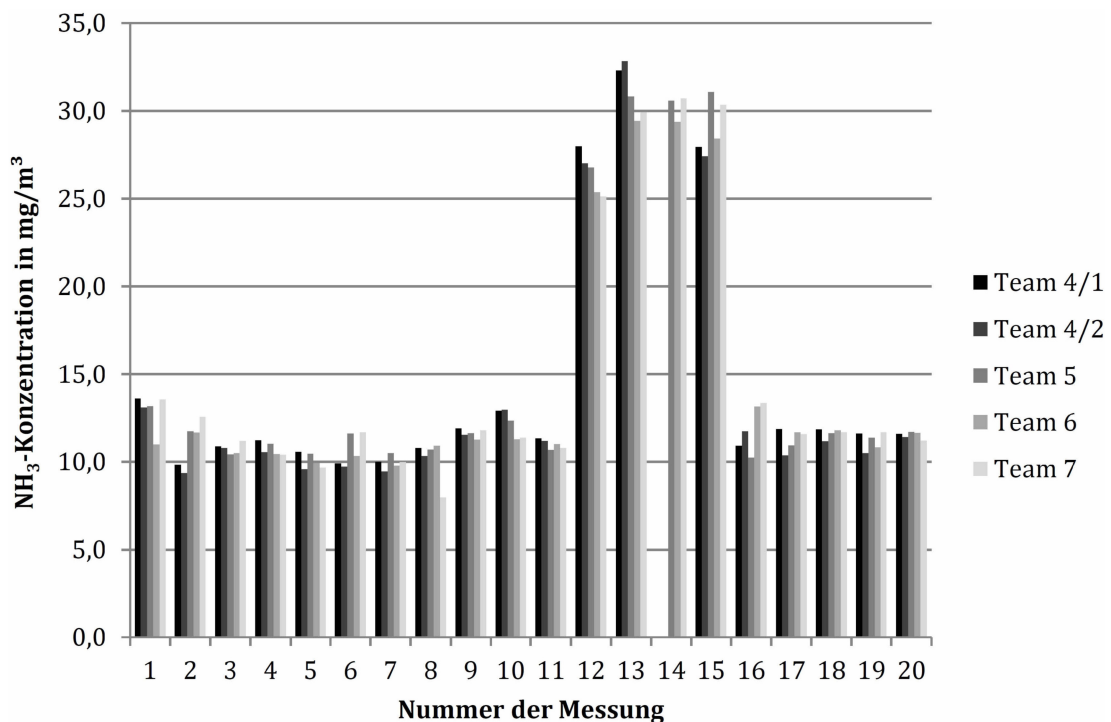


Bild A.2 — Grafische Darstellung der Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Kampagne 2)

**Tabelle A.1 — Ergebnisse der im Abgas eines Zementwerks durchgeführten Vergleichsmessungen
(Kampagne 1)**

Nummer der Messung	Anzahl der Vergleichsmessungen	Mittelwert der Ammoniakkonzentration in mg/m ³	Standard- abweichung in mg/m ³
1	3	7,6	1,8
2	4	31,9	1,8
3	4	58,9	6,1
4	4	60,5	2,3
5	4	37,7	0,8
6	4	33,6	0,9
7	4	33,0	1,1
8	4	34,5	1,6
9	4	15,2	1,3
10	4	13,1	0,7
11	4	15,6	0,7
12	4	24,5	0,7
13	4	28,2	1,1
14	4	21,7	2,2
15	4	20,5	1,1
16	4	15,2	1,6
17	4	11,6	0,8
Mittelwert:		27,5	1,6
Systematische Abweichung:		0,9	–

