

Luftqualität — Emissionen aus stationären Quellen
**Manuelles Verfahren zur Bestimmung der
Gesamtquecksilber-Konzentration**
Deutsche Fassung EN 13211:2001

DIN
EN 13211

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.

ICS 13.040.40

Air quality — Stationary source emissions — Manual method
of determination of the concentration of total mercury;
German version EN 13211:2001

Qualité de l'air — Emissions de sources fixes — Méthode
manuelle de détermination de la concentration en mercure
total; Version allemande EN 13211:2001

Die Europäische Norm EN 13211:2001 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 13211 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe 8 „Gesamtquecksilber-Emissionen“ (Sekretariat und Obmannschaft: Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter intensiver Mitarbeit deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss benannt worden sind, ausgearbeitet.

Die vorliegende Europäische Norm wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie 94/67/EG über die Verbrennung gefährlicher Abfälle.

Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise

94/67/EG, Richtlinie des Rates vom 16. Dezember 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle, Bezugsquelle: Deutsches Informationszentrum für technische Regeln (DITR) im DIN.

VDI 3868-2:1995 (Entwurf), Bestimmung der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen — Messen von Quecksilber — Atomabsorptionsspektrometrie mit Kaltdampftechnik.

Fortsetzung 24 Seiten EN

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss

Deutsche Fassung

Luftqualität — Emissionen aus stationären Quellen
Manuelles Verfahren zur Bestimmung der
Gesamtquecksilber-Konzentration

Air quality — Stationary source emissions — Manual
method of determination of the concentration
of total mercury

Qualité de l'air — Emissions de sources fixes —
Méthode manuelle de détermination de la concentration
en mercure total

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 2001-01-06 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
1 Anwendungsbereich	2
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe	3
4 Prinzip	4
5 Probenahmegeräte	4
6 Reagenzien	9
7 Probenahme	11
8 Angabe der Ergebnisse	17
9 Messbericht	20
Anhang A (informativ) Beispiele von Apparaturen für isokinetische und nicht-isokinetische Probenahme	21
Anhang B (informativ) Beispiele für Impinger und Frittenwaschflaschen ..	22
Anhang C (informativ) Verfahren zur Vorreinigung der Probenahmeapparatur (im Laboratorium)	23

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2001, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2001 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein manuelles Referenzverfahren für die Bestimmung der Quecksilber-Massenkonzentration in Abgasen aus Kaminen oder Schornsteinen fest. Diese Europäische Norm ist nur für die Bestimmung der Gesamtquecksilber-Massenkonzentration in Abgasen von Müllverbrennungsanlagen für einen Konzentrationsbereich des Gesamtquecksilbers von $0,001 \text{ mg/m}^3$ bis $0,5 \text{ mg/m}^3$ ¹⁾ validiert. Das Verfahren ist auch in Abgasen anderer Quellen mit folgender typischer Zusammensetzung anwendbar:

Gesamtschwebstaub	0 mg/m^3 bis 20 mg/m^3
C_xH_y	0 mg/m^3 bis 10 mg/m^3
HCl	0 mg/m^3 bis 50 mg/m^3
HF	0 mg/m^3 bis 10 mg/m^3
SO_2	0 mg/m^3 bis 250 mg/m^3
CO	0 mg/m^3 bis 250 mg/m^3

¹⁾ Wenn nicht anders festgelegt, werden die Volumina in m^3 bei trockenen Bedingungen, bezogen auf 0°C und $101,325 \text{ kPa}$ sowie auf einen Volumenanteil von $11 \% \text{ O}_2$, angegeben.

NO _x	0 mg/m ³ bis 500 mg/m ³
CO ₂ Volumenanteil	0 % bis 15 %
H ₂ O(g) Volumenanteil	2 % bis 25 % (tatsächliche Feuchte)
O ₂ Volumenanteil	8 % bis 15 % (trocken, tatsächlicher Sauerstoffgehalt)
Temperatur	60 °C bis 140 °C

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN 1483, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber*.

prEN 13284-1:1998, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubgehalten — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe:

3.1

Quecksilber

elementares Quecksilber und Quecksilber in seinen Verbindungen

3.2

Gesamtquecksilber

Summe des Quecksilbers im Abgas, unabhängig vom Aggregatzustand (gasförmig, in Tropfen gelöst, fest, an Partikel adsorbiert)

3.3

repräsentative Probenahme

isokinetische, durchflussproportionale Probenahme mit der mindestens erforderlichen Anzahl von Probenahmepunkten im Messquerschnitt, wie in prEN 13284-1:1998 festgelegt

3.4

Absorber

eine Vorrichtung, in der gasförmiges (und an kleine filtergängige Partikel angelagertes) Quecksilber in einer Absorptionslösung absorbiert wird

3.5

Gasverteiler, Impinger oder Gasverteilfritte

ein Teil im Absorber, in dem der Gasstrom in kleinen Blasen in der Absorptionslösung verteilt wird

4 Prinzip

Über eine gewisse vorgegebene Zeit wird aus einem Kamin oder Schornstein ein repräsentativer Probengasstrom mit geregelter Volumenstrom und bekanntem Volumen entnommen. Der im Probengas enthaltene Staub wird auf einem Filter abgeschieden; danach wird das Gas durch eine Reihe von Absorbern geleitet, die eine geeignete Absorptionslösung für gasförmiges Quecksilber enthalten.

