

# Emissionsmessung bei stationären Anlagen

Emissions-Messempfehlungen. Stand 2020



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

# **Emissionsmessung bei stationären Anlagen**

Emissions-Messempfehlungen. Stand 2020

# Impressum

## Rechtliche Bedeutung

Diese Publikation ist eine Vollzugshilfe des BAFU als Aufsichtsbehörde und richtet sich primär an die Vollzugsbehörden. Sie konkretisiert die bundesumweltrechtlichen Vorgaben (bzgl. unbestimmten Rechtsbegriffen und Umfang/Ausübung des Ermessens) und soll eine einheitliche Vollzugspraxis fördern. Berücksichtigen die Vollzugsbehörden diese Vollzugshilfe, so können sie davon ausgehen, dass sie das Bundesrecht rechtskonform vollziehen; andere Lösungen sind aber auch zulässig, sofern sie rechtskonform sind.

## Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

## Autoren

Empa, BAFU

## Begleitung BAFU

Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, Sektion Industrie und Feuerungen

## Zitierung

BAFU (Hrsg.) 2020: Emissionsmessung bei stationären Anlagen. Emissions-Messempfehlungen. 2. aktualisierte Fassung 2020. Erstausgabe 2013. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Vollzug Nr. 1320: 148 S.

## Gestaltung

Cavelti AG, Marken. Digital und gedruckt, Gossau

## Titelbild

E. Ammon, AURA/BAFU

## PDF-Download

[www.bafu.admin.ch/uv-1320-d](http://www.bafu.admin.ch/uv-1320-d)

Eine gedruckte Fassung kann nicht bestellt werden.

Diese Publikation ist auch in französischer und italienischer Sprache verfügbar. Die Originalsprache ist Deutsch.

2. aktualisierte Fassung 2020. Erstausgabe 2013.

© BAFU 2020

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |   |            |
|--|-----------|---|------------|
| <b>Abstracts</b>   | <b>6</b>  | <b>7 Messung von organischen Stoffen</b>                                    | <b>62</b>  |
| <b>Vorwort</b>   | <b>7</b>  | 7.1 Einleitung  | 62         |
| <b>Einleitung</b>  | <b>8</b>  | 7.2 Gesamtkohlenstoff-Messungen mit dem<br>Flammenionisationsdetektor (FID) | 62         |
| <b>1 Geltungsbereich und Begriffe</b>  | <b>9</b>  | 7.3 Stoffbestimmung mit dem FID   | 66         |
| 1.1 Geltungsbereich  | 9         | 7.4 Grundsätzliches zur Einzelstoffbestimmung mit<br>Off-Line Methoden      | 69         |
| 1.2 Begriffe und Abkürzungen   | 9         | 7.5 Weitere Methoden zur Bestimmung einzelner Stoffe<br>und Stoffgruppen    | 81         |
| <b>2 Planung von Emissionsmessungen</b>  | <b>14</b> | <b>8 Auswertung</b>   | <b>90</b>  |
| 2.1 Analyse der messtechnischen Aufgabe  | 14        | 8.1 Allgemeine Berechnungen   | 90         |
| 2.2 Messprogramm   | 16        | 8.2 Staubbmessung   | 92         |
| 2.3 Messstelle   | 17        | <b>9 Messunsicherheit</b>   | <b>98</b>  |
| <b>3 Messung der physikalischen Parameter</b>  | <b>24</b> | 9.1 Begriffe  | 98         |
| 3.1 Messgrößen im Hauptvolumenstrom  | 24        | 9.2 Ermittlung der Messunsicherheit   | 99         |
| 3.2 Messgrößen in den Teilvolumenströmen   | 27        | 9.3 Die Fehlerfortpflanzung   | 102        |
| <b>4 Messung der Feststoffkonzentration</b>  | <b>28</b> | 9.4 Messunsicherheit einzelner Messverfahren                                | 105        |
| 4.1 Allgemeine Bestimmungen  | 28        | <b>10 Qualitätssicherung</b>  | <b>108</b> |
| 4.2 Feststoffmessung mit In-Stack-Filtergeräten  | 30        | 10.1 Grundsätze   | 108        |
| 4.3 Feststoffmessung mit Out-Stack-Filtergeräten                                       | 36        | 10.2 Technische Kompetenz   | 110        |
| <b>5 Messung von Metallen, Halbmetallen und ihren<br/>Verbindungen</b>                 | <b>40</b> | 10.3 Akkreditierung in der Schweiz  | 112        |
| 5.1 Allgemeines  | 40        | <b>11 Beurteilung von Emissionsmessungen</b>                                | <b>114</b> |
| 5.2 Bestimmung von Metallen, Halbmetallen und ihren<br>Verbindungen (ohne Quecksilber) | 40        | 11.1 Beurteilungsgrundlagen   | 114        |
| 5.3 Bestimmung von Quecksilber   | 44        | 11.2 Massgebender Betriebszustand   | 114        |
| <b>6 Messung von gasförmigen anorganischen<br/>Schadstoffen</b>                        | <b>47</b> | 11.3 Mittelwertbildung  | 114        |
| 6.1 Allgemeines und Begriffe   | 47        | 11.4 Beurteilung der Messergebnisse   | 116        |
| 6.2 Probegasaufbereitung   | 47        | 11.5 Beispiele  | 116        |
| 6.3 On-line-Messverfahren  | 50        | <b>12 Berichterstattung</b>   | <b>141</b> |
| 6.4 Off-line-Messverfahren   | 55        | 12.1 Grundsätzliches  | 141        |
|  |           | 12.2 Beispiel eines Berichts-Schemas  | 141        |
|  |           | <b>13 Holzfeuerungen</b>  | <b>143</b> |
|  |           | 13.1 Planung und Durchführung der Messung                                   | 143        |
|  |           | 13.2 Auswertung und Beurteilung der Messung                                 | 145        |
|  |           | 13.3 Beispiel   | 149        |

**Anhang** 157

**Verzeichnisse** 158

---

# Abstracts

These implementation guidelines describe how emissions are to be measured and evaluated in accordance with the requirements of the Ordinance on Air Pollution Control. They also describe the measurement planning and reporting aspects that are of relevance for evaluating emissions. The measurement recommendations are primarily addressed to cantonal and municipal implementing authorities, as well as to private and public sector testing laboratories and other specialised interest groups.

Diese Vollzugshilfe zeigt auf, wie im Sinne der Luftreinhalte-Verordnung Schadstoff-Emissionen zu messen und zu beurteilen sind. Sie umfasst auch die für die Beurteilung relevanten Aspekte der Planung der Messung sowie der Berichterstattung. Die vorliegenden Emissions-Messempfehlungen richten sich in erster Linie an Vollzugsbehörden, private und behördliche Messfachstellen sowie an interessierte Fachleute.

La présente aide à l'exécution montre comment déterminer et apprécier les émissions polluantes conformément à l'ordonnance sur la protection de l'air. Elle englobe également des aspects relatifs à la planification des mesures et à l'élaboration de rapports. Les présentes Recommandations sur la mesure des émissions sont en premier lieu destinées aux autorités cantonales et communales chargées de l'exécution, aux services de mesure privés et officiels, ainsi qu'aux spécialistes intéressés.

Il presente aiuto all'esecuzione illustra come misurare e valutare le emissioni di inquinanti conformemente all'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico. Include tutti gli aspetti della pianificazione delle misurazioni e della rendicontazione rilevanti per la valutazione. Il testo è destinato in primo luogo alle autorità esecutive, agli uffici di misurazione privati e ufficiali e agli esperti interessati.

**Keywords:**

*air pollution control, Ordinance on Air Pollution Control, measurement recommendations, emissions, air pollutants, trade and industry, measurement reports, measurement*

**Stichwörter:**

*Luftreinhaltung, LRV, Messempfehlung, Emission, Luftschadstoff, Industrie und Gewerbe, Messbericht, Messvorschrift, Messgerät*

**Mots-clés:**

*protection de l'air, OPAir, recommandation pour la mesure des émissions, émission, polluant atmosphérique, industrie et artisanat, rapport de mesure, prescription de mesure, instrument de mesure*

**Parole chiave:**

*protezione dell'aria, OIAI, Raccomandazioni misurazione impianti a combustione, emissione, inquinanti atmosferici, industria e artigianato, rapporto di misurazione, direttive di misurazione, strumento di misura*

---

# Vorwort

Die Luftqualität hat sich seit dem Inkrafttreten der Luftreinhalte-Verordnung stark verbessert. Dies zeigen die Immissionsmessungen der nationalen und kantonalen Messstationen sowie das schweizerische Emissionsinventar.

Wenn Luftschadstoffe einmal in die Umwelt gelangt sind, gibt es keine nachgelagerten Möglichkeiten, um sie aus der Luft zu entfernen. In der Luftreinhaltung ist deshalb der einzig mögliche Ansatz, die Emissionen am Entstehungsort zu reduzieren. Dieses Prinzip der Massnahmen an der Quelle ist im Umweltschutzgesetz und der Luftreinhalte-Verordnung verankert.

Für die verschiedenen Kategorien von Anlagen existieren Grenzwerte, die aufgrund des Stands der Technik festgelegt werden. Die Weiterentwicklung der technischen Möglichkeiten erlaubt es, die Emissionsbegrenzungen zu senken und damit veraltete Technik zu ersetzen. Dieser Ablauf wird auch in Zukunft von Bedeutung bleiben, denn trotz der verbesserten Luftqualität sind die vom Bundesrat festgelegten Ziele noch nicht erreicht.

Immissionsmessungen können wohl die Luftqualität anzeigen, nicht aber die emittierten Schadstoffe den einzelnen Quellen zuordnen. Hierzu sind Emissionsmessungen an jeder Anlage nötig. Damit wird verursachergerecht sichergestellt, dass jede Anlage die Grenzwerte einhält.

Emissionsmessungen werden periodisch wiederholt. Dadurch wird berücksichtigt, dass sich Anlagen im Laufe der Zeit verändern. Dies kann vom Betreiber gewollt sein, wenn er beispielsweise seinen Produktionsprozess anpasst, oder es kann unbeabsichtigt erfolgen wie bei der Alterung von Anlagen. Allfällige Auswirkungen auf die Emissionen werden mittels Messungen festgestellt.

Die heute verfügbare Messtechnik ermöglicht neben diesen regelmässigen stichprobenartigen Kontrollen vermehrt die kontinuierliche Messung von Schadstoffen oder korrelierten Parametern. Solche Daten können direkt zur Anlagensteuerung und zur Optimierung des Emissionsverhaltens verwendet werden können.

Emissionsmessungen sind ein wichtiges Instrument für die Beurteilung und Bewertung von Schadstoffquellen. Dadurch können Abweichungen von den Luftreinhalte-Vorschriften festgestellt und korrigiert werden. Sie ermöglichen auf diese Weise den Erhalt und die Verbesserung unserer Luftqualität. Wir danken den involvierten Anlagenbetreibern, den Messfachleuten und den Behörden für ihr Engagement.

Paul Steffen, Vizedirektor  
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

---

# Einleitung

Die traditionelle lufthygienische Emissionsmesstechnik befasste sich vor allem mit partikelförmigen Schadstoffen in strömenden Gasen. Heute werden auch anorganische und organische gasförmige Schadstoffe gemessen. Häufig gelangen kontinuierlich oder quasi-kontinuierlich arbeitende Messverfahren zum Einsatz. Solche On-line-Messverfahren weisen viele Vorteile auf, sind aber in ihrer Anwendung nicht unbedingt einfacher als eine konventionelle Messung mit anreichernder Probenahme und anschliessen der Analyse.

Für sämtliche Messungen gelten nach wie vor die traditionellen Grundsätze der Emissionsmesstechnik. Auch modernste Messgeräte verlangen nach einem klaren Messkonzept. Dieses orientiert sich am Ziel und Zweck der Messung und umfasst die Betriebsweise der Anlage, die Probenahme, die Analytik und die Auswertung. Nur wer genau weiss und dokumentiert, unter welchen Rahmenbedingungen, Voraussetzungen und Einschränkungen seine Messergebnisse zustande gekommen sind, ermöglicht anschliessend die richtige Beurteilung.

Voraussetzung für eine fachgerechte Emissionsmessung sind ein ausreichendes Wissen, die notwendige praktische Erfahrung sowie die Gewissenhaftigkeit der messenden und analysierenden Fachpersonen. Die vorliegenden Empfehlungen sollen den geltenden Rahmen für die Planung, Durchführung und Auswertung von Emissionsmessungen vermitteln. Gleichzeitig geben sie an, wie die Messresultate im Hinblick auf die Grenzwertvorschriften der schweizerischen Luftreinhalte-Verordnung (LRV)<sup>[1]</sup> zu beurteilen sind.

In den Messempfehlungen werden sogenannte Referenzmethoden für die Messung der einzelnen Schadstoffe angegeben. Emissionsmessungen, mit welchen rechtskräftig belegt werden soll, ob die Emissionsgrenzwerte eingehalten oder überschritten sind, müssen mit einem der aufgeführten Referenzverfahren oder mit einem äquivalenten Messverfahren durchgeführt werden. Kriterien für die Äquivalenz von Messverfahren wurden von der CEN beschrieben<sup>[2]</sup>.

Die Referenzverfahren in diesen Empfehlungen stützen sich im Wesentlichen auf die bereits bestehenden europäischen CEN-Normen ab. In Fällen, die nicht von diesen abgedeckt werden, bieten die entsprechenden VDI-Richtlinien sowie die NIOSH- und OSHA-Methoden nach wie vor wertvolle methodische Hinweise. Bei der Beurteilung von Messergebnissen müssen die in der schweizerischen Luftreinhalte-Gesetzgebung festgelegten Rahmenbedingungen berücksichtigt werden.

---

# 1 Geltungsbereich und Begriffe

## 1.1 Geltungsbereich

Diese Empfehlungen gelten im Sinne von Art. 14 Abs. 2 der Luftreinhalte-Verordnung (LRV)<sup>[1]</sup> für die Messung von staub-, aerosol- und gasförmigen Emissionen bei stationären Anlagen.

Sie gelten für stationäre Anlagen, wie sie in der LRV Art. 2 Absatz 1<sup>[1]</sup> beschrieben sind. Für die Messung von Feuerungen mit einer Feuerungswärmeleistung bis 1 MW, welche mit Heizöl oder Gas betrieben werden, sowie für Feuerungen mit einer Feuerungswärmeleistung bis 70 kW, welche mit Holzbrennstoffen gemäss Anhang 5 Ziffer 31 Absatz 1 LRV betrieben werden gilt die Vollzugshilfe Emissionsmessung bei Feuerungen für Öl, Gas und Holz (BAFU 2018)<sup>[3]</sup>.

Auf das Problem der Bestimmung diffuser Schadstoffemissionen wird in dieser Empfehlung nicht eingegangen.

## 1.2 Begriffe und Abkürzungen

### 1.2.1 Allgemeine Begriffe

Der Begriff Emission bezeichnet den Übertritt luftverunreinigender Stoffe in die offene Atmosphäre. Emissionen können mit folgenden Grössen quantifiziert werden (siehe auch<sup>[1],[4]</sup>).

- **Äquivalente Messverfahren**
  - Als äquivalente Messverfahren gelten Verfahren, welche gleichwertige Messergebnisse liefern wie das Referenzverfahren<sup>[2]</sup>.
- **Bestimmungsgrenze**
  - Als Bestimmungsgrenze wird der kleinste Gehalt einer Substanz bezeichnet, der mit einer vorgegebenen Sicherheit (i. Allg. 95 %) quantifiziert werden kann.
- **Eichung**
  - Das Eichen eines Messgerätes umfasst die von der zuständigen Eichbehörde nach den Eichvorschriften vorzunehmenden Prüfungen und die Stempelung (amtlicher Vorgang).
- **Emissionsfaktor**
  - Der Emissionsfaktor ist das Verhältnis der emittierten Stoffe zur Masse der erzeugten oder verarbeiteten Produkte (z. B. Kilogramm pro Tonne [kg/t]).
- **Kalibrierung**
  - Kalibrieren im Bereich der Messtechnik heisst, die Messabweichung eines Messgerätes gegenüber einem Referenzwert festzustellen.

- 
- **Massenkonzentration**
    - Die Masse eines emittierten Stoffes wird auf das Volumen des Abgases bezogen (z. B. in Milligramm pro Kubikmeter [mg/m<sup>3</sup>]).
  - **Massenstrom**
    - Die Masse der emittierten Stoffe pro Zeiteinheit (z. B. in Gramm pro Stunde [g/h]) wird als Massenstrom bezeichnet.
  - **Messebene**
    - Die Messebene liegt senkrecht zur Strömungsrichtung des Abgases und enthält alle Messpunkte.
  - **Messort**
    - Als Messort wird die Stelle des Abgaskanals bezeichnet, wo die Probenahme stattfindet.
  - **Messplatz**
    - Der Messplatz ist die Arbeitsplattform von der aus die Messung erfolgt und wo auch die Geräte installiert werden.
  - **Messpunkt**
    - Stelle im Messquerschnitt, an der der Teilvolumenstrom entnommen wird oder an der Messdaten direkt gewonnen werden.
  - **Messunsicherheit**
    - Die Messunsicherheit  $u$  gibt den Bereich um den Messwert  $x$  an, innerhalb dessen der wahre Wert mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit liegt.
  - **Nachweisgrenze**
    - Die Nachweisgrenze ist der kleinste Gehalt einer Substanz, der qualitativ mit einer vorgegebenen Sicherheit (i. Allg. 95 %) von einer Nullprobe unterschieden werden kann.
  - **Prüfgase**
    - Darunter werden Gase mit genau definierter Zusammensetzung verstanden.
  - **Referenzverfahren**
    - Ein als Referenz festgelegtes Messverfahren, das den anerkannten Referenzwert der Messgrösse liefert. Alternative Verfahren können verwendet werden, wenn die Äquivalenz zum Referenzverfahren nachgewiesen wurde. In der Europäischen Normierung wird auch der Begriff Standardreferenzverfahren verwendet. Dieser bezeichnet ein Referenzverfahren, dessen Anwendung in europäischen oder nationalen Gesetzen vorgeschrieben ist. Standardreferenzverfahren werden beispielsweise zur Kalibrierung und Validierung automatischer Messeinrichtungen und bei wiederkehrenden Messungen zur Überprüfung der Einhaltung von Grenzwerten eingesetzt.

Tab. 1 Verwendete Zeichen und Indices

| Verwendete Zeichen   |  |                                |                   |        |
|----------------------|--|--------------------------------|-------------------|--------|
| Zeichen              | Bedeutung  | Einheiten                      |                   |        |
| A                    | Fläche   | m <sup>2</sup>                 |                   |        |
| b                    | Barometerdruck   | hPa                            | mbar              |        |
| $\bar{c}_i$          | mittlere Konzentration der Komponente i                  | g/m <sup>3</sup>               | mg/m <sup>3</sup> |        |
| $c_i$                | Konzentration der Komponente i                           | g/m <sup>3</sup>               | mg/m <sup>3</sup> | mol/l  |
| D                    | Durchmesser eines kreisförmigen Messquerschnittes        | m                              | cm                |        |
| $D_h$                | hydraulischer Durchmesser des Abgaskanals                | m                              | cm                |        |
| d                    | wirksamer Durchmesser der Entnahmesonde                  | cm                             | mm                |        |
| f                    | Feuchte  | kg/m <sup>3</sup>              | g/m <sup>3</sup>  | %-vol. |
| m                    | Masse  | kg                             | g                 | mg     |
| $\dot{m}$ oder $q_m$ | Massenstrom, Massendurchsatz                             | kg/h                           | g/h               | mg/h   |
| $M_i$                | Molmasse des Gases i                                     | g/mol                          |                   |        |
| n                    | Anzahl der Einzelmesswerte                               | –                              |                   |        |
| p                    | Druck  | hPa                            | mbar              | Pa     |
| $\Delta p$           | Druckdifferenz   | hPa                            | mbar              | Pa     |
| $p_i$                | Partialdruck einer Komponente i                          | hPa                            | mbar              | Pa     |
| $r_i$                | Volumenanteil des Gases i                                | m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> | %-vol.            | ppm    |
| $\rho_i$             | Dichte des Gases i                                       | kg/m <sup>3</sup>              | g/m <sup>3</sup>  |        |
| s                    | Standardabweichung                                       | je nach Messgrösse             |                   |        |
| $s_D$                | Standardabw. von Doppelbestimmungen                      | je nach Messgrösse             |                   |        |
| T                    | Temperatur   | K                              | °C                |        |
| t                    | Zeit   | h                              | min               | s      |
| $t_{P\ 95}$          | Studentfaktor für eine statistische Sicherheit P = 95 %  | –                              |                   |        |
| $\tau$               | Taupunkt   | °C                             |                   |        |
| U                    | Umfang des Abgaskanals                                   | m                              |                   |        |
| u                    | Messunsicherheit   | je nach Messgrösse             |                   |        |
| V                    | Abgasvolumen   | m <sup>3</sup>                 |                   |        |
| $\dot{V}$ oder $q_v$ | Volumenstrom, Volumendurchfluss                          | m <sup>3</sup> /h              | m <sup>3</sup> /s |        |
| $V_M$                | Molvolumen für ideale Gase bei Normbedingungen           | 22,4 l/mol                     |                   |        |
| v                    | Gasgeschwindigkeit (auch Teilvolumen dann v für Geschw.) | m/s                            |                   |        |
| x                    | Messwert   | je nach Messgrösse             |                   |        |
| $\bar{x}$            | Mittelwert eines Messkollektivs                          | je nach Messgrösse             |                   |        |
| $\underline{x}$      | Bestimmungsgrenze  | je nach Messgrösse             |                   |        |
| $x_0$                | Blindwert  | je nach Messgrösse             |                   |        |
| z                    | Anzahl der Messwertpaare                                 | –                              |                   |        |

| Verwendete Indices |  |
|--------------------|--|
| Zeichen            | Bedeutung                              |
| d                  | dynamisch, bei Drücken                 |
| f                  | feuchtes Gas                           |
| g                  | gasförmig                              |
| i                  | Einzelwert                             |
| max                | maximaler Wert der betreffenden Grösse |

| Zeichen | Bedeutung  |
|---------|--|
| n       | Normbedingungen (273 K, 1013 mbar)                         |
| N       | normiert z. B. auf einen bestimmten O <sub>2</sub> -Gehalt |
| s       | statisch, bei Drücken                                      |
| tr      | trocken  |

Tab. 2 Umrechnung der verschiedenen Einheiten

| Druck        |        |   |                                  |                       |                      |
|--------------|--------|---|----------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Pascal       | 1 Pa   | = | 1 N/m <sup>2</sup>               |                       |                      |
|              |        | = | 10 <sup>-5</sup> bar = 0,01 mbar | 1 bar                 | = 10 <sup>5</sup> Pa |
| Bar          | 1 bar  | = | 0,9870 atm                       | 1 atm                 | = 1,013 bar          |
|              | 1 mbar | = | 0,7501 Torr (mmHg)               | 1 Torr                | = 1,333 mbar         |
|              |        | = | 10,20 mm H <sub>2</sub> O        | 1 mm H <sub>2</sub> O | = 0,09807 mbar       |
| Temperatur   |        |   |                                  |                       |                      |
| Grad Celsius | 0 °C   | = | 273,15 Kelvin (K)                | x °C                  | = (x + 273,15) K     |

Tab. 3 Konzentrationen

Die Umrechnungsfaktoren beziehen sich auf Normbedingungen.

| Komponente                     | 1 ppm <sup>1</sup> entspricht <sup>2</sup> :<br>mg/m <sup>3</sup> | 1 mg/m <sup>3</sup> entspricht:<br>ppm | Molmasse<br>g/mol | Molvolumen <sup>3</sup><br>l/mol | Normdichte ρ <sub>n</sub><br>kg/m <sup>3</sup> |
|--------------------------------|---|--|-------------------|----------------------------------|--|
| org. C (gasf.)                 | 0,536   | 1,866                                  | 12,0              | 22,403                           | 0,536  |
| CH <sub>4</sub>                | 0,716   | 1,397                                  | 16,0              | 22,36                            | 0,718  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 1,967   | 0,508                                  | 44,1              | 21,93                            | 2,011  |
| CO                             | 1,250   | 0,800                                  | 28,0              | 22,40                            | 1,251  |
| CO <sub>2</sub>                | 1,963   | 0,509                                  | 44,0              | 22,26                            | 1,977  |
| HCl                            | 1,627   | 0,615                                  | 36,5              | 22,25                            | 1,639  |
| HF                             | 0,893   | 1,112                                  | 20,0              | 21,72                            | 0,921  |
| H <sub>2</sub> O               | 0,804   | 1,244                                  | 18,0              | 22,403                           | 0,804  |
| Luft                           |   |  | 29,0              | 22,40                            | 1,293  |
| N <sub>2</sub>                 |   |  | 28,0              | 22,40                            | 1,251  |
| N <sub>2</sub> (mit 0,93 % Ar) |   |  | 28,2              | 22,40                            | 1,257  |
| NH <sub>3</sub>                | 0,760   | 1,316                                  | 17,0              | 22,07                            | 0,771  |
| NO                             | 1,339   | 0,747                                  | 30,0              | 22,39                            | 1,340  |
| NO <sub>2</sub>                | 2,053   | 0,487                                  | 46,0              | 22,403                           | 2,053  |
| O <sub>2</sub>                 |   |  | 32,0              | 22,39                            | 1,429  |
| SO <sub>2</sub>                | 2,858   | 0,350                                  | 64,1              | 21,89                            | 2,927  |
| SO <sub>3</sub>                | 3,572   | 0,280                                  | 80,1              | 22,403                           | 3,572  |

1 Stoffmengenanteil (mol/mol), üblicherweise werden Gasgemische mit einem gravimetrischen Verfahren hergestellt und der Stoffmengenanteil angegeben. 2 Annahme Molvolumen 22,40 l/mol. Dies gilt auch für nicht ideale Gase bei grosser Verdünnung. 3 Annahme ideales Gas. Das Molvolumen idealer Gase beträgt bei Normbedingungen 22,4 l/mol.

---

## Literatur

- [1] Luftreinhalte-Verordnung (LRV) vom 16. Dez. 1985 (Stand 1. Juni 2018) 814,318.142.1; [www.admin.ch/ch/d/sr/c814\\_318\\_142\\_1.html](http://www.admin.ch/ch/d/sr/c814_318_142_1.html)
- [2] CEN/TS 14793; Emissionen aus stationären Quellen – Laborinterne Validierung von Alternativerfahren durch Vergleich mit einem Referenzverfahren (Juni 2005).
- [3] Emissionsmessung bei Feuerungen für Öl, Gas und Holz (Messempfehlungen Feuerungen) (BAFU, 2. aktualisierte Auflage Dezember 2018)
- [4] EN 15259; Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht (Oktober 2007)

---

## 2 Planung von Emissionsmessungen

Emissionen müssen dann gemessen werden, wenn sich auf andere Weise nicht feststellen lässt, ob Emissionsbegrenzungen eingehalten werden. Ist eine Emissionsmessung erforderlich, so sind die Ziele im Voraus klar festzulegen.

Vor der eigentlichen Emissionsmessung müssen verschiedene Vorbereitungen getroffen werden, ohne die eine fachgerechte Durchführung nicht möglich ist (siehe auch <sup>[5]</sup>, <sup>[6]</sup>, <sup>[7]</sup>). So kann die Anordnung und Einrichtung der Messstelle das Ergebnis einer Messung erheblich beeinflussen.

### 2.1 Analyse der messtechnischen Aufgabe

Emissionsmessungen müssen sorgfältig geplant werden, um mit vertretbarem messtechnischem Aufwand die benötigten Informationen zu erhalten. Bei dieser Planung, d. h. vor der Messung, müssen die folgenden Fragen abgeklärt werden:

#### 1. **Warum** soll gemessen werden?

- Was ist der Anlass der Messung?
  - eine behördliche Verfügung
  - die Projektierung einer Anlageerweiterung u. a.
- Was ist das Ziel der Messung?
  - die Kenntnis der Emissionen bestimmter Stoffe für einen Anlagentyp
  - die Kontrolle von Garantie- und Grenzwerten
  - die Optimierung der Betriebsweise einer Anlage hinsichtlich der Emissionen

#### 2. **Was** soll gemessen werden?

- Messgrößen
  - Konzentrationen, Emissionsmassenströme, Emissionsfaktoren
  - physikalische Größen (Druck, Temperatur, Geschwindigkeit, Volumenstrom)
  - Metadaten etc.
- In welchem Bereich werden die Messgrößen (Konzentrationen, Hauptvolumenstrom) erwartet?
- Wo liegen die für die Beurteilung massgebenden Konzentrationen (Grenz- und Garantiewerte etc.)? Welche Anforderungen bezüglich Bestimmungsgrenze und Messunsicherheit muss das Messverfahren somit erfüllen?

#### 3. **Wie** soll gemessen werden?

- Auswahl der Messverfahren aufgrund der oben aufgeführten Kenngrößen (Ziel der Messungen, Bestimmungsgrenze, Messunsicherheit, Haltbarkeit der gezogenen Proben u. a.)

- 
4. Bei welchen **Betriebszuständen** der Anlage soll gemessen werden (Voll- oder Teillast)?
5. Durch welche **Betriebsparameter** sind diese Betriebszustände zu charakterisieren? Dazu gehören auch die Art und Menge der Einsatzstoffe.
- Welche Betriebsparameter sind zu erfassen?
  - Wie werden diese Daten erhoben?
    - Ablesen oder Registrieren der betrieblichen Messung
    - Durchführung einer unabhängigen Messung
  - Wer erhebt die Betriebsparameter?
    - die Messinstitution, der Anlagebetreiber oder die Umweltfachstelle
6. Wie muss die **Abluftreinigung** charakterisiert werden?
- Welche Parameter sind zu erfassen?
  - Wie werden diese Daten erhoben?
    - Ablesen oder Registrieren der betrieblichen Messung
    - Durchführung einer unabhängigen Messung
  - Wer erhebt die Parameter?
    - die Messinstitution, der Anlagebetreiber oder die Umweltfachstelle
7. **Wann** soll gemessen werden?
- Wie ist das Zeitverhalten der Emissionen?
  - Wann sind die höchsten Emissionen zu erwarten?
  - Ist die Probenahmezeit repräsentativ für den Prozess und die Anlage?
8. **Wo** soll gemessen werden?
- Im Reingas, d. h. im Abgas nach der letzten Stufe der Abgasreinigung
  - Im Rohgas, d. h. im Abgas vor der Abgasreinigung
  - Zwischen verschiedenen Reinigungsstufen
9. Sind noch **weitere Stoff-Flüsse** (Abwasser, feste Abfälle) in die Untersuchung einzubeziehen?
- Wer führt die entsprechenden Messungen durch?
  - Wer koordiniert die verschiedenen Messteams?
  - Wird ein gemeinsamer Bericht erstellt und wenn ja, durch wen?
10. Bestehen von Seiten des Anlagebetreibers **spezielle Sicherheitsbestimmungen**, die eingehalten werden müssen (z. B. Explosionsschutz)?

Es ist wesentlich, dass sämtliche vorhandenen Kenntnisse über die Anlage und ihre Emissionen in die Messplanung einfließen. Nur so sind repräsentative und aussagekräftige Ergebnisse bei vertretbarem Messaufwand realisierbar.

---

Bei schwierigeren Fällen, welche in direktem Zusammenhang mit dem Vollzug der Umweltschutzgesetzgebung stehen, sollen diese Planungs- und Vorbereitungsarbeiten in Absprache mit der zuständigen Umweltfachstelle durchgeführt werden.

## 2.2 Messprogramm

Aus der Analyse gemäss Ziffer 2.1 ergibt sich das Messprogramm:

### 2.2.1 Messgrössen im Abgas

- Die Messgrössen werden in drei Kategorien unterteilt:
  - Die **physikalischen Parameter** Druck ( $p$ ), Temperatur ( $T$ ) und die Abgasgeschwindigkeit ( $v$ ) werden zur Berechnung des Volumenstroms und zur Umrechnung auf Normbedingungen benötigt.
  - Wasserdampf, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid sind in der Regel die Hauptkomponenten von Abgasen aus thermischen Prozessen. Diese **Bezugsgrössen** werden z. B. zur Berechnung der Gasdichte ( $\rho$ ) gebraucht. Die Grenzwerte für gewisse Prozesse sind zudem an eine bestimmte Konzentration dieser Bezugsgrössen gebunden (z. B. 11 % O<sub>2</sub> für Kehrichtverbrennungs-Anlagen).
  - Die **Schadstoffe** bilden die dritte Kategorie von Messgrössen. Beispiele dafür sind: Staub, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Schwefeloxide, Schwermetalle etc.

### 2.2.2 Messdauer und Anzahl Einzelmessungen

Die gesamte Emissionsmessung muss sich über einen Zeitraum erstrecken, welcher im Sinne der Emissionsbegrenzung ausreichend repräsentativ für das zu untersuchende Emissionsgeschehen ist.

Wenn in den Begrenzungsvorschriften nichts Besonderes vorgeschrieben ist, müssen mindestens 3 Einzelmessungen durchgeführt werden. Bei Netzmessungen (siehe unten) gilt der Mittelwert der in der Messebene durchgeführten Punktmessungen als **Einzelmessung**.

### 2.2.3 Betriebszustand und Betriebsparameter

Die Messung muss in der Regel in jenem **Betriebszustand** erfolgen, in welchem die grössten Emissionen auftreten. Dieser Betriebszustand wird durch die entsprechenden **Betriebsparameter** charakterisiert. Je nach Problemstellung können auch Messungen bei anderen Betriebszuständen erforderlich sein.

Betriebsparameter einer Kehricht-Verbrennungsanlage (Beispiel):

- Elektrofilter Betriebsgrössen
- Kehrichtdurchsatz
- Dampfproduktion
- Chemikalienverbrauch der Rauchgasreinigung
- pH-Wert und Rücklaufverhältnis des Wäscherwassers

Vor der Messung muss mit dem Anlagebetreiber die Art und Durchführung der Messung besprochen werden.

---

## 2.3 Messstelle

Sowohl der Messort als auch die Ausgestaltung der Messstelle kann die Repräsentativität einer Messung stark beeinträchtigen. Bei Neuanlagen sollte dem bereits in der Planungsphase Rechnung getragen werden. Bei Altanlagen müssen hier z.T. Kompromisse eingegangen werden.

### 2.3.1 Messort

Dieser sollte die folgenden Kriterien erfüllen:

- Die Abgaszusammensetzung muss für die Emissionen repräsentativ sein (keine unzulässige Verdünnung).
- Die Schadstoffverteilung sollte über den Messquerschnitt möglichst homogen sein.
- Die Strömung sollte geradlinig verlaufen. Umlenkungen, Abzweigungen, Absperrorgane, Ventilatoren und andere Einbauten stören den Strömungsverlauf.

Geeignet sind gerade Kanal-Abschnitte mit unveränderter Form und konstantem Querschnitt, wobei bei Staubmessungen vertikale Kanäle besser sind als horizontale. Die geraden Kanalabschnitte sollen mindestens die folgenden Längen aufweisen:

- *vor dem Messort (Einlaufstrecke)*: 5 hydraulische Durchmesser
- *nach dem Messort (Auslaufstrecke)*: 3 hydraulische Durchmesser

*Der hydraulische Durchmesser berechnet sich wie folgt:*

$$D_h = 4 \times A/U$$

*dabei bedeutet:*

*A = Querschnitt des Abgaskanals*

*U = Umfang des Abgaskanals*

Beispiele:

- *Kreis*:  $D_h = d$  (= Kreisdurchmesser)
- *Quadrat*:  $D_h = a$  (= Seitenlänge)

Kann diese Forderung nicht erfüllt werden, ist die Einlaufstrecke jedenfalls länger zu wählen als die Auslaufstrecke.

### 2.3.2 Messebene und Messpunkte

Die Messebene ist eine am Messort senkrecht zur Strömungsrichtung des Abgases gedachte Ebene, die alle Messpunkte enthält.

Bei der Messung der Feststoffe und auch bei inhomogener Verteilung gasförmiger Schadstoffe innerhalb der Messebene, muss eine Netzmessung durchgeführt werden um die mittlere Schadstoffkonzentration über den Kanalquerschnitt bestimmen zu können. Dazu erfolgt die Teilvolumenstromentnahme an den verschiedenen Netzpunkten dieser Ebene. Während jeder Einzelmessung werden diese Punkte abgetastet (siehe auch<sup>[5], [6]</sup>).

### 2.3.3 Anzahl Messpunkte bei rundem Querschnitt

Die erforderliche Anzahl Messpunkte ist von der Grösse und der Querschnittform des Kanalquerschnittes abhängig. Im Regelfall sind die Messpunkte wie in der nachstehenden Tabelle angegeben zu wählen. Auch die Strömungsbedingungen und das Strömungsprofil des Abgases müssen bei der Wahl der Messpunkte beachtet werden und gegebenenfalls ist die Anzahl zu erhöhen.

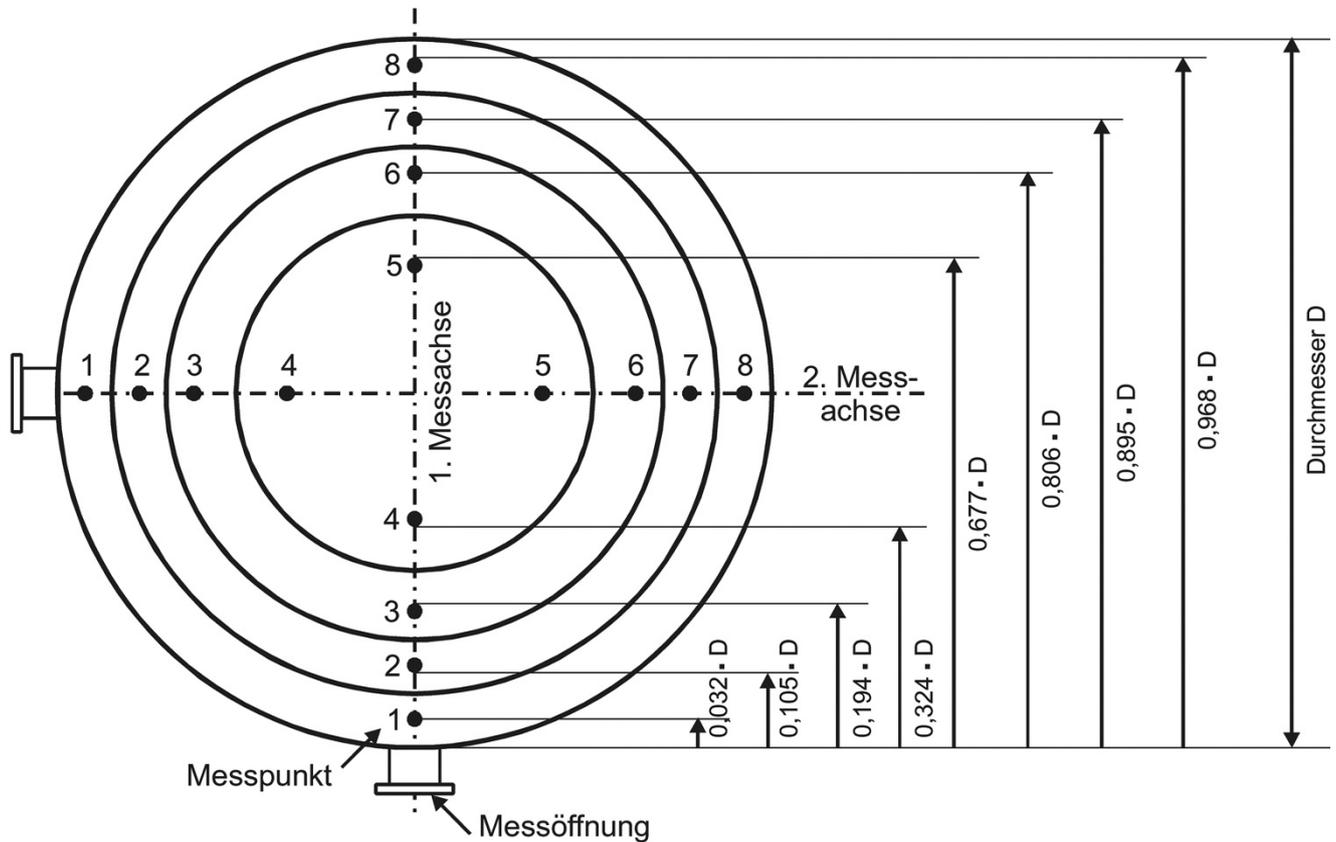
**Tab. 4 Mindestanzahl von Messpunkten für runde Abgaskanäle**

*Bei mehr als einem Messpunkt sind 2 Messachsen nötig.*

| Messquerschnitt [m <sup>2</sup> ] | Durchmesser [m] | Anzahl Messpunkte im Messquerschnitt  |
|-----------------------------------|-----------------|---|
| < 0,1                             | > 0,35          | 1 (im Zentrum)  |
| 0,1 – 1                           | 0,35 – 1,1      | 4   |
| 1,1 – 2,0                         | 1,1 – 1,6       | 8   |
| > 2,0                             | > 1,6           | mindestens 12 und 4 pro m <sup>2</sup> Messquerschnitt<br>(jedoch maximal 20) |

Werden weniger Messpunkte oder Messachsen gewählt, so muss der Entscheid ausreichend begründet sein, zum Beispiel durch vorhergehende orientierende Messungen von Abgasgeschwindigkeit, Gas- oder Staubkonzentrationen über den ganzen Messquerschnitt (mit der vorgeschriebenen Anzahl Messpunkte).

Im Folgenden wird für die Berechnung der Messpunkte das Tangentialverfahren gemäss EN 13284-1<sup>[6]</sup> verwendet. Für die Anordnung der Messpunkte ist der Messquerschnitt in flächengleiche Kreisringe zu unterteilen. Die Messpunkte befinden sich auf den Schwerelinien dieser Kreisringe. In der Abbildung<sup>[5]</sup> wurden als Beispiel 4 solche Kreisringe gebildet und pro Messachse 8 Messpunkte festgelegt. Bei zwei Messachsen sind es total 16 Messpunkte. Diese Anzahl Messpunkte wäre bei einem Querschnitt von ca. 4 m<sup>2</sup> nötig.

**Abb. 1 Anordnung der Messpunkte bei einem kreisförmigen Kanalquerschnitt***Tangentialregelung.*

Die Anordnung der Messpunkte auf den Schwerlinien der Kreisringe wird anhand der untenstehenden Tabelle bestimmt:

**Tab. 5 Kreisförmiger Querschnitt***Anzahl der Messpunkte pro Messachse.*

| Messpunkt Nr. | 2 Messpunkte | 4 Messpunkte | 6 Messpunkte | 8 Messpunkte | 10 Messpunkte |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 1             | 0,146 D      | 0,067 D      | 0,044 D      | 0,032 D      | 0,026 D       |
| 2             | 0,854 D      | 0,250 D      | 0,146 D      | 0,105 D      | 0,082 D       |
| 3             | –            | 0,750 D      | 0,296 D      | 0,194 D      | 0,146 D       |
| 4             | –            | 0,933 D      | 0,704 D      | 0,323 D      | 0,226 D       |
| 5             | –            | –            | 0,854 D      | 0,677 D      | 0,342 D       |
| 6             | –            | –            | 0,956 D      | 0,806 D      | 0,658 D       |
| 7             | –            | –            | –            | 0,895 D      | 0,774 D       |
| 8             | –            | –            | –            | 0,968 D      | 0,854 D       |
| 9             | –            | –            | –            | –            | 0,918 D       |
| 10            | –            | –            | –            | –            | 0,974 D       |

### 2.3.4 Anzahl Messpunkte bei rechteckigem Querschnitt

Durch Anbringen mehrerer Messöffnungen können mehrere Messachsen erschlossen werden. Der Messquerschnitt ist in flächengleiche Teile zu unterteilen, die von der Form her dem Querschnitt ähnlich sind. Die Flächenschwerpunkte werden als Messpunkte verwendet.

Tab. 6 Mindestanzahl von Messpunkten für rechteckige Abgaskanäle

| Messquerschnitt [m <sup>2</sup> ] | Mindestanzahl von Seitenunterteilungen | Anzahl Messpunkte im Messquerschnitt                                       |
|-----------------------------------|--|--|
| < 0,1                             | –                                      | 1 (im Zentrum)   |
| 0,1 – 1                           | 2                                      | 4  |
| 1,1 – 2,0                         | 3                                      | 9  |
| > 2,0                             | > 3                                    | mindestens 12 und 4 pro m <sup>2</sup> Messquerschnitt (jedoch maximal 20) |

### 2.3.5 Messöffnung und Messplatz

Die Grösse und Anzahl der **Messöffnungen** hängt von den verwendeten Messgeräten und der gestellten Messaufgabe ab. Pro isokinetische Probeentnahme (Staub, Dioxin, Ammoniak und Verbindungen) ist je ein separater Messstutzen erforderlich. Für die Feststoffmessungen ist in der Regel ein Stutzen gemäss Abbildung 2 oder ein Stutzen mit Nennweite 125 mm gemäss DIN 2573 genügend. Falls zusätzlich zu den Feststoffen noch andere Komponenten bestimmt werden müssen, sind noch mindestens zwei zusätzliche Stutzen (1 Zoll Gasrohr mit Aussengewinde) nötig.

Abb. 2 Stutzen für Emissionsmessungen

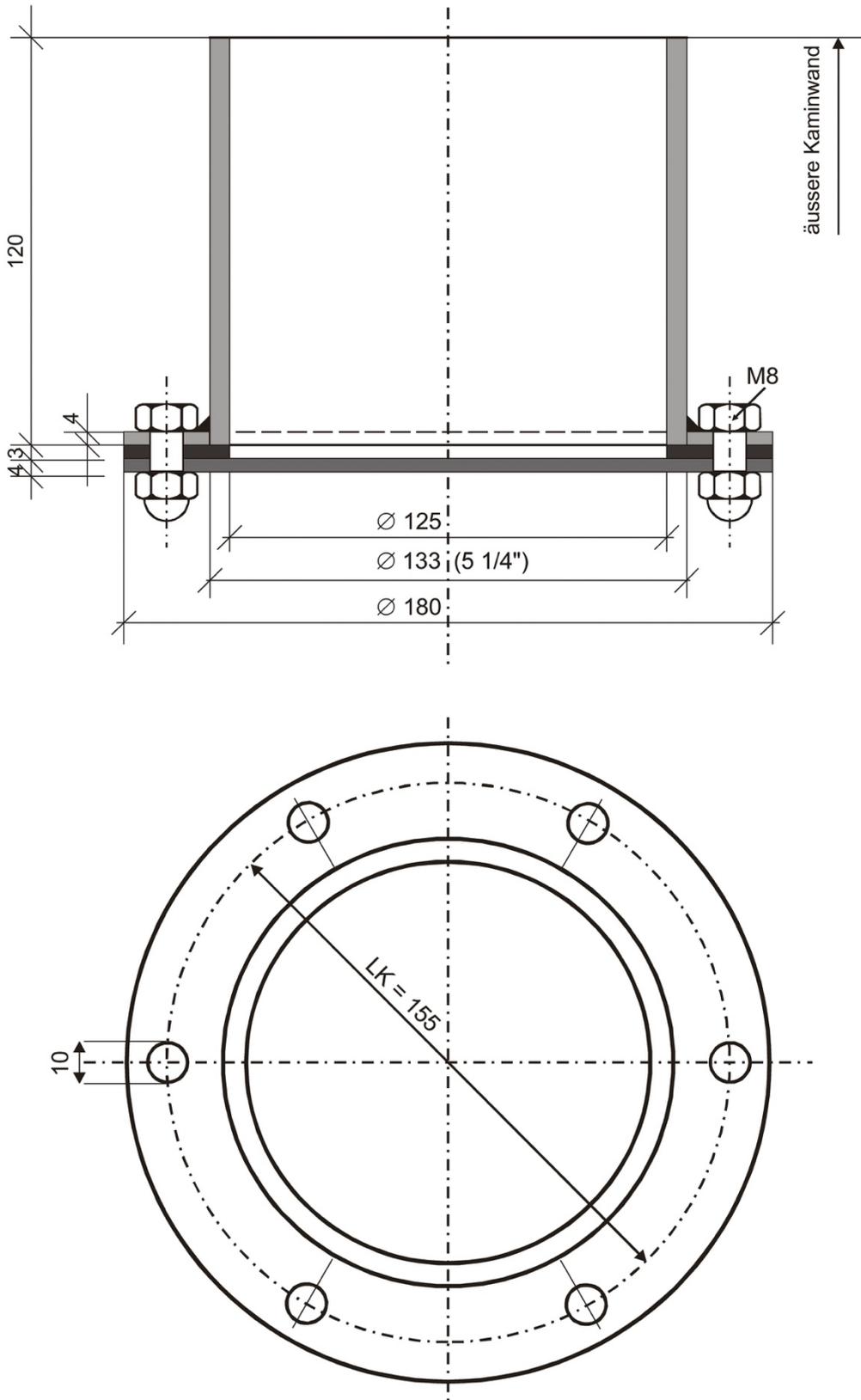
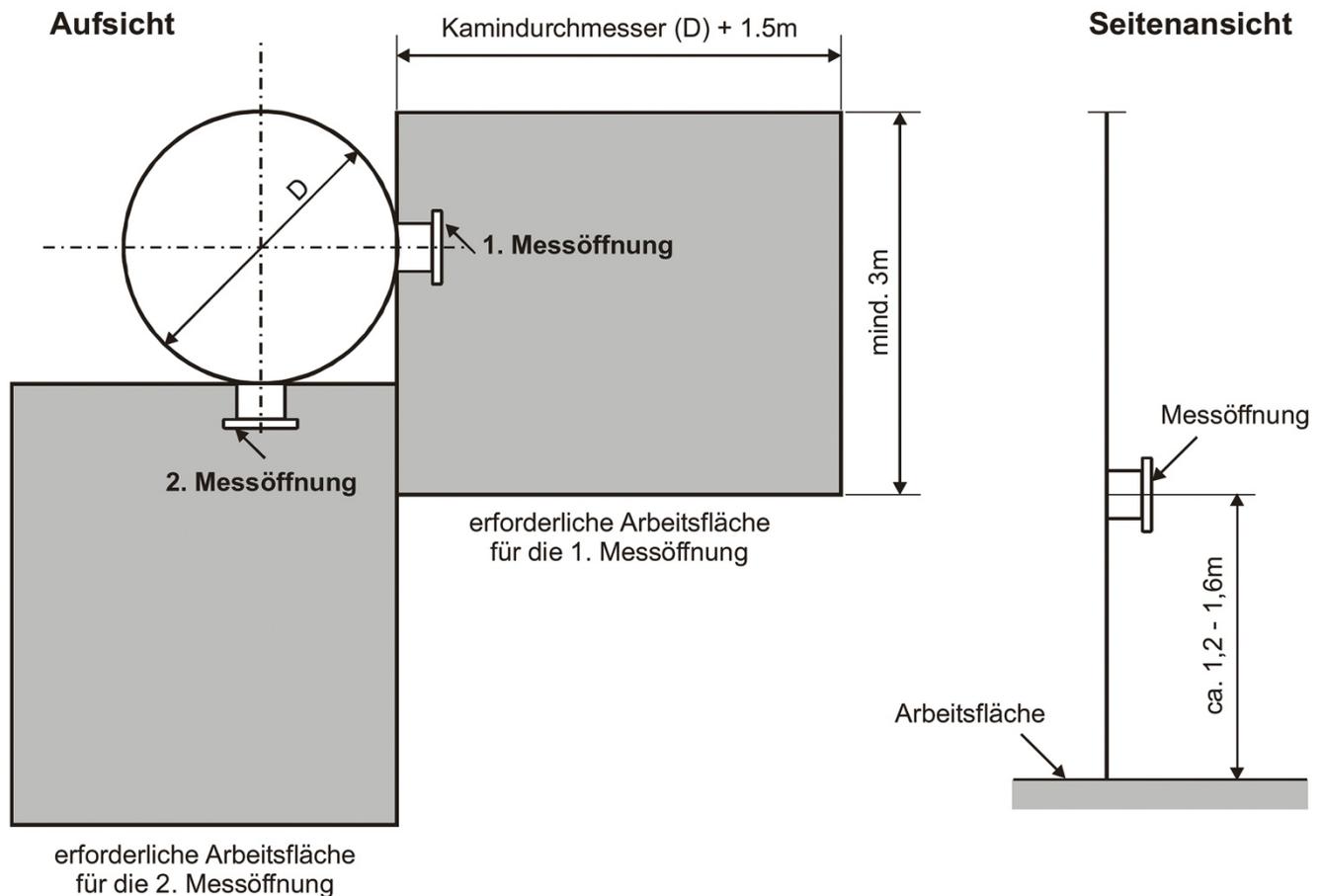


Abb. 3 Beispiel eines Messplatzes



Der Messplatz soll die folgenden Anforderungen erfüllen:

- ungehinderter und sicherer **Zugang**, wenn möglich mit Paletten (Aufzug, Kran) erreichbar.
- **stabile Arbeitsfläche**, die der Messaufgabe angepasst ist (als Bsp. siehe auch Abb. 3)
  - Breite: mindestens 3 m
  - Tiefe: mindestens Kanaldurchmesser + 1,5 m (minimal 2 m)
  - Tragkraft mindestens  $250 \text{ kg/m}^2$
  - Schutz vor Witterungseinflüssen (Regen, Wind, Temperatur)
- **Sicherheit**
  - Geländer, Bodenumrandung
  - Anschluss an das betriebsinterne Alarmsystem
- **Energieanschlüsse**
  - elektrische Anschlüsse (380 V, 15 A) mit FI-Sicherungen
  - Standort des betriebsinternen Schalttableaus abklären
  - Wasser (Zu- und Ableitung); sofern nötig
  - Pressluft; sofern nötig

---

## Literatur

- [5] EN 15259; Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht (Oktober 2007)
- [6] EN 13-284-1; Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen; Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren (November 2001)
- [7] EN ISO 11771; Luftbeschaffenheit – Ermittlung von zeitlich gemittelten Massenemissionen und Emissionsfaktoren – Allgemeine Vorgehensweise (April 2011)

---

## 3 Messung der physikalischen Parameter

### 3.1 Messgrößen im Hauptvolumenstrom

#### 3.1.1 Messung des Drucks im Abgaskanal

Der Druck wird zur Berechnung des Normvolumenstroms benötigt. Im Allgemeinen wird der Barometerdruck ( $p$ ) sowie die Druckdifferenz ( $\Delta p_s$ ) zwischen dem Barometerdruck und dem statischen Druck im Abgaskanal diskontinuierlich gemessen<sup>[8]</sup>. Diese Druckdifferenzen sind jedoch gemessen am Barometerdruck klein und fallen bei der Berechnung nicht stark ins Gewicht. Meist genügt eine Messung z. B. mit einem U-Rohr-Manometer. Mehr Bedeutung hat die exakte Messung des Barometerdrucks. Hier haben sich Dosenbarometer bewährt, welche allerdings regelmässig überprüft werden müssen.