**Tabelle A.2 — Ergebnisse der im Abgas eines Zementwerks durchgeführten Vergleichsmessungen
(Kampagne 2)**

Nummer der Messung	Anzahl der Vergleichsmessungen	Mittelwert der Ammoniakkonzentration in mg/m ³	Standard- abweichung in mg/m ³
1	5	12,9	1,1
2	5	11,0	1,4
3	5	10,8	0,3
4	5	10,7	0,4
5	5	10,0	0,5
6	5	10,6	0,9
7	5	9,9	0,4
8	5	10,1	1,2
9	5	11,6	0,2
10	5	12,2	0,8
11	5	11,0	0,3
12	5	26,5	1,2
13	5	31,1	1,5
14	3	30,2	0,7
15	5	29,1	1,6
16	5	11,9	1,4
17	5	11,3	0,6
18	5	11,6	0,3
19	5	11,2	0,5
20	5	11,5	0,2
Mittelwert:		14,4	0,8
Systematische Abweichung:		0,5	–

Tabelle A.3 — Ergebnisse der Messunsicherheitsbewertung

	Kampagne 1	Kampagne 2
Anzahl der Freiheitsgrade ν :	51	80
Standardunsicherheit u :	1,6 mg/m ³	0,8 mg/m ³
Erweiterungsfaktor $k_{0,95}$:	2,0	2,0
Erweiterte Messunsicherheit $U_{0,95}$:	3,2 mg/m ³	1,6 mg/m ³
Relative erweiterte Messunsicherheit $U_{rel,0,95}$:	12 %	11 %

Anhang B (informativ)

Beschreibung des Analyseverfahrens — Spektralphotometrie

B.1 Allgemeines

Das photometrische Verfahren basiert auf dem Prinzip, dass Ammoniumionen bei $\text{pH} \approx 12,6$ mit Hypochlorit- und Salicylationen in Anwesenheit von Natriumnitroprussiat als Katalysator reagieren und einen blaugrünen Indophenolfarbstoff bilden. ISO 7150-1 enthält eine ausführliche Beschreibung des Analyseverfahrens.

B.2 Reagenzien

B.2.1 Allgemeines

Alle verwendeten Reagenzien müssen analysenrein sein.

B.2.2 Kalibrierlösungen

Die folgenden Kalibrierlösungen werden benötigt:

- Ammoniumstammlösung:

Massenkonzentration $\beta(\text{NH}_4^+) = 1\,000\text{ mg/l}$; die Lösung wird gebrauchsfertig beschafft oder wie folgt hergestellt: 2,965 g NH_4Cl (getrocknet bei $105\text{ }^\circ\text{C}$) werden in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser gelöst;

- Ammoniumstandardlösung I:

Massenkonzentration $\beta(\text{NH}_4^+) = 100\text{ mg/l}$; 5 ml Ammoniumstammlösung werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert; der Kolben wird bis zur Markierung mit Wasser gefüllt und der Inhalt gründlich gemischt;

- Ammoniumstandardlösung II:

Massenkonzentration $\beta(\text{NH}_4^+) = 10\text{ mg/l}$; 500 μl Ammoniumstammlösung werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert; der Kolben wird bis zur Markierung mit Wasser gefüllt und der Inhalt gründlich gemischt.

B.2.3 Reagenzien für die Analyse

Die folgenden Reagenzien werden für die Analyse benötigt:

- Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Natriumnitroprussiat):

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Natriumnitroprussiat, für die Salicylat-Citrat-Lösung;

- Natriumdichlorisocyanurat:

$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, für die Reagenzlösung;

- Natriumhydroxid:

NaOH, für die Reagenzlösung;

- Natriumsalicylat:

$C_7H_5O_3Na$, für die Salicylat-Citrat-Lösung;

- Trinatriumcitrat:

$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2 H_2O$, für die Salicylat-Citrat-Lösung;

- Salicylat-Citrat-Lösung:

130 g Natriumsalicylat und 130 g Trinatriumcitrat werden in 800 ml Wasser gelöst; anschließend werden 0,970 g Natriumnitroprussiat hinzugegeben; nach gründlichem Schütteln im Messkolben wird die Lösung bis zu 1 l mit Wasser aufgefüllt; die Haltbarkeitsdauer beträgt bei lichtgeschützter Lagerung mindestens zwei Wochen;

- Reagenzlösung:

3,2 g NaOH werden in 50 ml Wasser gelöst; sobald die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 0,2 g Natriumdichlorisocyanurat hinzugegeben; die Lösung wird in einen 100-ml-Messkolben gegeben, nachdem sich die Chemikalien vollständig gelöst haben und der Messkolben wird bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt; die Lösung muss am Tag der Verwendung frisch hergestellt werden.

