

Emissionen aus stationären Quellen
Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid
 Ionenchromatographisches Verfahren
 (ISO 11632:1998)

DIN
ISO 11632

Diese Norm wurde in das VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5 aufgenommen

ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2001-08-31

Stationary source emissions —

Determination of mass concentration of sulfur dioxide —

Ion chromatography method (ISO 11632:1998)

Emissions des sources fixes —

Détermination de la concentration en masse de dioxyde de soufre —

Méthode par chromatographie ionique (ISO 11632:1998)

Anwendungswarnvermerk

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

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

Stellungnahmen werden erbeten an: die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN — Normenausschuss; Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf

Die Internationale Norm ISO 11632:1998, „Stationary source emissions — Determination of mass concentration of sulfur dioxide — Ion chromatography method“, ist unverändert in diesen deutschen Norm-Entwurf übernommen worden.

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 11632:1998 wurde vom Unterkomitee SC 1 „Emissionen aus stationären Quellen“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm war der Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss beteiligt.

Für die im Inhalt zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen oder anderen Unterlagen hingewiesen:

ISO 6879:1995 siehe DIN ISO 6879

ISO 7934:1989 siehe DIN ISO 7934

Nationaler Anhang NA

(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 6879, *Luftbeschaffenheit — Verfahrenskenngrößen und verwandte Begriffe für Messverfahren zur Messung der Luftbeschaffenheit* (ISO 6879:1995).

DIN ISO 7934, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid — Wasserstoffperoxid/Bariumperchlorat/Thorin-Verfahren; Deutsche Fassung ISO 7934:1989 und ISO 7934:1989/Amd. 1:1998*.

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

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

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

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

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

Fortsetzung Seite 2 bis 19

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

Deutsche Übersetzung

Emissionen aus stationären Quellen

Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid
Ionenchromatographisches Verfahren

Inhalt	Seite
Vorwort	2
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Kurzbeschreibung des Verfahrens	3
4 Reagenzien	4
5 Geräte	5
5.1 Probenahmeausrüstung	5
5.2 Geräte für die Analyse	8
6 Probenahme	9
7 Analytisches Verfahren	12
7.1 Prüfung des Absorptionsgrades	12
7.2 Analyse	13
7.3 Störungen	14
7.4 Kalibrieren	14
7.5 Qualitätssicherung	15
8 Berechnen der Ergebnisse	15
9 Verfahrenskenngrößen	16
9.1 Nachweisgrenze	16
9.2 Standardabweichung unter Wiederholbedingungen	16
10 Messbericht	17
Anhang A (informativ) Beispiel eines Qualitätssicherungsprogramms	17

Vorwort

ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedskörperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitgliedskörperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedskörperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitgliedskörperschaften.

Die Internationale Norm ISO 11632 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“, Unterkomitee SC 1 „Emissionen aus stationären Quellen“ erarbeitet.

Der Anhang A ist nur zur Information.

Einleitung

Zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in Abgasen stationärer Quellen gibt es mehrere vollständige Probenahme- und Analysenverfahren. Darunter sind Verfahren zur unabhängigen manuellen Probenahme [ISO 7934] und für automatisierte Messsysteme [ISO 7935]. Das letzte Verfahren ist weit verbreitet, da es eine kontinuierliche Bestimmung von Schwefeldioxid erlaubt, die oft von Umweltbehörden verlangt wird. Die manuellen Verfahren werden jedoch zur Kalibrierung automatisierter Messgeräte gebraucht.

Diese Internationale Norm bietet eine Alternative zur ISO 7934 an, indem sie das Thorin-Verfahren zur Bestimmung von Sulfationen durch ein Verfahren ersetzt, das auf der Ionenchromatographie beruht. Zusätzlich soll diese Internationale Norm auf einen niedrigeren Emissionsbereich als ISO 7934 anwendbar sein.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid fest, das aus Verbrennungsanlagen und technischen Prozessen emittiert wird, und definiert die wichtigsten Verfahrenskenngrößen.

Das in dieser Internationalen Norm beschriebene Verfahren wurde für einen Konzentrationsbereich an Schwefeldioxid von 6 mg/m³ bis 333 mg/m³ bei einer Probenahmedauer von 30 min geprüft. Es ist auf höhere Massenkonzentrationen an Schwefeldioxid anwendbar, wenn die Probenlösung vor der Analyse entsprechend verdünnt wird oder wenn größere Volumina an Absorptionslösung verwendet werden. Bei kleineren Schwefeldioxid-Konzentrationen kann die Probenahmedauer verlängert werden.