- Übliche Messunsicherheit
  - *Barometerdruck*:  $\pm 1\%$  mindestens  $\pm 10$  mbar
  - *Differenzdruck*:  $\pm 2\%$  mindestens  $\pm 0,1$  mbar

#### 3.1.2 Messung der Abgastemperatur

Die Abgastemperatur wird zur Berechnung des emittierten Normvolumenstroms benötigt<sup>[8]</sup>. Die Abgastemperaturen an den Emissionsmessorten können je nach Anlage stark variieren (von ca. 20 °C bis etwa 600 °C). Für die Temperaturmessung werden korrosionsbeständige Mantel-Thermoelemente verwendet. Das Ni-Cr/Ni-Element beispielsweise ist bei Temperaturen von –130 °C bis +1400 °C einsetzbar, wobei oberhalb 700 °C Absaugthermometer verwendet werden sollen<sup>[9]</sup>.

- Übliche Messunsicherheit
  - *Temperatur*:  $< 200$  °C:  $\pm 5$  °C;  $> 200$  °C:  $\pm 10$  °C

#### 3.1.3 Messung der Abgasgeschwindigkeit

Die Abgasgeschwindigkeit variiert je nach Anlage zwischen ca. 2 und 20 m/s. Die Geschwindigkeit muss gemessen werden für die:

- Berechnung des Hauptvolumenstroms und des Emissionsmassenstroms
- isokinetische (geschwindigkeitsgleiche) Probenahme bei der Feststoffmessung
- geschwindigkeitsproportionale Probenahme bei der offline-Messung (extraktiv anreichernd) von gasförmigen Stoffen.

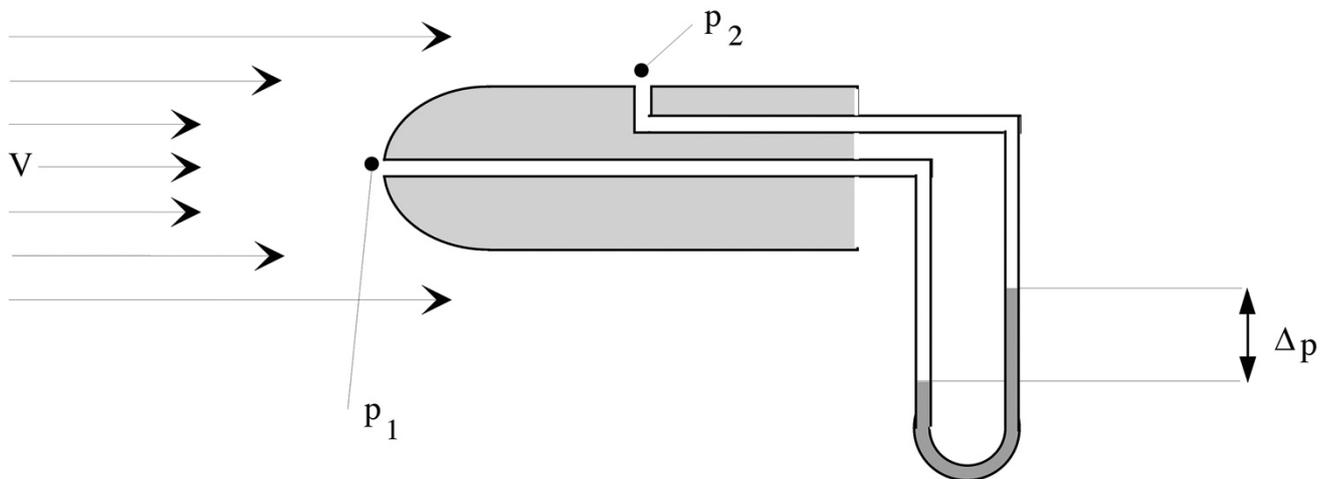
Zur Geschwindigkeitsmessung können z. B. folgende Geräte verwendet werden:

- Staurohre (Prandtl-Rohr und S-Pitot-Rohr)
- Flügelradanemometer
- Hitzdrahtanemometer

### Staurohre (Prandtl-Rohr und S-Pitot-Rohr)

- Mit dem Prandtl-Rohr wird die Differenz zwischen Gesamtdruck (Anströmdruck;  $p_1$ ) und statischem Druck ( $p_2$ ) ermittelt. Aus dieser Druckdifferenz ( $\Delta p$ ) wird die Abgasgeschwindigkeit ( $v$ ) berechnet.

Abb. 4 Prandtl-Rohr



Berechnung der Geschwindigkeit  $V$ :

$$V = \sqrt{\frac{2 \times \Delta p}{\rho}}$$

dabei bedeutet:

- $\Delta p$  = Druckdifferenz
- $\rho$  = Dichte des Abgases
- $V$  = Abgasgeschwindigkeit

Für  $\Delta p$  in Millibar entspricht dies:

$$V = \sqrt{\frac{200 \times \Delta p [\text{mbar}]}{\rho [\text{kg/m}^3]}} \quad (1 \text{ Pa} = 0,01 \text{ mbar})$$

Für  $\Delta p$  in mm Wassersäule entspricht dies:

$$v = \sqrt{\frac{19,62 \times \Delta p [\text{mm H}_2\text{O}]}{\rho [\text{kg/m}^3]}}$$

**Achtung:** Bei S-Pitot-Rohren muss wegen der anderen Geometrie ein zusätzlicher Faktor berücksichtigt werden (Herstellieranweisungen beachten).

Staurohre können bei Abgasgeschwindigkeiten von ca. 3 m/s und mehr eingesetzt werden.

- Übliche Messunsicherheit
  - Abgasgeschwindigkeit (Staurohr;  $v > 3$  m/s):  $\pm 5 - 10$  %

### Flügelradanemometer

- Bei diesen Messgeräten wird ein reibungsarm gelagerter Propeller durch das strömende Gas in Rotation versetzt. Diese Rotation wird in ein strömungsproportionales Analogsignal umgewandelt.
- Flügelradanemometer sind bei Abgasgeschwindigkeiten von ca. 0,5 m/s und mehr einsetzbar. Probleme können sich durch Verschmutzung und Korrosion der Lager sowie beim Einsatz bei hohen Temperaturen ergeben.
- Übliche Messunsicherheit
  - Abgasgeschwindigkeit (Flügelradanemometer;  $v > 0,5$  m/s):  $\pm 5 - 10$  %
- **Die mittlere Abgasgeschwindigkeit  $\bar{v}$** 
  - Die mittlere Abgasgeschwindigkeit im Kanalquerschnitt wird aus Punktmessungen über den Kanalquerschnitt berechnet. Die Wahl der Punkte muss gemäss Kapitel 2.3.2 «Messebene und Messpunkte» erfolgen. Die mittlere Abgasgeschwindigkeit ist das arithmetische Mittel aus den gemessenen Einzelwerten.

*Mittlere Abgasgeschwindigkeit:*

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n v_i$$

*dabei bedeutet:*

$\bar{v}$  = mittlere Abgasgeschwindigkeit

$n$  = Anzahl der Messpunkte

---

Der **Hauptvolumenstrom**  $\dot{V}$  des Abgases ist das Volumen, welches in einer bestimmten Zeit den Messquerschnitt durchströmt. Er errechnet sich aus der mittleren Abgasgeschwindigkeit in der Messebene und dem entsprechenden Kanalquerschnitt A:

$$\dot{V} = \bar{V} \times A$$

*dabei bedeutet:*

$\dot{V}$  = Hauptvolumenstrom

$\bar{V}$  = mittlere Abgasgeschwindigkeit

A = Kanalquerschnitt

### 3.2 Messgrößen in den Teilvolumenströmen

Der Teilvolumenstrom ist das Volumen, das in einer bestimmten Zeit mit der Probenahme-Einrichtung aus dem Hauptvolumenstrom entnommen wird. Das entnommene Gasvolumen kann mit Gasmengenzählern («nasse» oder «trockene» Gasuhren) bestimmt werden.

Zur Umrechnung dieser Gasvolumina auf Normbedingungen müssen der Druck und die Temperatur im Gasmengenzähler gemessen werden.

- Übliche Messunsicherheit
  - Gasmengenzähler:  $\pm 3\%$

Genaue Angaben zu den Berechnungen befinden sich im Kapitel 8: Auswertung.

### Literatur

- [8] EN 13284-1; Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen; Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren (November 2001)
- [9] VDI Richtlinie 3511; Technische Temperaturmessungen (1996)

---

# 4 Messung der Feststoffkonzentration

## 4.1 Allgemeine Bestimmungen

### 4.1.1 Referenzverfahren

In diesem Kapitel werden Verfahren beschrieben, die zur Messung von partikelförmigen Emissionen dienen. Als Referenzverfahren gilt das in EN 13284-1<sup>[10]</sup> beschriebene Vorgehen. Dieses sieht je nach Messaufgabe zwei unterschiedlich Anordnungen der Probenahmeeinrichtung vor:

- In-Stack-Filtergeräte mit Planfiltern für «trockene» Abgase (Abgase bei den der Wassertaupunkt nicht überschritten wird,
- Out-Stack-Filtergeräte mit Planfiltern, bei welchen durch geeignete Beheizung der Probenahmeeinrichtung sichergestellt wird, dass auch in mit Wasser gesättigten oder übersättigten Abgasen keine Wassertropfen auf das Filter gelangen oder dort entstehen.

In den mit diesen Verfahren gewonnenen Staubproben können mit geeigneten Vorkehrungen auch die Staubinhaltsstoffe ermittelt werden (siehe Kap. 5).

Sämtliche in der Schweiz akzeptierten wesentlichen Abweichungen und Vereinfachungen vom Referenzverfahren sind explizit erwähnt.

Für Messungen in Abgasen mit besonders hoher Staubbeladung (z. B. Rohgase), bei denen die im Referenzverfahren eingesetzten Planfilter verstopfen können, können die in diesem Kapitel ebenfalls beschriebenen Verfahren mit Filterhülsen eingesetzt werden. Da diese aber nicht im Referenzverfahren enthalten sind, sollten sie nur dort eingesetzt werden, wo Messungen mit Planfiltern nicht möglich sind.

#### • Feststoffe

- Alle Stoffe, welche im Messfilter bei einer bekannten Temperatur zurückgehalten werden und das Gewicht des konditionierten Filters erhöhen, werden als Feststoffe bezeichnet. Falls feste Ablagerungen im Probenahmesystem vor dem Messfilter auftreten, werden diese den Feststoffen zugerechnet.

#### Messprinzip

Dem Abgas wird ein Teilvolumenstrom isokinetisch entnommen und die darin enthaltenen Feststoffe werden auf einem Messfilter abgeschieden. Die Bestimmung der Feststoffmenge erfolgt mittels Gravimetrie. Die Feststoffkonzentration im Hauptvolumenstrom wird aus dem abgesaugten Teilstromvolumen und der darin gemessenen Feststoffmenge berechnet.

Für Feststoffmessungen sind die **Wahl des Messorts**, die **isokinetische Probenahme**, die Durchführung einer **Netzmessung** (vergl. Kap. 2) sowie die **Dichtigkeit** der Messeinrichtung von zentraler Bedeutung.

#### 4.1.2 Isokinetische Probenahme

Eine geschwindigkeitsgleiche (isokinetische) Entnahme des Teilstromes ist erforderlich, damit beim Sondereintritt keine Trägheitskräfte auftreten, welche zu einer Veränderung der gemessenen Feststoffkonzentration führen. Da unterkinetisches Absaugen zu wesentlich grösseren Fehlern führt als eine überkinetische Probenahme<sup>[11]</sup>, soll eher leicht überkinetisch abgesaugt werden. Auf jeden Fall ist sicherzustellen, dass der Bereich von –5 % bis +15 % nicht verlassen wird. Die Absauggeschwindigkeit wird durch die Pumpenleistung und durch die Verwendung von Probenahmesonden mit verschiedenen Wirkdurchmessern geregelt.

*Berechnung des Sondendurchmessers:*

$$d \text{ [cm]} = 3,6 \times \sqrt{\frac{\dot{V}_{n,f} \times (273 + T_{Kamin})}{v_{max} \times (b + p_{s,Kamin})}}$$

*dabei bedeutet:*

$b$  = Barometerdruck (Umgebung) [mbar]

$d$  = Durchmesser der Sonde [cm]

$p_{s,Kamin}$  = Druckdifferenz (statischer Druck im Abgaskanal-Umgebungsdruck) [mbar]

$T_{Kamin}$  = Temperatur im Abgaskanal [°C]

$v_{max}$  = höchste Gasgeschwindigkeit im Messquerschnitt [m/s]

$\dot{V}_{n,f}$  = Absaugvolumenstrom (Normzustand feucht) [m<sup>3</sup>/h]

Bei Zwischenwerten ist der nächst kleinere zur Verfügung stehende Sondendurchmesser zu verwenden.

#### 4.1.3 Messgrössen

- Hauptvolumenstrom
  - Fläche des Messquerschnitts (Querschnitt des Abgaskanals)
  - Abgasgeschwindigkeit
  - statischer Druck im Kanal
  - *Temperatur Anteil der Hauptkomponenten des Abgases:* Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser
- Teilvolumenstrom
  - Staubmasse (Beladung)
  - Volumenstrom, Grössen zur Umrechnung auf Normbedingungen
- Weitere Grössen
  - Datum und Zeit
  - Umgebungsdruck

## 4.2 Feststoffmessung mit In-Stack-Filtergeräten

### 4.2.1 Kurzbeschreibung der Messverfahren

Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltesystem im Abgaskanal, unmittelbar hinter der Entnahmesonde angeordnet ist (Abb. 5). Da das Rückhaltesystem durch den Abgasstrom aufgeheizt wird, findet die Filtration bei der Abgastemperatur statt. Als Rückhaltesysteme werden Planfilter oder in speziellen Fällen (z. B. Rohgasmessungen) Filterhülsen eingesetzt.

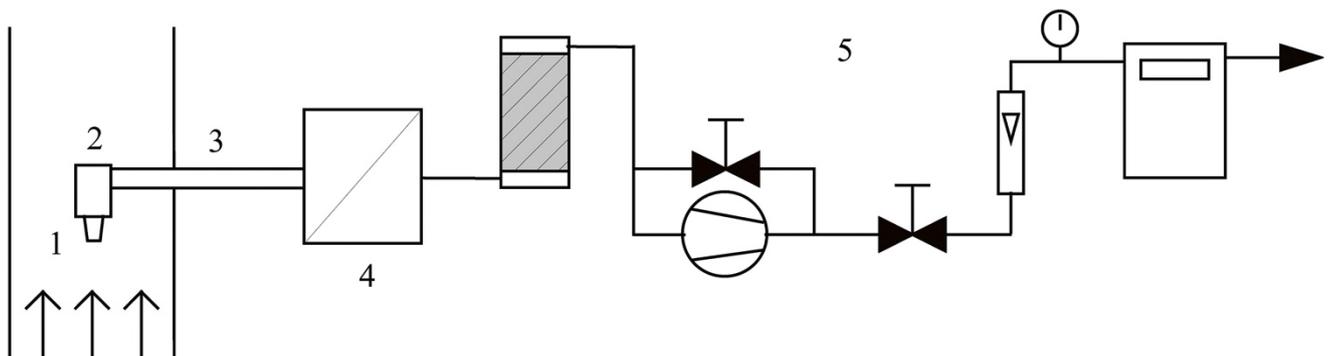
#### Wichtige Punkte zu den Geräten und deren Einsatz

Mittels einer regulierbaren Pumpe wird der Teilstrom durch das Filter, das Absaugrohr und die Wasserabscheidung (Kondensatfalle und Trockenturm) gesaugt. Im Gasmengenzähler wird anschliessend das Teilvolumen gemessen.

Die gasführenden Teile der Probenahmeeinrichtung bis und mit dem Rückhaltesystem müssen aus korrosionsbeständigem und gegebenenfalls hitzebeständigem Material gefertigt sein (z. B. rostfreier Stahl oder Titan).

- Sonde
  - Die Sondenabmessungen müssen für eine isokinetische Probenahme geeignet sein. Die Geometrie richtet sich nach dem verwendeten Rückhaltesystem.
- Gehäuse für das Messfilter
  - Filtergehäuse und Messfilter müssen gasdicht gegeneinander abgedichtet sein. Das Vorheizen kann im Abgasstrom (bei abgedrehter Entnahmesonde) oder mit einer Zusatzheizung ausserhalb des Abgaskanals stattfinden. Während der gesamten Messdauer muss im Rückhaltesystem eine genügend hohe Temperatur herrschen, so dass eine Unterschreitung des Taupunktes vermieden wird. Bei Manipulationen ausserhalb der eigentlichen Probenahme ist darauf zu achten, dass keine Feststoffe in die Sonde und das Rückhaltesystem gelangen oder daraus verloren gehen. Dies gilt besonders beim Einführen der Sonde in den Abgaskanal, beim Herausnehmen und während dem Vorheizen im Abgaskanal.

Abb. 5 Aufbauschema der Probenahmeeinrichtung mit innenliegendem Filter



1 Entnahmesonde; 2 Krümmer und Filterkopf; 3 Absaugrohr; 4 Kühler mit Kondensatgefäss; 5 Messeinrichtung für das Teilstromvolumen mit: Trockenturm, Pumpe, Rotameter, Gasmengenzähler (inkl. Thermometer)

- 
- Aufbewahren der Filter
    - Die Messfilter sind in einem staubdichten Behälter aufzubewahren.
  - Absaugrohr
    - Um eine Kondensatbildung zu verhindern kann das Absaugrohr und die Absaugleitung beheizt werden.
  - Trockenturm
    - Der Trockenturm mit Trockenmittel (z. B. Silicagel) muss ggf. mit einem vorgeschalteten Kühler entlastet werden.
  - Pumpe
    - Es muss eine korrosionsgeschützte Förderpumpe mit vorgeschaltetem Schutzfilter eingesetzt werden. Der Teilvolumenstrom muss mit einem Regelventil eingestellt werden können. Falls die Gasmengenmessung nach der Pumpe erfolgt muss die Pumpe gasdicht sein.
  - Gasmengenmessgerät
    - Zur besseren Überwachung der Regulierung des Teilstromes ist zusätzlich zum Gasmengenzähler ein Durchflussmesser (z. B. Rotameter) zu verwenden.
  - Dichtigkeitsprüfung
    - Die Dichtigkeit des Probenahmesystems muss vom Sondeneintritt bis zum Gasmengenzähler überprüft werden. Die Dichtigkeitsprüfung ist mit verschlossener Sonde bei einem Unterdruck durchzuführen, der grösser ist als der zu erwartende Betriebsunterdruck. Unter diesen Bedingungen darf der Leckluftvolumenstrom nicht grösser sein als 2 % des bei der späteren Messung zu fördernden (Teil) Volumenstroms.

#### **Ergänzungen und Abweichungen zum Referenzverfahren**

- Probenahmedauer
  - Die Probenahmedauer richtet sich nach den Grenzwertdefinitionen der LRV.

#### **4.2.2 Innenliegendes Planfilter**

Dieses Rückhaltesystem ist zur Erfassung von geringen Staubgehalten in «trockenen» Abgasen geeignet. Als Messfilter werden Planfilter mit definiertem Abscheidegrad eingesetzt.

#### **Wichtige Punkte zu den Geräten und deren Einsatz**

- Sonde und Filtergehäuse
  - Mögliche Ausführungen siehe z. B. EN 13284-1 Anhang E<sup>[10]</sup>.
- Messfilter
  - Das Filtermedium muss gegenüber den Bestandteilen des Abgases (z. B. Teflon, Glas- oder Quarzfasern) inert sein. Dem Filter kann ein Stützfließ hinterlegt werden. Bei hohen HF-Gehalten können z. B. Einflüsse auf gewisse Filtermaterialien nicht ausgeschlossen werden.
  - Bei innenliegenden Filtern beträgt der Durchmesser wegen der Messöffnungen üblicherweise 40 – 50 mm. Bei aussenliegenden Filtern sind Durchmesser von 50 – 150 mm üblich. Andere Dimensionen sind zugelassen, falls dies keinen negativen Einfluss auf das Messresultat hat.
  - Zur Blindwertsbestimmung werden bei jeder Messreihe 3 bis 5 Kontrollfilter der gesamten Messprozedur mit Ausnahme der Staubprobenahme unterworfen (Vorbehandlung, Konditionierung, Wägung, Transport, Nachbehandlung, Konditionierung und Wägung).

- 
- Konditionierung und Wägung der Filter
    - Sowohl die Filter wie auch die Filterhalter müssen mit einer Nummer versehen sein. Im Trockenofen werden sie bei mindestens 180 °C (falls nötig 20 °C über der Probenahmetemperatur) vorbehandelt. In einem klimatisierten Wägeraum wird das Filter 8–12 Stunden bei Umgebungstemperatur äquilibriert, anschliessend auf der Analysenwaage gewogen und in die staubdichten Transportbehälter überführt. Nach der Messung ist das Filter bei 160 °C zu trocknen und nach der Konditionierung zu wägen. Die Resultate werden korrigiert, falls bei den Kontrollfiltern systematische Abweichungen festgestellt werden.
  - Sonde
    - Die Masse des Planfilterkopfes müssen den Abmessungen der Messöffnung angepasst sein. Ein Beispiel ist in der Abb. 6 gegeben.
    - Eine Reinigung mit Aceton ist angezeigt, wenn sichtbare Staubablagerungen an Geräteteilen vor dem Rückhaltesystem vorhanden sind. Die Aufarbeitung erfolgt nach Ziffer 4.2.2 und das Gewicht des Eindampfrückstandes ist nach erfolgter Blindwertkorrektur auf alle Proben des Messtages zu verteilen.

### Einsatzbereich

- Dieses Verfahren kann bei «trockenen» Abgasen mit Staubgehalten unterhalb von rund 50 mg/m<sup>3</sup> eingesetzt werden. Es wurde insbesondere für den Bereich um 5 mg/m<sup>3</sup> bei einer Probenahmedauer von 30 min validiert.
- Das maximale Aufnahmevermögen für Feststoffe beträgt ca. 20 mg pro Filter.
- In Staubproben, die nach diesem Verfahren gewonnen worden sind, können mit geeigneten Vorkehrungen auch Staubinhaltsstoffe bestimmt werden (siehe Kap. 5).

### Einschränkungen

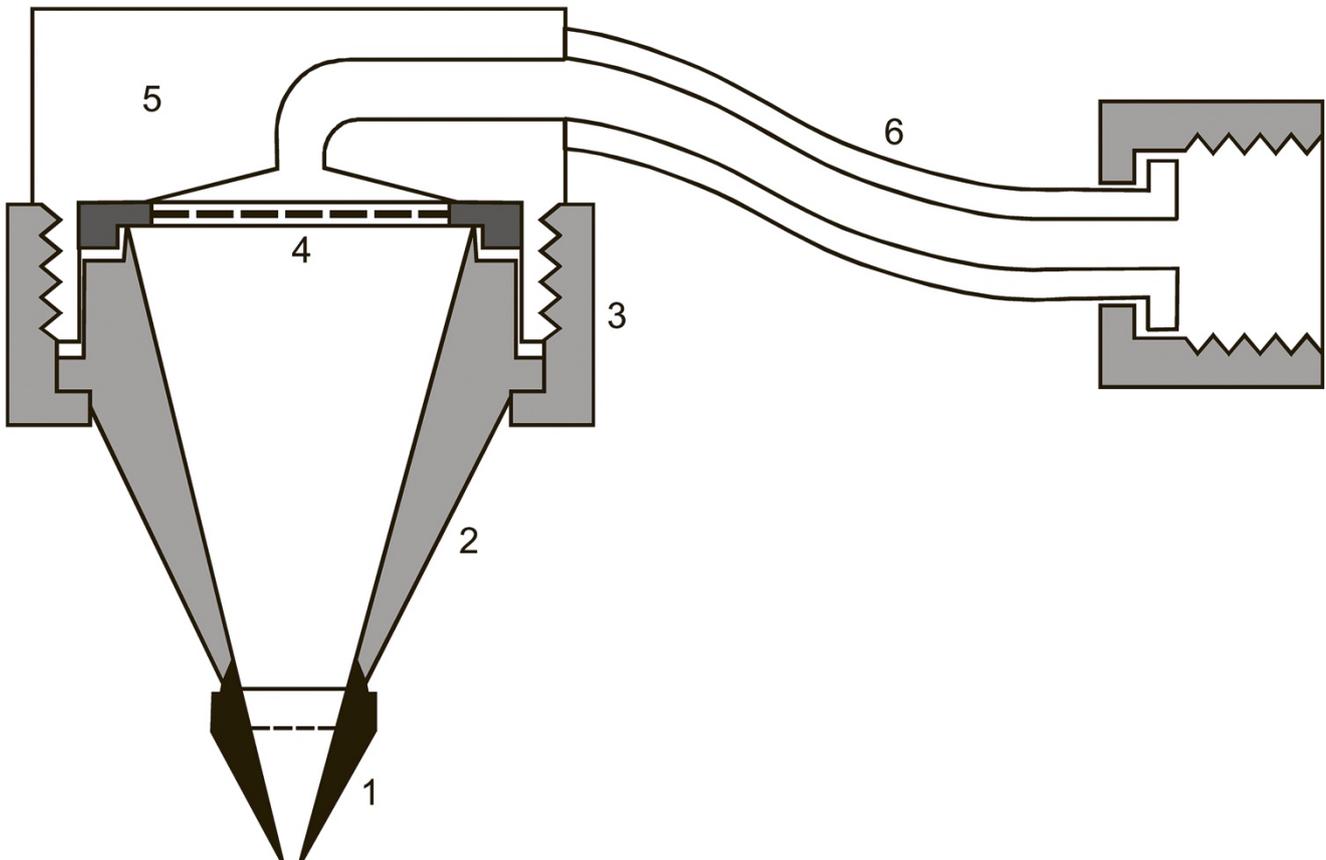
- Dieses Verfahren ist nicht geeignet für mit Wasser gesättigte oder übersättigte Abgase.
- Das Verfahren ist bei Abgastemperaturen bis zu 700 °C erprobt worden.
- Bei hohen Abgastemperaturen können Minderbefunde auftreten, da gewisse Stoffe erst bei tieferen Temperaturen kondensieren.
- Ein hoher Gehalt an HF kann zu Veränderungen an gewissen Messfiltern führen.

### Kenndaten

- Die Bestimmungsgrenze beträgt 0,2 mg/m<sup>3</sup> Feststoffe bei einem abgesaugten Volumen von ca. 2 m<sup>3</sup>.
- Die Messunsicherheit für Einzelwerte variiert je nach Anlagentyp und Staubbeladung und beträgt ca. 15% mindestens aber 0,2 mg/m<sup>3</sup>.

Die angegebenen Kenndaten beziehen sich auf ideale Messstellen und eine fehlerlose Durchführung der Messung.

Abb. 6 Innenliegendes Planfilter



1 Entnahmesonde; 2 Gehäuse mit Einlaufkonus; 3 Überwurfmutter; 4 Planfilter im Halter; 5 Abschlussgehäuse mit integriertem Krümmer; 6 Anschluss zum Absaugrohr

#### 4.2.3 Innenliegende Filterhülse

Das hier beschriebene Rückhaltesystem ist ausschliesslich für Messungen in «trockenen» Abgasen geeignet.

##### Wichtige Punkte zu den Geräten und deren Einsatz

- Sonde und Filtergehäuse
  - Das Rückhaltesystem besteht aus einer mit z. B. Quarzwatte gestopften Filterhülse, der bei Bedarf ein Planfilter nachgeschaltet werden kann (Abb. 7).
- Messfilter
  - Das Filtermedium muss gegenüber den Bestandteilen des Abgases inert sein. Geeignet ist z. B. chemisch reine und beständige Quarzwatte. Das Filtermedium wird während einer Stunde mindestens auf 250 °C erhitzt um flüchtige Verunreinigungen daraus zu entfernen. Falls die Temperatur im Abgaskanal höher liegt, kann es angezeigt sein, die Behandlung bei entsprechend höheren Temperaturen durchzuführen. Nach dem Stopfen der Filterhülse wird diese um allfälligen Faserbruch zu entfernen mit Luft gespült (während 10 Min. mit mindestens dem 1,1-fachen des Volumenstroms der späteren Messung).

- Konditionierung des Messfilters vor und nach der Probenahme
  - Vor und nach der Messung werden die gestopften Filterhüsen während 1 Stunde bei 120 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator (beschickt mit Trockenmittel, z. B. Silicagel) werden die Hüsen auf der Analysenwaage gewogen.
- Entnahmeeinrichtung (Sonde, Krümmer)
  - Wegen den Abmessungen der Messöffnung ist in der Regel der Krümmer zwischen der Sonde und dem Messfilter angeordnet. Eine Reinigung mit Aceton ist angezeigt, wenn sichtbare Staubablagerungen an Geräteteilen vor dem Rückhaltesystem auftreten. Dazu werden die Teile vor dem Messfilter mindestens nach jedem Messtag mit Aceton ausgespült und gereinigt. Die Reinigungslösung wird in einem zuvor tarierten Becherglas sorgfältig abgedampft und dann bei 120 °C 1 Stunde lang getrocknet. Eine Blindprobe mit der gleichen Menge der entsprechenden Reinigungslösung ist in gleicher Weise aufzuarbeiten. Das Gewicht des Eindampfrückstandes ist nach erfolgter Blindwertkorrektur auf alle Proben des Messtages zu verteilen.
  - Bei der Sonde kann aus Platzgründen auf eine zylindrische Einlaufstrecke verzichtet werden. (analog Einlaufstrecke beim Planfilter; Abb. 6)

### Einsatzbereich

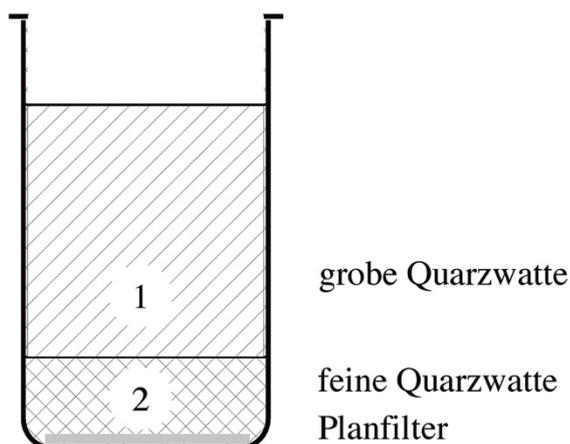
- Das Verfahren kann für «trockene» Abgase mit hohen Staubgehalten bis 1000 mg/m<sup>3</sup> eingesetzt werden, welche ausserhalb des Einsatzbereichs des Referenzverfahrens mit Planfilter liegen.
- Das maximale Aufnahmevermögen für Feststoffe beträgt ca. 1000 mg pro Filter.
  - In Staubproben, die nach diesem Verfahren gewonnen worden sind, können mit geeigneten Vorkehrungen auch Staubinhaltsstoffe bestimmt werden (siehe Kap. 5).

### Einschränkungen

- Das Verfahren ist nicht geeignet für mit Wasser gesättigte und übersättigte Abgase.
- Das Verfahren ist bei Abgastemperaturen bis zu 700 °C erprobt worden.
- Bei hohen Abgastemperaturen können Minderbefunde auftreten, da gewisse Stoffe erst bei tieferen Temperaturen kondensieren.

**Abb. 7 Beispiel Stopfung der Filterhülse**

*Insgesamt etwa 1 g Quarzwatte auf 30 cm<sup>3</sup> Hülsenvolumen.*



1 Faserdurchmesser ca. 9 µm (ca. ¾ des Volumens); 2 Faserdurchmesser ca. 3 µm (ca. ¼ des Volumens)

---

- Messfilter

- Die Filter müssen beschriftet (numeriert) sein.
- Die Dimensionen der Hülse und der Filterwatte sowie die Vorbehandlung können anders gewählt werden, falls dies die Abscheideleistungen nicht verschlechtert. Als Filtermedium muss ausschliesslich Quarzwatte verwendet werden. In der Regel wird eine Kombination von zwei verschiedenen Quarzwatten eingesetzt:  $\frac{1}{4}$  der Filterwatte mit einem mittleren Faserdurchmesser von  $3\ \mu\text{m}$  und  $\frac{3}{4}$  der Filterwatte mit einem mittleren Faserdurchmesser von  $9\ \mu\text{m}$  (Abb. 7).
- Planfilter müssen einen Abscheidegrad von 99,95 % nach EN 1822-1<sup>[12]</sup> aufweisen und aus Quarzglasfasern (ohne organische Bindemittel) bestehen.
- Die Druckdifferenz über die Filterhülse kann je nach Bauart bis ca. 400 mbar betragen.

**Kenndaten**

- Die Bestimmungsgrenze beträgt  $1\ \text{mg}/\text{m}^3$  Feststoffe (in Kombination mit einem Planfilter) bei einem abgesaugten Volumen von ca.  $2\ \text{m}^3$ .
- Die Messunsicherheit für Einzelwerte variiert je nach Anlagentyp und Staubbeladung und beträgt ca. 15 %, mindestens aber  $1\ \text{mg}/\text{m}^3$ .

Die angegebenen Kenndaten beziehen sich auf ideale Messstellen und eine fehlerlose Durchführung der Messung.

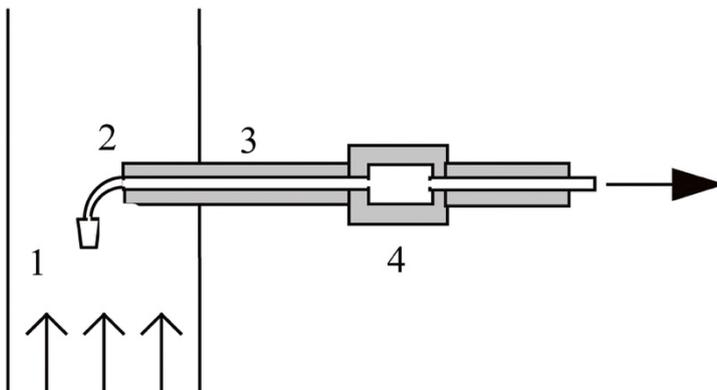
## 4.3 Feststoffmessung mit Out-Stack-Filtergeräten

### 4.3.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Bei der Feststoffmessung ist entscheidend, dass das Filter nicht benetzt wird. Im Gegensatz zu den in Ziffer 4.2 beschriebenen Feststoff-Messverfahren befindet sich bei diesen Methoden das Rückhaltesystem nach dem Entnahmerohr ausserhalb des Abgaskanals. Die Beheizung des Absaugrohres und des Rückhaltesystems bewirkt, dass allfällig vorhandene Wassertropfen verdampft werden und dass eine Kondensation von Wasser im System verhindert wird. Mit dieser Anordnung sind somit auch Messungen in mit Wasser übersättigten Abgasen möglich.

Die Filtertemperatur sollte 120 °C betragen. Um Wassertropfen sicher zu verdampfen kann es nötig sein, das Entnahmerohr auf mehr als 120 °C zu beheizen.

Abb. 8 Aufbauschema der relevanten Teile des aussenliegenden Filtergerätes



1 Entnahmesonde; 2 Krümmer; 3 beheiztes Absaugrohr; 4 beheiztes aussenliegendes Filter

### Wichtige Punkte zu den Geräten und deren Einsatz

- Sonde, Krümmer und Absaugrohr
  - Die Sondenabmessungen müssen für eine isokinetische Probenahme geeignet sein. An die Sonde schliesst ein Krümmer und ein beheiztes Absaugrohr an, welches den Teilstrom dem beheizten Messfilter zuführt (Abb. 8).
- Weitere Probenahmeeinrichtungen
  - Eine Beschreibung der restlichen Probenahmeeinrichtung (Absaugrohr, Trockenturm, Pumpe und Gasmengenzähler) ist in den vorstehenden Abschnitten bereits enthalten. Das Überprüfen der Dichtigkeit erfolgt nach Ziffer 4.2.1.
- Reinigung
  - Eine Reinigung der Sonde, des Krümmers und des Absaugrohres mit Aceton (mindestens ein Mal pro Messtag) ist nötig, um Staubablagerungen bis zum Messfilter zu erfassen. Die Aufarbeitung der Acetonlösung erfolgt nach Ziffer 4.2. Das Gewicht des Eindampfdruckstandes ist nach erfolgter Blindwertkorrektur auf alle Proben des Messtages zu verteilen.
  - Eine zusätzliche Säurebehandlung kann angezeigt sein, wenn auch Staubinhaltsstoffe (z. B. Metalle) bestimmt werden sollen (vergl. Kap. 5).

- 
- Betriebstemperaturen
    - Die Temperatur am Austritt des Absaugrohrs sollte  $120 \pm 10$  °C betragen. Die Temperatur des Filtergehäuses muss mit einer geregelten Heizung ebenfalls auf  $120 \pm 10$  °C eingestellt und gemessen werden.

#### **4.3.2 Aussenliegendes Planfilter**

Dieses Rückhaltesystem ist zur Erfassung von geringen Staugehalten in «trockenen», sowie mit Wasser gesättigten oder übersättigten Abgasen bestimmt.

- Filtergehäuse
  - Ein Beispiel für die Ausführung eines aussenliegenden Filtergehäuses ist in Abb. 9 dargestellt.
- Filter
  - Für die Handhabung der aussenliegenden Planfilter gelten die gleichen Anforderungen und Anpassungen, wie sie unter der Ziffer 4.2 beschrieben sind.

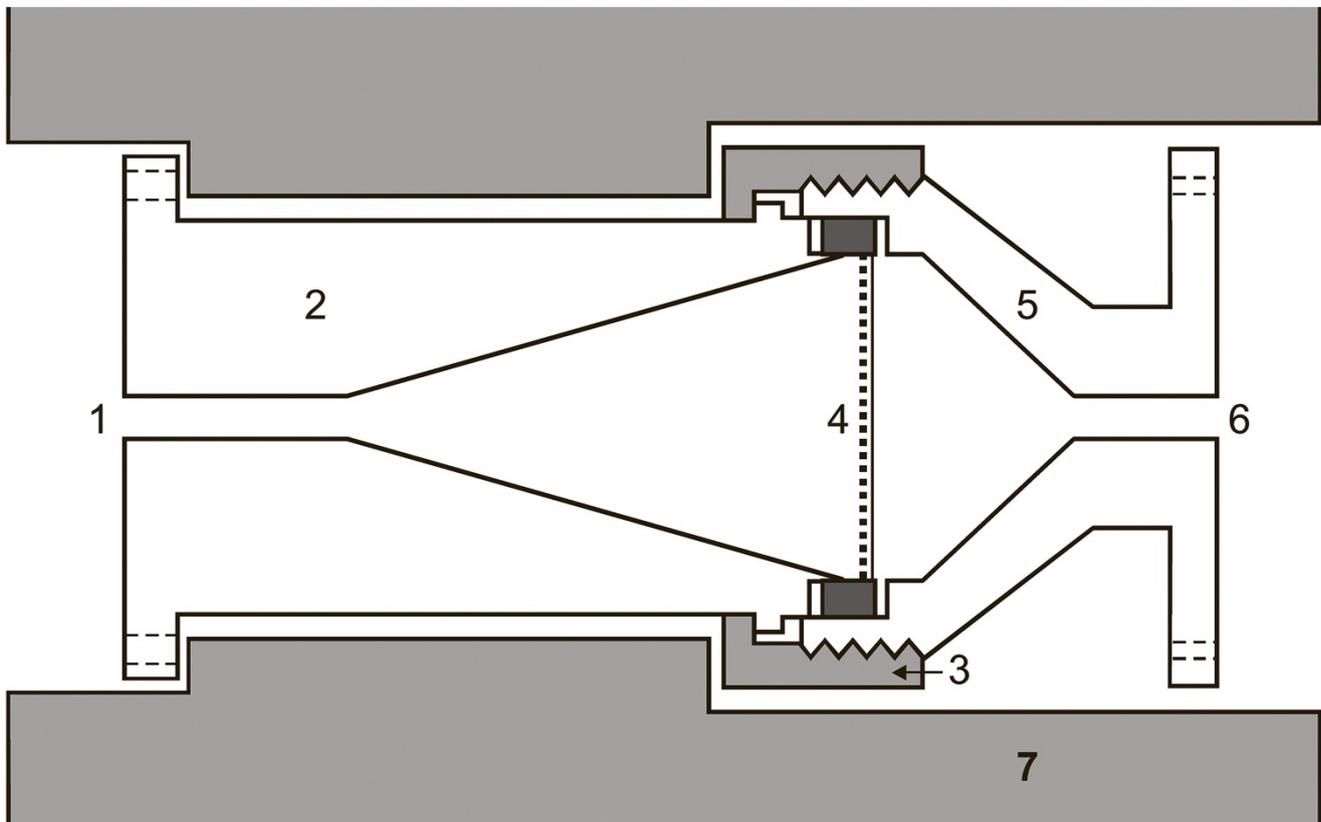
#### **Kenndaten**

Die Kenndaten dieser Probenahmeeinrichtung entsprechen denjenigen der Referenzmethode nach Ziffer 4.2 für das Planfilterkopfgerät.

#### **Einsatzbereich**

- Das Verfahren eignet sich für «trockenen», sowie für mit Wasser gesättigte oder übersättigte Abgase mit Staubgehalten von ca. 0,2 bis 20 mg/m<sup>3</sup>.
- Da sich nur ein kleiner Teil der Probenahmeeinrichtung im Abgasstrom befindet, eignet sich diese Methode auch für kleine Abgaskanalquerschnitte.

Abb. 9 Aufbauschema der relevanten Teile des aussenliegenden Planfiltergerätes



1 Anschlussflansch für das Absaugrohr; 2 Gehäuse; 3 Überwurfmutter; 4 Planfilter im Halter; 5 Abschlussgehäuse; 6 Anschlussflansch für den Adapter oder die Leitung zur Pumpe und Gasmengenzähler; 7 Heizung

#### 4.3.3 Aussenliegende Filterhülse

- Messfilter
  - Für die mit Quarzwatte gestopfte Filterhülse gelten die gleichen Anforderungen und Anpassungen, wie sie unter der Ziffer 4.2 beschrieben sind.

#### Kenndaten

Die Kenndaten dieser Probenahmeeinrichtung entsprechen denjenigen der Referenzmethode nach Ziffer 4.2 für das Filterkopfgerät.

#### Einsatzbereich

- Das Verfahren kann für «trockene» Abgase mit hohen Staubgehalten bis  $1000 \text{ mg/m}^3$  eingesetzt werden, welche ausserhalb des Einsatzbereichs des Referenzverfahrens mit Planfilter liegen.
- Da sich nur ein kleiner Teil der Probenahmeeinrichtung im Abgasstrom befindet, eignet sich diese Methode auch für kleine Abgaskanalquerschnitte.

---

## Literatur

- [10] EN 13284-1; Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen; Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren (November 2001).
- [11] Düwel U., Dannecker W.; Neuartige Probenahmeeinrichtung zur Staubkonzentrationsmessung in Reingasen von Grossfeuerungsanlagen zum Zweck der Bestimmung anorganischer und organischer Staubinhaltsstoffe, Staub-Reinhalte der Luft 43: 227 – 284 (1983).
- [12] EN 1822-1; Schwebstofffilter (HEPA und ULPA) – Teil 1: Klassifikation, Leistungsprüfung, Kennzeichnung (Januar 2011).

---

# 5 Messung von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen

## 5.1 Allgemeines

In diesem Kapitel werden Verfahren beschrieben, die zur Messung von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen dienen. Die Referenzverfahren sind in EN 14385 (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl und V)<sup>[13]</sup> und EN 13211 (Hg)<sup>[14]</sup> festgelegt. Sämtliche in der Schweiz akzeptierten wesentlichen Abweichungen und Vereinfachungen von den Referenzverfahren sind explizit erwähnt.

Zur vollständigen Bestimmung der emittierten Stoffe ist neben dem im Filter zurückgehaltenen Anteil auch der filtergängige Anteil (gasförmige sowie an Feinstpartikel gebundene Metalle) zu erfassen.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Staubprobenahmeverfahren bilden die Grundlage für die Messung der partikelgebundenen Anteile. Für die filtergängigen Anteile wird ein Rückhaltesystem, bestehend aus mehreren in Serie geschalteten Waschflaschen, verwendet.

## 5.2 Bestimmung von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen (ohne Quecksilber)

### 5.2.1 Probenahme

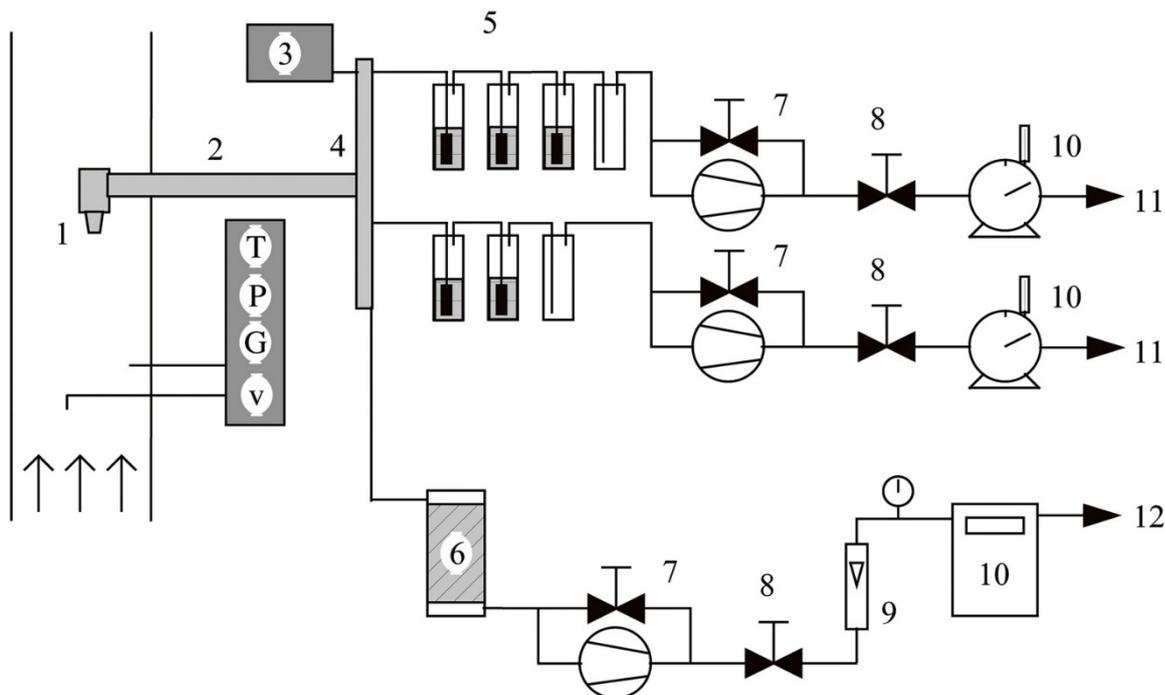
#### Prinzip der Messung

Dem Abgas wird ein Teilvolumenstrom isokinetisch entnommen und die darin enthaltenen Feststoffe mit den partikelgebundenen Metallen werden auf einem Messfilter abgeschieden (siehe Kap. 4). Die filtergängigen Metalle werden in einem nachgeschalteten Rückhaltesystem erfasst. Dazu wird der Teilvolumenstrom ausserhalb des Abgaskanals (nach dem Absaugrohr und dem Feststoffrückhaltesystem) in einen Einzelgasvolumenstrom und einen Bypassvolumenstrom aufgeteilt. Der Einzelgasvolumenstrom wird durch drei (oder mehr) hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen, welche mit einer Absorptionslösung gefüllt sind, geleitet. Mittels Gasmengenzähler werden der Bypassvolumenstrom sowie der Einzelgasvolumenstrom bestimmt. Die Entnahme des Einzelgasvolumenstroms soll proportional zur Abgaströmungsgeschwindigkeit im Abgaskanal erfolgen.

### Wichtige Punkte zu den Geräten und deren Einsatz

- Material
  - Die Teile des Probenahme- und Rückhaltesystems müssen aus hitzebeständigem und zur Vermeidung von Kontaminationen aus wechselwirkungsarmem Material gefertigt sein (z. B. aus Titan oder Glas).
- Entnahmesonde, Absaugrohr, Partikelrückhaltesystem und Adapter
  - Beim innenliegenden Filter sollen die Temperaturen des Absaugrohres und des Adapters i. Allg. der Temperatur des Abgases entsprechen. Falls Probegas führende Geräteteile (vor den Waschflaschen) eine tiefere Temperatur aufweisen, können z. B. durch Kondensation Verluste auftreten.
  - Das Absaugrohr und der außen liegende Filter müssen mindestens 20 K über der Abgastemperatur oder – wenn dies die höhere Anforderung darstellt – 20 K über dem Wassertaupunkt gehalten werden.
- Filter
  - Das Filtermaterial muss für jedes der zu bestimmenden Elemente einen Blindwert von weniger als  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (bezogen auf die angenommenen Kubikmeter an Probegas) aufweisen. Filter mit organischen Bindern erfüllen diese Anforderung im Allgemeinen nicht. Das Filtermaterial muss für die Verwendung bei der höchsten voraussichtlich auftretenden Temperatur geeignet sein.
  - Analog zu Kapitel 4 sollen gestopfte Filter nur dann verwendet werden, wenn der Einsatz von Planfiltern nicht möglich ist.
  - Falls die Filter auch zur Bestimmung des Gesamtstaubs verwendet werden, dann sind diese vor und nach der Messung nach Kapitel 4 zu behandeln.

Abb. 10 Aufbauschema der Probenahmeeinrichtung für Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen

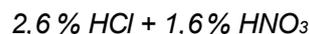


1 Partikelrückhaltesystem mit Entnahmesonde und Krümmer; 2 Entnahmerohr, geregelt beheizbar; 3 Teilstromtemperaturmessung und Regeleinrichtung; 4 Adapterstück, mit Isolierung und ggf. mit Heizung; 5 Absorptionssystem mit Gaswaschflaschen; 6 Kondensatabscheider; 7 Pumpsystem mit Bypass-Regelung; 8 Absperrorgan; 9 Gasvolumenstrommessgerät; 10 Gasvolumenzähler mit Thermometer; 11 Einzelgasvolumenströme; 12 Teilvolumenstrom (Bypass); T Temperaturmessung; P Druckmessung; G Gasanalyse; v Geschwindigkeitsmessung.

- 
- Reinigung des Probenahmesystems
    - Vor jeder Mess-Serie sind alle gasführenden Teile mit Reinigungslösung 1 Stunde bei Raumtemperatur zu spülen. Anschliessend wird auf ca. 60 °C aufgeheizt und weitere 10 Minuten gespült. Die Reinigungslösung besteht aus 15 Volumenteilen Salpetersäure (ca. 65 gew.-%) und 85 Volumenteilen Wasser. Vor dem Trocknen (mit gefilterter Luft) wird mit Wasser bis zur Säurefreiheit gespült. Die Teile sind anschliessend staubdicht aufzubewahren.
    - Nach der Messung muss das Probenahmesystem nach der gleichen Vorschrift gereinigt werden. Die Reinigungslösungen werden analysiert und die darin gefundenen Anteile bei der Auswertung berücksichtigt. Für die Feststoffbestimmung kann zuerst eine Extraktion mit Aceton erfolgen um Ablagerungen im Rückhaltesystem und im Entnahmerohr zu erfassen. Im Trockenrückstand der Acetonspüllösung wird ebenfalls der Metallgehalt bestimmt.
  - Absorptionssystem
    - Der parallele Betrieb von mehreren Absorptionslinien ist möglich. Jede Absorptionslinie besteht üblicherweise aus mindestens drei hintereinandergeschalteten Frittengaswaschflaschen (Fritte D00; Inhalt 250 ml; gefüllt mit ca. 40 ml Absorptionslösung), die gegebenenfalls gekühlt werden können. Zur Bestimmung der obengenannten Metalle können zwei Absorptionslösungen verwendet werden. Sie enthalten folgende Konzentrationen:

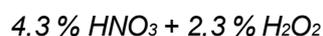
#### Lösung A

3 Volumenteile Salzsäure (ca. 35 gew.-%) und 1 Volumenteil Salpetersäure (ca. 65 gew.-%) werden gemischt. 1 Volumenteil dieser Mischung wird mit 9 Volumenteilen Wasser verdünnt.



#### Lösung B

1 Volumenteil Salpetersäure (ca. 65 gew.-%) und ein Volumenteil Wasserstoffperoxid-Lösung (ca. 35 gew.-%) werden gemischt. 1 Volumenteil dieser Mischung wird mit 13 Volumenteilen Wasser verdünnt.



Die Waschflaschen werden vor der Messung bei ca. 60 °C ca. 24 Stunden mit Reinigungslösung behandelt. Bei der Probenahme ist zu vermeiden, dass ein unkontrolliertes Vermischen der Absorptionslösungen durch ein Überströmen von einer Waschflasche zur anderen stattfindet.

Nach der Probenahme werden die Lösungen entweder ohne Umfüllen direkt ins Labor gebracht oder an einem staubfreien Platz quantitativ in Transportgefässe aus Glas oder Polyethylen überführt.

- Dichtigkeitsprüfung
  - Die vollständige Entnahmeeinrichtung mit eingesetztem Filter und gefüllten Absorptionseinheiten ist bei maximalem Betriebsunterdruck auf ihre Dichtigkeit zu prüfen. Dazu wird der Einzelgasvolumenstrom und der Bypassvolumenstrom separat untersucht. Der Leckluftvolumenstrom soll kleiner als 2 % des bei der späteren Messung zu fördernden Volumenstroms sein<sup>[15]</sup>.

- 
- Probenahme
    - Die Probenahmeeinrichtung ist gemäss der in 4 gegebenen Anleitung einzusetzen. Dabei ist zu beachten, dass die Summe aller Volumenströme zusammen eine isokinetische Probenahme ergeben muss.
    - Die maximalen Volumenströme betragen: Bypassvolumenstrom: 4 m<sup>3</sup>/h; Einzelvolumenstrom: 0,2 m<sup>3</sup>/h
  - Blindwertbestimmung
    - Bei jeder Messung soll eine Blindwertbestimmung mit dem vollständigen Probenahmesystem durchgeführt werden. Wie bei der eigentlichen Probenahme wird das Messfilter eingesetzt, die Absorptionslösungen eingefüllt und die Dichtigkeit überprüft. Ohne Probegas durch die Probenahmeeinrichtung zu führen, werden die Sammelphasen wieder gewechselt und gleich wie die eigentlichen Proben behandelt und analysiert.

