

Abgasanalytik: Voraussetzungen und Methoden

Autor(en): **Schmid, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **106 (1988)**

Heft 5

PDF erstellt am: **20.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-85627>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

einen Handel mit einem Bewusstsein in Sachen Entsorgung; Verteiler, die sich mit dem Problem Umwelt auseinandersetzen, auch wenn sie dafür etwas opfern müssen.

Die Abfallprobleme auch politisch sehen

Die Techniker werden uns das Abfallproblem schon lösen. Auch dies ist eine ideologische Auffassung. Dagegen steht das Wissen, dass die Techniker das Abfallproblem nicht ohne die Politiker lösen können. Das ist ganz klar: Die Politik schafft die Rahmenbedingungen, das Tätigkeitsfeld, für die Techniker.

Ausserdem scheinen in der Bundespolitik die Abfallprobleme einen zu kleinen Stellenwert zu haben. Das gilt wohl auch auf kantonaler Ebene. Noch immer kann ein Regierungsrat seine Popularität mit Abfallthemen kaum erhö-

hen, und schliesslich, der Abfall hat anscheinend eine noch zu geringe Lobby.

Das zweitletzte Thema ist die Stellung der Presse. Gemäss einer Ideologie wird schlussendlich die ganze Schuld auf die Presse abgeschoben. Nun, das Wissen ist, dass hinter der Presse auch Menschen stehen und, dass wir nicht um die Presse herum kommen. Wer von uns liest nicht jeden Tag die Zeitung? Es bleibt uns kein anderer Weg, als mit der Presse zusammenzuarbeiten. Auch bei der Presse arbeiten Menschen mit Verstand, Menschen, die immer mehr für unsere Anliegen Unterstützung gewähren. Auch mit der Presse ist eine konstruktive Zusammenarbeit möglich.

Den Willen zum Verständnis aufbringen

Zum Schluss noch die Ideologie: Es wird zuwenig informiert. Das hört man überall. Am Schluss jeder Gruppensit-

zung heisst es auch sofort: Und jetzt die Presseerklärung. Dann ist das Wissen, dass Information und Bereitschaft zur Verarbeitung zwei ganz verschiedene Dinge sind. Und hier liegt vermutlich auch die Ursache des Problems, nämlich, dass die Bereitschaft zur Verarbeitung voraussetzt, dass uns etwas beschäftigt. Ansonsten bleibt die Information oberflächlich hängen, und die nächste Information weht sie gerade wieder weg. Liegt aber wirklich Interesse vor, so ist jeder auch bereit, Information aufzunehmen und zu verarbeiten. Das Entscheidende im Zusammenhang mit der Information ist, ob sie den Empfänger beschäftigt. Jeder für sich allein muss entscheiden, wie er sich zu der Information stellt. Wenn sich jemand aber wirklich mit einem Thema beschäftigt, wird er kaum einen Grund sehen, um zu behaupten, es würde zu wenig informiert. In der Tat, es wird sehr viel informiert, auch über Abfall.

Abgasanalytik

Voraussetzungen und Methoden

Die Quantifizierung von Luftfremdstoffen ist ein noch relativ junger Zweig der Analytik. Wohl in kaum einer anderen Sparte der praktischen Analyse liegt jedoch eine solche Verschiedenheit der Voraussetzungen und Anforderungen vor.

Die Aktualität der Bemühungen um die Reinhaltung der Luft hat offenbar einen besonderen Anreiz, sind doch in der Fachliteratur, besonders in den letzten Jahren, eine Fülle von Methoden zur Bestimmung von Luftverunreinigungen publiziert worden, so dass deren Wahl heute dem Praktiker einige Mühe bereitet und Erfahrung erfordert.

Emissionen, Entstehung, Begriffe

Weltweit gesehen entstehen die grössten Mengen an Abgasen bzw. Abluft bei der Erzeugung von

VON W. SCHMID,
BASEL

- Elektrizität
- Wärme und beim
- Betrieb von Verkehrsmitteln (Auto, Eisenbahn, Schiff und Flugzeug)

also bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Diese und viele andere technische Prozesse erzeugen Abgase bzw. Abluft, die gelegentlich in die Atmosphäre ausgestossen, also emittiert, werden.

