

## DIN EN 14884



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

ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2021-08-18  
Vorgesehen als Ersatz für  
DIN EN 14884:2006-03

**Entwurf**

**Luftbeschaffenheit –  
Emissionen aus stationären Quellen –  
Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration: Automatische  
Messeinrichtungen;  
Deutsche und Englische Fassung prEN 14884:2021**

Air quality –

Stationary source emissions –

Determination of total mercury: Automated measuring systems;

German and English version prEN 14884:2021

Qualité de l'air –

Emissions de sources fixes –

Détermination de la concentration en mercure total: Systèmes automatiques de mesure;

Version allemande et anglaise prEN 14884:2021

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-06-18 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter [www.din.de/go/entwuerfe](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [krdl@din.de](mailto:krdl@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 55 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

## **Nationales Vorwort**

Der Europäische Norm-Entwurf (prEN 14884:2021) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 8 „Emissionen – Gesamtquecksilber“ (Sekretariat: Niederlande, Obmannschaft: Vereinigtes Königreich) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss – benannt worden sind, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 134-04-01-10 UA „Messen von Metallen und Halbmetallen (Emission)“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

## **Änderungen**

Gegenüber DIN EN 14884:2006-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 1: Die Prüfkriterien für QAL1 wurden weitestgehend aus dem Anwendungsbereich gestrichen, da die Leistungsfähigkeitsprüfung von Quecksilber-AMS in EN 15267-3 behandelt ist;
- b) Abschnitt 4: Der Abschnitt zu Symbolen und Abkürzungen wurde hinzugefügt;
- c) Abschnitt 5: Angaben zu verschiedenen Probenahmeverfahren und Konverter für Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> wurden hinzugefügt;
- d) Abschnitt 6: Der Abschnitt wurde an die Struktur von EN 14181:2014, Abschnitt 6 angepasst;
- e) Abschnitt 6.1: Legt eine maximal zulässige Unsicherheit von 40 % fest. Legt fest, dass der niedrigste Emissionsgrenzwert für die Qualitätssicherung verwendet werden muss, wenn dieser weniger als 50 % des Kurzzeit-ELV beträgt;
- f) Abschnitt 6.2: Anforderungen an die Verwendung verschiedener Messbereiche wurden hinzugefügt. Ergänzte Angaben zu Anforderungen der Funktionsprüfungen: Prüfung des Null- und Referenzpunktes; Linearitätsprüfung; Prüfung des Konverterwirkungsgrads; sowie Anforderungen an Einstellzeit und Zykluszeit für Quecksilber-AMS mit Anreicherung;
- g) Abschnitt 6.4: Ergänzende Anforderungen an die Datenerfassung und -auswertung;
- h) Anhang A: Die Beispielrechnung der Kalibrierfunktion wurde durch ein Beispiel mit geringeren Quecksilberkonzentrationen ersetzt, da diese den derzeitigen Vorschriften eher entsprechen;
- i) Anhang B: Eine Aufzählung spezifischer QAL1-Anforderungen an Quecksilber-AMS wurde hinzugefügt;
- j) Anhang C: Ein informativer Anhang mit den wesentlichen technischen Änderungen wurde hinzugefügt;
- k) Literaturhinweise: Aktualisiert

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

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

DIN EN 14181, *Emissionen aus stationären Quellen — Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen*

DIN EN 15267-3, *Luftbeschaffenheit — Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen — Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen*

DIN EN 17255-1, *Emissionen aus stationären Quellen — Datenerfassungs- und Auswerteeinrichtungen — Teil 1: Festlegung von Anforderungen an die Handhabung und den Bericht von Daten*

DIN CEN/TS 17286, *Emissionen aus stationären Quellen — Quecksilbermonitoring mit Sorptionsfallen*

— Leerseite —

|                  |                                                                                                                                          |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Titel de:</i> | Luftbeschaffenheit — Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration: Automatische Messeinrichtungen |
| <i>Titel en:</i> | Air quality — Stationary source emissions — Determination of total mercury: Automated measuring systems                                  |
| <i>Titel fr:</i> | Qualité de l'air — Emissions de sources fixes — Détermination de la concentration en mercure total : Systèmes automatiques de mesurage   |