### Einsatzbereich

- Die Methode ist für die folgenden Metalle geeignet: Antimon, Arsen, Beryllium, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Selen, Thallium, Vanadium und Zink.
- Für Palladium, Platin, Rhodium, Tellur und Zinn bestehen zurzeit keine validierten Messverfahren.

### Kenndaten der Referenzverfahren

Angaben zu den Kenndaten der Methode wie z. B. Bestimmungsgrenze und Messunsicherheit sind in<sup>[13]</sup> enthalten.

### Ergänzungen und Abweichungen vom Referenzverfahren

- Erfassungsgrad
  - Bei jeder Messung muss der Erfassungsgrad des Absorptionssystems überprüft werden. Dies geschieht, indem der Metallgehalt in der letzten Waschflasche separat analysiert wird. Dieser Anteil sollte 10 % der Gesamtkonzentration (partikelgebunden und filtergängig) nicht übersteigen.
- Reinigung
  - Vereinfachte Reinigungsverfahren z. B. der Waschflaschen bei Raumtemperatur, sind möglich, solange die Blindwerte so tief sind, dass eine negative Beeinflussung der Messungen ausgeschlossen werden kann.

### 5.2.2 Probenaufarbeitung und Analytik

Bei der Analyse von Emissionsproben können Matrixeinflüsse nicht ausgeschlossen werden. Die Kalibrierlösungen sollten deshalb aus zertifiziertem Referenzmaterial, das die gleiche Matrix wie die Proben hat, hergestellt werden. Detaillierte Angaben finden sich in<sup>[13]</sup>. Wenn solche nicht vorliegen, ist das Standardadditionsverfahren anzuwenden.

### Feststoffgebundene Metalle

Nach der gravimetrischen Bestimmung des Feststoffgehaltes wird der Feststoff-Filter in Lösung aus Salpetersäure (ca. 65 gew.-%) und Flussäure (ca. 40 gew.-%) aufgeschlossen. Dies kann in einem offenen System, wie auch unter Druck durchgeführt werden. Die Analytik erfolgt je nach Konzentration mit Flammen-, Graphitofen-Atomabsorption (AAS), mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-AES) oder mit ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS).

EN 14385 definiert zwar die grundsätzlichen Anforderungen an die Analytik, ohne aber detaillierte Methoden zu beschreiben. Geeignete analytische Verfahren finden sich in VDI 2268 Blatt 1 – 4<sup>[16]–[19]</sup>.

---

### Filtergängiger Anteil der Metalle

Die Proben können in der Regel nach definiertem Auffüllen bzw. Aufkonzentrieren unmittelbar analysiert werden. Ein Rückstand deutet auf eine fehlerhafte Partikelabscheidung hin.

### Ergänzungen und Abweichungen vom Referenzverfahren

Als Alternative zum nasschemischen Aufschluss kann die beladene Filterwatte z. B. in einer Wolframcarbid-Schwingmühle oder einer Scheiben-Schwingmühle gemahlen werden; anschliessend lassen sich die Metalle (ausser Quecksilber) durch Röntgenspektrometrie analysieren. Für Quecksilber wird mit einem Teil der gemahlene Filterwatte eine Extraktion mit Salpetersäure (ca. 33 gew.-%) mit nachfolgender Kaltdampf-AAS durchgeführt (siehe Ziffer 5.3).

Für Cadmium, Zink und Blei im Reingas von Kehrichtverbrennungsanlagen kann auch folgende, nicht validierte Probenvorbereitung verwendet werden:

- Planfilter
  - Extraktion in 65 % HNO<sub>3</sub>, suprapur mindestens 2 Stunden unter Rückfluss
- Quarzfilterwatte
  - Mikrowellenaufschluss in 90 % HNO<sub>3</sub>.

## 5.3 Bestimmung von Quecksilber

### 5.3.1 Probenahme von Quecksilber

#### Prinzip der Messung

Die Probenahme für Quecksilber erfolgt grundsätzlich analog zu derjenigen für die anderen Metalle (Ziffer 5.2). Das Referenzverfahren ist in EN 13211<sup>[14]</sup> beschrieben.

#### Wichtige Punkte zu den Geräten und deren Einsatz

- Partikelrückhaltesystem
  - Aufgrund der Flüchtigkeit des Quecksilbers wird für dieses Element ein speziell schonender Aufschluss verlangt. Dies bedeutet, dass für die Messung von partikelgebundenem Quecksilber unter Umständen eine spezielle Feststoffprobe gesammelt werden muss.
- Absorptionssystem
  - Die Absorption erfolgt in mindestens 2 Frittengaswaschflaschen (Fritte D00; Inhalt 250 ml; gefüllt mit ca. 40 ml Absorptionslösung), die mit einer Lösung von 2 % KMnO<sub>4</sub> in 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllt sind.
  - Das Absorptionssystem wird nach der Probenahme verschlossen und ohne Umfüllen der analytischen Bestimmung zugeführt.
- Probegasdurchsatz
  - Die maximalen Volumenströme betragen: Bypassvolumenstrom: ≤ 4 m<sup>3</sup>/h; Einzelvolumenstrom: ≤ 0,2 m<sup>3</sup>/h

### Einsatzbereich

- Die Methode ist geeignet zur Messung von Emissionen im Konzentrationsbereich von  $> 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , angegeben als Summenwert der Konzentration aus dem partikelgebundenen und filtergängigen Anteil.
- Praktische Erfahrung besteht für folgende Anlagen:
  - NE-Metallanlagen
  - Abfallverbrennungsanlagen
  - Kesselanlagen
  - Glasschmelzen

### Einschränkungen

- Organische Verbindungen oder  $\text{SO}_2$  können zu nichtspezifischen Absorptionen führen.

### Kenndaten des Referenzverfahren

Angaben zu den Kenndaten der Methode wie z. B. Bestimmungsgrenze und Messunsicherheit sind in<sup>[14]</sup> enthalten.

### Ergänzungen und Abweichungen vom Referenzverfahren

- Erfassungsgrad
  - Bei jeder Messung muss der Erfassungsgrad des Absorptionssystems überprüft werden. Dies geschieht, indem der Quecksilbergehalt in der letzten Waschflasche separat analysiert wird. Dieser Anteil sollte 10% der Gesamtkonzentration (partikelgebunden und filtergängig) nicht übersteigen.
- Zu beachten ist
  - Bei stark reduzierenden Abgasen kann bereits während der Probenahme eine Entfärbung der Permanganatlösung auftreten. Dies muss durch Zugabe von  $\text{KMnO}_4$  verhindert werden, da die entfärbten Lösungen Quecksilber nicht mehr quantitativ zurückhalten.

**Tab. 7 Kenndaten**

Die angegebenen Kenndaten beziehen sich auf ideale Messstellen und eine fehlerlose Durchführung der Messung.

|                   |   |                            |
|-------------------|---|----------------------------|
| Bestimmungsgrenze | Im Abgas einer KVA bei einem Teilgasvolumen von $1 \text{ m}^3$ , und Einzelvolumenströmen von $0,09 \text{ m}^3$<br><b>Quecksilber <math>1 \mu\text{g}/\text{m}^3</math></b> |                            |
| Messunsicherheit  | Unter den gleichen Bedingungen ist die Messunsicherheit bestimmt worden (relative Messunsicherheit, 95% Sicherheit)   |                            |
|                   | partikel- und filtergängiges Quecksilber  | Messunsicherheit           |
|                   | $< 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$   | $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ |
|                   | $> 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$   | 25 %                       |

---

### 5.3.2 Probenaufarbeitung und Analytik von Quecksilber

- Feststoffgebundenes Quecksilber
  - Das beladene Filtermaterial wird mit verdünnter Salpetersäure (33 gew.%) bei ca. 130 °C während 30 Minuten unter rückflussieren aufgeschlossen. Die Analyse erfolgt mit Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie.
- Filtergängiges Quecksilber
  - Die Permanganatlösungen werden nach der Reduktion (Entfärbung) z. B. mit einer Hydroxylammoniumsulfat-Lösung (10 gew.%) durch Kaltdampf-AAS analysiert.
- Ergänzungen und Abweichungen vom Referenzverfahren
  - Falls die Probe homogenisiert (gemahlen) wird, können in einer Staubprobe neben den Metallen und Halbmetallen (siehe Ziffer 5.2) auch das Quecksilber bestimmt werden. Ein Teil der gemahlene Filterwatte wird mit Salpetersäure aufgeschlossen und anschliessend mit einem geeigneten Verfahren z. B. mit Kaltdampf-Atomabsorption (AAS) bestimmt.

### Literatur

- [13] EN 14385; Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl und V (Februar 2004).
- [14] EN 13211; Emissionen aus stationären Quellen – Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration (Januar 2001).
- [15] EN 13284-1; Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen; Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren (November 2001).
- [16] VDI-Richtlinie 2268 Blatt 1; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung der Elemente Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn in emittierten Stäuben mittels atomspektrometrischer Methoden (1987, bestätigt 2008).
- [17] VDI-Richtlinie 2268 Blatt 2; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung der Elemente Arsen, Antimon und Selen in emittierten Stäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie nach Abtrennung der flüchtigen Hydride (1990, bestätigt 2007).
- [18] VDI-Richtlinie 2268 Blatt 3; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung des Thalliums in emittierten Stäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie (1988, bestätigt 2009).
- [19] VDI-Richtlinie 2268 Blatt 4; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung der Elemente Arsen, Antimon und Selen in emittierten Stäuben mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (1990, bestätigt 2007).

---

# 6 Messung von gasförmigen anorganischen Schadstoffen

## 6.1 Allgemeines und Begriffe

Im Allgemeinen werden zur Emissionsmessung mit extraktiven Verfahren mobile Messgeräte verwendet.

- **On-line-Messverfahren**
  - Ein Teilvolumenstrom wird durch eine Messzelle geleitet. Dabei wird die zu messende Komponente mittels eines physikalischen Messprinzips kontinuierlich analysiert und der Messwert ebenfalls kontinuierlich angezeigt.
- **Off-line-Verfahren, d. h. Verfahren mit getrennter Probenahme und Analytik**
  - anreichernde Probenahme mittels Gaswaschflaschen (flüssige Sammelphasen) oder Adsorptionsrohren (feste Sammelphasen)
  - integrale Probenahme z. B. mit Gasmäusen, Beuteln oder Kanistern

Eine kontinuierliche Messung über längere Zeit ist nur bei den Online-Messverfahren möglich. Bei den anreichernden Emissions-Messverfahren erfolgt die Probenahme kontinuierlich, wobei allerdings beim Probenwechsel ein Unterbruch der Messung auftritt.

Die Messung von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen, insbesondere Quecksilber, ist im Kapitel 5 beschrieben.

## 6.2 Probegasaufbereitung

### 6.2.1 Allgemeines

On-line-Messverfahren werden ausschliesslich für die Bestimmung von gasförmigen Komponenten eingesetzt. Bei gasförmigen anorganischen Stoffen kann häufig davon ausgegangen werden, dass sie genügend homogen über den Messquerschnitt verteilt sind. Bei homogener Verteilung kann die Entnahme der Gase fix an einem Punkt ungefähr in der Mitte des Messquerschnittes erfolgen. Falls die Voraussetzung der homogenen Schadstoffverteilung nicht erfüllt ist, wird das Probegas an verschiedenen Stellen der Messebene entnommen (Netzmessung; siehe Kapitel 2).

In den meisten Fällen muss das Probegas aufbereitet werden, um die Messzelle weder durch Staub noch durch Kondenswasser zu verschmutzen<sup>[20]</sup>. Die Entstaubung geschieht durch Filter, welche, falls Kondensation zu erwarten ist, beheizt werden müssen.

---

Zur Verhinderung von unerwünschtem Kondenswasser in den Verbindungsleitungen und in den Messgeräten bieten sich drei Lösungen an:

- Entfernen des Wassers durch eine geeignete Gasaufbereitung
- Beheizen des gesamten Gasweges
- Verdünnen der Abgase

### **6.2.2 Filtration des Probegases**

Die Filtration wird im Allgemeinen bei der Messung von gasförmigen Komponenten zum Schutze der Messgeräte eingesetzt. Die Filtration muss jedoch so durchgeführt werden, dass die Konzentration der zu messenden Komponente nicht beeinflusst wird. Dies gilt auch bei der anreichernden Probenahme. Sobald signifikante Anteile der zu messenden Komponente feststoffgebunden sind, ist auch dieser Anteil zu berücksichtigen. Dies bedingt eine Netzmessung und eine isokinetische Probenahme wie dies in den Kapiteln 2 und 4 beschrieben ist.

Neben innenliegenden Filtern, die bei Abgastemperatur betrieben werden, können auch aussenliegende Filter verwendet werden. Bei diesen beträgt die Filtertemperatur im Allgemeinen  $120\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ . Bei gewissen Komponenten (z. B. organisch gebundener Kohlenstoff,  $\text{NH}_3$ ) ist die Filtration jedoch bei höheren Temperaturen durchzuführen um zu gewährleisten, dass die zu messenden Komponenten vollständig in der Gasphase vorliegen. Bei diesen Ausnahmen ist besonders zu beachten, dass alle Verbindungen und Geräteteile, die mit dem Probegas in Kontakt kommen, ebenfalls mindestens auf die Temperatur des Filters beheizt werden müssen.

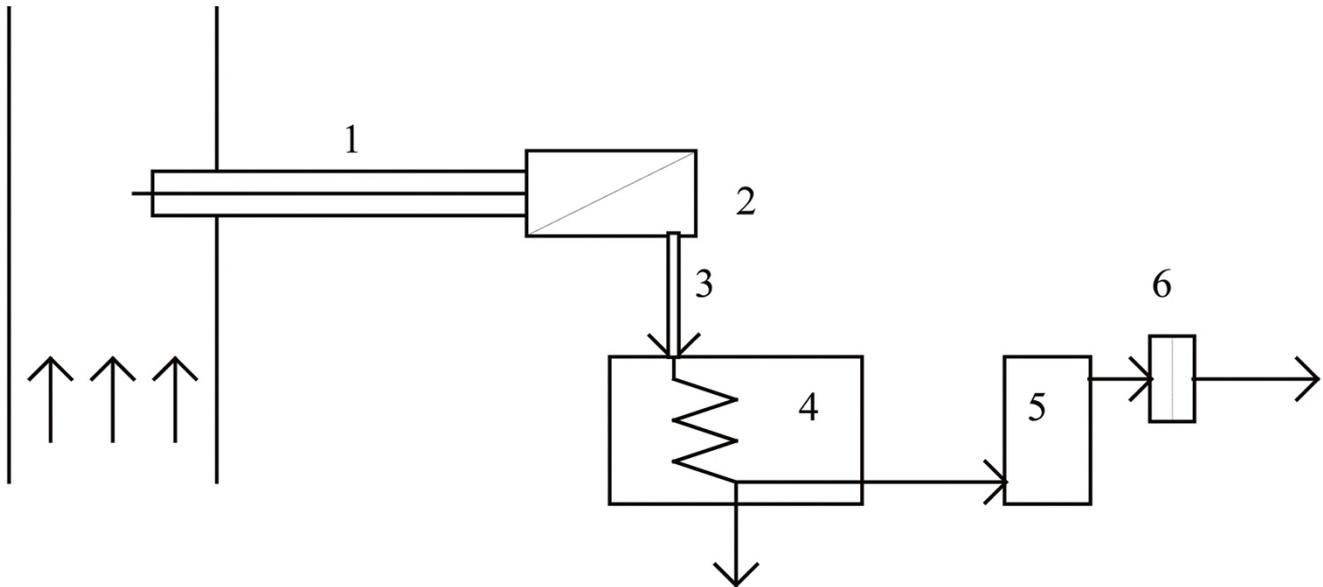
### **6.2.3 Vermeiden unerwünschter Kondensation von Wasser**

#### **Entfernen des Wassers durch Kondensation**

Das Wasser wird im Messgaskühler durch Kondensation aus dem Gasstrom entfernt. Diese Gasaufbereitung ist nur für nicht reaktive Gase wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{NO}$  geeignet. Bei den meisten Anlagentypen kann  $\text{CO}_2$  auch wie ein «nicht reaktives» Gas behandelt werden. Die Verbindungsleitung vom Abgaskanal zum Messgerät soll generell so kurz wie möglich sein.

Nur wenn die Temperatur des Kühlers genügend tief ist, kann die sich daraus ergebende Restfeuchte bei der Auswertung vernachlässigt werden, sonst muss der Wasseranteil im Probegas bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Abb. 11 Beispiel einer Gasaufbereitung für nicht-reaktive Gase



1 beheiztes Entnahmerohr (120 °C); 2 beheizter Filter (120 °C); 3 Probegasleitung PTFE; 4 Kühler; 5 ev. Trocknungseinheit; 6 ev. Feinstaubfilter

### Entfernen des Wassers durch Permeation (Permeationstrocknung)

Ein Bündel aus dünnwandigen Kapillaren, die aus einem semipermeablen Material hergestellt sind, wird aussen im Gegenstrom mit einem Gas mit tieferem Wasserdampf Partialdruck (z. B. trockene Luft im Unterdruck) gespült. Der Gradient im Partialdruck des Wasserdampfs ist die treibende Kraft für die Diffusion des Wassers aus dem Probegasstrom in die Spülluft. Um Kondensationen im ersten Teil zu vermeiden, muss dieser beheizt werden. Ausschlaggebend für die Qualität der Gasaufbereitung ist, dass keine Messkomponenten durch die Membran treten können, sich an ihr anlagern oder durch sie verändert werden. Zudem müssen die verwendeten Materialien in den vorliegenden Abgasen genügend beständig sein. Bei der Kalibrierung der Messgeräte muss der Permeationstrockner einbezogen werden.

Im Permeationstrockner wird nur der Wassergehalt so weit reduziert, dass keine Unterschreitung des Wassertaupunktes mehr stattfindet. Andere im Abgas enthaltene Komponenten können aber bei der Abkühlung kondensieren und sowohl den Permeationstrockner wie auch die nachfolgenden Geräte verschmutzen. Ein Schutzfilter am Eingang des Analysengerätes ist deshalb zu empfehlen.

### Verwendung von beheizten Messgeräten

Bei Messgeräten, in denen die Probegastemperatur überall sicher über dem Wassertaupunkt liegt, kann auch in feuchten Abgasen direkt gemessen werden. Nach der Entnahme des Teilvolumenstroms erfolgt die Entstaubung mit einem nötigenfalls beheizten Filter. Über eine beheizte Probegasleitung wird das Probegas dem Messgerät zugeführt. Probleme können allenfalls infolge lokaler Kondensation an Kaltstellen auftreten. Besondere Aufmerksamkeit ist in dieser Hinsicht auf die Verschraubungen zwischen den verschiedenen Systemeinheiten wie Leitung, Filter und Messgeräte zu lenken.

Anorganische Gase, welche z. B. mit beheizten Geräten gemessen werden können:

- NO<sub>x</sub> mittels Chemilumineszenz
- H<sub>2</sub>O mit dem Taupunktspiegelverfahren

Bei diesem Verfahren ist zu berücksichtigen, dass die Konzentration eines feuchten Abgases gemessen wird. Der Wasseranteil muss bekannt sein, damit er bei der Auswertung berücksichtigt werden kann. Bei grossen Wassergehalten muss sorgfältig abgeklärt werden, ob die Messung nicht durch Interferenzen verfälscht wird, da i. Allg. trockene Kalibriegase eingesetzt werden.

## 6.3 On-line-Messverfahren

### 6.3.1 Übersicht

Grundsätzlich lassen sich zahlreiche gasförmige Stoffe aufgrund ihrer physikalischen/chemischen Eigenschaften mit solchen Verfahren messen. Die folgende Übersicht enthält Beispiele und beschränkt sich auf diejenigen Stoffe, für die häufig On-line-Messverfahren eingesetzt werden:

Tab. 8 On-line-Messverfahren

| Messgrösse                        | Messprinzip/Messverfahren                                  |
|-----------------------------------|--|
| O <sub>2</sub>                    | Paramagnetismus  |
| CO <sub>2</sub>                   | NDIR-Photometrie   |
| CO                                | NDIR-Photometrie   |
| NO                                | Chemilumineszenz/NDIR-Photometrie                          |
| NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> | Konverter, d. h. Red. zu NO mit anschliessender NO-Messung |
| H <sub>2</sub> O                  | Taupunktspiegelverfahren Prallstrahlpsychrometer           |

Im Folgenden wird nur auf allgemein gültige Punkte der verschiedenen Messprinzipien eingegangen. Gerätespezifische Probleme werden nicht behandelt. Die Handhabung der Geräte soll entsprechend der Anleitungen resp. der Vorschriften des Herstellers erfolgen.

### 6.3.2 Kalibrierung auf der Messstelle

Mindestens vor Beginn und nach Beendigung der Messungen werden die Messgeräte z. B. mit entsprechenden Prüfgasen kalibriert. Bei länger dauernden Messungen wird i. Allg. 3-mal täglich, oder wenn nötig öfter kalibriert. Die Kalibrierung soll der Messaufgabe insbesondere der relevanten Beurteilungsgrösse (Grenzwert) angepasst werden. Vor der ersten Kalibrierung ist der Gasweg auf Dichtigkeit zu prüfen. Die Aufgabe des Kalibriegases soll drucklos erfolgen (z. B. Durchflussmesser oder flüssigkeitsgesperrte Überström-Öffnung) und es muss der ganze Probegasweg einbezogen werden (beheiztes Filter, beheizte Leitung, Messgasaufbereitung).

Im Allgemeinen wird zuerst der Gerätenullpunkt mit Nullgas (z. B. Stickstoff) justiert, resp. für die nachfolgende rechnerische Korrektur registriert. Danach wird das Prüfgas aufgegeben und die Steigung der Kalibrierfunktion

eingestellt, resp. für die nachfolgende rechnerische Korrektur registriert. Bei gewissen Geräten kann es nötig sein, danach noch einmal den Nullpunkt zu kontrollieren.

Handelt es sich um eine Kalibrierung nach einer Messung, wird das Gerät bei der Kalibrierung **nicht** verstellt, sondern es werden die angezeigten Werte registriert. So können auftretende Drifts festgehalten werden. Besondere Vorsicht ist bei der Nullpunktdrift angezeigt, denn nicht bei allen Geräten werden negative Werte angezeigt, resp. negative Ausgangssignale generiert.

Die Kalibrierung erfolgt der Messaufgabe entsprechend im gleichen Messbereich, wie er bei der Messung verwendet wird. Die Aufzeichnungen der Kalibrierungen gehören zu den Messdaten und sind wie diese zu archivieren.

### Kriterien für die Kalibrierungen vor Ort

Um auf der Messstelle sicher und schnell entscheiden zu können inwieweit die vorliegende Abweichung eines Gerätes die Qualität der gesamten Messung verfälscht, ist es sinnvoll, Kriterien bezüglich der maximal zulässigen Drifts zu definieren. Diese legen fest, ob eine Abweichung später rechnerisch korrigiert werden kann oder ob die Resultate, zurück bis zur letzten einwandfreien Kalibrierung, verworfen werden müssen.

### 6.3.3 Sauerstoff-Konzentration

Tab. 9 Paramagnetismus

|                     |  |
|---------------------|--|
| Messprinzip         | Die kontinuierliche Sauerstoffmessung (O <sub>2</sub> ) basiert auf dem Prinzip der hohen magnetischen Suszeptibilität des Sauerstoffes. Beispielsweise kann ein mit Stickstoff gefüllter Körper verwendet werden, der sich in einem inhomogenen Magnetfeld befindet. Dieser Körper wird je nach der Sauerstoffkonzentration des Probegases mehr oder weniger aus dem Magnetfeld verdrängt. Aus dieser Auslenkung wird das Messsignal abgeleitet <sup>[21]</sup> |
| Messgasaufbereitung | Sauerstoff wird bezüglich der Messgasaufbereitung zu den «nicht reaktiven» Gasen gezählt und kann entsprechen dem Abschnitt 6.2 aufbereitet werden   |
| Kalibrierung        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nullgas: z. B. Stickstoff</li> <li>• Prüfgas: Luftsauerstoff oder sauerstoffhaltiges Prüfgas</li> </ul>   |
| Übliche Kenndaten   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Messbereich: 0 bis 100 %-vol.</li> <li>• Messunsicherheit: mindestens 0,2 %-vol. oder je nach Konzentration des Probegases zwischen ± 2 % und ± 15 % (relativ)</li> </ul>   |

### 6.3.4 Wasserkonzentration

Das Referenzverfahren (Kondensation und Absorption) ist in Kapitel 6.4.2 beschrieben. In Fällen wo die kontinuierliche Aufzeichnung sinnvoll ist können folgende Verfahren verwendet werden.

**Tab. 10 Taupunktspiegel**

|  |   |   |
|--|---|---|
| Messprinzip  | Auf dem thermostatisierten Taupunktspiegel findet eine kontrollierte Kondensation statt. Aus dem Taupunkt wird der Partialdruck des Wassers abgeleitet. Aus diesem und dem absoluten Druck im Abgaskanal wird der Wassergehalt des Abgases berechnet. |   |
| Kalibrierung   | Auf der Messtelle ist nur eine Funktionskontrolle möglich (Eisbildung/Schmelzen bei 0 °C)   |   |
| Messgasaufbereitung  | Bei der Bestimmung der Wasserkonzentration wird nur der Feststoff aus dem Probegas entfernt. Der ganze Probegasweg bis zur Messzelle muss sorgfältig beheizt sein, damit keine Kondensation von Wasser auftreten kann.                                |   |
| Übliche Kenndaten für die Taupunkt-Messung mit dem Taupunktspiegel | Messbereich   | Taupunkt von ca. -20 bis 100 °C (entspricht bei Normbedingungen ca. 0,1 bis 100 %-vol.)   |
|  | Messunsicherheit  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Taupunkt &lt; 40 °C ± 5 % (relativ)</li> <li>• Taupunkt &gt; 40 °C ± 2,0 °C</li> </ul> |
| Wichtig für die Messung des Wassergehaltes                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vermeiden von Kaltstellen im ganzen Probegasweg bis und mit dem Geräteanschluss</li> <li>• Saubere Spiegeloberfläche</li> </ul>  |   |

Diese Messmethode soll nicht für sich allein für die Bestimmung des Wassergehaltes eingesetzt werden, da im Abgas vorhandene kondensierbare Stoffe (ausser dem Wasser) zu Störungen führen können. Eine parallele Bestimmung des Wassergehaltes mit einer volumetrischen oder gravimetrischen Methode (siehe Kap. 6.4.2) ist deshalb zu empfehlen.

**Tab. 11 Psychrometer**

|   |  |   |
|---|--|---|
| Messprinzip   | Der Probegasstrom wird auf einen kleinen mit Wasser gefüllten Behälter geleitet, dessen Temperatur genau gemessen wird. Je nach Wasserkonzentration des Probegases verdunstet aus dem Behälter Wasser und entzieht ihm dabei Wärme. Aus der Probegastemperatur und der Temperatur des Bades kann die Feuchte des Probegases abgeleitet werden. |   |
| Kalibrierung  | Eine Kalibrierung auf der Messtelle ist nicht möglich. Eine parallele Bestimmung des Wassergehaltes mit einer volumetrischen oder gravimetrischen Methode (siehe Kap. 6.4.2) ist deshalb zu empfehlen.   |   |
| Messgasaufbereitung   | Bei der Bestimmung des Wassergehaltes wird nur der Feststoff aus dem Probegas entfernt. Der ganze Probegasweg bis zur Messzelle muss sorgfältig beheizt sein, damit keine Kondensation von Wasser auftreten kann. Allerdings darf bei gewissen Geräten die Probegastemperatur beim Eintritt in die Messzelle nicht zu hoch liegen.             |   |
| Übliche Kenndaten für die Taupunkt-Messung mit dem Psychrometer | Messbereich  | Taupunkt ca. 10 bis 100 °C (entspricht bei Normbedingungen ca. 1 bis 100 %-vol.)  |
|   | Messunsicherheit   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Taupunkt &lt; 40 °C ± 2 °C (absolut)</li> <li>• Taupunkt &gt; 40 °C ± 5 % (relativ)</li> </ul> |

### 6.3.5 Kohlendioxid-Konzentration

Tab. 12 Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR)

|  |   |   |
|--|---|---|
| Messprinzip  | Das Messverfahren nutzt die Absorption infraroter Strahlung durch CO <sub>2</sub> , wobei keine spektrale Zerlegung stattfindet (nicht-dispersiv). Die Absorption in einer Referenzküvette wird mit derjenigen in der mit Probegas gefüllten Küvette verglichen. <sup>[22]</sup>  |   |
| Kalibrierung                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Nullgas</i>: z. B. Stickstoff</li> <li>• <i>Prüfgas</i>: entsprechend der Messaufgabe</li> </ul>  |   |
| Messgasaufbereitung                                | Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ) kann bei den meisten Anlagentypen bezüglich der Messgasaufbereitung ebenfalls zu den «nicht reaktiven» Gasen gezählt werden. Obwohl Kohlendioxid in Wasser löslich ist, gehen jedoch bei den relativ hohen Konzentrationen nur vernachlässigbare Anteile im «sauren» Kondensat verloren. Das Probegas kann deshalb i. Allg. entsprechend der Angaben im Abschnitt 6.2 aufbereitet werden. Falls signifikante Verluste auftreten, ist auf eine andere Messgasaufbereitung auszuweichen.<br>Hinweis: Kieselgel adsorbiert Kohlendioxid zu einem gewissen Anteil und kann Minderbefunde zur Folge haben. |   |
| Übliche Kenndaten für die CO <sub>2</sub> -Messung | Messbereich   | 0 bis 20 %-vol.   |
|  | Messunsicherheit  | mindestens 0,2 %-vol. oder entsprechend der vorliegenden Konzentration ± 10 % (relativ) |

### 6.3.6 Kohlenmonoxid-Konzentration

Tab. 13 Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR)

|                                      |  |  |
|--------------------------------------|--|--|
| Messprinzip                          | Das Messprinzip ist im Abschnitt 6.3.5 am Beispiel des CO <sub>2</sub> beschrieben. Die NDIR-Methode ist das europäische Referenzverfahren für CO <sup>[23]</sup> .  |  |
| Querempfindlichkeiten                | Durch die im Allgemeinen viel höhere Konzentration von CO <sub>2</sub> im Abgas von Verbrennungsprozessen können Interferenzen auftreten, die je nach Gerät automatisch kompensiert oder rechnerisch korrigiert werden müssen. Lachgas absorbiert IR-Strahlung in den gleichen Spektrenbereichen wie Kohlenmonoxid und dadurch können bei NDIR-Geräten Interferenzen entstehen. Bei gewissen Anlagen wie z. B. Klärschlammverbrennungen oder SNCR-Entstückeranlagen mit Harnstoff als Reduktionsmittel kann Lachgas in bedeutenden Konzentrationen auftreten. Wenn Interferenzen auftreten resp. zu erwarten sind, muss die Lachgaskonzentration gemessen und deren Einfluss auf das Messsignal korrigiert werden. |  |
| Kalibrierung                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Nullgas</i>: z. B. Stickstoff</li> <li>• <i>Prüfgas</i>: entsprechend der Messaufgabe</li> </ul>   |  |
| Messgasaufbereitung                  | Kohlenmonoxid (CO) wird bezüglich der Messgasaufbereitung zu den «nicht reaktiven» Gasen gezählt und kann entsprechend dem Abschnitt 6.2 aufbereitet werden.   |  |
| Übliche Kenndaten für die CO-Messung | Messbereiche   | von 0 – 100 ppm bis 0 – 10 000 ppm   |
|                                      | Bestimmungsgrenze  | 5 mg/m <sup>3</sup>  |
|                                      | Messunsicherheit   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konzentrationen &lt; 50 mg/m<sup>3</sup> ± 5 mg/m<sup>3</sup></li> <li>• Konzentrationen &gt; 50 mg/m<sup>3</sup> ± 10 % (relativ)</li> </ul> |

### 6.3.7 Stickstoffmonoxid-Konzentration

Tab. 14 Chemilumineszenz

|                                      |  |   |
|--------------------------------------|--|---|
| Messprinzip                          | NO reagiert mit O <sub>3</sub> zu NO <sub>2</sub> , wobei ein Teil der entstehenden NO <sub>2</sub> -Moleküle in einen angeregten Zustand gelangt. Diese angeregten Moleküle fallen in den Grundzustand zurück und emittieren dabei Lumineszenzstrahlung. Durch Messung der Intensität dieser Strahlung kann die NO-Konzentration bestimmt werden. Die Chemilumineszenz-Methode ist das europäische Referenzverfahren für Stickoxide <sup>[25]</sup> .   |   |
| Kalibrierung                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Nullgas</i>: z. B. Stickstoff</li> <li>• <i>Prüfgas</i>: entsprechend der Messaufgabe</li> </ul>   |   |
| Messgasaufbereitung                  | Stickstoffmonoxid (NO) wird bezüglich der Messgasaufbereitung zu den «nicht reaktiven» Gasen gezählt und kann entsprechend Abschnitt 6.2 aufbereitet werden. Die Strahlungsausbeute der Lumineszenz ist von der Zusammensetzung des Probegases abhängig. Vor allem hohe Konzentrationen von Wasser, Kohlendioxid und allenfalls weiteren Komponenten führen bei gewissen Geräten zu einem sog. Quenching und dadurch zu Minderbefunden. Diese Interferenzen sind bei den Messungen zu berücksichtigen. |   |
| Übliche Kenndaten für die NO-Messung | Messbereiche   | von 0 – 10 ppm bis 0 – 10 000 ppm   |
|                                      | Bestimmungsgrenze  | 2 mg/m <sup>3</sup> (angegeben als NO <sub>2</sub> )  |
|                                      | Messunsicherheit   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konzentrationen &lt; 20 mg/m<sup>3</sup> ± 2 mg/m<sup>3</sup> (angegeben als NO<sub>2</sub>)</li> <li>• Konzentrationen &gt; 20 mg/m<sup>3</sup> ± 10 % (relativ)</li> </ul> |

Tab. 15 Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR)

*Diese Geräte sind vor allem auf Wasser querempfindlich, da dieses ebenfalls die Strahlung in diesem Wellenlängenbereich absorbiert. Es sollen nur Geräte verwendet werden, deren Äquivalenz mit dem Referenzverfahren gezeigt wurde.*

|                                      |  |   |
|--------------------------------------|--|---|
| Messprinzip                          | Das Messprinzip ist im Abschnitt 6.3.5 am Beispiel des CO <sub>2</sub> beschrieben.  |   |
| Kalibrierung                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Nullgas</i>: z. B. Stickstoff</li> <li>• <i>Prüfgas</i>: entsprechend der Messaufgabe</li> </ul> |   |
| Messgasaufbereitung                  | siehe oben, Messgasaufbereitung im Abschnitt Chemilumineszenz  |   |
| Übliche Kenndaten für die NO-Messung | Messbereiche   | von 0 – 100 ppm bis 0 – 10 000 ppm  |
|                                      | Bestimmungsgrenze  | 5 mg/m <sup>3</sup> (angegeben als NO <sub>2</sub> )  |
|                                      | Messunsicherheit   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konzentrationen &lt; 50 mg/m<sup>3</sup> ± 5 mg/m<sup>3</sup> (angegeben als NO<sub>2</sub>)</li> <li>• Konzentrationen &gt; 50 mg/m<sup>3</sup> ± 10 % (relativ)</li> </ul> |

### 6.3.8 Stickstoffdioxid-Konzentration

Tab. 16 Stickstoffdioxid-Konzentration

|  |  |  |
|--|--|--|
| Messprinzip  | Mit einem Konverter wird Stickstoffdioxid (NO <sub>2</sub> ) zu Stickstoffmonoxid (NO) reduziert und dieses als NO gemessen <sup>[25]</sup> . Bei den für Emissionsmessungen verwendeten Geräten kommen verschiedene Konverter zum Einsatz: z. B. Kohlenstoff, Molybdän oder Stahlkonverter.   |  |
|  | Kohlenstoffkonverter   | NO <sub>2</sub> + C → NO + CO die Betriebstemperatur beträgt ca. 350 °C  |
|  | Molybdänkonverter  | 2 NO <sub>2</sub> → 2 NO + O <sub>2</sub> 3 NO <sub>2</sub> + 2 Mo → 3 NO + 2 MoO <sub>3</sub> die Betriebstemperatur beträgt ca. 450 °C |
|  | Stahlkonverter   | 2 NO <sub>2</sub> → 2 NO + O <sub>2</sub> die Betriebstemperatur beträgt ca. 650–750 °C  |
| Probleme mit Konvertern                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Querempfindlichkeiten auf Ammoniak sind je nach Konvertertyp unterschiedlich gross Querempfindlichkeiten auf HNO<sub>3</sub> und div. andere Stickoxide sind i. Allg. im Emissionsbereich kein Problem</li> <li>• Korrosion und Verschmutzung und dadurch bedingt ein reduzierter Konvertierungsgrad</li> <li>• Nebenreaktionen der Stickoxide im Konverter</li> </ul>  |  |
| Kalibrierung                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Nullgas</i>: z. B. Stickstoff</li> <li>• <i>Prüfgas</i>: NO-Kalibriergas für beide Kanäle. Da die Verwendung von NO<sub>2</sub>-Prüfgasen sehr problematisch ist, wird es im Allgemeinen auf der Messstelle nicht eingesetzt.</li> <li>• <i>Konverter</i>: Der Wirkungsgrad des Konverters muss in einem regelmässigen Rhythmus (z. B. mindestens einmal jährlich), oder bei Verdacht auf Störungen, überprüft werden</li> </ul>   |  |
| Literatur  | [24], [25]   |  |
| Messgasaufbereitung                                | <p>Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) wird bezüglich der Messgasaufbereitung zu den «reaktiven» Gasen gezählt, da es sich in Wasser lösen kann und so Verluste auftreten können. Ein Unterschreiten des Wassertaupunktes vor dem Messgerät soll vermieden werden.</p> <p>Wird ein Konverter vor der Messgasaufbereitung verwendet, liegen die im Probegas enthaltenen Stickoxide danach als NO vor. Der Wasseranteil kann in diesem Fall z. B. durch Kondensation (siehe Abschnitt 6.2) aus dem Probegas entfernt werden.</p> <p>Unter gewissen Bedingungen kann gemäss EN 14792<sup>[24]</sup> das Kondensationsverfahren für die Messgasaufbereitung verwendet werden. Allerdings muss der Probengaskühler so beschaffen sein, dass möglichst wenig NO<sub>2</sub> im Kondensat absorbiert wird. Weil Überdruck im Kühlsystem die Verluste an NO<sub>2</sub> im Kondensat erhöht, muss die Pumpe zwischen dem Kühlsystem und dem Analysegerät installiert sein. Das Kondensationsverfahren darf nicht eingesetzt werden, wenn das gemessene Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> mehr als 10 % beträgt.</p> |  |
| Übliche Kenndaten für die NO <sub>x</sub> -Messung | Die Kenndaten richten sich nach dem Messprinzip der NO-Bestimmung (siehe oben). Zusätzlich sind die Fehler durch den Konverter (Wirkungsgrad, Interferenzen) zu berücksichtigen.   |  |

## 6.4 Off-line-Messverfahren

Vorteile dieser Verfahren gegenüber den On-line-Messverfahren:

- kostengünstige Messeinrichtungen; die aufwendige Analytik kann im Labor durchgeführt werden
- im Allgemeinen kann eine höhere Selektivität erreicht werden, da der selektiven Analytik bereits eine selektionierende Anreicherung vorgeschaltet ist

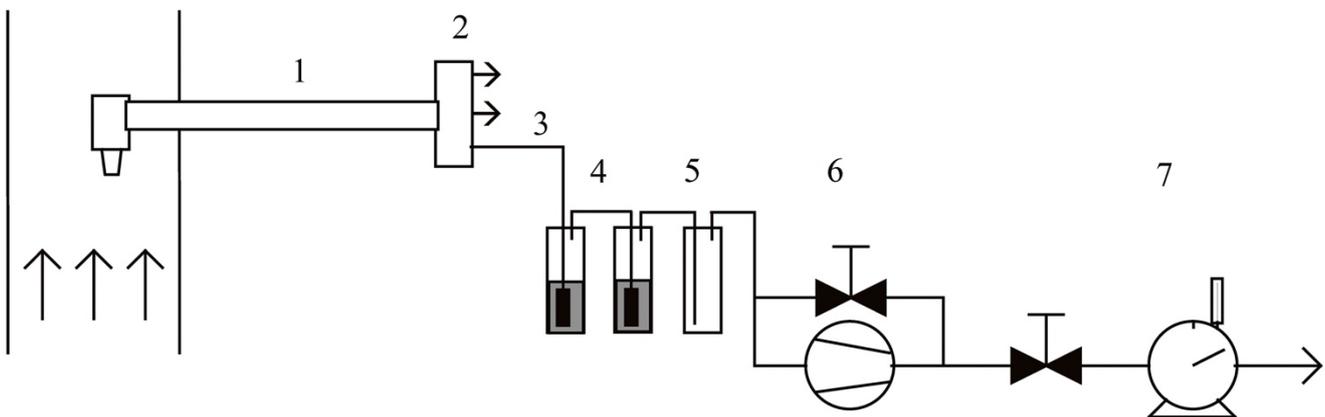
Diesen Vorteilen stehen zwei wichtige Nachteile gegenüber:

- mit der anreichernden Probenahme werden keine Informationen über den zeitlichen Verlauf der Emissionen während der Probenahme erhalten
- das Resultat der Analysen liegt erst mit zeitlicher Verzögerung vor

### 6.4.1 Allgemeines zur anreichernden Probenahme

Bei diesen Messverfahren wird ein Teilvolumenstrom mittels einer Förderpumpe durch eine Sammelphase (Waschflasche, Adsorptionsrohr, Kühlfalle) geleitet. Die zu messende Verbindung wird zurückgehalten, reichert sich an und wird anschliessend nach dem Transport ins Labor analysiert. Grundsätzlich sind sowohl flüssige wie auch feste Sammelphasen möglich. Bei der Messung von anorganischen Gasen werden praktisch ausschliesslich flüssige Sammelphasen verwendet. Die genaue Ermittlung der Probegasvolumina stellt einen wichtigen Teil dieser Methoden dar und ist in Kapitel 3 genauer erläutert.

Abb. 12 Beispiel einer Probenahmeeinrichtung



1 Probenahmesonde mit beheiztem Absaugrohr und nötigenfalls beheiztes Filter (kann innen- oder aussenliegend angeordnet sein); 2 beheizter Adapter zur Aufteilung des Teilvolumenstroms für die parallele Probenahme von verschiedenen Komponenten; 3 ev. kurze unbeheizte Verbindungsleitung aus z. B. PTFE; 4 Absorptionssystem, ev. gekühlt; 5 Tropfenabscheider, ev. gekühlt; 6 Pumpe mit Regelmöglichkeit; 7 Gasuhr mit Thermometer z. B. flüssigkeitsgesperrte Gasuhr oder Trockenturm und Balgengaszähler

Um Kondensation von Wasser und damit Verluste der zu messenden Komponente zu vermeiden, werden die gasführenden Teile der Probenahmeapparatur beheizt. Falls zwischen dem Verteiler und der Sammelphase eine kurze unbeheizte Verbindung (z. B. aus PTFE) verwendet wird, gehört deren Inhalt zur Probe, d. h. die Verbindung wird nach der Probenahme gespült und die Spüllösung mit dem Inhalt der ersten Absorptionslösung vereinigt.

#### Probenahme durch Absorption

Der Teilvolumenstrom wird durch Gaswaschflaschen (Frittenwaschflaschen) geleitet, welche mit einer geeigneten Absorptionslösung gefüllt sind. Es werden mindestens zwei Gaswaschflaschen hintereinander geschaltet, wobei die letzte Flasche nicht mehr als 10 % der Gesamtmenge des Schadstoffes enthalten darf. Anschliessend an das Absorptionssystem folgen ein Tropfenabscheider sowie Pumpe und Gasuhr.

*Hinweis:* Kohlendioxid löst sich bis zu einem gewissen Anteil im Wasser. Bei mit Wasser gesperrten Gasuhren soll vor Beginn der Messung eine CO<sub>2</sub>-Sättigung des Wassers erreicht werden (z. B. 10 Min. spülen mit Probegas).

- Besonders zu beachten ist
  - Beim Einsatz von flüchtigen Absorptionslösungen oder bei sehr heissen Abgasen müssen die Absorptionslösungen gekühlt werden. Nötigenfalls muss dem Absorptionssystem ein Kühler vorgeschaltet werden, dessen Kondensat auch in die Analyse einbezogen werden muss.

Im Folgenden sind Verfahren zur Bestimmung von einigen gasförmigen, anorganischen Schadstoffen angegeben:

**Tab. 17 Verfahren zur Bestimmung von einigen gasförmigen, anorganischen Schadstoffen**

| Schadstoff                    | Absorptionslösung        | Referenz                       |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| anorg. Chlorverbindungen      | Wasser                   | EN 1911 <sup>[20]</sup>        |
| anorg. Fluorverbindungen      | Natronlauge verdünnt     | VDI 2470 Bl. 1 <sup>[26]</sup> |
| Schwefeldioxid                | Wasserstoffperoxidlösung | EN 14791 <sup>[27]</sup>       |
| basische N-Verb. und Ammoniak | Schwefelsäure verdünnt   | VDI 3496 Bl. 1 <sup>[28]</sup> |

#### 6.4.2 Wasser-Konzentration

Das Referenzverfahren für die Bestimmung der Wasserkonzentration durch Kondensation oder Absorption wird in EN 14790 beschrieben<sup>[29]</sup>. In Fällen wo die Wasserkonzentration nur zur Normierung auf trockene Bedingungen verwendet wird, können die folgenden, leicht vereinfachten Verfahren verwendet werden.

##### Probenahme durch Kondensation

Bei der Feststoffmessung wird ein relativ grosser Teilvolumenstrom aus dem Abgaskanal entnommen. Nach der Filtration wird ein grosser Teil des im Abgas enthaltenen Wassers auskondensiert. Die Restfeuchte nach dem Kühler muss berücksichtigt werden. Dies kann bei kleinen Restkonzentrationen rechnerisch erfolgen, indem die Temperatur am Austritt des Kühlers als Taupunkt verwendet wird. Wird das vorgekühlte Probegas zusätzlich durch einen Trockenturm (z. B. Silicagel) geleitet, dann kann das adsorbierte Wasser darin gravimetrisch erfasst und zum Kondensat addiert werden.

Die **Analyse** erfolgt volumetrisch und/oder gravimetrisch.

**Tab. 18 Übliche Kenndaten für die Messung der Wasserkonzentration mittels Kondensation**

|                  |  |
|------------------|--|
| Messbereich      | untere Grenze: Der Taupunkt der Probe muss deutlich über der Kühler Temperatur liegen und es muss sich eine messbare Kondensatmenge ergeben.<br>Bei Bedarf sind nach der Kondensation 2 Silicagelpatronen in Reihe zu verwenden. |
| Messunsicherheit | ± 10 % (relativ)   |

##### Probenahme durch Adsorption

Der Wassergehalt des Abgases kann auch vollständig mittels Adsorption (z. B. Silicagel) bestimmt werden. Der Probegasweg ist sorgfältig zu beheizen und möglichst kurz zu halten. Das Probegas wird durch eine zuvor gewogene Trocknungspatrone geleitet und das Volumen wird, wie bei anreichernden Probenahmeverfahren üblich, z. B. mit einer Gasuhr bestimmt. Das Abgasvolumen richtet sich nach der Wasserkonzentration im Abgas und der Dimension des Adsorbers.

Die **Analyse** erfolgt gravimetrisch.

**Tab. 19 Übliche Kenndaten für die Messung der Wasserkonzentration durch Adsorption**

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Messbereich             | untere Grenze: 0,1 Messunsicherheit %-vol. (Wägegenauigkeit) |
| <b>Messunsicherheit</b> | <b>± 10 % (relativ)</b>                                      |

Im Allgemeinen sind 2 Trocknungspatronen in Reihe zu verwenden. Es muss sichergestellt werden, dass der Wassergehalt nach den Adsorbieren vernachlässigbar ist.

### 6.4.3 Konzentration von anorganischen Chlorverbindungen

#### Probenahme

Das Referenzverfahren ist in den EN 1911 1 – 3 beschrieben, welche gegenwärtig zum neuen Standard EN 1911 zusammengefasst werden<sup>[20]</sup>. Die Bestimmung der Konzentrationen der gasförmigen anorganischen Chlorverbindungen (im Resultat als HCl angegeben) erfolgt mittels anreichernder Probenahme in Wasser.

#### Analytik

Für die Analyse der Absorptionslösungen werden in EN1911 die folgenden Methoden beschrieben:

- potentiometrische Titration (Silbernitrat)
- photometrische Bestimmung (Quecksilberthiocyanat)
- Ionenchromatographie

**Tab. 20 Übliche Kenndaten für die Messung der Konzentration der gasförmigen anorganischen Chlorverbindungen**

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Probegasvolumen          | ca. 100 l  |
| <b>Bestimmungsgrenze</b> | <b>je nach Analysemethode: 0,2 – 2 mg/m<sup>3</sup></b>  |
| <b>Messunsicherheit</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konzentrationen &lt; 2 mg/m<sup>3</sup> ± 0,3 mg/m<sup>3</sup></li> <li>• Konzentrationen &gt; 2 mg/m<sup>3</sup> ± 15 % (relativ)</li> </ul> |

### 6.4.4 Konzentration von anorganischen Fluorverbindungen

#### Probenahme

Ein geeignetes Verfahren ist in der VDI-Richtlinie 2470, Bl. 1 beschrieben<sup>[26]</sup>. Die Bestimmung der Konzentrationen der gasförmigen anorganischen Fluorverbindungen (im Resultat als HF angegeben) erfolgt mittels anreichernder Probenahme in Natriumhydroxidlösung (0,1 mol/l). In dieser Absorptionslösung wird auch ein Teil des im Probegas enthaltenen Kohlendioxids absorbiert. Dies muss bei der Volumenmessung berücksichtigt werden.

Bei gewissen Anlagen (z. B. Kehrlichtverbrennungsanlagen) kann die Probenahme auch in Wasser statt Natronlauge als Absorptionslösung stattfinden (gemeinsam mit der Probenahme von HCl, siehe oben). Bei anderen Anlagentypen wie z. B. Keramiköfen, kann die Probenahme in Wasser jedoch zu Minderbefunden führen, da das Fluor hier als Siliziumhexafluorid vorliegt.

## Analytik

Für die Analyse der Absorptionslösungen werden in der VDI-Richtlinie die folgenden Methoden beschrieben:

- Wasserdampfdestillation; photometrische Bestimmung mit Alizarin-Komplexan-Methode
- direkte potentiometrische Bestimmung mit einer fluoridsensitiven Elektrode

Abweichend davon können die Proben auch mittels Ionenchromatographie analysiert werden.

**Tab. 21 Übliche Kenndaten für die Bestimmung der Konzentration der gasförmigen anorganischen Fluorverbindungen**

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Probegasvolumen           | ca. 100 l  |
| <b>Bestimmungsgrenze</b>  | 0,2 mg/m <sup>3</sup>  |
| <b>Messunsicherheit</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konzentrationen &lt; 1 mg/m<sup>3</sup> ± 0,2 mg/m<sup>3</sup></li> <li>• Konzentrationen &gt; 1 mg/m<sup>3</sup> ± 20 % (relativ)</li> </ul> |
| Besonders zu beachten ist | <b>Die mit dem Probegas in Kontakt kommenden Geräteteile müssen aus Quarzglas oder fluoridarmem Glas hergestellt sein</b>  |

## 6.4.5 Konzentration von Schwefeldioxid

### Probenahme

Das Referenzverfahren ist in EN 14791 beschrieben<sup>[27]</sup>. Die Bestimmung der Schwefeldioxid-Konzentration (SO<sub>2</sub>) erfolgt mit anreichernder Probenahme in einer 0,3 %-igen Wasserstoffperoxidlösung. Falls sich bei höheren Konzentrationen als 1000 mg/m<sup>3</sup> der Wirkungsgrad für die Absorption verschlechtert, wird empfohlen, entweder den Volumenstrom zu verringern oder die Konzentration der Absorptionslösung zu erhöhen. Das Schwefeldioxid wird in dieser Lösung zum Sulfat oxidiert und als solches darin zurückgehalten.

Die Temperatur der beheizten Entnahmesonde und des Filters (Quarzfaser) ist so hoch zu wählen, dass eine Kondensatbildung (Säuretaupunkt) verhindert wird.

Im Allgemeinen wird mit dieser Methode auch die Summe der Schwefeloxide bestimmt. Das Resultat der Schwefeloxidkonzentration wird als Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) angegeben.

### Analytik

Für die Analyse der Absorptionslösungen wird entweder eine Titration mit Bariumperchloratlösung gegen Thorin oder die Ionenchromatographie eingesetzt:

**Tab. 22 Übliche Kenndaten für die Messung der Schwefeldioxid-Konzentration**

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Probegasvolumen          | ca. 100 l   |
| <b>Bestimmungsgrenze</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2 mg/m<sup>3</sup> (Thorinmethode)</li> <li>• 0,1 mg/m<sup>3</sup> (Ionenchromatographie)</li> </ul>   |
| <b>Messunsicherheit</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ± 2 mg/m<sup>3</sup> resp. ± 15 % (relativ) (Thorinmethode)</li> <li>• 0,1 mg/m<sup>3</sup> resp. ± 15 % (relativ) (Ionenchromatographie)</li> </ul> |

## 6.4.6 Ammoniak und gasförmige Ammoniumverbindungen

### Einleitung

Mit dieser in VDI 3496 Blatt 1 beschriebenen Methode wird die Summe von Ammoniak und gas- oder partikelförmigen Ammoniumverbindungen bestimmt<sup>[28]</sup>. Da signifikante Anteile dieser Stoffe feststoffgebunden vorliegen können, ist eine Netzmessung mit isokinetischer Probenahme nötig. Als Absorptionsmittel wird 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet.

