

# Prüfergebnisse und Erfahrungen bei der Erstellung der Einbaubescheinigung, Funktionsprüfung und Kalibrierung von Quecksilber-Emissionsmesseinrichtungen

Horst Christian Gass, Christoph Gohlke und Christian Schneider

1.	Gesetzlicher Hintergrund .....	610
2.	Quecksilber im Abgas.....	611
3.	Standardreferenzmessverfahren (SRM) .....	611
4.	Marktübersicht eignungsgeprüfter Messeinrichtungen (AMS).....	613
5.	Messverfahren der kontinuierlich arbeitenden Messeinrichtungen (AMS) .....	615
6.	Messunsicherheit AMS/SRM.....	619
7.	Prüfung des ordnungsgemäßen Einbaus .....	621
8.	Funktionsprüfung (AST) .....	624
9.	Kalibrierung (QAL 2) .....	625
10.	Laufende Qualitätssicherung durch den Anlagenbetreiber (QAL3) .....	629
11.	Fazit.....	629
12.	Literatur .....	630

Zur Sicherstellung der Qualität zur Emissionsüberwachung festgelegter Emissionsbegrenzungen mit automatischen Messeinrichtungen (AMS) sind in der EN 14181 [2] drei Qualitätssicherungsstufen (QAL) beschrieben.

In QAL1 ist festgelegt, dass zur Emissionsüberwachung nur eignungsgeprüfte AMS eingesetzt werden, die die Prüfungen gemäß EN ISO 14956 [3] erfüllen.

Gemäß QAL2 ist die Kalibrierung und Validierung der AMS mit Standardreferenzmessverfahren (SRM) im 3 bzw. 5 jährigen Zyklus vorzunehmen. Die jährliche Funktionsprüfung (AST) einschließlich der Vergleichsmessungen mittels des SRM dient der Prüfung der AMS (Funktionskontrolle) inklusive der Überprüfung der zulässigen Messunsicherheit (Variabilitätsprüfung), der Gültigkeit der Kalibrierfunktion der AMS und Prüfung des Emissionsauswerterechners im jährlichen Zyklus. AST- und

QAL2-Prüftätigkeiten sind durch eine nach § 26 BImSchG [1] bekannt gegebene Stelle durchzuführen.

Für die laufende Qualitätssicherung beim Betrieb der AMS inkl. der Drift- und Präzisionskontrollen ist gemäß QAL3 der Anlagenbetreiber verantwortlich.

Nachfolgend werden ausgewählte Prüfergebnisse vorgestellt, die Müller-BBM (MBBM) im Rahmen der Prüfung des ordnungsgemäßen Einbaus, der Funktionsprüfung (AST) und Kalibrierung (QAL2) an installierten, eignungsgeprüften Quecksilber-Emissionsmesseinrichtungen erzielte.

## 1. Gesetzlicher Hintergrund

In den Anwendungsbereich der 17. BImSchV [4], der 13. BImSchV und der TA-Luft [6] fallende Anlagen beim Betrieb die folgenden Quecksilber-Grenzwerte zu beachten:

Tabelle 1: Grenzwerte für Quecksilber

Anlagen nach	Tages-	Halbstunden-	Jahres-	Bemerkung
	mittelwert	mittelwert	mittelwert	
	mg/m <sup>3</sup>			
17. BImSchV <sup>5)</sup>	0,03	0,05	–	Messwerte sind bei Überschreitung des Bezugs-O <sub>2</sub> -Gehaltes auf diesen Wert zu berechnen
Neue 17. BImSchV <sup>1)</sup>	0,03	0,05	0,01 <sup>4)</sup>	Messwerte sind bei Überschreitung des Bezugs-O <sub>2</sub> -Gehaltes auf diesen Wert zu berechnen
13. BImSchV <sup>6)</sup>	0,03	0,05	–	Grenzwerte gelten nur für mit festen Brennstoffen befeuerte Anlagen; Messwerte sind bei Überschreitung des Bezugs-O <sub>2</sub> -Gehaltes auf diesen Wert zu berechnen
Neue 13. BImSchV <sup>1, 3)</sup>	0,03	0,05	0,01 <sup>2)</sup>	Gem. § 4 und § 5 gelten die Hg-Emissionsgrenzwerte für Großfeuerungsanlagen bei Einsatz fester Brennstoffe wie auch bei Einsatz von Biobrennstoffen
TA Luft <sup>7)</sup>	0,05	0,1	–	Grenzwerte gelten nur für Anlagen mit einem Massenstrom von > 2,5 g/h, d.h. Anlagen mit einem Volumenstrom von > 50.000 m <sup>3</sup> /h

<sup>1)</sup> Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen befindet sich noch im Entwurf und muss noch vom Kabinett verabschiedet werden. Diese Verordnung dient der Umsetzung der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung) (ABl. L 334 vom 17.12.2010, S. 17).

<sup>2)</sup> Gemäß § 11 Abs. 2 der *Neuen 13. BImSchV*, Entwurf vom 05.09.2012.

<sup>3)</sup> Gemäß § 21 Abs. 5 der *Neuen 13. BImSchV*: Für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Quecksilber, soll die zuständige Behörde auf Antrag auf die kontinuierliche Messung verzichten, wenn durch andere Prüfungen, insbesondere der Brennstoffe, sichergestellt ist, dass die Emissionsgrenzwerte nach den §§ 4 und 5 für Quecksilber und seine Verbindungen zu weniger als 50 Prozent in Anspruch genommen werden. In diesem Fall hat der Betreiber regelmäßig wiederkehrend jährlich Einzelmessungen durchführen zu lassen sowie Nachweise über die Korrelation zwischen den Prüfungen und den Emissionsgrenzwerten zu führen und der zuständigen Behörde auf Verlangen vorzulegen. Der Betreiber hat die Nachweise jeweils fünf Jahre nach Ende des Nachweiszeitraums aufzubewahren.

<sup>4)</sup> Gemäß § 10 Abs. 1, Nr. 2 der *Neuen 17. BImSchV*, Entwurf vom 05.09.2012.

<sup>5)</sup> Nach aktueller 17. BImSchV kann auf kontinuierliche Quecksilbermessungen verzichtet werden, wenn zuverlässig nachgewiesen wird, dass die Emissionsgrenzwerte (TMW, HMW) oder nach Nummer II.1.1ff für Hg nur zu weniger als 20 % der v.g. Werte in Anspruch genommen werden; vgl. § 11, Abs. 2 der 17. BImSchV.

<sup>6)</sup> Nach § 15 Abs. 9 der 13. BImSchV: Für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Quecksilber, soll die zuständige Behörde auf Antrag auf die kontinuierliche Messung verzichten, wenn durch regelmäßige Kontrollen der Brennstoffe zuverlässig nachgewiesen ist, dass die Emissionsgrenzwerte nach den § 3 für Quecksilber und seine Verbindungen nur zu weniger als 50 Prozent in Anspruch genommen werden.

<sup>7)</sup> Nach Nr. 5.3.3.2, Abs. 6 der TA Luft kann auf kontinuierliche Quecksilbermessungen verzichtet werden, wenn zuverlässig nachgewiesen wird, dass der Emissionsgrenzwert nach Nr. 5.2.2 Klasse 1 nur zu weniger als 20 % in Anspruch genommen wird.

## 2. Quecksilber im Abgas

Quecksilber im Abgas tritt metallisch als Dampf ( $\text{Hg}^0$ ) als auch in ionischer Form ( $\text{Hg}^{\text{II}/\text{I}^+}$ ), z.B. als Quecksilberchloride  $\text{HgCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ , auf. Kommen Nasswäscher zum Einsatz, wird abhängig vom pH-Wert die ionische Fraktion auf Grund ihrer Löslichkeit im Wäscher abgeschieden, wohingegen die metallische Fraktion den Wäscher passiert. Um eine erhöhte Abscheideeffizienz zu erzielen, wird an manchen Anlagen versucht, durch Zugabe von Fällungsmitteln oder imprägnierter Aktivkohle mit verschiedenen Gehalten an Halogeniden die metallische Hg-Fraktion zur ionischen Fraktion zu oxidieren. Erwünscht ist ein möglichst hoher auswaschbarer Hg-Anteil. Der  $\text{Hg}^0$ -Gehalt im Reingas nach Wäschern hängt unter anderem auch vom Redoxpotential im Wäscher ab. Oftmals wird schon gebundenes Quecksilber aus dem Wäschersystem wieder freigesetzt. Auch bei trockener Hg-Abscheidung im Schüttbettfilter oder bei Sorption an Filterstäuben bzw. an zugegebenen Trockenadsorbentien in Gewebefiltern ist ein hoher ionischer Quecksilberanteil auf Grund der besseren Sorbierbarkeit erwünscht. Neben den Oxidationsvorgängen in der Verbrennung haben sowohl die v.g. Vorgänge in der Abgasreinigungseinrichtung, die Abgastemperatur und Feuchte als auch die Staubkonzentration und die Staubinhaltsstoffe Einfluss auf den Gehalt und die Verteilung an metallischem, ionischem und staubgebundenem Quecksilber im Abgas.