Die bei solchen Verfahren entstehende Veränderung der natürlichen Zusammensetzung der Luft und die zusätzlichen Luftfremdstoffe, die in allen drei Aggregatzuständen, in fester, flüssiger oder gasförmiger Form, vorliegen können, bezeichnen wir als Emission.

Emissionsmessungen

Schon im Fabrikgesetz von 1914, insbesondere aber im Arbeitsgesetz von 1964, ist in Artikel 6 umschrieben, dass «der Betreiber einer Anlage zum Schutz der Umgebung des Betriebes vor schädlichen und lästigen Auswirkungen alle Massnahmen zu treffen hat, die nach der Erfahrung notwendig, nach dem Stand der Technik anwendbar und den Verhältnissen des Betriebes angemessen sind.»

Die Bemühungen zur Erfassung von Emissionen sind also nicht eine Erfindung der Luftreinhalteverordnung (LRV) des Jahres 1986.

Voraussetzungen für die Durchführung von Emissionsmessungen sind primär die Kenntnisse über den Verlauf der Prozesse bzw. die dabei zu erwartenden Emissionen. Bei Energieerzeugungsanlagen, wo Rauchgase entstehen, sind die Verhältnisse einigermaßen übersichtlich, bei Mehrzweckanlagen in der «Chemie» kann die Interpretation der

Resultate zu Schwierigkeiten führen, besonders, wenn Abluft aus verschiedenen Prozessen im gleichen Kamin emittiert wird.

Um Emissionen bestimmen zu können, benötigt man üblicherweise die Messung des Volumenstromes sowie eine repräsentative Analyse der Zusammensetzung der Abluft. Aus *Konzentration* und *Volumenstrom* lässt sich dann der emittierte *Massenstrom* errechnen.

Hilfsverfahren

Das Auffinden eines geeigneten Messortes bereitet oft Kopfzerbrechen; soll doch dafür ein möglichst störungsfreier, vertikaler Kanalabschnitt zur Verfügung stehen. Umlenkungen, Abzweigungen, Absperrorgane, Ventilatoren und andere Einbauten stören den Strömungsverlauf. Bei runden Leitungen soll diese Messstrecke mindestens achtmal so lang sein wie der Leitungsdurchmesser. Ein Kamin einer Verbrennungsanlage kann zwar eine ideale Messstrecke darstellen. Ob dort Messstutzen vorhanden sind oder eingebaut werden können, ein geeigneter Messplatz errichtet werden kann – man benötigt eine Arbeitsfläche von $\sim 2 \times 3$ Quadratmetern – und wie man mit den Messgeräten dorthin gelangt, bedarf der vorzeitigen Abklärung. Ideale Verhältnisse zur Durchführung von Emissionsmessungen findet man in der Praxis selten.

Zur Bestimmung des Volumenstromes ermittelt man die Geschwindigkeit der Strömung im Messquerschnitt an ver-

Komponente	Absorbens	Analytische Methode
Schwefeldioxid	Natronlauge	Gravimetrie
Schwefeltrioxid	Isopropylalkohol	photom. Titration
Chlorwasserstoff	Natronlauge	Argentometrie
Fluorwasserstoff	Natronlauge	Elektrometrie
Nitrose Gase	Wasserstoffperoxid	Photometrie
Ozon	Kaliumiodid-Lsg.	Iodometrie
Ammoniak	Schwefelsäure	Photometrie
u.a.m.		

Tabelle 1. Auswahl von Methoden zur Gasanalyse

Komponente	Messprinzip
Sauerstoff	Magnetische Suszeptibilität
Kohlendioxid	Infrarotabsorption
Kohlenmonoxid	Infrarotabsorption
Schwefeldioxid	Ultraviolett- bzw. Infrarotabsorption
Stickstoffdioxid	Ultraviolett- oder Lichtabsorption
Stickstoffmonoxid	Ultraviolett- oder Lichtabsorption oder Chemilumineszenz

Tabelle 2. Auswahl kontinuierlicher Messgeräte

schiedenen vorgegebenen Punkten und errechnet daraus den Mittelwert. Das Produkt aus mittlerer Geschwindigkeit mal Messfläche ergibt den Hauptvolumenstrom (m^3/s). Zur Messung der Geschwindigkeit kommt das Staurohr bzw. das Flügelradanemometer zum Einsatz; Temperatur und Druck werden ebenfalls bestimmt. Die Kommission «Reinhaltung der Luft» des «Verains deutscher Ingenieure» (VDI) hat dieses Messverfahren in Form einer Richtlinie veröffentlicht, die als Grundlage für solche Messungen dient (VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1, Okt. 1975).