### Probenahme

Zur Probenahme können zwei Einrichtungen verwendet werden:

- Messfilter (innen- oder aussenliegend) für die Feststoffe und Gaswaschflaschen für den gasförmigen Anteil
- Standard Impinger für Feststoffe und gasförmigen Anteil

Es handelt sich in beiden Fällen um eine anreichernde Probenahme gemäss Kapitel 6.4. Zusätzlich müssen die für die Entnahme von Feststoffen relevanten Teile und Bedingungen dem Kapitel 4 entsprechen. Dies betrifft insbesondere Düse, Krümmer, Filter, Absaugrohr und Volumenstrom. Nach jeder Einzelprobe muss der gesamte Gasweg mit Absorptionslösung gespült werden.

### Analytik

Die Bestimmung der Konzentration von Ammoniak und Ammoniumverbindungen erfolgt fotometrisch oder mit Ionenchromatographie (VDI 3869 Blatt 3<sup>[30]</sup>).

Die auf dem Filter zurückgehaltenen Ammoniumverbindungen werden durch Schütteln in 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert.

Da im Fall 2 der gesamte Volumenstrom der Absorptionslösung zugeführt wurde, können die ammoniumhaltigen Lösungen aus den Feststoffen und die Spüllösung gemeinsam mit der Absorptionslösung des ersten Impingers analysiert werden.

Tab. 23 Geschätzte Kenndaten für die Messung der Konzentration von Ammoniumverbindungen

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Probegasvolumen</b>            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ca. 100 l (Waschflasche, Fall 1);</li> <li>• ca. 1000 l (Impinger, Fall 2)</li> </ul>                                   |
| <b>Bestimmungsgrenze</b>          | • 0,5 mg/m <sup>3</sup>  |
| <b>Messunsicherheit</b>           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• &lt; 3 mg/m<sup>3</sup> ± 0,5 mg/m<sup>3</sup> (absolut)</li> <li>• &gt; 3 mg/m<sup>3</sup> ± 15 % (relativ)</li> </ul> |
| <b>Analytische Nachweisgrenze</b> | • 0,1 mg/l   |

---

### Bemerkung

In bestimmten Fällen können die partikelförmigen Ammoniumverbindungen vernachlässigt werden. Sicher gilt dies, wenn die Staubkonzentration viel kleiner ist als die Konzentration von gasförmigem Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

### Wichtig

- Die Methode, d. h. Probenahme und Extraktion, ist nicht validiert.
- Die Verwendung von Ionenchromatographie oder ionensensitiver Elektrode ist nicht validiert. Die analytische Nachweisgrenze ist abhängig von der verwendeten Methode.
- Die hier verwendeten Filter können nicht für die gravimetrische Bestimmung der Feststoffkonzentration verwendet werden, da die dazu nötige Konditionierung (z. B. Kap. 4.2.3) zu Verlusten führen kann.

### Literatur

- [20] EN 1911: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl – Standardreferenzverfahren (Dezember 2010).
- [21] EN 14789: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Volumenkonzentration von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) – Referenzverfahren – Paramagnetismus (November 2005).
- [22] ISO 12039; Stationary source emissions – Determination of the volumetric concentration of CO, CO<sub>2</sub>, and oxygen – Performance characteristics and calibration of an automated measuring system (Juni 2001).
- [23] EN 15058: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid (CO) – Referenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie (Mai 2006).
- [24] EN 14792: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>) – Referenzverfahren: Chemilumineszenz (November 2005).
- [25] ISO 10849; Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Performance characteristics of automated measuring systems (April 1996).
- [26] VDI-Richtlinie 2470 Blatt 1; Messung gasförmiger Emissionen; Messen gasförmiger Fluor-Verbindungen; Absorptions-Verfahren (1975, bestätigt 2006).
- [27] EN 14791: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid – Referenzverfahren (November 2005).
- [28] VDI-Richtlinie 3496 Blatt 1; Messen gasförmiger Emissionen; Bestimmen der durch Absorption in Schwefelsäure erfassbaren basischen Stickstoffverbindungen (1982, bestätigt 2008).
- [29] EN 14790: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von Wasserdampf in Leitungen (November 2005).
- [30] VDI-Richtlinie 3869 Blatt 3; Messen von Ammoniak in der Außenluft – Probenahme mit beschichteten Diffusionsabscheidern (Denudern) – Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse (Oktober 2010).

---

# 7 Messung von organischen Stoffen

## 7.1 Einleitung

Trotz der lufthygienischen Bedeutung der organischen Verbindungen hat sich deren routinemässige Messung erst in jüngerer Zeit etabliert. Die effektivste Methode zur Verminderung der Stoffkonzentrationen in der Atmosphäre ist die Erfassung und technische Sanierung von Emissionsquellen. Die schweizerische Luftreinhalteverordnung (LRV)<sup>[31]</sup> limitiert die Emissionen von organischen Stoffen durch Festlegen von Emissionsgrenzwerten. In Anhang 1 LRV finden sich solche Grenzwerte für 120 einzelne Verbindungen oder Verbindungsklassen. In den Anhängen 2 und 3 finden sich weitere Emissionsbegrenzungen für ca. 35 Anlagentypen. In den Emissions-Messempfehlungen sind Schweizer Normen SN/EN und VDI-Vorschriften angeführt, die Methoden für die Bestimmung von nur ca. 20 organischen Verbindungen enthalten; d. h. hier besteht nach wie vor ein bedeutendes Methodendefizit. Bei der Entwicklung oder Anpassung von Methoden kann auf verschiedene Sammlungen aus dem Aussenluftbereich oder der Arbeitshygiene zurückgegriffen werden.

Üblich und zur Zeit das einzige robuste On-line-Messverfahren für organische Emissionen ist die Messung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID).

**Achtung!** Gemische von organischen Verbindungen können toxisch sein und/oder in explosionsfähigen Zusammensetzungen vorliegen. Dies gilt sowohl für das Probegas, wie auch für die Umgebung in der die Probenahme- und Messapparaturen betrieben werden. Die entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen sind schon bei der Planung zu berücksichtigen und bei der Durchführung strikte einzuhalten.

## 7.2 Gesamtkohlenstoff-Messungen mit dem Flammenionisationsdetektor (FID)

### 7.2.1 Grundlagen

Mit dem FID wird kontinuierlich die Summenkonzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffes in mgC/m<sup>3</sup> bestimmt. Das Probegas wird in der Flamme eines wasserstoffhaltigen Brenngases und Luft verbrannt. Die Leitfähigkeit der Flamme wird als Strom durch zwei unter elektrischer Spannung stehende Elektroden gemessen. Dieses Signal ist proportional zu der Anzahl Kohlenstoffatome, die in der Flamme verbrannt werden. Das Ansprechverhalten (Responsefaktor) hängt jedoch von der Art der Bindung des jeweiligen Kohlenstoffatoms ab. Dies bedeutet, dass hohe Anteile von Verbindungen mit geringer FID-Response zu unterschätzten Messresultaten führen, falls sie nicht wie unten beschrieben korrigiert werden können.

---

Die FID-Messung wird angewendet für:

- Messung der gas- und dampfförmigen organischen Emissionen nach LRV
- Informationen über das Zeitverhalten der Emission; d. h. ob zum Zeitpunkt einer Probenahme überhaupt relevante Emissionen stattgefunden haben
- Abgase, die nur eine einzelne organische Komponente enthalten
- Abgase mit Stoffgemischen, in denen nur sehr hohe von sehr tiefen Konzentrationen unterschieden werden sollen

### **Konvention**

Zur Überprüfung von Anlagen, die im Anhang 2 LRV verzeichnet sind und für die eine Begrenzung der Emissionen von gas- und dampfförmigen organischen Stoffen besteht, wird der Flammenionisationsdetektor FID eingesetzt. Das Resultat wird als Gesamtkohlenstoff (gasförmiger organisch gebundener Kohlenstoff; gasf. org. geb. C) angegeben. Die Responsefaktoren der gemessenen Verbindungen werden bei der Auswertung gleich 1 gesetzt.

### **Bemerkung**

In EN 12619 (Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs in geringen Konzentrationen in Abgasen)<sup>[32]</sup>, sind Mindestanforderungen für die zu verwendenden Geräte angegeben. Es werden maximal tolerierbare Abweichungen für die Linearität und die Sauerstoff-querempfindlichkeit sowie für die Responsefaktoren von ausgewählten Verbindungen festgelegt. Eine Methode für hohe Konzentrationen ist in EN 13526 beschrieben<sup>[33]</sup>.

Bei der FID-Messung gelten als gas- und dampfförmig alle Stoffe, welche ein geeignetes Filter, das auf eine Temperatur von  $150 \pm 10$  °C beheizt ist, passieren.

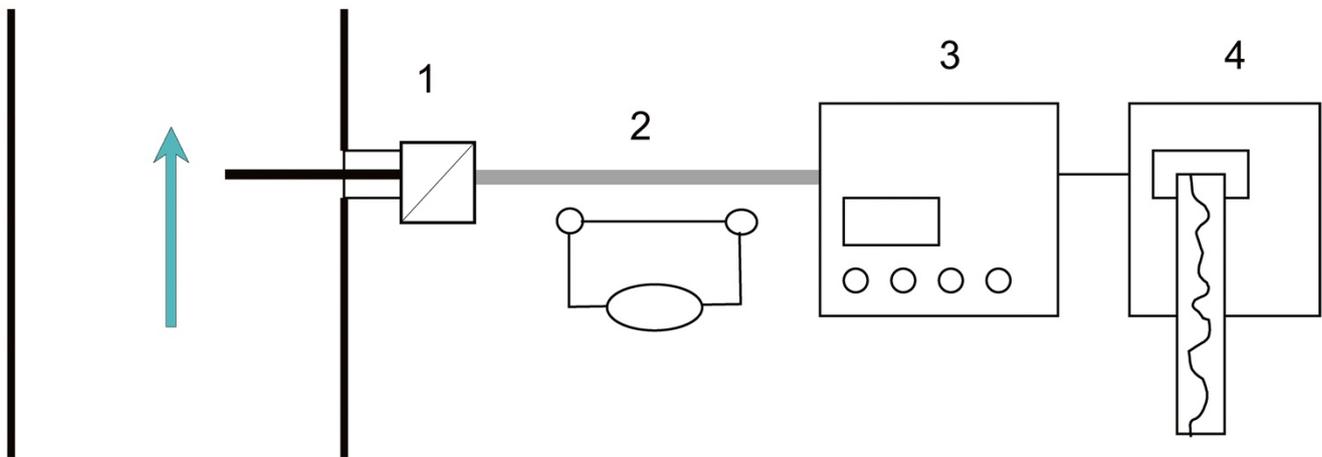
## **7.2.2 Probenahme und Messgasaufbereitung**

Bei gas- und dampfförmigen organischen Stoffen kann häufig davon ausgegangen werden, dass sie genügend homogen über den Messquerschnitt verteilt sind. Bei homogener Verteilung kann die Entnahme der Gase fix an einem Punkt ungefähr in der Mitte des Messquerschnittes erfolgen. Falls die Voraussetzung der homogenen Schadstoffverteilung nicht erfüllt ist, muss das Probegas an verschiedenen Stellen der Messebene entnommen werden (Netzmessung; siehe Kapitel 2), um eine repräsentative Probenahme sicherzustellen.

Die Filtration bei der Messung von gasförmigen organischen Stoffen wird im Allgemeinen zum Schutze der Messgeräte eingesetzt. Da die Temperatur des Filters die Messung vor allem bei Anwesenheit von schwererflüchtigen Verbindungen beeinflussen kann, werden die Geräteteile ausserhalb des Abgaskanals und die Filtertemperatur auf  $150 \pm 10$  °C festgelegt. Um Kondensationen und Adsorptionen zu vermeiden, werden die nachfolgende Leitungen und Geräteteile i. Allg. auf 180 °C beheizt. Die beheizte Leitung zwischen Filter und FID-Gerät soll aus rostfreiem Stahl oder PTFE gefertigt und möglichst kurz sein. Die schematische Darstellung einer Messeinrichtung ist in Abb. 13 dargestellt.

Weitere Informationen zur Messgasaufbereitung befinden sich im Abschnitt 6.2.

Abb. 13 Probenahme und Messung mit dem FID



1 beheiztes Filter (von  $150\text{ C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ ); 2 beheizte Leitung; 3 Flammenionisationsdetektor (FID); 4 Datenerfassung

In Ausnahmefällen, bei Bestimmung von sehr leichtflüchtigen organischen Verbindungen in trockenen und partikelfreien Gasen, kann sowohl auf erhöhte Temperaturen, wie auch auf eine Filtration verzichtet werden. Diese Abweichungen sind im Messbericht detailliert zu beschreiben und zu begründen.

Es ist darauf zu achten, dass alle probegasführenden Teile vor der Messung sorgfältig gereinigt werden, denn Ablagerungen im Filter oder an den Oberflächen können bei Erwärmung, z. B. bei späteren Messungen, wieder frei gesetzt werden und so die Messung stören.

### 7.2.3 Kalibration

Die Kalibration des FIDs, für die Bestimmung von gasförmigem, organisch gebundenem C, erfolgt mit Propanprüfgas, das eine Konzentration von ca. 80 % des verwendeten Messbereiches resp. etwa die entscheidungsrelevante Konzentration enthält. Bei der Kalibration muss das gesamte Probegasssystem, inklusive Entnahmeeinrichtung, Filter, Leitungen etc. miteinbezogen werden. Falls das Gerät direkt, d. h. über einen separaten Prüfgasanschluss kalibriert wird, muss anschliessend eine Überprüfung des ganzen Probegasweges, sowohl mit Null- wie auch mit Prüfgas, erfolgen. Weitere Informationen zur Kalibration und Lecktests befinden sich im Abschnitt 6.3.2.

Bei gewissen Geräten/Brenngasen wird das Messsignal durch Sauerstoff beeinflusst. Falls eine solche Querempfindlichkeit, bei genügend genau bekannter Sauerstoffabhängigkeit des Messgerätes, rechnerisch korrigiert wird, führt dies zu einer grösseren Unsicherheit der Messresultate und muss deshalb im Messbericht detailliert dokumentiert werden.

Gemäss EN12619 muss im Messbereich von  $0\text{ mg C/m}^3$  bis  $20\text{ mg C/m}^3$  die SauerstoffQuerempfindlichkeit kleiner  $0,8\text{ mg C/m}^3$  und die Einflüsse von Störkomponenten gesamthaft kleiner  $1\text{ mg C/m}^3$  sein<sup>[32]</sup>.

### Empfehlungen

Bei gewissen Geräten kann die Sauerstoff-Querempfindlichkeit durch die Verwendung von Wasserstoff-Helium-Gemischen als Brenngas vermindert oder verhindert werden. Bei bekanntem und konstantem Sauerstoffgehalt im Abgas kann die Interferenz auch mit Kalibriergasen mit der entsprechenden Sauerstoffkonzentration verringert werden.

### Berücksichtigung des Feuchtegehaltes

Da die Kalibration des FIDs i. Allg. mit trockenen Prüfgasen erfolgt, während die Messung jedoch am Abgas mit dem darin enthaltenen Wasser durchgeführt wird, muss das Resultat bei der Auswertung auf trockene Bedingungen korrigiert werden. Dies bedingt, dass der Wassergehalt des Abgases genügend genau bekannt ist oder parallel zur FID-Messung bestimmt wird.

### 7.2.4 Auswertung

Ausführliche Angaben zur Auswertung im Allgemeinen sind im Abschnitt 8 enthalten. In diesem Abschnitt wird nur auf methodenspezifische Themen eingegangen.

Für die Messung der gas- und dampfförmigen organischen Emissionen nach LRV wird das Messsignal nach Formel (7.1) in Konzentration des Gesamtkohlenstoffs umgerechnet.

$$C_{OC} = \frac{S \times CN_{PG} \times M_{r(C)}}{V_M} \quad (7.1)$$

$C_{OC}$  = Konzentration organisch gebundener Kohlenstoff [ $\text{mgC}/\text{m}^3$ ] ohne Berücksichtigung des Responsefaktors

$S$  = Messwert (Signal) des kalibrierten FID [ $\text{ppmv}$ ]

$CN_{PG}$  = Kohlenstoffzahl im Molekül des Prüfgases (Propan  $CN_{PG} = 3$ )

$M_{r(C)}$  = Molmasse von Kohlenstoff: 12,01 g/mol

$V_M$  = Molvolumen idealer Gase: 22,4 l/mol

Die oben festgelegte Konvention hat zur Folge, dass die Messunsicherheit für die Bestimmung des gasf. org. geb. C, verglichen mit anderen Messverfahren, relativ gross ist. Da die Bestimmung i. Allg. mit dem im Probegas enthaltenen Wasser durchgeführt und anschliessend rechnerisch korrigiert wird, trägt auch die Unsicherheit des Feuchtegehalts zur Gesamtunsicherheit des Verfahrens bei.

Messunsicherheit für die Bestimmung von gasförmigem organisch gebundenem Kohlenstoff (gasf. org. geb. C):  
 $\pm 20\%$  mind.  $\pm 2 \text{ mg}/\text{m}^3$

Bei Messungen an Abgasen mit sich stark ändernden Konzentrationen ( $\geq 30\%$  relativ) und stark schwankendem Volumenstrom ( $\geq 30\%$  relativ) muss dies bei der Auswertung berücksichtigt werden. Um eine korrekte Gewichtung des Mittelwertes zu erhalten, müssen die Konzentration mit höherer Zeitauflösung (z. B. 1 Minute) mit kontinuierlich gemessenen Geschwindigkeit (resp. Volumenstrom) verrechnet werden. Über die Rückrechnung aus dem emittierten Massenstrom und dem emittierten Volumenstrom wird die mittlere Konzentration berechnet.

### 7.3 Stoffbestimmung mit dem FID

Im einfachsten Fall kann für die Bestimmung einer einzelnen organischen Verbindung der FID verwendet werden. Voraussetzung dafür ist, dass das Messgas:

- nur eine einzige bekannte Verbindung
- nur ein Stoffgemisch bekannter und zeitlich konstanter relativer Zusammensetzung enthält.

#### Bekannte Einzelverbindung

Enthält das Messgas substituierte organische Verbindungen wie z. B. Alkohole, Ether, Ketone, Carbonsäuren, FCKW etc. weichen die Responsefaktoren des FID's z. T. stark von 1 ab. Dies muss berücksichtigt werden.

Wenn immer möglich sind zur quantitativen Bestimmung von Einzelstoffen, Prüfgase mit der entsprechenden Verbindung und in der entsprechenden Konzentration zu verwenden. Mit diesem Verfahren wird die FID-Response der substituierten C-Atome korrigiert.

Wenn entsprechende Prüfgase zur Verfügung stehen, wird der Responsefaktor  $f_R$  experimentell nach VDI 3481, Blatt 3<sup>[34]</sup> und Blatt 6<sup>[35]</sup>, bestimmt.

$$f_R = \frac{ECN}{CN}$$

$f_R$  = Responsefaktor

$ECN$  = FID-effektive Kohlenstoffzahl im zu bestimmenden Molekül (Effective Carbon Number)

$CN$  = Kohlenstoffzahl im zu bestimmenden Molekül (Carbon Number)

Tabellen mit FID-spezifischen ECN resp.  $f_R$  sind in der Regel in der Dokumentation des Messgeräts zu finden.

In Ausnahmefällen kann der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff als Näherung auch mit Hilfe einer Inkrementmethode abgeschätzt werden<sup>[36]</sup>:

$$C_{oc\,eff} = \frac{S \times CN_{PG} \times CN \times M_{r(C)}}{V_M \times ECN}$$

$C_{oc\,eff}$  = Konzentration organisch gebundener Kohlenstoff [ $mgC/m^3$ ] unter Berücksichtigung des Responsefaktors

$S$  = Messwert (Signal) des kalibrierten FID [ppmv]

$CN$  = Kohlenstoffzahl im zu bestimmenden Molekül (Carbon Number)

$CN_{PG}$  = Kohlenstoffzahl im Prüfgas (Propan = 3)

$ECN$  = FID-effektive Kohlenstoffzahl im zu bestimmenden Molekül (Effective Carbon Number)

$M_{r(C)}$  = Molekülmasse von fiktivem Kohlenstoffgas (org C = 12 g/mol)

### Gemische mit wenigen Einzelverbindungen und konstanter Zusammensetzung

Enthält das Abgas ein Gemisch aus wenigen organischen Substanzen, deren relative Zusammensetzung konstant (und hinreichend genau bekannt) ist, können, basierend auf den Resultaten von FID-Messungen, weitergehende Auswertungen gemacht werden. Um Aussagen über die Emissionen machen zu können, muss die Anzahl Kohlenstoffatome (CN) und die Responsefaktoren durch ihre gewichteten Mittelwerte ersetzt werden:

$$\overline{CN} = \sum_i r_i \times CN_i \quad \overline{ECN} = \sum_i r_i \times CN_i \times f_{Ri}$$

$r_i$  = Volumenanteil der Komponente  $i$

$f_{Ri}$  = Responsefaktor für die Komponente  $i$

Die Substanzkonzentration  $C_i$  einer Komponente  $i$  berechnet sich aus der Volumenkonzentration wie folgt:

$$C_i = r_i \times \frac{S \times CN_{PG}}{\overline{ECN}} \times \frac{M_{ri}}{V_M}$$

$M_{ri}$  = Molmasse der Komponente  $i$  [mg/mmol]

$C_i$  = Konzentration der Komponente  $i$  [mg/m<sup>3</sup>]

In den VDI-Richtlinien 3481, Blatt 3<sup>[34]</sup> und 6<sup>[35]</sup> sind weitere Informationen zur Messung mit dem FID enthalten.

#### Tab. 24 Beispiel

Ein mit Propan kalibrierter FID zeigt für das Messgas 80 ppmv an. Die organischen Komponenten im Messgas sind bekannt und über die Messdauer konstant: 40 % Xylol, 30 % Toluol, 20 % Aceton und 10 % Ethanol. Daraus können die gewichteten mittleren ECN und CN berechnet werden:

| Komponente (LRV-Klasse) | Anteil im Abgas | Molkülmasse %-vol. | C-Masse g/mol | Resp. Faktor $f_R$ | CN | ECN (Gleichung 5) |
|-------------------------|-----------------|--------------------|---------------|--------------------|----|-------------------|
| Xylol (2)               | 40              | 106                | 96            | 1,00               | 8  | 8                 |
| Toluol (2)              | 30              | 92                 | 84            | 1,00               | 7  | 7                 |
| Aceton (3)              | 20              | 58                 | 36            | 0,67               | 3  | 2                 |
| Ethanol (3)             | 10              | 46                 | 24            | 0,75               | 2  | 1,5               |

$$\overline{CN} = 0,4 \times 8 + 0,3 \times 7 + 0,2 \times 3 + 0,1 \times 2 = 6,1$$

$$\overline{ECN} = 0,4 \times 8 \times 1,00 + 0,3 \times 7 \times 1,00 + 0,2 \times 3 \times 0,67 + 0,1 \times 2 \times 0,75 = 5,85$$

Nach Formel (7.1) errechnet sich der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff zu

$$C_{oc} = \frac{80 \text{ ppm} \times (3 \times 12,01 \text{ mgC/mmol})}{22,4 \text{ ml/mmol}} = 128,6 \text{ mgC/m}^3$$

Zur Bestimmung der Emission ( $C_{LM}$ ) wird vorerst  $\overline{M}_{ceff}$  aus der Kohlenstoffmasse und der FID-effektiven Kohlenstoffzahl berechnet:

$$\overline{M}_{ceff} = \overline{ECN} \times M_{r(C)} = 5,85 \times 12 \text{ gC/mol} = 70,2 \text{ gC/mol}$$

und:

$$\overline{M}_r = 0,4 \times 106 + 0,3 \times 92 + 0,2 \times 58 + 0,1 \times 46 = 86,3 \text{ g/mol}$$

daraus:

$$C_{LM} = C_{OC} \times \frac{\overline{M}_r}{\overline{M}_{ceff}} = 128,6 \text{ mg/m}^3 \times \frac{86,3 \text{ g/mol}}{70,2 \text{ g/mol}} = 157 \text{ mgGemisch/m}^3$$

$\overline{M}_{ceff}$  = Mittlere FID-effektive Kohlenstoffmasse des Gemisches [g/mol]

$\overline{M}_r$  = Mittlere Molmasse des Gemisches [g/mol]

$C_{LM}$  = Konzentration des Gemisches im Abgas [mg/m<sup>3</sup>]

Aufgelöst nach LRV-Klassen ergibt dies:

### Klasse 2 (Xylol und Toluol)

$$C_{LM(2)} = C_{OC} \times \frac{\sum_i r_i(2) \times Mr_i(2)}{M_{ceff}}$$

$$C_{LM(2)} = 128,6 \text{ mgC/m}^3 \times \frac{(0,4 \times 106 \text{ g/mol} + 0,3 \times 92 \text{ g/mol})}{70,2 \text{ g/mol}} = 128 \text{ mgLM(2)/m}^3$$

### Klasse 3 (Aceton und Ethanol)

$$C_{LM(3)} = 128,6 \text{ mgC/m}^3 \times \frac{(0,2 \times 58 \text{ g/mol} + 0,1 \times 46 \text{ g/mol})}{70,2 \text{ g/mol}} = 30 \text{ mgLM(3)/m}^3$$

Bei einem Volumenstrom (Normbedingungen, trocken) von 2500m<sup>3</sup>/h ergeben sich die folgenden Massenströme:

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Total emittierte Lösemittelmenge | 393 g/h  |
| Lösemittel Klasse 2              | 320 g/h  |
| Lösemittel Klasse 3              | 75 g/h   |
| Messunsicherheit                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konzentration 20 % (relativ)</li> <li>• Massenstrom 25 % (relativ)</li> </ul> |

**Tab. 25 Zusammenfassung**

Resultate z. T. gerundet.

|                         | Massenstrom      | Konzentration                                |
|-------------------------|------------------|--|
| Totale Lösemittelmenge: | 393 g/h ± 98 g/h | 157 mg/m <sup>3</sup> ± 31 mg/m <sup>3</sup> |
| Lösemittel Klasse 2:    | 320 g/h ± 80 g/h | 128 mg/m <sup>3</sup> ± 26 mg/m <sup>3</sup> |
| Lösemittel Klasse 3:    | 75 g/h ± 19 g/h  | 30 mg/m <sup>3</sup> ± 6 mg/m <sup>3</sup>   |

**Tab. 26 Beurteilung**

|                          | Massenstrom | Konzentration           |
|--------------------------|-------------|-------------------------|
| LRV Anh 1 Ziff7 Klasse 2 | ab 2 kg/h   | < 100 mg/m <sup>3</sup> |
| LRV Anh 1 Ziff7 Klasse 3 | ab 3 kg/h   | < 150 mg/m <sup>3</sup> |

Da die Massenströme unter den Anforderungen der LRV liegen, kommen die Konzentrationsgrenzwerte nicht zur Anwendung. Die Anforderungen sind erfüllt.

## 7.4 Grundsätzliches zur Einzelstoffbestimmung mit Off-Line Methoden

In EN 13649<sup>[37]</sup> sind grundsätzliche Vorgaben für die Probenahme, Aufarbeitung der Proben und die Analytik bei der off-line Einzelstoffbestimmung festgelegt. Die Norm gibt aber keine detaillierten Informationen über geeignete Methoden für einzelne Stoffe und Stoffklassen. Bei den nachfolgenden Beschreibungen der Einzelstoffbestimmung werden deshalb zusätzlich zahlreiche Hinweise auf detaillierte stoffspezifische Methoden gegeben.

### 7.4.1 Entwicklung und Validierung von Bestimmungsmethoden

Im Vorfeld der Methodenentwicklung sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Was für Substanzen sind bei der vorliegenden Emissionsquelle zu erwarten? Welche davon sind in welchem Konzentrationsbereich zu erfassen?
- Welches sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen? Sind sie bei Abgas-, resp. Raumtemperatur gasförmig, vorwiegend gasförmig oder vorwiegend in der kondensierten Phase? Handelt es sich um reaktive oder um inerte Verbindungen; d. h. ist deren Stabilität nach der Probenahme kritisch?
- Welche Messverfahren stehen zur Verfügung oder können von Methoden z. B. aus dem Bereich der Arbeitsplatzhygiene oder der Immissionsmessung abgeleitet werden?
- Welche Begleitsubstanzen könnten bei der Probenahme und bei der Analytik stören?

Die Qualitätsziele für die Daten richten sich nach den jeweiligen Fragestellungen, welche durch die Messung beantwortet werden sollen (z. B. Garantie- und Grenzwerte, zeitliche Emissionsverläufe). Bevor eine Methode bei einer unbekanntem Emissionsquelle angewandt wird, muss sie quellenspezifisch validiert werden; d. h. die Methodenkenngrossen des Gesamtverfahrens müssen bestimmt werden und mit den Datenqualitätszielen übereinstimmen oder nötigenfalls durch Ändern von Methodenparametern (z. B. Probevolumen) zur Übereinstimmung gebracht werden.

---

Mit einer gut gewählten Messgasaufbereitung z. B. mit Filter-Kühler-Kondensatsammelgefäss oder mit Verdünnung können die Probenahmebedingungen angepasst werden. Selbstverständlich müssen bei der Verwendung von Filter-Kühler-Kondensatsammelgefäss auch diese Teile in Aufarbeitung und Analyse miteinbezogen werden. Bei der Verdünnung des Probegases ist der Reinheit des Verdünnungsmedium (aufbereitete Luft, Stickstoff, etc.) grosse Beachtung zu schenken.

Beim Einführen/Übernehmen von neuen Methoden oder beim Anpassen von bestehenden sind in der Regel die folgenden Kenngrössen zu bestimmen:

- Bestimmungsgrenze
- Messbereich
- Wiederfindungsrate
- Präzision
- Messunsicherheit
- Interferenzen bzw. relative Auflösung (chromatograph. Verfahren<sup>[38]</sup>)

Die Durchführung der Messung sollte durch einen Qualitätssicherungsplan begleitet sein, in dem QS-Massnahmen wie z. B. Kontaminationsvermeidung oder Personen- und Materialschutz festgehalten sind, sofern diese quellenspezifisch und nicht bereits Teil der Methode sind (z. B. Arbeiten unter Explosionsschutz).

Für die Emissionsmessung von einzelnen organischen Stoffen können grundsätzlich die folgenden Probenahmeverfahren verwendet werden:

- Probenahmeverfahren mit Anreicherung
  - Absorption in Lösungen (flüssige Sammelphase)
  - Adsorption an Festkörpern (feste Sammelphase)
  - Ausfrieren (cryogenic trapping), resp. Auskondensieren
- Probenahmeverfahren ohne Anreicherung,
  - Verfahren, welche ein integrales Gasvolumen sammeln (Gasspritzen, Gaspipetten (Gasmäuse), Kanister, Kunststoffsäcke, Druckflaschen)

Anreichernde Verfahren sind vorteilhaft, wenn niedrige Nachweisgrenzen erforderlich sind. Anschliessend an die Probenahme werden die gesammelten organischen Komponenten in der Regel mit einem chromatographischen Verfahren getrennt und quantifiziert.

#### 7.4.2 Informationsquellen für Methoden

##### **NIOSH- und OSHA-Verfahren**

Die umfangreichen Methodensammlungen der amerikanischen Behörden für den Arbeitnehmerschutz NIOSH und OSHA haben für die Messungen von Schadstoffen am Arbeitsplatz internationale Bedeutung. Eine aktuelle Übersicht über NIOSH- und OSHA-Methoden bieten die Internetseiten dieser Institutionen. Eine gute Übersicht über Eigenschaften, Toxizität und Messmethoden bietet der NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards<sup>[39]</sup>, der auch per Internet zugänglich ist.

- NIOSH: [www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/](http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/), [www.cdc.gov/niosh/npg/](http://www.cdc.gov/niosh/npg/)

- OSHA: [www.osha.gov/dts/sltc/methods/](http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/)

Bei den anreichernden Probenahmeverfahren werden vorwiegend Filtermedien und feste Adsorbermaterialien verwendet (auch imprägniert mit selektiven Derivatisierungsreagenzien). Die entsprechenden Probenahmeröhrchen sind im Handel erhältlich (z. B. SKC, Supelco, Sigma-Aldrich, Buchs SG). Nach der Desorption des Analyten kommen chromatographische Verfahren zum Einsatz.

Ob diese Methoden für den Bereich Arbeitsplatz auch im Rahmen von Emissionsmessungen eingesetzt werden können, muss sorgfältig abgeklärt werden (Feuchtegehalt, Konzentrationsbereich etc.). Sie kommen vor allem für die Messung leichtflüchtiger Verbindungen in industrieller und gewerblicher Abluft in Betracht (weitere Beispiele in Abschnitt 7.5).

Tab. 27 Beispiele NIOSH- und OSHA-Verfahren

| Messgrösse            | Anlage                                       | Methode    | Bemerkungen  |
|-----------------------|--|------------|--------------|
| Tetrachlorethen (PER) | chemische Textilreinigungen                  | NIOSH 1003 | Anreicherung |
| Toluol                |  | OSHA 111   | Anreicherung |
| Ethylenoxid           | Kaltsterilisatoren chem. Industrie, Spitäler | OSHA 50    | Anreicherung |

Beispiele von weiteren Methodensammlungen: NTIS<sup>[40]</sup> bis <sup>[44]</sup>, VDI<sup>[45]</sup>, EPA<sup>[46]</sup>

### 7.4.3 Anreichernde Probenahmeverfahren

#### Allgemeines Vorgehen

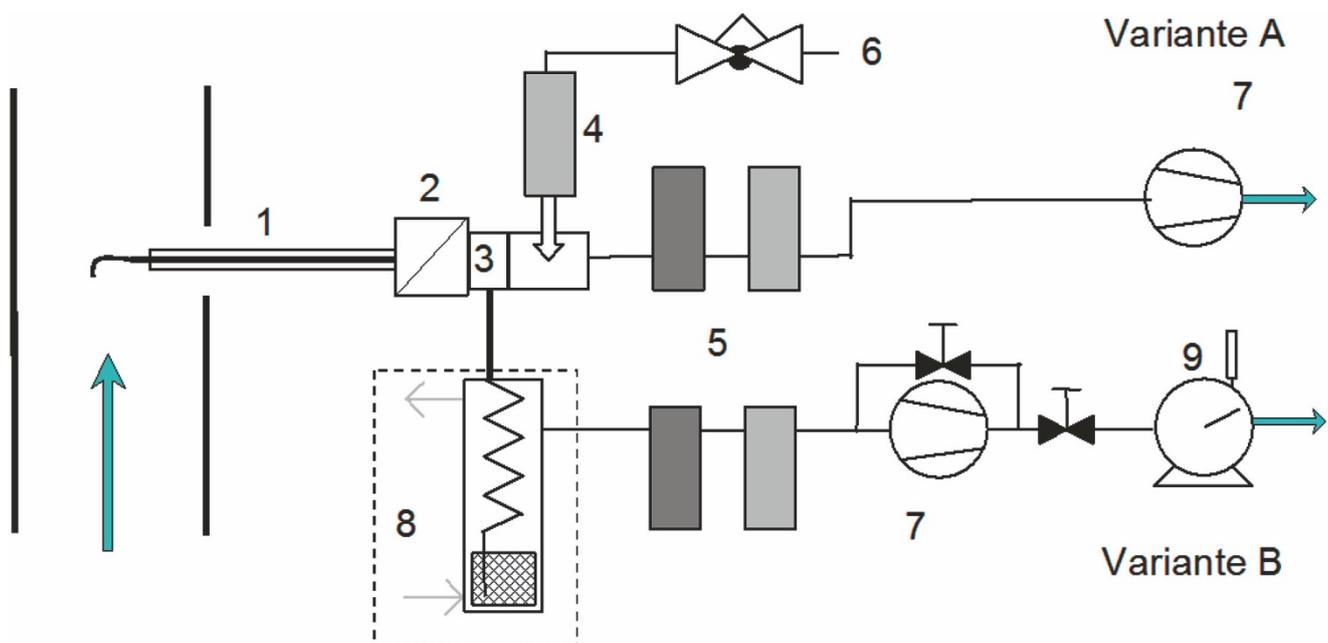
Bei den anreichernden Probenahmeverfahren wird ein Teilvolumenstrom mittels einer Förderpumpe durch eine Sammelphase gesaugt (siehe Abb. 14). Diese Verfahren sind sowohl für leichtflüchtige gas- oder dampfförmig vorliegende Verbindungen geeignet, als auch für schwerflüchtige Stoffe, die teilweise oder ganz an Partikel gebunden sind. Für die korrekte Behandlung der Teilvolumenströme sei auf die vorhergehenden Kapitel verwiesen. Für die Regelung und Bestimmung insbesondere von kleinen Volumenströmen eignen sich auch Massenflussregler (mass flow controller, mfc) wie es in Variante A dargestellt ist (Abb. 14). Die Variante B ist eher für grössere Volumenströme geeignet.

Der Aufwand bei der Durchführung der Probenahme und bei der Analytik kann minimiert werden indem folgendermassen vorgegangen wird:

- Die kontinuierliche Messung mit einem FID gibt Auskunft über den zeitlichen Verlauf der Emissionen und Anhaltspunkte über die Gesamtmenge von organischen Stoffen in den einzelnen Proben.
- Bei der Probenahme wird das Probegas durch mindestens zwei getrennte Sammelphasen geleitet (Waschflaschen, Sorptionsschichten bzw. Adsorptionsröhrchen etc.). Die letzte Sammelphase wird als Kontrolle für die Vollständigkeit der Adsorption verwendet und darf nicht mehr als 10 % der gesamten Menge enthalten. Falls in der letzten Sammelphase mehr als 10 % enthalten ist, muss das Resultat in Frage gestellt (grössere Unsicherheit) oder verworfen werden. In eindeutigen Fällen (Resultat sehr weit vom Grenzwert entfernt) können aufgrund von Abschätzungen eventuell trotzdem gewisse Aussagen gemacht werden. Falls ein solches Resultat im Bericht erscheint muss klar ersichtlich sein, dass die Probenahme nicht entsprechend diesen Anforderungen ausgeführt wurde.

- Falls bei konstanten Betriebs- und Probenahmebedingungen (Probegasfluss, Abgastemperatur, Feuchte, Konzentration org. geb. C etc.) bei der Probe mit der höchsten Beladung weniger als 10 % in der letzten Sammelphase enthalten sind, kann bei den restlichen Proben, die am gleichen Tag und an der gleichen Messstelle erhoben wurden, auf die separate Analyse der letzten Stufe verzichtet werden (d. h. es werden alle Stufen zusammen analysiert).
- Für die Bestimmung von mehreren Stoffen müssen gegebenenfalls verschiedene spezifische Probenahmen, unter Verwendung von parallelen Probenahmeeinrichtungen, durchgeführt werden.

Abb. 14 Beispiele von Probenahmeeinrichtungen



1 beheiztes Absaugrohr; 2 beheiztes Filter; 3 Adapter (ev. beheizt) zum Aufteilen des Probegases (optional); 4 Probegasverdünnung mit gereinigter Luft, falls nötig; 5 mindestens 2-stufiges Sorptionssystem; 6 Massen-Fluss-Regler; 7 Pumpe; 8 Kühler mit Kondensatsammelgefäß (optional); 9 Gasuhr

### Probenahme

Die Probenahme erfolgt isokinetisch und als Netzmessung, da partikelgebundene Anteile miterfasst werden. Eine detaillierte Beschreibung ist in den Kapitel 2 (Netzmessung) und Kapitel 4 (Feststoffmessung) enthalten. Für die Messung von gas- und dampfförmigen Stoffen, die homogen über die Messebene verteilt sind, darf die Probenahme an einem Punkt erfolgen. Als Sammelphasen können je nach zu erfassendem Stoff oder Stoffgruppe, Waschflaschen mit Flüssigkeiten, Adsorptionsrohre mit festen Adsorbentien oder Kühlfallen eingesetzt werden. Die Verbindungen werden darin zurückgehalten, reichern sich an und werden anschliessend analysiert. In den USA kommen vor allem feste Sorbentien zum Einsatz. Die Probenahme durch Ausfrieren dürfte bei Emissions-Messungen, mit Ausnahme der Variante «Probenahme durch Absorption in tiefkalten Lösemittel», kaum eine grosse Rolle spielen.

Unterschiede der anreichernden Verfahren gegenüber der integralen Probenahme:

- tiefere Nachweisgrenzen infolge der Anreicherung
- Längerdauernde Probenahme möglich (nicht das ganze Probegas, nur die Schad- und Begleitstoffe werden gesammelt)
- aufwendigere Probenahme

---

Das Probenahmerohr, oder zumindest der aus dem Kamin herausragende Teil des Rohrs, sowie das zur Aufteilung des Teilvolumenstroms auf verschiedene Absorptionssysteme dienende Adapterstück müssen beheizt sein. Anschliessend an das Absorptionssystem folgen Pumpe und Gasuhr (siehe Abb. 14).

### **Partikelfilter**

Bei der Partikelabscheidung ist zu verhindern, dass sich die Analyten unter den Probenahmebedingungen verändern (z. B. Zersetzung). Der auf dem Filter angereicherte Anteil wird in die Analyse miteingeschlossen. Werden auf dem Filter keine signifikanten Anteile des Analyten zurückgehalten (leichtflüchtige Stoffe), kann auf eine Analyse verzichtet werden. Bei welchen Stoffen und Stoffgruppen diese Vereinfachung möglich ist, wird im Abschnitt 7.5 festgelegt. In jedem Fall ist die Filtrationstemperatur im Bericht anzugeben.

### **Wassergehalt des Probegases**

Bei der Anpassung von Methoden aus anderen Bereichen (z. B. Arbeitnehmerschutz, Immissionsmesstechnik) kann der hohe Wasseranteil des Probegases Probleme verursachen. Es muss von Fall zu Fall entschieden werden, ob eine Vorbehandlung des Probegases nötig ist und welche der folgenden drei Methoden – Kondensation, Verdünnung oder Permeationstrocknung – für die zu bearbeitende Fragestellung am Besten geeignet ist.

- Kühler und Kondensat
  - Falls zur Entlastung der eigentlichen Absorptionsstufen ein Kühler und eine Kondensatsammelflasche eingesetzt werden, sind die darin enthaltenen Anteile ebenfalls in die Analyse mit einzubeziehen. Ist die Kondensationstemperatur kritisch für die Abscheiderate, ist sie aufzuzeichnen und im Bericht zu dokumentieren.
- Verdünnung
  - Bei der Verdünnung des Probegases zur Herabsetzung des Wassertaupunktes ist der Reinheit des Verdünnungsmediums besondere Beachtung zu schenken (Kontaminationsgefahr). Dies geschieht z. B. mit der Untersuchung von Blindproben (= Durchführen einer vollständigen Probenahme, jedoch ohne dass Abgas durch die Apparatur gesaugt wird). Deshalb ist im Bericht die Aufbereitungsmethode des Verdünnungsmediums und auch die Bestimmung des Verdünnungsfaktors genau zu dokumentieren. Für die Angabe der Resultate ist die Feuchtigkeit des Abgases zu berücksichtigen (Umrechnung auf trockene Bedingungen).
- Permeation
  - Für polare Verbindungen, die ähnlich wie das Wasser durch die semipermeable Membran diffundieren und somit verloren gehen, ist diese Methode nicht geeignet. Hingegen kann die Permeationstrocknung für die Messgasaufbereitung bei der Bestimmung einer Reihe von apolaren Verbindungen eingesetzt werden.

### **Anreicherung in flüssigen Sammelphasen**

Ein Teilvolumenstrom wird durch mindestens zwei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen (Frittenwaschflaschen, Impinger u.ä.) geleitet, welche mit einer geeigneten Absorptionslösung gefüllt sind. Zum Schutze von Pumpe und Gasuhr wird hinter das Absorptionssystem ein Tropfenabscheider geschaltet.

Besonders zu beachten ist, dass die Absorptionslösungen bei hohen Abgastemperaturen gekühlt werden müssen. Allenfalls muss dem Absorptionssystem ein Kühler vor-, respektive nachgeschaltet werden (nachgeschaltet, um verdampfte Absorptionslösung zu rekondensieren).

Massgebend für die Auswahl des Absorptionsmittels sind:

- ein gutes Lösevermögen für die Messkomponente
- geringe Verdunstungsrate unter Probenahmebedingungen
- genügende Abtrennung bei der chromatographischen Analyse

Vorteile von flüssigen Sammelphasen gegenüber festen:

- Kondensation von Wasserdampf im Absorptionssystem ist i. Allg. kein Problem (Phasentrennung oder vollständige Mischbarkeit)
- Proben können direkt analysiert werden; keine Desorption notwendig

Leichtflüchtige polare Verbindungen und Halogenkohlenwasserstoffe können nach VDI 2457, Blatt 2<sup>[47]</sup> in tiefkalten Lösungsmitteln abgeschieden werden. Dieses Verfahren zeichnet sich durch seine geringe Störanfälligkeit gegenüber Wasserdampf aus und erfasst Stoffe, deren Siedepunkte zwischen 30 °C und ca. 165 °C liegen. Weitere einzelstoffspezifische Verfahren sind in Tab. 22 zusammengefasst (siehe auch Abschnitt 7.4).

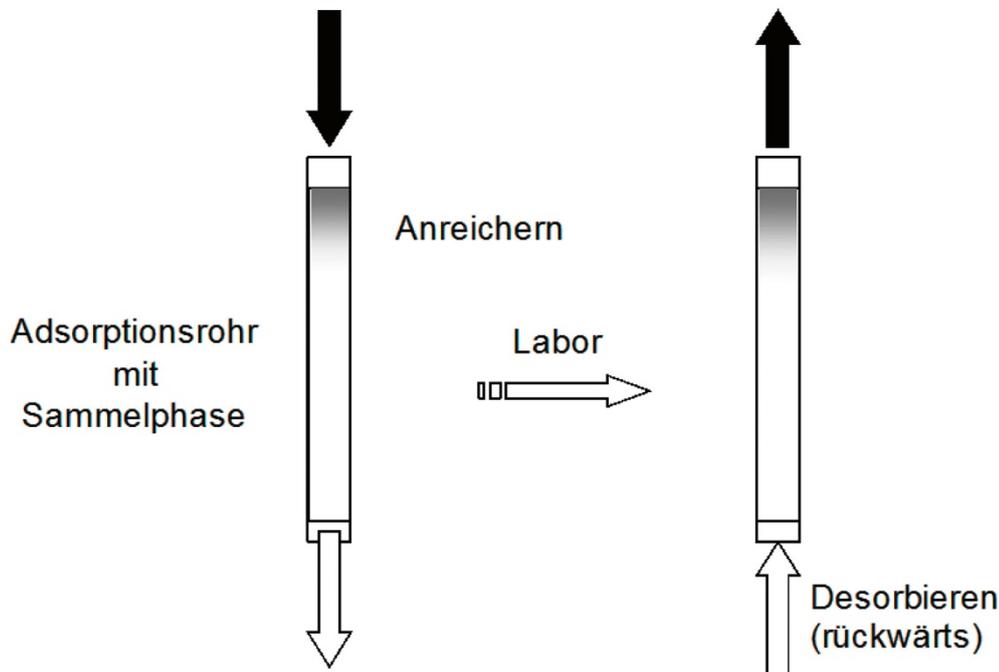
**Tab. 28 Probenahme von organischen Stoffen durch Anreicherung in Absorptionslösung**

| Messgrösse  | Absorptionslösung                                  | Richtlinie                        |
|---|--|-----------------------------------|
| Carbonsäuren  | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 5 mM | VDI 2457, Blatt 4 <sup>[48]</sup> |
| Dimethylformamid  | Tetrachlorethylen                                  | VDI 2460, Blatt 2 <sup>[49]</sup> |
| Phenol, Kresole, Xylenol  | Tetrachlorethylen                                  | VDI 2460, Blatt 3 <sup>[50]</sup> |
| basische N-Verbindungen   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M              | VDI 3496, Blatt 1 <sup>[51]</sup> |
| <b>Formaldehyd und R-CHOH (R<sub>1</sub>=C<sub>1</sub>, -C<sub>3</sub>)</b> | MBTH (3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon) 0,05 %  | VDI 3862, Blatt 1 <sup>[52]</sup> |

### Auswahl von festen Sammelphasen

Die adsorptive Anreicherung an festen Adsorptionsmitteln (Abb. 15) mit anschliessender Flüssig- bzw. thermischer Desorption hat sich gut bewährt, vor allem deshalb, weil heute eine grosse Anzahl speziell entwickelter Adsorptionsphasen zur Verfügung steht. Allerdings ist anzumerken, dass es angesichts des weiten Bereiches der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Siedepunkte, Polaritäten) von flüchtigen organischen Verbindungen kein einzelnes ideales Adsorptionsmittel für alle Stoffe gibt. Das geeignete Adsorptionsmittel weist ein Optimum zwischen Rückhaltevermögen und Desorbierbarkeit auf. Einerseits soll die Sorptionsstärke gross genug sein, um das benötigte Probenvolumen anzureichern, ohne dass die angereicherten Substanzen durchbrechen. Andererseits soll die Sorptionsstärke nur so gross sein, dass nur eine kleine Menge des Desorptionsmediums (Gas oder Lösungsmittel) benötigt wird um die Substanzen von der Adsorptionsphase wieder abzulösen. Häufig muss eine Kombination verschiedener Adsorptionsphasen dem zu bestimmenden Stoffgemisch angepasst werden<sup>[53], [54]</sup>.

Abb. 15 Anwendung von Adsorptionsrohren



Grundsätzlich werden zwei Kategorien von Adsorptionsmitteln unterschieden:

- starke Adsorbentien wie **Aktivkohle**, die mit flüssigen Lösungsmitteln extrahiert werden müssen
- schwache Adsorbentien wie **graphitisierte Kohle (GCB)**, **Kohlenstoff-Molekularsieb** oder **poröse Polymere**, welche für die Thermodesorption verwendet werden.

Im Folgenden sind die gebräuchlichen Adsorptionsphasen in absteigender Folge ihrer Adsorptionstärken angeführt. Für ausführlichere Angaben und die korrekte Anwendung sei auf die Produktkataloge bzw. Gebrauchsanweisungen verwiesen.<sup>[55] – [58]</sup>

- **Aktivkohle**
  - Aktivkohle hat eine grosse spezifische Oberfläche (300 – 2000 m<sup>2</sup>/g) und ist sehr temperaturstabil (bis zu 700 °C unter Inertgas). Sie weist eine heterogene Oberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen auf. Ihre Nachteile sind jedoch, dass sie Wasser adsorbiert und z. T. organische Stoffe irreversibel bindet oder verändert. Für die thermische Desorption sind hohe Temperaturen notwendig. Darum sollte Aktivkohle nur für die Lösungsmittelextraktion verwendet werden.
- **Kohlenstoff-Molekularsiebe**
  - Kohlenstoff-Molekularsiebe (Carbosieve- und Carboxen-Typen) sind mikroporöse Phasen für die Analyse von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen. Sie sind geeignet für die Thermodesorption. Kohlenstoff-Molekularsiebe sind jedoch – ähnlich wie die Aktivkohle – empfindlich auf Wasser.

- 
- Graphitisierter Kohlenstoff
    - Graphitisierter Kohlenstoff (Carbotrap- und Carbopack-Typen) ist ein unspezifisches nichtporöses Adsorptionsmittel mit ausgesprochen homogener, hydrophober Oberfläche. Polare Substanzen wie z. B. Wasser werden nur schwach adsorbiert. Die spezifische Oberfläche hängt vom Grad der Graphitisierung ab und schwankt zwischen 6 und 100 m<sup>2</sup>/g.
  - Poröse Polymere
    - Poröse Polymere sind sehr hydrophobe Adsorbentien geringer Adsorptionstärke für die Bestimmung von flüchtigen und halbflüchtigen Verbindungen. Von den Tenax-Typen werden auch Gemische mit graphitisierendem Kohlenstoff angeboten, die ein besseres Rückhaltevermögen für flüchtige Verbindungen aufweisen. Gewisse poröse Polymere können sich in Gegenwart von stark oxidierenden Gasen wie Ozon oder NO<sub>2</sub> zersetzen und dabei selbst organische Verbindungen freisetzen, die als Interferenzen auftreten.
    - Stärker adsorbierende Phasen werden für die Abtrennung niedermolekularer Gemische aus halogen- oder schwefelhaltigen Verbindungen, Wasser, Alkoholen, Glykolen, freien Fettsäuren, Ester, Ketone oder Aldehyde verwendet.
    - Amberlite XAD-Harze und die speziell gereinigten Supelpak-Typen sind nicht- oder schwach ionische Harze. Sie sind nur wenig thermostabil und werden vorzugsweise mit Lösungsmitteln extrahiert oder eluiert (z. B. polychlorierte Dibenzodioxine und Furane).
    - Polyurethanschäume sind geeignet, um nichtflüchtige Verbindungen bei hohen Flussraten zu sammeln (z. B. Pestizide, polychlorierte Biphenyle und polychlorierte Dibenzodioxine und Furane).
  - Anorganische Sammelphasen
    - Anorganische Sammelphasen wie Aluminiumoxid, Florisil und Kieselgel werden in VDI,<sup>[59]</sup> NIOSH und OSHA-Methoden für hydrophile organische Verbindungen verwendet.

### **Anreicherung in festen Sammelphasen**

Verschiedene Anwendungen fester Sammelphasen und deren Kombinationen sind in der Literatur beschrieben.<sup>[60]–[62], [54]</sup> Werden Kombinationen verwendet, muss darauf geachtet werden, dass die Adsorptionsmittel mit in Flussrichtung zunehmender Adsorptionsstärke angeordnet werden, damit leicht sorbierbare Komponenten nicht auf stark sorbierende Phasen gelangen und nachher nicht mehr desorbiert werden können. Konsequenterweise muss in entgegengesetzter Richtung desorbiert werden.

