

TEXTE

114/2026

Abschlussbericht

Messen geringer Quecksilberkonzentrationen im Abgas von industriellen Prozessen zur Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen für das Standardreferenzverfahren nach EN 13211 (2001) sowie das Alternativverfahren nach CEN/TS 17286 (2019) (Sorbent Traps)

von:

Ute Zunzer, Johannes Pfingsten, Stanislav Janz
VDZ Service GmbH, Düsseldorf

Christian Tebert, Robin Memelink

Ökopol - Institut für Ökologie und Politik GmbH, Hamburg

TEXTE 114/2026

REFOPLAN des Bundesministeriums Umwelt,
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3721 52 204 0

Abschlussbericht

Messen geringer Quecksilberkonzentrationen im Abgas von industriellen Prozessen zur Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen für das Standardreferenzverfahren nach EN 13211 (2001) sowie das Alternativverfahren nach CEN/TS 17286 (2019) (Sorbent Traps)

von

Ute Zunzer, Johannes Pfingsten, Stanislav Janz
VDZ Service GmbH, Düsseldorf

Christian Tebert, Robin Memelink

Ökopol - Institut für Ökologie und Politik GmbH,
Hamburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

VDZ Service GmbH
Toulouser Allee 71
40476 Düsseldorf

Abschlussdatum:

Januar 2025

Redaktion:

Fachgebiet II 4.1 - Grundsatzfragen der Luftreinhaltung
Anja Lutterberg

DOI:

<https://doi.org/10.60810/openumwelt-7768>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2026

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen*Autoren.

Danksagung

Die Autorinnen und Autoren des Berichts bedanken sich bei all denjenigen die zu einem Gelingen des Vorhabens „Messen geringer Quecksilberkonzentrationen im Abgas von industriellen Prozessen“ beigetragen haben.

Hervorzuheben sind hierbei die an den Messungen beteiligten Mitarbeitenden der drei Emissionsmessstellen ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co., TÜV Rheinland Energy & Environment GmbH sowie der VDZ Service GmbH, die durch ihre verlässliche und sorgfältige Arbeit bei den Messungen und die fachlichen, konstruktiven Diskussionen hinsichtlich der Planung, Durchführung der Messungen und Auswertung der Ergebnisse maßgeblich zum Erfolg des Vorhabens beigetragen haben.

Der Dank gilt auch allen Anlagenbetreibern, die Ihre Anlagen für die Ringversuchsmessungen zur Verfügung gestellt haben und sowohl in der Vorbereitung, Vor-Ort sowie in der Nachbereitung des Versuches einen reibungslosen Ablauf des Vorhabens ermöglicht haben.

Kurzbeschreibung: Messen geringer Quecksilberkonzentrationen im Abgas von industriellen Prozessen zur Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen für das Standardreferenzverfahren nach EN 13211 (2001) sowie das Alternativverfahren nach CEN/TS 17286 (2019) (Sorbent Traps)

Die vor dem Jahr 2001 durchgeführte Validierung des Referenzverfahrens DIN EN 13211 zur Messung von Quecksilberemissionen spiegelt den damaligen Stand der Mess- und Analysentechnik wider und führte letztlich dazu, dass die Eignung der DIN EN 13211 für die Überwachung von Emissionsbegrenzungen von 0,03 mg/m³ im Tagesmittel sowie 0,05 mg/m³ im Halbstundenmittel anerkannt wurde.

Die Umsetzung des BVT-Merkblatts für Großfeuerungsanlagen über eine Neufassung der 13. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vom 6. Juli 2021 hat zu einer Absenkung der Emissionsbegrenzung für Quecksilber geführt. Je nach Anlagenart gelten nach einer Übergangsfrist Tagesmittelwerte ab 0,005 mg/m³.

Vor diesem Hintergrund war fraglich, ob die neuen Emissionsbegrenzungen mit dem bisherigen Standardreferenzverfahren DIN EN 13211 zu überwachen sind. Weiterentwicklungen in der Mess- und Analysentechnik sowie weitere Erfahrungen mit dem Verfahren haben dazu geführt, dass geringe Quecksilbergehalte durch das Verfahren zugänglich sein sollten. Zudem wurde ein neues Verfahren CEN/TS 17286 zur Messung mittels Sorbent Traps veröffentlicht, mit dem ebenfalls niedrige Quecksilbergehalte messbar sein sollen. Ziel des Vorhabens war es, DIN EN 13211 unter Berücksichtigung der VDI Expertenempfehlung VDI EE 3836 Blatt 2 sowie der CEN/TS 17286 im Rahmen von Feldversuchen zu vergleichen und statistische Kenngrößen zu der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung abzuleiten.

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen, dass sowohl DIN EN 13211 unter Berücksichtigung von VDI EE 3836 Blatt 2 als auch CEN/TS 17286 zur Quecksilberbestimmung unterhalb von 0,001 mg/m³ eingesetzt werden können. Es wurden Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für die Verfahren berechnet. Eine Prüfung der Gleichwertigkeit beider Verfahren zeigte, dass das Verfahren nach CEN/TS 17286 als mindestens gleichwertig gegenüber DIN EN 13211 angesehen werden kann.

Abstract: Measurement of low mercury concentrations in flue gas from industrial processes to determine new statistical parameters for the standard reference method according to EN 13211 (2001) and the alternative method according to CEN/TS 17286 (2019) (sorbent traps)

The validation of the DIN EN 13211 reference method for measuring mercury emissions carried out before 2001 reflects the state of the art in measurement and analysis technology at the time and ultimately led to the suitability of DIN EN 13211 for monitoring emission limits of 0.03 mg/m³ as a daily average and 0.05 mg/m³ as a half-hourly average being recognised.

