



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 240 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 868/2000
(22) Anmeldetag: 18.05.2000
(42) Beginn der Patentedauer: 15.04.2004
(45) Ausgabetag: 25.11.2004

(51) Int. Cl.⁷: **G01N 30/00**
G01N 30/72, 33/00

(56) Entgegenhaltungen:
JP 10153591A JP2000065814A
DE 4406628A1 JP 5312796A JP 10332664A
JP 8266863A
K. MOHR ET AL., CHEMOSPHERE, 39(11),
1999, 1937-50
DE 29702315U1 JP2000046820A

(73) Patentinhaber:
STEINER THOMAS ING.
A-3002 PURKERSDORF,
NIEDERÖSTERREICH (AT).
KAHR GERHARD DR.
A-2542 KOTTINGBRUNN,
NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:
STEINER THOMAS ING.
PURKERSDORF, NIEDERÖSTERREICH
(AT).
KAHR GERHARD DR.
KOTTINGBRUNN, NIEDERÖSTERREICH
(AT).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ÜBERWACHUNG UND BESTIMMUNG VON
ORGANISCHEN SPURENKOMPONENTEN IN EINEM GASSTROM

AT 412 240 B

(57) Das Verfahren zur Bestimmung von organischen polychlorierten Dioxinen und Furanen in einem Gasstrom beruht auf der Bestimmung einer Auswahl von Verbindungen der polychlorierten Dioxine und Furane, wobei als Maß für den Gesamtgehalt an Dioxinen und Furanen eine Auswahl von beliebigen Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der tetra- und/oder penta- und/oder hexachlorierten Dibenzo-p-dioxin und/oder Dibenzofurane, herangezogen wird und durch das gewählte Messintervall eine Auswertung der ausgewählten Verbindungen direkt erfolgen kann.
Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß durch periodische Anwendung eine kontinuierliche Dioxinmessung erreicht wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überwachung und Bestimmung der Konzentration von organischen Schadstoffen, wie polychlorierten Verbindungen, insbesondere polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen (PCDD/F), in einem Gasstrom, beispielsweise am Kaminaustritt, durch Entnahme eines repräsentativen Teilstroms über eine Entnahmeleitung mit periodisch wechselnden Sorptionsvorgängen mit gezielter Auswertung von ausgewählten Komponenten der selben Gruppe von Verbindungen, die zum letztendlichen Kennwert in einem korrelierbaren Verhältnis stehen.

Die Stoffgruppe der umweltrelevanten polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und -furane umfaßt 210 tetra- bis oktachlorierten Verbindungen, wobei alle siebzehn 2,3,7,8-chlorsubstituierten Verbindungen, also jene, bei denen unter anderem die Positionen 2, 3, 7 und 8 chlorsubstituiert sind, eine vergleichsweise größere Toxizität aufweisen als andere, daher im zentralen Interesse der Betrachtung stehen und daher die *Analyten* der bekannten Regelwerke darstellen.

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane werden in Europa entsprechend der europäischen Norm EN 1948 bestimmt. In den Vereinigten Staaten kommt entsprechend die Norm EPA Methode 23 zur Anwendung.

Zur Bewertung und Zusammenfassung der Einzelergebnisse der Analyten werden diese generell als Toxizitätsäquivalent zu einem einzigen Zahlenwert zusammengefasst. Vereinzelt werden auch Isomerensummen oder Gesamtgehalte angegeben.

Beide in den Normen beschriebenen Verfahren basieren auf einer Probenahme vor Ort, einem Transport der quantitativ in verschiedenen Fraktionen gesammelten Verbindungen in ein Labor und einer analytischen Bestimmung durch Konzentration, Reinigung, gaschromatographische Trennung der Einzelverbindungen sowie Quantifizierung mittels Massenspektrometrie.

Die Erfinder haben bereits ein Messverfahren entwickelt, welches im europäischen Patent EP0752096B1 beschrieben wird. Darin wird die europäische Norm EN 1948 in Richtung Langzeitprobenahme modifiziert.