**Achtung:** Um Minderbefunde zu vermeiden ist besonders zu beachten, dass:

- die Sorptionsröhrchen in senkrechter Position durchströmt werden, um Kanalbildungen in der Adsorptionsphase zu verhindern
- sowohl Durchflussmengen des Probegases als auch maximale Beladungen den Herstellerangaben entsprechen
- hohe Feuchtigkeit im Abgas die Sorptionsstärke verschlechtern kann
- Feuchtigkeit im Sorptionsmedium die Desorptionseigenschaften verschlechtern kann
- stärker absorbierende Verbindungen leichter absorbierte Substanzen vom Sorptionsmedium verdrängen können

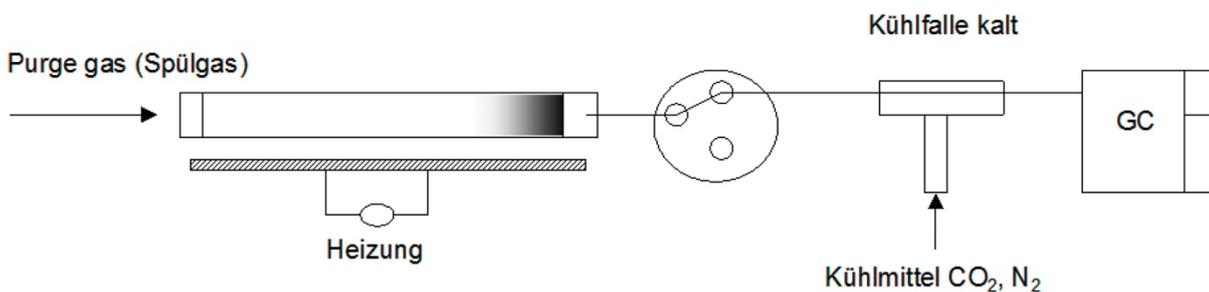
## Probenaufbereitung (Desorption)

Wie erwähnt, stehen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Desorption der Analyten zur Verfügung:

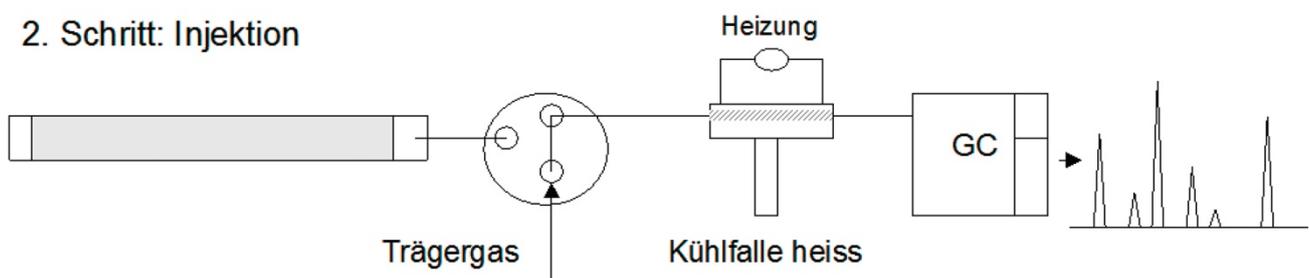
- Thermische Desorption direkt in den Gaschromatographen (purge and trap)
  - Die thermische Desorption verwendet die ganze Beladung für eine einzige Analyse (Abb. 16). Sie ist deshalb die empfindlichere Methode. Sie arbeitet lösemittelfrei und ist gut automatisierbar. Allerdings steht jede Probe nur einmal für die Analyse zur Verfügung. Fehlerhaft analysierte Proben sind verloren. Im Weiteren wird für die thermische Desorption, zusätzlich zum Gaschromatographen, eine Desorptionseinheit benötigt.

Abb. 16 Schematische Darstellung des Thermodesorptions-Verfahrens

### 1. Schritt: Kryofocussierung



### 2. Schritt: Injektion



- Flüssigdesorption
  - Bei der Flüssigdesorption wird die Adsorptionsphase mit einem Lösemittel extrahiert oder eluiert. Die Probe liegt danach in flüssiger Form vor und kann deshalb mit einem normalen Gas- oder Flüssigchromatographen analysiert werden. Die Proben sind mehrfach verwendbar und können im Labor flexibler gehandhabt werden (Standardisierung, Verdünnung). Wegen des Lösemittelpeaks können in der gaschromatographischen Analyse in der Regel nur Substanzen mit Sdp. > Hexan erfasst werden. Hochflüchtige Verbindungen können zudem schon während der Aufarbeitung verdampfen und zu Minderbefunden führen. Andererseits können die Proben durch verunreinigte Lösemittel leicht kontaminiert werden. Um bei der Flüssigdesorption genügend tiefe Nachweisgrenzen zu erreichen, müssen grosse Probepolumina angesaugt werden, um den Verdünnungseffekt wettzumachen.

---

### Analyse niedrigsiedender Verbindungen aus dem Dampfraum der Lösung (Headspace-GC-Technik)

- Die Desorption erfolgt durch Aufnahme des Adsorbens in Lösungsmittel (Flüssigdesorption). Beides wird in einem verschlossenem Glasgefäß für die Dampfraumanalyse (Headspace-GC) aufgeheizt. Für die Kalibration sind die Lösungen gleichermassen zu behandeln. Durch diese Variante der Desorption bleiben Verdünnung und Verluste an adsorbierten Stoffen minimal. Es kann mit höher siedenden Lösungsmitteln wie Benzylalkohol, Dimethylformamid, Diphenylether etc. gearbeitet werden. Weitere Informationen kann den folgenden Literaturstellen entnommen werden.<sup>[63]–[67]</sup>
- Die darauf folgende GC-Analyse ist eine Dampfraumuntersuchung (Headspace-Analyse). Der Lösungsmittelpeak erscheint dabei zum Schluss im Chromatogramm und somit lassen sich niedrig- bis mittelflüchtige Verbindungen mit Siedepunkten von  $-30\text{ °C}$  bis  $150\text{ °C}$  erfassen.
- Vorteile der Headspace-GC-Technik
  - Erfassbarkeit von niedrigsiedenden Verbindungen bis hinunter zu Siedepunkten von  $-30\text{ °C}$  (z. B. Dimethylether, Chlormethan)
  - Lösungsmittelpeak überdeckt keine Komponenten im Chromatogramm
  - Vermeidung des Einsatzes von  $\text{CS}_2$  (giftig, leicht entzündlich)
  - Adsorbens und Desorbens vereinigt im Untersuchungsgefäß (Vial) ohne/oder nur geringe Verluste an niedrigsiedenden Verbindungen
  - Aktivkohle als generelles Adsorbens einsetzbar
  - minimale Verdünnung bei Eluation/Desorption
  - Probenahmenvolumen 3 – 15 l ausreichend
  - Effekt der Wasseradsorption des Adsorbens und Einfluss auf Analysengenauigkeit eingeschränkt auf ca. 5 – 10 %
  - Adsorbens in Form von gepackten Röhrchen sehr nahe am Probenahmeort platzierbar
  - hohe Empfindlichkeit für niedrigsiedende Substanzen ( $< 0,5\text{ mg/m}^3$ )
  - wenig GC-Verschmutzungen und damit lange Lebensdauer der GC-Säulen
  - Linearität der Headspace-Methoden über 4 – 5 Dekaden
- Nachteile der Headspace-GC-Technik
  - hohe Anforderungen an die Reinheit des Desorptionsmittels, evtl. Rektifikation notwendig
  - gute Probenahmesysteme für geringe Volumen pro Zeiteinheit erforderlich (50 – 500 ml/min)
  - Zusammenarbeit und Abstimmung zwischen Labor und Durchführende der Probenahmen muss gegeben sein

#### 7.4.4 Integrale Probenahmeverfahren

Diese Verfahren sind nur für gas- oder dampfförmig vorliegende Verbindungen geeignet. Die detaillierte Beschreibung eines integralen Verfahrens ist in VDI-2457 Blatt 1 enthalten<sup>[68]</sup>.

##### Behälter

Geeignete Gassammelgefäße für die Integralproben sind z. B. Gaspipetten (Gasmäuse), Tedlarsäcke, Stahlkanister oder Druckgasflaschen.

##### Probenahme

Bei homogener Verteilung der Stoffe über die Messebene kann die Probenahme als Punktmessung erfolgen, ansonsten ist eine Netzmessung (siehe Kapitel 2) auszuführen.

Nach Möglichkeit wird hinter das Gassammelgefäß eine Pumpe geschaltet und vor der Probenahme das zehnfache Volumen des Sammelgefäßes abgesaugt. Ist jedoch zu erwarten, dass die zu bestimmende Substanz auf der Gefäßoberfläche adsorbiert wird (Wandeffekt), muss auf das Spülen mit Probegas verzichtet werden. Statt dessen werden vorevakuierete Probebehälter (Gasmäuse, < 2 hPa) verwendet, die vor Ort mit Probegas gefüllt werden<sup>[68]</sup>. Evakuierte Gefäße können auch über eine kritische Düse gefüllt werden. Damit ist es möglich, die Probenahmedauer zu verlängern und einen zeitintegralen Messwert zu bilden. Da der Volumenstrom durch die kritische Düse aber nur innerhalb eines vorgegebenen Differenzdrucks konstant ist, kann nur ein Teil des Volumens genutzt werden.

### Transport und Lagerung

Die Proben sind möglichst rasch nach der Probenahme zu analysieren. Während dem Transport sind die Proben vor Licht, hohen Temperaturen (Veränderungen der Inhaltsstoffe) und tiefen Temperaturen (Verluste durch Kondensationen) zu schützen. Für niedrigsiedende und reaktive Verbindungen ist die Lagerung bei tiefen Temperaturen erforderlich.

### Analyse

Die Bestimmung leichtflüchtiger Substanzen (Sdp. < 80 °C) kann durch Direktinjektion in den Gaschromatographen mittels gasdichter Spritzen erfolgen. Schwerer flüchtige Verbindungen müssen durch Extraktion des Gefäßes mit z. B. 2 ml Diethylether zurückgewonnen werden. Die gaschromatographische Analyse erfolgt dann durch Flüssiginjektion<sup>[68]</sup>.

### Zusammenfassung der integralen Probenahmeverfahren

- Vorteile
  - geringer apparativer Aufwand
  - Bestimmung von Momentanwerten möglich
- Nachteile
  - Proben sind häufig nicht stabil (Wandadsorption und z. T. Folgereaktionen).
  - geringe Empfindlichkeit, d. h. hohe Bestimmungsgrenze infolge des limitierten Probenvolumens.

Die integrale Probenahme ist gut geeignet für z. B. innerbetriebliche Emissionskontrollen, setzt aber einige Erfahrung mit der Vor- und Nachbehandlung der Sammelgefäße (z. B. Extraktion von Gasmäusen) voraus.

Tab. 29 VDI-Verfahren mit Gassammelgefässen

| Messgröße                        | VDI-Richtlinie               |
|----------------------------------|------------------------------|
| Organische Verbindungen generell | 2457 Blatt 5 <sup>[68]</sup> |
| Vinylchlorid                     | 3493 Blatt 1 <sup>[68]</sup> |

### 7.4.5 Analytik mit Gaschromatographie

Die Methode der Gaschromatographie ist für die qualitative und quantitative Analyse einer Vielzahl von Stoffen geeignet. Die Probe wird in den Trägergasstrom injiziert und dann durch eine chromatographische Säule geleitet, die mit einem Adsorptionsmaterial gepackt oder deren Oberfläche mit einem Film belegt ist (stationäre Phase). Durch die stationäre Phase werden die einzelnen Komponenten der Probe verschieden stark zurückgehalten und verlassen die Säule zu unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeiten). Am Ausgang der Säule befindet sich der Detektor, der die einzelnen vorbei getragenen «Substanzpakete» in ein messbares Signal umwandelt, das

---

im Idealfall proportional zur Substanzmenge ist. Störungen durch Querempfindlichkeiten (z. B. ungenügende Auftrennung) lassen sich durch geeignete Wahl der Trennsäule, der Temperaturbedingungen und/oder durch selektive Detektoren weitgehend verhindern.

### Trennsäulen

Die Wahl der Säule richtet sich nach der jeweiligen Trennaufgabe. An dieser Stelle sei auf die Produktkataloge verwiesen <sup>[55] – [58], [70]</sup>. In den folgenden Abschnitten sind einige Vor- und Nachteile zusammengestellt.

- Gepackte Säulen
  - sind auf Verunreinigungen weniger empfindlich
  - können stärker belastet werden
- Kapillarsäulen
  - bessere Trennleistung als gepackte Säulen
  - besser geeignet für die Spurenanalyse als gepackte Säulen (weniger Adsorptionsverluste)
  - empfindlich auf Verunreinigungen aus dem Trägergas
  - stark verschmutzten Proben können die Lebensdauer der Säule verkürzen

### Detektoren

Auch die Wahl des Detektors richtet sich nach der jeweiligen Analysenaufgabe. Die Möglichkeiten (selektive Erfassung), die Empfindlichkeit (Nachweisgrenze), der Aufwand zur Kalibration und die Kosten der einzelnen Detektoren sind sehr unterschiedlich und müssen der Fragestellung angepasst werden.

- Unspezifische Detektoren
  - FID (Flammenionisationsdetektor) für organisch gebundenen Kohlenstoff
  - WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) für anorganische und organische Verbindungen
- Gruppenspezifische Detektoren
  - ECD (Electron capture detector) für halogenierte organische Verbindungen
  - PID (Photoionisationsdetektor) für ungesättigte organische Verbindungen
  - PND (Phosphorous-Nitrogen-Detektor) für P- und N-haltige Verbindungen
  - FPD (Flammenphotometrischer Detektor) für S- und P-haltige Verbindungen
- Molekülspezifischer Detektor
  - MS (Massenspektrometer) für organische und anorganische Verbindungen

#### 7.4.6 Analytik mit Flüssigchromatographie

Organische Substanzen in flüssigen Sammelphasen oder Extrakten können neben der Gaschromatographie auch mit Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC) oder Ionenchromatographie (IC)<sup>[48]</sup> bestimmt werden.

Die HPLC hat sich bei der Analyse von Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (siehe Abschnitt 7.5) und flüchtigen Carbonsäuren bewährt. Bei dieser Methode wird die Probe mit einem Flüssigkeitsstrom durch eine Trennsäule geleitet und darin aufgetrennt. Als Detektoren können verschiedene Techniken eingesetzt werden:

- Optische Detektion: UV/VIS, Fluorimetrie, Flammenemission
- Elektrochemische Detektion: Coulometrie, Polarographie, Leitfähigkeit

Es sind auch Kopplungen an andere komplexe Analysensysteme wie z. B. Massenspektrometer oder Atomemissionspektrometer möglich.

## 7.5 Weitere Methoden zur Bestimmung einzelner Stoffe und Stoffgruppen

### Vorbemerkung

NIOSH- bzw. OSHA-Verfahren wurden zur Ermittlung der Exposition von Arbeitnehmern ausgearbeitet. Unter bestimmten Voraussetzungen können sie sich auch zur Messung von Emissionen eignen. Auf jeden Fall muss die Kondensation von Wasser auf den Adsorbentien unterbunden werden. Um Durchbrüche zu vermeiden, müssen die vorgeschriebenen Sammelvolumina und Durchflussraten eingehalten werden. Für die Vorbereitung und Ausführung muss die Originalvorschrift herangezogen werden und das gesamte Verfahren von der Probenahme bis zur Analyse sorgfältig ausgetestet werden um die Qualität der Messungen sicher zu stellen. Im Folgenden wird deshalb nur eine kurze Übersicht gegeben.

### 7.5.1 Aliphatische Amine

**Tab. 30 Kurzbeschreibung der NIOSH-Methode Nr. 2010**

*Für die Bestimmung von Diethylamin und Dimethylamin, kann die NIOSH-Methode 2010 verwendet werden.*

|                               |   |   |
|-------------------------------|---|---|
| <b>Probenahme</b>             | Die Probenahme erfolgt mit Silica Gel Adsorptionsrohren (150 mg / 75 mg) mit einem Volumenstrom von 0,01 bis 1,0 l/min bis zu einem maximalen Volumen von 3 bis 30 l.     |   |
| <b>Aufarbeitung, Analytik</b> | Die Desorption erfolgt mit verdünnter Schwefelsäure-Methanol-Lösung im Ultraschallbad. Die Quantifizierung erfolgt nach der Auftrennung im Gaschromatographen mittels FID |   |
| <b>Kenngrossen</b>            | Probegasvolumen   | 3 bis 30 l (max.)   |
|                               | Volumenstrom  | 0,01 bis 1,0 l/min  |
|                               | Messbereich   | Diethylamin: 36 bis 165 mg/m <sup>3</sup><br>Dimethylamin: 7 bis 30 mg/m <sup>3</sup> |
|                               | Messunsicherheit  | ca. ± 25 % (relativ)  |

Für aromatische Amine wie z. B. Anilin, o-Toluidine, 2,4-Xylidine, N,N-Dimethyl-p-Toluidine und N,N-Dimethylanilin steht die NIOSH Methode Nr. 2002 zur Verfügung.

## 7.5.2 Benzol/Toluol/Xylol

**Tab. 31 Kurzbeschreibung der Methode NIOSH-Methode 1501**

Für die Bestimmung von Benzol in Abluft kann die NIOSH-Methode 1501 verwendet werden. Die Methode ist zusätzlich geeignet für die folgenden Verbindungen (Original; engl. Bezeichnungen): *cumene*, *a-methylstyrene*, *styrene*, *vinyltoluene*, *p-tert-butyltoluene*, *ethylbenzene*, *naphthalene*, *toluene*, and *xylene*.

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Probenahme</b>   | Adsorption an Aktivkohle 100 mg / 50 mg mit einem Fluss von 0,01 bis 1 l/Min. bis zu einem maximalen Volumen von 30 l. Ein Durchbruch ist bei Volumina über 45 l und Konzentrationen über 150 mg/m <sup>3</sup> zu erwarten.   |
| <b>Aufarbeitung</b> | Desorption mit CS <sub>2</sub> . Über die Lagerfähigkeit der Proben wird keine Angabe gemacht  |
| <b>Analyse</b>      | Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion   |
| <b>Kenngrossen</b>  | Im Bereich von 0,09 mg bis 0,35 mg (absolut, pro Probe) wird die Präzision (s) mit 0,036 angegeben. Hohe Feuchtegehalte und die Anwesenheit von anderen organischen Substanzen können zu einem Durchbruch führen oder die Desorptionseigenschaften verändern. Je nach Trennsäule und -bedingungen können andere Stoffe interferieren |

## 7.5.3 Ethylenoxid

**Tab. 32 Kurzbeschreibung der OSHA-Methode Nr. 50**

Für die Bestimmung von Ethylenoxid (Oxiran) das z. B. in Kaltsterilisatoren verwendet wird kann die OSHA-Methode 50 verwendet werden.

|                               |   |  |
|-------------------------------|---|--|
| <b>Probenahme</b>             | Adsorptive Anreicherung auf HBr-gesättigten Aktivkohleröhrchen (bereits präparierte Röhrchen sind im Handel erhältlich). Ethylenoxid reagiert auf der Aktivkohle mit HBr zu stabilerem 2-Bromethanol. Es empfiehlt sich, Doppelprobenahmen auszuführen. |  |
| <b>Aufarbeitung, Analytik</b> | Die Flüssigdesorption erfolgt mit Dimethylformamid (1 ml pro Adsorbenschicht), anschliessend wird 2-Bromethanol verestert. Dieses Derivat wird mit GC/ECD quantifiziert   |  |
| <b>Kenngrossen</b>            | Probegasvolumen   | 1 – 24 l (max.)                                  |
|                               | Volumenstrom  | 0,1 l/min  |
|                               | Bestimmungsgrenze   | ca. 5 µg/m <sup>3</sup> (bei 24 l Absaugvolumen) |
|                               | Messunsicherheit  | ca. ± 25 % (relativ)                             |

## 7.5.4 Formaldehyd

**Tab. 33 Kurzbeschreibung der Methoden**

Für die Bestimmung von Formaldehyd, können die folgenden Methoden verwendet werden.

| NIOSH-Methode 2016  | NIOSH-Methode 3500   |
|---|--|
| Adsorption an mit (2-hydroxymethyl)piperidin imprägnierten Silicagel-Kartuschen, Elution mit Acetonitril, Quantifizierung mit HPLC/UV Detektion | Filtration (PTFE 2 µm), Absorption in Impingern mit 1 % Natriumbisulfid-Lösung, Quantifizierung mit VIS-Absorptionsspektrometrie |

**Tab. 34 Kenngrossen**

| Methode                 | 2016                        | 3500                         |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| <b>Probegasvolumen</b>  | 15 l (max.)                 | 100 l (max.)                 |
| <b>Volumenstrom</b>     | 0,1 – 1,5 l/min             | 0,2 – 1 l/min                |
| <b>Messbereich</b>      | 25 – 2450 µg/m <sup>3</sup> | 1,25 – 7,5 mg/m <sup>3</sup> |
| <b>Messunsicherheit</b> | ca. ± 25 % (relativ)        |                              |

---

### 7.5.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Für die Bestimmung der Massenkonzentration von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl.: polycyclic aromatic hydrocarbons; PAH) in Abgasen stehen die folgenden Richtlinien zur Verfügung:

- Probenahme für PAK mit analogen Geräten wie für PCDD/F (ISO 11338 Blatt 1 und 2<sup>[71]</sup>)
- PAK Bestimmung im Abgas von PKW-Otto- und Dieselmotoren (VDI Richtlinie 3872 Blatt 1<sup>[72]</sup> und Blatt 2<sup>[73]</sup>)
- Bestimmung von PAK im Abgas von stationären Industrieanlagen nach der Verdünnungsmethode (VDI Richtlinie 3873 Blatt 1<sup>[74]</sup>)
- Bestimmung von gasförmigen und partikelgebundenen PAK in Aussenluft (ISO 12884<sup>[75]</sup>)

Die üblichen Konzentrationen dieser Verbindungen sind im Ultraspurenbereich ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Dies bedingt eine ausführliche Validierung der Methoden durch jeden Anwender.

Im Rahmen der UN/ECE-Konvention von 1979 über grenzüberschreitende Luftverunreinigungen (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution) wurde 1998 ein Protokoll über persistente organische Schadstoffe verabschiedet. In diesem Protokoll wird u.a. festgehalten, dass für Emissionsinventare als Leitsubstanzen für PAKs die vier nachfolgenden Stoffe zu erfassen seien. Auch die Schweiz will dieses Protokoll ratifizieren:

- Benz[b]fluoranthren
- Benz[k]fluoranthren
- Benzo[a]pyren
- Indeno[1,2,3-cd]pyren

Des Weiteren sind folgendende PAKs wegen ihrer Kanzerogenität und Mutagenität von besonderer Bedeutung:

- Benz[a]anthracen
- Dibenz[a,h]anthracen

Tab. 35 Kurzbeschreibung der Methoden ISO 11338

|                     |   |  |
|---------------------|---|--|
| <b>Probenahme</b>   | Für die Probenahme sind drei verschiedene Methoden beschrieben, die als gleichwertig bezeichnet werden:   |  |
|                     | Verdünnungsmethode  | Aufbau: Sonde / Absaugrohr / aufbereitete Verdünnungsluft / Mischkammer / Filter / 2-stufiger Adsorber / Pumpe / Volumenmessgerät  |
|                     | Filter/Kühler-Methode   | Aufbau: Sonde / Absaugrohr / Filter / Kühler / Kondensatkolben / 2-stufiger Adsorber / Pumpe / Volumenmessgerät (mit oder ohne Teilstrom)  |
|                     | Gekühltes Absaugrohr  | Aufbau: Sonde / Absaugrohr (gekühlt) / Kondensatkolben / 2-stufiger Adsorber / Filter / Pumpe / Volumenmessgerät   |
|                     | Weitere wichtige Bedingungen für die Probenahme   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Isokinetische Probenahme</li> <li>• Netzmessung</li> <li>• beheiztes Filter &lt; 120 °C</li> <li>• Temperatur nach dem Kondensator &lt; 20 °C</li> <li>• XAD-2, Poropak PS oder Polyurethanschäum können als Adsorptionsmedien verwendet werden</li> <li>• die Probenahme und -aufbewahrung vor Lichteinfluss schützen</li> </ul> |
| <b>Aufarbeitung</b> | Ein aliquoter Teil des Extrakts (Aceton oder Methanol; Toluol) aus der Sammelapparatur wird nach VDI-Richtlinie 3872 <sup>[42]</sup> aufgearbeitet (chromatographische Reinigung der Extrakte an Kieselgel, Fraktionierung durch Chromatographie)                             |  |
| <b>Analyse</b>      | Die Analyse erfolgt mit Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) kombiniert mit UV- und Fluoreszenzdetektion oder mit gaschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Detektion. Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe von Verdünnungsreihen und internen Standards |  |

### 7.5.6 Tetrachlorethen (PER)

Tab. 36 Kurzbeschreibung der NIOSH-Methode Nr. 1003 (Halogenated Hydrocarbons)

Für die Bestimmung von Tetrachlorethen in Abluft kann die NIOSH-Methode 1003 verwendet werden. Die Methode ist zusätzlich geeignet für die folgenden Verbindungen (Original; engl. Bezeichnungen): *benzylchloride, bromoform, carbontetrachloride, chlorobenzene, chlorobromomethane, chloroform, o- and p-dichlorobenzene, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethylene, ethylene dichloride, hexachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethylene, 1,1,2-trichloroethane, and 1,2,3-trichloropropane.*

|                               |  |  |
|-------------------------------|--|--|
| <b>Probenahme</b>             | Adsorptive Anreicherung auf Aktivkohleröhrchen (geeignete Typen sind im Handel erhältlich). Es empfiehlt sich Doppelprobenahmen auszuführen und je zwei Röhrchen hintereinander zu schalten, wobei die zweiten als Kontrolle dienen (Feststellung von Durchbrüchen). |  |
| <b>Aufarbeitung, Analytik</b> | Flüssigdesorption mit CS <sub>2</sub> (1 ml pro Adsorbenschicht), Zugabe eines internen Standards, Analytik mit GC/FID   |  |
| <b>Kenngrößen</b>             | Probegasvolumen  | 0,2 – 40 l (max.), typisch 3   |
|                               | Volumenstrom   | 0,01 – 0,2 l/min   |
|                               | Bestimmungsgrenze  | je nach chromatographischem Verfahren 3 – 20 mg/m <sup>3</sup> (bei 3 l Absaugvolumen) |
|                               | Messunsicherheit   | ca. ± 25 % (relativ)   |

### 7.5.7 Polychlorierte Dioxine und Furane

Als Referenzverfahren für die Bestimmung der Massenkonzentration von polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und Dibenzofuranen in Abgasen gilt die EN 1948 1 – 3<sup>[76]</sup>. Diese Norm besteht aus 3 Teilen:

- Blatt 1 Probenahme
- Blatt 2 Extraktion und Reinigung
- Blatt 3 Identifizierung und Quantifizierung

Tab. 37 Internationale Toxizität-Äquivalenzfaktoren

| Dioxin Kongener     | I-TEF | Furan Kongener      | I-TEF |
|---------------------|-------|---------------------|-------|
| 2,3,7,8-TCDD        | 1     | 2,3,7,8-TCDF        | 0,1   |
| 1,2,3,7,8-PeCDD     | 0,5   | 2,3,4,7,8-PeCDF     | 0,5   |
|                     |       | 1,2,3,7,8-PeCDF     | 0,05  |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD   | 0,1   | 1,2,3,4,7,8-HxCDF   | 0,1   |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD   | 0,1   | 1,2,3,6,7,8-HxCDF   | 0,1   |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD   | 0,1   | 1,2,3,7,8,9-HxCDF   | 0,1   |
|                     |       | 2,3,4,6,7,8-HxCDF   | 0,1   |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,01  | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0,01  |
|                     |       | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0,01  |
| OCDD                | 0,001 | OCDF                | 0,001 |

Aus den insgesamt 70 Dioxinisomeren werden 7 individuelle Dioxin-Kongenere (mit Chlorsubstituierungen auf den Positionen 2,3,7,8) und von den insgesamt 140 Furanisomeren werden 10 individuelle Furan-Kongenere (mit Chlorsubstituierungen auf den Positionen 2,3,7,8) identifiziert und quantifiziert. Mit Hilfe der internationalen Toxizität-Äquivalenzfaktoren (I-TEF) in der Tabelle 4 wird aus diesen 17 Verbindungen das internationale Toxizität-Äquivalent (I-TEQ) berechnet.

Die üblichen Konzentrationen dieser Verbindungen sind im Ultraspurenbereich ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ). Dies bedingt eine ausführliche Validierung der Methoden durch jeden Anwender.

## 7.5.8 Kurzbeschreibung der Methoden

Tab. 38 Kurzbeschreibung der Methoden

| <b>Probenahme (Blatt 1)</b>  |  |
|--|--|
| Für die Probenahme sind drei verschiedene Methoden beschrieben, die als gleichwertig bezeichnet werden |  |
| <b>Filter/Kühler-Methode (LAGA-Methode)</b>  | Aufbau: Sonde / Absaugrohr / Filter / Kühler / Kondensatkolben / 2-stufiger Adsorber / Pumpe / Volummessgerät (mit oder ohne Teilstrom)  |
| <b>Verdünnungsmethode</b>  | Aufbau: Sonde / Absaugrohr / aufbereitete Verdünnungsluft / Mischkammer / Filter / 2-stufiger Adsorber / Pumpe / Volummessgerät  |
| <b>Gekühltes Absaugrohr</b>  | Aufbau: Sonde / Absaugrohr (gekühlt) / Kondensatkolben / 2-stufiger Adsorber / Filter / Pumpe / Volummessgerät   |
| <b>Weitere wichtige Bedingungen für die Probenahme</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Isokinetische Probenahme</li> <li>• Netzmessung</li> <li>• Der Spike auf der ersten Anreicherungsstufe (<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierte Komponenten) wird zur Kontrolle der Probenahme verwendet. Bei der Quantifizierung wird dieser Wert nicht berücksichtigt.</li> <li>• Dauer der Probenahme ca. 4 bis 8 Stunden</li> </ul> |

### Aufarbeitung (Blatt 2)

Die Bestimmung der PCDD/PCDF basiert auf der Quantifizierung durch die Isotopenverdünnungstechnik unter Gebrauch der GC/MS. <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF-Kongeneren werden in unterschiedlichen Stadien des gesamten Verfahrens hinzugefügt. In einer ersten Phase werden die zu analysierenden Verbindungen aus den Probenahmegeräten und Sammelphasen mit Hilfe von verschiedenen Lösemitteln extrahiert.

Die so erhaltenen Rohextrakte werden aufkonzentriert und dann mit komplexen flüssigchromatographischen Methoden gereinigt. In der Norm sind Beispiele von solchen Methoden aufgeführt, festgelegt sind jedoch nur die zu erreichenden Qualitätskriterien.

### Analyse (Blatt 3)

Die Analyse der gereinigten Extrakte erfolgt mit hochauflösender Gaschromatographie mit hochauflösender massenspektrometrischer Detektion. Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe von Verdünnungsreihen und internen Standards. Verluste, die während der Extraktion und der Aufarbeitung auftreten, werden bei diesem Verfahren mitberücksichtigt.

**Kenngrossen** Die Kenngrössen hängen in grossem Masse von der Probenmatrix ab. Bei den Validierungsmessungen im Rahmen der Normerstellung wurden Nachweisgrenzen im Bereich von pg/m<sup>3</sup> bestimmt

## Literatur

- [31] Luftreinhalte-Verordnung (LRV) 814.318.142.1 vom 16. Dezember 1985 (Stand am 15. Juli 2010).
- [32] EN 12619; Emissionen aus stationären Quelle – Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebunden Kohlenstoffs in geringen Konzentrationen in Abgasen – Kontinuierliche Methode unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (Februar 2011).
- [33] EN 13526; Emissionen aus stationären Quelle – Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebunden Kohlenstoffs in Abgasen von Prozessen, bei denen Lösungsmittel eingesetzt werden – Kontinuierliches Verfahren unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (Mai 2002).
- [34] VDI-Richtlinie 3481, Blatt 3; Messen gasförmiger Emissionen, Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere von Lösungsmitteln mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) (1995, bestätigt 2006).
- [35] VDI-Richtlinie 3481, Blatt 6; Messen gasförmiger Emissionen, Auswahl und Anwendung von C-Summenverfahren (1994, bestätigt 2010).

- 
- [36] Scanlon J.T., Willis D.E. 1985: Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept, *Journal of Chromatographic Science*, 1985, 23: p. 333.
- [37] EN 13649; Emissionen aus stationären Quelle – Bestimmung der Massenkonzentration von einzelnen gasförmigen Verbindungen – Aktivkohleadsorptions- und Lösemitteldesorptionsverfahren (Mai 2011).
- [38] VDI-Richtlinie 2457, Blatt 1; Messen gasförmiger Emissionen; Chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen – Grundlagen (1997, bestätigt 2008).
- [39] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, US Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, USA, 2005.
- [40] James R.H. et al. 1986: Development of Analytical Methods for Ambient Monitoring and Source Testing for Toxic Organic Compounds, Volume 1 Literatur Review, National Technical Information Service NTIS, U.S. Department of Commerce, Microfine Ltd., Hampshire UK.
- [41] Thomason M.M. et al. 1986: Development of Analytical Methods for Ambient Monitoring and Source Testing for Toxic Organic Compounds, Volume 2 Experimental Studies, National Technical Information Service NTIS, U.S. Department of Commerce, Microfine Ltd., Hampshire UK.
- [42] Harris J.C. et al. 1984: Sampling and Analysis Methods for Hazardous Waste Combustion, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/8-84-002, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA 22161.
- [43] Hansen E.M. 1984: Protocol for the Collection and Analysis of Volatile POHCs Using VOST, Environmental Protection Agency, EPA-600/8-84-007, National Technical Information Service, Springfield VA 22161.
- [44] Schlickerieder L.M. et al. 1985: Modified Method 5 Train and Source Assessment Sampling System; Operators Manual, Environmental Protection Agency, EPA-600/8-84-003, National Technical Information Service, Springfield VA 22161 (1985).
- [45] Richtlinienwerk des VDI Verein Deutscher Ingenieure, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN, VDI-Handbuch Band 5, Analysen- und Messverfahren.
- [46] Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (z.B. [www.epa.gov/ttnamti1/files/am-bient/airtox/tocomp99.pdf](http://www.epa.gov/ttnamti1/files/am-bient/airtox/tocomp99.pdf)).
- [47] VDI-Richtlinie 2457 Blatt 2; Messen gasförmiger Emissionen, Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme durch Absorption in tiefkaltem Lösemittel (2-(2-Methoxyethoxy) ethanol, Methylglykol) (1996, bestätigt 2007).
- [48] VDI-Richtlinie 2457 Blatt 4; Messen gasförmiger Emissionen, Chromatografische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme von sauren Komponenten in alkalischen wässrigen Lösungen – Analyse mit Ionenchromatographie (2000, bestätigt 2006).
- [49] VDI-Richtlinie 2460 Blatt 2; Messen gasförmiger Emissionen, Infrarotspektrometrische Bestimmung von Dimethylformamid (1974, bestätigt 2005).
- [50] VDI-Richtlinie 2460 Blatt 3; Messen gasförmiger Emissionen, Infrarotspektrometrische Bestimmung von Kresolen (1981, bestätigt 2008).
- [51] VDI-Richtlinie 3496 Blatt 1; Messen gasförmiger Emissionen, Bestimmung der durch Absorption in Schwefelsäure erfassbaren basischen Stickstoffverbindungen (1982, bestätigt 2008).
- [52] VDI-Richtlinie 3862 Blatt 1; Messen gasförmiger Emissionen, Messen aliphatischer Aldehyde (C1 bis C3) nach dem MBTH-Verfahren (1990, bestätigt 2006).

- 
- [53] Sturges W.T., Elkins J.W. 1993: Use of Adsorbent to Collect Selected Halocarbons and Hydrohalocarbons of Environmental Interest from Large Air Volumes, *J. Chromatogr.*, 642: p. 123.
- [54] Matisova E., Skrabakova S. 1995: Carbon Sorbents and their Utilization for the Preconcentration of Organic Pollutants in Environmental Samples, *J. Chromatogr.* 707: p. 145.
- [55] Supelco Schweiz, [www.sigmaaldrich.com/switzerland-schweiz.html](http://www.sigmaaldrich.com/switzerland-schweiz.html)
- [56] BGB Analytik Schweiz, [www.bgb-analytik.ch/](http://www.bgb-analytik.ch/)
- [57] Hewlett Packard Chromatographie, [www.gmi-inc.com/](http://www.gmi-inc.com/)
- [58] Bruno T.J. 1995: Handbook for the Analysis and Identification of Alternative Refrigerants, CRC Press, Inc.
- [59] VDI-Richtlinie 2457 Blatt 3; Messen gasförmiger Emissionen, Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Messen substituierter Aniline, Probenahme durch Adsorption an festen Sammelphasen (1996, bestätigt 2007).
- [60] Figge K., Rabel W., Wieck A. 1987: Adsorption zur Anreicherung von organischen Lufterhaltstoffen; Experimentelle Bestimmung von spezifischen Retentions- und Durchbruchvolumina, *Fresenius Z Anal Chem*, 327: p. 261.
- [61] Brunner F., Crescentini G., Mangani F. 1990: Graphitized Carbon Black: A Unique Adsorbent for Gas Chromatography and Related Techniques, *Chromatographia* 30: p. 565.
- [62] Camel V., Caude M. 1995: Trace Enrichment Methods for the Determination of Organic Pollutants in Ambient Air, *J. Chromatogr. A*; 710: p. 3.
- [63] Kolb B. 1984: Applied Headspace Gas Chromatography, John Wiley and Sons.
- [64] Hachenberg H., Schmidt A.P. 1985: Gas Chromatographic Headspace Analysis, John Wiley and Sons.
- [65] Herber U., Meisch H.U. 1995: Studies about the desorption of volatile halocarbons from active carbon by application of static headspace gas chromatography, *Fres. J. Anal. Chem.* 353: 219 – 221.
- [66] Kolb B. 1987: Die Analyse von Schadstoffen mittels der gaschromatographischen Dampfraumanalyse, *Chemie für Labor und Betrieb* 38: 2 – 7.
- [67] Krebs G., Schneider E. 1991: Head Space GC-Analytik flüchtiger aromatischer und halogener Kohlenwasserstoffe aus Bodenluft, *GIT Fachz. Lab.* 1: 19 – 22.
- [68] VDI-Richtlinie 2457, Blatt 5; Messen gasförmiger Emissionen, Chromatografische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme mit Gassammelgefäßen, gaschromatografische Analyse (2000, bestätigt 2006).
- [69] VDI-Richtlinie 3493 Blatt 1; Messen gasförmiger Emissionen, Messen von Vinylchlorid, Gas-Chromatographisches Verfahren, Probenahme mit Gassammelgefäßen. (1982, bestätigt 2008).
- [70] J&W Scientific, [www.chem.agilent.com/](http://www.chem.agilent.com/)
- [71] ISO 11338, Stationary source emissions; Determination of mass concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (2003). Part 1 Sampling; Part 2 Preparation, clean-up and determination
- [72] VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1; Messen Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und Dieselmotoren; Gaschromatographische Bestimmung (1989, bestätigt 2010).

- 
- [73] VDI-Richtlinie 3872 Blatt 2; Messen Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Messen von PAH in verdünnten Abgasen von PKW-Otto- und Dieselmotoren mit Hilfe der Gaschromatographie – Teilstrommethode (1995, bestätigt 2006).
- [74] VDI-Richtlinie 3873 Blatt 1; Messen von Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); an stationären industriellen Anlagen – Verdünnungsmethode (RWTÜV-Verfahren) – Gaschromatographische Bestimmung (1992, bestätigt 2008).
- [75] ISO12884; Außenluft – Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe – Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse (2000).
- [76] EN 1948 1 – 3; Emissionen aus stationären Quelle – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB (März 2006) [Teil 1: Probenahme von PCDD/PCDF; Teil 2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF; Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF].

---

# 8 Auswertung

Nachdem eine Emissionsmessung abgeschlossen ist und auch die Proben im Labor analysiert worden sind, werden die Daten zusammengetragen und gesamthaft ausgewertet.

Einige Auswertungen müssen jedoch schon vor der eigentlichen Messung durchgeführt werden. Zum Beispiel hängt die Absauggeschwindigkeit bei der Messung von Feststoffen von der Abgasgeschwindigkeit und vom Durchmesser der Entnahmesonde ab. Auch die kontinuierlich gemessenen Komponenten sowie die Hilfsgrößen werden schon während der Messungen teilweise ausgewertet und auf ihre Plausibilität geprüft.

Die folgenden Punkte sind in anderen Kapiteln beschrieben:

- Druck- und Volumenumrechnungen – Kapitel 1
- Messung der physikalischen Parameter  
Abgasgeschwindigkeit, Haupt- und Teilvolumenstrom – Kapitel 3

Nach der Auswertung werden die Daten auf ihre Plausibilität und Konsistenz geprüft (siehe Kapitel 10).

## Plausibilität

- Liegen die Resultate im erwarteten Bereich (Anlage, Abgasreinigung usw.)?
- Sind die Verläufe der einzelnen Messwerte sinnvoll?

## Konsistenz

- Ist z. B. das Sauerstoff- zu Kohlendioxid-Verhältnis sinnvoll?
- Falls an mehreren Messstellen gemessen wurde:
  - Sind Unterschiede in den Konzentrationen von einer Messstelle zur andern durch die Funktion der Anlage erklärbar?
  - Stimmen die zeitlichen Verläufe der Schadstoffkonzentrationen der verschiedenen Messstellen überein?

Die gemessenen Schadstoff-Konzentrationen werden i. Allg. auf trockenes Abgas und Normbedingungen umgerechnet. Bei gewissen Anlagentypen werden die Schadstoff-Konzentrationen zudem auf eine festgelegte Sauerstoffkonzentration bezogen.

## 8.1 Allgemeine Berechnungen

Die Umrechnungen auf Bezugsgrößen dürfen nicht mit Momentanwerten erfolgen. Die zur Umrechnung verwendeten Werte sollen über das gleiche Zeitintervall gemittelt werden (grundsätzlich 1-Stundenmittelwert). Bei aus mehreren Werten zusammengesetzten Resultaten werden für die Umrechnungen die Mittelwerte über diese Intervalle verwendet.

### 8.1.1 Berechnung der Gasfeuchte

Folgende Grössen der Gasfeuchte sind definiert und werden normalerweise berechnet:

$f_n$  = Wasserdampfkonzentration bezogen auf trockenes Abgas im Normzustand [g/m<sup>3</sup>]

$$f_n = \frac{m_{H_2O,g}}{V_{n,tr}} m_{H_2O,g} = \text{Masse des gasförmigen Wassers}$$

$r_{H_2O}$  = Volumenanteil Wasserdampf im **feuchten** Abgas [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

$$r_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{V_{tr} + V_{H_2O}} = \frac{V_{H_2O,n}}{V_{n,tr} + V_{H_2O,n}} \text{ mit } V_{H_2O,n} = \frac{m_{H_2O,g}}{\rho_{H_2O,n}}$$

$$r_{H_2O} = \frac{\frac{m_{H_2O,g}}{\rho_{H_2O,n}}}{V_{n,tr} + \frac{m_{H_2O,g}}{\rho_{H_2O,n}}} = \frac{\frac{m_{H_2O,g}}{V_{n,tr}}}{\rho_{H_2O,n} + \frac{m_{H_2O,g}}{V_{n,tr}}} = \frac{f_n}{\rho_{H_2O,n} + f_n}$$

$$\rho_{H_2O,n} = \frac{m_{H_2O,g}}{V_{H_2O,g,n}} = \frac{M_{H_2O}}{V_{M,H_2O,g}} = \frac{18 \text{ g/mol}}{22,4 \text{ l/mol}} \times 10^3 \text{ l/m}^3 = 804 \text{ g/m}^3$$

$$r_{H_2O} = \frac{f_n [\text{g/m}^3]}{804 \text{ g/m}^3 + f_n [\text{g/m}^3]}$$

### 8.1.2 Umrechnung auf einen Bezugs-Sauerstoffgehalt

Für gewisse Anlagen sind in der Luftreinhalte-Verordnung Bezugsgrössen angegeben. In der folgenden Aufstellung sind einige Beispiele zusammengestellt:

- Feuerungen für Heizöl: 3 %-vol. Sauerstoff
- Holzfeuerungen über 5 MW: 11 %-vol. Sauerstoff
- Anlagen zum Verbrennen von flüssigen Abfällen: 3 %-vol. Sauerstoff
- Anlagen zum Verbrennen von Abfallgasen allein oder zusammen mit flüssigen Abfällen: 3 %-vol. Sauerstoff
- Anlagen zum Verbrennen von festen Abfällen oder zusammen mit flüssigen Abfällen: 11 %-vol. Sauerstoff

Berechnung von  $c_n$  auf bestimmte Volumenanteile  $O_{2N}$  im Abgas.

$$c_n(O_{2N}) = c_n \times \frac{21 \% - r_{O_{2N}} [\%]}{21 \% - r_{O_2} [\%]}$$

## Beispiel

Schadstoffkonzentration im Abgas einer Kehrichtverbrennungsanlage:

- *Bezugsgrösse*: 11 %-vol. Sauerstoff
- *Gemessene Sauerstoffkonzentration (1h-Mittel)*: 7,6 %-vol.
- Feststoffkonzentration (1h-Mittel): 30 mg/m<sup>3</sup>

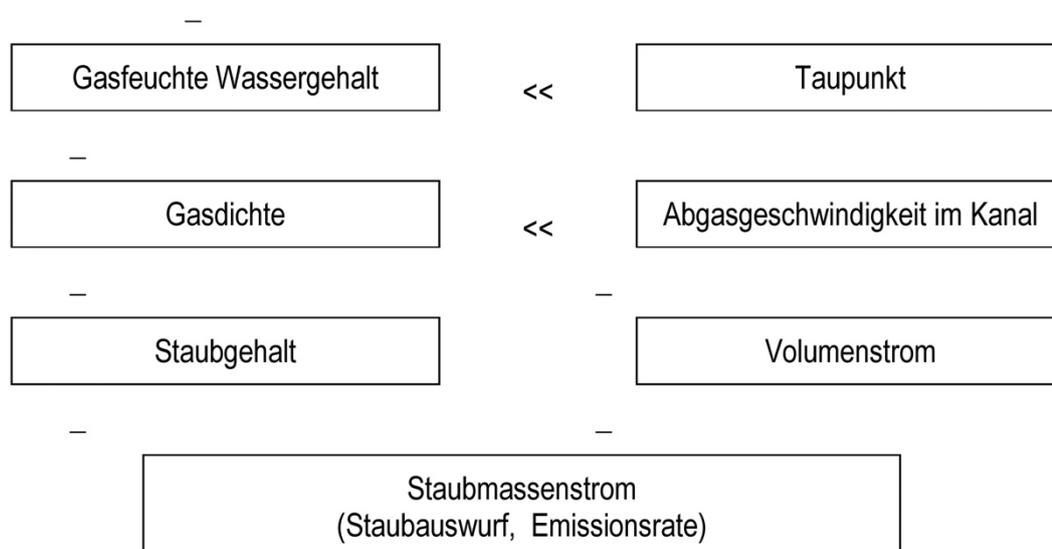
$$c_n(11\% O_2) = 30,0 \times \frac{21\% - 11,0}{21\% - 7,6} = 22,4 \text{ mg/m}^3$$

## 8.2 Staubmessung

### 8.2.1 Schema des Rechnungsablaufes

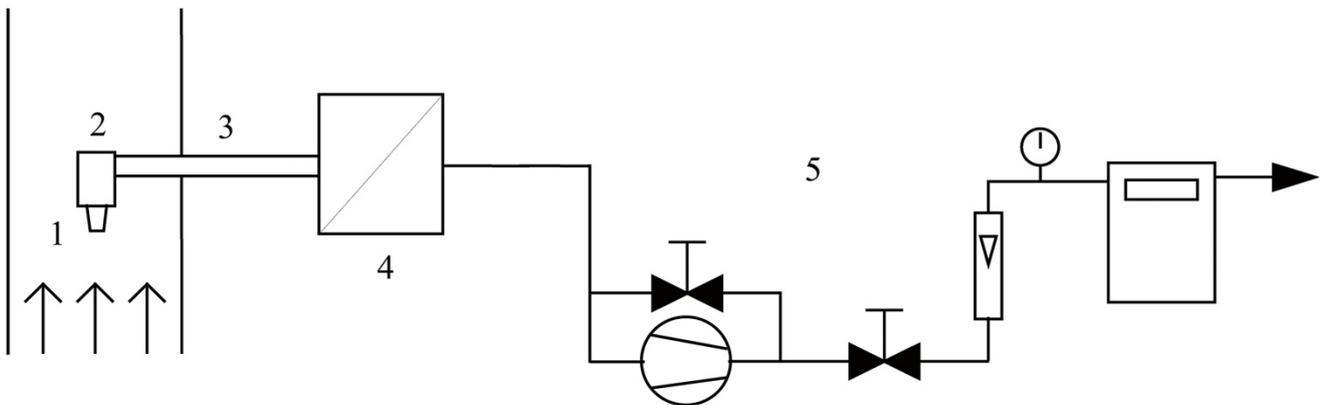
Abb. 17 Schema des Rechnungsablaufes

**Messgrössen:**  
 Staubmasse, Probevolumen  
 Kondensatmenge resp. Taupunkt  
 Drücke (Barometer, Kanal, Gasuhr)  
 Temperaturen (Kanal, Kondenser, Gasuhr)  
 Prandtlwerte, Kanalquerschnitt  
 O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>-Konzentration



## 8.2.2 Berechnungsbeispiel

Abb. 18 Messanordnung



1 Entnahmesonde; 2 Filterkopf und Krümmer; 3 Absaugrohr; 4 Kühler mit Kondensatgefäß; 5 Pumpe, Rotameter. Gasuhr

Es sind die folgenden Größen gemessen worden:

Tab. 39 Messgrößen

|   |                 |       |             |
|---|-----------------|-------|-------------|
| Staubmasse auf dem Filter   | $m_{ST}$        | 113,2 | mg          |
| abgesaugtes Probevolumen (Gasuhr-Bedingungen)                                     | $V_B$           | 4,66  | $m^3$       |
| Kondensat   | $m_{H_2O}$      | 375   | g           |
| Barometerdruck  | $b$             | 965   | mbar        |
| Differenz zwischen stat. Druck im Kanal und der Umgebung                          | $\Delta p_{sR}$ | 3,8   | mbar        |
| Differenz zwischen Druck in der Gasuhr und der Umgebung                           | $\Delta p_{sG}$ | 0,0   | mbar        |
| Druckdifferenz Prandtlrohr (Quadrat der gemittelten Wurzelwerte aller Netzpunkte) | $\Delta p$      | 0,563 | mbar        |
| Temperatur im Kanal   | $T_R$           | 203   | $^{\circ}C$ |
| Temperatur am Ausgang des Kondensators  | $T_K$           | 32    | $^{\circ}C$ |
| Temperatur in der Gasuhr  | $T_G$           | 33    | $^{\circ}C$ |
| Volumenanteil Kohlendioxid (trocken)  | $r_{CO_2}$      | 11,7  | %           |
| Volumenanteil Sauerstoff (trocken)  | $r_{O_2}$       | 7,6   | %           |
| Kanalquerschnitt  | $A$             | 4,52  | $m^2$       |

### 8.2.3 Teilstromvolumen

#### Berechnung des abgesaugten Probevolumens bei Normbedingungen

##### Feucht

*ideale Gasgleichung:* Umrechnen der Gasuhr-Bedingungen auf Normbedingungen (inkl. Restfeuchte)

$$V_{n,f} = V_G \times \frac{T_n \times (b + \Delta p_{sG})}{T_G \times p_n} = 4,66 \frac{273 \times (965 + 0)}{(33 + 273) \times 1013} = 3,96 \text{ m}^3$$

##### Trocken

*ideale Gasgleichung:* Umrechnen der Gasuhr-Bedingungen auf Normbedingungen

$$V_{n,tr} = V_G \times \frac{T_n \times (b + \Delta p_{sG} - p_{H_2O})}{T_G \times p_n} = 4,66 \frac{273 \times (965 + 0 - 47,6)}{(33 + 273) \times 1013} = 3,77 \text{ m}^3$$

$p_{H_2O}$  = Der Wasserdampf-Partialdruck im Kondensationsgefäß ( $T_K = 32 + 273 = 305 \text{ K}$ ) wird aus einer Dampfdrucktabelle oder -kurve entnommen:  $p_{H_2O} = 47,6 \text{ mbar}$

#### Wasserdampfkonzentrationen, bezogen auf TROCKENES Abgas

$$f_n = \frac{m_{H_2O,K}}{V_{n,tr}} + \frac{p_{H_2O} \times \rho_{H_2O,n}}{b - \Delta p_{sG} - p_{H_2O}}$$

Kondensat      Restfeuchte

$m_{H_2O,K}$  = Masse des kondensierten Wassers

$$f_n = \frac{375}{3,77} + \frac{47,6 \times 804}{965 - 0 - 47,6} = 141 \text{ g/m}^3$$

#### Volumenanteil des Wasserdampfes im FEUCHTEN Abgas

$$r_{H_2O} = \frac{f_n}{\rho_{H_2O,n} + f_n} = \frac{141}{804 + 141} = 0,149 = 14,9 \%$$

### Direkte Berechnung von $r_{H_2O}$

$$r_{H_2O} = \frac{\text{Wasserdampfvolumen}}{\text{Gesamtvolumen (feucht)}} = \frac{\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O,n}} + V_{n,f} \times \frac{p_{H_2O}}{(b + \Delta p_{SG})}}{V_{n,f} + \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O,n}}}$$

$$r_{H_2O} = \frac{\frac{375}{804} + 3,96 \times \frac{47,6}{(965 + 0)}}{3,96 + \frac{375}{804}} = \frac{14,9 \%}{100 \%} = 14,9 \%$$

### Ermittlung des Taupunktes im Kanal

Berechnung des Wasserdampf-Partialdrucks im Kanal:

$$p_{H_2O} = r_{H_2O} \times (b + \Delta p_{SR}) = \times \frac{14,9 \%}{100 \%} (965 - 3,8) = 143 \text{ mbar}$$

Die korrespondierende Taupunkttemperatur  $\tau$  wird wiederum aus einer Dampfdruckkurve oder -tabelle entnommen. Wenn der Taupunkt im Abgas direkt gemessen wird, kann daraus in der umgekehrten Reihenfolge die Wasserdampfkonzentration berechnet werden.

$$p_{H_2O} = 143 \text{ mbar}$$

$$\tau = 53,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

## 8.2.4 Berechnung des Hauptvolumenstroms

### Berechnung der Gasdichte

Die Berechnung erfolgt anteilmässig aus den bekannten Dichten der reinen Gase  $\rho_n$ , wobei Gaskomponenten, die nur in Spuren ( $< 1 \%$ ) vorkommen, in der Regel nicht berücksichtigt werden müssen.

$$\rho_n = \sum_i r_i \times \rho_{n,i}$$

Dichte **trocken** bei Normbedingungen:

$$\rho_n = r_{CO_2} \times \rho_{CO_2} + r_{O_2} \times \rho_{O_2} + (1 - r_{CO_2} - r_{O_2}) \times \rho_{N_2}$$

$$\rho_n = \frac{11,7 \%}{100 \%} \times 1,977 + \frac{7,6 \%}{100 \%} \times 1,429 + \left(1 - \frac{11,7 \%}{100 \%} - \frac{7,6 \%}{100 \%}\right) \times 1,257 = 1,354 \text{ kg/m}^3$$

Dichte **feucht** bei Normbedingungen:

$$\rho_{n,f} = r_{H_2O} \times \rho_{H_2O} + (1 - r_{H_2O}) \times \rho_n$$

$$\rho_{n,f} = \frac{14,9\%}{100\%} \times 0,804 + \left(1 - \frac{14,9\%}{100\%}\right) \times 1,354 = 1,272 \text{ kg/m}^3$$

Dichte **feucht** bei Kanalbedingungen:

$$\rho_R = \rho_{n,f} \frac{T_n \times (b + \Delta p_{sR})}{T_R \times p_n} = 1,272 \frac{273 \times (965 - 3,8)}{(203 + 273) \times 1013} = 0,692 \text{ kg/m}^3$$

### Berechnung der Gasgeschwindigkeit

Aus den Prandtlmessungen im Kamin und der Dichte des Abgases kann die mittlere Geschwindigkeit ermittelt werden:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2 \times \Delta p}{\rho_R}} = \sqrt{\frac{200 \times 0,563 \text{ mbar}}{0,692 \text{ kg/m}^3}} = 12,8 \text{ m/s}$$

### Hauptvolumenstrom bei verschiedenen Bedingungen

Betriebsbedingungen:

$$\dot{V}_R = \bar{v} \times A = 12,8 \text{ m/s} \times 4,52 \text{ m}^2 \times 3600 \text{ s/h} = 208\,282 \text{ m}^3/\text{h}$$

Normbedingungen **feucht**:

$$\dot{V}_{n,f} = \dot{V}_R \times \frac{T_n \times (b + \Delta p_{sR})}{T_R \times p_n} = 208\,282 \times \frac{273 \times (965 - 3,8)}{(203 + 273) \times 1013} = 113\,347 \text{ m}^3/\text{h}$$

Normbedingungen **trocken**:

$$\dot{V}_n = \dot{V}_{n,f} \times (1 - r_{H_2O}) = 113\,347 \times \left(1 - \frac{14,9\%}{100\%}\right) = 96\,458 \text{ m}^3/\text{h}$$

## 8.2.5 Berechnung der Staubemissionen

### Staubgehalt

$$c_n = \frac{m_{St}}{V_{n,tr}} = \frac{113,2}{3,77} = 30,0 \frac{mg}{m^3}$$

Berechnung von  $c_n$  bezogen auf die Bezugsgrösse (11 %-vol. Sauerstoff):

$$c_{2n}(O_{2N}) = c_n \times \frac{21 \% - r_{O_{2N}} [\%]}{21 \% - r_{O_2} [\%]}$$

$$c_n(11 \% O_2) = 30,0 \times \frac{21 \% - 11 \%}{21 \% - 7,6 \%} = 22,4 \text{ mg/m}^3$$

### Massenstrom des emittierten Staubs:

$$\dot{m} = c_n \times \dot{V}_n = 30,0 \text{ mg/m}^3 \times 96\,458 \text{ m}^3 \text{ h} \times 10^{-6} \text{ mg/kg} = 2,89 \text{ kg/h}$$

## 8.2.6 Zusammenfassung der Resultate (Einzelwerte)

Tab. 40 Zusammenfassung der Resultate (Einzelwerte)

| Physikalische Parameter              |                   |         |   |        |            |
|--------------------------------------|-------------------|---------|---|--------|------------|
| Luftdruck                            | mbar              | 965     | ± | 10     |            |
| Stat. Unterdruck im Abgaskanal       | mbar              | 3,8     | ± | 0,1    |            |
| Abgastemperatur                      | °C                | 203     | ± | 10     |            |
| Mittlere Abgasgeschwindigkeit        | m/s               | 12,8    | ± | 0,6    |            |
| Volumenstrom:                        |                   |         |   |        |            |
| Betriebszustand, feucht              | m³/h              | 208 000 | ± | 10 400 |            |
| Normzustand, trocken                 | m³/h              | 96 500  | ± | 7 700  |            |
| Bezugsgrössen                        |                   |         |   |        |            |
| Sauerstoff                           | %-vol.            | 7,6     | ± | 0,5    |            |
| Kohlendioxid                         | %-vol.            | 11,7    | ± | 1,2    |            |
| Wassergeh. des feuchten Abgases      | %-vol.            | 14,9    | ± | 1,5    |            |
| Taupunkt                             | °C                | 53,0    | ± | 2,0    |            |
| Schadstoffe                          |                   |         |   |        |            |
| bezogen auf 11 %-vol. O <sub>2</sub> |                   |         |   |        |            |
| Staukonzentration                    | mg/m <sup>3</sup> | 30,0    | ± | 4,5    | 22,4 ± 3,5 |
| Massenstrom: Staub                   | kg/h              | 2,89    | ± | 0,52   |            |

---

# 9 Messunsicherheit

Grundsätzlich ist jede Messung fehlerbehaftet. Diese Fehler bewirken, dass der Messwert vom wahren Wert abweicht. Das Ausmass dieser Abweichung ist abhängig vom Messverfahren, von der Qualität der Kalibrierstandards sowie von der Handhabung der Messeinrichtung. Die Verlässlichkeit von Messwerten, Messergebnissen und Messverfahren muss deshalb bei jeder Messung durch Angabe der Messunsicherheit quantifiziert werden.