Diese Internationale Norm ist auf die Analyse von Proben anwendbar, deren Gehalt an Schwefeltrioxid und flüchtigen Sulfate (<5 % der erwarteten Schwefeldioxid-Konzentration) sowie Ammoniak (<5 mg/m³) vernachlässigbar ist.

Alle Konzentrationen werden auf trockenes Gas bei einer Temperatur von 273,2 K und einem Druck von 101,3 kPa bezogen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gültigen Internationalen Normen.

ISO 6879:1995, *Air quality — Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods*.

ISO 7936:1989, *Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of sulfur dioxide — Hydrogen peroxide/barium perchlorate/Thorin method*.

ISO 7935:1992, *Stationary source emissions — Determination of mass concentration of sulfur dioxide — Performance characteristics of automated measuring methods*.

ISO 10396:1993, *Stationary source emissions — Sampling for the automated determination of gas concentrations.*

ISO Guide 25:1990, *General requirements for the competence of calibration and testing laboratories.*

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Eine repräsentative Abgasprobe wird bei vorgegebener Zeit und definiertem Volumenstrom durch eine thermostatisierte Sonde entnommen, filtriert und durch eine Wasserstoffperoxidlösung gesaugt. Das Schwefeldioxid in der Abgasprobe wird in der Lösung unter Bildung von Sulfat-Ionen absorbiert. Die Massenkonzentration an Sulfat in der Absorptionslösung wird anschließend mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt.

4 Reagenzien

Für die Analyse dürfen nur Reagenzien bekannter Reinheit verwendet werden. Das sulfatfreie Wasser muss einen elektrischen Leitwert $<0,01$ mS/m besitzen und darf keine Partikel mit einer Partikelgröße $>0,45$ μm enthalten. Bei der Herstellung der Reagenzien im Laboratorium müssen übliche, anerkannte Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden.

4.1 Absorptionslösung, 3 % H_2O_2

100 cm^3 einer Lösung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit einem Massenanteil von 27 % bis 30 % werden in einen 1000- cm^3 -Messkolben pipettiert. Mit Wasser wird aufgefüllt und gut gemischt. Diese Lösung sollte möglichst am Tage des Gebrauchs hergestellt werden.

4.2 Eluent-Lösung

Die Auswahl des Eluenten hängt vom Trennsäulen- und Detektorhersteller ab. Bezüglich der genauen Zusammensetzung des Eluenten wird auf die Herstellerangaben verwiesen.

ANMERKUNG Für einen Ionenchromatographen mit Suppressortechnik besteht ein typischer Eluent aus einer Lösung von NaHCO_3 ($c = 1,7 \times 10^{-3}$ mol/l) und Na_2CO_3 ($c = 1,8 \times 10^{-3}$ mol/l).

4.3 Sulfatstammlösung,

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 10,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

1,8141 g analytisch reines Kaliumsulfat (K_2SO_4) werden in Wasser gelöst und in einem 1000- cm^3 -Messkolben auf 1 l verdünnt. 1 cm^3 dieser Stammlösung entspricht 1 mg SO_4^{2-} .

ANMERKUNG Die Sulfatstammlösung ist bei einer Lagerung bei 277 K mindestens 28 Tage haltbar. Kalibrierstandards werden durch Verdünnen der Stammlösung mit Absorptionslösung nach 7.4.2 hergestellt.

4.4 Regenerationslösung für den Suppressor

Bezüglich der genauen Zusammensetzung der Regenerationslösung für den Suppressor wird auf die Angaben des Suppressorherstellers verwiesen.

ANMERKUNG Ein Beispiel ist H_2SO_4 der Konzentration $c = 12,5 \times 10^{-3}$ mol/l

5 Geräte

5.1 Probenahmeausrüstung

5.1.1 Allgemeines

Andere Probenahmegeräte, die die geforderten Verfahrenskenngrößen einhalten, dürfen verwendet werden. Die in Abschnitt 9 festgelegten Verfahrenskenngrößen beziehen sich jedoch auf die in 5.1.2 bis 5.1.17 beschriebenen Gerätebeispiele. Es ist wichtig, dass alle Teile der Probenahmeausrüstung vor dem ersten Absorber geheizt sind und dass sie nicht mit SO₂ reagieren oder dieses absorbieren dürfen.