## Inhalt

|                                                                                                                   | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort .....                                                                                        | 4     |
| Einleitung .....                                                                                                  | 5     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                                                         | 6     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                                                    | 6     |
| 3 Begriffe .....                                                                                                  | 6     |
| 4 Symbole und Abkürzungen .....                                                                                   | 6     |
| 4.1 Symbole .....                                                                                                 | 6     |
| 4.2 Abkürzungen .....                                                                                             | 7     |
| 5 Kurzbeschreibung .....                                                                                          | 8     |
| 6 Kalibrierung und Validierung der automatischen Messeinrichtung (QAL2) .....                                     | 8     |
| 6.1 Allgemeines .....                                                                                             | 8     |
| 6.2 Funktionsprüfung .....                                                                                        | 9     |
| 6.2.1 Allgemeines .....                                                                                           | 9     |
| 6.2.2 Prüfung des Null- und Referenzpunkts (EN 14181 Anhang A.7) .....                                            | 9     |
| 6.2.3 Linearitätsprüfungen (EN 14181 Anhang A.8 und Anhang B) .....                                               | 10    |
| 6.2.4 Einstellzeit (EN 14181 Anhang A.11) .....                                                                   | 10    |
| 6.2.5 Zykluszeit bei AMS mit Anreicherung .....                                                                   | 10    |
| 6.2.6 Konverterwirkungsgrad .....                                                                                 | 10    |
| 6.3 Vergleichsmessungen mit dem Standardreferenzverfahren .....                                                   | 10    |
| 6.4 Auswertung der Daten .....                                                                                    | 11    |
| 6.4.1 Vorbereitung der Daten .....                                                                                | 11    |
| 6.4.2 Auswahl der Datenpunkte aus automatischem Standardreferenzverfahren .....                                   | 11    |
| 6.4.3 Erstellen der Kalibrierfunktion .....                                                                       | 11    |
| 6.5 Kalibrierfunktion der automatischen Messeinrichtung und deren Gültigkeit .....                                | 11    |
| 6.6 Berechnung der Variabilität .....                                                                             | 11    |
| 6.7 Variabilitätsprüfung .....                                                                                    | 12    |
| 6.8 QAL2-Bericht .....                                                                                            | 12    |
| 7 Laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL3) .....                                                           | 12    |
| 8 Jährliche Funktionsprüfung (AST) .....                                                                          | 12    |
| 9 Dokumentation .....                                                                                             | 12    |
| Anhang A (informativ) Beispiel für die Berechnung der Kalibrierfunktion und für die<br>Variabilitätsprüfung ..... | 13    |
| A.1 Allgemeines .....                                                                                             | 13    |
| A.2 Auswertung der Daten .....                                                                                    | 13    |
| A.2.1 Allgemeines .....                                                                                           | 13    |
| A.2.2 Berechnung der Messwerte des Standardreferenzverfahrens bei Normbedingungen .....                           | 15    |
| A.2.3 Kalibrierfunktion .....                                                                                     | 17    |
| A.2.4 Kalibrierte Werte der automatischen Messeinrichtung .....                                                   | 18    |
| A.2.5 Umrechnung der Daten auf Normbedingungen .....                                                              | 19    |
| A.2.6 Gültiger Kalibrierbereich .....                                                                             | 20    |
| A.2.7 Variabilitätsprüfung .....                                                                                  | 21    |
| Anhang B (normativ) Qualitätssicherungsstufe 1 .....                                                              | 23    |

|            |                                                                      |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>B.1</b> | <b>Allgemeines .....</b>                                             | <b>23</b> |
| <b>B.2</b> | <b>Prüfungen des Null- und Referenzpunkts .....</b>                  | <b>23</b> |
| <b>B.3</b> | <b>Prüfung des Konverterwirkungsgrads.....</b>                       | <b>23</b> |
| <b>B.4</b> | <b>QAL3-Prüfungen .....</b>                                          | <b>23</b> |
| <b>B.5</b> | <b>Automatische Quecksilbermesseinrichtung mit Anreicherung.....</b> | <b>23</b> |
|            | <b>Anhang C (informativ) Wesentliche technische Änderungen .....</b> | <b>24</b> |
|            | <b>Literaturhinweise.....</b>                                        | <b>25</b> |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14884:2021) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird die EN 14884:2005 ersetzen.

## Einleitung

Dieses Dokument beschreibt die Verfahren zur Qualitätssicherung von automatischen Messeinrichtungen (AMS) zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration im Abgas. Sie dienen dem Nachweis der Einhaltung von Anforderungen an die Unsicherheit von Messwerten, die in Vorschriften, z. B. EU-Richtlinien [1], nationaler Gesetzgebung oder anderen festgelegt sind.

Das Dokument leitet sich aus der EN 14181 her, in der allgemeine Verfahren zum Bestimmen von Qualitätssicherungsstufen (QAL) für automatische Messeinrichtungen (AMS) festgelegt werden, die zur Bestimmung von Abgaskomponenten und anderen Abgasparametern in industriellen Anlagen eingesetzt werden. Es ergänzt EN 14181 und enthält eine spezifische Anleitung für Gesamtquecksilbermessungen. Es ist nur in Verbindung mit EN 14181 anwendbar.

Die Kalibrierung und Validierung von automatischen Messeinrichtungen zur Bestimmung von Gesamtquecksilber in der Dampfphase basiert auf Vergleichsmessungen mit dem manuellen Verfahren nach EN 13211. Die Quecksilberspezies (elementares  $\text{Hg}^0$  und oxidiertes  $\text{Hg}^{2+}$ ) und der physikalische Zustand (gasförmig, staubgebunden oder in kleinen Tropfen) kann stark von der Art des zu überwachenden Prozesses abhängen und dies wird bei der Anwendung des Standardreferenzverfahrens berücksichtigt.