## 9.1 Begriffe

Die verwendeten Begriffsdefinitionen entsprechen denjenigen von DIN 1319, Teil 3<sup>[78]</sup> und DIN 55350, Teil 13<sup>[79]</sup>.

- **Wahrer Wert**
  - Tatsächlicher Wert der Messgrösse unter den bei der Messung herrschenden Bedingungen.
- **Erwartungswert**
  - Mittelwert aller Messwerte, welche durch unablässige Wiederholung der Messung unter identischen Bedingungen erhalten werden kann. Der Erwartungswert eines Messverfahrens unterscheidet sich vom wahren Wert durch den systematischen Fehler dieses Verfahrens.
- **Genauigkeit**
  - Qualitative Bezeichnung für das Ausmass der Annäherung der Messergebnisse an den wahren Wert. Die Genauigkeit umfasst die beiden Komponenten Richtigkeit und Präzision.
- **Richtigkeit**
  - Qualitative Bezeichnung für das Ausmass der Annäherung des Erwartungswertes eines Messverfahrens an den wahren Wert.
- **Präzision**
  - Qualitative Bezeichnung für das Ausmass der gegenseitigen Annäherung voneinander unabhängiger Messergebnisse bei mehrfacher Anwendung eines festgelegten Messverfahrens.
  - Qualitativer Ausdruck für die Streuung von Ergebnissen.
- **Messfehler, Messabweichung**
  - Unterschied zwischen einem Messwert und dem wahren Wert. Der Messfehler besitzt zwei Komponenten, die systematische und die zufällige.
  - An Stelle des Begriffs Fehler wird beim DIN heute der Begriff «Abweichung» verwendet. In dieser Empfehlung werden beide Begriffe mit identischer Bedeutung verwendet.
  - Absoluter Fehler  $\Delta x$  = Abweichung des Messwerts  $x_a$  vom wahren Wert  $x$ :  $\Delta x = x_a - x$
  - relativer Fehler  $\varepsilon_x$  = auf die wahre Grösse  $x$  bezogener absoluter Fehler:

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x} \approx \frac{\Delta x}{x_a}$$

- 
- **Systematischer Messfehler (systematische Messabweichungen)**
    - Bestandteil der Messabweichung, der im Verlauf mehrer Messungen konstant bleibt oder sich in einer vorhersehbaren Weise ändert. Systematische Messfehler sind unter gleichen Bedingungen immer gleich gross.
    - Differenz zwischen Erwartungswert und wahren Wert.
  - **Zufälliger Messfehler (zufällige Messabweichung)**
    - Bestandteil der Messabweichung, der im Verlauf mehrerer Messungen in unvorhersehbarer Weise schwankt.
  - **Standardabweichung s**
    - Mass für die Streuung der Messwerte.
  - **Vertrauensbereich**
    - Intervall um das Messergebnis, das den Erwartungswert mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit einschliesst.
  - **Messunsicherheit u**
    - Intervall um das Messergebnis, das den wahren Wert mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit einschliesst.
  - **Relative Messunsicherheit  $r_u$** 
    - Auf den Messwert  $x_a$  bezogene Messunsicherheit:

$$r_u = \frac{u}{x_a}$$

- **Systematische Komponente der Messunsicherheit  $u_s$  ( $r_u s$ )**
  - Diejenige Komponente der Messunsicherheit, die durch nicht quantifizierbare systematische Fehler bedingt ist.
- **Zufällige Komponente der Messunsicherheit  $u_z$  ( $r_u z$ )**
  - Diejenige Komponente der Messunsicherheit, die durch zufällige Fehler bedingt ist. Diese Komponente ist gleich dem Vertrauensbereich.
- **Fehlergrenzen:**
  - vereinbarte Höchstbeträge für (positive und negative) Abweichungen der Anzeige (Ausgabe) von Messeinrichtungen und Messgeräten. Sie dürfen auch durch zufällige Abweichungen nicht überschritten werden (DIN). Gerätehersteller garantieren i. Allg. das Einhalten von spezifizierten Fehlergrenzen.

## 9.2 Ermittlung der Messunsicherheit

Die Ursache für die Messunsicherheit sind die nicht quantifizierbaren systematischen und die zufälligen Messfehler. Entsprechend diesen beiden Fehlerarten wird auch bei der Messunsicherheit eine systematische und eine zufällige Komponente unterschieden:

$$u_x = u_s + u_z$$

$u_x$  = Messunsicherheit des Einzelwerts

$u_s$  = systematische Komponente (nicht erkannte systematische Fehler)

$u_z$  = zufällige Komponente (zufällige Fehler)

Falls die beiden Komponenten nicht korreliert sind und sich der systematische Anteil aus mehreren Beiträgen (3 oder mehr) zusammensetzt, können die beiden Komponenten auch quadratisch addiert werden:

$$u_x = \sqrt{u_s^2 + u_z^2}$$

### 9.2.1 Systematische Komponente $U_s$

Die Ermittlung der systematischen Komponente der Messunsicherheit geschieht durch eine **Analyse** des gesamten Messverfahrens. Dieses wird in einzelne Elemente (z. B. Arbeitsschritte) zerlegt, die systematische Unsicherheit jedes einzelnen Elements bestimmt oder abgeschätzt und anschliessend die systematische Komponente der **Messunsicherheit des vollständigen Messverfahrens durch quadratische Addition der einzelnen Beiträge berechnet**:

$$u_s = \sqrt{u_{s1}^2 + u_{s2}^2 + \dots + u_{sn}^2}$$

### 9.2.2 Zufällige Komponente $U_z$

Falls die Messwerte oder die Abweichungen der Messwerte vom wahren Wert normalverteilt sind, kann die **zufällige Komponente der Messunsicherheit** (der Vertrauensbereich) auf einfache Weise aus der Standardabweichung berechnet werden. Letztere kann aus einer Serie von Mehrfachmessungen ermittelt werden.

#### Berechnung der Standardabweichung aus Mehrfachmessungen an einer Probe

Es werden  $n$  serielle Messungen des gleichen Prüfgases oder  $n$  gleichzeitige Messungen in der Abluft durchgeführt.

$$s = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (9.1)$$

$s$  = Standardabweichung

$x_i$  = Messwert der  $i$ -ten Messung

$n$  = Anzahl Messungen

#### Berechnung der Standardabweichung aus $m$ Doppelbestimmungen

Zu  $m$  Probenahmezeiten werden gleichzeitig je 2 Messungen durchgeführt.

$$s_D = + \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (x_{1j} - x_{2j})^2}{2m}} \quad (9.2)$$

$m$  = Anzahl Doppelbestimmungen

$x_{1j}, x_{2j}$  = zur Probenahmezeit  $j$  gehörenden zwei Einzelwerte

### Standardabweichung von Mittelwerten

Diese ist kleiner als diejenige eines Einzelwerts und berechnet sich wie folgt:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (9.3)$$

$N$  = Anzahl der Messungen, bei Doppelbestimmungen ist  $n = 2m$

$S$  = Standardabweichung der Einzelwerte

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung des Mittelwerts

### Berechnung der zufälligen Komponente der Messunsicherheit

Die Berechnung erfolgt aus der Standardabweichung (bei Vorliegen einer Normalverteilung, siehe oben).

$$u_{z,x} = \pm s_x \times t_{f,P}$$

$u_{z,x}$  = zufällige Komponente der Messunsicherheit eines Einzelwerts

$s_x$  = Standardabweichung (Gl. 9.1/9.2) der Messwerte resp. derer Abweichungen vom wahren Wert

$t_{f,P}$  = t-Faktor für  $f$  Freiheitsgrade und die Aussagesicherheit  $P$

Analog zu (9.3) ergibt sich für die zufällige Komponente der Messunsicherheit des **Mittelwerts**:

$$u_{z,\bar{x}} = \pm s_{\bar{x}} \times t_{f,P} = \frac{u_{z,x}}{\sqrt{n}}$$

$n$  = Anzahl Einzelmessungen

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung des Mittelwerts (Gl. 9.3)

Der t-Faktor ist umso kleiner, je grösser die Anzahl der durchgeführten Messungen ist und je kleiner die verlangte Aussagesicherheit ist. Bei Emissionsmessungen ist eine Aussagesicherheit von 95 % üblich ( $P = 95\%$ ). Die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  ist gleich der Anzahl der zur Berechnung der Standardabweichung verwendeten unabhängigen Beobachtungen.

- Standardabweichung durch Mehrfachmessung an einer Probe (9.3):  $f = n - 1$
- Standardabweichung aus Doppelbestimmungen (9.2):  $f = m$

Für die gesamte Messunsicherheit des Mittelwerts resultiert (bei linearer Addition der beiden Komponenten):

$$u_{\bar{x}} = u_{s,\bar{x}} + u_{z,\bar{x}} = u_{s,\bar{x}} + \frac{u_{z,x}}{\sqrt{n}}$$

Die systematische Komponente der Messunsicherheit bewirkt, dass diese sich bei Mehrfachmessungen nicht nach dem  $\sqrt{n}$ -Gesetz reduziert.

## 9.3 Die Fehlerfortpflanzung

Aus den Messgrößen  $x_1, x_2, \dots, x_n$  wird das Messergebnis  $y$  berechnet:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Der Fehler der berechneten Grösse  $y$  wird durch die Messfehler der Ausgangsgrößen und die Art, wie diese mathematisch verknüpft sind, bestimmt, d. h. die Messfehler pflanzen sich fort.

### 9.3.1 Fortpflanzung systematischer Messfehler

Eine Berechnung der Fehlerfortpflanzung systematischer Fehler, bei denen Betrag und Vorzeichen der Abweichung bekannt ist, erübrigt sich. Solche Fehler sollten durch eine entsprechende **Korrektur** der Messgrösse berücksichtigt werden.

Häufig sind aber einzelne Messgrößen mit **geringfügigen systematischen Fehlern** behaftet, bei denen zwar das maximale Ausmass, nicht aber das Vorzeichen bekannt ist (z. B. Fehlergrenzen von Kalibriergasen und Messgeräten). Solche Fehler können nicht korrigiert werden, sondern tragen zur Messunsicherheit der Ergebnisse bei. Der **maximale systematische Fehler** eines Ergebnisses berechnet sich folgendermassen:

Tab. 41 Fortpflanzung systematischer Messfehler

| Rechenoperation   | maximaler systematischer Fehler  |
|---|--|
| Addition und Subtraktion<br>$y = x_1 \pm x_2$                           | Addition der absoluten Fehler<br>$ \delta y  =  \delta x_1  +  \delta x_2 $  |
| Multiplikation und Division<br>$y = x_1 x_2$ oder $y = \frac{x_1}{x_2}$ | Addition der relativen Fehler<br>$\left  \frac{\delta y}{y} \right  = \left  \frac{\delta x_1}{x_1} \right  + \left  \frac{\delta x_2}{x_2} \right $   |
| Potenzieren und Radizieren<br>$y = x^a$ oder $y = \sqrt[a]{x}$          | Multiplikation der relativen Fehler mit den Exponenten<br>$\left  \frac{\delta y}{y} \right  = \left  a \times \frac{\delta x}{x} \right $ oder $\left  \frac{\delta y}{y} \right  = \left  \frac{1}{a} \times \frac{\delta x}{x} \right $ |

Falls die systematische Komponente der Messunsicherheit eines Ergebnisses durch das Zusammenwirken einer Vielzahl ( $\geq 3$ ) einzelner systematischer Abweichungen zustande kommt, sollte durch eine quadratische Addition **der wahrscheinliche Fehler** ermittelt werden:

$$y = x_1 \pm x_2 \pm \dots \pm x_n \quad |\delta y| = \sqrt{\delta_{x_1}^2 + \delta_{x_2}^2 + \dots + \delta_{x_n}^2}$$

### 9.3.2 Fortpflanzung zufälliger Messfehler

Bei zufälligen Messfehlern berechnet sich die Standardabweichung der abgeleiteten Grösse aus den Standardabweichungen der Ausgangsgrössen mittels des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Dieses lautet unter der Bedingung, dass die Ausgangsgrössen stochastisch unabhängig sind:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)^2 \times s_i^2}$$

Aus der Standardabweichung wird die zufällige Komponente der Messunsicherheit (der Vertrauensbereich) berechnet.

Tab. 42 Fortpflanzung zufälliger Messfehler

| Rechenoperation   | Vertrauensbereich des Ergebnisses   |
|---|---|
| Addition und Subtraktion<br>$y = x_1 \pm x_2$                             | geometrische Addition der absoluten Messunsicherheiten<br>$u_{z,y} = \sqrt{u_{z,x_1}^2 + u_{z,x_2}^2}$  |
| Multiplikation und Division<br>$y = x_1 \times x_2$ $y = \frac{x_1}{x_2}$ | geometrische Addition der relativen Messunsicherheiten<br>$r u_{z,y} = \sqrt{r u_{z,x_1}^2 + r u_{z,x_2}^2}$                                      |
| Potenzieren und Radizieren<br>$y = x^a$ $y = \sqrt[a]{x}$                 | Multiplikation der relativen Messunsicherheiten mit den Exponenten<br>$r u_{z,y} = a \times r u_{z,x}$ $r u_{z,y} = \frac{1}{a} \times r u_{z,x}$ |

### 9.3.3 Fehlerfortpflanzung bei Emissionsmessungen

Bei Emissionsmessungen ist die Fehlerfortpflanzung in den folgenden Fällen von Bedeutung:

#### 1. Beispiel

#### Messunsicherheit eines Schadstoff-Massenstroms

$$\text{Volumenstrom: } r u_{vs} = \sqrt{r u_g^2 + r u_d^2 + r u_t^2 + r u_p^2}$$

Relative Messunsicherheiten:

- $r u_{vs}$  = Volumenstrom
- $r u_g$  = Geschwindigkeit
- $r u_d$  = Durchmessers
- $r u_t$  = Temperatur
- $r u_p$  = Druck im Kamin

$$\text{Massenstrom: } r u_{ms} = \sqrt{r u_{vs}^2 + r u_c^2}$$

*Relative Messunsicherheiten:*

$r u_{ms}$  = Massenstrom

$r u_{vs}$  = Volumenstrom

$r u_c$  = Konzentration

## 2. Beispiel

### Messunsicherheit eines off-line Messverfahrens mit Probenahme und Analytik

$$r u = \sqrt{r u_{pn}^2 + r u_{an}^2}$$

*Relative Messunsicherheiten:*

$r u$  = gesamtes Messverfahren

$r u_{pn}$  = Probenahme

$r u_{an}$  = Analytik

## 3. Beispiel

### Messunsicherheit der Metallmessung mit feststoffgebundenen und filtergängigen Anteilen

$$c_{tot} = c_{st} + c_{fg}$$

$$u_{tot} = \sqrt{u_{st}^2 + u_{fg}^2} \text{ resp.: } r u_{tot} = \frac{1}{c_{tot}} \times \sqrt{r u_{st}^2 \times c_{st}^2 + r u_{fg}^2 \times c_{fg}^2}$$

*Konzentrationen:*

$c_{tot}$  = Total

$c_{st}$  = staubgebundener Anteil

$c_{fg}$  = filtergängiger Anteil

*Absolute Messunsicherheiten der Konzentrationen:*

$u_{tot}$  = Total

$u_{st}$  = staubgebundener Anteil

$u_{fg}$  = filtergängiger Anteil

#### 4. Beispiel

##### Messunsicherheit einer Schadstoffkonzentration auf eine gegebene Sauerstoffkonzentration normiert

Bei einem solchen Messergebnis sind sowohl der Messfehler der Sauerstoffmessung wie auch der Fehler der eigentlichen Schadstoffmessung von Bedeutung. Der Messfehler der Sauerstoffmessung kann vor allem bei hohen Sauerstoffkonzentrationen stark dominieren.

$$r_{u_{x,N}} = \sqrt{r_{u_x}^2 + \left(\frac{[O_2]}{21 - [O_2]}\right)^2 \times r_{u_{O_2}}^2} = \sqrt{r_{u_x}^2 + (k)^2 \times r_{u_{O_2}}^2}$$

relative Messunsicherheiten:

$r_{u_{x,N}}$  = auf Bezugssauerstoffgehalt normiertes Messresultat

$r_{u_x}$  = nicht normierter Messwert

$r_{u_{O_2}}$  = Messwert für die Sauerstoffkonzentration

$O_2$  = Sauerstoffkonzentration trocken [%-vol.]

$$k = \frac{[O_2]}{21 - [O_2]}$$

Tab. 43 k-Werte für einige ausgewählte Sauerstoffgehalte

| O <sub>2</sub> [%-vol.] | 1   | 3   | 5   | 7   | 9   | 11  | 13  | 15  | 17  | 19  | 20 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| k-Wert                  | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,1 | 1,6 | 2,5 | 4,2 | 9,5 | 20 |

#### 9.4 Messunsicherheit einzelner Messverfahren

Durch die Messunsicherheit kann nicht nur die Verlässlichkeit von **Messwerten**, sondern auch von **Messverfahren** charakterisiert werden. Die Messunsicherheit eines Messverfahrens ist gleich der unter den gegebenen Bedingungen für die Einzelwerte erzielten Messunsicherheit. Die Messunsicherheit kann nur dann als verfahrensspezifische Kenngrösse verwendet werden, wenn bei der konkreten Messung vergleichbare Bedingungen vorliegen wie bei der Verfahrensvalidierung, bei der diese Messunsicherheit bestimmt wurde. Bei der Angabe einer verfahrensspezifischen Messunsicherheit (z. B. in Berichten) ist zu berücksichtigen, dass diese abhängig ist von der Höhe des Messwerts.

**Beispiel:** Emissionsmessung von Feststoff mit dem Filterkopfgerät (Quarzwatte gestopfte Filterhülse und Planfilter, in Serie angeordnet)

|                    | Bereich               | Messunsicherheit      |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| Stundenmittelwerte | ≤ 5 mg/m <sup>3</sup> | ± 1 mg/m <sup>3</sup> |
|                    | > 5 mg/m <sup>3</sup> | ± 15 %                |

**Tab. 44 Tabelle der t Faktoren***Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  für den zweiseitigen Test.*

| FG <sup><math>\alpha</math></sup> | $\alpha$ | 0,10  | 0,05   | 0,02   | 0,01   | 0,002   |
|-----------------------------------|----------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1                                 |          | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,657 | 318,309 |
| 2                                 |          | 2,920 | 4,303  | 6,965  | 9,925  | 22,327  |
| 3                                 |          | 2,353 | 3,182  | 4,541  | 5,841  | 10,214  |
| 4                                 |          | 2,132 | 2,776  | 3,747  | 4,604  | 7,173   |
| 5                                 |          | 2,015 | 2,571  | 3,365  | 4,032  | 5,893   |
| 6                                 |          | 1,943 | 2,447  | 3,143  | 3,707  | 5,208   |
| 7                                 |          | 1,895 | 2,365  | 2,998  | 3,499  | 4,785   |
| 8                                 |          | 1,860 | 2,306  | 2,896  | 3,355  | 4,501   |
| 9                                 |          | 1,833 | 2,262  | 2,821  | 3,250  | 4,297   |
| 10                                |          | 1,812 | 2,228  | 2,764  | 3,169  | 4,144   |
| 11                                |          | 1,796 | 2,201  | 2,718  | 3,106  | 4,025   |
| 12                                |          | 1,782 | 2,179  | 2,681  | 3,055  | 3,920   |
| 13                                |          | 1,771 | 2,160  | 2,650  | 3,012  | 3,852   |
| 14                                |          | 1,761 | 2,145  | 2,624  | 2,977  | 3,787   |
| 15                                |          | 1,753 | 2,131  | 2,602  | 2,947  | 3,733   |
| 16                                |          | 1,746 | 2,120  | 2,583  | 2,921  | 3,686   |
| 17                                |          | 1,740 | 2,110  | 2,567  | 2,898  | 3,646   |
| 18                                |          | 1,734 | 2,101  | 2,552  | 2,878  | 3,610   |
| 19                                |          | 1,729 | 2,093  | 2,539  | 2,861  | 3,579   |
| 20                                |          | 1,725 | 2,086  | 2,528  | 2,845  | 3,552   |
| 40                                |          | 1,684 | 2,021  | 2,423  | 2,704  | 3,307   |
| 60                                |          | 1,671 | 2,000  | 2,390  | 2,660  | 3,232   |
| 80                                |          | 1,664 | 1,990  | 2,374  | 2,639  | 3,195   |
| 100                               |          | 1,660 | 1,984  | 2,364  | 2,626  | 3,174   |
| 1000                              |          | 1,646 | 1,962  | 2,330  | 2,581  | 3,098   |
| $\infty$                          |          | 1,645 | 1,960  | 2,326  | 2,576  | 3,090   |

FG = Freiheitsgrade;  $\alpha$  = Irrtumswahrscheinlichkeit für eine zweiseitige Verteilung. Einer Sicherheit P von beispielsweise 0,95 (= 95 %) entspricht eine Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 0,05 (= 5 %) aus Sachs (1984)

## Literatur

- [77] DIN; Internationales Wörterbuch der Metrologie – International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology; Beuth Verlag GmbH (1984).
- [78] DIN-Norm 55350; Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Teil 13: Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen (1987).
- [79] DIN-Norm 1319; Grundbegriffe der Messtechnik; Teil 1: Allgemeine Grundbegriffe (1985). Teil 2: Begriffe für die Anwendung von Messgeräten (1980). Teil 3: Begriffe für die Messunsicherheit und für die Beurteilung von Messgeräten und Messeinrichtungen (1983).
- [80] DIN/ISO 6879; Verfahrenskenngrößen und verwandte Begriffe für Messverfahren zur Messung der Luftbeschaffenheit (1984).

- 
- [81] DIN/ISO 5725; Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision von festgelegten Messverfahren durch Ringversuche (1988).
- [82] VDI-Richtlinie 2449 Blatt 2; Grundlagen zur Kennzeichnung vollständiger Messverfahren; Begriffsbestimmungen (1987).

# 10 Qualitätssicherung

Das Ziel der Qualitätssicherung (QS) ist die Gewährleistung einer aufgabenadäquaten Qualität der Messergebnisse. Das Schwergewicht eines QS-Systems liegt nicht auf dem Erkennen, sondern auf dem Vermeiden von Fehlern.

- **Massnahmen im Bereich der Messverfahren**
  - die Verwendung von Messeinrichtungen (resp. Messverfahren), die aufgrund ihrer Kenndaten (systematischer Fehler, Messunsicherheit, Bestimmungsgrenze usw.) grundsätzlich in der Lage sind, die gestellten Anforderungen zu erfüllen
  - die Kontrolle und Überprüfung der Standards (Prüfgase, Referenzgrössen)
  - die Standardisierung von Messverfahren, Kalibrierverfahren und Referenzmaterialien
- **Massnahmen, welche die Anwendung der Messverfahren betreffen**
  - die Organisation der Arbeitsabläufe
  - die Sicherung der Qualifikation der Mitarbeiter
  - die Teilnahme an Ringversuchen

**Tab. 45 Qualitätsziele**

Bei Emissionsmessungen sind die folgenden Qualitätsziele von besonderer Bedeutung:

| Ziel                                | Prüfmethode                                    |
|-------------------------------------|--|
| Richtigkeit (systematischer Fehler) | Parallelmessung mit unabhängigen Messverfahren |
| Präzision (zufälliger Fehler)       | Parallelmessung gleicher Messverfahren         |

Besonders komplex gestaltet sich die Qualitätssicherung im Bereich der automatischen Messeinrichtungen, bei denen im Vergleich zu manuellen Methoden eine Reihe zusätzlicher Verfahrenskenngrößen bestimmt werden müssen. EN 9169<sup>[83]</sup> enthält die diesbezüglichen Definitionen und beschreibt die Ermittlung der Verfahrenskenngrößen, EN 14818<sup>[84]</sup> legt die Grundlagen der Qualitätssicherung für automatischen Messverfahren im Bereich der Emissionsmessungen fest.

## 10.1 Grundsätze

### 10.1.1 Euro-Norm (EN ISO 17025)

In der Euro-Norm EN ISO 17025<sup>[85]</sup> sind Kriterien zum Betreiben eines Prüflaboratoriums beschrieben. Unter diese Bezeichnung fallen unter anderem auch Institutionen, die Emissionsmessungen durchführen. Das Ziel dieser Norm ist, das Vertrauen in diejenigen Prüflaboratorien zu stärken, die dieser Norm entsprechen. In diesem Kapitel wird nur auf einige wichtige Aspekte dieser Norm in Bezug auf Emissionsmessungen (insbesondere die technische Kompetenz) eingegangen. Detailliertere Hinweise auf die Umsetzung von EN ISO 17025 im Bereich der Emissionsmessungen finden sich in CEN/TS 15675<sup>[86]</sup>.

---

Im Wesentlichen handelt es sich um Massnahmen, welche die Repräsentativität, die Richtigkeit, die Präzision und die Vollständigkeit der Messresultate sichern sollen. Auch die Verwaltung und Organisation des Betriebes werden in das Qualitätssicherungssystem einbezogen. Dabei spielen die folgenden Punkte eine zentrale Rolle:

- Unparteilichkeit, Unabhängigkeit und Integrität
- Rechtliche Aspekte
  - Identifizierbarkeit
  - Zusammenarbeit mit dem Auftraggeber und Unterauftragnehmern
- Technische Kompetenz
  - Verwaltung und Organisation
  - Personal
  - Räumlichkeiten und Einrichtungen
  - Arbeitsweise

#### **10.1.2 Unparteilichkeit, Unabhängigkeit und Integrität**

Ein grundsätzlicher Anspruch der EN ISO 17025 an ein Prüflaboratorium ist die Unparteilichkeit, die Unabhängigkeit und Integrität. Dies bedeutet, dass das Prüflaboratorium und sein Personal frei von jeglichen kommerziellen, finanziellen und anderen Einflüssen sein müssen, die ihr technisches Urteil beeinträchtigen könnten.

#### **10.1.3 Rechtliche Aspekte**

- Rechtliche Identifizierbarkeit
  - Dies beinhaltet Angaben über die Rechtsform des Prüflaboratoriums und den Nachweis dessen Existenz (z. B. Eintrag im Handelsregister).
- Zusammenarbeit mit dem Auftraggeber
  - Die Durchführung des Auftrages soll für den Auftraggeber übersehbar sein und zudem wird ihm das Recht eingeräumt bei der Prüfung anwesend zu sein. Die Prüfmethode sollen offen gelegt werden.
- Unteraufträge
  - Falls Teile der Prüfungen als Unteraufträge vergeben werden, bestehen an dieses Prüflaboratorium die gleichen Anforderungen.

#### **10.1.4 Verwaltung und Organisation**

Ein Qualitätssicherungs-System soll den Aufbau und das Aufrechterhalten der Qualitätssicherung gewährleisten. Darin sind die Strategie, die Verantwortlichkeit und deren Abgrenzung, sowie die Organisation der Informationsflüsse definiert. Auch ein Verfahren zur Behandlung von Beanstandungen ist darin enthalten.

---

## 10.2 Technische Kompetenz

### 10.2.1 Qualifikation der Mitarbeiter

Nach EN ISO 17025 muss erwiesen sein, dass im Prüflaboratorium über die erforderliche Kompetenz verfügt wird, um die jeweiligen Prüfungen durchzuführen. Dies setzt natürlich voraus, dass genügend Personal vorhanden ist. Dieses muss über die notwendige Ausbildung, Schulung und Erfahrung, sowie über die notwendigen technischen Kenntnisse verfügen. Die anzuwendenden Messverfahren müssen sicher beherrscht werden. Dies bedingt eine aufgabenadäquate Ausbildung der Mitarbeiter, eine gut organisierte Einarbeitung, sowie permanente Weiterbildung.

### 10.2.2 Räumlichkeiten und Ausrüstung

Nach EN ISO 17025 müssen die Räumlichkeiten und Ausrüstung eine ordnungsgemäße Durchführung der jeweiligen Prüfungen ermöglichen. Bei Prüfungen, die ausserhalb des Labors, z. B. auf einer Anlage durchgeführt werden, beziehen sich diese Anforderungen auch auf die Ausgestaltung der Messstelle.

### 10.2.3 Betrieb der Messgeräte

Nach EN ISO 17025 müssen alle Messgeräte kalibriert werden. Für gasförmige Komponenten soll z. B. die Konzentration des Prüfgases im Bereich der zu beurteilenden Werte (Grenz- oder Garantiewerte) liegen. Bei Emissionsmessungen, bei denen die Messgeräte unter stark variierenden Umgebungsbedingungen eingesetzt werden, müssen häufiger Kalibrierungen durchgeführt werden:

- Bei gut vorgewärmten Geräten mit entsprechend kleiner Drift wird in der Regel je eine Kalibrierung morgens, mittags, und abends durchgeführt.
- Falls das Signal während der Messungen erheblich driftet, wird vor und nach jeder Messung (i. Allg. nach jedem Stundenwert) eine Kalibrierung vorgenommen.
- Die Drift der Null- und Prüfgasanzeigen müssen durch Interpolation berücksichtigt werden.

### Kontrolle der Messgeräte und -verfahren

Bei bereits bekannten Messgeräten und -verfahren sowie bei erprobten Einsatzgebieten kann man sich i. Allg. auf die periodische Überprüfung der folgenden Kenndaten beschränken:

- Empfindlichkeit (Steigung) und Linearität der Kalibrier- resp. Analysenfunktion
- Bestimmungsgrenze
- Stabilität des Ausgangssignals
- Funktion einzelner Geräte- oder Verfahrenskomponenten (z. B. Konvertierungsrate von NO Konvertern, Analyse von Referenzmaterialien)

Bei Messgeräten, bei denen noch keine Betriebserfahrung im konkreten Aufgabenbereich vorliegt, müssen weitere Kenngrößen überprüft werden wie z. B. Querempfindlichkeiten, Wiederfindungsrate, usw.

---

#### 10.2.4 Handhabung der Prüfgase

Bei korrosiven Gasen und Gasgemischen sind Ventile aus inerten Materialien zu verwenden (z. B. Metallmembranventile). Die Leitungen für Prüfgase sollen den Messkomponenten angepasst sein.

##### Kontrolle der Standards (Prüfgase)

Da Fehler, die bei der Kalibrierung gemacht werden, zu systematischen Abweichungen führen, ist die Richtigkeit der Prüfgase eine wichtige Voraussetzung für die Qualität der Messergebnisse. Prüfgase müssen deshalb auf ihre Richtigkeit und Lagerfähigkeit überprüft werden:

- Einfache Tests
  - Vergleich jedes neu gekauften Prüfgases mit dem bisher verwendeten
  - Vergleiche mit Prüfgasen anderer Messinstitutionen
  - Vergleich zwischen Prüfgasen verschiedener Hersteller
- Analytische Kontrolle der Prüfgase mit unabhängigen Messverfahren
  - nasschemische Analysen (z. B. SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>)
  - statische oder dynamische Verdünnung der reinen Gase mit Stickstoff oder Luft (z. B. NO, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

Da die Messunsicherheit der Analysenverfahren i. Allg. grösser ist als die vom Hersteller garantierten Fehlergrenzen des Prüfgases, ist die analytische Überprüfung meist nur eine Kontrolle, ob bei der Herstellung des Prüfgases kein Fehler gemacht wurde.

##### Kalibrierprogramm

Das Kalibrierprogramm für die verwendeten Messgeräte muss nach EN ISO 17025 so ausgelegt und durchgeführt werden, dass alle Messungen, soweit sinnvoll, auf nationale resp. internationale Messnormale zurückgeführt werden. Die Qualitätsanforderungen gelten auch für die physikalischen Grössen, wie z. B. Temperatur-, Druckmessungen und ganz besonders für die Bestimmung des Teilvolumens bei extraktiver, anreichernder Probenahme.

##### Bewirtschaftung der Prüfgase

Diese muss übersichtlich sein und der Haltbarkeit und Lieferfrist der einzelnen Prüfgase Rechnung tragen. Die Gültigkeit der Lagergarantie ist regelmässig zu überprüfen.

#### 10.2.5 Arbeitsanweisungen und Organisation der Arbeitsabläufe

##### Standardarbeitsanweisungen

Sämtliche Arbeitsschritte und -abläufe sind nach EN ISO 17025 schriftlich festzuhalten. Diese Anweisungen (z. B. Laborvorschriften) für die Benutzung der Prüfeinrichtungen sowie für die Vorbereitung der Prüfgegenstände ermöglichen eine einheitliche Durchführung der Untersuchung. Für viele Schadstoffmessungen kann auf validierte Messverfahren (z. B. CEN-Richtlinien) zurückgegriffen werden. Falls Abweichungen von diesen validierten Messverfahren gemacht werden, müssen diese überprüft werden. Diese Abweichungen sind zu begründen und schriftlich festzuhalten.

##### Geräte-Logbücher

Über alle wichtigen Prüf- und Messeinrichtungen sind nach EN ISO 17025 Aufzeichnungen (z. B. Logbücher) zu führen. In diesen werden sämtliche Operationen, die mit oder an einem Messgerät vorgenommen werden,

---

festgehalten (Messungen, Wartungsarbeiten, Reparaturen, Änderungen, periodische Kalibrierungen zu Kontrollzwecken usw.). Damit kann ein Zusammenhang zwischen einzelnen Messwerten und dem technischen Zustand der Messeinrichtung hergeleitet werden.

### **Arbeitsprotokoll**

Nach EN ISO 17025 müssen alle bei der Messung gemachten Aufzeichnungen, erfassten Daten und Beobachtungen für einen angemessenen Zeitraum aufbewahrt werden. Dazu gehören auch die Aufzeichnungen der durchgeführten Kalibrierungen.

Aufgabenspezifische Protokolle erleichtern das Registrieren der Daten und sichern deren Vollständigkeit. Das Arbeitsprotokoll bildet den «roten» Faden durch die vollständige Messung. Darin sind alle vorhandenen Dokumente, Datenblätter und Unterlagen zu der Messung verzeichnet. Im weiteren werden darin die relevanten Ereignisse während der ganzen Messung, von der Planung bis zur Fertigstellung des Berichtes, in Form eines Journals festgehalten (Wer hat wann was gemacht und wo sind weitere Angaben zu finden?). Aufgrund dieser Unterlagen soll eine Messung nachvollzogen resp. wiederholt werden können.

#### **10.2.6 Plausibilitätskontrolle der Rohdaten**

Eine solche Kontrolle muss bei jeder Messung durchgeführt werden. Es geht dabei um die folgenden Fragen:

- Sind die Messwerte vollständig?
- Bewegen sich die Messwerte innerhalb plausibler Grenzen?
- Ist der Zeitverlauf der Messwerte plausibel?
- Entspricht der Verlauf gegenseitig abhängiger Messwerte den Erwartungen?

Diese Kontrolle gestattet es, unwahrscheinliche Messwerte aufzufinden. Ob diese Werte auch falsch sind, kann nur durch eine detaillierte Überprüfung der Messeinrichtung entschieden werden.

### **10.3 Akkreditierung in der Schweiz**

Prüflaboratorien können sich in der Schweiz nach der EN ISO 17025 akkreditieren lassen. Die Grundlage der Akkreditierung ist die Verordnung über das schweizerische Akkreditierungssystem<sup>[87]</sup>. Mit der Akkreditierung wird die Fähigkeit einer Stelle bescheinigt, je nach Form der Akkreditierung, nach international anerkannten Anforderungen zu eichen, kalibrieren, prüfen, überwachen oder zertifizieren. Die schweizerische Akkreditierungsstelle wird durch das Eidgenössische Amt für Messwesen (EAM) betrieben. Für eine hochstehende Qualität der Messungen ist ein Qualitätssicherungssystem unerlässlich, die muss jedoch nicht unbedingt in einer Akkreditierung gipfeln.

---

## Geltungsbereich der Akkreditierung

Der Geltungsbereich umfasst alle Tätigkeiten einer Prüfstelle, für welche sie akkreditiert ist. Je nachdem, wie sie umschrieben werden, unterscheidet die schweizerische Akkreditierungsstelle drei Typen von Akkreditierungen:

- *Typ A*: Durchführung definierter Prüfverfahren
- *Typ B*: Durchführung definierter Prüfungsarten
- *Typ C*: Durchführung von Prüfungen in einem definierten technischen Aufgabenbereich

## Ablauf

Nach oder während dem Aufbau des Qualitätssicherungssystems und dessen Umsetzung in die täglichen Arbeiten und Abläufe, kann eine Akkreditierung durch das EAM angestrebt werden. Ein Leitfaden beschreibt den Ablauf detailliert; die wichtigsten Punkte sind unten zusammengefasst.

- Antrag
- Informationsgespräch
- Ernennung des Fachexperten
- Vorgespräch
- Begutachtung der Unterlagen, Labors, Geräte und Personen
- Begutachtungsbericht
- Beurteilung durch die Eidg. Akkreditierungskommission
- Antrag der Eidg. Akkreditierungskommission an den Direktor des EAM
- Entscheidung des Direktors
- Dokumentation (z. B. Akkreditierungsurkunde)
- Überwachung der akkreditierten Prüfstelle (periodische Kontrollen)

## Literatur

- [83] EN 9169; Luftbeschaffenheit – Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung (Juli 2006).
- [84] EN 14181; Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen (November 2012).
- [85] EN ISO 17025; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (August 2005).
- [86] CEN/TS 15675; Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anwendung der EN ISO/IEC 17025: 2005 auf wiederkehrende Messungen (Oktober 2007).
- [87] Verordnung über das schweizerische Akkreditierungssystem und die Bezeichnung von Prüf-, Konformitätsbewertungs-, Anmelde- und Zulassungsstellen (Akkreditierungs- und Bezeichnungsverordnung, AkkBV) vom 17. Juni 1996 (Stand am 1. Dezember 2007).

---

# 11 Beurteilung von Emissionsmessungen

## 11.1 Beurteilungsgrundlagen

Die Ausführungen in diesem Kapitel zeigen auf, wie die Resultate einer Emissionsmessung im Hinblick auf die Emissionsbegrenzungen der schweizerischen Luftreinhalte-Verordnung (LRV) zu beurteilen sind.

Damit die Emissionen einer Anlage beurteilt werden können, müssen insbesondere folgende Fakten bekannt oder definiert sein:

- Es muss bekannt sein, ob die Messung zum richtigen Zeitpunkt, d. h. in dem für die Beurteilung massgebenden Betriebszustand durchgeführt wurde.
- Es muss definiert sein, welche Mittelungszeiten für die Beurteilung der Einzelwerte massgebend sind.
- Die Messunsicherheit der Messverfahren und Messwerte muss bekannt sein.

## 11.2 Massgebender Betriebszustand

Die Emissionsbegrenzungen nach LRV gelten im Grundsatz für sämtliche üblichen Betriebszustände einer Anlage. Ausnahmeregelungen sind möglich beim An- und Abfahren der Anlage (LRV Art. 15 Abs. 5). Die Begrenzungen gelten nicht für eigentliche Störfälle.

Bei Abnahme- und Kontrollmessungen können aus zeitlichen Gründen meist nicht alle möglichen Betriebszustände einer Anlage erfasst werden. Ist bekannt, bei welchen für die Anlage üblichen Betriebszuständen die Emissionen am höchsten sind, so können die Messungen auf diese Betriebszustände beschränkt werden. Diese Betriebszustände gelten für die Beurteilung der Anlage als massgebend.

## 11.3 Mittelwertbildung

### 11.3.1 Gesetzliche Grundlagen

Nach LRV Art. 15 gelten die Emissionsbegrenzungen in der Regel als eingehalten, wenn die Messwerte, über den Zeitraum einer Stunde gemittelt, die Grenzwerte nicht überschreiten.

Für die Mittelwertbildung müssen Messwerte über einen für die Beurteilung der Anlage massgebenden Betriebszustand vorliegen, z. B. Messwerte bei Vollastbetrieb oder Messwerte über einen Betriebszyklus.

Nach LRV Art. 15 Abs. 2 kann die Behörde in begründeten Fällen andere geeignete Mittelungszeiten festlegen.

---

Für einige, namentlich in der LRV in den Anhängen 2 und 3 genannte Anlagen werden die Mittelungszeiten abweichend von LRV Art. 15 geregelt. Dies gilt für:

- Anlagen zur Herstellung von Chlor (Anh. 2 Ziff. 232)
- Aluminiumhütten (Anh. 2 Ziff. 432)
- Abfallverbrennungsanlagen (Anh. 2 Ziff. 713)
- Sulfitablauge-Verbrennung (Anh. 2 Ziff. 732)
- Russblasen bei grossen Feuerungen (Anh. 3 Ziff. 23)
- Holzfeuerungen (Anh. 3 Ziff. 524)

### **11.3.2 Vorgehen**

Wird ununterbrochen während 60 Minuten gemessen, so ergibt die mittlere Konzentration über diese Zeitspanne den Stundenmittelwert.

Die Mittelwertbildung von Einzelmesswerten mit einer Probenahmedauer von 50 bis 70 Minuten gelten in der Regel ebenfalls als Stundenmittelwerte.

#### **Kontinuierlich messende Verfahren**

Bei Emissionsmessungen mit kontinuierlich anzeigenden Geräten soll bei Prozessen, die länger als eine Stunde dauern und bei denen das Stundenmittel zu beurteilen ist, das gleitende Stundenmittel gebildet werden. Das Mittelungsintervall muss in diesen Fällen im Bericht spezifiziert werden.

#### **Anreichernde Probenahme**

Bei der anreichernden Proben beträgt die Probenahmedauer einer einzelnen Messung grundsätzlich 60 Minuten (= 60-Minuten-Wert).

In begründeten Fällen und wenn der allgemeine Emissionsverlauf bekannt ist, kann der Stundenmittelwert aus Einzelmesswerten von kürzerer Probenahmedauer berechnet werden. Der Emissionsverlauf muss so weit bekannt sein, dass diese Einzelmesswerte ausreichend repräsentativ sind. Aus den aufeinander folgenden Einzelmesswerten von zusammen mindestens 50 und aber höchstens 70 Minuten kann unter diesen Bedingungen ebenfalls ein Stundenmittelwert gebildet werden.

Kürzere Mittelungszeiten sind zum Beispiel dann unumgänglich, wenn es aus betrieblichen Gründen nicht möglich ist, über eine ganze Stunde den interessierenden Betriebszustand (z. B. bei Vollast) aufrecht zu erhalten.

#### **Konstante Emissionen**

Bei bekannten und sehr konstanten Emissionen eines Prozesses kann in begründeten Fällen die Emission aufgrund einer Messdauer von weniger als 60 Minuten abgeschätzt werden.

#### **Messwerte unter der Bestimmungsgrenze**

Falls einzelne Messwerte unter der Bestimmungsgrenze liegen, wird für diese Werte bei der Berechnung des Mittelwertes die halbe Bestimmungsgrenze eingesetzt.

---

## 11.4 Beurteilung der Messergebnisse

Für eine Beurteilung der Messergebnisse muss deren Messunsicherheit bekannt sein. (vgl. Kap. 9). Für den Vergleich mit den Emissionsbegrenzungen (Massenstrom- und Konzentrationsbegrenzungen) gelten folgend Beurteilungsgrundsätze:

Bei der Messung von verschiedenen Schadstoffen wird der maximale Wert jedes Schadstoffes separat betrachtet.

**Fall 1** Kein gemessener Mittelwert zuzüglich der Messunsicherheit überschreitet den Grenzwert.

$$(\mathbf{x} + u) \leq \text{EGW} \quad \text{Der Grenzwert ist } \mathbf{eingehalten}.$$

**Fall 2** Ein oder mehrere Mittelwerte abzüglich der Messunsicherheit überschreiten den Grenzwert.

$$(\mathbf{x} - u) > \text{EGW} \quad \text{Der Grenzwert ist } \mathbf{überschritten}.$$

**Fall 3** Ein oder mehrere Mittelwerte unter Berücksichtigung der Messunsicherheit liegen im Bereich des Grenzwertes.

$$(\mathbf{x} - u) \leq \text{EGW} \text{ und } (\mathbf{x} + u) > \text{EGW} \quad \text{Der Messwert liegt } \mathbf{im Bereich des Grenzwertes}.$$

dabei bedeutet:  $\mathbf{x}$  = höchster gemessener Mittelwert;  $u$  = Messunsicherheit; EGW = Emissionsgrenzwert

- Anmerkung zu Fall 3
  - Die Anlage muss in der Regel nicht beanstandet werden. (Die Messunsicherheit geht zu Gunsten des Anlagebetreibers)

## 11.5 Beispiele

Im folgenden wird mit Hilfe von Beispielen aufgezeigt, wie eine Emissionsmessung im Einzelfall durchgeführt und ausgewertet werden soll. Die Beispiele sind auf Grund der Emissionscharakteristik in drei Gruppen unterteilt. Je nach Anlage sind verschiedene Betriebszustände zu erfassen.

- Anlagen mit kontinuierlichem Volumenstrom und mit gleichbleibenden Schadstoff-Konzentrationen
  - Ölfeuerung (Beispiel 1)
  - Schwerölfeuerung (Beispiel 2)
  - Sandstrahlanlage mit Wäscher (Beispiel 3)
  - Abfallverbrennungsanlage (Beispiel 4)
- Anlagen mit kontinuierlichem Volumenstrom und stark variierenden Schadstoff-Konzentrationen.
  - Beschichtungsanlage mit Aktivkohlefilter (Beispiel 5)
  - Kaffeeröstanlage mit katalytischer Nachverbrennung (Beispiel 6)
  - Feuerverzinkerei mit Gewebefilter (Beispiel 7)
- Anlagen mit zeitweise unterbrochenem Volumenstrom.

---

### Hinweise

- Die Konzentrationswerte in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich bereits auf das **trockene Abgas im Normzustand** (0 °C und 1013 mbar).
- Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Anlagen und Messverfahren dienen nur zur Veranschaulichung der Beurteilung und haben in Bezug auf die gewählten Messverfahren keinen verbindlichen Charakter.
- Weitere Angaben zum Thema Auswertung und Messunsicherheit sind in den Kapiteln 8 resp. 9 enthalten.
- Ein Beispiel zu Messungen an Holzfeuerungen ist im Kapitel 13 enthalten.

### 11.5.1 Ölfeuerung (Beispiel 1)

#### Anlage

- Beschreibung
  - mehrstufige Ölfeuerung mit externer Abgasrezirkulation
  - Feuerungswärmeleistung 1,5 MW
  - Kesseltemperatur 60 °C bis 90 °C
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 3, Ziff. 41)
- Die Bezugssauerstoff-Konzentration beträgt 3 %-vol.
  - Stickoxid-Konzentration 120 mg/m<sup>3</sup>
  - Kohlenmonoxid-Konzentration 80 mg/m<sup>3</sup>

#### Massgebender Betriebszustand

Massgebend sind die Betriebszustände mit den höchsten Emissionen. Im vorliegenden Fall sind die Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen kurz nach dem Start am höchsten, wobei dies aber auf die Einregulierung der Rezirkulation des Abgases zurückzuführen ist und deshalb zur Startphase zählt.

#### Messverfahren

Sowohl die Konzentration der gasförmigen Schadstoffe wie auch des Sauerstoffs werden kontinuierlich gemessen und über die entsprechenden Zeitintervalle elektronisch gemittelt.

