

DIN EN 14884**DIN**

ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2004-05-31

Entwurf

**Luftbeschaffenheit –
Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration : Automatische
Messeinrichtungen;
Deutsche Fassung prEN 14884:2004**

Air quality –
Stationary source emissions –
Determination of total mercury : Automated measuring systems;
German version prEN 14884:2004

Qualité de l'air –
Emission de sources fixes –
Détermination de la concentration en mercure totale : Systèmes de mesurage
automatisés;
Version allemande prEN 14884:2004

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf (Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

Gesamtumfang 32 Seiten

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

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

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 14884:2004 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe „Messen von Quecksilberemissionen“ (Sekretariat NEN) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat DIN) unter Mitwirkung deutscher Experten ausgearbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt wurden.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 9169	siehe DIN ISO 9169
EN 13211	siehe DIN EN 13211
prEN 14181	siehe E DIN EN 14181
EN ISO 14956	siehe DIN EN ISO 14956
EN ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

Die Deutschen Normen sind in Anhang NA aufgeführt.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 9169:1996-08, *Luftbeschaffenheit — Bestimmung von Verfahrenskenngrößen von Messverfahren (ISO 9169:1994).*

DIN EN 13211:2001-06, *Luftqualität — Emissionen aus stationären Quellen — Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration; Deutsche Fassung EN 13211:2001.*

E DIN EN 14181:2001-09, *Emissionen aus stationären Quellen — Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen; Deutsche Fassung prEN 14181:2001.*

DIN EN ISO 14956:2003-01, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002); Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002.*

DIN EN ISO/IEC 17025:2000-04, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999); Dreisprachige Fassung EN ISO/IEC 17025:2000.*

— Leerseite —

Luftbeschaffenheit — Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der gesamtquecksilber-Konzentration : Automatische Messeinrichtungen

Qualité de l'air — Emissions de sources fixes — Détermination de la concentration en mercure total : Systèmes de mesurage automatisés

Air quality — Stationary source emissions — Determination of total mercury : Automated measuring systems

ICS: 13.040.40

Deskriptoren

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	6
5 Leistungskriterien an das AMS bei QAL 1	7
6 Standort des Quecksilbermonitors	7
7 QAL 2	8
7.1 Allgemeines	8
7.2 Kalibrierung	9
7.3 Kalibrierfunktion des AMS-Quecksilbermonitors	10
7.4 Korrekturen für Quecksilberablagerungen im SRM-Extraktionssystem	11
7.5 Berechnung der Variabilität	12
7.6 Variabilitätsprüfung	12
7.7 QAL 2-Bericht	13
7.8 Wenn das AMS die Variabilitätsprüfung nicht besteht	14
8 Laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL 3)	14
9 Jährliche Überwachungsprüfung, AST	14
9.1 Allgemeines	14
9.2 Vergleich mit SRM-Messungen	15
Anhang A (informativ) Verfügbare Techniken für die automatische Quecksilbermessung	18
A.1 Verfügbare Techniken für die Messung von Gesamt-Quecksilber (Hg^0 und Hg^{2+})	18
A.2 Verfügbare Techniken für die Messung gasförmigen Quecksilbers (Hg^0)	21
Anhang B (informativ) Beispiel für die Berechnung der Kalibrierfunktion und Durchführung der Variabilitätsprüfung	23
B.1 Allgemeines	23
B.2 Kalibrierfunktion	25
B.3 Variabilitätsprüfung	27
Literaturhinweise	28

Vorwort

Dieses Dokument prEN 14884 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Dieser europäische Norm-Entwurf legt die Qualitätssicherungsverfahren für automatische Messgeräte (AMS) zur Bestimmung des gesamten Quecksilbers in Abgasen fest, um die Anforderungen an die Unsicherheit von Messwerten zu erleichtern, die durch Vorschriften, nationale Gesetzgebung oder andere vorgeschrieben sind.

Dieser europäische Norm-Entwurf ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Dokument über Qualitätssicherung von AMS, die in prEN 14181 beschrieben ist, und enthält:

- Anforderungen an den Aufstellort und die Kalibrierung von Quecksilber-AMS (QAL2);
- Anforderungen an die laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL 3) und für die jährliche Überwachungsprüfung (AST);
- eine Beschreibung der wichtigsten Prinzipien erhältlicher Quecksilber-AMS, ihre Vorteile, Nachteile und Verfahrenskenngrößen.