Anhang C enthält Einzelheiten zu wesentlichen technischen Änderungen dieser Europäischen Norm gegenüber der vorhergehenden Ausgabe.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Anforderungen fest für die Kalibrierung und Validierung (QAL2), die laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL3) und die jährliche Funktionsprüfung (AST) von automatischen Messeinrichtungen (AMS), die zur Überwachung der Gesamtquecksilberemissionen aus stationären Quellen zum Nachweis des Einhaltens von Emissionsgrenzwerten (ELV) verwendet werden. Dieses Dokument ist aus EN 14181 abgeleitet und ist nur in Verbindung mit EN 14181 anwendbar. Dieses Dokument legt in Anhang B zudem Anforderungen für die Eignungsprüfung (QAL1) fest, die bei der nächsten Überarbeitung der EN 15267-3 in diese Norm eingearbeitet werden.

Dieses Dokument ist in Verbindung mit dem in EN 13211 beschriebenen Standardreferenzverfahren (SRM) anwendbar.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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).

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

EN 14181:2014, *Emissionen aus stationären Quellen — Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen*

EN 15267-3, *Luftbeschaffenheit — Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen — Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen*

EN 17255-1, *Emissionen aus stationären Quellen — Datenerfassungs- und Auswerteeinrichtungen — Teil 1: Festlegung von Anforderungen an die Handhabung und den Bericht von Daten*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 13211 und EN 14181.

## 4 Symbole und Abkürzungen

### 4.1 Symbole

|           |                                                                         |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------|
| $a$       | Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion                                   |
| $\hat{a}$ | bester Schätzwert von $a$                                               |
| $b$       | Steigung der Kalibrierfunktion                                          |
| $\hat{b}$ | bester Schätzwert von $b$                                               |
| $D_i$     | Differenz zwischen SRM-Wert $y_i$ und kalibriertem AMS-Wert $\hat{y}_i$ |
| $\bar{D}$ | Mittelwert von $D_i$                                                    |
| $E$       | Emissionsgrenzwert                                                      |
| $h$       | absoluter Volumengehalt an Wasser, in Prozent;                          |
| $i$       | Zähler                                                                  |

|                         |                                                                                                                                    |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $N$                     | Anzahl der Wertepaare der Vergleichsmessungen                                                                                      |
| $k_v$                   | Prüfwert für die Variabilität                                                                                                      |
| $o$                     | Volumengehalt an Sauerstoff in trockenem Gas, in Prozent                                                                           |
| $p$                     | Überdruck                                                                                                                          |
| $s_D$                   | Standardabweichung der Differenzen $D_i$ der Vergleichsmessungen                                                                   |
| $t$                     | Temperatur in Grad Celsius                                                                                                         |
| $t_{90}$                | Einstellzeit                                                                                                                       |
| $t_{\text{cycle}}$      | gesamtes Messzeitintervall einer automatischen Messeinrichtung mit Anreicherung                                                    |
| $t_{\text{sample}}$     | Probenahmedauer einer automatischen Messeinrichtung mit Anreicherung                                                               |
| $U_{\text{max}}$        | maximal zulässige erweiterte Unsicherheit                                                                                          |
| $x_i$                   | i-tes Messsignal der automatischen Messeinrichtung unter AMS-Messbedingungen                                                       |
| $\bar{x}$               | Mittelwert der Messsignale der automatischen Messeinrichtung                                                                       |
| $y_i$                   | i-ter Messwert des Standardreferenzverfahrens                                                                                      |
| $\bar{y}$               | Mittelwert der Messwerte des Standardreferenzverfahrens                                                                            |
| $y_{i,s}$               | i-ter SRM-Messwert bei Normbedingungen                                                                                             |
| $y_s$                   | SRM-Messwert bei Normbedingungen                                                                                                   |
| $y_{s,\text{min}}$      | niedrigster SRM-Messwert bei Normbedingungen                                                                                       |
| $y_{s,\text{max}}$      | höchster SRM-Messwert bei Normbedingungen                                                                                          |
| $\hat{y}_i$             | bester Schätzwert des „wahren Wertes“, berechnet aus dem Messsignal der AMS $x_i$ anhand der Kalibrierfunktion                     |
| $\hat{y}_{i,s}$         | bester Schätzwert des „wahren Wertes“, berechnet aus dem Messsignal der AMS $x_i$ anhand der Kalibrierfunktion bei Normbedingungen |
| $\Delta y_{\text{max}}$ | Unterschied zwischen dem niedrigsten und höchsten SRM-Messwert bei Normbedingungen                                                 |
| $\sigma_0$              | Standardabweichung, die der aus den Anforderungen der Gesetzgebung abgeleiteten Unsicherheit zugeordnet ist                        |

