

DIN EN 15852

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.
ICS 13.040.20

**Außenluftbeschaffenheit –
Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung des gesamten gasförmigen
Quecksilbers;
Deutsche Fassung EN 15852:2010**

Ambient air quality –
Standard method for the determination of total gaseous mercury;
German version EN 15852:2010

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour la détermination du mercure gazeux total;
Version allemande EN 15852:2010

Gesamtumfang 47 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15852:2010) wurde von der Arbeitsgruppe WG 25 „Messverfahren für Quecksilber in der Außenluft und Deposition“ im Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ unter Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm waren deutsche Experten der Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN-Normenausschuss KRdL beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Schriftstücke wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen und andere deutsche Unterlagen hingewiesen:

EN ISO 20988	siehe DIN EN ISO 20988
ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit*

DIN EN ISO 20988, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit*

DIN EN 14884, *Luftbeschaffenheit — Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration: Automatische Messeinrichtungen*

DIN ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

VDI 2267 Blatt 8, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von Quecksilber — Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit Kaltdampftechnik*

VDI 2267 Blatt 9, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von Quecksilber — Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) mit Kaltdampftechnik*

Deutsche Fassung

**Außenluftbeschaffenheit —
Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung des gesamten
gasförmigen Quecksilbers**

Ambient air quality —
Standard method for the determination of total gaseous
mercury

Qualité de l'air ambiant —
Méthode normalisée pour la détermination du mercure
gazeux total

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 5. Mai 2010 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 des CEN 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, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Symbole und Abkürzungen	7
5 Kurzbeschreibung	11
6 Anforderungen	11
7 Chemikalien	11
8 Geräte	12
9 Probenahmebedingungen	13
10 Messverfahren	16
11 Qualitätskontrolle	17
12 Berechnung von Ergebnissen	18
13 Abschätzung der Messunsicherheit des Verfahrens und Verfahrenskriterien	21
14 In Feldversuchen bestimmte Verfahrenskenngrößen	23
15 Störungen	24
16 Prüfbericht	25
Anhang A (informativ) Probenahmestandorte	26
Anhang B (informativ) Manuelle Probenahmeverfahren für TGM	27
Anhang C (informativ) Zusammenfassung der Feldversuche zur Methodvalidierung	29
Anhang D (informativ) Kenndaten der Quecksilberdampfquelle	34
Anhang E (informativ) Kalibrierung	37
Anhang F (informativ) Test für ein einzelnes Labor zur Überprüfung der eigenen Messunsicherheit gegenüber der Zielvorgabe	38
Anhang G (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen von EG-Richtlinien	44
Literaturhinweise	45

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15852:2010) 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 Dezember 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Mandates, das dem CEN von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelszone erteilt wurde, erarbeitet, und unterstützt die wesentlichen Anforderungen von EG-Richtlinien.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Europäische Norm beschreibt ein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung des gesamten gasförmigen Quecksilbers (TGM) in der Außenluft mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CVAAS) oder der Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CVAFS).

Diese Europäische Norm ist anwendbar auf Hintergrundstationen, die den Anforderungen der Richtlinie 2004/107/EG entsprechen, und auf Stadtgebiete sowie Gebiete mit Industrieinfluss.

Die Verfahrenskenngrößen wurden mit vergleichenden Feldversuchen zur Validierung bestimmt, die an vier europäischen Standorten durchgeführt wurden: zwei Hintergrundstationen und zwei Industriestandorte. Das Verfahren wurde an jedem Standort für zwei Monate über einen Zeitraum von 12 Monaten mit automatisierten Geräten geprüft, die derzeit in Europa zur TGM-Bestimmung in der Außenluft angewendet werden.

Der Messbereich des Verfahrens umfasst Außenluftkonzentrationen von kleiner 2 ng/m^3 , wie sie üblicherweise an Hintergrundstationen anzutreffen sind, bis hin zu höheren Konzentrationen, wie sie in Gebieten mit Industrieinfluss erwartet werden. Bei den Feldversuchen wurde ein maximaler Tagesmittelwert von bis zu 300 ng/m^3 gemessen.