Übliche bekannte Messverfahren haben den Nachteil, daß Ergebnisse frühestens 48 Stunden nach dem Ende der Probenahme vorliegen. Bei Überschreiten der Grenzwerte können daher frühestens nach 48 Stunden, im Regelfall frühestens nach einer Woche Maßnahmen durch den Anlagenbetreiber gesetzt werden.

In diversen Verfahren wurde eine direkte Messung des Dioxingehaltes in Gasen verwirklicht.

Die Verfahren, welche in JP10153591A, JP5312796A, JP8266863A und JP10332664A beschrieben werden, wählen für die Lösung der Messung Komponenten einer oder mehrerer anderer Stoffgruppen, der Chlorphenole oder Chlorbenzole. Obgleich ein Zusammenhang zwischen der Bildung dieser Substanzen und der Bildung der interessierenden Dioxine möglich ist, hängt dieser dennoch von bisher nicht ausreichend bekannten Faktoren ab, die sich mit den Eigenschaften einer Anlage sowie deren Betriebsbedingungen ständig ändern. Eine Kalibrierung des Verfahrens kann daher bestenfalls einen Einzelzustand der Anlage betreffen, ist aber für einen längeren Zeitraum nicht repräsentativ. Überdies ist einer Verfahrenskalibrierung für diese Komponenten bisher nicht in reproduzierbarer und damit anerkannter Weise durchführbar.

Weiters erfassen die genannten Verfahren ausschließlich die Stoffgehalte der Gasphase, da Staub vor der Sammlung der Analyten abgeschieden wird und beim weiteren Verfahren unberücksichtigt bleibt.

Die in JP2000065814A und JP2000046820A beschriebenen Verfahren beschreiben eine Extraktion der zur Bestimmung vorgesehenen Verbindungen, wo bei einer anschließenden Analyse alle Analyten erfasst werden, ohne eine Auswahl von einzelnen Verbindungen zu treffen. Die sehr unterschiedliche Flüchtigkeit der 17 Analyten, die aus der 210 Verbindungen enthaltenden Stoffgruppe der umweltrelevanten polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und -furane maßgeblich für den Dioxingehalt sind, verursachen jedoch bei diesen Verfahren eine Fehleranfälligkeit, vor allem für einen automatisierten Betrieb. Alle 17 Analyten müssen erfasst werden, was einmal wegen fehlender Möglichkeiten der Entfernung von Verbindungsrückständen vorheriger Analysen zu großen Blindwerten und damit tendenziell höheren Meßergebnissen führt und bei beiden Verfahren sehr große Anforderungen an den analytischen Teil stellt, welcher nur auch einen für automatisierte Geräte nicht vertretbaren Aufwand darstellt.

DE4406628A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem die feste Phase eines Gasstromes untersucht, welche mit Mikrowellenunterstützung desorbiert werden. Die Gasphase bleibt jedoch unbe-

rücksichtigt, was - vor allem bei wenig beladenen Prozeßgasen ($<10 \text{ mg Staub/m}^3$), wie sie durch leistungsfähige Gasreinigungssysteme entstehen - zu deutlichen Ergebnisabweichungen führt und eine wesentliche Abweichung von den betreffenden Normen darstellt. Desweiteren ist für dieses Verfahren die exakte Kenntnis des Feststoffgehalts des Prozeßgases Voraussetzung, da dieser in eine eventuelle Kalibrierungsrechnung eingeht.

K. Mohr beschreibt in Chemosphere Vol. 39, No. 11, 1999, ein Verfahren, bei dem nach Einbringung eines Lösungsmittels eine Abscheidung desselben gemeinsam mit den Analyten erfolgt. Die anschließende Analyse wird flüssigkeitschromatographisch durchgeführt. Auch dieses Verfahren stellt durch die schwierige Matrix Anforderungen an die anschließende Analyse, wie die in einem Echtzeitbetrieb direkt am Probenahmeort nicht gelöst sind, etwa dem Einsatz einer HPLC-HRMS Kopplung. Auch die Ablösung der Analyten, insbesondere der schwerflüchtigen OCDD und OCDF von der RP18-Phase erschwert den Betrieb eines automatisierten Geräts bereits nach kurzer Zeit derart, daß eine Fortsetzung nicht möglich erscheint.