## 4.2 Abkürzungen

|      |                                                                                     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| AMS  | automatische Messeinrichtung (en: automated measuring system)                       |
| AST  | jährliche Funktionsprüfung (en: annual surveillance test)                           |
| DAHS | Datenerfassungs- und Auswerteeinrichtung (en: data acquisition and handling system) |
| ELV  | Emissionsgrenzwert (en: emission limit value)                                       |
| QAL  | Qualitätssicherungsstufe (en: quality assurance level)                              |
| QAL1 | erste Qualitätssicherungsstufe (en: first quality assurance level)                  |
| QAL2 | zweite Qualitätssicherungsstufe (en: second quality assurance level)                |
| QAL3 | dritte Qualitätssicherungsstufe (en: third quality assurance level)                 |
| SRM  | Standardreferenzverfahren (en: standard reference method)                           |

## 5 Kurzbeschreibung

Die AMS misst das gesamte gasförmige Quecksilber in elementarer und oxidiert Form. Hierzu ist ein Konverter erforderlich, um das oxidierte Quecksilber vor der Messung zu elementarem Quecksilber zu reduzieren. Quecksilberverbindungen sind reaktionsfreudig und können sich in der Probenahmeeinrichtung an Partikelablagerungen anlagern. Daher wird die Probe häufig mit Stickstoff oder Luft verdünnt, um den Probentransport zu unterstützen und Kreuzinterferenzen durch andere Gaskomponenten in der Abgas-Matrix zu verringern. Die automatische Quecksilber-Messeinrichtung muss in der Lage sein, die Gesamtkonzentration in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  zu messen und das unverdünnte, gasförmige Quecksilber ungeachtet der Bindungsform anzugeben.

**ANMERKUNG** AMS geben die Quecksilberkonzentration häufig bezogen auf feuchte Bedingungen an, d. h. der Wasserdampf aus der Prozessprobe findet sich in der Prüfprobe wieder. Um die Quecksilberkonzentration an trockene Bezugsbedingungen anzupassen, muss der Wassergehalt bestimmt werden. Sollte der Wassergehalt von keiner der installierten AMS bestimmt werden, ist die Verwendung des berechneten Wassergehalts nach CEN/TS 17286 [2] zulässig.

Die allgemeinen Grundsätze der Qualitätssicherung von AMS werden in EN 14181 beschrieben. Diese gelten für die vorliegende Norm mit den nachstehenden spezifischen Ergänzungen im Hinblick auf Quecksilber-AMS.

In diesem Zusammenhang ist die AMS ein System, das kontinuierlich den Quecksilbergehalt im Abgas bestimmt. Das kann ein kontinuierliches Quecksilber-Messgerät sein, das typischerweise einen Minutenmittelwert der Konzentration auf der Grundlage diskreter oder zeitintegrierter Datenaufnahme angibt. Alternativ kann es ein System sein, in dem das Quecksilber im Abgas vor der Analyse z. B. in einer Goldfalle angereichert wird, üblicherweise in einem Messzeitintervall zwischen 2 min und 10 min. Häufig werden hierbei zwei parallele Goldfallen eingesetzt, um eine kontinuierliche Probenahme und Analyse zu gewährleisten. Anhang B enthält quecksilberspezifische Anforderungen für die QAL1-Eignungsprüfung, die bei der nächsten Überprüfung von EN 15267-3 in diese Norm eingearbeitet werden.

In Langzeit-Probenahmeeinrichtungen erfolgt die kontinuierliche, wiederholte Abgasprobenahme mit paarweise angeordneten Sorptionsfallen in der Abgasleitung und anschließender Analyse der zeitintegrierten Proben. Die Probenahmedauer der Langzeitprobenahme liegt in der Regel zwischen einem Tag und zwei Wochen. Die Anforderungen für die Eignungsprüfung, Funktionsprüfungen und allgemeine Qualitätssicherung für Langzeit-Probenahmeeinrichtungen werden in CEN/TS 17286 [2] beschrieben. Allerdings erfordern diese Systeme ebenfalls eine QAL2-Kalibrierung nach EN 14181 und der vorliegenden Norm, mit Ausnahme der Funktionsprüfungen (EN 14181:2014, 6.2 und 8.2). Alternative Funktionsprüfungen und Qualitätssicherungsverfahren sind in CEN/TS 17286 [2] festgelegt.

## 6 Kalibrierung und Validierung der automatischen Messeinrichtung (QAL2)

### 6.1 Allgemeines

Die automatische Messeinrichtung muss mit den in 6.2 und 6.8 der vorliegenden Norm festgelegten Modifikationen nach EN 14181 kalibriert und validiert werden. Sofern durch Vorschriften nicht anderweitig festgelegt, liegt die maximal zulässige Unsicherheit bei 40 % des Tages-Emissionsgrenzwert (Tages-ELV). EN 14181 legt fest, dass der Kurzzeit-ELV – d. h., der Tages-ELV – zur Qualitätssicherung verwendet wird.