B.3 Analysegeräte

Die folgenden Analysegeräte werden benötigt:

- UV/VIS-Spektralphotometer:

geeignet zur Detektion bei einer Wellenlänge von $\lambda = 655 \text{ nm}$.

B.4 Analyse

Mit Absorptionslösung befüllte Absorber werden auf die gleiche Weise für die Bestimmung des Feldblindwerts verwendet (siehe 8.3).

Je nach erwarteter Konzentration wird ein geeignetes Aliquot der Absorptionslösung entnommen und dann zuerst mit 20 ml Wasser in einem 50-ml-Messkolben gemischt. Der pH-Wert sollte zwischen 5 und 8 liegen. Falls nicht, wird er innerhalb dieses Bereichs eingestellt. Im Anschluss werden 4 ml Salicylat-Citrat-Lösung unter Schütteln des Kolbens hinzugegeben.

Während die Lösung gründlich geschüttelt wird, werden 4 ml der Reagenzlösung hinzugegeben. Anschließend sollte der pH-Wert der Lösung 12,6 betragen.

Die Probe wird bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt, erneut gründlich gemischt und anschließend für 1 h bis 3 h bei 25 °C aufbewahrt. Die Extinktion wird bei $\lambda = (655 \pm 2) \text{ nm}$ in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm oder 5 cm gegen Wasser in der Vergleichsküvette frühestens nach 1 h und nicht später als nach 3 h gemessen.

Die Analyse kann auch in einem 25-ml-Messkolben durchgeführt werden, um Reagenzien zu sparen und Abfall zu reduzieren. Zu diesem Zweck werden die in B.4 angegebenen Volumen der Probe und der Reagenzlösung halbiert.

B.5 Kalibrierung

Für die Kalibrierung sind mindestens drei Kalibrierlösungen vorzubereiten. Zu diesem Zweck werden geeignete Volumen der NH_4^+ -Standardlösungen (siehe B.2.2) in 50-ml-Messkolben übertragen. Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen sollten den Konzentrationsbereich bis 1,0 mg/l (im Fall von 1-cm-Küvetten) oder 0,2 mg/l (im Fall von 5-cm-Küvetten) abdecken. Jedem dieser Volumen sollte ausreichend Wasser hinzugegeben werden, um ein Gesamtvolumen von 40 ml zu erzielen. Jede Probe wird anschließend wie in B.4 festgelegt behandelt.

Die NH_4^+ -Massenkonzentration $\beta(\text{NH}_4^+)$ in den Kalibrierproben wird in einem Koordinatensystem auf der Abszisse (x-Achse) und die entsprechenden Extinktionswerte E_λ werden auf der Ordinate (y-Achse) wie in Bild B.1 gezeigt dargestellt. Die Kalibriergerade wird anhand der Gleichung (B.1) für die auf diese Weise erhaltenen Werte bestimmt:

$$E_\lambda = a + b \times \beta(\text{NH}_4^+) \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist

E_λ die Extinktion bei der Wellenlänge λ ;

$\beta(\text{NH}_4^+)$ die NH_4^+ -Massenkonzentration in der Kalibrierlösung in mg/l;

a der Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion;

b die Steigung der Kalibrierfunktion.

Die Konzentrationen der Standardlösungen müssen den erwarteten Konzentrationsbereich abdecken. Im Fall sehr geringer NH_3 -Konzentrationen kann es erforderlich sein, 5-cm-Küvetten zu verwenden.