Die Ergebnisse sind in ng/m^3 als Mittelwert der über einen festgelegten Zeitraum bei 293 K und 101,325 kPa bestimmten Masse an TGM je Luftvolumen angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

CR 14377, *Air quality — Approach to uncertainty estimation for ambient air reference measurement methods*

EN ISO 20988, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Abschätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007)*

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of the trueness of a standard measurement method*

ISO 8573-1:2010, *Compressed air — Part 1: Contaminants and purity classes*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Außenluft

Luft in der Troposphäre, ausgenommen die Luft am Arbeitsplatz

3.2

Kalibrierung

Tätigkeit, die unter festgelegten Bedingungen in einem ersten Schritt eine Beziehung zwischen den durch Messstandards mit ihren Messunsicherheiten ermittelten Werten und den entsprechenden Anzeigenwerten und ihren zugeordneten Messunsicherheiten herstellt und in einem zweiten Schritt diese Information verwendet, um eine Beziehung herzustellen, mit deren Hilfe ein Messergebnis aus einer Anzeige erhalten wird

ANMERKUNG 1 Das Ergebnis einer Kalibrierung kann in Form einer Angabe, einer Kalibrierfunktion, eines Kalibrierdiagramms, einer Kalibrierkurve oder einer Kalibriertabelle ausgedrückt werden. In einigen Fällen kann sie aus einer additiven oder multiplikativen Korrektur der Anzeige mit der zugeordneten Messunsicherheit bestehen.

ANMERKUNG 2 Kalibrierung sollte nicht mit der Justierung eines Messsystems verwechselt werden, die oft fälschlicherweise „Selbst-Kalibrierung“ genannt wird, und auch nicht mit der Verifizierung der Kalibrierung.

ANMERKUNG 3 Oft wird nur der erste Schritt in der obigen Definition als Kalibrierung angesehen [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)].

3.3

kombinierte Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, die man erhält, indem man die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

ANMERKUNG Im Falle von Korrelationen von Eingangsgrößen des Modells der Messung sollten auch Kovarianzen berücksichtigt werden, wenn die kombinierte Standardmessunsicherheit berechnet wird [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)].

3.4

Erweiterungsfaktor

Zahl größer als die Zahl Eins, mit der eine kombinierte Standardmessunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten

ANMERKUNG Ein Erweiterungsfaktor wird gewöhnlich mit k symbolisiert [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)].

3.5

Nachweisgrenze

gemessener Wert einer Größe, bei dem die Wahrscheinlichkeit der falschen Annahme der Abwesenheit eines Bestandteils in einem Material β ist, während sich eine Wahrscheinlichkeit α der falschen Annahme der Anwesenheit ergibt

ANMERKUNG Die IUPAC empfiehlt vorgegebene Standardwerte für α und β von 0,05.

3.6

erweiterte Standardmessunsicherheit

Produkt aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer als eins ist

ANMERKUNG 1 Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße des Modells der Messung ab sowie von der gewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit.

ANMERKUNG 2 Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

ANMERKUNG 3 Die erweiterte Messunsicherheit wird in Absatz 5 der Empfehlung INC-1 (1980) (siehe GUM) „Gesamtunsicherheit“ genannt und in den IEC-Dokumenten einfach nur „Unsicherheit“ [ISO/IEC Guide 99 (VIM)].

ANMERKUNG 4 Für die Anwendung dieses Dokuments ist die erweiterte Standardmessunsicherheit die mit einem Erweiterungsfaktor $k = 2$ multiplizierte kombinierte Standardmessunsicherheit, wodurch sich ein Intervall mit einem Vertrauensniveau von 95 % ergibt.

3.7

Wiederholpräzision

Messpräzision, die aus Messungen unter Wiederholbedingungen erhalten wird [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)]

3.8

Vergleichpräzision

Messpräzision, die aus Messungen unter Vergleichsbedingungen erhalten wird

ANMERKUNG Entsprechende statistische Begriffe finden sich in ISO 5725-1:1994 und ISO 5725-2:1994 [ISO/IEC Guide 99 (VIM)].

3.9

Messdauer

Zeitdauer, in der die Messeinrichtung bei Normalbetrieb einen einzelnen Konzentrationswert erzeugt

ANMERKUNG 1 Bei Apparaturen mit „Falle und Desorption“ ist das der Zeitraum, in dessen Verlauf die Luft vor jedem Desorptionszyklus zur thermischen Analyse durch die Goldfalle geleitet wird; bei direkt messenden Messgeräten ist das der Zeitraum, über den die Extinktion gemittelt wird, um einen Einzelwert zu erzeugen.

ANMERKUNG 2 Die Messdauern während der Feldversuche bewegten sich zwischen 30 s und 30 min.