Anforderungen an die Verfahrenskenngröße (QAL 1) finden sich nicht in diesem Norm-Entwurf.

Die Kalibrierung und Validierung von Quecksilber-AMS werden durch parallele Messungen gegen das manuellen Referenzverfahren in EN 13211 durchgeführt. Obwohl Quecksilber hauptsächlich als metallisches, gasförmiges Quecksilber (Hg^0) vorkommt, kann es auch in die Staubphase und in kleine Tropfen (Hg^{2+}) überführt werden. AMS für Gesamtquecksilber oder für gasförmiges Quecksilber können gewählt werden. Ob ein AMS für gasförmiges Quecksilber die Anforderungen für Gesamtquecksilber erfüllen kann oder nicht, hängt von der Arbeitsweise und dem Probenahmeort ab.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt Bedingungen und Kriterien für die Auswahl, Aufstellung und Kalibrierung automatischer Messsysteme (AMS) zur Überwachung von Gesamtquecksilber-Konzentrationen von $0,001 \text{ mg/m}^3$ bis $0,5 \text{ mg/m}^3$ ¹⁾ (unter Normbedingungen) in Abgasen aus der Müllverbrennung fest. Das Verfahren darf auch in Abgasen anderer Quellen mit folgender typischer Zusammensetzung anwendbar sein:

Gesamtschwebstaub	0 mg/m ³ bis	20 mg/m ³
C _x H _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
NO _x	0 mg/m ³ bis	500 mg/m ³
CO ₂	Volumenanteil 0 % bis	15 % (tatsächlicher Gehalt)
H ₂ O(g)	Volumenanteil 2 % bis	25 % (tatsächlicher Gehalt)
O ₂	Volumenanteil 8 % bis	15 % (trocken, tatsächlicher Gehalt)
Temperatur	60 °C bis	140 °C

Diese europäische Norm ist ortsspezifisch durch direkte Korrelation mit dem manuellen Referenzverfahren in EN 13211 anwendbar.

Diese europäische Norm ist primär für Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen erarbeitet und validiert worden. Aus technischer Sicht kann sie auf andere Prozesse angewandt werden. Diese Norm ist aus dem generellen Dokument über Qualitätssicherung von AMS, prEN 14181, hergeleitet worden und muss in Verbindung mit diesem Dokument angewandt werden.

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).

ISO 9169, *Air quality — Definition and quantification of performance characteristics of measuring systems under predetermined and imposed test conditions*.

EN 13211, *Luftqualität - Emissionen aus stationären Quellen — Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration*.

prEN 14181, *Emissionen aus stationären Quellen — Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen*.

EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*.

EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999)*.

¹⁾ Wenn nicht anders festgelegt, werden die Volumina in m³ bei trockenen Bedingungen, bezogen auf 273 K und 101,3 kPa sowie auf einen Volumenanteil von 11 % O₂, angegeben.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser europäischen Norm gelten die in EN 13211 und prEN 14181 angegebenen sowie die folgenden Begriffe.

3.1

automatisches Messsystem (AMS)

ein am Messort dauernd installiertes Messsystem für die kontinuierliche Überwachung (ein AMS ist ein Sekundärverfahren, das auf ein Referenzverfahren rückführbar ist) [prEN 14181]

3.2

Querempfindlichkeit

Ansprechen des AMS auf andere Substanzen als Quecksilber

3.3

Linearität

die Fähigkeit eines Messverfahrens, innerhalb gewisser Grenzen ein Gerätesignal oder Ergebnisse zu liefern, die proportional zur Menge der in der Probe zu bestimmenden Substanz sind

Diese Proportionalität wird durch einen a priori definierten mathematischen Ausdruck gegeben.

Die Linearitätsgrenzen sind die Konzentrationsgrenzen im Experiment, zwischen denen ein lineares Kalibriermodell mit bekanntem Vertrauensbereich angewandt werden kann.

ANMERKUNG Dies bezieht sich auf den vom Gerät gemessenen Parameter.

3.4

Grenzwert

die Quecksilberkonzentration, die von der EU-Gesetzgebung (oder von nationalen Behörden) für die Arbeitsweise der Anlage erlaubt ist (d.h. mittlerer Grenzwert). Für andere Zwecke als die vorgeschriebene Verwendung muss der Messwert mit einem festgesetzten Referenzwert verglichen werden.

