

**VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE**

Messen der Gesamtemission von Metallen,
Halbmetallen und ihren Verbindungen
Manuelle Messung in strömenden, emittierten Gasen
Probenahmesystem für partikelgebundene
und filtergängige Stoffe
Determination of Total Emission of Metals,
Metalloids, and Their Compounds
Manual Measurement in Flowing, Emitted Gases
Sampling System for Particulate
and Filter-passing Matter

VDI 3868

Blatt 1/Part 1

**Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English**

*Der Entwurf der Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.
Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this Guideline has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).
No guarantee can be given with respect to the English translation. The German version of this Guideline shall be taken as authoritative.*

**Inhaltlich überprüft und unverändert
weiterhin gültig: September 1999**

Inhalt	Seite
Vorbemerkung	2
1 Grundlage des Verfahrens	3
2 Geräte und Betriebsmittel	4
2.1 Geräte zur Probenahme	4
2.2 Geräte zur Förderung, Messung und Regelung der Gasvolumenströme	7
2.3 Chemikalien und Betriebsmittel	8
2.4 Besonderes Laborzubehör	9
2.5 Analysengeräte und Hilfsmittel	9
2.6 Wartung	9
3 Anordnung der Probenahmeeinrichtung	10
4 Vorbereiten und Durchführen der Messung	11
4.1 Allgemeine Hinweise	11
4.2 Meßplanung	11
4.3 Reinigen des Probenahmesystems	12
4.4 Behandlung der Filter	12
4.5 Dichtheitsprüfung der Meßeinrichtung	13
4.6 Probenahme	13
4.7 Blindwertbestimmung	15
4.8 Nachbehandlung der Probenahmeeinrichtung	15
4.9 Analytische Bestimmungen	15
5 Berechnen der Ergebnisse	16
5.1 Staubkonzentration	16
5.2 Elementkonzentration	16
6 Verfahrenskenngrößen	18
6.1 Betriebsdaten für das Probenahmesystem	18
6.2 Querempfindlichkeiten und Störungen	18
6.3 Standardabweichungen, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten	18
7 Einsatzmöglichkeiten	21
Schrifttum	22
Anhang A Nachweisgrenzen für Teilschritte des Verfahrens	24
Anhang B Beispiel eines Meßprotokolls für die Probenahme	26

Contents	Page
Preliminary Note	2
1 Principle of the Method	3
2 Apparatus and Chemicals	4
2.1 Sampling Equipment	4
2.2 Devices for Conveying, Measuring and Regulating the Gas Flows	7
2.3 Chemicals and Utilities	8
2.4 Special Laboratory Equipment	9
2.5 Analytical Devices and Auxiliary Products	9
2.6 Maintenance	9
3 Assembly of the Sampling Equipment	10
4 Preparation and Sampling	11
4.1 General Information	11
4.2 Planning of Sampling	11
4.3 Cleaning the Sampling System	12
4.4 Treatment of the Filter	12
4.5 Checking the Measuring Equipment for Tightness	13
4.6 Sampling	13
4.7 Blank Determination	15
4.8 Aftertreatment of the Measuring Facilities	15
4.9 Analytical Determinations	15
5 Evaluation	16
5.1 Dust Concentration	16
5.2 Element Concentration	16
6 Performance Characteristics	18
6.1 Operating Data for the Sampling System	18
6.2 Cross Sensitivities and Interferences	18
6.3 Standard Deviations, Detection Limits and Reproducibilities	18
7 Applications	21
References	22
Appendix A Detection Limits for the Partial Steps of the Method	25
Appendix B Example of a Measurement Protocol for the Sampling	27

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN
Arbeitsgruppe Messen von Metallen und Halbmetallen
im Ausschuß Emissionsmeßverfahren

Vorbemerkung

Die Notwendigkeit des Einsatzes eines Meßverfahrens zur Messung von Metallen, Halbmetallen (Metalloiden) und ihren Verbindungen ergibt sich u.a. aus Anforderungen der 13. und 17. BImSchV [1; 2] und der TA Luft [3], Emissionen im Konzentrationsbereich bis 5 mg/m^3 zu messen. Die Grenzwerte sind dabei als Summenwert der Konzentrationen aus den staub- und gas- bzw. dampfförmigen Anteilen definiert [1; 3]. Die Dauer der Einzelmessung soll in der Regel eine halbe Stunde betragen und zwei Stunden nicht überschreiten.