3.10

Messunsicherheit

nicht-negativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße zugeordnet ist, auf der Grundlage der benutzten Information

ANMERKUNG 1 Die Messunsicherheit schließt Komponenten ein, die sich aus systematischen Effekten ergeben, wie Komponenten, die mit Korrekturen und den vorgegebenen Gehalten von Messstandards zusammenhängen, sowie die Eigenunsicherheit. Manchmal werden geschätzte systematische Effekte nicht korrigiert, sondern es werden stattdessen zugeordnete Messunsicherheitsbeiträge berücksichtigt.

ANMERKUNG 2 Der Parameter kann beispielsweise sein: eine Standardabweichung, genannt Standardmessunsicherheit (oder ein vorgegebenes Vielfaches davon), oder die halbe Spannweite eines Intervalls mit einer angegebenen Überdeckungswahrscheinlichkeit [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)].

3.11

Nachweisgrenze des Verfahrens

geringste Menge eines Analyten, die bei der Analyse von Nullgas nachweisbar ist

3.12

Mess-Zeitraum

Zeitraum über den eine Messung stattfindet, definiert durch Angaben der Uhrzeit und des Datums des Beginns und des Ende des Zeitraums

3.13

Messstation (für Quecksilber)

im Versuchsfeld aufgestellter umschlossener Raum, in dem ein Analysator zur Messung der TGM-Konzentrationen installiert wurde

3.14

Messzeit

Zeitdauer über die eine Messung durchgeführt wird

ANMERKUNG Zum Beispiel: Ein Instrument misst TGM mit einer Messdauer von 15 Minuten über einen Probenahmezeitraum von 30 Tagen (dabei werden 2 880 Datenpunkte produziert). Der Mess-Zeitraum war von der Stunde 0001 am 1. April 2008 bis zur Stunde 0001 am 1. Mai 2008.

3.15

Referenzbedingungen

Außentemperatur von 293,15 K und ein Druck von 101,325 kPa

3.16

Wiederholbedingung von Messungen

Bedingungen, unter denen Ermittlungsergebnisse durch Wiederholmessungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten mit demselben Messverfahren, durch denselben Bearbeiter, mit derselben Geräte-ausrüstung, unter denselben Betriebsbedingungen, am selben Ort in kurzen Zeitabständen erhalten werden

ANMERKUNG 1 Eine Messbedingung ist nur in Bezug auf eine vorgegebene Menge von Wiederholbedingungen eine Wiederholbedingung.

ANMERKUNG 2 In der Chemie wird zur Bezeichnung dieses Begriffs manchmal die Benennung „interserielle Präzisionsmessbedingung“ benutzt [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)].

3.17

Vergleichbedingung

Bedingungen, unter denen Ermittlungsergebnisse durch Vergleichsmessungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten an unterschiedlichen Messorten mit unterschiedlichem Bedienungspersonal und unterschiedlicher Geräteausrüstung erhalten werden

ANMERKUNG 1 Die verschiedenen Messsysteme können verschiedene Messprinzipien verwenden.

ANMERKUNG 2 Eine Spezifikation sollte die geänderten und die ungeänderten Bedingungen angeben, so weit praktisch möglich [ISO/IEC Guide 99:2007 (VIM)].

3.18

Probeneinlass

Einlass zum Probennahmesystem, wo Außenluft aus der Atmosphäre entnommen wird

3.19

Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit, angegeben als Standardabweichung [ISO/IEC Guide 99 (VIM)]

3.20

gesamtes gasförmiges Quecksilber TGM

elementares gasförmiges Quecksilber (Hg^0) und reaktionsfähige flüchtige Quecksilberverbindungen, d. h. wasserlösliche Quecksilberverbindungen mit ausreichend hohem Dampfdruck, um in der Gasphase vorliegen zu können [Richtlinie 2004/107/EG]

ANMERKUNG Diese Definition wurde in die vorliegende Norm aufgenommen, um sämtliche Arten von gasförmigem Quecksilber zu erfassen.

3.21

Nullgas

Gas, frei von Quecksilber, Störkomponenten und Partikeln

ANMERKUNG 1 Frei von Quecksilber bedeutet, dass es in einer Konzentration enthalten ist, die geringer ist als die Nachweisgrenze des Verfahrens.