The implementation of the BAT reference document for large combustion plants via a new version of the 13th Ordinance on the Implementation of the Federal Immission Control Act of 6 July 2021 has led to a reduction in the emission limit for mercury in Germany. Depending on the type of plant, daily average values from 0.005 mg/m³ apply after a transitional period.

Against this background, it was questionable whether the new emission limits could be monitored using the previous standard reference method DIN EN 13211. Further developments in measurement and analysis technology as well as further experience with the method have led to the conclusion that low mercury levels should be accessible using the method. In addition, a new method CEN/TS 17286 for measurement using sorbent traps was published, which should also be able to measure low mercury levels. The aim of the project was to compare

DIN EN 13211 taking into account the VDI expert recommendation VDI EE 3836 Sheet 2 and CEN/TS 17286 in field tests and to derive statistical parameters for the repeatability and comparative standard deviation.

The results of the project show that both DIN EN 13211, taking into account VDI EE 3836 Sheet 2, and CEN/TS 17286 can be used for mercury determination below 0.001 mg/m^3 . Repeatability and comparative standard deviations were calculated for the methods. A test of the equivalence of both methods showed that the method according to CEN/TS 17286 can be regarded as at least equivalent to DIN EN 13211.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis	11
Abkürzungsverzeichnis	16
Zusammenfassung.....	18
Summary	25
1 Hintergrund und Zielsetzung.....	32
2 Lösungsweg	35
3 Literaturstudie.....	36
3.1 Vorgehen.....	36
3.2 Anwendungsfelder der Sorbent Trap-Methode	36
3.3 Messmethodenbeschreibungen und -bewertung	37
3.4 Messmethodenvergleich.....	39
3.5 Abgasrandbedingungen bei der Sorbent Trap-Methode.....	42
3.6 Bildung von Emissionsfaktoren mit Hilfe von Quecksilber-Messmethoden.....	43
3.7 Fazit der Literaturstudie.....	43
4 Validierungsmessungen im Feld.....	45
4.1 Auswahl geeigneter Anlagen	45
4.2 Ablauf der Messkampagnen, Analytik und Auswertung.....	46
4.3 Auswertung der Ergebnisse und Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen	50
4.4 Laborvergleichsversuch: Analyse von Quecksilber auf Aktivkohle	53
4.5 Feldversuch Industrieanlage 1 (Zementwerk)	54
4.6 Feldversuch Industrieanlage 2 (Biomasseheizkraftwerk)	67
4.7 Feldversuch Industrieanlage 3 (Müllverbrennungsanlage)	79
4.8 Feldversuch Industrieanlage 4 (Klärschlammverbrennungsanlage).....	92
4.9 Feldblindwerte und erreichbare Bestimmungsgrenzen	103
4.10 Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen	106
4.11 Auswertung der Anforderungen an Ergebnisse nach CEN/TS 17286	112
4.11.1 Durchbruchsanalyse.....	112
4.11.2 Wiederfindung der Dotierung.....	126
4.11.3 Übereinstimmung der Doppelbestimmungen.....	138
4.12 Messunsicherheiten.....	144

4.12.1	Messunsicherheit der beiden Verfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 20988, Abschnitt B.10 (Typ A8)	144
4.12.2	Direkter Ansatz VDI 4219, Anhang C bzw. DIN EN ISO 20988	145
4.12.3	Indirekter Ansatz VDI 4219 bzw. DIN EN ISO 20988	147
4.13	Prüfung der Gleichwertigkeit der beiden Prüfverfahren	147
5	Quellenverzeichnis	151

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Zementwerk: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom ersten Messtag	57
Abbildung 2:	Zementwerk: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom zweiten Messtag	57
Abbildung 3:	Zementwerk: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom dritten Messtag	58
Abbildung 4:	Zementwerk: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211.....	59
Abbildung 5:	Zementwerk: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286	59
Abbildung 6:	Zementwerk: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211	60
Abbildung 7:	Zementwerk: Mandel-k-Statistik zu CEN/TS 17286.....	61
Abbildung 8:	Zementwerk: Kalibrierfunktionen DIN EN 13211.....	65
Abbildung 9:	Zementwerk: Kalibrierfunktionen CEN/TS 17286	66
Abbildung 10:	Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom ersten Messtag	69
Abbildung 11:	Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom ersten Messtag	70
Abbildung 12:	Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom zweiten Messtag	70
Abbildung 13:	Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom dritten Messtag	71
Abbildung 14:	Biomasseheizkraftwerk: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211.....	72
Abbildung 15:	Biomasseheizkraftwerk: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286	72
Abbildung 16:	Biomasseheizkraftwerk: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211.....	73
Abbildung 17:	Biomasseheizkraftwerk: Mandel-k-Statistik zu CEN/TS 17286	74
Abbildung 18:	Biomasseheizkraftwerk: Korrelation von AMS mit DIN EN 13211	78
Abbildung 19:	Biomasseheizkraftwerk: Korrelation von AMS mit CEN/TS 17286	78
Abbildung 20:	Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom ersten Messtag	81
Abbildung 21:	Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom ersten Messtag	82
Abbildung 22:	Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom zweiten Messtag.....	82
Abbildung 23:	Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom dritten Messtag	83
Abbildung 24:	Müllverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211	84
Abbildung 25:	Müllverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286	84