Das in DE29702315U1 beschriebene Verfahren stellt eine sehr aufwendige Variante von dem in JP2000065814A beschriebene Verfahren dar, das einen breiteren Anwendungsbereich als letztere abdeckt, sich jedoch ebenfalls auf die gesamte Substanzklasse für die Ergebniserfassung stützen muß, da eine Einschränkung von Analyten durch die sehr unselektive Abscheidung und damit ergebenden Kongenerenverschiebungen nicht repräsentative Ergebnisse liefern.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß periodisch (vorzugsweise alle 6, 8 oder 24 Stunden) ein gemessener Mittelwert erhalten wird, der bereits kurze Zeit (typisch nach einer Stunde) nach dem Ende der Meßperiode vorliegt, und das Verfahren für einen lang andauernden, automatischen Einsatz einsetzbar ist.

Die Wahl eines Mittelungszeitraumes im Bereich von Stunden vereinigt einerseits die Forderungen der bekannten Standardverfahren und die Verringerung der Fehleranfälligkeit durch die geringen Analytenkonzentrationen. Die Anforderungen an die automatisierten Analyseeinrichtungen werden erst durch die Auswahl mehrerer Verbindungen der umweltrelevanten 17 polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und -furane gemeinsam mit der im Vergleich zu beschriebenen Verfahren deutlich längeren Dauer der Probengassammlung derart verringert, daß ein automatisierter Betrieb direkt am Ort der Probenahme auch über lange Zeiträume möglich wird.

Der Messwert über kurze Zeiträume (typisch 6 oder 8 Stunden) ist korrelierbar mit dem Dioxin-grenzwert, welcher für die europäische Union mit 0.1 ng je m^3 festgesetzt ist.

Der Messwert über 24 Stunden ist vom Meßverfahren vergleichbar mit den 24 Stunden Mittelwerten, wie er in der Immissionsmeßtechnik für die Bestimmung von Staub und Schwefeldioxid üblich ist, vergleichbar.

Der Verfahrensvorteil liegt in dem regelmäßigen erhalten von Dioxinkennwerten, so daß der Anlagenbetreiber Grenzwertüberschreitungen frühzeitig erkennen kann.

Die Ausführung wird mit einem automatisch arbeitenden Meßsystem realisiert, welches sowohl Probenahme als auch Analyse vor Ort an der Entnahmestelle durchführt.

Erfindungsgemäß erfolgt eine selektive Anreicherung von ausgewählten Verbindungen der 17 umweltrelevanten polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und -furane durch Sorption, wodurch der Reinigungsschritt im Labor entfällt. Durch periodische Desorption dieser Komponenten, Überführung in den Injektor eines Gaschromatographen und anschließende gaschromatographischer Trennung und massenspektrometrische Auswertung sowie multiplizieren mit einem "Korrelationsfaktor" werden schließlich die Toxizitätsäquivalente der Dioxine und Furane in Form eines 6, 8 oder 24 Stunden Mittelwertes erhalten.

Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch den Einsatz isotoopenmarkierter Standards, vorzugsweise polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und/oder -furane verbessert, die durch ein Permeationsverfahren während der Probenahme appliziert werden, wodurch auch eventuelle Verluste von Komponenten kompensiert werden.

Um die Genauigkeit des Verfahrens weiters zu steigern werden die isotoopenmarkierten Standards in einer Menge von 100 pg bis 500 pg je Messzyklus zugesetzt.