Am Ende der Probenahme werden das Filter und die Absorptionslösung gesammelt und ins Laboratorium gebracht.

Der auf dem Filter gesammelte Staub wird so aufgeschlossen, dass das im Staub auf den Filtern enthaltene Quecksilber in einer Flüssigkeit gelöst wird. Diese Lösung wird dann analysiert.

Die Absorptionslösungen aus den Absorbern werden für die Analytik vorbereitet und analysiert.

Aus den Ergebnissen von Probenahme und Analysen wird die Menge Gesamtquecksilber je Kubikmeter (mg/m^3) Abgas ermittelt.

Die Quecksilberanalyse wird nach EN 1483 durchgeführt.

5 Probenahmegeräte

5.1 Bedingungen für isokinetische und nicht-isokinetische Probenahme

Obwohl Quecksilber hauptsächlich gasförmig vorkommt, kann es auch in der Staubphase sowie in Tröpfchen gefunden werden, die nach Nassabscheiden auftreten können. Deshalb ist eine isokinetische Probenahme nötig, um Staub und Tröpfchen repräsentativ abzuscheiden.

Wenn die Probenahme isokinetisch durchgeführt werden muss, müssen sowohl der Staub und die Tröpfchen als auch das Probengas in einer einzigen Apparatur gesammelt werden. Dies ist wegen des empfindlichen Gleichgewichts des Quecksilbers zwischen gasförmig/fest/flüssig nötig.

ANMERKUNG 1 Da der Gesamtquecksilbergehalt bestimmt werden soll, wird die Gesamtquecksilbermenge in einer Apparatur durch die Verschiebung des Gleichgewichts nicht beeinflusst.

Wenn die Summe der Quecksilbergehalte in der Staubphase und in Tröpfchen kleiner ist als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kann die Probenahme für gasförmiges Quecksilber nicht-isokinetisch erfolgen.

ANMERKUNG 2 Die Quecksilbermenge in den Tröpfchen kann anhand des Quecksilbergehaltes in der Nassabscheiderlösung und des Tröpfchengehaltes des Abgases abgeschätzt werden.

Wenn keine Tropfen vorhanden sind, kann die Probenahme auch nicht-isokinetisch vorgenommen werden, wenn an jeder Stelle der Probenahme-Ebene das Verhältnis der höchsten zur niedrigsten Geschwindigkeit höchstens gleich 1,2 ist.

5.2 Allgemeine Anforderungen

Die Probenahmeapparatur besteht aus

- einer Sonde mit Eingangsdüse und thermostatisiertem Absaugrohr;
- einem Filtergehäuse mit Filterhalter und Filter;
- einer Reihe von Absorbern;
- Gasfördereinheit(en) mit Gasvolumenmessgerät(en) und Volumenstromregler(n).

Das Filtergehäuse kann sich befinden

- im Kanal oder Schornstein direkt hinter der Eingangsdüse (Instack-Filtration)
- außerhalb des Kanals oder Schornsteins direkt hinter dem Absaugrohr (Outstack-Filtration)

Im zweiten Fall (Outstack-Filtration) muss das Filtergehäuse thermostatisiert werden.

ANMERKUNG Das Filter kann auch teilweise außerhalb des Kamins, in der Sonde nach einem kurzen Stück vom Abgas geheizten Absaugrohres angebracht sein (semi-outstack).

5.3 Geräte für die isokinetische Probenahme

Wegen der Einzelheiten bezüglich der besonderen Anforderungen an die Probenahmegeräte, einschließlich der Geräte für die Bestimmung und Aufrechterhaltung der isokinetischen Bedingungen, wird auf prEN 13284-1:1998 verwiesen.

In dieser Norm werden nur die zusätzlichen besonderen Anforderungen für die Probenahme von Quecksilber (gasförmig, Staub, Tröpfchen) angegeben. Diese Anforderungen gelten zusätzlich zur prEN 13284-1:1998.

ANMERKUNG 1 Die geometrischen Abmessungen von Glasdüsen weichen von denen ab, die in prEN 13284-1:1998 für Düsen angegeben sind. Die Abweichungen können so weit gemindert werden, dass die verbleibenden Unterschiede die Messergebnisse nicht signifikant beeinflussen.