Abbildung 26:	Müllverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211	85
Abbildung 27:	Müllverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu CEN/TS 17286	86
Abbildung 28:	Müllverbrennungsanlage: Kalibrierfunktionen DIN EN 13211	90
Abbildung 29:	Müllverbrennungsanlage: Kalibrierfunktionen CEN/TS 17286	91
Abbildung 30:	Klärschlammverbrennungsanlage: Messsignal SM3 [mA] vom ersten Messtag	94
Abbildung 31:	Klärschlammverbrennungsanlage: Messsignal SM3 [mA] vom zweiten Messtag	94
Abbildung 32:	Klärschlammverbrennungsanlage: Messsignal SM3 [mA] vom dritten Messtag	95
Abbildung 33:	Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211	96
Abbildung 34:	Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286	96
Abbildung 35:	Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211	97
Abbildung 36:	Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu 17286	98
Abbildung 37:	Klärschlammverbrennungsanlage: Korrelation der AMS mit DIN EN 13211	102
Abbildung 38:	Klärschlammverbrennungsanlage: Korrelation der AMS mit CEN/TS 17286	102
Abbildung 39:	Prüfung von Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration für CEN/TS 17286	110
Abbildung 40:	Prüfung von Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration für DIN EN 13211	111
Abbildung 41:	Prüfung von Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration an Mittelwerten je Industrieanlage für DIN EN 13211	112
Abbildung 42:	Methodenvergleich nach DIN EN 14793 für die einzelnen Messinstitute	149
Abbildung 43:	Methodenvergleich nach DIN EN 14793 für den Mittelwert der Institute	149

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Bandbreite der Abgaszusammensetzungen während der Feldversuche (Minutenmittelwerte)	19
Tabelle 2:	Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen nach DIN EN 13211	20

Tabelle 3:	Messunsicherheiten für DIN EN 13211 nach verschiedenen Methoden20
Tabelle 4:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 im Vergleich21
Tabelle 5:	Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 im Vergleich.....21
Tabelle 6:	Messunsicherheiten für CEN/TS 17286 nach verschiedenen Methoden22
Tabelle 7:	Vergleich praktischer Aspekte von DIN EN 13211 und CEN/TS 1728622
Tabelle 8:	Systematische Abweichungen zwischen der Sorbent Trap-Methode und der Ontario Hydro-Methode bei Messungen an einem Steinkohlekraftwerk40
Tabelle 9:	Messwerte nach US EPA 101A (nasschemisch) und US EPA 30B (Sorbent Traps) an einem Zementwerk in Korea40
Tabelle 10:	Messwerte nach EN 13211 und mit Sorbent Trap-Methode an einem Zementwerk41
Tabelle 11:	Parallelmessungen mit US EPA 29 und US EPA 101A (nasschemisch) sowie US EPA 30B (Sorbent Traps) an verschiedenen Industrieanlagen in den USA.....42
Tabelle 12:	Vorgehen der beteiligten Messinstitute nach DIN EN 13211...47
Tabelle 13:	Vorgehen der beteiligten Messinstitute nach CEN/TS 17286..48
Tabelle 14:	Begleitend gemessene Abgasparameter49
Tabelle 15:	Umfang der geplanten Quecksilbermesskampagnen50
Tabelle 16:	Probenanzahl je Messverfahren.....50
Tabelle 17:	Ergebnisse des Laborvergleichsversuches mit NIST SRM 2445 53
Tabelle 18:	Zementwerk: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag55
Tabelle 19:	Zementwerk: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag...55
Tabelle 20:	Zementwerk: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag.....56
Tabelle 21:	Zementwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 1321161
Tabelle 22:	Zementwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 1728662
Tabelle 23:	Zementwerk: Ausgeschlossene Ergebnisse bei Messung nach DIN EN 13211.....64
Tabelle 24:	Zementwerk: Ausgeschlossene Ergebnisse bei Messung nach CEN/TS 1728664
Tabelle 25:	Zementwerk: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme DIN EN 13211)65
Tabelle 26:	Zementwerk: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme CEN/TS 17286)66

Tabelle 27:	Biomasseheizkraftwerk: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag67
Tabelle 28:	Biomasseheizkraftwerk: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag68
Tabelle 29:	Biomasseheizkraftwerk: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag68
Tabelle 30:	Biomasseheizkraftwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 1321175
Tabelle 31:	Biomasseheizkraftwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 1728676
Tabelle 32:	Müllverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag79
Tabelle 33:	Müllverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag80
Tabelle 34:	Müllverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag80
Tabelle 35:	Müllverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 1321186
Tabelle 36:	Müllverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 1728687
Tabelle 37:	Müllverbrennungsanlage: Ungültige Ergebnisse gemäß CEN/TS 1728689
Tabelle 38:	Müllverbrennungsanlage: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme DIN EN 13211)90
Tabelle 39:	Müllverbrennungsanlage: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme CEN/TS 17286)91
Tabelle 40:	Klärschlammverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag92
Tabelle 41:	Klärschlammverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag93
Tabelle 42:	Klärschlammverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag93
Tabelle 43:	Klärschlammverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 1321198
Tabelle 44:	Klärschlammverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 1728699
Tabelle 45:	Klärschlammverbrennungsanlage: Ungültige Ergebnisse gemäß CEN/TS 17286101
Tabelle 46:	Feldblindwerte nach DIN EN 13211103
Tabelle 47:	Feldblindwerte nach CEN/TS 17286104
Tabelle 48:	Statistische Kenngrößen aus Doppelbestimmungen nach EN 13211106

Tabelle 49:	Statistische Kenngrößen aus Doppelbestimmungen nach CEN/TS 17286	107
Tabelle 50:	Gleichung zur Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für CEN/TS 17286	110
Tabelle 51:	Mittlere Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für DIN EN 13211 für vier Industrie-Anlagen	111
Tabelle 52:	Gleichung zur Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für DIN EN 13211	112
Tabelle 53:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 1	114
Tabelle 54:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 2	115
Tabelle 55:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 3	116
Tabelle 56:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 1	117
Tabelle 57:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 2	118
Tabelle 58:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 3	119
Tabelle 59:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 1	120
Tabelle 60:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 2	121
Tabelle 61:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 3	122
Tabelle 62:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 1	123
Tabelle 63:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 2	124
Tabelle 64:	Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 3	125
Tabelle 65:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 1	127
Tabelle 66:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 2	128
Tabelle 67:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 3	129
Tabelle 68:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 1	130
Tabelle 69:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 2	131