ANMERKUNG 2 Nullgas wird in Verbindung mit der Kalibrierung von automatisch arbeitenden Quecksilbermessgeräten verwendet. Nullgas kann aus reinem Stickstoff oder synthetischer Luft aus einer Gasflasche bestehen. Gereinigte Luft aus der Umgebung darf ebenfalls verwendet werden (siehe Anweisungen im Gerätehandbuch).

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Symbole und Abkürzungen.

4.1 Symbole

A	eine Konstante mit dem numerischen Wert $-8,134\,46$;
A_{Hg}	ist das Atomgewicht von Quecksilber; $0,200\,59\text{ kg/mol}$;
α	für eine gegebene Nachweisgrenze die Wahrscheinlichkeit einer falsch positiven Identifizierung;
B	eine Konstante mit dem numerischen Wert $3\,240,87$;
β	für eine gegebene Nachweisgrenze die Wahrscheinlichkeit einer falsch negativen Identifizierung;
γ	ist die Massenkonzentration;
γ_{amb}	Quecksilberkonzentration in einem bestimmten Luftvolumen $V(T, P)$;
$\gamma_{\text{d},i}$	Wert der täglichen Massenkonzentration am Tag d vom Messgerät i ;
γ_{Hg}	theoretische Massenkonzentration von Quecksilberdampfproben, die mit einer Injektionsspritze von der Quecksilberdampfquelle entnommen werden kann;
$\gamma_{\text{Hg, sou}}$	Quecksilberdampfkonzentration in der Quelle;

$\gamma_{\text{Hg, syr}}$	Quecksilberdampfkonzentration in der Injektionsspritze;
γ_{MDL}	Nachweisgrenze des Verfahrens;
γ_{ref}	Massenkonzentration an TGM in Luft, bezogen auf Standardbedingungen (293,15 K und 101,325 kPa);
γ_{sam}	ist die Quecksilberkonzentration, bezogen auf eine bestimmte Temperatur (T_{sam}) und einen bestimmten Druck (P_{sam});
$\bar{\gamma}$	mittlere Massenkonzentration über alle N Tage und alle M Messgeräte;
$\bar{\gamma}_d$	mittlere Massenkonzentration am Tag d über alle M Messgeräte;
D	Konstante mit dem numerischen Wert 3 216 522;
δ	abgeschätzte statistische Unsicherheit in Verbindung mit der verwendeten Quecksilberdampf-Gleichung;
$\delta_{d,i}$	Abweichung des Messgerätes i von der mittleren Massenkonzentration am Tag d ;
$\bar{\delta}_i$	mittlere Abweichung des Messgerätes i von der mittleren Massenkonzentration über alle N Tage;
k	Erweiterungsfaktor;
η_{sam}	Sammeleffizienz;
m_{air}	Masse der Luft unter Referenzbedingungen;
m_{trap}	Masse an Quecksilber, die auf der Goldfalle vorgefunden wurde;
M	Anzahl der bei einem Feldversuch verwendeten parallelen Probenahmegeräte (Sammler);
M_{air}	Molekulargewicht von Luft; 0,029 kg/mol;
n	Anzahl der Messungen;
N	Dauer der Feldversuche in Tagen;
P_{Hg}	Dampfdruck von Quecksilber;
P_{ref}	Referenzdruck; 101,325 kPa;
P_{sam}	Luftdruck während der Probenahme;
$q_{v,\text{ave}}$	mittlerer Volumenstrom an Außenluft, der während der Probenahme durch die Falle strömt;
r^2	Bestimmtheitsmaß;
r_{flow}	Kalibrierkoeffizient der Durchflussmenge;
r_{syr}	Kalibrierkoeffizient des Volumens;