Probenahme und Analytik

Wie einleitend erwähnt, steht zur Analyse von Luftverunreinigungen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Einige der wesentlichsten sollen im Folgenden erwähnt werden.

Die meisten Methoden beruhen auf der Abnahme eines Teilstroms aus der Emissionsleitung, der dann der Analyse unterworfen wird.

Als «klassisch» bezeichnet man die Methodik, wo ein Teilstrom der zu untersuchenden Abluft durch Absorption oder Chemosorption in Flüssigkeiten angereichert wird.

Das abgesaugte Teilstromvolumen wird gemessen, die im Absorbat vorhandenen Verunreinigungen analysiert. Dazu können die verschiedensten Analyseverfahren zur Anwendung gelangen, beispielsweise die Titration, die Gravimetrie, die Photometrie, die Gaschromatographie u.v.a.m.

Die analysierte Menge wird anschliessend mit dem abgesaugten Teilstromvolumen verrechnet. Das Resultat dieser *diskontinuierlichen Methode* ist somit ein *Mittelwert* über die gewählte Probenahmedauer.

Zur Anreicherung kommen Gaswaschflaschen mit Glasfritten oder Impinger zum Einsatz, die Absorptionslösungen sind durch die Analysemethoden gegeben. Die Teilgasströme variieren zwischen $\frac{1}{2}$ und ~ 30 Litern pro Minute, in

Extremfällen, bei sehr niedrigen Konzentrationen, kann die Anreicherungsdauer einige Stunden betragen, das abgesaugte Volumen also einige Kubikmeter sein.

Zur Förderung des Teilgasstromes haben sich Membranpumpen bewährt und als Volumenmessgerät wird der Trockengaszähler verwendet.

Die Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von Methoden, die auf dieser «klassischen» Arbeitsweise beruhen.

Auch organische Verunreinigungen lassen sich auf diese Art bestimmen, indem man sie in ausgewählten «Lösungsmitteln» anreichert und anschliessend, meistens mittels Gaschromatographie, analysiert.

Bekanntlich verläuft die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten in der Kälte quantitativer als in Wärme, so dass warme oder heisse Teilgasströme erst abgekühlt werden müssen. Fast alle Abgase enthalten Feuchtigkeit, Rauchgase bis gegen 20% ihres Volumens, was bei der Abkühlung zur Kondensation führt. Diese Nebenerscheinung kann bei Absorption und Analyse zu Störungen führen. Die Feuchtigkeit in Abluft und Abgasen ist, bezüglich Analytik, der unangenehmste Begleitstoff.

Kontinuierlich messende Geräte

Zur Messung gasförmiger Komponenten, insb. in Rauchgasen, existieren direktanzeigende, kontinuierlich arbeitende Analysatoren, die solche Gase, aufgrund ihrer typischen physikalischen Eigenschaften, ausmessen.

Eine Auswahl von solchen Geräten zeigt die Tabelle 2.

Damit die kontinuierliche Messung über längere Zeit möglich ist, müssen die Analysatoren vor Verschmutzung durch die Messgase geschützt werden. Neben der schon erwähnten Feuchtigkeit, die bei der Direktmessung auch den Messwert beeinflussen würde, gilt es Feststoffe, beispielsweise Russ, von den Messgeräten fernzuhalten.

Messgaskühler und Feststoff-Filter, Aerosolabscheider und anderes mehr werden als sog. «Messgasaufbereitung» den Analysatoren vorgeschaltet.

Die Funktionskontrolle solcher Messeinrichtungen, der Abgleich des Nullpunktes bzw. die Kalibrierung, wird mit Stickstoff bzw. mit Gasgemischen bekannten Gehaltes, wie sie im Fachhandel erhältlich sind, vorgenommen.

Ohne Zweifel ist die Aussagekraft eines kontinuierlich messenden Gerätes wesentlich grösser als die diskontinuierliche Methode. Eine Aufzeichnung der Messwerte auf einen Mehrfachschreiber gibt eine gute Übersicht.

Insbesondere bei Energieerzeugungsanlagen, wo solche Geräte fix installiert sind, werden sie mit Datenverarbeitungsanlagen gekoppelt, welche die Messwerte korrelieren, üblicherweise auf den Sauerstoffnormgehalt, sowie das Stunden- und Tagesintegral errechnen.