Tabelle 70:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 3132
Tabelle 71:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 1133
Tabelle 72:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 2134
Tabelle 73:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 3135
Tabelle 74:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 1136
Tabelle 75:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 2137
Tabelle 76:	Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 3138
Tabelle 77:	Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1140
Tabelle 78:	Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2141
Tabelle 79:	Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3142
Tabelle 80:	Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4143
Tabelle 81:	Unsicherheitsermittlung in Anlehnung an Typ A8, DIN EN ISO 20988:2007144
Tabelle 82:	Unsicherheitsermittlung direkter Ansatz aus Doppelbestimmungen für DIN EN 13211145
Tabelle 83:	Unsicherheitsermittlung direkter Ansatz aus Doppelbestimmungen für CEN/TS 17286146
Tabelle 84:	Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen nach DIN EN 13211148
Tabelle 85:	Kenndaten des Methodenvergleichs nach DIN EN 14793150

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
AM	Alternativmethode
AMS	automatische Messeinrichtung
AST	jährliche Funktionsprüfung (en: annual surveillance test)
ASTM	internationale Standardisierungsorganisation (ursprünglich: American Society for Testing and Materials)
AP	Arbeitspaket(e)
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
BREF	Best Available Techniques Reference Document
BVT	Beste verfügbare Techniken
CEN	Europäisches Komitee für Normung
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Norm
EPA	US Environmental Protection Agency
EPRI	US Electric Power Research Institut
ERC	Lehigh University Energy Research Center
FRT	Feldwiederfindungsversuch (engl.: field recovery test)
Gesamt-C	Gesamtkohlenstoff
Hg	Quecksilber
HONH ₃ Cl	Hydroxylaminhydrochlorid
IED	Industrieemissions-Richtlinie
IAF	Institut für Arbeitsschutz
m	Mittelwert der Doppelbestimmungen je Merkmalswert
N	Anzahl der Doppelbestimmungen je Merkmalswert
NH ₃	Ammoniak

Abkürzung	Erläuterung
NIST	National Institut of Standards and Technology
NO _x	Stickstoffoxide
NO ₂	Stickstoffdioxid
O ₂	Sauerstoff
QAL2	zweite Qualitätssicherungsstufe
RATA	Relative Accuracy Test Audit
SO ₂	Schwefeldioxid
s _R	Vergleichsstandardabweichung
s _r	Wiederholstandardabweichung
SRM	Standard-Referenz-Methode
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TC	Technisches Komitee
TS	Technische Spezifikation
UBA	Umweltbundesamt
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WG	Working Group

Zusammenfassung

Das Vorhaben „Messen geringer Quecksilberkonzentrationen im Abgas von industriellen Prozessen“ verfolgte die folgenden Ziele:

- ▶ die Validierung der Verbesserungen der vorhandenen Messmethode DIN EN 13211 (2001) sowie Erprobung der CEN/TS 17286 (2019) für die zukünftige Überwachung geringerer Emissionsgrenzwerte für Quecksilber im Rahmen von Kurzzeitmessungen (Langzeitprobenahmen standen nicht im Fokus des Projekts; sofern eine Übertragbarkeit von Teilergebnissen angenommen werden kann, wurde darauf im Bericht hingewiesen)
- ▶ die Durchführung eines Ringversuchs von drei § 29b Messstellen an vier unterschiedlichen Anlagenarten gemäß den Messvorschriften der CEN/TS 17286 sowie der verbesserten DIN EN 13211
- ▶ die Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen für ein verbessertes Standardreferenzverfahren gemäß DIN EN 13211 bestehend aus Probenahme am Kamin und Analyse im Labor. Relevante Kenngrößen sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die Messunsicherheit sowie die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung
- ▶ die Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für ein alternatives Verfahren nach CEN/TS 17286. Relevante Kenngrößen sind die Bestimmungsgrenze, die Messunsicherheit sowie die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung
- ▶ der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden und die Bewertung der Gleichwertigkeit sowie die Prüfung der Eignung zur Messung im niedrigen Konzentrationsbereich
- ▶ die Prüfung und Dokumentation der Eignung der CEN/TS 17286 sowohl für die stichprobenartige Feststellung der Emissionen als auch für Vergleichsmessungen zur Kalibrierung kontinuierlicher Messeinrichtungen
- ▶ die Prüfung und Dokumentation der Eignung der CEN/TS 17286 als Alternativverfahren zum Standardreferenzverfahren zur DIN EN 13211
- ▶ die Verwendung der gewonnenen Erkenntnisse in der Normungsarbeit, hierbei insbesondere für die Überarbeitung der DIN EN 13211 sowie die Validierung der CEN/TS 17286

Die vier Industrieanlagen wurden gemeinsam mit dem Umweltbundesamt ausgewählt. Hierbei wurden verschiedene Randbedingungen berücksichtigt. Der Quecksilbergehalt sollte überwiegend klein sein, möglichst $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oder auch $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Des Weiteren sollten die Abgasmatrices möglichst unterschiedlich sein und z. B. verschiedene Temperaturen und Feuchten abbilden. Die Messstellen mussten eine parallele Probenahme mit drei Messinstituten ermöglichen und die Anforderungen gemäß DIN EN 15259 (2007) erfüllen. Als Anlagentypen wurden ein Zementwerk, ein Biomasseheizkraftwerk, eine Müllverbrennungsanlage und eine Klärschlammverbrennungsanlage ausgewählt. Die Anlagen waren mit kontinuierlichen Messeinrichtungen für die Ermittlung des Quecksilbergehalts sowie für einige weitere Abgasparameter ausgestattet.