- Sauerstoff-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mittels Paramagnetismus
- Stickoxid-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mit dem Chemilumineszenzverfahren (VDI-Richtlinie 2456)
- Konzentration des organisch gebundenen Stickstoffs im Öl
  - Chemilumineszenzverfahren (ASTM D 4629)
- Kohlenmonoxid-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mittels nichtdispersiver Infrarotabsorption (VDI-Richtlinie 2459)

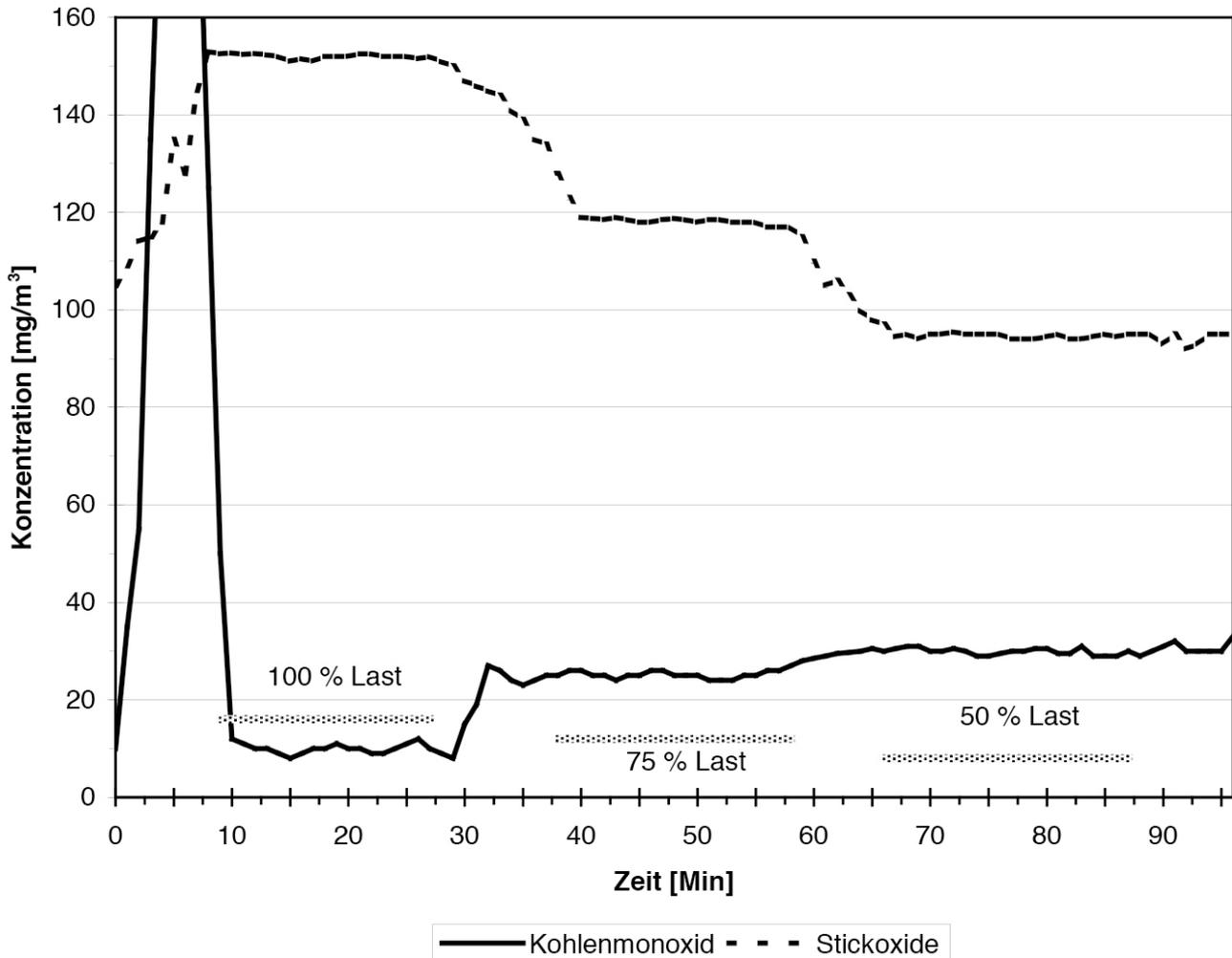
#### Messresultate

**Tab. 46 Messresultate**

*Die Konzentration des organisch gebundenen Stickstoffs beträgt 210 mg/kg Öl.*

| Lastbereich | Stickoxide als NO <sub>2</sub> | Kohlenmonoxid        | Sauerstoff |
|-------------|--------------------------------|----------------------|------------|
| 100 %       | 152 mg/m <sup>3</sup>          | 10 mg/m <sup>3</sup> | 3,3 %-vol. |
| 75 %        | 118 mg/m <sup>3</sup>          | 25 mg/m <sup>3</sup> | 3,8 %-vol. |
| 50 %        | 95 mg/m <sup>3</sup>           | 30 mg/m <sup>3</sup> | 4,3 %-vol. |

Abb. 19 Emissionsverläufe der Kohlenmonoxid- und Stickoxidkonzentrationen



### Auswertung

Wenn aus betrieblichen Gründen eine längere Laufzeit nicht möglich ist, müssen die Messwerte gemittelt werden sobald die Anlage konstant läuft. Mittelungszeiten von < 5 Minuten sind bei sehr konstant laufenden Anlagen möglich, müssen aber im Bericht begründet werden. Falls die Anlage nicht konstant läuft, muss die Mittelungszeit verlängert oder die Messung wiederholt werden, bis eine genügende Übereinstimmung der Resultate vorliegt.

Da für die vorliegende Anlage offensichtlich der über 20 Minuten gemessene Höchstwert für  $\text{NO}_x$  von  $152 \text{ mg/m}^3$  auch im Stundenmittel  $152 \text{ mg/m}^3$  betragen wird (ohne Sauerstoffkorrektur), ist keine weitere Messungen erforderlich. Für den Vergleich mit dem Grenzwert wird der über 20 Minuten gemittelte Wert bei Vollast dem Stundenmittel gleichgesetzt.

Für die Berechnung der höchsten Kohlenmonoxid-Emissionen wird gleich vorgegangen.

Berechnung der für die Beurteilung massgebenden Mittelwerte bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 3 %-vol. (Bezugssauerstoffgehalt für Ölfeuerungen LRV):

*Lastbereich 100 %*

$$NO_2 = 152 \text{ mg/m}^3 \times \frac{21,0 - 3,0}{21,0 - 3,3} = 155 \text{ mg/m}^3$$

*Lastbereich 50 %*

$$CO = 30 \text{ mg/m}^3 \times \frac{21,0 - 3,0}{21,0 - 4,3} = 32 \text{ mg/m}^3$$

- Korrektur der Stickoxid-Konzentration um den brennstoffbedingten Anteil
  - *Stickstoffgehalt im Öl*: 210 mg/kg Öl
  - *Bezugsstickstoffgehalt*: 140 mg/kg Öl
  - *Stickoxid-Konzentration im Abgas*: 155 mg/m<sup>3</sup> abzüglich der Korrektur für den Stickstoff-Gehalt im Öl

$$155 \text{ mg/m}^3 - \left( 210 \frac{\text{mg}}{\text{kg Öl}} - 140 \frac{\text{mg}}{\text{kg Öl}} \right) \times 0,2 \frac{\text{mg/m}^3}{\frac{\text{mg}}{\text{kg Öl}}} = 141 \text{ mg/m}^3$$

- Messunsicherheit
  - *Stickoxide*: ca. ± 10 % relativ (gemäss VDI-Richtlinie 2456)
  - *organisch gebundener Stickstoff im Öl*: ca. ± 8 % relativ (gemäss ASTM D 4629)
  - *Kohlenmonoxid*: ca. ± 10 % relativ (gemäss VDI-Richtlinie 2459)
  - *Sauerstoff*: ± 0,2 %-vol absolut (gemäss Herstellerangaben für diesen Konzentrationsbereich); entspricht 5 % relativ wobei  $k(3\% \text{ O}_2) = 0,2$
- Messunsicherheit der auf 3 % O<sub>2</sub> bezogenen Messgrösse (Kohlenmonoxid-Konz.):

$$u_{rel} = \sqrt{(10\%)^2 + (0,2 \times 5\%)^2} \approx \pm 10\%$$

- Messunsicherheit der auf 3 % O<sub>2</sub> bezogenen und um den Stickstoffgehalt im Öl korrigierte Messgrösse (Stickoxid-Konz.):

$$u_{rel} = \sqrt{(10\%)^2 + (0,2 \times 8\%)^2 + (0,2 \times 5\%)^2} \approx \pm 10\%$$

---

## Beurteilung

- Beurteilung der Stickoxid-Emissionen
  - *Messergebnis bei 100 % Leistung*:  $141 \text{ mg/m}^3 \pm 10 \%$  (127 – 155  $\text{mg/m}^3$ )
  - *Grenzwert LRV für Stickoxide*:  $120 \text{ mg/m}^3$ .
- **Die Anlage erfüllt die Anforderung der LRV bezüglich der Stickoxide NICHT**
  
- Beurteilung der Kohlenmonoxid-Emissionen
  - *Messergebnis bei 50 % Leistung*:  $32 \text{ mg/m}^3 \pm 10 \%$  (29 – 35  $\text{mg/m}^3$ )
  - *Grenzwert LRV für Kohlenmonoxid*:  $80 \text{ mg/m}^3$ .
- **Die Anlage erfüllt die Anforderung der LRV bezüglich Kohlenmonoxid**

### 11.5.2 Schwerölfeuerung, Feststoffmessung (Beispiel 2)

#### Anlage

- Beschreibung
  - Schwerölfeuerung mit moduliertem Brenner (15 MW)
  - lastabhängige Brennstoffzufuhr (Heizöl S, Qualität A)
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 3, Ziff. 42)
- Die Bezugssauerstoff-Konzentration beträgt 3 %-vol.
  - Feststoff-Konzentration: 80 mg/m<sup>3</sup>
  - Kohlenmonoxid-Konzentration: 170 mg/m<sup>3</sup>
  - Stickoxid-Konzentration: 450 mg/m<sup>3</sup>

#### Massgebender Betriebszustand

Die Feststoffemissionen können je nach Anlage sowohl im oberen wie auch im unteren Lastbereich am höchsten sein. Deshalb werden im vorliegenden Beispiel in einem oberen und einem unteren Lastbereich Feststoffmessungen durchgeführt.

#### Messverfahren

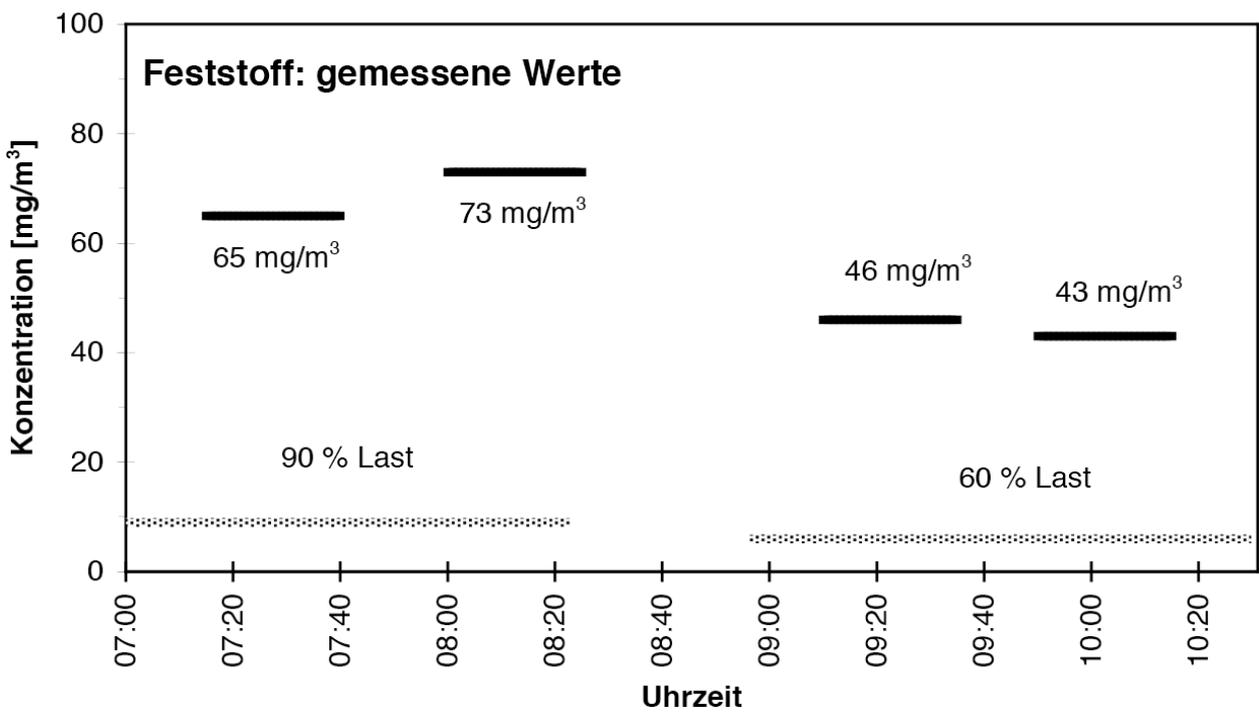
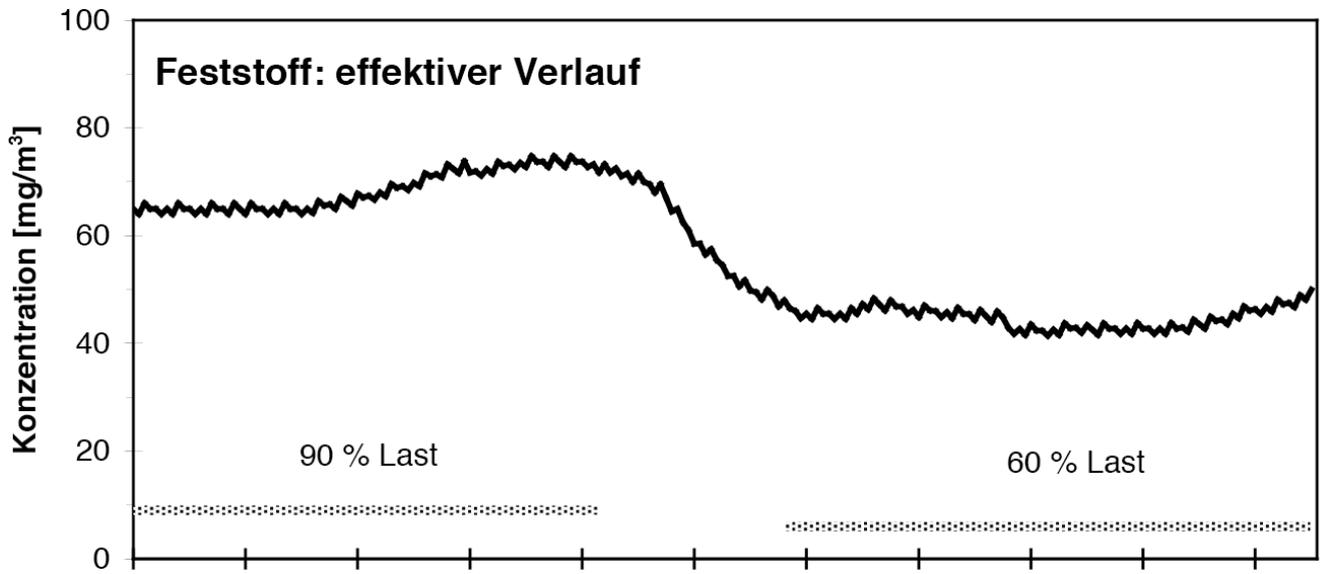
- Sauerstoff-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mittels Paramagnetismus
- Feststoffkonzentration
  - Anreichernde Probenahme nach Kapitel 4 (es werden pro Lastzustand 2 Proben à 25 Minuten Dauer gezogen)
- Stickoxid-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mit dem Chemilumineszenzverfahren (VDI-Richtlinie 2456)
- Kohlenmonoxid-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mittels nichtdispersiver Infrarotabsorption (VDI-Richtlinie 2459)

#### Messresultate

Tab. 47 Messresultate

| Messzeit      | Lastzustand | Messdauer | Feststoff Konz.      | Sauerstoff Konz. |
|---------------|-------------|-----------|----------------------|------------------|
| 07:15 – 07:40 | 90 %        | 25 Min.   | 65 mg/m <sup>3</sup> | 3,1 %-vol.       |
| 08:00 – 08:25 | 90 %        | 25 Min.   | 73 mg/m <sup>3</sup> | 3,0 %-vol.       |
| 09:10 – 09:35 | 60 %        | 25 Min.   | 46 mg/m <sup>3</sup> | 4,5 %-vol.       |
| 09:50 – 10:15 | 60 %        | 25 Min.   | 43 mg/m <sup>3</sup> | 4,7 %-vol.       |

Abb. 20 Emissionsverlauf der Feststoff-Konzentration



## Auswertung

Tab. 48 Auswertung

| Messzeit      | Feststoff Konz.      | Sauerstoff Konz. | Feststoff Konz. bez. 3 % O <sub>2</sub> |
|---------------|----------------------|------------------|---|
| 07:15 – 07:40 | 65 mg/m <sup>3</sup> | 3,1 %-vol.       | 65 mg/m <sup>3</sup>                    |
| 08:00 – 08:25 | 73 mg/m <sup>3</sup> | 3,0 %-vol.       | 73 mg/m <sup>3</sup>                    |
| 09:10 – 09:35 | 46 mg/m <sup>3</sup> | 4,5 %-vol.       | 50 mg/m <sup>3</sup>                    |
| 09:50 – 10:15 | 43 mg/m <sup>3</sup> | 4,7 %-vol.       | 47 mg/m <sup>3</sup>                    |

Für den Vergleich mit dem Emissionsgrenzwert massgebend sind in diesem Beispiel die Messwerte im oberen Lastbereich (90 % Last).

Mittelwertbildung:

$$\bar{x}_{max} = \frac{(65 \text{ mg/m}^3 + 73 \text{ mg/m}^3)}{2} = 69 \text{ mg/m}^3$$

Der Mittelwert  $\bar{x}_{max} = 69 \text{ mg/m}^3$  gilt als höchster Stundenmittelwert (Probenahmedauer beträgt insgesamt 50 Min.)

- Messunsicherheit
  - Feststoffmessung:  $\pm 15\%$  relativ
  - Sauerstoff:  $\pm 5\%$  relativ (gemäss Herstellerangaben) wobei K (3 % O<sub>2</sub>, gemessener O<sub>2</sub>-Gehalt) = 0,2

Messunsicherheit der auf 3 % O<sub>2</sub> bezogenen Feststoff-Konzentration ( $u_{rel}$ ):

$$u_{rel} = \sqrt{(15\%)^2 + (0,2 \times 5\%)^2} \approx \pm 15\% \text{ Einzelwert}$$

Auf die Berechnung der Messunsicherheit eines Mittelwertes bei mehreren Einzelmessungen wird im Kapitel 9 eingegangen.

$$u_{rel} = u_{rel,s} + u_{rel,z} = 10\% + 5\% = 15\% \text{ Einzelwert}$$

$$\bar{u}_{rel} = u_{rel,s} + \frac{u_{rel,z}}{\sqrt{n}} = 10\% + \frac{5\%}{\sqrt{2}} \approx 13,5\% \text{ Mittelwert}$$

## Beurteilung

- Ergebnis der Feststoffmessung:  $69 \text{ mg/m}^3 \pm 13,5\%$  (60 – 78 mg/m<sup>3</sup>)
- Grenzwert LRV für Feststoffe: 80 mg/m<sup>3</sup>

→ **Die Anlage erfüllt die Anforderung der LRV**

- Kohlenmonoxid und Stickoxid
  - Messung, Auswertung und Beurteilung der gasförmigen Schadstoffe NO<sub>x</sub> und CO erfolgen gleich wie in Beispiel 1.

### 11.5.3 Sandstrahlanlage mit Wäscher (Beispiel 3)

#### Anlage

- Beschreibung
  - 2 Standstrahlkabinen
  - gemeinsames Abluftsystem mit einem Gebläse
  - Abluftleistung konstant (für 2 Kabinen)
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 1, Ziff. 4)
  - Beträgt der Massenstrom an Staub 0,5 kg/h oder mehr, so dürfen die staubförmigen Emissionen gesamthaft 50 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

#### Massgebender Betriebszustand

Massgebend ist der Betriebszustand mit den maximalen Feststoffemissionen. Die Emissionen sind voraussichtlich am höchsten, wenn beide Kabinen gleichzeitig betrieben werden. Weiter spielt die Beschaffenheit des behandelten Werkstückes eine massgebende Rolle.

#### Messverfahren

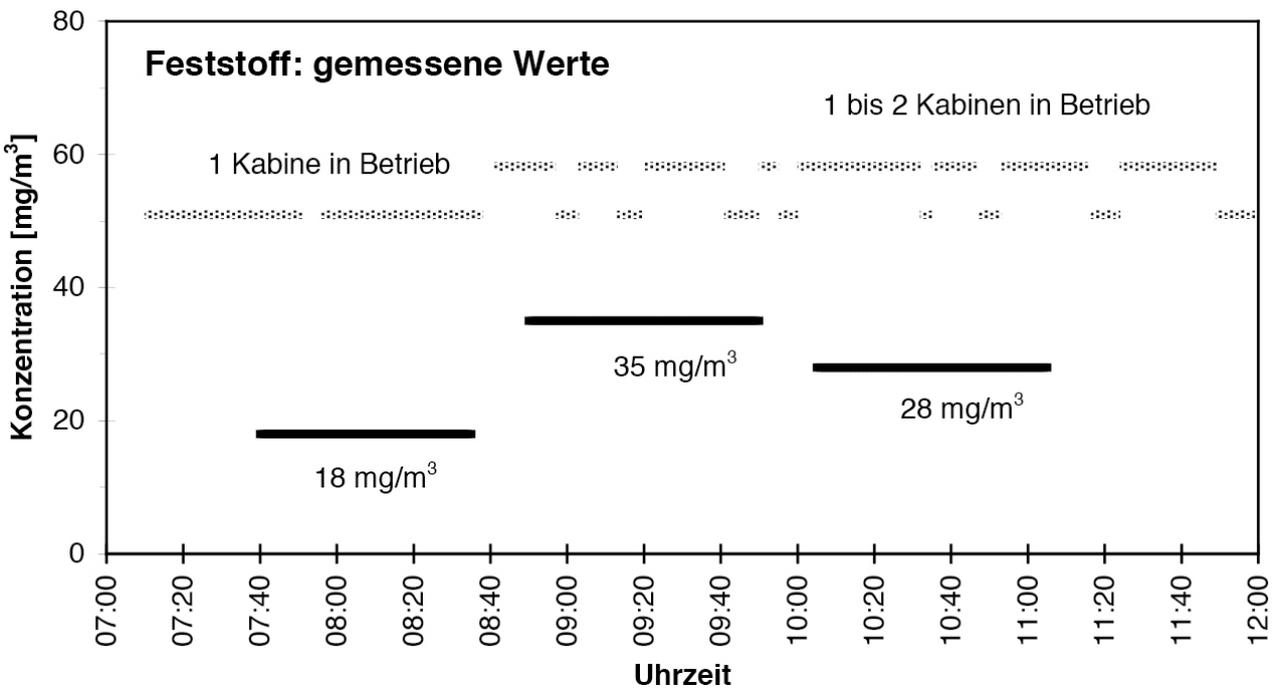
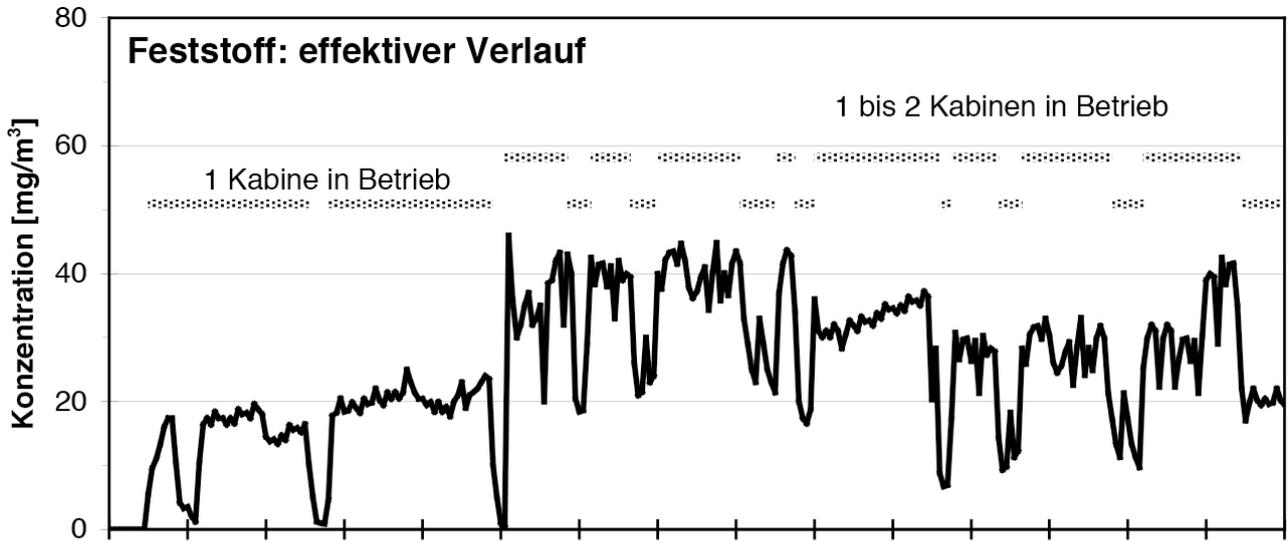
- Volumenstrom
  - Einzelmessungen mit einem Staurohr nach Kapitel 3
- Feststoffkonzentration
  - Anreichernde Probenahme nach Kapitel 4

#### Messresultate

Tab. 49 Messresultate

| Messzeit      | Messdauer | Feststoff Konz.      | Volumenstrom            |                      |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 07:40 – 08:35 | 55 Min.   | 18 mg/m <sup>3</sup> | 1 510 m <sup>3</sup> /h | 1 Kabine in Betrieb  |
| 08:50 – 09:50 | 60 Min.   | 35 mg/m <sup>3</sup> | 1 490 m <sup>3</sup> /h | 2 Kabinen in Betrieb |
| 10:05 – 11:05 | 60 Min.   | 28 mg/m <sup>3</sup> | 1 505 m <sup>3</sup> /h | 2 Kabinen in Betrieb |

Abb. 21 Emissionsverlauf der Feststoff-Konzentration



## Auswertung

Tab. 50 Auswertung

| Messzeit      | Feststoff Konz.      | Volumenstrom            | Feststoff Massenstrom |
|---------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 07:40 – 08:35 | 18 mg/m <sup>3</sup> | 1 510 mg/m <sup>3</sup> | 27 g/h                |
| 08:50 – 09:50 | 35 mg/m <sup>3</sup> | 1 490 mg/m <sup>3</sup> | 52 g/h                |
| 10:05 – 11:05 | 28 mg/m <sup>3</sup> | 1 505 mg/m <sup>3</sup> | 42 g/h                |

- *Mittelwertbildung:*
  - Bei Vollastbetrieb traten erwartungsgemäss die höchsten Emissionen auf. Der Werkstückwechsel gehört zu normalen Betrieb und wird bei der Messung nicht speziell berücksichtigt.
- *Messunsicherheit:*
  - Volumenstrom: ± 7 % relativ
  - Feststoffmessung

*Konzentration ± 15 % relativ*

*Massenstrom*

$$u_{rel} = \sqrt{(15\%)^2 + (7\%)^2} \approx \pm 17\% \text{ relativ}$$

## Beurteilung

| Ergebnis der Feststoffmessungen | Massenstrom                    | Konzentration   |
|---------------------------------|--------------------------------|---|
|                                 | 52 g/h ± 17 %<br>(43 – 61 g/h) | 35 mg/m <sup>3</sup> ± 15 %<br>(30 – 40 mg/m <sup>3</sup> ) |
| Grenzwert LRV für Feststoffe    | 0,5 kg/h                       | 50 mg/m <sup>3</sup>  |

→ **Die Anlage erfüllt die Anforderungen der LRV**

Der Grenzwert für die Feststoffemissionen ist sowohl beim Betrieb von einer wie auch zwei Kabinen eingehalten.

### 11.5.4 Abfallverbrennungsanlage (Beispiel 4)

#### Anlage

- Beschreibung
  - Kommunale Kehrichtverbrennungs-Anlage mit Abgasentstaubung, Abgaswäsche und katalytischer Entstickung
  - Durchgehender Schichtbetrieb (ca. 10 t/h Siedlungsabfälle)
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 2, Ziff. 7)
- Die Bezugssauerstoff-Konzentration beträgt 11 %-vol.

Tab. 51 Beispiel KVA-Grenzwerte

| Schadstoff   | Konzentrationsgrenzwert |
|--|-------------------------|
| Feststoff  | 10 mg/m <sup>3</sup>    |
| Blei, Zink und deren Verbindungen(angeg. als Metalle, als Summe)   | 1 mg/m <sup>3</sup>     |
| Quecksilber und Cadmium und deren Verbindungen, je   | 0,1 mg/m <sup>3</sup>   |
| Schwefeloxide (angegeben als SO <sub>2</sub> )   | 50 mg/m <sup>3</sup>    |
| Stickoxide (Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, angegeben als NO <sub>2</sub> , bei einem Massenstrom von 2,5 kg/h und mehr) | 80 mg/m <sup>3</sup>    |
| gasförmige anorganische Chlorverbindungen, angegeben als HCl   | 20 mg/m <sup>3</sup>    |
| gasförmige anorganische Fluorverbindungen, angegeben als HF  | 2 mg/m <sup>3</sup>     |
| Ammoniak und Ammoniumverbindungen, angegeben als NH <sub>3</sub>   | 5 mg/m <sup>3</sup>     |
| Gasförmige organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff  | 20 mg/m <sup>3</sup>    |
| Kohlenmonoxid  | 50 mg/m <sup>3</sup>    |

In diesem Beispiel ist stellvertretend nur die Messung der anorg. Chlorverbindungen (HCl) dargestellt.

#### Massgebender Betriebszustand

Massgebend ist der Betriebszustand des Ofens bei Nennlast.

Für die Beurteilung der Emissionen besteht nach der Luftreinhalte-Verordnung, Anhang 2, Ziffer 713 eine Sonderregelung: «Für den Vergleich mit den Emissionsgrenzwerten werden die gemessenen Emissionen über eine Betriebsperiode von mehreren Stunden gemittelt».

#### Messverfahren

Die Konzentration des Sauerstoffs wird kontinuierlich gemessen und über die entsprechenden Zeitintervalle elektronisch gemittelt.

- Sauerstoff-Konzentration
  - kontinuierliche Messung mittels Paramagnetismus
- Wassergehalt
  - Stundenmittelwert mit der Kondensationsmethode
- Anorganische Chlorverbindungen:
  - Anreichernde Probenahme in deionisiertem Wasser (VDI-Richtlinie 3480, Blatt 1). Die Analyse erfolgt mittels Ionenchromatographie.

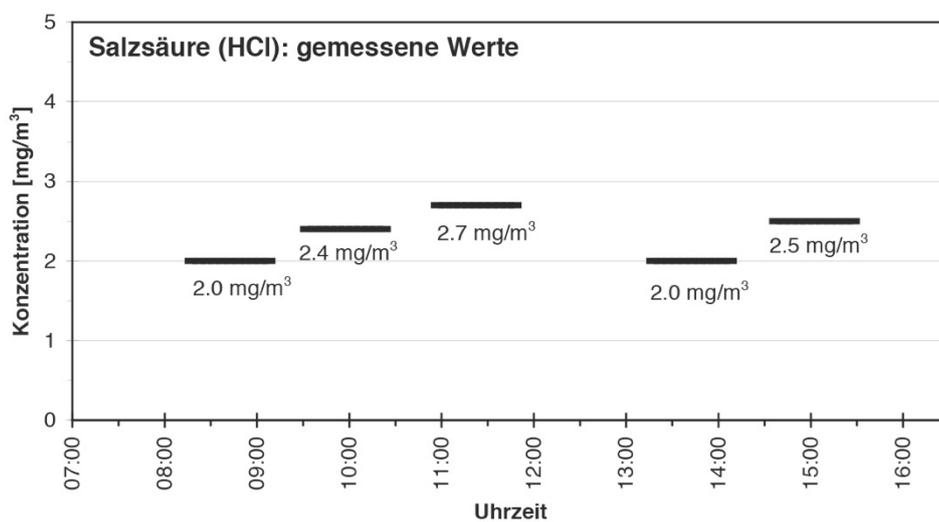
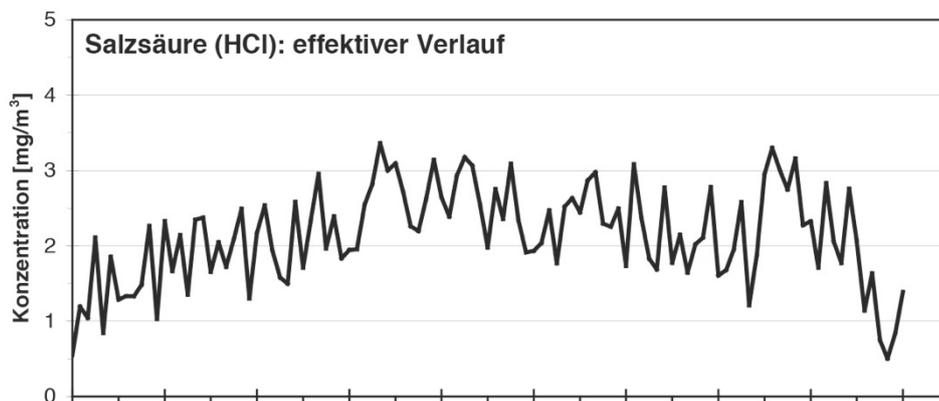
## Messresultate

- Anorganische Chlorverbindungen
  - Die Bezugssauerstoff-Konzentration beträgt 11 %-vol.

Tab. 52 Messresultate

| Messzeit      | Messdauer | Chlorwasserstoff, Konz. | Sauerstoff Konz. | Chlorwasserstoff, Konz. bez. 11 % O <sub>2</sub> |
|---------------|-----------|-------------------------|------------------|--|
| 08:15 – 09:15 | 60 Min.   | 2,0 mg/m <sup>3</sup>   | 10,4 %-vol.      | 1,9 mg/m <sup>3</sup>                            |
| 09:30 – 10:30 | 60 Min.   | 2,4 mg/m <sup>3</sup>   | 10,1 %-vol.      | 2,2 mg/m <sup>3</sup>                            |
| 10:55 – 11:55 | 60 Min.   | 2,7 mg/m <sup>3</sup>   | 10,6 %-vol.      | 2,6 mg/m <sup>3</sup>                            |
| 13:15 – 14:15 | 60 Min.   | 2,0 mg/m <sup>3</sup>   | 10,9 %-vol.      | 2,0 mg/m <sup>3</sup>                            |
| 14:35 – 15:35 | 60 Min.   | 2,5 mg/m <sup>3</sup>   | 11,3 %-vol.      | 2,6 mg/m <sup>3</sup>                            |

Abb. 22 Emissionsverlauf: Konzentration der anorganischen Chlorverbindungen



## Auswertung

- Mittelwertbildung:

$$\bar{c}_{HCl} = \frac{(1,9 + 2,2 + 2,6 + 2,0 + 2,6)}{5} = 2,3$$

$$\bar{c}_{HCl} = 2,3 \text{ mg/m}^3$$

- Messunsicherheit:

- HCl  $\pm 15\%$  (relativ), mindestens  $\pm 0,5 \text{ mg/m}^3$  (absolut)
- Sauerstoff  $\pm 1\%$  relativ (gemäss Herstellerangaben) wobei K (11 % O<sub>2</sub>) = 1,1

Bei den vorliegenden Konzentrationen kommt die absolute Messunsicherheit von  $\pm 0,5 \text{ mg/m}^3$  zur Anwendung. Für die Berechnung der Messunsicherheit der auf 11 % O<sub>2</sub> bezogenen HCl-Konzentration ( $u_{rel}$ ) wird eine relative Angabe benötigt.

$$u_{rel,HCl} = \frac{u_{abs,HCl}}{\bar{c}_{HCl}} = \frac{0,5 \text{ mg/m}^3}{2,3 \text{ mg/m}^3} \times 100 \% = 22 \%$$

$$u_{rel} = \sqrt{(u_{HCl})^2 + (1,1 \times u_{O_2})^2}$$

$$u_{rel} = \sqrt{(22 \%)^2 + (1,11 \%)^2} = 22 \%$$

*Einzelwert*

$$u_{rel} = u_{rel,s} + u_{rel,z} = 12 \% + 10 \% = 22 \%$$

*Mittelwert*

$$\bar{u}_{rel} = u_{rel,s} + \frac{u_{rel,z}}{\sqrt{n}} = 12 \% + \frac{10 \%}{\sqrt{5}} \approx 16 \%$$

## Beurteilung

- Ergebnis der Chlorwasserstoff-Messung:  $2,3 \text{ mg/m}^3 \pm 16\%$  (1,9 – 2,7  $\text{mg/m}^3$ ).
- Grenzwert LRV für Chlorwasserstoff:  $20 \text{ mg/m}^3$ .

→ **Die Anlage erfüllt die Anforderung der LRV**

### 11.5.5 Beschichtungsanlage mit Aktivkohle-Adsorber (Beispiel 5)

#### Anlage

- Beschreibung
  - Anlage zum Beschichten und Bedrucken von Papierbahnen mit lösemittelhaltigen Lacken
  - praktisch konstante Lösemittelkonzentration im Rohgas
  - Rückgewinnung der Lösemittel in Adsorberanlagen mit zwei wechselseitig arbeitenden Aktivkohle-Adsorbent
  - Automatischer Wechsel des Adsorbers nach Durchbrechen der Lösungsmittel
  - Konstanter Volumenstrom 3000 m<sup>3</sup>/h
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 2, Ziff. 6)

Die gas- und dampfförmigen organischen Emissionen werden als Gesamtkohlenstoff angegeben und dürfen bei einem Massenstrom von 3 kg/h oder mehr gesamthaft 150 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

#### Massgebender Betriebszustand

Für die Beurteilung massgebend ist ein Adsorberzyklus. Interessant ist besonders die letzte Stunde bis zum Durchbruch.

#### Messverfahren

Der Gesamtkohlenstoff wird kontinuierlich mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) erfasst und aufgezeichnet (siehe auch VDI-Richtlinie 3481).

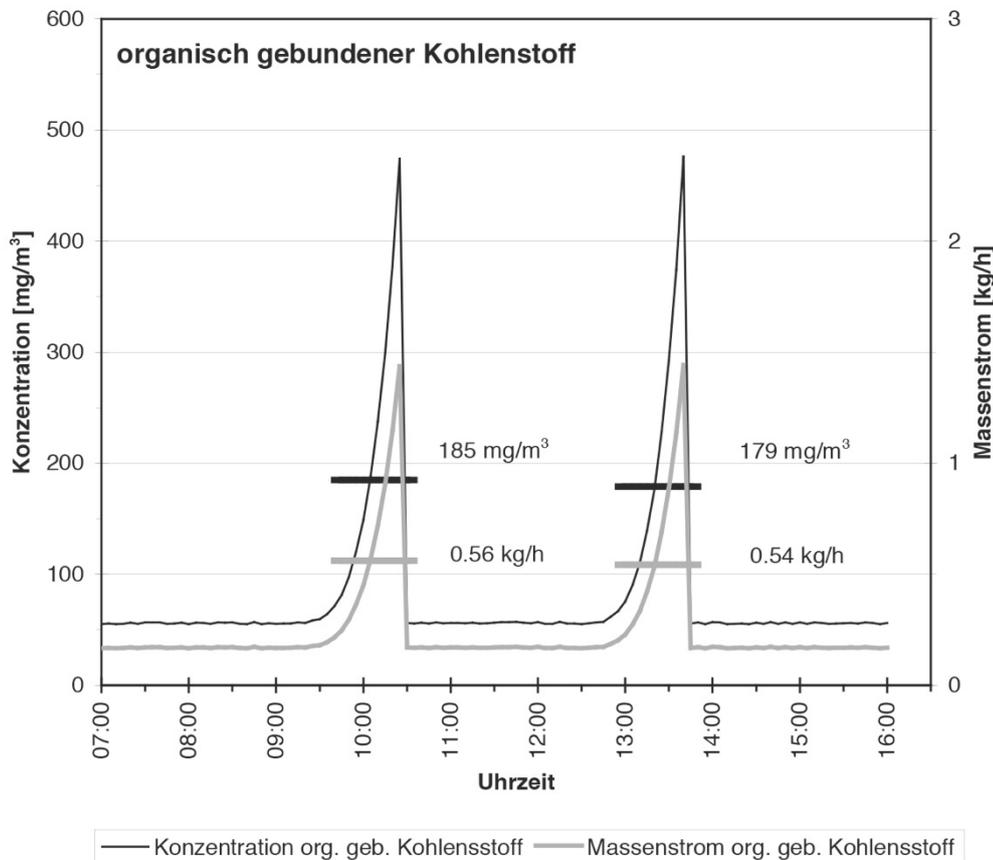
**Hinweis:** Da es sich beim Gesamtkohlenstoff um eine Summenkonzentration handelt, die sich aus verschiedenen Einzelverbindungen zusammensetzt, wird im Sinne einer Konvention die Bestimmung des gasförmigen organischgebunden Kohlenstoffes mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Das Resultat wird als Kohlenstoff bezogen auf Propan (Kalibriergas) angegeben. Dies hat eine erhöhte Messunsicherheit gegenüber der Bestimmung von Einzelkomponenten und der Verwendung des entsprechenden Kalibriergases zur Folge.

#### Messresultate

Tab. 53 Messresultate

| Filterwechsel | Mittelungszeitraum | Dauer   | org. gebundener Kohlenstoff Konzentration |
|---------------|--------------------|---------|---|
| 10:30         | 09:30 – 10:30      | 60 Min. | 185 mg/m <sup>3</sup>                     |
| 13:45         | 12:45 – 13:45      | 60 Min. | 179 mg/m <sup>3</sup>                     |

Abb. 23 Emissionsverlauf: Konzentration des gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs



## Auswertung

### • Mittelwertbildung

- Es interessiert nur die Betriebsstunde mit den höchsten Emissionen von organisch gebundenem Kohlenstoff, also jeweils die letzte Stunde vor dem Adsorberwechsel. Der für den Vergleich mit dem Grenzwert massgebende Stundenmittelwert von 09:30 bis 10:30 betrug 185 mg/m<sup>3</sup>.
- Der Massenstrom in dieser Zeitspanne berechnet sich aus der Konzentration des Abgases multipliziert mit dem Volumenstrom:

$$\dot{m} = \bar{c}_{HC} \times \dot{V} = 185 \text{ mg/m}^3 \times 3000 \text{ m}^3/\text{h} = 560\,000 \text{ mg/h} = 0,56 \text{ kg/h}$$

### • Messunsicherheit:

- Volumenstrombestimmung  $u_{\dot{V}} = 8\%$
- Gesamtkohlenstoff-Konzentration:  $\pm 2\%$  des Bereichsendwertes (gemäss Herstellerangaben). Die Messungen werden in diesem Beispiel im 1000 ppm Bereich ausgeführt. Dies entspricht einer Messunsicherheit:

$$u_{HC} = 32 \text{ mg/m}^3 \text{ (absolut)}$$

$$u_{HC} = 17\% \text{ (relativ bezogen auf den Mittelwert von } 185 \text{ mg/m}^3\text{)}$$

### Massenstrom

$$u_{rel} = \sqrt{(u_{\dot{V}})^2 + (u_{HC})^2} u_{rel} = \sqrt{(8\%)^2 + (17\%)^2} = 19\%$$

---

**Beurteilung**

| <b>Ergebnis der FID-Messungen</b> | <b>Massenstrom</b>                     | <b>Konzentration</b>                  |
|-----------------------------------|--|---------------------------------------|
|                                   | 0,56 kg/h ± 19 %<br>(0,45 – 0,67 kg/h) | 185 mg/m. ± 17 %<br>(154 – 216 mg/m.) |
| <b>Grenzwert LRV</b>              | 3 kg/h                                 | 150 mg/m.                             |

Der Grenzwert (LRV) für den Emissions-Massenstrom ist eingehalten; deshalb kommt der Konzentrationsgrenzwert nicht zur Anwendung.

→ **Die Anlage erfüllt die Anforderung der LRV**

---

### 11.5.6 Kaffeeröstanlage mit katalytischer Nachverbrennung (Beispiel 6)

#### Anlage

- Beschreibung
  - mittelgrosse Röstanlage: 600 kg Rohkaffee pro Stunde
  - 6 Röstchargen pro Stunde mit je 100 kg Rohkaffee
  - Abgasreinigung mit katalytischer Abgasnachverbrennung.
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 2, Ziff. 56)

Die gas- und dampfförmigen organischen Emissionen werden als Gesamtkohlenstoff angegeben und dürfen bei einer Anlage mit einer Röstleistung von 100 kg/h bis 750 kg/h Rohprodukt die Konzentration von 150 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

#### Massgebender Betriebszustand

Massgebend ist der Anlagebetrieb bei voller Röstleistung.

#### Messverfahren

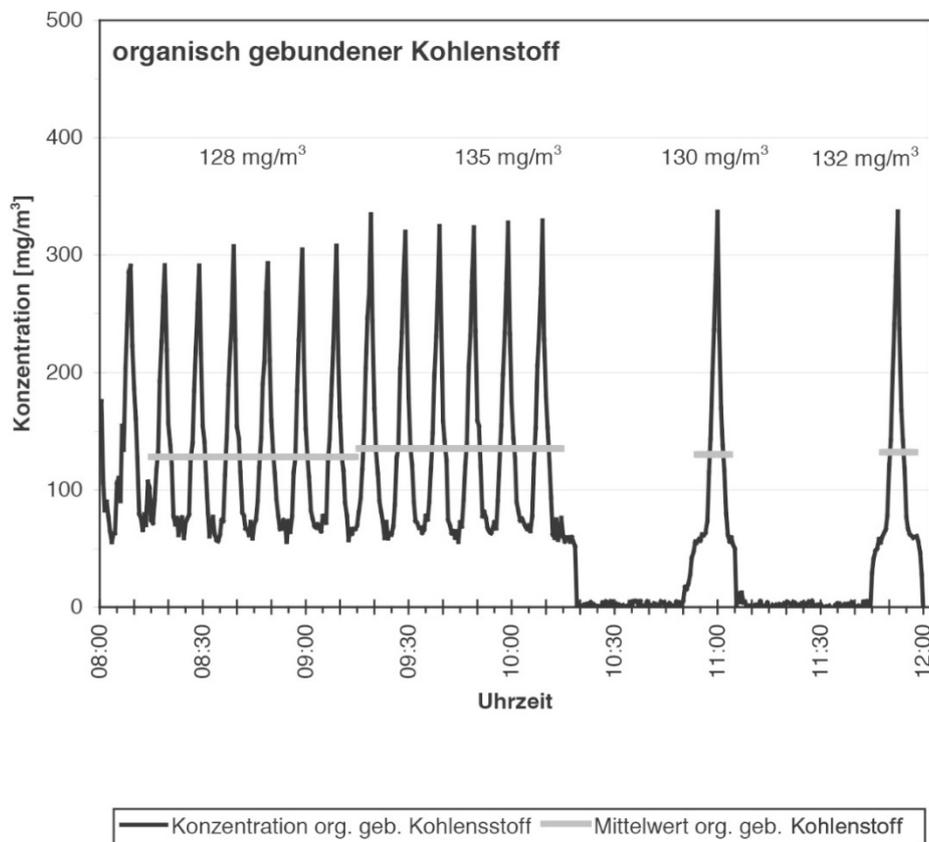
Der Gesamtkohlenstoff wird kontinuierlich mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) erfasst und aufgezeichnet (siehe auch VDI-Richtlinie 3481).

**Hinweis:** Da es sich beim Gesamtkohlenstoff um eine Summenkonzentration handelt, die sich aus verschiedenen Einzelverbindungen zusammensetzt, wird im Sinne einer Konvention die Bestimmung des gasförmigen organischgebunden Kohlenstoffes mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Das Resultat wird als Kohlenstoff bezogen auf Propan (Kalibriergas) angegeben. Dies hat eine erhöhte Messunsicherheit gegenüber der Bestimmung von Einzelkomponenten und der Verwendung des entsprechenden Kalibriergases zur Folge.

#### Messresultate

| Messzeit      | Messdauer | org. geb. Kohlenstoff Konz. |
|---------------|-----------|-----------------------------|
| 08:15 – 09:15 | 60 Min.   | 128 mg/m <sup>3</sup>       |
| 09:15 – 10:15 | 60 Min.   | 135 mg/m <sup>3</sup>       |

Abb. 24 Emissionsverlauf des gasförmigen org. gebundenen Kohlenstoffes



### Auswertung

- Mittelwertbildung bei Vollastbetrieb
  - Für die Messungen bei Vollastbetrieb standen rund 130 Minuten zur Verfügung. Es wurden 2 Stundenwerte gebildet.
- Messunsicherheit
  - Gesamtkohlenstoff-Konzentration:  $\pm 2\%$  des Bereichsendwertes (gemäss Herstellerangaben). Die Messungen werden in diesem Beispiel im 1000 ppm Bereich ausgeführt. Dies entspricht einer Messunsicherheit von  $u_{HC} = 32 \text{ mg/m}^3$  (absolut) und  $u_{HC} = 24\%$  (relativ bezogen auf den Mittelwert von  $135 \text{ mg/m}^3$ ).

### Beurteilung

- Ergebnis der FID-Messung
    - $135 \text{ mg/m}^3 \pm 24\%$  ( $103 - 167 \text{ mg/m}^3$ )
  - Grenzwert LRV
    - $150 \text{ mg/m}^3$  (bei Anlagen mit einer Röstleistung von  $100 \text{ kg/h}$  bis  $750 \text{ kg/h}$ )
- **Die Emissionen der Anlage liegen im Bereich des Grenzwertes der LRV**
- Ausnahmeregelung
    - Mittelwertbildung bei Einzelröstungen

---

Die Messungen zwischen 11:00 und 12:00 fanden während Einzelröstungen statt. Es wurden je ein 10-Minutenmittelwert gebildet: 130 mg/m<sup>3</sup> und 132 mg/m<sup>3</sup>.

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass eine moderne Kaffeeröstanlage mit Abgasreinigung die Emissionsgrenzwerte der LRV bei Vollastbetrieb einzuhalten vermag. Folglich wird eine Anlage, auch wenn nur Einzelröstungen durchgeführt werden, nach ihren Emissionen bei Vollastbetrieb beurteilt.

Bei Vollastbetrieb sind im vorliegenden Beispiel 6 Röstchargen pro Stunde möglich, also eine Röstcharge in 10 Minuten. Die Mittelungszeit pro Einzelröstcharge beträgt deshalb richtigerweise 10 Minuten. Die Emissionen werden mit dem höchsten gemessenen Einzelwert (132 mg/m<sup>3</sup>) auf eine Stunde hochgerechnet, da angenommen werden kann, dass die Emissionen auch im Stundenmittel bei Vollastbetrieb (= 6 Chargen/h)  $\bar{c} = 132 \text{ mg/m}^3$  betragen.

- Ergebnis der FID-Messung: 132 mg/m<sup>3</sup> ± 24 % (100 – 164 mg/m<sup>3</sup>)
- Grenzwert LRV: 150 mg/m<sup>3</sup> (bei Anlagen mit Röstleistung von 100 kg/h bis 750 kg/h)

→ **Die Emissionen der Anlage liegen im Bereich des Grenzwertes der LRV**

---

### 11.5.7 Feuerverzinkerei (Beispiel 7)

#### Anlage

- Beschreibung
  - Verzinkungsbad mit Einhausung (5 m<sup>2</sup> Badoberfläche)
  - Verzinkungsgut: grössere Einzelwerkstücke
  - Abluftreinigung mit Gewebefilter, 17 000 m<sup>3</sup>/h
- Relevante Schadstoffe und Grenzwerte (LRV; Anh. 2, Ziff. 45)

Die staubförmigen Emissionen dürfen gesamthaft 10 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten. Die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf eine Abluftmenge von 3000 m<sup>3</sup> je Quadratmeter Zinkbadoberfläche und Stunde. Die Emissionen sind nur während der Tauchzeit zu messen.

#### Massgebender Betriebszustand

Massgebend ist ein für die Anlage typischer Arbeitstag mit voller Auslastung.

Für die Messung der Emissionen besteht nach Anhang 2 Ziffer 452 (LRV) eine Sonderregelung: «Die Emissionen sind nur während der Tauchzeit zu messen. Die Tauchzeit beginnt jeweils beim ersten und endet mit dem letzten Kontakt des Verzinkungsgutes mit dem Verzinkungsbad.»

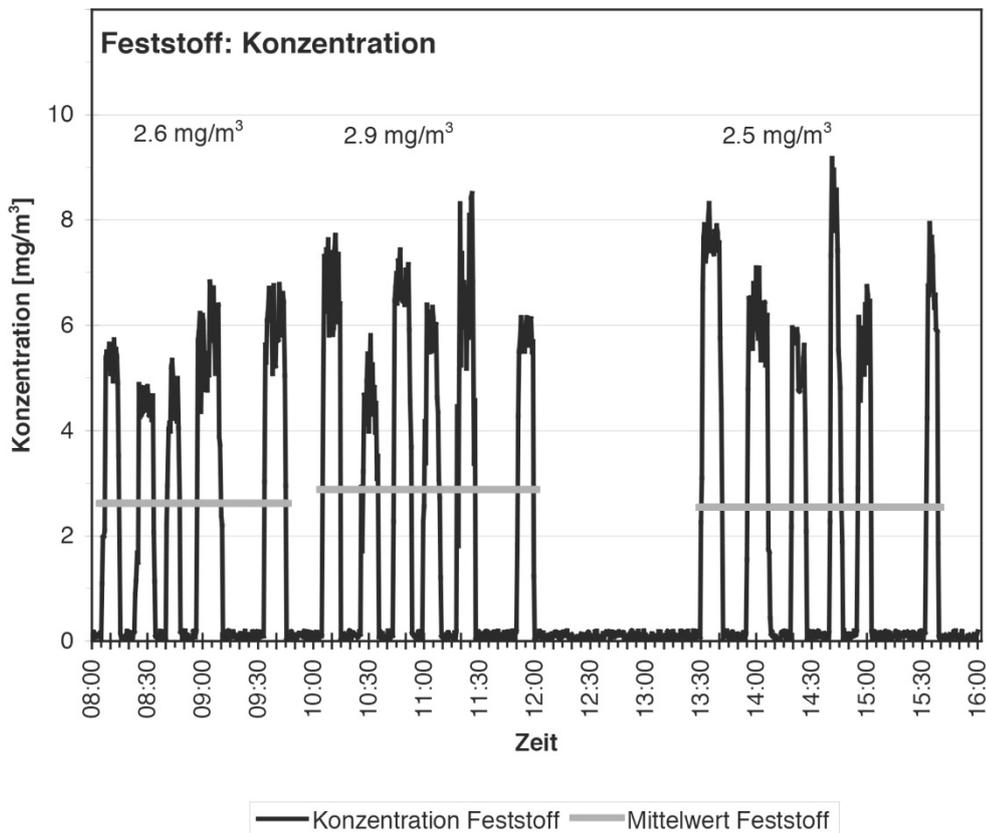
#### Messverfahren

- Volumenstrom
  - Einzelmessungen mit einem Staurohr nach Kapitel 3
- Feststoffkonzentration
  - Anreichernde Probenahme nach Kapitel 4.

#### Messresultate

- Messung
  - Zur Vereinfachung der Messung wurde die Probenahme zwischen den einzelnen Tauchphasen nicht unterbrochen. Da die Staubemissionen in diesen Zwischenphasen praktisch vernachlässigbar sind, lassen sich die tatsächlichen Emissionen während des Eintauchens nachträglich rechnerisch bestimmen. Dazu muss die genaue Tauchzeit mittels Stoppuhr ermittelt werden.