Abhängig von der Art des verwendeten Absorbers (siehe 5.5) gibt es zwei verschiedene Anordnungen der Probenahmegeräte, eine so genannte „Hauptstromanordnung“ und eine so genannte „Nebenstromanordnung“. Bei der Hauptstromanordnung wird das gesamte Abgas, das gesammelt wird, durch die Absorber geleitet, während bei der Nebenstromanordnung nur ein Teil des gesammelten Abgases die Absorber passiert. Beispiele für die beiden Anordnungen für die isokinetische Probenahme von Gesamtquecksilber werden im Anhang A gegeben.

Das Absaugrohr muss thermostatisiert sein. Bei Verwendung eines Outstack-Filters muss auch dieses thermostatisiert sein.

ANMERKUNG 2 Bei Anwesenheit von Tröpfchen in den Abgasen oder bei feuchtegesättigten Abgasen ist es angebracht, ein außenliegendes Filtergehäuse zu verwenden.

ANMERKUNG 3 Bei der Nebenstromanordnung müssen auch die Verbindung zum T-Stück und das T-Stück selbst thermostatisiert sein. Isolierung dieser Teile ohne zusätzliche Heizung ist nicht erlaubt.

ANMERKUNG 4 Die Wärmezufuhr vom Probengas kann die Wärmeverluste auch mit Isolierung nicht ausgleichen.

Alle Teile der Apparatur, die mit dem Probengas in Berührung kommen, müssen aus besonderen Materialien, die in 5.9 vorgeschrieben sind, gefertigt sein.

5.4 Geräte für nicht-isokinetische Probenahme

Die nicht-isokinetische Probenahme erfolgt prinzipiell als Hauptstromanordnung der Probenahmeapparatur. Abhängig vom verwendeten Gasvolumenstrom können jeweils unterschiedliche Absorbertypen (siehe 5.5) benutzt werden.

Ein Beispiel für die Apparatur für nicht-isokinetische Probenahme wird in Anhang A gezeigt.

Das Absaugrohr muss thermostatisiert sein. Bei Verwendung eines Outstack-Filters muss auch dieses thermostatisiert sein.

Alle Teile der Apparatur, die mit dem Probengas in Berührung kommen, müssen aus besonderen Materialien, entsprechend 5.9, gefertigt sein.

5.5 Absorber

Für eine effiziente Absorption müssen zwei Absorber hintereinander installiert werden.

Hinter diese beiden Absorber darf auch ein weiterer, leerer Absorber als Flüssigkeitsfalle und zum Schutz der stromabwärts liegenden Geräte eingebaut werden.

Die Quecksilbermenge, die im zweiten Absorber gefunden wird, muss kleiner sein als 5 % der Gesamtquecksilbermenge in beiden Absorbern oder kleiner als $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, je nachdem, welcher Wert größer ist.

Impinger oder Frittenwaschflaschen können verwendet werden (siehe Bilder in Anhang B).

ANMERKUNG 1 Impinger besitzen den Vorteil, dass sie bei hohen Volumenströmen verwendet werden können. Der Nachteil liegt in der, verglichen mit Frittenwaschflaschen, größeren Menge (aggressiver) Absorptionslösung.

ANMERKUNG 2 Die Volumenströme durch die Impinger liegen normalerweise im Bereich von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ bis $2 \text{ m}^3/\text{h}$ (etwa 171/min bis 331/min).

ANMERKUNG 3 Diese Norm ist nicht für Impinger validiert.

ANMERKUNG 4 Der Vorteil der Frittenwaschflaschen liegt in der guten Absorptionseffizienz mit kleineren Mengen Absorptionslösung als bei Impingern. Der Nachteil ist, dass nur ein begrenzter Volumenstrom (von ungefähr $0,06 \text{ m}^3/\text{h}$ ($1 \text{ l}/\text{min}$) bis etwa $0,18 \text{ m}^3/\text{h}$ ($3 \text{ l}/\text{min}$)) hindurchgeleitet werden kann. Wenn diese Art von Waschflaschen bei der isokinetischen Probenahme verwendet wird, ist eine zweite Probenahmeleitung (Nebenstrom) erforderlich.

5.6 Filter

5.6.1 Abscheidegrad

Für den Abscheidegrad gelten dieselben Spezifikationen, wie sie in prEN 13284-1:1998 gefordert werden. Diese Spezifikationen müssen vom Hersteller zertifiziert werden.

Das Filtermaterial muss einen Abscheidegrad von 99,5 % bei einem Prüfaerosol mit einem Maximum der Häufigkeitsverteilung bei $0,3 \mu\text{m}$ für den vorgesehenen maximalen Volumenstrom (oder 99,9 % bei einem Prüfaerosol von $0,6 \mu\text{m}$ mittleren Teilchendurchmessers) haben (siehe prEN 13284-1:1998).