Innerhalb des niedrigen Quecksilberemissionsniveaus im Vorhaben sollte das Zementwerk den oberen Quecksilberkonzentrationsbereich abdecken. Die Temperatur und Feuchte wurde im mittleren Bereich erwartet. Das Biomasseheizkraftwerk wurde ausgewählt, da die erwarteten

Quecksilberkonzentrationen mit $< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im unteren Bereich der im Vorhaben angestrebten Quecksilberkonzentrationen liegt. Die dort zum Einsatz kommende Abgasreinigungstechnik unterscheidet sich zudem grundlegend von der des Zementwerks. Es wurde ein höherer SO_2 -Gehalt im Abgas erwartet. Leider wurden während der Messungen nicht die erwarteten höheren SO_2 -Konzentrationen vorgefunden. Bei der Abfallverbrennungsanlage wurde eine höhere Abgastemperatur von 170-190 °C, verglichen mit den anderen Anlagen, erwartet und der Quecksilbergehalt lag mit $< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ebenfalls im unteren Bereich der im Vorhaben angestrebten Quecksilberkonzentrationen. Die Klärschlammverbrennungsanlage wurde ausgewählt, um einen möglichen Einfluss einer hohen Feuchte bei geringen Abgastemperaturen auf das Verfahren nach CEN/TS 17286 zu untersuchen. Zudem sollte das Quecksilberniveau der Anlage möglichst zwischen 1 und $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen.

Eine Zusammenstellung der Minimal- und Maximalwerte der Abgasrandbedingungen bzw. Abgaszusammensetzungen über die vier Anlagen ist in Tabelle 1 angegeben. Die dargestellten Werte sind minimale- und maximale Minutenmittelwerte der kontinuierlichen Messeinrichtungen der Anlagenbetreiber ohne Sauerstoffbezugsrechnungen während der Vergleichsmessungen im Rahmen des Vorhabens. Über die Feldversuche konnte demnach eine große Bandbreite an Abgaszusammensetzungen abgedeckt werden.

Tabelle 1: Bandbreite der Abgaszusammensetzungen während der Feldversuche (Minutenmittelwerte)

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Einheit
Sauerstoffkonzentration	5,6	15,4	Vol.-%
Abgastemperatur	83	183	°C
Abgasfeuchte	10	25	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	2	491	mg/m^3
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO_2	2	91	mg/m^3
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO_2	19	676	mg/m^3
Ammoniak (NH_3)	2	32	mg/m^3
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	<1	35	mg/m^3
Gesamtstaub	<1	3,9	mg/m^3

Neue Verfahrenskenngrößen für DIN EN 13211

Das derzeitige Standardreferenzverfahren für die Quecksilbermessung DIN EN 13211 (2001) wies einen Anwendungsbereich ab $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf. Die in der Norm angegebene Nachweisgrenze betrug $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Infolge langjähriger Erfahrung mit dem Verfahren wurde in einem VDI-Arbeitskreis eine Expertenempfehlung VDI EE 3868 Blatt 2 (2022) erarbeitet, mit der geringere Nachweisgrenzen erreichbar sein sollen. Die Messungen in diesem Vorhaben wurden unter

Beachtung dieser Expertenempfehlung durchgeführt und auf dieser Grundlage neue Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen abgeleitet. Die Ergebnisse zeigen, dass Bestimmungsgrenzen von 0,01 bis 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erreichbar sind. Da die Bestimmungsgrenze im Allgemeinen als das Dreifache der Nachweisgrenze berechnet wird (vergleiche DIN 32645, 2008), ergaben sich demnach Nachweisgrenzen von 0,004 bis 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die absoluten Bestimmungsgrenzen der verschiedenen Messinstitute unterschieden sich nur geringfügig. Ein wesentlicher Unterschied ist das Gasprobenahmevolumen auf das die absoluten Bestimmungsgrenzen bezogen sind. Diese unterschieden sich um bis zu Faktor 10. Das Verfahren der DIN EN 13211 ist demnach grundsätzlich auch auf geringere Konzentrationen anwendbar. Neben der Minimierung von Blindwerten trägt auch eine Erhöhung des Gasprobenahmevolumens zu einer Absenkung der Bestimmungsgrenze bei.

Die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung aus DIN EN 13211 (2001) sowie die in diesem Vorhaben ermittelten Daten sind in Tabelle 2 angegeben. Die in diesem Vorhaben ermittelten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Standardabweichungen für DIN EN 13211 konzentrationsabhängig sind. Diese wurden durch Funktionen beschrieben. Demnach betrug die hier ermittelte Wiederholstandardabweichung rd. 14 % und die Vergleichsstandardabweichung rd. 16 % der gemessenen Konzentration. Die Daten basieren auf Messungen, bei denen Quecksilberkonzentrationen ab rd. 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt wurden. Die Quecksilberbestimmung ist gemäß DIN EN 13211 demnach auch im Konzentrationsbereich unter 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ möglich.

Tabelle 2: Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen nach DIN EN 13211

Eigenschaft	DIN EN 13211:2001		DIN EN 13211 (dieses Vorhaben)	
	Bereich	Standardabweichung	Bereich	Standardabweichung
s_r	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 10 %	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_r = 0,140 \times \text{Konzentration}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
s_R	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 20 %	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_R = 0,159 \times \text{Konzentration}$ + 0,12 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

s_r = Wiederholstandardabweichung; s_R = Vergleichsstandardabweichung

Die Messunsicherheit wurde einerseits in Anlehnung an DIN EN ISO 20988, Abschnitt B.10 (Typ A8) (DIN EN ISO 20988, 2007) aus den Gesamtdaten abgeschätzt sowie durch die drei Messinstitute nach VDI 4219 (2009) im direkten und indirekten Verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Messunsicherheiten für DIN EN 13211 nach verschiedenen Methoden

Eigenschaft	DIN EN ISO 20988, Abschnitt B.10 (Typ A8) (Gesamtdaten aller Messinstitute)	VDI 4219, direkter Ansatz (je Messinstitut)	VDI 4219, indirekter Ansatz (je Messinstitut)
Standardunsicherheit	28 %	10-20 %	5-17 %
Erweiterte Messunsicherheit	56 %	20-40 %	10-34 %

Verfahrenskenngrößen für CEN/TS 17286

In DIN CEN/TS 17286 (2019) sind keine Verfahrenskenngrößen angegeben. Die in diesem Vorhaben ermittelten Kenngrößen schließen daher eine Lücke bei der Validierung des Verfahrens.