## 3. Standardreferenzmessverfahren (SRM)

Zur Messung der Gesamtquecksilberkonzentration im Abgas von Industrieanlagen – damit ist die an Staub gebundene Fraktion wie auch die filtergängige Fraktion (ionischer und metallischer Hg-Anteil) gemeint – steht im Rahmen der Kalibrierung (QAL2) von installierten Messeinrichtungen in Europa das diskontinuierliche Standardreferenzmessverfahren nach DIN EN 13211 [7] zur Verfügung. Die Vergleichsmessungen werden in Form von Netzmessungen abhängig von der Kanalgeometrie über mindestens 2 Messachsen innerhalb der Messebene durchgeführt. Dabei sollten die in der EN 15259 formulierten Anforderungen an die Vergleichsmessebene erfüllt werden, um plausible Messwerte zu erzielen. Die Probenahme wird isokinetisch durchgeführt, indem ein Teilstrom aus dem Hauptabgasstrom entnommen wird. Der Staub im Probengasstrom wird auf einem Probenahmefilter abgeschieden, bevor das Probengas bzw. die filtergängige Hg-Fraktion in einer 2%igen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in 10%iger schwefelsaurer Lösung absorbiert wird. Zur Stabilisierung wird der Lösung 2 ml/l HCl zugegeben. Hinter den beiden Waschflaschen ist ein Tropfenabscheider nachgeschaltet, bevor das Probengas getrocknet und über einen Gasmengenzähler geleitet wird. Zur Normierung des Probengasvolumens werden der Absolutdruck, die Gastemperatur, der Sauerstoffgehalt am Gasuhraustritt und die Abgasrandparameter (Luftdruck, Abgasfeuchte, Abgastemperatur, Sauerstoff- und  $\text{CO}_2$ -Gehalt) mit erfasst. Alle gasführenden Teile bestehen aus Titan bzw. Glas. Staubfilter und Sonde sind bis zu den Waschflaschen über dem Säuretaupunkt geregelt beheizt.

Nach der Beendigung der halb- bis zweistündigen Probenahme wird der Staubfilter gewechselt und die Waschflaschen mit 3%iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und destilliertem Wasser

gespült. Zur Ermittlung der Abscheideeffizienz werden die Waschflaschen (mindestens 1 x je Messreihe) getrennt analysiert. Im Rahmen jeder Messkampagne wird vor Ort an der Messstelle ein Feldblindwert bestimmt. Zur Erzielung einer möglichst kleinen Bestimmungsgrenze setzt Müller-BBM i.d.R. *Vollstromapparaturen* ein, d.h. es wird der gesamte Probengashauptstrom für die Hg-Messung genutzt. Im Einzelfall wird zeitgleich ein geringer Teilprobengasstrom zur Messung weiterer Schadstoffkomponenten abgezweigt.

Zur Analyse werden die Staubfilter in einer Mikrowelle mit  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  aufgeschlossen. Der Aufschluss wird filtriert und mit einer Kalt-Dampf-AAS bei 253,7 nm spektroskopisch vermessen. Die Absorptionslösung wird mit Hydroxylammoniumchloridlösung entfärbt und ebenfalls spektroskopisch vermessen. Parallel wird zu jeder Aufschlussreihe ein Blindwert ermittelt. Das von MBBM eingesetzte Hg-Messverfahren weist i.d.R. einen Blindwert (Feldblindwert wie auch *Chemikalienblindwert*) unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l auf.

Wenn eine Differenzierung des ionischen und metallischen Hg-Anteils erfolgen soll, wird im Rahmen der nasschemischen Probenahme die erste Impingerflasche mit 0,1 n HCl Lösung versetzt, um den ionischen Hg-Anteil zu erfassen, während die 2. und eine 3. Waschflasche zur Abscheidung des metallischen Hg-Anteil mit einer 2%igen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in 10%iger schwefelsaurer Lösung gefüllt wird. Die Verfahrenskenngrößen für das Hg-Referenzverfahren an Anlagen der 17.BImSchV sind in u.a. Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Verfahrenskenngrößen für das Hg-Referenzverfahren an Anlagen der 17. BImSchV

Komponente	Tages-/ Jahresgrenzwert 17. BImSchV	zulässige erweiterte Messunsicherheit am Tages-/Jahres- grenzwert	typische erweiterte Messunsicherheit am Tagesgrenzwert/ Jahresgrenzwert	typische Bestimmungsgrenze (Summe partikulärer und filtergängigen Anteil)
	mg/m <sup>3</sup>			
Quecksilber	0,03/0,01	0,012/0,004	0,001 – 0,012 <sup>1)</sup>	0,0006 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Der Wert der Messunsicherheit wie auch die Bestimmungsgrenze wird u.a. beeinflusst vom Staubgehalt, vom Probenahmenvolumen und von der Erfüllung der Anforderungen an die Messebene gemäß DIN EN 15259.

Quelle: EN 15259; Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht. Deutsche Fassung EN 15259:2007

Zur Sicherstellung der Qualität gemäß ISO 17025 [9] werden neben den zuvor beschriebenen Labor- und Feld-Blindwertbestimmungen die Spül- und Absorptionslösungen analysiert. Für den Transport zum Messeinsatzort werden sämtliche probengasberührenden Glas- und Titanteile luftdicht verschlossen. Zur fortlaufenden Qualitätssicherung im Labor werden arbeitstäglich die Laboranalysengeräte kalibriert. Außerdem werden regelmäßig unabhängige Kontrollstandards analysiert und deren Reproduzierbarkeit mittels Kontrollkarten überwacht. Die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen u.a. an der ESA in Kassel, Veranstalter HLUG, ist Bestandteil des Qualitätsmanagements von Müller-BBM.

Der schematische Aufbau einer Vollstromapparatur wie sie bei MBBM eingesetzt wird, ist Bild 1 zu entnehmen.

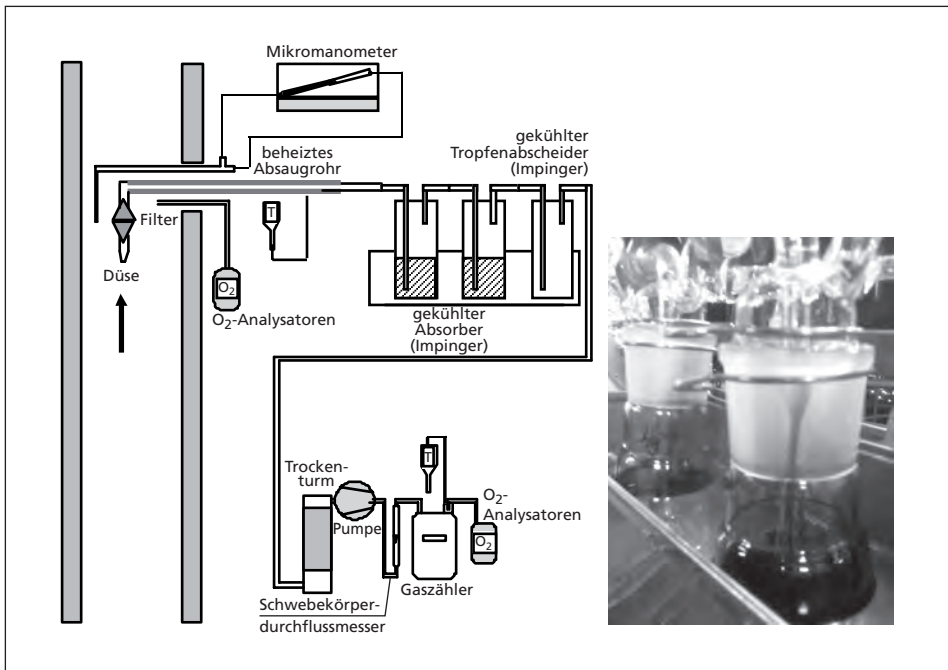


Bild 1: Nasschemische Referenzapparatur gemäß EN 13211 – Hg-Probenahmeapparatur (links); Impingerwaschflaschen im Messeinsatz (rechts)

#### 4. Marktübersicht eignungsgeprüfter Messeinrichtungen (AMS)

Derzeit sind die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Emissionsmesseinrichtungen als eignungsgeprüfte, kontinuierlich arbeitende Messsysteme am Markt erhältlich.

Derzeit können die Zertifikate der eignungsgeprüften, kontinuierlich arbeitenden Messsysteme über die Internetseite <http://www.qal1.de> eingesehen werden. Zur Beurteilung einer AMS werden unter den Punkten Einschränkung und Hinweise wichtige Informationen bereitgestellt, was bei dem Betrieb der AMS zu beachten ist bzw. welche Messgerätekonfiguration im Rahmen der Feld- und Laboruntersuchungen geprüft wurde. Außerdem sind hier Einschränkungen und Hinweise genannt, mit welcher Messgerätekonfiguration, z.B. Messgasleitungslänge und Einstellzeiten ermittelt wurden. Es gibt zudem weitere wichtige Hinweise beispielsweise zur Referenzpunktkontrolle mittels Prüfgasgenerator.