R	universelle Gaskonstante; 8,314 J/(K · mol);
R_{cal}	instrumentelles Ansprechverhalten nach der Injektion eines Volumens von mit Quecksilber gesättigtem Gas;
R_i	instrumentelles Ansprechverhalten, hervorgerufen durch die Messung i ;
R_{sam}	instrumentelles Ansprechverhalten, das sich anschließend bei der Analyse der Probe zeigt;
$\bar{R}$	Mittelwert von n ($n \geq 10$) wiederholten Messungen von R ;
R_0	instrumentelles Ansprechverhalten nach der Injektion eines Nullvolumens von gesättigtem Quecksilberdampf;
$\bar{R}_0$	Mittelwert von n ($n \geq 10$) wiederholten Messungen von $R_{0,i}$;
$R_{0,i}$	instrumentelles Ansprechverhalten nach der Injektion von Nullgas bei Messung i ;
σ_i	Standardabweichung der Abweichung eines Messgerätes i über alle N Tage;
σ_R	relative Standardabweichung einer Reihe von n Messungen;
t	Probenahmezeit;
T_{sam}	Temperatur der Luft, aus der die Probe entnommen wurde;
T_{sou}	Temperatur der Quecksilberquelle;
T_{syr}	Temperatur der Injektionsspritze;
T_{ref}	Referenztemperatur; 293,15 K;
$u_c(\gamma)$	relative kombinierte Standardunsicherheit der TGM-Konzentration in der Außenluft;
$u_{c,i}(\gamma)$	relative kombinierte Standardunsicherheit vom Messgerät i ;
$u_{i,\text{vol}}$	Unsicherheitsbeitrag des Probenvolumen für das Messgerät i ;
$u_r(\gamma)$	relativer zufälliger Beitrag zur Unsicherheit;
$u_{r,i}(\gamma)$	zufälliger Beitrag zur relativen kombinierten Unsicherheit vom Messgerät i ;
$u_s(\gamma)$	relativer systematischer Beitrag zur Unsicherheit;
$u_{s,i}(\gamma)$	systematischer Beitrag zur relativen kombinierten Unsicherheit vom Messgerät i ;
U	erweiterte Unsicherheit;
V_{amb}	das Volumen der Außenluft, das durch die Falle geströmt ist;
$V(T,P)$	ein bestimmtes Luftvolumen;

$V_{\text{sam}}(T,P)$	das entsprechende Luftvolumen bei der Temperatur T_{sam} und dem Druck P_{sam} ;
$\dot{V}_{\text{cal}}$	durch Kalibrierung bestimmte Empfindlichkeit des Analysators;
$\dot{V}_{\text{cal},t=0}$	gemessene Empfindlichkeit des Gerätes zur Zeit $t = 0$;
$\dot{V}_{\text{cal},t=t}$	gemessene Empfindlichkeit des Gerätes zur Zeit t ;
$\Delta \dot{V}_{\text{cal}}$	Driftempfindlichkeit des Messsystems über eine Zeitspanne t ;
V_{Hg}	das mit Quecksilber gesättigte Gasvolumen aus der Quecksilberdampfquelle;
V_{ref}	Volumen der Referenzluft;
x	Quecksilbermasse;
y	Messergebnis;
Y	Messgröße.

4.2 Abkürzungen

CVAAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
CVAFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie
EMEP	Programm über die Zusammenarbeit bei der Messung und Bewertung der weiträumigen Übertragung von luftverunreinigenden Stoffen in Europa (European Monitoring and Evaluation Programme)
FEP	Fluoriertes Ethylen-Propylen
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (International Union of Pure and Applied Chemistry)
MFC	Massendurchflussregler
MFM	Massendurchflussmessgerät
ng	Nanogramm; 10^{-9} g
PTFE	Polytetrafluorethylen
TGM	Gesamtes gasförmiges Quecksilber (en: Total Gaseous Mercury)

Zeeman AAS Atomabsorptionsspektrometrie mit Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des Zeeman-Effektes

5 Kurzbeschreibung

Bei den in der vorliegenden Norm beschriebenen Verfahren handelt es sich um automatisierte Verfahren, die entweder Folgendes umfassen:

- Adsorption von TGM aus einem gemessenen Luftvolumen auf einer Goldfalle, anschließende thermische Desorption des gesamten Quecksilbers von der Goldfalle und Bestimmung als gasförmiges elementares Quecksilber mit CVAAS oder CVAFS
oder
- direkte kontinuierliche Bestimmung von elementarem Quecksilber mittels Zeeman-AAS.

6 Anforderungen

6.1 Kriterien für die Wahl des Standortes von Messstationen

Die Kriterien für die Standortwahl der TGM-Messung sind im Anhang A angegeben.

6.2 Anforderungen an das Verfahren

Das Verfahren zur Messung der Konzentrationen des gesamten gasförmigen Quecksilbers in der Außenluft muss, wie im Anhang V.III der Richtlinie 2004/107/EG spezifiziert, ein automatisches Verfahren, basierend auf der Atomabsorptionsspektrometrie oder der Atomfluoreszenzspektrometrie, sein.