Die durch die Messinstitute ermittelten Bestimmungsgrenzen betrugen bei einem Probenahmevolumen von rd. 30 L zwischen $<0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $<0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und im Mittel $<0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die ermittelten Feldblindwerte lagen bei allen Messungen unterhalb dieser Bestimmungsgrenzen. Die mittlere Bestimmungsgrenze nach CEN/TS 17286 liegt somit niedriger als die für DIN EN 13211 ermittelte mittlere Bestimmungsgrenze. Sofern bei einer Langzeitprobenahme höhere Gesamtvolumina beprobt werden, sind hier noch geringere Bestimmungsgrenzen erreichbar. Ein Vergleich der durch die Messinstitute erreichbaren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ist in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 im Vergleich

Eigenschaft	DIN EN 13211 (Dieses Vorhaben)	CEN/TS 17286 (Dieses Vorhaben)
Nachweisgrenze	0,004 – 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,007 – 0,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Bestimmungsgrenze	0,01 – 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,02 – 0,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Die ermittelten Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für CEN/TS 17286 zeigten eine Konzentrationsabhängigkeit. Die ermittelten Kenngrößen sind in Tabelle 5 vergleichend zu den ermittelten Daten für DIN EN 13211 angegeben.

Tabelle 5: Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 im Vergleich

Eigenschaft	DIN EN 13211 (Dieses Vorhaben)		CEN/TS 17286 (Dieses Vorhaben)	
	Bereich	Standardabweichung	Bereich	Standardabweichung
s_r	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_r = 0,147 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3] - 0,05 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$	0,3-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_r = 0,029 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3] + 0,04 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$
s_R	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_R = 0,159 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3] + 0,12 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$	0,3-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_R = 0,085 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3] + 0,04 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$

s_r = Wiederholstandardabweichung; s_R = Vergleichsstandardabweichung

Demnach sind die Wiederholstandardabweichung mit rd. 3 % und die Vergleichsstandardabweichung mit rd. 8,5 % niedriger als die für DIN EN 13211 ermittelten Verfahrenskenngrößen.

Dies spiegelt sich auch in den abgeleiteten Messunsicherheiten in Tabelle 6 wider.

Tabelle 6: Messunsicherheiten für CEN/TS 17286 nach verschiedenen Methoden

Eigenschaft	DIN EN ISO 20988, Abschnitt B.10 (Typ A8) (Gesamtdaten aller Messinstitute)	VDI 4219, direkter Ansatz (je Messinstitut)	VDI 4219, indirekter Ansatz (je Messinstitut)
Standardunsicherheit	12 %	7-16 %	9-18 %
Erweiterte Messunsicherheit	24 %	14-32 %	18-36 %

Diskussion praktischer Aspekte beider Verfahren

Werden die beiden Verfahren DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 vergleichend betrachtet, so lassen sich verschiedene Vor- und Nachteile der Verfahren identifizieren, die stichpunktartig in Tabelle 7 zusammengefasst sind.

Zusammengefasst erfordert die Probenahme nach DIN EN 13211 mehr praktisches Wissen und Erfahrung mit der Methode sowie den Umgang mit Chemikalien an der Messstelle während die Probenahme nach CEN/TS 17286 einfacher durchführbar ist. Jedoch erfordert die Probenahme nach CEN/TS 17286 eine spezielle Probenahmesonde, mit der keine parallele Probenahme anderer Analyten möglich ist. Die Analyse nach DIN EN 13211 ist dagegen besser automatisierbar und es sind mehrere Messungen je Probe möglich. Da eine mehrfache Analyse an einem Sorptionsröhrchen nicht möglich ist, sieht CEN/TS 17286 eine parallele Probenahme von zwei Sorptionsröhrchen vor. Diese enthalten je 3 Schichten (Probenschicht, Durchbruchskontrolle und Wiederfindung einer Dotierung) die separat analysiert werden müssen. Der Analysenaufwand ist hierdurch höher als bei dem Verfahren nach DIN EN 13211.

Tabelle 7: Vergleich praktischer Aspekte von DIN EN 13211 und CEN/TS 17286

	DIN EN 13211:2001	CEN/TS 17286:2019
Probenahme	 aufwändiger + fehleranfälliger (Waschflaschenprobenahme, längerer Probenahmeweg bis zum Sorptionsmedium)  Umgang mit Chemikalien Vor-Ort  Verschleppung/ Blindwerte wahrscheinlicher	 einfacher (direkt im Kamin, weniger Materialkontakt vor Sorptionsmedium)  Kein Umgang mit Chemikalien Vor-Ort erforderlich  Separate Sonde notwendig; extra Anschaffung/ keine gleichzeitige Nutzung für andere Komponenten möglich
Analyse	 Analytik automatisierbar (weniger manuelle Schritte)  Mehrfachanalysen an einer Absorptionslösung möglich  Chemikalien-/ Verbrauchsmittelkosten derzeit geringer	 aufwändiger: Entnahme der 3 Schichten aus Glasröhrchen; separate Analyse der 3 Schichten  Doppelbestimmung vorgesehen: 2 Röhrchen müssen beprobt und analysiert werden