Welche Verfahrenskenngrößen im Rahmen der Eignungsprüfung (QAL1) der AMS nach EN 15267-3 [10] ermittelt werden, ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 3: Eignungsgeprüfte kontinuierlich arbeitende Emissionsmesseinrichtungen – Messobjekt: Quecksilber – letzte Aktualisierung: 20.09.2012

Typ/Gerät	Hersteller	Bekanntgabe im	Datum	Nr.	Seite	Hinweise
OP SIS AR 602 Z	OP SIS AB	GMBI.	1994	289	869	
		GMBI.	1996	42	862	
HG MAT II	Seefelder Messtechnik	GMBI.	1995	7	101	Das Gerät befindet sich nicht mehr im Lieferprogramm des Herstellers
HGMAT 2.1	Seefelder Messtechnik	GMBI.	1998	20	418	Das Gerät befindet sich nicht mehr im Lieferprogramm des Herstellers
HM 1400	VEREWA	GMBI.	1996	28	592	
HG 2000	SEMTECH AB	GMBI.	1996	28	592	
MERC EM	Bodenseewerk Perkin-Elmer	GMBI.	1996	28	592	
	SICK MAIHAK GmbH Meersburg	BAnz.	06.11.2007	206	7.925	III., 1. Mitteilung: aktuelle Bezeichnung des Herstellers
		BAnz.	03.09.2008	133	3.247	IV., 18. Mitteilung: Wartungshandbuch vorhanden
SM 3 Quecksilbermonitor	Mercury Instruments und IMT Innovative Messtechnik	GMBI.	1999	33	720	
		BAnz.	03.09.2008	133	3.247	IV., 18. Mitteilung: Wartungshandbuch vorhanden
HG 2010	SEMTECH AB	GMBI.	2000	60	1.193	
		BAnz.	03.09.2008	133	3.247	IV., 18. Mitteilung: Wartungshandbuch vorhanden
HG-CEM	Seefelder Messtechnik	GMBI.	2000	60	1.193	
MERC EM	SICK UPA	GMBI.	2001	19	386	
	SICK MAIHAK GmbH Meersburg	BAnz.	06.11.2007	206	7.925	III., 1. Mitteilung: aktuelle Bezeichnung des Herstellers
		BAnz.	03.09.2008	133	3.247	IV., 18. Mitteilung: Wartungshandbuch vorhanden
HM 1400 TR	VEREWA Umwelt- und Prozesstechnik	GMBI.	2001	19	386	
		BAnz.	03.09.2008	133	3.247	IV., 18. Mitteilung: Wartungshandbuch vorhanden
HM 1400 TRX	VEREWA Umwelt- und Prozesstechnik GmbH, Hamburg	BAnz.	29.07.2011	113	2.725	Hinweis: Einsatz nur in Mono- und nicht in Mitverbrennungsanlagen gemäß 17. BImSchV
AR602Z/Hg für Hg	Opsis AB, Furulund, Schweden	BAnz.	02.03.2012	36	921	Eignung: Für Anlagen gemäß § 2 Nummer 6 der 17. BImSchV
		BAnz. AT	20.07.2012	B11	2	Ergänzungsprüfung
MERC EM 300Z füg Hg	SICK MAIHAK Meersburg	BAnz.	02.03.2012	36	922	Eignung: Für Anlagen gemäß § 2 Nummer 6 der 17. BImSchV
		BAnz. AT	20.07.2012	B11	3	Ergänzungsprüfung Eignung: Für Anlagen der 13. und 17. BImSchV
SM4 für Hg	Mercury Instruments GmbH, Karlsfeld und IMT Innovative Messtechnik GmbH, Moosbach	BAnz. AT	20.07.2012	B11	2	Eignung: Für Anlagen der 13. und 17. BImSchV

Quelle: [http://www.umweltbundesamt.de/luftmesseinrichtungen/e\\_quecksilber.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luftmesseinrichtungen/e_quecksilber.pdf)

Tabelle 4: Verfahrenskenngrößen nach DIN EN 15267-3

Nummer i	Verfahrenskenngröße	Unsicherheit u <sub>i</sub>
1	Lack-of-fit	ulof
2	Nullpunktdrift aus dem Feldtest	ud,z
3	Referenzpunktdrift aus dem Feldtest	ud,s
4	Einfluss der Umgebungstemperatur am Referenzpunkt	ut
5	Einfluss des Probegasdrucks	up
6	Einfluss des Probegasvolumenstroms	uf
7	Einfluss der Netzspannung	uv
8	Querempfindlichkeit	ui
9	Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt a)	ur = sr
10	Standardabweichung aus Doppelbestimmungen unter Feldbedingungen a)	uD = sD
11	Unsicherheit des vom Hersteller bereitgestellten Referenzmaterials b)	urm
12	Auswanderung des Messstrahls b)	umb
13	Konverterwirkungsgrad für AMS zur Messung von NO <sub>x</sub> b)	uce
14	Änderung der Responsefaktoren (TOC) b)	urf

a) Es wird entweder die Wiederholpräzision am Referenzpunkt oder die Standardabweichung aus Doppelbestimmungen unter Feldbedingungen verwendet, je nachdem, welcher Wert größer ist.

b) Dieser Unsicherheitsbeitrag gilt nur für bestimmte AMS.

Die Verfahrenskenngrößen von Hg-AMS für Anlagen der 17.BImSchV sind in Tabelle 5 aufgeführt.

## 5. Messverfahren der kontinuierlich arbeitenden Messeinrichtungen (AMS)

Bei der kontinuierlichen Überwachung der Hg-Emissionen an Industrieanlagen in Europa ist zu beachten, dass alle Oxidationsstufen bzw. Bindungsformen von Quecksilber im Abgas zu messen sind. Deshalb wird auch nur an einzelnen Anlagen mit Nasswäschereinrichtungen die gasförmige, metallische Hg-Spezie Hg<sup>0</sup> mit einer insitu Messeinrichtung überwacht.

Allen anderen AMS ist die extraktive Gasentnahme, die Konvertierung mit oder ohne Amalgamierungsstufe und die UV-Messung gemein. Über eine Sonde mit beheiztem Staubprobenahmefilter gelangt über eine flexible, beheizte Probenahmeleitung mit variabler Leitungslänge das Probegas zum Aufstellungsort des Analysators, der sich i.d.R. in einem klimatisierten Messcontainer befindetet. Da sich mit der spektroskopischen Messung nur die metallische Hg-Fraktion detektieren lässt, muss die ionische Fraktion vor der spektroskopischen Vermessung zur metallischen Fraktion reduziert werden. Dies geschieht abhängig von der Bauart der Messsysteme durch thermisch-katalytische Konverter im Bereich der Gasentnahme oder bei anderen Systemen mit nasschemischer Reduktion durch Einsatz einer Zinnchloridlösung. Bei einigen Systemen ist der spektroskopischen Messung ein Amalgamierungsschritt vorgeschaltet.

Tabelle 5: Verfahrenskenngrößen und Gesamtunsicherheit nach EN 14181 und EN 15267/3 und Anforderungen der 17. BImSchV

Hg-AMS: Typ/ Hersteller	Zertifikat- Nr./ Datum	Eignung	Zertifizierungsbereich/ zusätzliche Mess- bereiche	max. Summe von Querempfind- lichkeiten/ Messunsicherheit der QE	kombinierte Standard- unsicherheit ( $u_c$ ) <sup>1)</sup>	erweiterte Unsicherheit ( $U_p$ ) für ein Vertrauens- niveau von 95 % <sup>2)</sup>	$U_p$ (rel.)/ $U_p$ (rel.) zul.3)	Wartungsintervall/ Einschränkungen/Hinweise
AR602Z_Hg Opsis	35012_01/ 20.08.12	Anlagen gem. § 2 Nr. 6 der 17. BImSchV	0 – 4570 – 100	1,20/0,694	1,63	3,2	10,7/40	2 Monate/Einstellzeit wurde nicht erfüllt/10 m PG-Leitung; Referenz- punktkontrolle nur mit Prüfgas- generator; wegen QE-Kompensa- tion muss die SO <sub>2</sub> -Konz. in der Messzelle bestimmt werden
SM4/ Mercury Instruments	369481/ 20.08.12	Anlagen gem. 13. und 17. BImSchV	0 – 4570 – 100	1,71/0,99	1,57	3,07	10,2/40	3 Monate/Einstellzeit wurde nicht erfüllt/15 m PG-Leitung; opt. Prüfgasgenerator
Mercom 300Z/SICK MAHAK	35015_01/ 20.08.12	Anlagen gem. 13. und 17. BImSchV	0 – 1070 – 45 0 – 100 – 1.000 0 – 1.000	-0,22/-0,127	0,36	0,70	2,3/ 40	3 Monate/Keine/ 35 m PG-Leitung; opt. Prüfgasgenerator
HM1400 TRX/ VEREWA GmbH	TNU109G MT007/ 29.07.11	Anlagen gem. § 2 Nr. 6 der 17. BImSchV	0 – 4570 – 75	-1,65/0,961	1,29	2,53	8,4/ 40	4 Wochen/Keine/ 10 m PG-Leitung; Referenzpunktkontrolle nur mit Prüfgasgenerator; Reaktor muss ggf. häufiger als halbjährlich getauscht werden

1) kombinierte Standardunsicherheit( $u_c$ ) mit  $u_c = \sqrt{\sum (u_{max,j})^2}$ ,  $u_{max,j}$  = Messunsicherheit der Verfahrenskenngrößen gemäß Tabelle 4

2) erweiterte Messunsicherheit = kombinierte Messunsicherheit bzw. Standardabweichung( $u_c$ ) x 1,96

3) Rel. erweiterte Messunsicherheit am Tagesgrenzwert von 30 µg/m³ bei Eignungsprüfung in %/zulässige erweiterte Messunsicherheit am Tagesgrenzwert von 30 µg/m³ nach 17. BImSchV in %



Dies geschieht einerseits zur Hg-Anreicherung und andererseits zur Vermeidung von Querempfindlichkeiten, insbesondere gegenüber  $\text{SO}_2$ . Andere Verfahren verdünnen das Probengas, um das Problem der Hg-Verluste durch Kondensatbildung und der einhergehenden Memoryeffekte sowie die Verschmutzung der Messeinrichtung zu minimieren.