6.3 Nachweisgrenze des Verfahrens

Die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens mit Goldfalle (angegeben in ng Quecksilber) darf 10 % der Untergrenze des erwarteten Messbereichs nicht überschreiten. Diese hängt von der Messdauer und dem Volumenstrom bei der Probenahme ab.

Die Nachweisgrenze des Zeeman-AAS-Verfahrens (angegeben in ng/m³) darf 10 % der Untergrenze des erwarteten Messbereichs nicht überschreiten.

6.4 Betrieb im Feld und Qualitätskontrolle

Nach der Installation in der Messstation muss der Analysator geprüft werden, um sicherzustellen, dass er einwandfrei arbeitet.

Die erweiterte Messunsicherheit bei Feldmessungen darf entsprechend der Richtlinie 2004/107/EG das Qualitätsziel von 50 % nicht überschreiten.

Anforderungen und Empfehlungen für die Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle für Messungen im Feld werden in Abschnitt 11 gegeben.

7 Chemikalien

- 7.1 **Argon**, Reinheit größer als 99,999 %, geeignet als Trägergas für CVAAS und CVAFS.
- 7.2 **Stickstoff**, Reinheit größer als 99,999 %, geeignet als Trägergas für CVAAS und CVAFS.
- 7.3 **Luft** der Reinheitsklasse 3.3.3 oder besser nach ISO 8573-1.
- 7.4 **Elementares Quecksilber**, Reinheit 99,999 9 %, für die Herstellung des Quecksilberdampfstandards.

WARNUNG — Quecksilber ist bei Absorption über die Haut und bei Einatmung von Dämpfen toxisch. Es ist eine angemessene persönliche Schutzausrüstung zu tragen (einschließlich geeigneter Handschuhe, Schutzbrille oder geeignetem Gesichtsschutz usw.), und die Belastung ist durch Verwendung eines Abzugs zu minimieren.

7.5 Wasser, spezifischer Widerstand größer oder gleich $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 298 K.

Das in diesem Verfahren verwendete hochreine Wasser dient ausschließlich für Reinigungszwecke.

7.6 Salzsäure (HCl), konzentriert, Dichte $\sim 1,18 \text{ g/ml}$, Massenanteil 36 % bis 38 %.

Die Quecksilberkonzentration muss unter $0,002 \text{ mg/l}$ liegen.

WARNUNG — Konzentrierte Salzsäure wirkt korrodierend und Salzsäure stellt ein Reizmittel dar. Jegliche Exposition durch Haut- oder Augenkontakt sowie durch Einatmen der Dämpfe ist zu vermeiden. Bei der Arbeit mit Salzsäure ist eine angemessene persönliche Schutzausrüstung zu tragen (einschließlich geeigneter Handschuhe, Schutzbrille oder geeignetem Gesichtsschutz usw.) Die Arbeiten mit offenen, konzentrierte Salzsäure enthaltenden Gefäßen sind unter einem Abzug durchzuführen. Salzsäure hat einen hohen Dampfdruck. Deshalb Vorsicht bei der Herstellung von verdünnten Salzsäurelösungen vor dem Druckaufbau in geschlossenen Behältern.

7.7 Salzsäure, verdünnt, im Verhältnis 1:49 mit hochreinem Wasser, für die Reinigung von Filtergehäusen, Rohrverzweigungen oder Probengasverteiler aus Glas und Zubehör für die Probenahme.

In einen 1 000-ml-Messkolben sind 700 ml Wasser (7.5) zu geben. Vorsichtig sind 20 ml konzentrierte Salzsäure (7.6) hinzuzufügen und durch Umrühren zu mischen. Der Inhalt ist abkühlen zu lassen, das Volumen bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen; dann ist der Kolben mit einem Stopfen zu verschließen und der Inhalt gründlich zu durchmischen.

8 Geräte

8.1 Probenahmeausrüstung

8.1.1 Filter aus Polytetrafluorethylen (PTFE), Porengröße $0,2 \mu\text{m}$, befestigt in einem geeigneten Gehäuse aus fluoriertem Ethylen-Propylen (FEP) oder PTFE für den Einbau in die Probenahmeleitung zum Entfernen von Partikeln aus der Luftprobe.

8.1.2 Probenahmeleitung, aus FEP oder PTFE, möglichst kurz, um Verluste an Quecksilberdampf zu vermeiden.

Am Einlass des Analysators muss die Kondensation von Wasserdampf vermieden werden. Anschlüsse zwischen dem Filtergehäuse und dem Quecksilberanalysator müssen aus einem geeigneten Werkstoff bestehen (z. B. aus FEP oder PTFE), um Verluste an Quecksilberdampf zu vermeiden.