	DIN EN 13211:2001	CEN/TS 17286:2019
		 Kalibrierung bei Feststoffanalysatoren ggf. langzeitstabil; seltenere Kalibrierung erforderlich  Qualitätskontrollschicht (Laborkontrolle) bei jeder Probe enthalten 

Diskussion einiger Qualitätskontrollmechanismen aus CEN/TS 17286

Die CEN/TS 17286 (2019) definiert verschiedene Qualitätskontrollmechanismen wie z. B. die folgenden:

- ▶ Durchbruchskontrolle
- ▶ Doppelbestimmung (2 parallele Sorbent Traps)
- ▶ Wiederfindungsversuche bei jeder Sorbent Trap (Dotierung einer 3. Schicht)

Die Verpflichtung zur Durchführung von Doppelbestimmungen und die Prüfung der Wiederfindung bei jeder einzelnen Sorbent Trap führen zu einem hohen Prüfaufwand je Probe und sollten für unterschiedliche Anwendungsbereichen neu diskutiert werden. Je nach Anwendungsbereich könnten sich unterschiedliche Anforderungen ergeben.

Die Anwendungsbereiche lassen sich unterteilen in:

- ▶ Langzeitprobenahme (nicht im Fokus des Vorhabens)
- ▶ Kurzzeit-Probenahme: Emissionseinzelmessung
- ▶ Kurzzeitprobenahme: Vergleichsmessungen nach DIN EN 14181 (AST oder QAL2)

Die Langzeitprobenahme dient der Überwachung geringer Quecksilberemissionen mit z. B. wöchentlichen Wechseln der Sorbent Traps. Das Ergebnis bildet die mittlere Konzentration über den Probenahmezeitraum ab. Ein Verlust einer Trap oder ein ungültiges Ergebnis würde dazu führen, dass kein Messwert über den z. B. wöchentlichen Zeitraum vorliegt. Aus diesem Grund sind Qualitätskontrollmechanismen für diesen Anwendungsfall von besonderer Bedeutung. Die in CEN/TS 17286 (2019) beschriebenen Maßnahmen sollen dazu beitragen, die Sicherheit der quasi-kontinuierlichen Überwachung zu erhöhen.

Der Anwendungsbereich der Kurzzeitprobenahme mit dem Ziel der Emissionseinzelmessung ist ähnlich zu der Langzeitprobenahme. Anhand von Stichproben werden die Emissionen des zu untersuchenden Prozesses ermittelt. Doppelte Probenahmen/Bestimmungen nach CEN/TS 17286 (2019) bieten bei Emissionseinzelmessungen eine höhere Sicherheit, dass mindestens ein verwertbares Ergebnis je Probenahmezeitraum vorliegt (auch im Falle unwahrscheinlicher/seltener Analyseprobleme). Die Prüfung der Wiederfindung einer Dotierung dient u. a. der Laborqualitätskontrolle. Bei einzelnen Messungen je Emissionsquelle erscheint auch diese Maßnahme grundsätzlich sinnvoll.

Der Anwendungsbereich der Funktionsprüfungen (AST) und Kalibrierungen (QAL2) kontinuierlicher Messeinrichtungen nach DIN EN 14181 (2015) unterscheidet sich von den

vorgenannten Bereichen. Hierbei werden die Ergebnisse des Referenzverfahrens mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Messeinrichtung verglichen. Hierzu muss eine Mindestanzahl gültiger Ergebnisse (mindestens 5 bei der AST und mindestens 15 Ergebnisse bei der QAL2) erreicht werden, sodass häufig mehr Vergleichsmessungen durchgeführt werden, um auch im Falle eines Ausreißers noch eine ausreichende Ergebnisanzahl sicherzustellen. In diesem Kontext erscheint eine grundsätzliche Verpflichtung zur Durchführung von Doppelbestimmungen für jeden Probenahmezeitraum nicht erforderlich. Die durchführende Messstelle muss lediglich sicherstellen, dass die für eine AST oder QAL2 vorgeschriebene Mindestanzahl gültiger Ergebnisse erreicht wird. Des Weiteren ist bei Serienmessungen, wie bei einer AST oder QAL2 fraglich, ob bei jeder Probe eine Bestimmung der Wiederfindung einer bekannten Dotierung erforderlich ist. Hier erscheint es zweckmäßig mindestens je einen Feld-Wiederfindungsversuch (FRT) zum Ausschluss von Matrixeffekten sowie eine Bestimmung einer Wiederfindung zur Laborkontrolle je Messserie durchzuführen. Dies würde den Prüfaufwand erheblich reduzieren ohne die Aussagekraft des Verfahrens einzuschränken. Im Rahmen des Vorhabens wurde zudem in 99,3 % der Sorbent Traps kein Durchbruch festgestellt. In den 3 der 432 Sorbent Traps, die die Anforderung nicht erfüllten, ist auch eine Kontamination wesentlich wahrscheinlicher als ein tatsächlicher Durchbruch von Quecksilber. Auch hier wäre zu diskutieren, ob bei Kurzzeitprobenahmen im sehr niedrigen Konzentrationsbereich tatsächlich eine Durchbruchskontrolle bei jeder Probe erfolgen muss. Ggf. wäre es auch hier ausreichend, die Einhaltung des Durchbruchskriteriums z. B. nur für zwei Proben je Serie nachzuweisen.

Die hier vorgeschlagene Unterscheidung der Anwendungsbereiche und die daraus resultierenden unterschiedlichen Anforderungen sollten auch in der Normungsgruppe für CEN/TS 17286 (2019) diskutiert werden. Eine Anpassung der Kriterien könnte die Anwendbarkeit des Verfahrens wesentlich erhöhen, da insbesondere bei Serienuntersuchungen der Aufwand durch die Prüfung aller Kriterien sehr hoch wäre. Eine Anpassung der technischen Spezifikation wäre hier wünschenswert.