3.5

Gesamtblindwert

eine Vergleichsprobe, die an der Anlage genau so wie die normalen Proben der Serie genommen wird, mit der Ausnahme, dass bei der Probenahme kein Gas gesammelt wird

3.6

Referenzpunktanzeige

die Geräteanzeige des AMS bei Verwendung von Referenzmaterial [prEN 14181]

3.7

Referenzmaterial für den Referenzpunkt für QAL 3-Zwecke

Simulation des vom Gerät gemessenen Eingangsparameters bei festgelegter, erhöhter Quecksilberkonzentration

3.8

Normbedingungen

Referenzwerte für ein trockenes Gas bei einem Druck von 101,3 kPa und einer Temperatur von 273 K

3.9

t_{sample}

Probenahmedauer des automatischen Messsystems

3.10

t_{cycle}

die gesamte Messzeit des Monitors

3.11**Nullpunktsanzeige**

die Geräteanzeige des AMS bei Verwendung von Nullpunkts-Referenzmaterial [prEN 14181]

3.12**Nullpunkts-Referenzmaterial für QAL 3-Zwecke**

Simulation des vom Gerät gemessenen Eingangsparameters bei einer Quecksilberkonzentration von Null

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Nach prEN 14181 sind drei verschiedene Niveaus der Qualitätssicherung festgelegt, die als Qualitätssicherungsniveaus (QAL) bezeichnet werden. Diese Niveaus enthalten die Eignung eines AMS für die Messaufgabe (z.B. vor dem und beim Kauf des AMS), die Validierung des AMS nach der Installation und die Überprüfung des AMS bei der laufenden Arbeit an einer industriellen Anlage. Eine jährliche Überwachungsprüfung (AST) ist ebenfalls festgelegt.

Die drei Qualitätssicherungsniveaus und die jährliche Überwachungsprüfung können folgendermaßen zusammengefasst werden:

QAL 1: Beurteilung der Eignung des AMS und seines Messverfahrens

In diesem Verfahren werden die Eignung des AMS und seines Messverfahrens beurteilt, um die Übereinstimmung mit den Anforderungen an die Unsicherheit der Messwerte zu bewerten. Dies erfolgt durch die Berechnung der Gesamtunsicherheit, die aus allen Unsicherheitsbeiträgen bestimmt wird, die von den einzelnen Verfahrenskenngrößen herrühren. Diese Eignungsbeurteilung gibt dem Betreiber einer Anlage grundsätzlich die Sicherheit, dass ein AMS die Anforderungen an eine gegebene Unsicherheit erfüllen kann. Das Verfahren für QAL 1 ist in EN ISO 14956 beschrieben.

QAL 2: Qualitätssicherung bei der Installation

Hier werden die Verfahren für die Validierung und Kalibrierung eines AMS nach der Installation an einem industriellen Kamin oder Abgaskanal beschrieben. Im QAL 2 wird eine Anzahl von Doppelbestimmungen gegen das manuelle Referenzverfahren (SRM) nach EN 13211 durchgeführt. Aus den Ergebnissen dieser Parallelbestimmungen wird eine Kalibrierfunktion für das AMS erstellt, und die Unsicherheiten der mit dem AMS erhaltenen Messwerte wird dann gegen die geforderte Unsicherheit beurteilt.

QAL 3: laufende Qualitätssicherung beim Betrieb

In diesem Niveau werden Verfahren angegeben, um nachzuweisen, dass das AMS richtig, d.h. weiterhin mit der geforderten Unsicherheit, arbeitet. Dies wird durch periodische Nullpunkts- und Referenzpunktprüfungen mit anschließender Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe von Regelkarten erreicht. Justierungen von Null- und Referenzpunkt oder Wartung des AMS können je nach den Ergebnissen der Beurteilung nötig sein.

AST: jährliche Überwachungsprüfung

Bei der jährlichen Überwachungsprüfung wird die Gültigkeit der mit dem AMS erhaltenen Messwerte sowohl mit einer Reihe von Funktionsprüfungen als auch durch eine begrenzte Anzahl von Doppelbestimmungen gegen ein geeignetes SRM geprüft. Das Verfahren dient zur Beurteilung, ob die vom AMS erhaltenen Messwerte noch innerhalb der geforderten Unsicherheit liegen – wie in der vorherigen QAL 2-Prüfung gezeigt. Hier wird auch geprüft, ob die bei der vorherigen QAL 2-Prüfung erhaltene Kalibrierfunktion noch gültig ist.