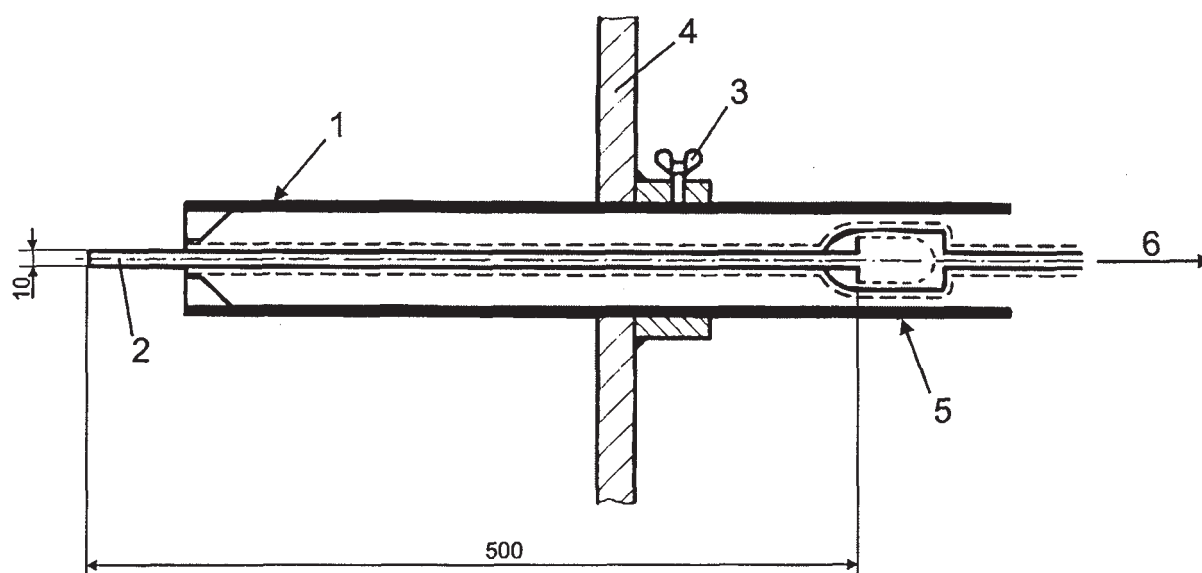
ANMERKUNG In besonderen Fällen darf eine ungeheizte Gasverbindungsleitung zwischen dem beheizten Filter und dem ersten Absorber verwendet werden. Diese muss nach der Probenahme sorgfältig mit Absorptionslösung gespült werden. Die Waschlösungen werden mit der Probe vereinigt.

5.1.2 Probenahmesonde

Die Sonde muss aus einem Rohr aus Borosilicat- oder Quarzglas mit Kugelschliff an einem Ende bestehen. Andere Sonden unterschiedlicher Längen und Innendurchmesser dürfen verwendet werden, jedoch muss die Aufenthaltsdauer des Probengases in der Sonde so klein wie möglich sein. Die von einer Heizmanschette umgebene Probenahmesonde muss durch ein äußeres Metallrohr geschützt und positioniert werden. Um die Sonde so einzurichten, dass sie den repräsentativen Messpunkt in der Messebene des Abgaskanals erreicht, kann eine Schraubzwinde verwendet werden.

ANMERKUNG Ein Beispiel geeigneter Sondenabmessungen zeigt Bild 1.

Maße in Millimeter



Legende

- | | | | |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 1 Metallenes Schutzrohr | 3 Befestigung | 5 Partikelfilter und Filterhalter | beheizte Stellen |
| 2 Probenahmesonde | 4 Wand des Abgaskanals | 6 Zu den Absorbern | |
- Länge der Probenahmesonde bis zum Partikelfilter 500 mm,
Durchmesser der Probenahmesonde 10 mm,
Innendurchmesser des metallenen Schutzrohres 80 mm bis 100 mm

Bild 1 – Positionierung der Probenahmesonde, des Filterhalters und des Schutzrohres