Für Quecksilber darf jedoch ein niedrigerer Langzeit-ELV, z. B. der Jahres-ELV festgelegt werden. Wenn der Langzeit-ELV weniger als 50 % des Kurzzeit-ELV beträgt, muss für alle Qualitätssicherungsbeurteilungen der Langzeit-ELV anstelle des Tages-ELV verwendet werden.

**ANMERKUNG 1** Zur Qualitätssicherung ist ein Vielfaches des Langzeit-ELV zulässig, sofern dies mit der zuständigen Behörde abgestimmt wurde, z. B. um bei QAL2-Prüfungen variablen Quecksilberemissionen Rechnung zu tragen.

**ANMERKUNG 2** Anhang A enthält ein Beispiel für die Auswertung der QAL2 bei einer AMS.

## **6.2 Funktionsprüfung**

### **6.2.1 Allgemeines**

Funktionsprüfungen werden durchgeführt um sicherzustellen, dass die AMS entsprechend der Spezifikationen arbeitet und um die aktiven Messkomponenten zu überprüfen, damit sichergestellt ist, dass diese nicht übermäßig durch Kontamination beeinflusst werden. Die Funktionsprüfungen müssen in Übereinstimmung mit EN 14181:2014, Anhang A mit den nachstehend beschriebenen Modifikationen durchgeführt werden. Für die Funktionsprüfungen darf elementares oder oxidiertes Referenzmaterial verwendet werden, wobei für die Prüfung des Konverterwirkungsgrads ausschließlich oxidiertes Referenzmaterial zum Einsatz kommt (z.B.  $\text{HgCl}_2$ ). Die Betriebsanweisungen des Herstellers der Referenzmaterial-Generatoren müssen befolgt werden, um einen ausreichenden Volumenstrom an Referenzmaterial sicherzustellen, damit ein Eindringen von Abgas in die Messsonde verhindert wird. Die Unsicherheit des Referenzmaterials muss im Prüflabor bestimmt und von diesem angegeben werden. Die Funktionsprüfung muss von einem erfahrenen Prüflabor durchgeführt werden, das von der zuständigen Behörde anerkannt ist. Die unabhängigen Referenzmaterial-Generatoren müssen auf nationale Standards zurückgeführt werden können.

Bei allen Funktionsprüfungen muss gasförmiges Referenzmaterial die gesamte AMS durchströmen, einschließlich Filter, Verdünnungssystem (sofern vorhanden), Probenahmeleitung und der Konvertereinrichtung für oxidiertes Quecksilber. Wenn das Referenzmaterial bei AMS älterer Bauart nicht vor dem Probenahmefilter eingeleitet werden kann, sind gegebenenfalls Elemente der Probenahme-einrichtung zu umgehen. In diesem Fall muss das Prüflabor eine Nichtkonformität mit dieser Norm angeben.

Im Fall von oxidiertem Quecksilber wird üblicherweise ein wasserdampfhaltiges Referenzmaterial verwendet, um Quecksilberverluste und Verschleppungen in der Probenahmeeinrichtung gering zu halten. Bei der korrekten Volumenbestimmung der Referenz-Quecksilberkonzentration muss die eingeleitete Wasserdampfkonzentration berücksichtigt werden, die idealerweise konstant gehalten werden sollte. Wenn in einem Generator für oxidiertes Quecksilber des Prüflabors Quecksilberchlorid-Lösungen verwendet werden, sollte die Stabilität dieser Lösungen vom Prüflabor überprüft werden.

### **6.2.2 Prüfung des Null- und Referenzpunkts (EN 14181, Anhang A.7)**

Bei der Prüfung des Null- und Referenzpunkts muss Referenzmaterial durch die gesamte AMS geleitet werden. Die ausgewählte Referenzkonzentration darf nicht mehr als 200 % des Tages-ELV betragen. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Referenzergebnis und der Referenzgaskonzentration muss besser als 5,0 % des Tages-ELV sein. Wenn die erste Referenzprüfung außerhalb dieser Toleranz liegt, muss die AMS nach dem QAL1-Referenzverfahren justiert und erneut geprüft werden. Die Ergebnisse dieser Justierungen müssen vom Prüflabor angegeben werden.

Wenn zum Erstellen der Kalibrierfunktion nach EN 14181:2014, 6.4.3 Verfahren b) oder c) der Nullpunkt verwendet wird, muss durch eine Nullpunktprüfung nachgewiesen werden, dass die AMS bei einer Nullkonzentration einen Wert auf oder unter der Nachweisgrenze anzeigt (wie in QAL1 dargestellt). Die Prüfergebnisse müssen im QAL2-Kalibrierungsbericht enthalten sein.