Die Zugabe von isotoopenmarkierten Standard wird üblicherweise erst im Labor durchgeführt. Dies erfordert die Berechnung einer Wiederfindungsrate der Probenahme sowie der Berechnung einer Wiederfindungsrate der Extraktion, wodurch die Unsicherheit (Vertrauensbereich) der Gesamtmessung sehr hoch ist. Durch die Zugabe der isotoopenmarkierten Standards bereits

während der Probenahme sowie die Beschränkung auf eine Teilauswahl wird die Genauigkeit des Verfahrens wesentlich gesteigert. Komponenten die eine hohe Unsicherheit der Wiederfindung haben, werden nicht in der Berechnung des Toxizitätsäquivalentes berücksichtigt. Die Ergebnissenauigkeit der Bestimmung der für die Analyse ausgewählten Verbindungen wird durch eine Standardzugabe während der Probenahme noch gesteigert. Die Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, die vorliegenden ausgesprochen komplexen Messvorgänge von Sammlung, Kalibrierung über Analyse bis hin zur Auswertung derart zu vereinfachen, daß eine vollautomatische Messung möglich wird.

Insbesondere die in der EN 1948 Teil 1, Teil 2 und Teil 3 beschriebenen Arbeitsschritte sind derart komplex, daß die darin beschriebene Dioxinmessung nur durch akkreditierte Messinstitute mit Praxis in diesem Messverfahren durchgeführt werden kann.

Weiters hat sich die Erfindung zur Aufgabe gestellt, den darin beschriebenen Verfahrensschritt der Detektion mit einem hochauflösendem Massenspektrometer durch einen einfacheren Detektor, einem Massenspektrometer mit geringerer Auflösung (0,5 bis 2 amu) zu ersetzen.

Die erfindungsgemäße Meßanordnung ist in der angeschlossenen Zeichnung beispielhaft und schematisch dargestellt, anhand der auch die Verfahrensschritte näher erklärt werden.

Aus der Abgasleitung (1) wird ein Teilstrom über eine oder mehrere temperaturgeregelte Entnahmeleitungen (2) durch ein geregeltes Gebläse (6) abgesaugt. Die Entnahme erfolgt isokinetisch.

Die Sammlung der ausgewählten Komponenten aus dem Teilstrom erfolgt durch eine Kombination aus Feinstaubfilter (3) sowie einem Sorptionsfilter (4).

Als Verbindungen für die analytische Bestimmung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden einzelne tetra- und/oder penta- und/oder hexachlorierte Dibenzo-p-dioxine und/oder -furane ausgewählt.

Durch geeignete gestufte Thermostatisierung (14, 15 und 16) werden diese ausgewählten Kongenere gezielt in desorbierbarer Form angereichert.

Erfindungsgemäß wird während der Sammlung Thermostat 14 auf eine Temperatur zwischen 60 und 250°C, Thermostat 15 auf eine Temperatur zwischen 60 und 150°C, Thermostat 16 auf eine Temperatur zwischen 30 und 80°C eingestellt.

Thermostate 14 und 15 können gemeinsam ausgeführt sein.

Während der Sammelperiode kann über ein Ventil (10a und/oder 10b) ein anderes Gas beigegeben werden. Dies dient einerseits der Regelung der Probenahmebedingungen, andererseits der Regelung der selektiven Abscheidung.

Von Ventil 10b kann entstaubte, entfeuchtete und mit Adsorbentien gereinigte Luft, sogenannte Nullluft, zugemischt werden.

Von Ventil 10a kann für den Desorbitionsbetrieb Desorbtionsgas zudosiert werden. Als Desorbtionsgas kann Stickstoff oder Helium oder ein anderes inertes Gas verwendet werden.

Weiters kann während des Sammelbetriebes über ein Ventil (9) isotoopenmarkierter Standard mit Hilfe einer Permeationsvorrichtung (8) zudosiert werden.

Die Menge an zudosierten isotoopenmarkierten Standard wird durch Temperatur und/oder Durchfluss und/oder Druck geregelt.

Im Desorbitionsbetrieb werden unter Zuhilfenahme des Verdünnungsgases (Ventil 10b) oder des Desorbtionsgases (Ventil 10a), vorzugsweise Inertgas und unter Einregelung der Temperaturen mit Regelementen (15, 16) selektiv die ausgewählten Komponenten in die Messkammer (11) überführt. Die Überführung kann durch ein Gebläse (13) unterstützt werden.

Die Temperatur wird hierbei zwischen 120 und 300° C, vorzugsweise zwischen 200 und 250°C, eingeregelt.