B.6 Berechnung

Die NH_4^+ -Massenkonzentration $\beta_s(\text{NH}_4^+)$ in der Probenlösung wird nach Gleichung (B.2) auf der Grundlage der durch Gleichung (B.1) gegebenen Kalibriergeraden berechnet:

$$\beta_s(\text{NH}_4^+) = \frac{E_\lambda - a}{b} \quad (\text{B.2})$$

Unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors Z , des Probenvolumens v_s und des Umrechnungsfaktors f_N für die Umrechnung von NH_4^+ in NH_3 wird die Ammoniakmasse m_s in der Probe anschließend nach Gleichung (B.3) berechnet:

$$m_s = \beta_s(\text{NH}_4^+) \times Z \times v_s \times f_N \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist

m_s die NH_3 -Masse in der Probe in mg;

$\beta_s(\text{NH}_4^+)$ die NH_4^+ -Massenkonzentration in der Probe in mg/l;

Z der Verdünnungsfaktor;

v_s das Volumen der Probenabsorptionslösung;

f_N der Faktor für die Umrechnung von NH_4^+ in NH_3 ($f_N = 0,944$).

Der auf diese Weise erhaltene Wert wird für die Berechnung der Messergebnisse nach Abschnitt 10 verwendet.

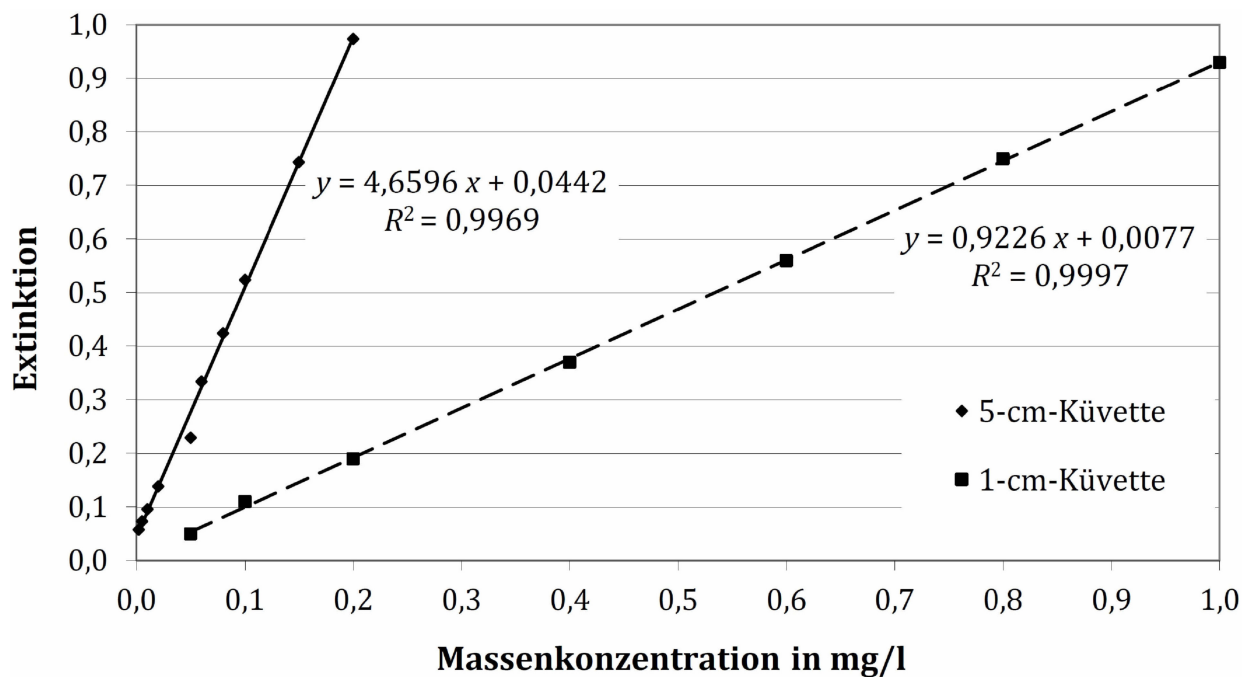


Bild B.1 — Beispiele für Kalibriergeraden einer Grundkalibrierung