Wenn zum Erstellen der Kalibrierfunktion nach EN 14181:2014, 6.4.3 Verfahren c) der Referenzpunkt verwendet wird, muss die erweiterte Unsicherheit des Referenzmaterials innerhalb  $\pm 5\%$  der Referenzkonzentration oder  $\pm 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegen, je nachdem, welcher Wert höher ist. Die Prüfergebnisse müssen im QAL2-Kalibrierungsbericht enthalten sein. In diesem Fall muss die Referenzgaskonzentration auch mit dem Standardreferenzverfahren gemessen werden, indem das erzeugte Prüfgas des unabhängigen Quecksilbergenerators durch die SRM-Probenahmeapparatur geleitet wird. Hierzu wird das erzeugte Prüfgas des Quecksilbergenerators für gleichzeitige Messungen von AMS und SRM geteilt. Ist dies aufgrund einer unzureichenden Durchflussrate des Generators nicht möglich, ist eine Umschaltung des erzeugten Prüfgases von der AMS auf das SRM für aufeinanderfolgende Messungen zulässig.

### 6.2.3 Linearitätsprüfungen (EN 14181, Anhang A.8 und Anhang B)

Bei Linearitätsprüfungen muss gasförmiges Referenzmaterial durch die gesamte AMS geleitet werden.

EN 14181 legt fest, dass der Konzentrationsbereich für die Linearitätsprüfung mindestens den Tages-ELV umfassen muss. Allerdings muss der Messbereich der Einrichtung auch die vom Prozess emittierten Spitzenkonzentrationen erfassen, wodurch die höchste für die Linearitätsprüfung festgelegte Konzentration weit über dem Kurzzeit-ELV liegen kann.

Wenn die angenommenen Prozess-Spitzenkonzentrationen über dem Tages-ELV liegen, dürfen zusätzliche Konzentrationsstufen festgelegt werden, sofern diese die Residuenprüfung auf Grundlage des Tages-ELV bestehen.

### 6.2.4 Einstellzeit (EN 14181, Anhang A.11)

Bei den Prüfungen der Einstellzeit muss Referenzmaterial durch die gesamte AMS geleitet werden.

Das Kriterium für das Bestehen wird bei AMS mit Anreicherung um die Zykluszeit der AMS erhöht. Wenn beispielsweise das Kriterium für die Einstellzeit für AMS ohne Anreicherung 400 s ist und die Zykluszeit einer AMS mit Anreicherung bei 620 s liegt, ist das Kriterium für die Einstellzeit 1020 s (17 min).

### 6.2.5 Zykluszeit bei AMS mit Anreicherung

AMS mit Quecksilber-Anreicherung zeichnen sich durch ein gesamtes Messzeitintervall,  $t_{\text{cycle}}$  und eine gesamte Probenahmedauer,  $t_{\text{sample}}$ , aus. Das Verhältnis von  $t_{\text{sample}}$  zu  $t_{\text{cycle}}$  muss größer 90 % sein. Jedoch ist ein Verhältnis von  $t_{\text{sample}}$  zu  $t_{\text{cycle}}$  von kleiner 90 % zulässig, wenn die Massenkonzentration von Quecksilber nicht schnell wechselt, die Genehmigung der zuständigen Behörde vorausgesetzt.

Die maximale Länge des Messzeitintervalls darf bei diesen AMS nicht länger als der kürzeste ELV-Mittelungszeitraum sein, z. B. 30 min.

### 6.2.6 Konverterwirkungsgrad

Mit der Prüfung des AMS-Konverterwirkungsgrads wird der Grad der Konvertierung von oxidiertem zu elementarem Quecksilber nachgewiesen. Auf die Messsonde muss vor dem Filter oxidiertes Referenzmaterial (z. B.  $\text{HgCl}_2$ ) aufgegeben werden, um Quecksilberverluste in der Probenahmeeinrichtung zu überprüfen. Der Konverterwirkungsgrad wird definiert als die gemessene Quecksilberkonzentration geteilt durch die zu erwartende Quecksilberreferenzkonzentration mal 100 %. Der Konverterwirkungsgrad muss  $\geq 90$  % sein. Beim Umgang mit oxidierten Quecksilber-Referenzgasen ist besondere Vorsicht geboten, da Oberflächenreaktionen in der Probenahmegasleitung zu längeren Einstellzeiten als bei elementaren Quecksilber-Referenzgasen führen können.

## 6.3 Vergleichsmessungen mit dem Standardreferenzverfahren

Bei der QAL2 nach EN 14181 müssen mit der AMS und dem SRM mindestens 15 Vergleichsmessungen durchgeführt werden, um die AMS durch ein unabhängiges Verfahren zu kalibrieren und zu validieren. Die Messungen müssen bei normalen Betriebsbedingungen der Anlage erfolgen, wie in EN 14181 beschrieben.