Durch die Überführung vom Sorptionsfilter in die Messkammer erfolgt eine Volumsreduktion um einen Faktor 100 bis 10.000 sowie eine Abtrennung (Reinigung) von Störkomponenten, welche die Detektion erschweren.

Nach erfolgter Volumsreduktion werden die ausgewählten Komponenten im Detektor (12) vermessen.

Als Messkammer kann vorzugsweise ein Injektor eines Gaschromatographen, als Detektor ein Massenspektrometer zum Einsatz kommen.

Durch die direkte Einbringung der für die Bestimmung ausgewählten Verbindungen in die

Messkammer ohne Zwischenschritte, welche Verluste mit sich bringen würden, werden die Bestimmungsgrenzen der gesamten Messung und damit die Genauigkeit verbessert.

Durch diese Verbesserung der Bestimmungsgrenze kann ein niedrigauflösendes Massenspektrometer eingesetzt werden.

5 Die Ergebnisse des Detektors werden an ein Auswertesystem (17) übergeben, welches auch Daten des Sammelbetriebes sammelt und verarbeitet und ein Endergebnis berechnet und zur Verfügung stellt.

Der erhaltene Kennwert kann direkt an das Prozessleitsystem oder eine Datenbank weitergeleitet werden.

10 Mittels geeigneter Computerprogramme können die Messwerte periodisch im Internet oder an Anzeigetafeln dargestellt werden.

Nach dem vollständigen Messzyklus wird der nächste Sammelbetrieb eingeleitet, wobei davor ein Reinigungszyklus erfolgen kann.