Einen Überblick über die Messverfahren der kontinuierlich arbeitenden Messeinrichtungen ist in Bild 2 dargestellt.

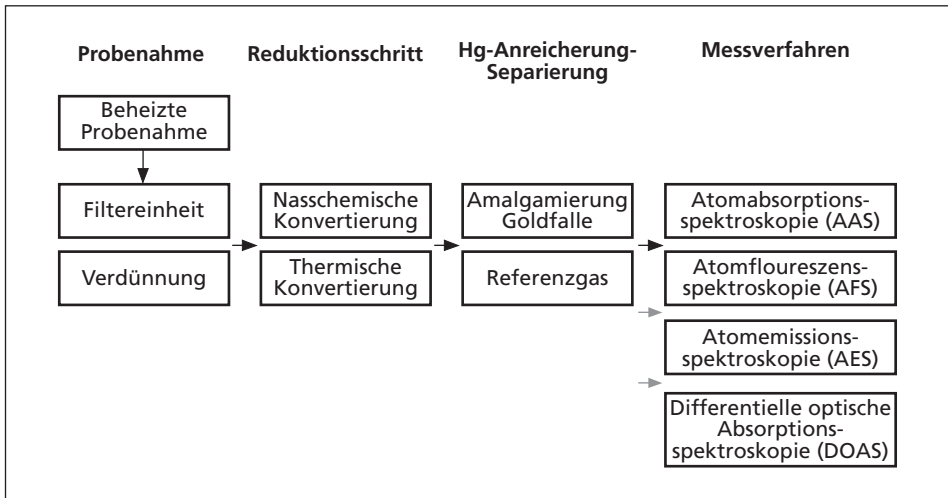


Bild 2: Schematische Darstellung der kontinuierlich arbeitenden Messeinrichtungen

Quelle: Boneß, M. et al: Immissionsschutz Band 2, TK Verlag 2011, S. 557, 12. VDI 3950; Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Mess- und elektronische Auswerteeinrichtungen, VDI 3950: 2006

Die interne Prüfung des Referenzpunktes ist mit den derzeit installierten Messeinrichtungen nicht möglich, da bisher nur die metallische Prüfgasaufgabe zur Prüfung des Spektroskops bzw. der Beladungseffizienz der Amalgamierungsstufe geprüft werden kann. Der Konvertierungsgrad der Reduktionseinheit kann jedoch nur durch die definierte Aufgabe von ionischem Quecksilberstandard geprüft werden, was z.B. durch das Verdampfen einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mittels Prüfgasgenerators möglich ist.

Der prinzipielle Aufbau eines Prüfgasgenerators ist Bild 3 zu entnehmen.

Für die laufende Qualitätssicherung (QAL3) beim Betrieb der AMS ist der Anlagenbetreiber verantwortlich. Als Bestandteil der QAL3-Untersuchung sind Drift, Präzision und der Konvertierungsgrad des Katalysators bzw. der Reduktionslösung zu bestimmen. Da am Markt nur  $\text{Hg}^0$ -Prüfgasstandard zu beziehen ist, kann die Referenzpunktkontrolle derzeit nur unter Verwendung eines Kalibrierstandards mit ionischem Quecksilbergehalt mit Hilfe eines Prüfgasgenerators erfolgen. Dabei kann durch Variation des Standards über einen weiten Konzentrationsbereich ein definiertes wasserdampfhaltiges Hg-Prüfgas bei etwa  $180^\circ\text{C}$  erzeugt werden. In der Regel werden zur Endpunktkontrolle und zur Linearitätsprüfung wie auch zur Prüfung der Querempfindlichkeit der AMS

gegenüber Feuchte bzw. ausgewählter Schadstoffe wie HCl oder Ammoniak Prüfgasgeneratoren eingesetzt. Die fehlerfreie Anwendung eines Prüfgasgenerators verlangt viel Erfahrung und ein umfassendes Verständnis der zu prüfenden Messeinrichtung.

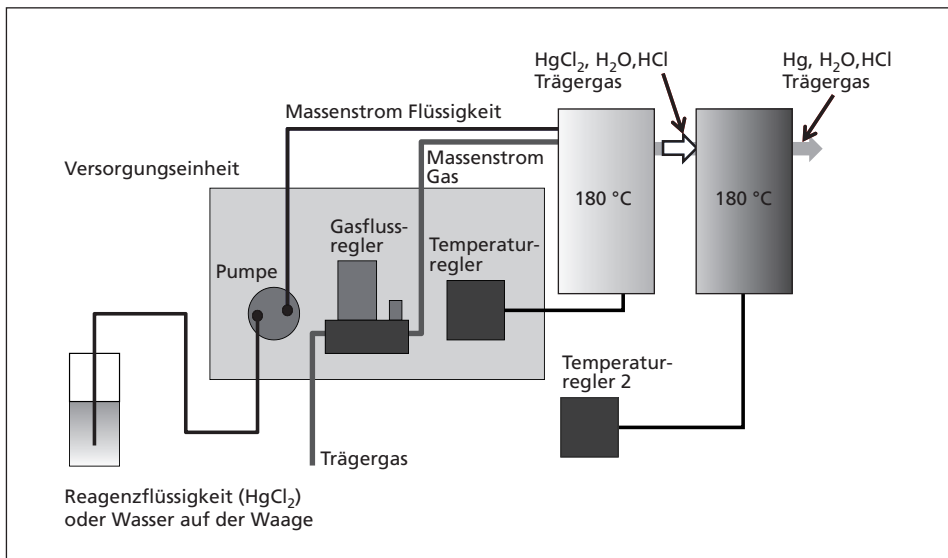


Bild 3: Aufbau eines Prüfgasgenerators vom Typ Hovacal (Bauart IAS GmbH)

Im Vergleich zu den *klassischen* Messeinrichtungen, die im ppm bzw. Vol.-%-Bereich zur Überwachung der Emissionen eingesetzt werden, arbeiten die Quecksilber-Emissionsmesseinrichtungen im ppb-Messbereich. An 17. BImSchV-Anlagen sind dies derzeit Messbereiche von 0 – 45 µg/m<sup>3</sup> zur Überwachung des Tagesgrenzwertes, bzw. 0 – 75 µg/m<sup>3</sup> zur Überwachung des Halbstundengrenzwertes. Die daraus resultierende erhöhte Messanforderung berücksichtigt der Gesetzgeber in Form einer erweiterten zulässigen Messunsicherheit (40 % Konfidenzintervall bei p=0,95).

Mit den aktuell in 2011 bzw. 2012 bekanntgegebenen Messeinrichtungen stehen nunmehr 4 *neue* eignungsgeprüfte Hg-AMS zur Verfügung. Dabei handelt es sich in allen Fällen um extraktiv arbeitende Messeinrichtungen, deren Messaufbau bzgl. Typ/ Bauart/Hersteller/Messprinzip stichpunktartig wie folgt beschrieben werden kann:

- AR602/Z/Hg/Opsis AB: Das Probengas wird über eine beheizte, staubabscheidende Probenahmeinheit und eine beheizte Messgasleitung in eine 2 m lange beheizte Messgaszelle mittels Ejektorpumpe abgesaugt. An den Endseiten der mit Quarzglas verschlossenen Messzelle sind jeweils Lichtsender und -empfänger installiert. Über ein Glasfaserkabel wird das empfangene Licht von einem UV-Analysator gemessen. Die Aufgabe von Null- und Prüfgas erfolgt über einen separaten Kalibriergasanschluss in der Probenahmesonde. Am Messzelleneingang wird das Probengas über einen Katalysator geleitet, um alle Hg-Fractionen zu Hg<sup>0</sup> zu konvertieren, deren Konzentration mit UV-DOAS-Technik gemessen wird.

- HM1400TRX/VEREWA Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH: Das Probengas wird über eine beheizte Sonde, Staubfilter und Probengasleitung dem Messgerät zugeführt. Über einen selektiven Katalysator wird ionisches Hg zu metallischem reduziert. Die Detektion wird über einen 2-Strahl-UV-Photometer, basierend auf der Kaltdampf-AAS, durchgeführt. Durch die in Reihe geschaltete Mess- und Referenzküvette wird eine Querempfindlichkeitsminderung erzielt.
- Mercem300Z/SICK MAIHAK GmbH: Das Probengas wird über eine auf 200 °C geregelt beheizte, staubabscheidende Probenahmeinheit und eine beheizte Messgasleitung mit 2 Innenseelen mittels Ejektorpumpe abgesaugt und dem Analysator zugeführt. Die Aufgabe von Null- und Prüfgas erfolgt über die 2. Innenseele in der Probenahmeinheit. Die Konvertierung aller Hg-Fraktionen zu Hg<sup>0</sup> erfolgt thermisch in einer auf 1.000 °C temperierten Analysenküvette. Zur Querempfindlichkeitskorrektur wird der Zeeman-AAS-Effekt genutzt. Für die spektroskopische Messung wird ein UV-Photometer eingesetzt. Optional kann zur Referenzpunktkontrolle ein im System integrierter Prüfgasgenerator mitgeliefert werden.
- SM4/Mercury Instruments GmbH: Das Probengas wird über eine auf 200 °C geregelt beheizte Sonde und Staubfilter mittels Ejektorpumpe abgesaugt. Anschließend wird das Probengas mit Instrumentenluft verdünnt. Ein Teilstrom des verdünnten Probengases wird über einen thermo-katalytischen Konverter geleitet, wo die Konvertierung aller Hg-Fraktionen zu Hg<sup>0</sup> umgesetzt wird. Das verdünnte Probengas wird über eine beheizte Messgasleitung einer Amalgamierungsstufe (Goldfalle) zur Anreicherung und Probenmatrixabtrennung dem nachgeschalteten Analysator zugeführt. Die Hg-Konzentration wird durch Resonanzabsorption der UV-Strahlung bei 253,7 nm bestimmt. In die Sonde integriert ist ein Prüfgasgenerator. Die Konzentration des Kalibrierergases kann durch Variation des Trägergasmassenstroms, der Konzentration der zu verdampfenden Hg-haltigen Lösung und des Flüssigkeitsvolumenstroms eingestellt werden.