Von vorrangigem Interesse sind folgende Stoffe [1 bis 3]: Antimon, Arsen, Beryllium, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Palladium, Platin, Quecksilber, Rhodium, Selen, Tellur, Thallium, Vanadium, Zink und Zinn. Die analytische Bestimmung einiger dieser Elemente wird in der Richtlinienreihe VDI 2268 [4] beschrieben.

Unter dem Aspekt der *vollständigen* Bestimmung der emittierten Stoffe ist außer der Erfassung der Partikel zusätzlich der das Partikel-Rückhaltesystem passierende Gasstrom einer weiteren Abscheidestufe zuzuführen. Da die dem Rückhaltesystem nachgeschaltete Apparatur neben den gas- und dampfförmig vorliegenden Stoffen auch nicht abgeschiedene Feinstpartikel miterfaßt, werden folgende Begriffe definiert:

- *partikelgebundene Stoffe*
Hierunter werden alle mit dem Filtersystem erfaßbaren Stoffe verstanden.
- *filtergängige Stoffe*
Hierzu gehören alle das Filtersystem passierenden Stoffe.

Die hier beschriebene Meßanordnung setzt sich aus bewährten Instrumentarien der Emissionsmeßtechnik zusammen. Sie ist zweistufig aufgebaut und besteht aus einem System zur Partikelabscheidung in Anlehnung an Verfahren der Richtlinie VDI 2066 [5] und einer Absorptionsstufe in Form einer Waschflaschenbatterie in Anlehnung an die Emissionsmessung gasförmiger Stoffe wie SO_2 und HCl [6; 7].

Das Verfahren eignet sich bevorzugt für Messungen in Abgasen von thermischen Prozessen, bei denen mit der Anreicherung von Inhaltsstoffen an Feinstpartikeln zu rechnen ist und darüber hinaus in Abhängigkeit von der Temperatur auch gas- und dampfförmige Anteile auftreten können.

Das Meßverfahren ermöglicht für die einzelnen Elemente die Bestimmung der Gesamtemission. Im Endergebnis darf nicht zwischen partikelgebundenen und filtergängigen Anteilen differenziert werden. Unabhängig davon kann die Staubkonzentration im Abgas ermittelt werden.

Preliminary Note

The necessity to implement a method for measuring metals, metalloids and their compounds arises, among other things, from the demands set by the 13th and 17th BImSchV [1; 2] and the Technical Instructions on Air Quality Control [3] to measure emissions in the concentration range up to 5 mg/m^3 . The limit values in this respect are defined as the sum value of the concentrations of particulate and gaseous, resp. vaporous substances [1; 3]. As a rule, the duration of any measurement should be a half hour and should not exceed 2 hours.

The following substances are of priority interest [1 to 3]: antimony, arsenic, beryllium, lead, cadmium, chromium, cobalt, copper, manganese, nickel, palladium, platinum, mercury, rhodium, selenium, tellurium, thallium, vanadium, zinc and tin. The analytical determination of some of these elements is described in Guideline VDI 2268 [4].

Under the aspect of a *complete* determination of the emitted materials — apart from particle determination — the gas flow passing the particle-retaining system is to be directed to a further step of separation. Since the device hooked on to the retaining system absorbs, besides the gaseous and vaporous substances present, the minutest of unseparated particles as well, the following terms have been defined:

- *particulate matter*
all substances able to be retained by the filter system
- *filter-passing substances*
all substances passing the filter system.