15

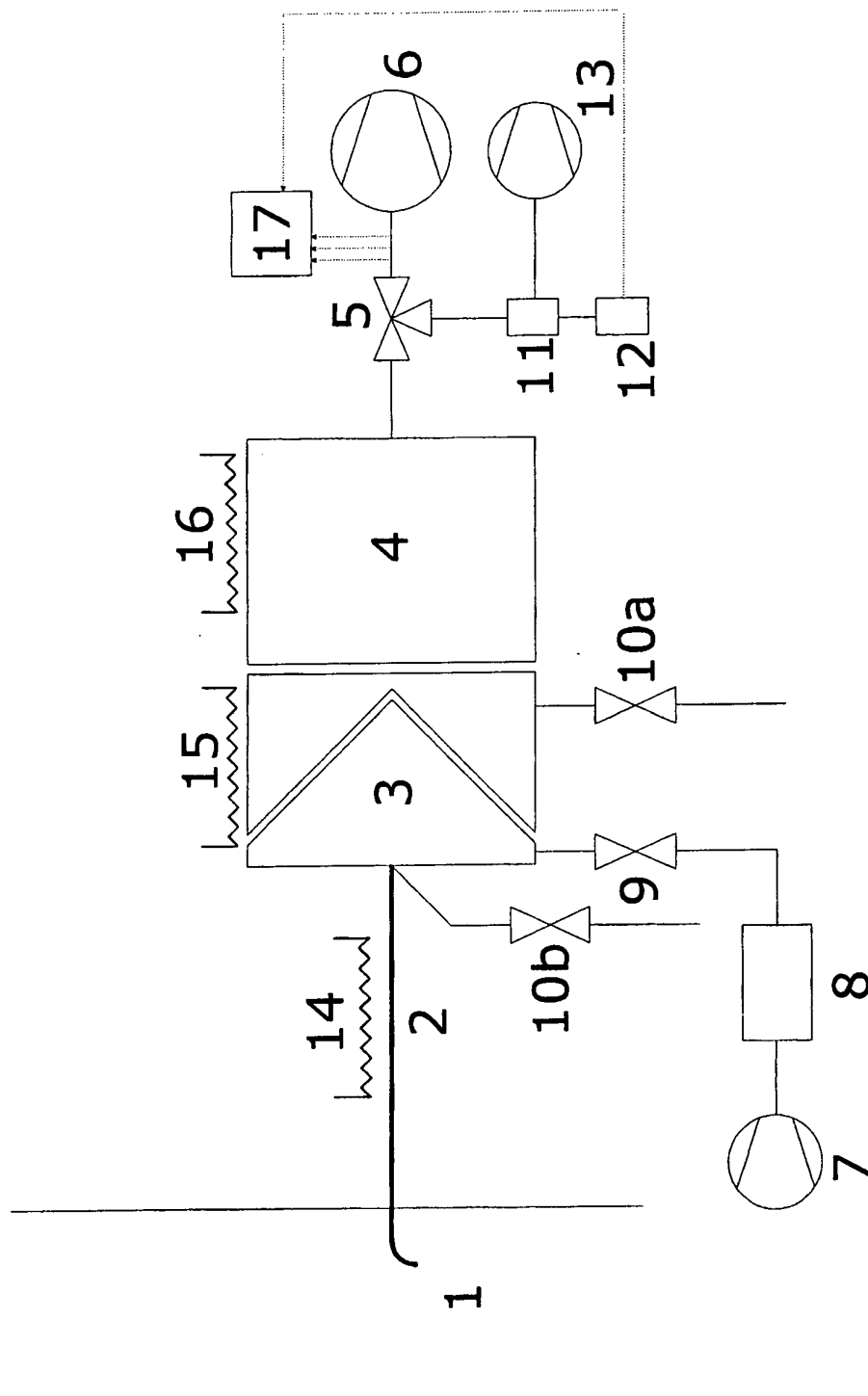
PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Dioxinen und Furanen, **dadurch gekennzeichnet**, daß über einen Zeitraum von ein bis 72 Stunden, vorzugsweise 6 bis 24 Stunden automatisiert Probegas aus einem Gasstrom entnommen wird, aus dem zumindest die für die nachfolgende Bestimmung ausgewählten Verbindungen durch Ad- oder Absorption gesammelt und angereichert werden und anschließend, gegebenenfalls nach Desorption, eine automatisierte Bestimmung von beliebigen Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der tetra- und/oder penta- und/oder hexachlorierten Dibenzo-p-dioxine und/oder Dibenzofurane, erfolgt und danach der Gesamtgehalt an polychlorierten Dioxinen und Furanen aus dem Ergebnis dieser automatisierten Bestimmung automatisch in Form einer Kenngröße für die gesamte Gruppe, vorzugsweise als Toxizitätsequivalent, berechnet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die automatisierte Bestimmung von mindestens zwei beliebigen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der tetra- und/oder penta- und/oder hexachlorierten Dibenzo-p-dioxin und/oder Dibenzofurane erfolgt.
3. Verfahren nach mindestens Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die automatisierte Bestimmung der ausgewählten Verbindungen aus der Gruppe der tetra- und/oder penta- und/oder hexachlorierten Dibenzo-p-dioxine und/oder Dibenzofurane mittels eines oder mehrerer isopenmarkierter, vorzugsweise ¹³C-markierter, Standards erfolgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Probegas isokinetisch entnommen wird und nach der Anreicherung automatisch desorbiert und in einer anderen Anreicherungseinheit, vorzugsweise einem Injektor eines Gaschromatographen, erneut gesammelt oder angereichert wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Detektion und Analyse der zur Bestimmung ausgewählten Verbindungen ein Massenspektrometer, insbesondere ein Massenspektrometer mit einer Massenauflösung von 0,5 bis 3 amu verwendet wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probegasentnahme isokinetisch und die Regelung der Entnahmemenge unter Verwendung einer Nulldrucksonde durch Einregelung des Differenzdruckes auf einen Absolutwert von weniger als 20 Pascal, vorzugsweise weniger als 6 Pascal erfolgt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ad/Absorption und Desorption wechselweise in einem periodischem Intervall erfolgen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dauer einer periodischen Ad/Absorption ein bis 72 Stunden beträgt und die anschließende Desorption in einem Zeitraum von zwei Minuten bis drei Stunden erfolgt.
9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch**

gekennzeichnet, daß ein Bestandteil dieser Vorrichtung eine Permeationsvorrichtung (8) ist.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß über die Permeationsvorrichtung während der Probengasentnahme über ein Ventil (9) ein isotoopenmarkierter Standard zudosiert wird.

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN



Figur 1