8.2 Analysengeräte

8.2.1 Quecksilberanalysator, mit Amalgambildung und CVAAS oder CVAFS

Ein Quecksilberanalysator, bestehend aus einem System zur Bildung von Goldamalgam, gekoppelt an ein Atomfluoreszenz- oder Atomabsorptionsspektrometer.

8.2.2 Quecksilberanalysator mit Zeeman-AAS

Ein Quecksilberanalysator mit Zeeman-Untergrundkorrektur.

8.2.3 Massendurchflussregler und Massendurchflussmessgerät

Zur Messung und Regelung der Massenflussrate der Probenahmeluft, die durch die Goldfalle oder direkt durch den Quecksilberanalysator gezogen wird.

Die Durchflussgeschwindigkeiten des Massendurchflussreglers (MFC) und des Massendurchflussmessgerätes (MFM) müssen auf (inter)nationale Normale zurückgeführt werden können.

ANMERKUNG Direkte Messungen der Quecksilberkonzentration mittels Zeeman-AAS sind von der Luftdurchflussmenge unabhängig; dennoch ist sehr zu empfehlen, einen stetig kontrollierten Durchfluss unter Messung von Temperatur und Druck zu haben.

Die Durchflussgeschwindigkeiten des MFC und MFM müssen mit einem Durchflussmessgerät überprüft werden, dessen Genauigkeit auf (inter)nationale Normale zurückverfolgbar ist. Das muss bei der Installation und Inbetriebnahme und später periodisch vorgenommen werden. Die Genauigkeit des MFC oder MFM sollte innerhalb von $\pm 5\%$ liegen. Falls zweckmäßig, sind die Temperatur und der Atmosphärendruck aufzuzeichnen, bei denen die Kalibrierung von MFC und MFM überprüft wurde.

8.3 Kalibriereinrichtung

Bekannte Mengen an Quecksilberdampf für die Kalibrierung der Messgeräte werden mit einem Gefäß erzeugt, das ein geringes Volumen an elementarem Quecksilber enthält. Damit wird die Erzeugung von gesättigtem Quecksilberdampf in der in dem Gefäß befindlichen Luft ermöglicht, die sich über ein Kapillarröhrchen mit der Atmosphäre im Gleichgewicht befindet. Die Temperatur des Dampfes im Innern der Quecksilberquelle wird mit einem Platin-Widerstandsthermometer überwacht, und die Dampfproben werden mit einer gasdichten Injektionsspritze (im Folgenden kurz als Spritze bezeichnet) über ein Septum im Deckel des Behälters entnommen. Die konstruktive Ausführung einer üblichen Kalibriereinrichtung ist in Bild D.1 dargestellt.

ANMERKUNG 1 Kalibriergefäße sind im Handel von mehreren Anbietern erhältlich. Nähere Einzelheiten sind den Gerätehandbüchern zu entnehmen.

ANMERKUNG 2 Das Kalibriergefäß sollte sich über ein eingesetztes Kapillarröhrchen auf Atmosphärendruck befinden. Das Kapillarröhrchen sollte verschlossen werden, sobald sich das Gefäß nicht in Gebrauch befindet.

9 Probenahmebedingungen

9.1 Positionierung des Probeneinlasses

Die Kriterien für die Standortwahl der TGM-Messungen sind in Anhang A aufgeführt.

Die Messung von TGM erfordert einen Container oder Raum, der mit einer Klimaanlage auf eine stabile Temperatur von üblicherweise etwa 20 °C geregelt wird.

Der Probeneinlass muss sich in einer Höhe zwischen 1,5 m (die Atemzone) und 4 m über dem Boden befinden.

ANMERKUNG Unter bestimmten Umständen kann es erforderlich sein, den Probeneinlass höher anzubringen (bis zu 8 m).

Der Probeneinlass darf nicht in unmittelbarer Nähe von Quellen angebracht werden, damit eine nicht repräsentative Probenahme vermieden wird. Örtliche meteorologische Bedingungen, wie z. B. vorherrschende Windrichtung und die Bildung von stehender Luft, müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Der Luftstrom um den Probeneinlass darf nicht behindert sein. Behinderungen des Luftstroms durch Gebäude, Bäume oder sonstige Hindernisse, müssen vermieden werden.