The measurement device described here consists of instruments having proved themselves in emission measurement technology. It is a two-stage device, comprising a particle separating system on the basis of Guideline VDI 2066 [5] methods and an absorption system in the form of washing bottles as is done for the measurement of gaseous emissions, like SO_2 and HCl [6; 7].

The method is especially suited for measuring exhaust produced by thermal processes for which a concentration of superfine particles in the components is to be expected and, moreover, for which gaseous and vaporous portions can arise, depending on the temperature.

The measuring method enables the determination of the total emission for the individual elements. As final result there must not be made any differentiation between particulate and filter-passing parts. The dust concentration in the exhaust can be determined independently of this.

Das hier beschriebene Meßverfahren wurde in einer Vielzahl von Felduntersuchungen für folgende Inhaltsstoffe entwickelt und erprobt [8]: Antimon, Arsen, Beryllium, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Thallium, Vanadium und Zink.

Für die Bestimmung des Quecksilbers wird auf Blatt 2 dieser Richtlinienreihe verwiesen [9].

1 Grundlage des Verfahrens

Dem mit partikelgebundenen sowie filtergängigen Stoffen beladenen Abgasstrom wird isokinetisch ein Teilgasvolumen entnommen [5]. Die Partikel werden auf einem Rückhaltesystem abgeschieden. Die filtergängigen Stoffe werden durch ein beheiztes Entnahmerohr gesaugt, anschließend strömungsproportional in einen oder mehrere Einzelgasvolumenströme, die einem oder mehreren parallelgeschalteten Absorptionssystemen zugeführt werden, und den Bypassvolumenstrom aufgeteilt. Die Absorptionssysteme bestehen aus mindestens drei hintereinandergeschalteten, mit geeigneten Absorptionslösungen beschickten Gaswaschflaschen.

Das Verfahren erlaubt die zeit- und volumenbezogene Erfassung der Staubmasse sowie bestimmter Inhaltsstoffe.

Je nach Anwendungsfall kann das Rückhaltesystem für die Partikelabscheidung variiert werden. Für das Probenahmesystem sind folgende Ausführungen einsetzbar:

- Rückhaltesystem als Tandemanordnung von Quarzwatthülse/Planfilter (siehe Bild 1)
- Rückhaltesystem gemäß Filterkopfgerät nach Richtlinie VDI 2066 Blatt 2 [5] (siehe Bild 2)
- Rückhaltesystem gemäß Planfiltergerät nach Richtlinie VDI 2066 Blatt 7 [5] (siehe Bild 3)

The measuring method described here was developed and tested in many field studies for the following components [8]: antimony, arsenic, beryllium, lead, cadmium, chromium, cobalt, copper, nickel, selenium, thallium, vanadium and zinc.

With respect to determination of mercury, refer to Part 2 of this Guideline [9].

1 Principle of the Method

A part of the gas volume is isokinetically extracted from the exhaust stream, which is charged with both particulate and filter-passing substances [5]. The particles are separated in a retainer system. The filter-passing substances are sucked through a heated sampling tube and subsequently distributed, flow proportional, to one or more single gas flows, which are fed into one or more absorption systems connected in parallel, and to the bypass flow. The absorption systems consist of at least three gas washing bottles connected in series and filled with suitable absorbent solutions.

The method allows for a time-related and volume-related determination of the dust mass as well as of specific components.

The retainer system for particle separation can be varied depending on the case of application. The following models can be implemented for the sampling system:

- retainer system as a tandem arrangement of quartz wadding cartridge/plane filter (see Fig. 1)
- retainer system in accordance with the filter head device following Guideline VDI 2066 Part 2 [5] (see Fig. 2)
- retainer system in accordance with the plane filter device following Guideline VDI 2066 Part 7 [5] (see Fig. 3)