## 6. Messunsicherheit AMS/SRM

Bei der Kalibrierung kontinuierlicher Messeinrichtungen ist gemäß Anhang III der 17. BImSchV bzw. Anhang II der 13. BImSchV eine festgelegte Messunsicherheit (Standardabweichung) einzuhalten. Die Größe der Messunsicherheit ist als Konfidenzintervall (erweiterte Messunsicherheit mit einem Vertrauensbereich von  $p = 0,95$ ) am Tagesgrenzwert definiert. Für Hg ist ein Konfidenzintervall von 40 % festgelegt, was bei einem Erweiterungsfaktor von 1,96 einer Messunsicherheit ( $p = 0,67$ ) von etwa 20 % vom Tagesgrenzwert entspricht (abhängig von der Anzahl der durchgeführten Vergleichsmessungen, kv-Werte). Die aus den Ergebnissen der Kalibrierung berechnete Standardabweichung gemäß EN 14181 beinhaltet die Summe aus der Messunsicherheit bzw. Wiederholpräzision der AMS und des SRM. In Anbetracht einer i.d.R. festgestellten erweiterten Messunsicherheit des SRM von etwa 10 – 30 % (entspricht einer Messunsicherheit von etwa 5 – 15 %) im Konzentrationsbereich von 1 – 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt bei einem Bezug des Konfidenzintervalls von 40 % auf den geplanten Jahresgrenzwert von 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

der Unsicherheitsbeitrag des SRM bereits nahe an der zulässigen Messunsicherheit. Es ist fraglich, ob die Qualität der Messergebnisse der AMS durch die Vergleichsmessungen mit dem SRM am Grenzwert von  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ausreichend abgesichert werden kann.

Die Messunsicherheit des SRM setzt sich aus den Unsicherheitsbeiträgen der Probenahme und der Analytik zusammen. Die Unsicherheitsbeiträge der Probenahme sind im Wesentlichen auch durch die Bedingungen bzw. Gestaltung der Messstelle beeinflusst, d.h. entscheidende Beiträge sind durch das Messinstitut nur eingeschränkt optimierbar. Eine Verringerung der Messunsicherheit des Referenzmessverfahrens ist somit auf Seiten des Messinstituts hauptsächlich im Bereich der Analytik und durch die Wahl des Messaufbaus z.B. durch Einsatz des Vollstromverfahrens anstelle des Teilstromverfahrens möglich. Der Erhöhung des Probenahmenvolumens sind aber im Einzelfall z.B. hinter nassen Abgasreinigungseinrichtungen (starke Verdünnung der Absorptionslösung) oder durch die Absaugleistung der Probenahmepumpe Grenzen gesetzt.

Wie sich in der Überprüfungspraxis zeigt, wird die Messunsicherheit der AMS durch Verschmutzung und/oder den Alterungsprozess der Reduktionseinheit beeinflusst. Dies führt zu Minderbefunden, die erhebliche Auswirkungen auf die berechnete Standardabweichung bzw. Messunsicherheit haben können. Bei Prozessen mit stark schwankenden Emissionen kann zudem die Einstellzeit der AMS einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der Vergleichsmessungen und somit der ermittelten Standardabweichung haben.

Eine Zusammenstellung einiger von MBBM in 2009 bis 2011 ermittelten Standardabweichungen an zuvor gewarteten Hg-Messeinrichtungen sind in nachfolgender Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Standardabweichungen der überprüften AMS

<b>QAL 2 und AST</b>	<b>alle Prüfungen</b>	<b>katalyt. Reduktion</b>	<b>nasschem. Reduktion</b>
insgesamt	44	30	14
Up < 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	38 (86 %)	24 (80 %)	14 (100 %)
Up 2-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4 (9 %)	4 (13 %)	0 (0 %)
Up > 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2 (5 %)	2 (7 %)	0 (0 %)
<b>nur QAL 2</b>	<b>alle Prüfungen</b>	<b>katalyt. Reduktion</b>	<b>nasschem. Reduktion</b>
insgesamt	23	16	7
Up < 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	21 (92 %)	14 (88 %)	7 (100 %)
Up 2-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 (4 %)	1 (6 %)	0 (0 %)
Up > 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 (4 %)	1 (6 %)	0 (0 %)

Die geplante Überwachung eines Quecksilber-Jahresgrenzwertes von  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  unter Beibehaltung eines Konfidenzintervalls von 40 % bedeutet eine zulässige Messunsicherheit bzw. Standardabweichung von etwa  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , die nach unserer Erfahrung derzeit von etwa 86 % der installierten und zuvor eingestellten Messeinrichtungen erreicht wird. Eine Standardabweichung im Bereich von 2 – 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  wird an etwa 9 % dieser Messeinrichtungen festgestellt. 5 % aller geprüften Hg-AMS wiesen eine Standardabweichung von > 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  auf.

## 7. Prüfung des ordnungsgemäßen Einbaus

Nachfolgend sind die am häufigsten auftretenden Beurteilungen bei der Prüfung des ordnungsgemäßen Einbaus von Hg-Messeinrichtungen stichpunktartig zusammengefasst. Werden vor Errichtung der Anlage die relevanten Dokumente zum Messplatz und zu den Messeinrichtungen durch ein notifiziertes Messinstitut geprüft und freigegeben, werden zumeist keine Beanstandungen festgestellt.

Als Vorlage dient Anhang A der VDI 3950 [12], dem auch Struktur und Nummerierung entnommen sind.

### 4 [Hg] Prüfung ordnungsgemäßer Einbau AMS

#### 4.1 Prüfung des Aufstellungsortes der Messeinrichtungen

##### 4.1.1 Umgebungstemperatur und Umgebungsfeuchte

Die Messeinrichtungen sind in einem möglichst klimatisierten Messgeräteschrank/ Analysenhaus zu installieren. Zumindest sind die durch den Gerätehersteller vorgegebenen Betriebsbedingungen einzuhalten.

Bewertung zumeist ohne Beanstandung

##### 4.1.2 Schwingung und Erschütterung

Die Messeinrichtungen sind schwingungs- und erschütterungsfrei zu installieren. Zu beachten ist dabei, dass im Rahmen von Inbetriebnahmen diese Prüfung bei *Anlage in Betrieb* erfolgt.

Bewertung zumeist ohne Beanstandung, Anlagenbetriebszustand beachten

##### 4.1.3 Schutz vor Witterungseinflüssen

Die Messeinrichtungen inklusive der verbauten Peripherie (Entnahmesonden und beheizte Leitungen) sind frostfrei und regensicher zu installieren. Ist dies nicht über Eigenschutz (z.B. IP65) möglich, müssen externe Sicherungsmaßnahmen getroffen werden (Container, Überdachung, usw.). Die ausreichende Beheizung von Probenleitung und Entnahmesonde ist zu prüfen.

Bewertung zumeist ohne Beanstandung

##### 4.1.4 Betriebseinschränkung auf Grund von Eignungsprüfungsergebnissen

Zu prüfen ist, ob die Eignungsprüfung Hinweise enthält, die einen ungestörten Betrieb im konkreten Anwendungsfall erschweren oder unmöglich machen. Dies können z.B. lange Einstellzeiten oder problematische Abgasmatrixen sein, die der vorgesehenen Lebensdauer von Katalysatoren widersprechen.

Bewertung im Einzelfall ist die Querempfindlichkeit gegen SO<sub>2</sub> zu beachten

#### **4.1.5 Äußere Einwirkungen durch Gase, elektrische oder magnetische Felder**

Die Umgebung des Aufstellungsortes der Messeinrichtungen ist auf äußere Einwirkungen zu prüfen, die z.B. Korrosion hervorrufen oder den Betrieb von elektronischen Baugruppen stören können.

Bewertung            zumeist ohne Beanstandung

#### **4.1.6 Zugänglichkeit, Platzverhältnisse und Arbeitssicherheit am Einbauort**

Hier ist eine Bewertung der Einbausituation bezüglich der Durchführbarkeit aller notwendigen Arbeiten, den Betrieb der Messeinrichtung betreffend, durchzuführen. Zu beachten sind ausreichende Platzverhältnisse für Personal und Ausrüstung bezüglich Wartung und Kalibrierung der Geräte. Die Arbeitsschutzvorschriften sind einzuhalten.

Bewertung            Ergebnisse im Einzelfall unterschiedlich. Sind im Vorfeld der Anlagenerrichtung die Messstellenpläne durch einen Sachverständigen geprüft und freigegeben worden, werden zumeist keine Beanstandungen festgestellt.