Solche Systeme dienen nicht nur der Emissionskontrolle, die Messwerte werden oft direkt zur Optimierung der Verbrennung verwendet.

Auch zur Bestimmung organischer Stoffe existieren kontinuierliche Geräte. Insbesondere den auf der Basis der Flammenionisation arbeitenden Kohlenwasserstoffanalysator möchte ich erwähnen, mit welchem bei Einzelstoffen präzise Messungen möglich sind. Auch die Summe der organischen Verunreinigung lässt sich damit erfassen, wenn auch mit etwas kleinerer Genauigkeit.

Der grosse dynamische Bereich bei guter Linearität macht das Gerät zu einem universellen Messinstrument zur Erfassung von «Organika»-Emissionen.

Zur Kalibrierung verwendet man Gasgemische, welche bekannte Mengen von Methan oder Propan enthalten.

Einzelstoffmessungen (Organika)

Vermehrt werden Einzelstoffmessungen notwendig; organische Stoffe sind bekanntlich in der LRV in drei Klassen

mit unterschiedlichen Emissionsgrenzwerten unterteilt.

Eine zu diesem Zweck häufig angewendete diskontinuierliche Methode beruht auf dem Prinzip der Adsorption. Aktivkohle ausgesuchter Qualität besitzt wegen ihrer hohen Adsorptionsenergie eine grosse Aufnahmefähigkeit für organische Verbindungen.

In der Praxis werden 20–100 mg solcher feingekörnter Aktivkohle in einem Glasröhrchen von 3–4 mm Innendurchmesser fixiert. Zur Probenahme wird, wie bei diskontinuierlichen Analysen üblich, ein Teilstrom langsam durch dieses Röhrchen gesaugt. Volumen zwischen 100 ml und einigen Litern sind im allgemeinen zweckentsprechend, bei niedrigeren Konzentrationen können es auch mehr sein.

Nach erfolgter Probenahme werden die adsorbierten Stoffe aus der Kohle eluiert (meistens mit Schwefelkohlenstoff) und im Eluat mittels Gaschromatographie bestimmt.

(Zur Kontrolle auf vollständige Adsorption werden bei der Probenahme mehrere solche Röhrchen hintereinandergeschaltet und nachher einzeln analysiert).

Die gaschromatographische Methode ist in vielen Fällen in der Lage, Gemische organischer Stoffe aufzutrennen und die Einzelstoffe aufgrund der sog. Retentionszeit zu charakterisieren. Anhand der Peakfläche kann die Menge errechnet werden.

In seltenen Fällen benötigt man zur Charakterisierung die Kombination

Gaschromatograph/Massenspektrograph (GC/MS), wodurch die Spezifität der Messung enorm erhöht wird. Der analytische Aufwand ist allerdings beträchtlich.

Sind die Emissionskonzentrationen höher, ist auch das direkte Injizieren einer Abluftprobe möglich. Neben organischen Verunreinigungen kann, wenn notwendig, auch die Luft der Gasprobe in ihre Bestandteile aufgetrennt werden. Mit ausgesuchten Trennkolonnen erfasst man so nicht nur die üblichen Anteile von Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlendioxid, sondern auch Verunreinigungen wie Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und anderes.

Zum Transport der Luftprobe vom Entnahmeort zum Gaschromatographen kommen Gassammelgefässe aus Glas oder sog. Gasbeutel aus geeigneten Kunststoffen zum Einsatz.

Feststoffe

Neben den gasförmigen Verunreinigungen können Abgase und Abluft auch Feststoffe enthalten, bei Verbren-

nungen sprechen wir von Russ, die es zu bestimmen gilt.

Die konventionelle Methode beruht auch hier auf der Abnahme eines Teilstromes und einer anschliessenden Abscheidung an Filtern.

Eine wesentliche Erschwerung der Probenahme ist die Einhaltung der sog. «Isokinetik». Um Messfehler zu vermeiden, soll die Geschwindigkeit des Teilgasstromes in der Sondenspitze mit der Geschwindigkeit des Hauptgasstromes identisch sein. (Bei nicht isokinetischer Teilstromabnahme entsteht vor der Sondenspitze eine Entmischung der Kornfraktion. Unterisokinetische Abnahme gibt zu hohe Staubkonzentrationen und eine Überrepräsentation grober Partikel; bei überisokinetischer Abnahme sind die Verhältnisse umgekehrt.)