5.6.2 Filtermaterial

Das Filter darf jede beliebige Form haben (Planfilter, Filterhülse oder -wolle). Das Filtermaterial muss bei der höchsten vorgesehenen Temperatur geeignet sein. Es muss einen Quecksilberblindwert (berechnet als $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Probengas) von weniger als $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ besitzen.

Das Filter darf aus Glas- oder Quarzfasern oder aus Polytetrafluorethen (PTFE) bestehen (siehe 5.9)

Bei Filtern mit organischen Bindern muss dafür gesorgt werden, dass beim Aufschluss das gesamte auf dem Filter vorhandene Quecksilber freigesetzt wird. Die organischen Binder oder deren Reaktionsprodukte beim Aufschluss dürfen die Analyse nicht stören.

5.7 Verbindungen

Eine Auswahl der Materialien für die Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen der Probenahmeapparatur ist in 5.9 gegeben. Diese Materialien müssen für alle Teile verwendet werden, die mit dem quecksilberhaltigen Probengas in Berührung kommen.

Bei der Hauptstromanordnung der Apparatur müssen diese Materialien von der Düse bis zum letzten Absorber verwendet werden.

Bei der Nebenstromanordnung der Apparatur müssen diese Materialien von der Düse bis zum letzten Absorber im Nebenstrom verwendet werden.

Die Gesamtlänge der ungeheizten Verbindungsstücke (z. B. Schläuche) vom Absaugrohr bis zu den Absorbern muss so kurz wie möglich sein, auf jeden Fall muss sie weniger als 1 m betragen.

Der Gebrauch von Silikonschlauch als Verbindungsmaterial wird begrenzt. Die gesamte innere Oberfläche aller Silikonschläuche in der Probenahmeapparatur muss bezogen auf den Probengasvolumenstrom weniger als $0,0033 \text{ m}^2/(\text{m}^3/\text{h})$, (etwa $2 \text{ cm}^2/(\text{l}/\text{min})$) betragen.

ANMERKUNG 1 Laboratoriumsversuche haben für Hg^{2+} starke Verluste bei Verwendung von Silikonschläuchen ergeben, wenn das Verhältnis der inneren Oberfläche zum Volumenstrom größer als $2 \text{ cm}^2/(\text{l}/\text{min})$ ist.

ANMERKUNG 2 Diese Beschränkung bedeutet, dass z. B. bei einem Innendurchmesser von 6 mm und einem Probengasvolumenstrom von $1,5 \text{ l}/\text{min}$ die Gesamtlänge aller Silikonverbindungen auf 1,6 cm begrenzt ist.

5.8 Aufbewahrungsflaschen

Die Materialien für die Flaschen zur Aufbewahrung der Absorptionslösungen sind in 5.9 vorgeschrieben.

Aufbewahrungsflaschen für die Permanganat/Schwefelsäurelösung (Massenanteil 2 % KMnO_4 und 10 % H_2SO_4 , siehe 6.2) müssen dunkel gelagert werden, um vermehrte Bildung von MnO_2 zu vermeiden.

Das Material für die Aufbewahrungsgefäße für die Filter ist in 5.9 vorgeschrieben.

5.9 Auswahl der Materialien für die Probenahmeapparatur

Alle Teile der Probenahmeapparatur, die mit quecksilberhaltigem Probengas oder quecksilberhaltigen Flüssigkeiten in Berührung kommen, müssen aus den in Tabelle 1 aufgeführten Materialien gefertigt sein. Die verschiedenen Teile sind in 5.3 bis 5.8 beschrieben.

Tabelle 1 — Materialien für die Probenahmeapparatur

Teil der Apparatur	Material	Bemerkung
Düse	Standardlaborglas Borosilicatglas Quarzglas PTFE Titan	
Probenahmesonde (inneres Absaugrohr)	Standardlaborglas Borosilicatglas Quarzglas PTFE Titan	
Filtergehäuse, Filter- halter	Standardlaborglas Borosilicatglas Quarzglas PTFE Titan	
Filtermaterial	Planfilter: – Quarzfaser – Glasfaser – PTFE Filterhülse: – Quarzfaser – Glasfaser Filterwatte: – Quarzfaser – Glasfaser	Effizienz siehe 5.6.1
Absorber	Standardlaborglas Borosilicatglas Quarzglas	
Verbindungsteile	Standardlaborglas Borosilicatglas Quarzglas Titan PTFE	auch das T-Stück bei Nebenstromeinrichtung (siehe 5.7) Kugelgelenke aus den genannten Materialien mit PTFE-beschichteten Dichtungen sind ebenfalls erlaubt
Verbindungsschläuche	PTFE Silicon (mit maximaler innerer Oberfläche von weniger als $2 \text{ cm}^2 / (\text{l/min})$)	begrenzte Verwendung von Silikonschlauch (siehe 5.7)