Bei AMS mit Hg-Anreicherung muss die Messung mit dem Standardreferenzverfahren am Anfang eines neuen AMS-Gesamtmesszyklus beginnen und für eine Anzahl an vollständigen Messzyklen durchgeführt werden. Außerdem müssen die Anforderungen an die Probenahmedauer aus EN 14181 erfüllt sein.

Das SRM muss in Übereinstimmung mit EN 13211 angewendet werden. Alternativverfahren, die mit dem SRM nach EN 14793 nachweislich gleichwertig sind, dürfen von der zuständigen Behörde zugelassen werden und müssen in Übereinstimmung mit den zutreffenden Europäischen oder ISO-Normen angewendet werden.

Eine geringere Anzahl an Messungen und eine längere Probenahmedauer der einzelnen SRM-Messungen kann eine bessere Bestimmung sehr niedriger Quecksilberkonzentrationen ermöglichen. Wenn zu erwarten ist, dass die Mehrzahl der SRM-Messergebnisse unterhalb der maximal zulässigen Unsicherheit liegt, muss die Probenahmedauer auf bis zu 2 h je Prüfung verlängert werden. Die Anzahl der Vergleichsmessungen darf in diesem Fall auf mindestens 5 gültige Messungen an 3 aufeinanderfolgenden Tagen verringert werden. Die gesamte SRM-Probenahmedauer muss mindestens 7,5 h betragen. Das entspricht 15-mal 30 min (Mindestanforderung). Die Probenahmedauer muss bei allen Vergleichsmessungen gleich sein. Wenn jedoch mehr als 2 der AMS-Messwerte über der maximal zulässigen Unsicherheit liegen, ist eine vollständige QAL2 erforderlich.

Wenn alle SRM-Messergebnisse unterhalb der maximal zulässigen Unsicherheit liegen und  $y_{s, \min}$  weniger als 30 % des Emissionsgrenzwerts beträgt, darf gemäß EN 14181 Verfahren c) verwendet werden, um die Qualität der Kalibrierung durch Referenzmaterial zu verbessern. In diesem Fall muss die Unsicherheit des Referenzmaterials den Anforderungen aus 6.2.1 der vorliegenden Norm entsprechen.

## **6.4 Auswertung der Daten**

### **6.4.1 Vorbereitung der Daten**

#### **6.4.1.1 Automatische Aufzeichnung der Ausgangssignale der automatischen Messeinrichtung**

Das unmittelbar vom Prüflabor aufzuzeichnende Ausgangssignal der AMS darf analog und/oder digital sein. Die AMS muss so konfiguriert sein, dass der Ausgangsbereich groß genug ist, um Signale mit ausreichender Auflösung zu liefern. Bei analogem Ausgang muss das unmittelbare AMS-Ausgangssignal während der Vergleichsmessungen automatisch aufgezeichnet werden, damit es elektronisch gemittelt werden kann.

Wenn alternativ die Datenerfassungs- und Auswerteeinrichtung (DAHS) der Anlage zur Gewinnung der gemessenen Rohdaten verwendet wird, muss diese den Anforderungen von EN 17255-1 genügen.

Während der SRM-Probenahme müssen die AMS-Null- und Referenzpunkttests verhindert werden.

#### **6.4.1.2 Datenerfassung**

Die Datenerfassungsintervalle aus einem analogen oder digitalen Ausgang dürfen 10 s nicht überschreiten. Datenerfassungsintervalle und Mittelungszeiten müssen im Kalibrierungsbericht angegeben sein.

**ANMERKUNG** Wenn das DAHS der Anlage zur Erfassung der gemessenen Rohdaten verwendet wird, ist die Auswertung unter Verwendung von Minutenmittelwerten zulässig.

### **6.4.2 Auswahl der Datenpunkte aus automatischem Standardreferenzverfahren**

Da das SRM für Quecksilber manuell erfolgt, findet EN 14181:2014, 6.4.2 keine Anwendung.

### **6.4.3 Erstellen der Kalibrierfunktion**

Keine zusätzlichen Anforderungen als EN 14181:2014, 6.4.3.

## **6.5 Kalibrierfunktion der automatischen Messeinrichtung und deren Gültigkeit**

Keine zusätzlichen Anforderungen als EN 14181:2014, 6.5.

## **6.6 Berechnung der Variabilität**

Keine zusätzlichen Anforderungen als EN 14181:2014, 6.6.

## 6.7 Variabilitätsprüfung

Wenn die mittlere Quecksilberkonzentration der SRM-Messungen  $< 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist, darf das in EN 14181, 6.7 festgelegte Kriterium für das Bestehen wie folgt geändert werden. Die Variabilität gilt als akzeptiert, wenn  $sD \leq 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist.

## 6.8 QAL2-Bericht

Der QAL2-Bericht muss alle Abweichungen von den in EN 14181 und in dieser Europäischen Norm festgelegten Verfahren darstellen und deren mögliche Auswirkung auf die erzielten Ergebnisse bewerten.