Damit eine möglichst gute Anpassung an die «Isokinetik» möglich ist, haben solche Probenahmegeräte auswechselbare Sondenspitzen mit verschiedenen Durchmessern.

Das Filter liegt oft innerhalb des Hauptvolumenstromes (Filterkopfgerät), bei mangelndem Platz ausserhalb (Aussenfilter), und muss dann nötigenfalls beheizt werden, damit in der Sonde und im Filter keine Kondensation auftritt.

Rundfilter aus Glas- oder Quarzfaser, mit Quarzwolle gestopfte Metallhülsen, in anderen Fällen Membranfilter mit definierter Porengrösse (Cellulose-Ester) haben sich zur Abscheidung durchgesetzt.

Die Analyse des Filterrückstandes beschränkt sich meistens auf Trocknung und Gewichtsermittlung. Röntgenfluoreszenz und Atomabsorption können Auskunft über die Zusammensetzung (insb. Schwermetalle) geben, eine Korngrössenanalyse liefert weitere Informationen. Mit chromatographischen Methoden sind zusätzliche Abklärungen möglich.

Der Aufwand zur Probenahme partikelförmiger Verunreinigungen ist, im Vergleich zu gasförmigen Komponenten, beträchtlich. Damit die «Isokinetik» eingehalten werden kann, sind dauernde Anpassungen an die sich verändernden Verhältnisse notwendig. Die sog. Nulldrucksonde, eine Entwicklung neueren Datums, reguliert sich diesbezüglich in gewissen Grenzen selbst, wodurch Messfehler reduziert werden.

Die geschilderte Filtermethode zur Bestimmung von Feststoffemissionen hat gewisse Nachteile; beispielsweise werden Bestandteile, die sich erst bei der Abkühlung der Gase, meistens in Form von Aerosolen, ausscheiden würden, auf dem Filter nicht erfasst. Eine kom-

binierte Einrichtung, bestehend aus Filter, Kühler und Impinger, ist in der Lage, auch solche Emissionen zu erfassen.

Kontinuierlich anzeigende Staubmessgeräte werden meist auf photometrischer Basis hergestellt. Weist der zu messende Staub durchwegs gleiche optische Eigenschaften auf, sind Kalibrierungen, und damit eine Direktmessung, möglich.

Bei Energieerzeugungsanlagen finden solche Geräte als «Rauchgasdichtemesser» Verwendung; zur exakten Emissionsmessung kommen sie kaum zum Einsatz.

Gerüche

Eine andere Sorte von Emissionen bilden Stoffe, die bei der Verbreitung in der Atmosphäre zu Geruchsbelästigungen führen.

Es gibt nun einmal Verbindungen, die schon in geringsten Konzentrationen unangenehm, eklig oder sogar penetrant riechen (Merkaptane, Amine u.a.m.).

Die Analyse solcher Emissionen ist recht aufwendig und sagt zudem wenig aus, da nicht die Konzentration, sondern das subjektive Geruchsempfinden den Massstab setzt.

Als Analysenmethode kommt oft die Olfaktometrie zur Anwendung. Dabei sucht ein Kollektiv von 4–10 Personen jene Verdünnung zu ermitteln, welche mit der Nase gerade nicht mehr feststellbar ist. Die so «biologisch» ermittelte Verdünnung ist ein Mass für die Geruchsintensität des Abgases.

Neue Analysetechnik

Alle bisher erwähnten Methoden beruhen auf einer aktiven Anreicherung (Absaugen eines Teilstromes). Im sog. «Man Monitoring» werden seit einigen Jahren passive Anreicherungs-systeme eingesetzt, welche auf dem Diffusions-effekt beruhen. In angepasster Form kommt diese Methode auch zur Emissionsmessung organischer Dämpfe zur Anwendung.

Als Adsorptionsmittel wird dabei meistens Aktivkohle eingesetzt. Bei geeigneter Dimensionierung der Diffusionsröhrchen sind Anreicherungszeiten von Stunden bis Tagen möglich.

Die übliche Analysenmethode ist auch hier die Gaschromatographie, nach vorherigem Eluieren mit Schwefelkohlenstoff.

Adresse des Verfassers: W. Schmid, Ciba-Geigy AG, Basel, Abt. Ökologie-Technik.