#### **4.1.7 Beeinflussung durch andere Messeinrichtungen**

Hier sollen mögliche Wechselwirkungen mit anderen Messeinrichtungen (z.B. gleicher Entnahmequerschnitt) erkannt und bewertet werden.

Bewertung            zumeist ohne Beanstandung

#### **4.1.8 Abgasrandbedingungen**

Die Abgasrandbedingungen sollen angegeben und der Einfluss auf die Messeinrichtungen bewertet werden. Probleme kann es z.B. bei Unterschreitung des Taupunktes geben.

Bewertung            zumeist ohne Beanstandung

### **4.2 Prüfung der Installation der Messeinrichtungen**

#### **4.2.1 Installation der Probenahmeleitung**

Zu prüfen ist die Installation der Probenahmeleitung bezüglich des Verlaufs, der Länge und der verwendeten Werkstoffe sowie der unterbrechungsfreien Beheizung. Letzterer Punkt ist an Übergängen und Verbindungen von besonderer Bedeutung.

Bewertung            zumeist ohne Beanstandung

#### **4.2.2 Installation der Gasaufbereitung**

Hier sind Staubfiltration und Gasaufbereitung hinsichtlich der Eignung für den vorgesehenen Einsatzzweck zu bewerten.

Bewertung            zumeist ohne Beanstandung

#### **4.2.3 Installation der Messeinrichtung**

Die Installation der Messeinrichtung ist zu bewerten.

Bewertung            zumeist ohne Beanstandung

#### 4.2.4 Prüfung der Installation zur Aufbereitung der externen Standards

Hier sind die verwendeten Standards für den Abgleich von Null- und Referenzpunkt anzugeben. Der Abgleich des Nullpunktes erfolgt meist mit Stickstoff 5.0 oder mit aufbereiteter Instrumentenluft. Der Referenzpunkt kann sinnvoll nur mit einem Kalibriergasgenerator abgeglichen werden. Diese können in Geräten der neuesten Generation bereits in die Messeinrichtung integriert sein. Methoden, die lediglich die Funktion des Spektroskops prüfen, sind zur Prüfung der korrekten Gerätefunktion nicht ausreichend.

Bewertung Die Prüfergebnisse reichen von *ohne Beanstandung* bis häufig auch *Nachbesserung erforderlich*

### 4.3 Prüfung des Messplatzes für die Vergleichsmessung

#### 4.3.1 Lage der Messquerschnitte

Die für die Vergleichsmessungen vorgesehenen Entnahmekuerschnitte sind auf ihre Eignung gemäß EN 15259/EN 13284 zu prüfen. Anzugeben sind die Lage bezüglich des gesamten Abgassystems, die Ein- und Auslaufstrecken und die Lage in Bezug auf den Entnahmekuerschnitt der automatischen Messeinrichtung.

Bewertung In all den Fällen, in denen rechtzeitig vor der Anlagenerrichtung der Messstellplan durch ein notifiziertes Messinstitut begutachtet wurde, werden i.d.R. keine Beanstandungen festgestellt. In allen anderen Fällen sind z.T. sehr aufwendige und kostenintensive Nachbesserungen notwendig (z.B. Erweiterung der Messbühne, zusätzliche Messöffnungen, Durchbrüche durch Wände, Versetzung von Leitungen, Apparaturen, Geländer; Nachrüstung der Einhausung, Anbringung eines Wetterschutzes, Veränderung von Zu- und Abgängen, Verlegung von Spannungs-, Druckluft- und Wasseranschlüsse u.a.).

#### 4.3.2 Vergleichsmessöffnung

Die Messöffnungen müssen zur Durchführung vergleichender Netzmessungen in ausreichender Zahl und Größe über mindestens zwei Achsen, die einen Winkel von 90° einschließen, vorhanden sein.

Bewertung Ergebnisse im Einzelfall unterschiedlich

#### 4.3.3 Zugänglichkeit, Platzverhältnisse und Arbeitssicherheit am Messort

Die an der Vergleichsmessstelle vorgefunden Platzverhältnisse sind hinsichtlich ihrer Beschaffenheit gemäß EN 15259 und der Bestimmungen des Arbeitsschutzes zu prüfen. Wichtige Punkte bei der Bewertung sind:

- Fläche ausreichend für Personal und Geräte
- Traversierflächen für Probenahmesonden ausreichend
- Wetterschutz vorhanden
- Zugänglichkeit für Personal und Geräte (Hebezeug!) ausreichend

**Bewertung** In all den Fällen, in denen rechtzeitig vor der Anlagenerrichtung der Messstellplan durch ein notifiziertes Messinstitut begutachtet wurde, werden i.d.R. keine Beanstandungen festgestellt. In allen anderen Fällen sind z.T. sehr aufwendige und kostenintensive Nachbesserungen notwendig (z.B. Erweiterung der Messbühne, statische Verstärkungselemente)

## 8. Funktionsprüfung (AST)

Gemäß den Mess- und Prüfstandards EN 14181 bzw. VDI 3950 ist die Funktionsprüfung jährlich an den AMS durchzuführen.

Die Funktionsprüfung beinhaltet neben der Sichtprüfung eine Prüfung auf Konformität der Installation mit dem im Prüfbericht nach EN 15267 beschriebenen technischen Zustand während des Eignungsprüfungsverfahrens. Weiterhin beinhaltet die AST die Prüfung des Messsystems und der Probengasleitung, die Prüfung der Tot- und Einstellzeit, der Linearität, der Null- und Referenzpunktkontrolle sowie der Querempfindlichkeit. Es sind je Schadstoffkomponente und Bezugsgröße mindestens 5 Vergleichsmessungen mittels Standardreferenzmessverfahren durchzuführen. Mit den Untersuchungen soll geprüft werden ob die Kalibrierfunktion weiterhin gültig ist und ob die Präzision innerhalb der geforderten Grenzen liegt. Der Bericht hat neben der Anlagenbeschreibung, der Beschreibung der geprüften Messeinrichtungen und der angewandten Messverfahren die Ergebnisse der Vergleichsmessungen des SRM und der AMS, das Prüfergebnis der Variabilitätsüberprüfung sowie die Gültigkeitsprüfung der Kalibrierfunktion zu dokumentieren.

Nachfolgend sind die wesentlichen Prüfergebnisse einer Funktionskontrolle an den Quecksilbermesseinrichtungen stickpunktartig wiedergegeben.

<b>Prüfungsgegenstand</b>	<b>Bewertung</b>
Gerätezustand	Häufig werden Konformitätsverletzungen bzgl. der installierten Probenahmeleitungslänge gegenüber der Eignungsprüfung festgestellt. Sehr häufig werden unbeheizte Leitungsübergänge bzw. unzureichende Isolierungen vorgefunden.
Linearitätsprüfung	Oftmals werden Minderbefunde durch Verschmutzung/Alterung ermittelt. Dies führt i.d.R. zu stark verzögertem Ansprechverhalten.
Nullpunktüberprüfung	Kritisch bei Verwendung von feuchtem Prüfgas, da durch Auswascheffekte erhöhte Nullpunktanzeige auftreten.
Referenzpunktüberprüfung	Durch Alterung und Verschmutzung des Probenahmeweges kommt es zu Minderbefunden, insbesondere der ionischen Hg-Fraktion.



	Häufig erfolgt keine sachgerechte Referenzpunkt-kontrolle mit Prüfgasgenerator.
Einstellzeit	Einstellzeiten werden oftmals nicht eingehalten (> 200 s)
Querempfindlichkeiten	Hg-AMS weisen vor allem gegenüber der SO <sub>2</sub> -Komponente eine signifikante Querempfindlichkeit auf. Bei Aufgabe von feuchtem Prüfgas kommt es häufig zu Auswascheffekten.
Prüfstandard	Der bei manchen installierten Hg-AMS vorhandene interne Standard (basierend auf Prüfzelle) ist nicht hinreichend geeignet, um das gesamte Messverfahren zu prüfen, hierdurch wird nur die Detektoreinheit überprüft. Zur Beurteilung der Messgerätefunktion sind ionische und metallische Hg-Spezies mittels eines Prüfgasgenerators aufzugeben.
Kontrollbuch	Bei Erstbegehung ist oftmals kein Wartungsbuch vorhanden bzw. die Service- und Wartungsarbeiten sind nicht ausführlich genug dokumentiert. QAL3-Prüftätigkeiten (Präzision und Drift) sind häufig unvollständig dokumentiert.
Rechnerprüfung	Im Rahmen der Erstkalibrierung sind in Einzelfällen Verrechnung/Klassierung/Statussignale zu korrigieren. Im normalen Anlagenbetrieb kommt es häufiger zu Überschreitungen des gültigen Kalibrierbereiches (S10-Klassenspeicher prüfen).

## 9. Kalibrierung (QAL 2)

Im Rahmen der QAL2 werden mindestens 15 Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren (SRM), i.d.R. gleichmäßig verteilt über mindestens drei Tage, durchgeführt. Für die Auswertung der Messdaten werden die Rohsignale der Hg-AMS und der ggf. benötigten Abgasrandparameter wie z.B. O<sub>2</sub> kontinuierlich aufgezeichnet. Zur Erstellung der Analysenfunktion (*lineare Regressionsgerade*) werden die Messwerte des SRM den Stromwerten der AMS gegenüber gestellt und statistisch ausgewertet (*Methode der kleinsten Quadrate*).