## 7 Laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL3)

QAL3 muss in Übereinstimmung mit EN 14181 durchgeführt werden. Wenn bei der QAL3 Generatoren zur Herstellung von Quecksilber-Referenzmaterial verwendet werden, die nicht in die AMS integriert sind, ist besonders darauf zu achten, dass Einstellwert und Leistung der Generatoren dem früheren Verhalten entsprechen, um eine scheinbare Abweichung der AMS zu vermeiden, die eigentlich auf die Instabilität des Referenzmaterials zurückzuführen ist.

In die AMS integrierte Generatoren für elementares oder oxidiertes Quecksilber können für QAL3 verwendet werden, sofern sie nach EN 15267-3 als QAL3-geeignet geprüft wurden.

## 8 Jährliche Funktionsprüfung (AST)

Die AST muss nach EN 14181 durchgeführt werden. Der erste Teil der AST sind die Funktionsprüfungen, die nach Anhang A der EN 14181:2014 mit den in 6.2 der vorliegenden Norm festgelegten Modifikationen und Ergänzungen einschließlich der Prüfung des Konverterwirkungsgrads durchgeführt werden müssen.

Bei einer mittleren SRM-Quecksilberkonzentration von  $< 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dürfen die in EN 14181, 8.6 festgelegten Kriterien für das Bestehen wie folgt geändert werden. Die Variabilität gilt als akzeptiert, wenn  $sD \leq 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist. Die Validität gilt als akzeptiert, wenn  $|D| \leq 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist.

## 9 Dokumentation

Die Dokumentation der automatischen Messeinrichtung muss den Anforderungen von EN 14181 genügen.

## Anhang A (informativ)

### Beispiel für die Berechnung der Kalibrierfunktion und für die Variabilitätsprüfung

#### A.1 Allgemeines

Der Zweck von QAL2 ist es, eine Kalibrierung durchzuführen, die Variabilität zu bestimmen und die Erfüllung gesetzlicher Anforderungen bezüglich der Messunsicherheit zu prüfen. Das Berechnungsverfahren von QAL2 richtet sich nach EN 14181, Abschnitt 6.

In diesem Beispiel wird vorausgesetzt, dass die Messungen mit der automatischen Messeinrichtung und dem Standardreferenzverfahren an einer Verbrennungsanlage für Haushaltsabfälle durchgeführt wurden. Die Quecksilber-AMS der Anlage basiert auf der Hochtemperatur-Konvertierung von  $\text{Hg}^{2+}$  und der kontinuierlichen spektralphotometrischen Bestimmung von  $\text{Hg}^0$  (UV). Während der Messungen wird das elektrische Ausgangssignal aufgezeichnet. Die Referenzbedingungen, auf die sich das Ausgangssignal bezieht (AMS-Betriebsbedingungen), müssen überprüft werden; grundsätzlich ist eine interne Korrektur der Ergebnisse auf Trockenbasis der AMS bei 273 K, 1 013 hPa („Normbedingungen / trocken“) zulässig. Im folgenden Beispiel ist das Ausgangssignal jedoch bei „Normbedingungen / feucht“ (AMS-Betriebsbedingungen) angegeben, wie für eine automatische Messeinrichtung üblich.

Die Messungen mit dem Standardreferenzverfahren wurden nach EN 13211 durchgeführt. In den meisten Fällen werden die SRM-Ergebnisse bei „Normbedingungen / trocken“ gemessen (ohne Sauerstoffkorrektur) und müssen anschließend an die AMS-Betriebsbedingungen angepasst werden (siehe EN 14181, 6.4). Außerdem wurden die Bezugsgrößen (in diesem Beispiel Feuchte und Sauerstoff), wie von EN 14181 gefordert, mit der AMS der Anlage und der Ausrüstung für das Standardreferenzverfahren bestimmt.

Auf der Grundlage dieser Messungen wurde nach EN 14181 die Kalibrierfunktion berechnet sowie die Variabilität geprüft. Als Messunsicherheit eines einzelnen Messwertes werden 40 % des täglichen Emissionsgrenzwertes (95-%-Vertrauensbereich) angenommen.

#### A.2 Auswertung der Daten

##### A.2.1 Allgemeines

Tabelle A.1 enthält die in diesem Beispiel verwendeten Messverfahren und Anforderungen.

**Tabelle A.1 — Messverfahren und Anforderungen**

| Parameter                                | Gesamtquecksilber                                                                       |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| AMS-Verfahren                            | Hochtemperatur-Konvertierung und kontinuierliche spektralphotometrische Bestimmung (UV) |
| Offset der automatischen Messeinrichtung | 4 mA                                                                                    |
| AMS-Betriebsbedingungen                  | norm, feucht (1 013 hPa, 273 K)                                                         |
| SRM-Verfahren                            | manuell, nasschemisch – EN 13211                                                        |