Abb. 25 Emissionsverlauf der Feststoff-Konzentration



| Nr. | Messzeit      | Messdauer [Min.] | Tauchzeiten [Min., s]                       | Tauchzeit total [Min., s] | Feststoff-Konz. [mg/m.] |
|-----|---------------|------------------|---|---------------------------|-------------------------|
| 1   | 08:05 – 09:45 | 100              | 9' 36" 10' 20" 7' 00" 13' 25" 11' 14"       | 51' 35"                   | 2,6                     |
| 2   | 10:05 – 12:00 | 115              | 9' 20" 9' 05" 9' 35" 9' 25" 9' 40" 9' 15"   | 56' 20"                   | 2,9                     |
| 3   | 13:30 – 15:38 | 128              | 11' 15" 12' 25" 7' 50" 6' 30" 7' 00" 6' 05" | 51' 05"                   | 2,5                     |

**Auswertung**

Die Messdauer wurde jeweils so gewählt, dass die gesamte Tauchzeit zwischen 50 und 70 Minuten betrug. Für den Vergleich mit den Grenzwerten sind nach Anhang 2 Ziffer 452 (LRV) nur die Emissionen während des Tauchvorganges massgebend. Die entsprechenden Feststoffkonzentrationen errechnen sich wie folgt:

**Messung 1**

- Messdauer insgesamt: 100 Minuten
- Tauchzeit insgesamt: 51 Min. 35 s = 51,6 Min.

*Anteil der Tauchzeit*

$$\frac{51,6}{100} = 0,52$$

*Feststoffkonzentration über die gesamte Messdauer*

$$c_{Fest} = 2,6 \text{ mg/m}^3$$

*Feststoffkonzentration über die gesamte Tauchzeit*

$$c_{Fest,t} = \frac{2,6 \text{ mg/m}^3}{0,52} = 5,0 \text{ mg/m}^3$$

Die Emissionen sind gemäss LRV auf 3000 m<sup>3</sup>/h und m<sup>2</sup> Badoberfläche umzurechnen:

$$c_{Fest,t,V} = \frac{5,0 \text{ mg/m}^3}{5 \times 3000 \text{ m}^3/\text{h}} \times 17\,000 \text{ m}^3/\text{h} = 5,7 \text{ mg/m}^3$$

**Messung 2**

- Anteil der Tauchzeit: 0,49
- Feststoffkonzentration über die ganze Tauchzeit: 5,9 mg/m<sup>3</sup>
- Feststoffkonzentration auf 3000 m<sup>3</sup>/h und m<sup>2</sup> Oberfläche bezogen: 6,7 mg/m<sup>3</sup>

**Messung 3**

- Anteil der Tauchzeit: 0,40
- Feststoffkonzentration über die ganze Tauchzeit: 6,3 mg/m<sup>3</sup>
- Feststoffkonzentration auf 3000 m<sup>3</sup>/h und m<sup>2</sup> Oberfläche bezogen: 7,1 mg/m<sup>3</sup>
- Messunsicherheit
  - Volumenstrombestimmung:  $u_V = \pm 7 \%$  (relativ)
  - Erfassung der Tauchzeit (Unsicherheit des Ein- und Austauschzeitpunktes):  $u_Z = \pm 5 \%$  (relativ)
  - Feststoffmessung mit Planfilter:  $\pm 15 \%$  (relativ) mind. 0,2 mg/m<sup>3</sup> (absolut).
  - Feststoff (Zeitkorrigiert und auf 3000 m<sup>3</sup> pro m<sup>2</sup> bezogen)

$$u_{rel} = \sqrt{(u_V)^2 + (u_Z)^2 + (u_F)^2}$$

$$u_{rel} = \sqrt{(7 \%)^2 + (5 \%)^2 + (15 \%)^2} = 17 \%$$

---

## Beurteilung

- *Messergebnis der 3. Messung:*  $7,1 \text{ mg/m}^3 \pm 17 \% 5,9 - 8,3 \text{ mg/m}^3$
- *Grenzwert LRV für Feststoffe:*  $10 \text{ mg/m}^3$

→ **Die Anlage erfüllt die Anforderung der LRV**

### 11.5.8 Anlagen mit diskontinuierlichen Emissionen und diskontinuierlichem Volumenstrom

Bei diesen Anlagen ist lediglich der maximal pro Stunde emittierte Massenstrom klar definiert. Dieser entspricht der maximal emittierbaren Schadstoffmenge pro Stunde und kann messtechnisch direkt ermittelt werden.

Falls durch eine solche Anlage der Massenstromgrenzwert überschritten wird, ist ein generelles Schema zur Beurteilung auf Grund des Konzentrationsgrenzwertes sehr problematisch. Bei geschlossenen Anlagen treten z. B. bei deren Entlüftung kurze Spitzen mit hohen Konzentrationen auf, welche auch den Konzentrationsgrenzwert überschreiten können. Würde jedoch bei einer älteren Anlage die gleiche Fracht kontinuierlich emittiert, könnte diese die Grenzwerte einhalten.

In solchen Fällen ist von der verantwortlichen Behörde eine fallbezogene und dem Stand der Technik entsprechende Beurteilung festzulegen. Diese Beurteilungskriterien sollen vor der Messung festgelegt werden; allenfalls sind Vormessungen als Grundlage für diese Entscheidungen nötig.

---

# 12 Berichterstattung

## 12.1 Grundsätzliches

- Der Bericht soll lesbar sein:
  - eine klare Gliederung aufweisen (Inhaltsverzeichnis)
  - keinen unnötigen Ballast enthalten
- Die in der Vorbereitungsphase der Messung formulierte Fragestellung soll durch den Bericht umfassend beantwortet werden.
- Der Bericht soll dem Zielpublikum angepasst sein. Berichte von Emissions-Messungen haben häufig zwei verschiedene Adressaten, den Umweltfachmann und/oder den Anlagebetreiber.
- Alle nötigen Informationen müssen im Bericht vorhanden sein, so dass nachvollzogen werden kann, wie die Messung durchgeführt worden ist.
- Der Bericht soll eine umfassende Beurteilung der Emissionen enthalten, bzw. ermöglichen.

## 12.2 Beispiel eines Berichts-Schemas

- Allgemeine Angaben
  - Name und Anschrift des Messinstitutes
  - Eindeutige Kennzeichnung des Berichtes (z. B. fortlaufende Nummer)
  - Name und Anschrift des Auftraggebers (ev. Kontaktperson)
  - Adresse und genaue Bezeichnung der Anlage
  - An der Messung, Analytik und Auswertung beteiligte Personen
  - Ort, Ausstellungsdatum und Unterschrift der für die Messung verantwortlichen Person
- Auftrag
  - Bezug auf das Auftragschreiben oder auf die behördliche Verfügung.
  - Anlass und Zielsetzung der Messung
- Zusammenfassung
  - Kurze Übersicht was gemacht wurde
  - Wichtigste Resultate
- Anlage
  - Beschreibung der Anlage (ev. schematische Darstellung)
  - Charakterisierung der relevanten Anlageelemente durch z. B. Funktionsprinzip, Hersteller, Baujahr
- Messprogramm
  - Messtag (Datum der Messung)
  - Messzeiten (Wann wurde bei welchen Betriebszuständen gemessen?)
  - Messorte (Lokalisation der Messstelle und Querschnitt des Abgaskanals)
  - Messgrößen (Was für Messgrößen wurden bei welchen Betriebszuständen gemessen, resp. erhoben?)

- 
- Messtechnik
    - Messmethoden: Messprinzip mit Hinweis auf Messverfahren (BAFU, VDI, CEN, NIOSH,)
    - Angaben zu den Messgeräten: Hersteller, Fabrikat, Messprinzip, Konzentration der Kalibriergase, Messgasaufbereitung, Beschreibung der Anordnung (z. B. Länge und Art der Verbindungsleitungen)
    - Messunsicherheit (95 %-Vertrauensgrenzen) der verwendeten Messverfahren (Angabe für Einzelwerte unter Berücksichtigung der Messstelle)
    - Bestimmungsgrenzen der Messverfahren
  - Betriebsdaten
    - Erhobene Betriebsdaten und durch wen sie erhoben wurden
    - Art der Erhebung (z. B. Angabe des Betreibers, Ablesung am Betriebsinstrument, gemessen durch Auftragnehmer)
  - Messergebnisse

*Tabellarische Darstellung der Messwerte*

    - physikalische Parameter ( $p$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $\dot{V}$ )
    - Bezugsgrößen ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  usw.)
    - Konzentrationen, Massenströme, Emissionsfaktoren (falls sinnvoll)
    - Schadstoffemissionen.

*Zu jeder Tabelle gehören*

    - die Bestimmungsgrenzen, zumindest falls sie unterschritten sind
    - die Messunsicherheiten der massgeblichen Einzel- und Mittelwerte

*Bemerkungen zu den Messungen*

    - Beschreibung bestimmter Zusammenhänge, Korrelationen, Widersprüche, Inplausibilitäten, Besonderheiten etc., die bei der Messung oder der Auswertung offensichtlich wurden.
  - Vergleich mit Grenzwerten, ev. Beurteilung
    - Tabellarisch und verbal
  - Anhänge
    - Diese enthalten Angaben (Daten, Vorschriften etc.), die für das Verständnis des Berichtes nicht notwendig sind, die aber bei der Beantwortung von zusätzlichen Fragen Bedeutung haben können (z. B. Brennstoffanalysen, Betriebsprotokolle).

---

# 13 Holzfeuerungen

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie und mit welchem Messaufwand die Emissionen von Holzfeuerungen gemessen werden sollen. Diese Angaben stellen eine Ergänzung zu Kapitel 4 und Kapitel 6 dar.

## 13.1 Planung und Durchführung der Messung

### 13.1.1 Messumfang und Messzeiten

Für die Beurteilung der Emissionen einer Anlage in einem bestimmten Betriebszustand werden drei aufeinanderfolgende Einzelmessungen von je 15 Minuten Dauer durchgeführt. Abweichungen müssen betriebs- oder messtechnisch begründet sein.

### 13.1.2 Betriebszustand

#### Massgebende Betriebsparameter

Vor der Messung müssen die für die Beurteilung massgebenden Betriebsparameter der Anlage festgehalten werden. Wichtig sind:

- die Beschickungsart (automatisch oder von Hand)
- Brennstoffkategorie nach Anhang 5 Ziffer 31 Absatz LRV
- maximale Feuerungswärmeleistung (FWL) gemäss Geräteschild<sup>1</sup>

#### Massgebende Betriebszustände (Laststufen)

Bei automatischen Anlagen muss die **Abnahmemessung** zuerst im untersten Lastbereich ( $\leq 40\%$ ) und anschliessend im obersten Lastbereich ( $\geq 70\%$ ) durchgeführt werden. Die **periodischen Emissionsmessungen** bei automatischen Anlagen von 70 kW bis 1 MW maximale Feuerungswärmeleistung werden in der Regel im angetroffenen Zustand durchgeführt. Bei Anlagen über 1 MW werden bei der periodischen Emissionsmessung beide Lastbereiche gemessen.

#### Beginn der Messung

Die Messung erfolgt an automatischen Anlagen, sobald der Betrieb im entsprechenden Lastzustand stabil<sup>2</sup> ist, spätestens jedoch nach 30 Minuten.

Bei handbeschickten Anlagen beginnt die Messung 15 Minuten nach dem Kaltstart, wobei die grösste vom Hersteller in der Bedienungsanleitung genannte Brennstoffmenge eingefüllt wird. Bei Sauerstoffgehalten von  $> 18\%$ -vol. ist die Messung zu unterbrechen, und die Anlage neu zu beschicken.

Für automatische und handbeschickte Anlagen muss die Wärmeabfuhr am Heizkessel nötigenfalls künstlich beeinflusst werden, um Unterbrüche während der Messung zu vermeiden. Die Kesselrohr- und Filterabreinigung

<sup>1</sup> Falls nur die Nennleistung angegeben ist:  $FWL = 1.15 \times \text{Nennleistung}$ . Diese vereinfachte Abschätzung kann für Anlagen mit integriertem Speicher ungeeignet sein, weil eine kurze Abbrandphase einer längeren Wärmeabgabephase gegenübersteht.

<sup>2</sup> Hinweis: Sollwert der Feuerraumtemperatur erreicht ( $\pm 10\%$ )

ist während der Messung aktiviert zu lassen. Bei Anlagen mit Reinigungszyklen über 60 Minuten muss eine eventuelle Reinigung im Messbericht erwähnt werden.

**Tab. 54 Messprogramm**

Bei Holzfeuerungen sind, abhängig von der Feuerungswärmeleistung und der Brennstoffart, folgende Messgrößen zu erfassen:

| Feuerungswärmeleistung | Brennstoff <sup>1</sup> | Messgrößen  |
|------------------------|-------------------------|---|
| über 70 kW bis 1 MW    | Bst. a, b, c und d      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Staubkonzentration</li> <li>• Sauerstoffkonzentration</li> <li>• Kohlenmonoxidkonzentration</li> </ul>   |
| über 1 MW bis 3 MW     | Bst. a, b und d Ziff. 1 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kohlendioxidkonzentration</li> <li>• Feuerungswärmeleistung</li> <li>• Ammoniakkonzentration<sup>2</sup></li> </ul>  |
| über 1 MW bis 10 MW    | Bst. c und d Ziff. 2    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Staubkonzentration</li> <li>• Sauerstoffkonzentration</li> <li>• Kohlenmonoxidkonzentration</li> </ul>   |
| über 3 MW bis 10 MW    | Bst. a, b und d Ziff. 1 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kohlendioxidkonzentration</li> <li>• Feuerungswärmeleistung</li> <li>• Stickoxidkonzentration</li> <li>• Stickoxidfracht</li> <li>• Ammoniakkonzentration<sup>2</sup></li> </ul> |
| über 10 MW             | Bst. a, b, c und d      | Wie oben + gas- und dampfförmige organische Stoffe  |

<sup>1</sup> Brennstoffkategorie gemäss Anhang 5 Ziffer 31 Absatz 1 LRV; <sup>2</sup> Bei Anlagen mit Entstickungseinrichtungen, bei denen Ammoniak oder Harnstoff zudosiert wird.

**Tab. 55 Messmethoden**

Für die Messung müssen folgende Messmethoden verwendet werden:

|  |  |
|--|--|
| Staubkonzentration   | Emissionsmessempfehlung, Kapitel 4; als Vereinfachung wird die zur isokinetischen Probenahme benötigte Wasserkonzentration im Abgas aus der gemessenen Kohlendioxid- bzw. Sauerstoffkonzentration abgeschätzt (Kapitel 13.2.3) |
| Sauerstoffkonzentration                                      | kontinuierlich mit Mittelwertrechner (Kapitel 6)   |
| Kohlendioxidkonzentration                                    | a) kontinuierlich mit Mittelwertrechner (Kapitel 6)<br>b) aus Sauerstoffkonzentration berechnen (Verbrennungsdreieck)  |
| Kohlenmonoxidkonzentration                                   | kontinuierlich mit Mittelwertrechner (Kapitel 6)   |
| Stickoxidkonzentration                                       | kontinuierlich mit Mittelwertrechner (Kapitel 6)   |
| Stickoxidfracht  | aus Abgasvolumenstrom und Stickoxidkonzentration berechnet   |
| Ammoniakkonzentration  | Absorption in verdünnter Schwefelsäure mit anschliessender Ammoniumbestimmung im Labor   |
| Konzentration von gas- und dampfförmigen organischen Stoffen | Flammenionisationsdetektor FID (Kapitel 7.2)   |
| Feuerungswärmeleistung                                       | a) Kohlenstoffbilanz (Regel); siehe Kapitel 13.2.2<br>b) über gemessene Holzzufuhr und -Feuchtigkeit bestimmen   |

**Tab. 56 Anlagenbeschreibung und Betriebszustand**

Für die Beurteilung durch die Behörde sind im Messrapport nachfolgende Angaben für die Bereiche Anlage, Brennstoff und Messbedingungen festzuhalten.

| Bereich         | Parameter                                       | Angabe im Rapport  |
|-----------------|---|--|
| Anlage          | Service/Wartung                                 | Datum  |
|                 | Betriebsstunden Kessel (Angaben gemäss Display) | Angabe pro Lastbereich inkl. Standby Anzahl Starts   |
|                 | Entstaubung                                     | Art der Entstaubung (Trocken-; Elektrofilter). Je Anzahl Betriebsstunden des Filters und des Bypass. |
|                 | Wärmespeicher                                   | Volumen  |
| Brennstoff      | Art, Stückigkeit                                | Optische Beurteilung inkl. Lager   |
|                 | Wassergehalt                                    | %  |
|                 | Herkunft  | Lieferant  |
| Messbedingungen | Kesselrohrreinigung                             | Muss eingeschaltet sein.   |
|                 | Temperatur Feuerraum                            | °C   |
|                 | Geschwindigkeitsmessung                         | Kontinuierlich: Ja/nein  |
|                 | Anwesenheit Monteur                             | Ja/nein  |

## 13.2 Auswertung und Beurteilung der Messung

Für die Auswertung der Messwerte wird auf Kap. 8 verwiesen

### 13.2.1 Beurteilung der Messung

Für die Beurteilung des gemessenen Betriebszustandes massgebend sind die mittleren Emissionen über den Zeitraum einer halben Stunde.

Aus 3 aufeinanderfolgenden Einzelmessungen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  zu je 15 Minuten Messdauer können 2 Halbstundenmittelwerte gebildet werden:

*Halbstunden-Mittelwerte*

$$\bar{x}_a = \frac{x_1 + x_2}{2} \text{ und } \bar{x}_b = \frac{x_2 + x_3}{2}$$

*Die zugehörigen absoluten Messunsicherheiten sind:*

$$u_{\bar{x}_a} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2} \text{ und } u_{\bar{x}_b} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{x_2}^2 + u_{x_3}^2}$$

Der Grenzwert gilt als eingehalten, wenn keiner der beiden Mittelwerte  $\bar{x}_a$  oder  $\bar{x}_b$  den Grenzwert (unter Berücksichtigung der Messunsicherheit) überschreitet.

### 13.2.2 Bestimmung der Feuerungswärmeleistung

Die nachfolgende Berechnung der Feuerungswärmeleistung ist bei Abnahmemessungen immer durchzuführen. Bei periodischen Messungen kann stattdessen die Displayangabe festgehalten werden, sofern die Vollzugsbehörde nicht die Berechnung verlangt.

Die während der Emissionsmessung gefahrene Feuerungswärmeleistung kann näherungsweise über den Abgasvolumenstrom, den Kohlenmonoxid- und den Kohlendioxid-Gehalt im Abgas berechnet werden (Kohlenstoffbilanz). Es gilt folgender Zusammenhang:

$$FWL = H_u^{Holz} \times \text{Holzzufuhr} = H_u^{Holz} \times \frac{1}{\text{Kohlenstoffgehalt}} \times \text{Kohlenstofffracht} \quad (13.1)$$

$$\text{Kohlenstofffracht} = \dot{V}_{n,tr} \times (r_{CO_2,tr} + r_{CO_{tr}}) \times 0,536 \quad (13.2)$$

$$FWL = H_u^{Holz} \times \frac{1}{r_c} \times \dot{V}_{n,tr} \times (r_{CO_2,tr} + r_{CO_{tr}}) \times 0,536 \quad (13.1 \text{ in } 13.2)$$

*Holzzufuhr* = Verbrannte Holzmenge; Bezugszustand: feucht; [kg/h]

*FWL* = Feuerungswärmeleistung; [kW]

*H<sub>u</sub><sup>Holz</sup>* = Heizwert des verbrannten Holzes; Bezugszustand : feucht; [kWh/kg]

*r<sub>c</sub>* = Kohlenstoffgehalt von Holz; Bezugszustand: feucht; [kg C/kg Holz]

*Ṡ<sub>n,tr</sub>* = Abgasvolumenstrom; [m<sup>3</sup>/h]; Bezugszustand: 0 °C, 1013 mbar, trocken, aktuelle Sauerstoffkonzentration

*r<sub>CO<sub>2</sub>,tr</sub>* = Volumentanteil Kohlendioxid im Abgas; Bezugszustand: trocken; [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]; (Bemerkung: 1 %-vol. = 0,01 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

*r<sub>CO<sub>tr</sub></sub>* = Volumentanteil Kohlenmonoxid im Abgas; Bezugszustand: trocken; [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]; (Bemerkung: 1 ppm<sub>vol</sub> = 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

0,536 = Normdichte von hypothetischem Kohlenstoff-Gas; [kg/m<sup>3</sup>]; Berechnung 0,012 [kg/mol]/0,0224 [m<sup>3</sup>/mol] = 0,536 [kg/m<sup>3</sup>].

## Erläuterungen

- Kohlenstoff-Fracht Massenstrom an CO + CO<sub>2</sub>, umgerechnet als C in kg/h

$$\cdot r_c = r_{c,Holz,atro} \times (1 - w) \text{ wobei } r_{c,Holz,atro} = \frac{m_c}{m_{Holz,atro}} = 0,49 \text{ kg/kg}$$

- Der Heizwert  $H_u^{Holz}$  für absolut trockenes Holz beträgt ca. 5,0 kWh/kg.
- Der Heizwert ist um die Verdampfungswärme des mit dem Holz eingetragenen Wassers zu vermindern:

$$H_u^{Holz} = H_{u(atro)}^{Holz} \times (1 - w) - \Delta h_w \times w = \frac{H_u^{Holz} - \Delta h_w \times u}{1 + u}$$

Beispiel:

$$w = 15 \% \rightarrow u = \frac{w}{1 - w} = \frac{0,15}{1 - 0,15} = 0,176 = 17,6 \%$$

$$H_u^{Holz} = 5 \times (1 - 0,15) - 0,678 \times 0,15 = \frac{5 - 0,678 \times 0,176}{1 + 0,176} = 4,15 \text{ kWh/kg}$$

$\Delta h_w$  = Spezifische Verdampfungswärme des Wassers bei 25 °C = 0,678 kWh/kg

$w$  = Wassergehalt des verbrannten Holzes; Bezugszustand: feucht; [kg/kg]

$u$  = Feuchte des verbrannten Holzes; Bezugszustand: absolut trocken; [kg/kg]

Der verwendete Wert für den Holzheizwert  $H_u^{Holz}$  ist im Bericht anzugeben.

### 13.2.3 Vereinfachte Bestimmung der Abgasfeuchte

Bei Staubmessungen wird üblicherweise nur der «trockene» Teilvolumenstrom nach Abscheidung des Feuchtegehaltes gemessen. Für die isokinetische Probenahme muss jedoch der Teilvolumenstrom des feuchten Abgases bekannt sein.

Bei Emissionsmessungen an Holzfeuerungen genügt es, die Abgasfeuchte ausschliesslich rechnerisch zu bestimmen.

Bei kontinuierlich beschickten Anlagen kann der Feuchtegehalt im Abgas als proportional zur Kohlendioxidkonzentration betrachtet werden. Dies gilt besonders dann, wenn der Feuchtegehalt in der Verbrennungsluft vergleichsweise niedrig ist. In diesen Fällen kann die Abgasfeuchte durch die Zusammensetzung des Holzbrennstoffs, dessen Wassergehalt  $w$  und der Abgasverdünnung (CO<sub>2</sub>-Gehalt) bestimmt werden.

Bei bekanntem Brennstoffwassergehalt und bekannter Kohlendioxidkonzentration wird der Feuchtegehalt (in %-vol.) näherungsweise wie folgt berechnet:

$$r_{H_2O,tr} = f \times r_{CO_2,tr}$$

*Dabei bedeuten:*

$r_{H_2O,tr}$  = Wasser im Abgas; Bezugszustand: trocken; [ $m^3/m^3$ ]; (Bemerkung: 1 %-vol. = 0,01  $m^3/m^3$ )

$r_{CO_2,tr}$  = Volumenanteil Kohlendioxid im Abgas; Bezugszustand: trocken; [ $m^3/m^3$ ];  
(Bemerkung: 1 %-vol. = 0,01  $m^3/m^3$ )

$f$  = Proportionalitätsfaktor nach untenstehenden Tabelle oder nach  $f = 0,734 + \frac{1,36 \times w}{1-w}$

$w$  = Wassergehalt des verbrannten Holzes; Bezugszustand: feucht; [kg/kg] (Bemerkung: 10 % = 0,1 kg/kg)

**Tab. 57 Beispiele für Proportionalitätsfaktoren**

*Abschätzung der Wasserkonzentration in Holzfeuerungsabgasen.*

| Wassergehalt w des feuchten Brennstoffes [kg/kg] | Beispiel                   | f    |
|--|----------------------------|------|
| 0,00   |                            | 0,74 |
| 0,10   | Restholz aus Schreinereien | 0,89 |
| 0,10   | Pellets                    | 0,89 |
| 0,25   | getrocknete Hackschnitzel  | 1,19 |
| 0,50   | Grünschnitzel              | 2,10 |

## 13.3 Beispiel

### 13.3.1 Anlagebeschreibung und Betriebszustand

Tab. 58 Anlagebeschreibung und Betriebszustand

|                    |   |
|--------------------|---|
| Anlagentyp:        | Unterschubfeuerung mit gleitender Leistungsregelung   |
| Brennstoff:        | Lagerschnitzel, LRV-Brennstoffkategorie Bst. b, Wassergehalt $w = 30 \text{ Gew.}\% \Rightarrow f = 1,32$                                       |
| Kesselleistung:    | 550 kW FWL (Angabe auf Typenschild)   |
| Rauchgasreinigung: | Multizyklon   |
| Zusatzanlagen:     | Feuerraumtemperatur- und $\lambda$ -Regelung  |
| Messstelle:        | Runder, vertikaler Kamin; Innendurchmesser: 40 cm; gerade Einlaufstrecke: 2 m; gerade Auslaufstrecke: > 5 m                                     |
| Probenahme:        | 2 Messpunkte auf der Messachse (Abgasgeschwindigkeits- und Feststoffmessung); 1 Messpunkt in der Mitte (Gaskonzentrationen und Abgastemperatur) |
| Betriebszustand:   | Volllastbetrieb; zur Erzielung einer genügenden Wärmeabgabe wurde der grosse Kessel in der Heizzentrale für die Dauer der Messung abgestellt    |
| LRV-Grenzwerte:    | $c_{\text{Staub},N} = 20 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ; $c_{\text{CO},N} = 500 \text{ mg/m}^3$   |
| Bezugszustand N:   | 0 °C, 1013 mbar, trocken, 13 %- vol. O <sub>2</sub>   |

### 13.3.2 Messmethoden und Geräte

Tab. 59 Messmethoden und Geräte

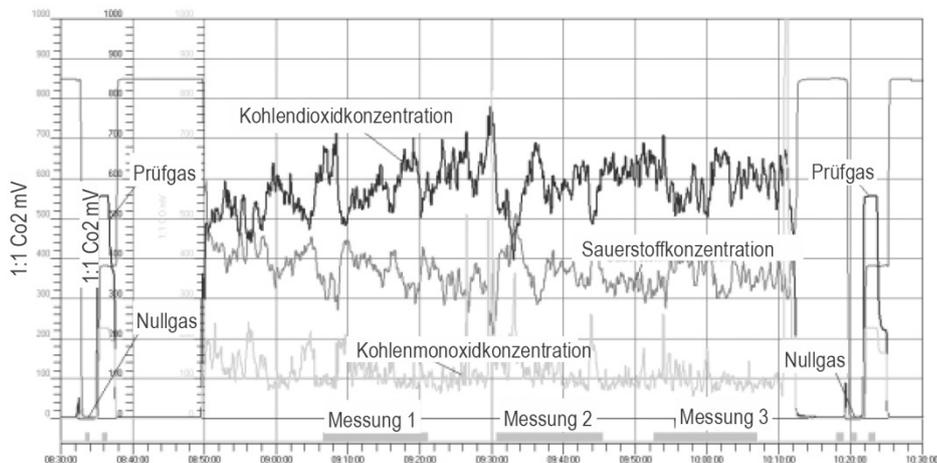
| Messgrösse                 | Methode   | Messunsicherheit im Beispiel <sup>1</sup> | Gerät                                      |
|----------------------------|-----------|---|--|
| Feststoffkonzentration     | Kapitel 4 | $r u_{c_{\text{Staub},N}} = 15 \%$        | Filterkopfgerät                            |
| Sauerstoffkonzentration    | Kapitel 6 | $u_{r_{O_{2,Tr}}} = 0,2 \%$ -vol.         | Paramagnetischer Sauerstoffanalysator      |
| Kohlendioxidkonzentration  | Kapitel 6 | $u_{r_{CO_{2,Tr}}} = 0,2 \%$ -vol.        | Nichtdispersiver Infrarotanalysator (NDIR) |
| Kohlenmonoxidkonzentration | Kapitel 6 | $r u_{c_{\text{CO},N}} = 10 \%$           | Nichtdispersiver Infrarotanalysator (NDIR) |
| Abgasgeschwindigkeit       | Kapitel 3 | $r u_v = 10 \%$                           | Flügelradanemometer                        |
| Abgastemperatur            | Kapitel 3 | $u_T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$          | Thermoelement                              |
| Barometerstand             |           | $u_b = 3 \text{ mbar}$                    | Dosenbarometer                             |

<sup>1</sup> Hinweis: Bei den Unsicherheiten der Feststoffkonzentration, Kohlenmonoxidkonzentration sowie Abgasgeschwindigkeit handelt es sich um relative Unsicherheiten (vorangestelltes indiziertes  $r$ ), bei den restlichen Angaben um absolute Unsicherheiten

Abgastemperatur, Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration werden kontinuierlich aufgezeichnet. Die Bildung der Viertelstundenmittelwerte erfolgt mit einem elektronischen Mittelwertrechner. Die Abgasgeschwindigkeit wird jeweils unmittelbar vor der Probenahme zur Feststoffmessung abgelesen.

### 13.3.3 Messergebnisse

Abb. 26 Konzentrationsverläufe der gasförmigen Abgasbestandteile



Tab. 60 Messresultate

Barometerstand:  $b = 962 \text{ mbar}$ ; Unterdruck im Kamin:  $\Delta p = 0,3 \text{ mbar}$ .

|  | Einheit              | Messung 1 | Messung 2 |
|--|----------------------|-----------|-----------|
| Start Messung                              |                      | 09:06     | 09:30     |
| Ende Messung                               |                      | 09:21     | 09:45     |
| Abgasgeschwindigkeit                       | [m/s]                | 4,1       | 4,3       |
| Abgastemperatur                            | [°C]                 | 157       | 159       |
| Mittelwert O <sub>2</sub> : $r_{O_2,tr}$   | [%-vol.]             | 9,1       | 9,4       |
| Mittelwert CO <sub>2</sub> : $r_{CO_2,tr}$ | [%-vol.]             | 11,5      | 11,3      |
| Mittelwert CO: $r_{CO,tr,ppm}$             | [Vol.-ppm]           | 233       | 266       |
| Mittelwert Staub: $c_{Staub,n}$            | [mg/m <sup>3</sup> ] | 194       | 191       |

Bezugszustände: tr: trocken; n: 0 °C, 1013 mbar, trocken; Abkürzungen: O<sub>2</sub>: Sauerstoff; CO<sub>2</sub>: Kohlendioxid; CO: Kohlenmonoxid

### 13.3.4 Auswertung

#### Normierung Feststoffkonzentration

##### Messung 1

$$c_{Staub,N,1} = c_{Staub,n,1} \times \frac{21\% - r_{O_2,N}}{21\% - r_{O_2,tr}} = 194 \times \frac{21\% - 13\%}{21\% - 9,1\%} = 130 \text{ mg/m}^3$$

##### Messung 2

$$c_{Staub,N,2} = 132 \text{ mg/m}^3$$

##### Messung 3

$$c_{Staub,N,3} = 118 \text{ mg/m}^3$$

## Normierung Kohlenmonoxidkonzentration

### Messung 1

$$c_{CO,N,1} = r_{COtr,ppm} \times 1,25 \times \frac{21\% - r_{O_2,N}}{21\% - r_{O_2,tr}} = 233 \times 1,25 \times \frac{21\% - 13\%}{21\% - 9,1\%} = 196 \text{ mg/m}^3$$

### Messung 2

$$c_{CO,N,2} = 230 \text{ mg/m}^3$$

### Messung 3

$$c_{CO,N,3} = 161 \text{ mg/m}^3$$

Bezugszustände = tr: trocken; n: 0 °C, 1013 mbar, trocken;

N = 0 °C, 1013 mbar, trocken, N %-vol. O<sub>2</sub> (Im Beispiel 13 %-vol.)

$r_{COtr,ppm}$  = Volumanteil Kohlenmonoxid im Abgas; [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]; (Bemerkung:  $1\text{ppm}_{vol} = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ )

1,25 = Faktor für Umrechnung von ppm auf  $\text{mg/m}^3$  (nach Kapitel 1.2 Tab. 3)

## Halbstundenmittelwerte Feststoffkonzentration

$$\bar{c}_{Staub,N,a} = \frac{c_{Staub,N,1} + c_{Staub,N,2}}{2} = \frac{130 + 132}{2} = 131 \text{ mg/m}^3$$

$$\bar{c}_{Staub,N,b} = \frac{c_{Staub,N,2} + c_{Staub,N,3}}{2} = \frac{132 + 118}{2} = 125 \text{ mg/m}^3$$

## Halbstundenmittelwerte Kohlenmonoxidkonzentration

$$\bar{c}_{CO,N,a} = \frac{c_{CO,N,1} + c_{CO,N,2}}{2} = \frac{196 + 230}{2} = 213 \text{ mg/m}^3$$

$$\bar{c}_{CO,N,b} = \frac{c_{CO,N,2} + c_{CO,N,3}}{2} = \frac{230 + 161}{2} = 195 \text{ mg/m}^3$$

**Feuerungswärmeleistung (Kap. 13.2.2)**

$$FWL = H_u^{Holz} \times \frac{1}{r_c} \times \dot{V}_{n,tr} \times (r_{CO_2,tr} + r_{CO_{tr}}) \times 0,536 \quad (13.1)$$

$$H_u^{Holz} \times 5,0 \times (1 - 30 \%) - 0,678 \times 30 \% = 3,3 \text{ kWh/kg} \quad (13.2)$$

$$\dot{V}_{n,tr} = \dot{V}_{n,f} \times \frac{1}{1 + r_{H_2O,tr}} \times \dot{V}_{n,f} \times \frac{1}{1 + f \times r_{CO_2,tr}} \quad (13.3)$$

$$\dot{V}_{n,f} = A \times v \times 3600 \frac{(b + \Delta p) \times 273}{1013 \times (273 + T)} \quad (13.4)$$

$\dot{V}_{n,f}$  = Abgasvolumenstrom; [ $m^3/h$ ]; Bezugszustand:  $0^\circ C$ , 1013 mbar, feucht

$\dot{V}_{n,tr}$  = Abgasvolumenstrom; [ $m^3/h$ ]; Bezugszustand:  $0^\circ C$ , 1013 mbar, trocken

$f$  = Proportionalitätsfaktor (Kap. 13.2.3).

Setzt man 13.4, 13.3 und 13.2 in 13.1 ein, ergibt sich unter Zusammenzug aller Konstanten:

$$FWL = 1061 \times H_u^{Holz} \times \frac{A \times v \times (b + \Delta p) \times (r_{CO_2,tr} + r_{CO_{tr}})}{(1 - w) \times (273 + T) \times (1 + f \times r_{CO_2,tr})} \text{ kW}$$

$A$  = Fläche des Messquerschnitts; [ $m^2$ ]; Im Beispiel:  $0,2 \times 0,2 \times \pi = 0,1257 \text{ m}^2$

$v$  = Durchschnittliche Abgasgeschwindigkeit in der Messebene; [ $m/s$ ]

$T$  = Abgastemperatur; [ $^\circ C$ ]

**Messung 1**

$$FWL = 1061 \times 3,3 \times \frac{0,1257 \times 4,1 \times (962 - 0,3) \times (11,5 \% + 233 \times 10^{-6})}{(1 - 30 \%) \times (273 + 157) \times (1 + 1,32 \times 11,5 \%)} = 576 \text{ kW}$$

**Messung 2**

$$FWL = 593 \text{ kW}$$

**Messung 3**

$$FWL = 592 \text{ kW}$$

## Messunsicherheiten

### Messunsicherheiten Feststoffmessung

$${}_r u_{c_{\text{Staub},N}} = \sqrt{({}_r u_{c_{\text{Staub},n}})^2 + \left(\frac{1}{21\% - r_{O_2, \text{tr}}}\right)^2 \times (u_{r_{O_2, \text{tr}}})^2}$$

$$u_{c_{\text{Staub},N}} = {}_r u_{c_{\text{Staub},N}} \times c_{\text{Staub},N}$$

${}_r u_{c_{\text{Staub},N}}$  = Relative Messunsicherheit der Feststoffbestimmung; Bezugszustand 0 °C, 1013 mbar, trocken, 13 %-vol. O<sub>2</sub>;

${}_r u_{c_{\text{Staub},n}}$  = Relative Messunsicherheit der Feststoffbestimmung; Bezugszustand 0 °C, 1013 mbar, trocken; Im Beispiel: 15 %.

$u_{r_{O_2, \text{tr}}}$  = Absolute Messunsicherheit der Sauerstoffbestimmung; Bezugszustand: Trocken; [%-vol.]

$r_{O_2, \text{tr}}$  = Volumenanteil Sauerstoff im Abgas; Bezugszustand: Trocken; [%-vol.]

$u_{c_{\text{Staub},N}}$  = Absolute Messunsicherheit der Staubkonzentration; Bezugszustand 0 °C, 1013 mbar, trocken, 13 %-vol. O<sub>2</sub>; [mg/m<sup>3</sup>]

### Messung 1

$${}_r u_{c_{\text{Staub},N,1}} = \sqrt{(15\%)^2 + \left(\frac{1}{21\% - 9,1\%}\right)^2 \times (0,2\%)^2} = 0,15 = 15\%$$

$$u_{c_{\text{Staub},N,1}} = 15\% \times 130 = 20 \text{ mg/m}^3$$

### Messung 2

$${}_r u_{c_{\text{Staub},N,2}} = 15\% ; u_{c_{\text{Staub},N,2}} = 20 \text{ mg/m}^3$$

### Messung 3

$${}_r u_{c_{\text{Staub},N,3}} = 15\% ; u_{c_{\text{Staub},N,3}} = 18 \text{ mg/m}^3$$

### Halbstundenmittelwerte

$$u_{\bar{c}_{\text{Staub},N,a}} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{\text{Staub},N,1}}^2 + u_{c_{\text{Staub},N,2}}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{20^2 + 20^2} = 14 \text{ mg/m}^3$$

$$u_{\bar{c}_{\text{Staub},N,b}} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{\text{Staub},N,2}}^2 + u_{c_{\text{Staub},N,3}}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{20^2 + 18^2} = 13 \text{ mg/m}^3$$

## Messunsicherheiten Kohlenmonoxidmessung

$$r u_{c_{CO,N}} = \sqrt{(r u_{c_{CO,n}})^2 + \left(\frac{1}{21\% - r_{O_2,tr}}\right)^2 \times (u_{r_{O_2,tr}})^2}; u_{c_{CO,N}} = r u_{c_{CO,N}} \times c_{CO,N}$$

$r u_{c_{CO,N}}$  = Relative Messunsicherheit der Kohlenmonoxidbestimmung; Bezugszustand 0 °C, 1013 mbar, trocken, 13 %-vol. O<sub>2</sub>;

$r u_{c_{CO,n}}$  = Relative Messunsicherheit der Kohlenmonoxidbestimmung; Bezugszustand 0 °C, 1013 mbar, trocken; Im Beispiel: 10 %

$u_{r_{O_2,tr}}$  = Absolute Messunsicherheit der Sauerstoffbestimmung; Bezugszustand: Trocken; [%-vol.]

$r_{O_2,tr}$  = Volumenanteil Sauerstoff im Abgas; Bezugszustand: Trocken; [%-vol.]

$u_{c_{CO,N}}$  = Absolute Messunsicherheit der Kohlenmonoxidkonzentration; Bezugszustand 0 °C, 1013 mbar, trocken, 13 %-vol. O<sub>2</sub>; [mg/m<sup>3</sup>]

### Messung 1

$$r u_{c_{CO,N,1}} = \sqrt{(10\%)^2 + \left(\frac{1}{21\% - 9,1\%}\right)^2 \times (0,2\%)^2} = 0,10 = 10\%$$

$$u_{c_{CO,N,1}} = 10\% \times 196 = 20 \text{ mg/m}^3$$

### Messung 2

$$r u_{c_{CO,N,1}} = 10\%; u_{c_{CO,N,2}} = 23 \text{ mg/m}^3$$

### Messung 3

$$r u_{c_{CO,N,3}} = 10\%; u_{c_{CO,N,3}} = 16 \text{ mg/m}^3$$

## Halbstundenmittelwerte

$$u_{\bar{c}_{CO,N,a}} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{CO,N,1}}^2 + u_{c_{CO,N,2}}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{20^2 + 23^2} = 15 \text{ mg/m}^3$$

$$u_{\bar{c}_{CO,N,b}} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{CO,N,2}}^2 + u_{c_{CO,N,3}}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{23^2 + 16^2} = 14 \text{ mg/m}^3$$

**Messunsicherheit Feuerungswärmeleistung**

$$r u_{FWL} = \sqrt{\frac{(r u_A)^2 + (r u_V)^2 + \frac{u_b^2 + u_{\Delta p}^2}{(b + \Delta p)^2} + \frac{u_T^2}{(273 + T)^2} + \frac{u_{CO_{tr}}^2}{(r_{CO_{2,tr}} + r_{CO_{tr}})^2} + \frac{(1 - f \times r_{CO_{tr}})^2 \times u_{CO_{2,tr}}^2}{(1 - f \times r_{CO_{2,tr}})^2 \times (r_{CO_{2,tr}} + r_{CO_{tr}})^2} + \frac{(r_{CO_{2,tr}} \times u_f)^2}{(1 + f \times r_{CO_{2,tr}})^2} + \frac{(0,678)^2 \times u_w^2}{(5 - 5,678 \times w)^2 \times (1 - w)^2}}$$

**Messung 1**

$$u_d = 2 \text{ cm bei } d = 40 \text{ cm} \Rightarrow r u_d = 0,05 \Rightarrow r u_A = 2 \times r u_d = 0,1; r u_V = 10 \% = 0,1; u_b = 3 \text{ mbar}; u_{\Delta p} = 0,2 \text{ mbar}; u_T = 5^\circ\text{C}; u_{CO_{2,tr}} = 0,2 \% \text{-vol.}$$

$$r u_{CO_{tr}} = 10 \% \rightarrow u_{CO_{tr}} = 10 \% \times 233 \times 10^{-6} \text{ w} = 30 \% ; u_w = 10 \% ; u_f = 0,3$$

$$= \sqrt{\frac{r u_{FWL,1}}{(1 + 1,32 \times 11,5 \%)^2 \times (11,5 \% + 233 \times 10^{-6})^2 + \frac{(0,1)^2 + (0,1)^2 + \frac{(3)^2 + (0,2)^2}{(962 - 0,3)^2} + \frac{(5)^2}{(273 + 157)^2} + \frac{(10 \% \times 233 \times 10^{-6})^2}{(11,5 \% + 233 \times 10^{-6})^2} + \frac{(11,5 \% \times 0,3)^2}{(11,5 \% \times 0,3)^2} + \frac{(0,678)^2 \times (10 \%)^2}{(5 - 5,678 \times 30 \%)^2 \times (1 - 30 \%)^2}}$$

**Messung 1**

$$r u_{FWL,1} = 0,149 = 15 \% \Rightarrow u_{FWL,1} = 86 \text{ kW}$$

**Messung 2**

$$r u_{FWL,2} = 0,149 = 15 \% \Rightarrow u_{FWL,2} = 88 \text{ kW}$$

**Messung 3**

$$r u_{FWL,3} = 0,149 = 15 \% \Rightarrow u_{FWL,3} = 88 \text{ kW}$$

---

### 13.3.5 Beurteilung

Massgebend für den Vergleich mit dem Emissionsgrenzwert ist jeweils der höhere der beiden Halbstundenmittelwerte.

*Feststoffkonzentration:*

$$\bar{c}_{\text{Staub},N,a} = 131 \pm 14 \text{ mg/m}^3; \text{LPV-Grenzwert: } 20 \text{ mg/m}^3$$

→ **Das Messergebnis liegt über dem Grenzwert; die Anlage wird bezüglich Staub beanstandet.**

*CO-Konzentration:*

$$\bar{c}_{\text{CO},N,a} = 213 \pm 15 \text{ mg/m}^3; \text{LPV-Grenzwert: } 500 \text{ mg/m}^3$$

→ **Das Messergebnis liegt unter dem Grenzwert; die Anlage wird wegen der Höhe der CO-Konzentration nicht beanstandet.**

# Anhang

## Tabelle der t-Faktoren

Tab. 61 Tabelle der t-Faktoren

Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  für den zweiseitigen Test.

| FG       | $\alpha$ | 0,10  | 0,05   | 0,02   | 0,01   | 0,002   |
|----------|----------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1        |          | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,657 | 318,309 |
| 2        |          | 2,920 | 4,303  | 6,965  | 9,925  | 22,327  |
| 3        |          | 2,353 | 3,182  | 4,541  | 5,841  | 10,214  |
| 4        |          | 2,132 | 2,776  | 3,747  | 4,604  | 7,173   |
| 5        |          | 2,015 | 2,571  | 3,365  | 4,032  | 5,893   |
| 6        |          | 1,943 | 2,447  | 3,143  | 3,707  | 5,208   |
| 7        |          | 1,895 | 2,365  | 2,998  | 3,499  | 4,785   |
| 8        |          | 1,860 | 2,306  | 2,896  | 3,355  | 4,501   |
| 9        |          | 1,833 | 2,262  | 2,821  | 3,250  | 4,297   |
| 10       |          | 1,812 | 2,228  | 2,764  | 3,169  | 4,144   |
| 11       |          | 1,796 | 2,201  | 2,718  | 3,106  | 4,025   |
| 12       |          | 1,782 | 2,179  | 2,681  | 3,055  | 3,920   |
| 13       |          | 1,771 | 2,160  | 2,650  | 3,012  | 3,852   |
| 14       |          | 1,761 | 2,145  | 2,624  | 2,977  | 3,787   |
| 15       |          | 1,753 | 2,131  | 2,602  | 2,947  | 3,733   |
| 16       |          | 1,746 | 2,120  | 2,583  | 2,921  | 3,686   |
| 17       |          | 1,740 | 2,110  | 2,567  | 2,898  | 3,646   |
| 18       |          | 1,734 | 2,101  | 2,552  | 2,878  | 3,610   |
| 19       |          | 1,729 | 2,093  | 2,539  | 2,861  | 3,579   |
| 20       |          | 1,725 | 2,086  | 2,528  | 2,845  | 3,552   |
| 40       |          | 1,684 | 2,021  | 2,423  | 2,704  | 3,307   |
| 60       |          | 1,671 | 2,000  | 2,390  | 2,660  | 3,232   |
| 80       |          | 1,664 | 1,990  | 2,374  | 2,639  | 3,195   |
| 100      |          | 1,660 | 1,984  | 2,364  | 2,626  | 3,174   |
| 1000     |          | 1,646 | 1,962  | 2,330  | 2,581  | 3,098   |
| $\infty$ |          | 1,645 | 1,960  | 2,326  | 2,576  | 3,090   |

FG = Freiheitsgrade,  $\alpha$  = Irrtumswahrscheinlichkeit für eine zweiseitige Verteilung

Einer Sicherheit P von beispielsweise 0,95 (= 95 %) entspricht eine Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 0,05 (= 5%) aus Sachs (1984)

---

# Verzeichnisse

## Abbildungen

|  |     |
|--|-----|
| Abb. 1 Anordnung der Messpunkte bei einem kreisförmigen Kanalquerschnitt.....                      | 19  |
| Abb. 2 Stutzen für Emissionsmessungen.....   | 21  |
| Abb. 3 Beispiel eines Messplatzes.....   | 22  |
| Abb. 4 Prandtl-Rohr.....   | 25  |
| Abb. 5 Aufbauschema der Probenahmeeinrichtung mit innenliegendem Filter.....                       | 30  |
| Abb. 6 Innenliegendes Planfilter.....  | 33  |
| Abb. 7 Beispiel Stopfung der Filterhülse.....  | 34  |
| Abb. 8 Aufbauschema der relevanten Teile des aussenliegenden Filtergerätes.....                    | 36  |
| Abb. 9 Aufbauschema der relevanten Teile des aussenliegenden Planfiltergerätes.....                | 38  |
| Abb. 10 Aufbauschema der Probenahmeeinrichtung für Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen..... | 41  |
| Abb. 11 Beispiel einer Gasaufbereitung für nicht-reaktive Gase.....                                | 49  |
| Abb. 12 Beispiel einer Probenahmeeinrichtung.....  | 56  |
| Abb. 13 Probenahme und Messung mit dem FID.....  | 64  |
| Abb. 14 Beispiele von Probenahmeeinrichtungen.....   | 72  |
| Abb. 15 Anwendung von Adsorptionsrohren.....   | 75  |
| Abb. 16 Schematische Darstellung des Thermodesorptions-Verfahrens.....                             | 77  |
| Abb. 17 Schema des Rechnungsablaufes.....  | 92  |
| Abb. 18 Messanordnung.....   | 93  |
| Abb. 19 Emissionsverläufe der Kohlenmonoxid- und Stickoxidkonzentrationen.....                     | 119 |
| Abb. 20 Emissionsverlauf der Feststoff-Konzentration.....  | 123 |
| Abb. 21 Emissionsverlauf der Feststoff-Konzentration.....  | 126 |
| Abb. 22 Emissionsverlauf: Konzentration der anorganischen Chlorverbindungen.....                   | 129 |
| Abb. 23 Emissionsverlauf: Konzentration des gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs.....     | 132 |
| Abb. 24 Emissionsverlauf des gasförmigen org. gebundenen Kohlenstoffes.....                        | 135 |
| Abb. 25 Emissionsverlauf der Feststoff-Konzentration.....  | 138 |
| Abb. 26 Konzentrationsverläufe der gasförmigen Abgasbestandteile.....                              | 150 |

---

## Tabellen

|         |   |    |
|---------|---|----|
| Tab. 1  | Verwendete Zeichen und Indices .....  | 11 |
| Tab. 2  | Umrechnung der verschiedenen Einheiten.....   | 12 |
| Tab. 3  | Konzentrationen.....  | 12 |
| Tab. 4  | Mindestanzahl von Messpunkten für runde Abgaskanäle.....  | 18 |
| Tab. 5  | Kreisförmiger Querschnitt .....   | 19 |
| Tab. 6  | Mindestanzahl von Messpunkten für rechteckige Abgaskanäle.....  | 20 |
| Tab. 7  | Kenndaten.....  | 45 |
| Tab. 8  | On-line-Messverfahren .....   | 50 |
| Tab. 9  | Paramagnetismus.....  | 51 |
| Tab. 10 | Taupunktspiegel.....  | 52 |
| Tab. 11 | Psychrometer.....   | 52 |
| Tab. 12 | Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR).....  | 53 |
| Tab. 13 | Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR).....  | 53 |
| Tab. 14 | Chemilumineszenz.....   | 54 |
| Tab. 15 | Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR).....  | 54 |
| Tab. 16 | Stickstoffdioxid-Konzentration.....   | 55 |
| Tab. 17 | Verfahren zur Bestimmung von einigen gasförmigen, anorganischen Schadstoffen.....                           | 57 |
| Tab. 18 | Übliche Kenndaten für die Messung der Wasserkonzentration mittels Kondensation.....                         | 57 |
| Tab. 19 | Übliche Kenndaten für die Messung der Wasserkonzentration durch Adsorption.....                             | 58 |
| Tab. 20 | Übliche Kenndaten für die Messung der Konzentration der gasförmigen anorganischen Chlorverbindungen .....   | 58 |
| Tab. 21 | Übliche Kenndaten für die Bestimmung der Konzentration der gasförmigen anorganischen Fluorverbindungen..... | 59 |
| Tab. 22 | Übliche Kenndaten für die Messung der Schwefeldioxid-Konzentration.....                                     | 59 |
| Tab. 23 | Geschätzte Kenndaten für die Messung der Konzentration von Ammoniumverbindungen .....                       | 60 |
| Tab. 24 | Beispiel.....   | 67 |
| Tab. 25 | Zusammenfassung.....  | 69 |
| Tab. 26 | Beurteilung .....   | 69 |
| Tab. 27 | Beispiele NIOSH- und OSHA-Verfahren .....   | 71 |
| Tab. 28 | Probenahme von organischen Stoffen durch Anreicherung in Absorptionslösung.....                             | 74 |
| Tab. 29 | VDI-Verfahren mit Gassammelgefässen.....  | 79 |
| Tab. 30 | Kurzbeschreibung der NIOSH-Methode Nr. 2010.....  | 81 |
| Tab. 31 | Kurzbeschreibung der Methode NIOSH-Methode 1501.....  | 82 |
| Tab. 32 | Kurzbeschreibung der OSHA-Methode Nr. 50.....   | 82 |
| Tab. 33 | Kurzbeschreibung der Methoden.....  | 82 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Tab. 34 Kenngrößen.....   | 82  |
| Tab. 35 Kurzbeschreibung der Methoden ISO 11338.....                                | 84  |
| Tab. 36 Kurzbeschreibung der NIOSH-Methode Nr. 1003 (Halogenated Hydrocarbons)..... | 84  |
| Tab. 37 Internationale Toxizität-Äquivalenzfaktoren.....                            | 85  |
| Tab. 38 Kurzbeschreibung der Methoden.....  | 86  |
| Tab. 39 Messgrößen.....   | 93  |
| Tab. 40 Zusammenfassung der Resultate (Einzelwerte).....                            | 97  |
| Tab. 41 Fortpflanzung systematischer Messfehler.....                                | 102 |
| Tab. 42 Fortpflanzung zufälliger Messfehler.....                                    | 103 |
| Tab. 43 k-Werte für einige ausgewählte Sauerstoffgehalte.....                       | 105 |
| Tab. 44 Tabelle der t Faktoren.....   | 106 |
| Tab. 45 Qualitätsziele.....   | 108 |
| Tab. 46 Messresultate.....  | 118 |
| Tab. 47 Messresultate.....  | 122 |
| Tab. 48 Auswertung.....   | 124 |
| Tab. 49 Messresultate.....  | 125 |
| Tab. 50 Auswertung.....   | 127 |
| Tab. 51 Beispiel KVA-Grenzwerte.....  | 128 |
| Tab. 52 Messresultate.....  | 129 |
| Tab. 53 Messresultate.....  | 131 |
| Tab. 54 Messprogramm.....   | 144 |
| Tab. 55 Messmethoden.....   | 144 |
| Tab. 56 Anlagenbeschreibung und Betriebszustand.....                                | 145 |
| Tab. 57 Beispiele für Proportionalitätsfaktoren.....                                | 148 |
| Tab. 58 Anlagebeschreibung und Betriebszustand.....                                 | 149 |
| Tab. 59 Messmethoden und Geräte.....  | 149 |
| Tab. 60 Messresultate.....  | 150 |
| Tab. 61 Tabelle der t-Faktoren.....   | 157 |