Um eine valide Analysenfunktion aus den Ergebnissen der Vergleichsmessungen berechnen zu können, ist eine gewisse Streuung der Messwerte erwünscht. In der Praxis wird daher versucht, Betriebszustände mit erhöhten Hg-Emissionen zu beproben oder ggf. in die Fahrweise der Abgasreinigungsanlage einzugreifen, um erhöhte Hg-Emissionen darzustellen. Falls die oben beschriebenen Maßnahmen nicht angewendet werden können, wird gemäß VDI 3950 i.V. mit der EN 14181 ein Stützpunkt zur Berechnung einer *plausiblen* Analysenfunktion verwendet. Dieser Stützpunkt wird aus

Tabelle 7: Ergebnis einer erfolgreich bestandenen QAL2-Prüfung

Quelle		Musterbetreiber Linie 1 Kamin										Messunsicherheit SRM							
Komponente		Hg	SRM		SRM	SRM	SRM	SRM	SRM	SRM	AMS	AMS	AMS	AMS	AMS	AMS	AMS	AMS	
Offset		4 mA	Yi	Oi	Ti	H <sub>2</sub> Oi	Pi,abs	Yi,s (N)	Xi	Oi	Ti	H <sub>2</sub> Oi	Pi,abs	Yi,s (N)	Xi	Oi	Ti	H <sub>2</sub> Oi	
Nullpunkt		0 µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	Vol.-%	°C	Vol.-%	hPa	µg/m <sup>3</sup>	mA BEM	Vol.-%	°C	Vol.-%	hPa	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	Vol.-%	°C	Vol.-%	
Messbereichsendwert		20 mA	7,5	7,5				6,6	5,19	7,6				8,05	8,05	7,6			
Messbereichsendwert		75 µg/m <sup>3+</sup>	8,8	9,5				8,8	5,12	9,5				7,70	7,70	9,5			
Tagesgrenzwert		30 µg/m <sup>3</sup>	7,8	6,7				7,8	5,25	6,9				8,35	8,35	6,9			
O <sub>2</sub> -Bezugswert		11 Vol.-%	7,5	8,8				7,5	4,97	8,8				6,99	6,99	8,8			
Art der O <sub>2</sub> -Verrechnung		nur bei O <sub>2</sub> > O <sub>2</sub> -Bezug	7,7	8,2				7,7	5,24	8,3				8,29	8,29	8,3			
Konfidenzintervall		40 % Gagesgrenzwert	7,6	8,0				7,6	5,09	8,0				7,56	7,56	8,0			
			8,4	8,9				8,4	5,20	9,0				8,11	8,11	9,0			
			8,9	8,2				8,9	5,09	8,2				7,56	7,56	8,2			
			10,0	8,8				10,0	5,78	8,8				10,91	10,91	8,8			
			10,5	8,6				10,5	5,64	8,6				10,23	10,23	8,6			
			48,9	9,6				48,9	13,74	9,5				49,55	49,55	9,5			
			50,3	8,8				50,3	14,04	8,8				51,04	51,04	8,8			
			51,8	8,2				51,8	13,59	8,1				48,85	48,85	8,1			
			45,6	8,4				45,6	13,68	8,4				49,29	49,29	8,4			
			55,4	8,6				55,3	14,49	8,6				53,22	53,22	8,6			
1	28.6.11	09:59–10:29	6,6	7,5				6,6	5,19	7,6				8,05	8,05	7,6			8,1
2	28.6.11	11:13–11:43	8,8	9,5				8,8	5,12	9,5				7,70	7,70	9,5			7,7
3	28.6.11	13:16–13:46	7,8	6,7				7,8	5,25	6,9				8,35	8,35	6,9			8,4
4	28.6.11	14:16–14:46	7,5	8,8				7,5	4,97	8,8				6,99	6,99	8,8			7,0
5	28.6.11	15:16–15:46	7,7	8,2				7,7	5,24	8,3				8,29	8,29	8,3			8,3
6	29.6.11	09:04–09:34	7,6	8,0				7,6	5,09	8,0				7,56	7,56	8,0			7,6
7	29.6.11	10:04–10:34	8,4	8,9				8,4	5,20	9,0				8,11	8,11	9,0			8,1
8	29.6.11	11:04–11:34	8,9	8,2				8,9	5,09	8,2				7,56	7,56	8,2			7,6
9	29.6.11	12:04–12:34	10,0	8,8				10,0	5,78	8,8				10,91	10,91	8,8			10,9
10	29.6.11	13:29–13:59	10,5	8,6				10,5	5,64	8,6				10,23	10,23	8,6			10,2
11	30.6.11	08:47–09:17	48,9	9,6				48,9	13,74	9,5				49,55	49,55	9,5			49,6
12	30.6.11	09:47–10:17	50,3	8,8				50,3	14,04	8,8				51,04	51,04	8,8			51,0
13	30.6.11	10:47–11:17	51,8	8,2				51,8	13,59	8,1				48,85	48,85	8,1			48,9
14	30.6.11	11:47–12:17	45,6	8,4				45,6	13,68	8,4				49,29	49,29	8,4			49,3
15	30.6.11	13:10–13:40	55,4	8,6				55,3	14,49	8,6				53,22	53,22	8,6			53,2

Tabelle 8: Ergebnis einer erfolgreich bestandenen QAL2-Prüfung

Quelle		Musterbetreiber Linie 1 Kamin											
Komponente	Hg	Tagesgrenzwert									30 µg/m³		
Offset	4 mA	O <sub>2</sub> -Bezugswert									11 Vol.-%		
Nullpunkt	0 µg/m³	Konfidenzintervall 95 %									40 % Gagesgrenzwert		
Messbereichsendwert	20 mA	Anzahl der Messungen									15		
Messbereichsendwert	75 µg/m³	kv-Wert									0,976		
Nr.	Datum	Zeit	SRM Y <sub>i</sub>	SRM Y <sub>i,s</sub> (N)	AMS X <sub>i</sub> mA BEM	AMS ^ Y <sub>i</sub>	AMS ^ Y <sub>i,s</sub> (N)	(Y <sub>i</sub> -Y <sub>m</sub> )	(X <sub>i</sub> -X <sub>m</sub> )	(Y <sub>i</sub> -Y <sub>m</sub> ) x	(X <sub>i</sub> -X <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>	D <sub>i</sub>	(D <sub>i</sub> -D <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>
1	28.6.11	09:59-10:29	6,6	6,6	5,19	8,05	8,1	-15,8	-3,0	46,5	8,7	-1,4	2,05
2	28.6.11	11:13-11:43	8,8	8,8	5,12	7,70	7,7	-13,6	-3,0	41,1	9,1	1,1	1,20
3	28.6.11	13:16-13:46	7,8	7,8	5,25	8,35	8,4	-14,6	-2,9	42,1	8,3	-0,6	0,30
4	28.6.11	14:16-14:46	7,5	7,5	4,97	6,99	7,0	-14,9	-3,2	47,3	10,1	0,5	0,23
5	28.6.11	15:16-15:46	7,7	7,7	5,24	8,29	8,3	-14,7	-2,9	42,6	8,4	-0,6	0,34
6	29.6.11	09:04-09:34	7,6	7,6	5,09	7,56	7,6	-14,7	-3,1	45,0	9,3	0,1	0,01
7	29.6.11	10:04-10:34	8,4	8,4	5,20	8,11	8,1	-14,0	-2,9	41,2	8,6	0,3	0,07
8	29.6.11	11:04-11:34	8,9	8,9	5,09	7,56	7,6	-13,5	-3,1	41,2	9,3	1,3	1,76
9	29.6.11	12:04-12:34	10,0	10,0	5,78	10,91	10,9	-12,4	-2,4	29,2	5,6	-0,9	0,82
10	29.6.11	13:29-13:59	10,5	10,5	5,64	10,23	10,2	-11,9	-2,5	29,8	6,3	0,3	0,06
11	30.6.11	08:47-09:17	48,9	48,9	13,74	49,55	49,6	26,5	5,6	148,3	31,3	-0,7	0,45
12	30.6.11	09:47-10:17	50,3	50,3	14,04	51,04	51,0	27,9	5,9	164,9	34,8	-0,7	0,51
13	30.6.11	10:47-11:17	51,8	51,8	13,59	48,85	48,9	29,4	5,5	160,5	29,7	3,0	8,80
14	30.6.11	11:47-12:17	45,6	45,6	13,68	49,28	49,3	23,2	5,5	128,8	30,7	-3,7	13,41
15	30.6.11	13:10-13:40	55,3	55,3	14,49	53,22	53,2	32,9	6,4	208,9	40,4	2,1	4,21
Mittel			22,4	22,4	8,14	22,4	22,4					0,0	
Summe			335,7	335,7	122,1	335,7	335,7	0,0	0,0	1.217,4	250,8		34,2

Tabelle 8: Ergebnis einer erfolgreich bestandenen QAL2-Prüfung – Fortsetzung –

Differenz Max-Min	162,2 % Tagesgrenzwert Berechnung nach DIN EN 14181 Pos. 6.4.2. Methode a)
zulässige Messunsicherheit	5,98 µg/m <sup>3</sup> (15 Messungen)
Standardabweichung	1,56 µg/m <sup>3</sup> (Konfidenzintervall am Tagesgrenzwert)
Variabilitätsprüfung	bestanden
Analysenfunktion	Hg = 4,85 x l -17,14 µg/m <sup>3</sup>
gültiger Kalibrierbereich	0,0 – 58,5 µg/m <sup>3</sup>
Nullpunkt	2,3 µg/m <sup>3</sup>
Messbereichsendwert	80,0 µg/m <sup>3</sup>