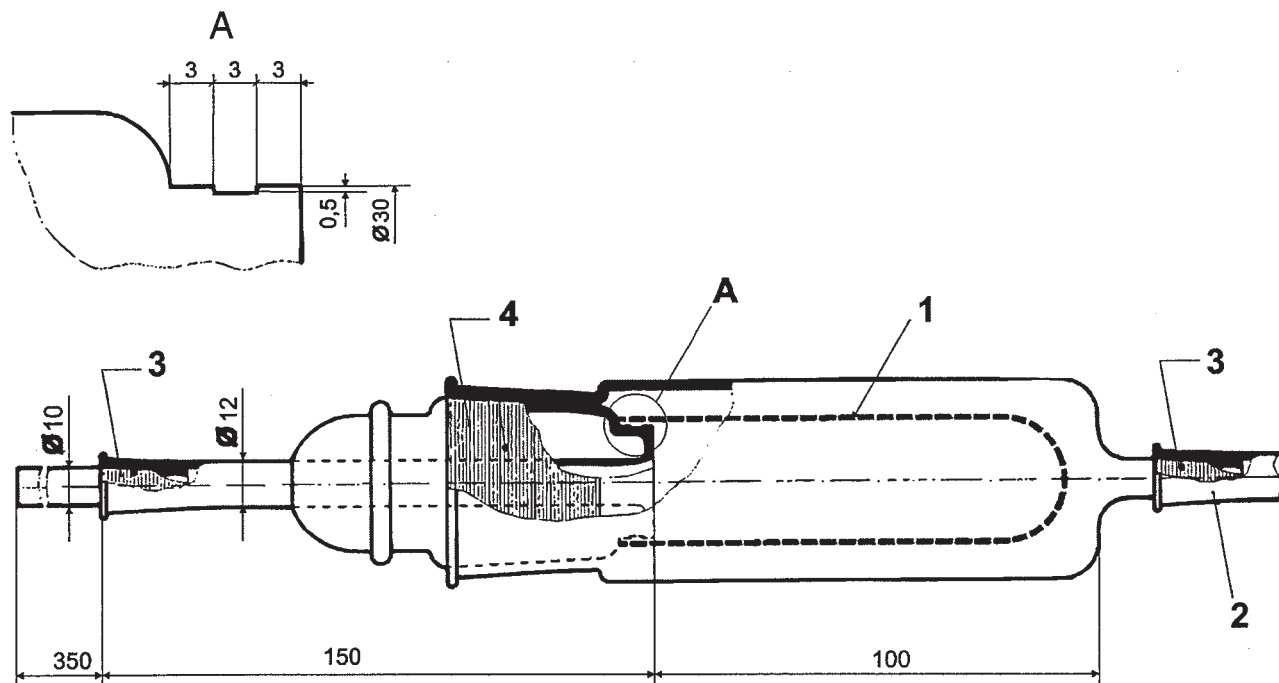
5.1.3 Filterhalter

Der Filterhalter muss aus Borosilicat- oder Quarzglas bestehen mit Kugelschliffen an beiden Enden. Der von der Heizmanschette umgebene Filterhalter muss innerhalb des metallenen Schutzrohrs mit der Probenahmesonde verbunden sein (siehe Bild 2). Die Temperatur hinter dem Filterhalter wird mit einem Thermoelement überprüft.

ANMERKUNG 1 In besonderen Fällen, in denen die Abgastemperatur $>473\text{ K}$ ist, darf auf die Heizmanschette um die Probenahmesonde, den Filterhalter und die Verbindungsleitung verzichtet werden. Die Temperatur in der Probenahmeseinrichtung sollte vor dem ersten Absorber jedoch nicht unter den Säuretaupunkt des Abgases fallen.

ANMERKUNG 2 Ein Beispiel geeigneter Maße des Filterhalters zeigt Bild 2.

Maße in Millimeter



Legende

- | | |
|--|------------------------|
| 1 Partikelfilter aus Quarzfaser („Quarzwolle“), 90 mm × 30 mm Innendurchmesser | 3 Normschliff NS 14/23 |
| 2 Thermoelement | 4 Normschliff NS 45/40 |

Bild 2 – Beispiel eines Partikelfilters und Filterhalters

5.1.4 Partikelfilter

Partikelfilter und Filterhalter anderer Konstruktion dürfen verwendet werden, jedoch muss die Aufenthaltsdauer des Probengases so klein wie möglich sein. Das Filtermaterial (Quarzfaser oder dicht gepackte Quarzwolle) muss für Partikel mit einem Durchmesser $<0,6\text{ }\mu\text{m}$ beim tatsächlichen Volumenstrom einen Abscheidegrad größer als 99,9 % aufweisen.

ANMERKUNG 1 Bild 2 zeigt ein Beispiel eines geeigneten Quarzfaserfilters (Filterhülse). Das Filter wird im Filterhalter durch einen Draht aus nicht rostendem Stahl positioniert.

ANMERKUNG 2 In besonderen Fällen kann eine Prüfung gerechtfertigt sein, ob eine Reaktion zwischen SO_2 im Probengas und auf dem Filter zurückgehaltenen Partikeln möglich ist. Dies kann durchgeführt werden, indem Sulfatanalysen der Partikelfractionen, die (i) vom Filter nach Probenahme nach dieser Internationalen Norm und (ii) von einer anderen Quelle an dieser Messstelle (z.B. Zyklon) verglichen werden.