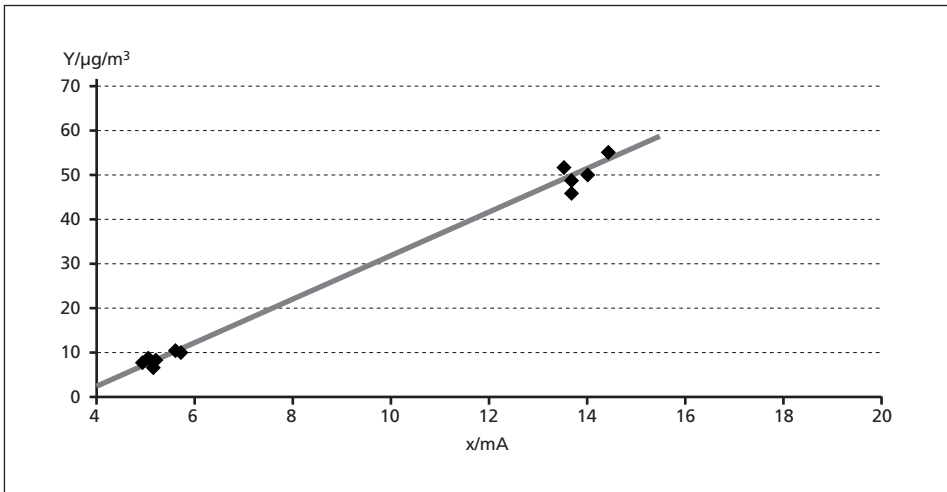


Bild 4: Ergebnis einer erfolgreich bestandenen QAL2-Prüfung

den Ergebnissen der Funktionskontrolle ausgewählt. Bei der Wahl eines Stützpunktes zur Berechnung einer *plausiblen* Analysenfunktion bleibt die Frage bestehen, ob die ermittelten Parameter mit den zu erwartenden Parametern (aus Messergebnissen) übereinstimmen. Bei Anlagen mit einem sehr geringen Emissionsniveau spielt das Verfahren zur Berechnung der Analysenfunktion praktisch keine Rolle. Bei Anlagen mit einem differenzierten Emissionsverhalten kann dies jedoch zu einem Nichtbestehen der AMS bei der nächsten jährlichen Funktionsprüfung (AST) führen. Gemäß der EN 14181 i.V. mit VDI 3950 ist bei nicht bestandener Gültigkeits- und/oder Variabilitätsprüfung im Rahmen der AST eine Neukalibrierung der AMS erforderlich.

Nach unseren Erfahrungen tritt dies bei kontinuierlichen Hg-Messeinrichtungen im Vergleich zu anderen kontinuierlichen Messeinrichtungen wie z.B. für NO<sub>x</sub> bedeutend häufiger auf. Eine nichtbestandene Gültigkeits- und/oder Variabilitätsprüfung bei Hg-AMS ist in den meisten Fällen auf Verschmutzung und/oder den Alterungsprozess der Reduktionseinheit zurückzuführen.

## 10. Laufende Qualitätssicherung durch den Anlagenbetreiber (QAL3)

Die laufende Qualitätslenkung (QAL3) fällt in den Verantwortungsbereich des Betreibers. Sie soll sicherzustellen, dass die mit der AMS ermittelten Messwerte die geforderte Messunsicherheit einhalten und die Messwerte innerhalb des gültigen Kalibrierbereichs liegen. Ein wichtiges Instrument hierzu ist die laufende Überwachung der Drift und Präzision des Null- und Referenzpunktes im Betrieb.

Im Rahmen der jährlichen Funktionsprüfung ist die AMS-Dokumentation und das Führen eines Kontrollbuches gemäß EN 14181 durch das prüfende § 26 BImSchG-Messinstitut einzusehen. Die Kontrolltätigkeit umfasst u.a. den Eintrag der Wartungs-/ Servicetätigkeiten sowie die Kontrolle und Ergebnisdokumentation der Drift und Präzision der Null- und Referenzpunktanzeige. Hierzu sollte regelmäßig Stickstoff und geeignetes Prüfgas zur Referenzpunktkontrolle im vorgeschriebenen Wartungsintervall aufgegeben werden.

## 11. Fazit

Es ist festzustellen, dass nach erfolgreich bescheinigtem Einbau der Quecksilber-Emissionsmesseinrichtung durch ein § 26 BImSchG Messinstitut und der regelmäßigen Wartung derselben durch qualifiziertes Servicepersonal unter Verwendung eines geeigneten Kalibrierstandards plausible Quecksilberemissionswerte mit den derzeit installierten Emissionsmesseinrichtungen gemessen werden.

Bei allen eignungsgeprüften, extraktiv arbeitenden Messeinrichtungen muss zur Erfassung des filtergängigen Gesamtquecksilbergehaltes die ionische Quecksilber-Spezies mit Hilfe einer Reduktionslösung bzw. durch Einsatz eines Konvertierungsmaterials zu metallischem Quecksilber reduziert werden. Im Rahmen von Einstellarbeiten und Funktionsprüfungen ist festzustellen, dass bei vielen derzeit installierten Hg-Emissionsmesseinrichtungen während des Messbetriebes eine stetige Minderung der Reduktionseffizienz des eingesetzten Katalysatormaterials bzw. der Reduktionslösung stattfindet, was im Ergebnis bei der Funktionskontrolle der Messeinrichtung sehr häufig zu Minderbefunden und Beanstandungen der Messeinrichtung führt. Eine nichtbestandene Gültigkeitsprüfung im Rahmen der Funktionsprüfung (AST) wird in den meisten Fällen durch eine Verschmutzung und/oder den Alterungsprozess der Reduktionseinheit verursacht, während eine nichtbestandene Variabilitätsprüfung im Rahmen der Kalibrierung (QAL2) bzw. Funktionsprüfung (AST) entweder auf Fehler im Rahmen der Vergleichsmessungen und/oder Defizite der zu prüfenden Messeinrichtung und/oder unzureichende Bedingungen der Messebene und/oder hohe Emissionstaubgehalte zurückzuführen ist.

Bedingt durch das Messprinzip und die Tatsache, dass die Quecksilber-Emissionsmeseinrichtungen nicht im ppm-Bereich, sondern – drei Größenordnungen darunter – im ppb-Bereich messen, ist die Aufrechterhaltung eines funktionstüchtigen Messbetriebs

bei den meisten derzeit installierten Quecksilber-Emissionsmessenrichtungen im Vergleich zu den anderen Emissionsmessenrichtungen mit einem sehr hohen Wartungsaufwand verbunden.

Die geplante Überwachung eines Quecksilber-Jahresgrenzwertes von  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  würde bei einem Bezug des Konfidenzintervalls auf den Jahresgrenzwert einer zulässigen Standardabweichung von etwa  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  entsprechen, die nach unserer Erfahrung derzeit von etwa 86 % der installierten zuvor eingestellten Messeinrichtungen erreicht wird. Jedoch ist in der Praxis insbesondere am Ende des Wartungsintervalls festzustellen, dass die derzeit zulässige Messunsicherheit von etwa  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Konfidenzintervall von 40 % des Tagesgrenzwertes von  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) häufig ausgeschöpft wird. Hieraus leitet sich ab, dass eine plausible, kontinuierliche Überwachung eines Jahresgrenzwertes von  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mit den meisten derzeit am Markt befindlichen Hg-Messeinrichtungen nur mit einem verkürzten Wartungsintervall von 2 – 4 Wochen möglich wird.

Mit den *neuen* aktuell in 2011/2012 bekanntgegebenen Messeinrichtungen ist zu hoffen, dass die zuverlässige Überwachung eines Quecksilber-Jahresgrenzwertes von  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  möglich ist.

## 12. Literatur

- [1] BImSchG; Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 26. September 2002 (BGBl. I S. 3830), Stand: Neugefasst durch Bek. v. 26.9.2002 I 3830; Zuletzt geändert durch Art. 2 G v. 27.6.2012 I 1421
- [2] EN 14181; Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen, Deutsche Fassung EN 14181:2004
- [3] EN ISO 14956; Luftbeschaffenheit Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002) Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002
- [4] 17. BImSchV; Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. August 2003 – 17. BImSchV) (8/2003); BGBl. I: 1633, zuletzt geändert am 27.01.2009, BGBl. I: 129, 131
- [5] 13. BImSchV; Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen) vom 20. Juli 2004 (BGBl. I S. 1717, 2847 Stand: Zuletzt geändert durch Art. 8 G v. 17.8.2012 I 1726
- [6] TA Luft; Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002 veröffentlicht im Gemeinsamen Ministerialblatt vom 30. Juli 2002 (GMBL)
- [7] EN 13211; Stationary source emissions – Manual method of determination of the concentration of total mercury; German version; (2001)
- [8] EN 15259; Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht; Deutsche Fassung EN 15259:2007
- [9] DIN EN ISO/IEC 17025; General requirements for the competence of testing and calibration laboratories; German version ISO/IEC 17025; (2005)

- [10] EN 15267-3; Luftbeschaffenheit –Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen –Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen; Deutsche Fassung EN 15267-3:2007
- [11] Boneß, M. et al: Immissionsschutz Band 2, TK-Verlag 2011, S. 557, 12. VDI 3950; Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Mess- und elektronische Auswerteeinrichtungen, VDI 3950: 2006