Diskussion der Anwendbarkeit beider Verfahren

CEN/TS 17286 und DIN EN 13211 liefern im geringen Konzentrationsbereich mindestens gleichwertige Ergebnisse. Auch DIN EN 13211 kann unter Berücksichtigung der Expertenempfehlung im geringen Konzentrationsbereich $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eingesetzt werden. Es wird empfohlen CEN/TS 17286 (2019) als Alternativverfahren zum Standardreferenzverfahren zur Quecksilberbestimmung neben DIN EN 13211 (2001) anzuerkennen.

Summary

The project “Measuring low mercury concentrations in waste gas from industrial processes” pursued the following objectives:

- ▶ validation of improvements to the existing EN 13211 measurement method and testing of CEN/TS 17286 for the future monitoring of lower emission limit values for mercury in the context of short-term measurements (long-term sampling was not the focus of the project; where transferability of partial results can be assumed, this was pointed out in the report)
- ▶ carrying out a round robin test of three § 29b emission measuring bodies on four different types of industrial processes in accordance with the standards of CEN/TS 17286 and the improved EN 13211
- ▶ the determination of new performance characteristics for an improved standard reference method in accordance with EN 13211 consisting of sampling at the stack and analysis in the laboratory. Relevant characteristics are the detection limit and limit of quantification, the measurement uncertainty and the repeatability and reproducibility standard deviation
- ▶ the determination of performance characteristics for an alternative method according to CEN/TS 17286. Relevant parameters are the limit of quantification, the measurement uncertainty and the repeatability and reproducibility standard deviation
- ▶ comparison of the results of both methods and evaluation of equivalence as well as testing of suitability for measurement in the low mercury concentration range
- ▶ testing and documenting the suitability of CEN/TS 17286 both for the single emission measurement and for comparative measurements for the calibration of automated measuring systems
- ▶ testing and documenting the suitability of CEN/TS 17286 as an alternative method to the standard reference method to EN 13211
- ▶ the use of the knowledge gained in standardization work, in particular for the revision of EN 13211 and the validation of CEN/TS 17286

The four industrial plants were selected together with the Federal Environment Agency. Various boundary conditions were taken into account. The mercury content should be predominantly low, preferably $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ or even $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Furthermore, the exhaust matrices should be as varied as possible and, for example, reflect different temperatures and humidity levels. The measuring points had to enable parallel sampling with three measuring institutes and fulfil the requirements of EN 15259. The plant types selected were a cement plant, a biomass cogeneration plant, a waste incineration plant and a sewage sludge incineration plant. The plants were equipped with automated measuring systems for determination the mercury content as well as for several other flue gas parameters.

Within the low mercury emission level in the project, the cement plant was expected to cover the upper mercury concentration range. The temperature and humidity were expected to be in the medium range. The biomass cogeneration plant was selected because the expected mercury concentrations of $< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ are in the lower range of the mercury concentrations targeted in the project. The flue gas cleaning technology used there also differs fundamentally from that of the cement plant. A higher SO_2 content in the exhaust gas was expected. Unfortunately, the expected

higher SO₂ concentrations were not found during the measurements. At the waste incineration plant, a higher exhaust gas temperature of 170-190 °C was expected compared to the other plants and the mercury content of < 3 µg/m³ was also in the lower range of the mercury concentrations targeted in the project. The sewage sludge incineration plant was selected in order to investigate the possible influence of high humidity at low flue gas temperatures on the process in accordance with CEN/TS 17286. In addition, the mercury level of the plant should be between 1 and 5 µg/m³ if possible.

A summary of the minimum and maximum values of the flue gas boundary conditions and flue gas compositions across the four plants is shown in Table 1. The values shown are minimum and maximum minute averages of the automated measuring systems of the plant operators without oxygen reference calculations during the comparative measurements as part of the project. The field tests were therefore able to cover a wide range of flue gas compositions.

Table 1 Range of exhaust gas compositions during the field tests (average values per minute)

Property	Minimum	Maximum	Unit
Oxygen concentration	5.6	15.4	Vol.-%
Exhaust gas temperature	83	183	°C
Exhaust gas moisture	10	25	Vol.-%
Carbon monoxide (CO)	2	491	mg/m ³
Sulphur dioxide and sulphur trioxide expressed as SO ₂	2	91	mg/m ³
Nitrogen monoxide and nitrogen dioxide indicated as NO ₂	19	676	mg/m ³
Ammonia (NH ₃)	2	32	mg/m ³
Total carbon (total C)	<1	35	mg/m ³
Total dust	<1	3.9	mg/m ³

New method parameters for DIN EN 13211

The current standard reference method for mercury measurement EN 13211 had a range of application from 1 µg/m³ in the 2001 version. The detection limit specified in the standard was 2.6 µg/m³. As a result of many years of experience with the method, an expert recommendation (VDI EE 3868 Sheet 2) was developed in a VDI working group, with which lower detection limits should be achievable. The measurements in this project were carried out in accordance with this expert recommendation and new detection and determination limits were derived on this basis. The results show that limits of quantification of 0.01 to 0.3 µg/m³ are achievable. Since the limit of quantification is generally calculated as three times the detection limit (see DIN 32645), detection limits of 0.004 to 0.1 µg/m³ were obtained. The absolute limits of quantification of the various measuring institutes differed only slightly. A significant difference is the gas sampling volume to which the absolute limits of quantification are related. These differed by a factor of up to 10. Therefore, the EN 13211 method can in general also be applied for lower mercury

concentrations. In addition to the minimisation of blank values, an increase in the gas sampling volume also contributes to a reduction in the limit of quantification.

The repeatability and comparative standard deviation from EN 13211:2001 and the data determined in this project are shown in Table 2. The results obtained in this project indicate that the standard deviations for EN 13211 are concentration-dependent. These were described by functions. Accordingly, the repeatability standard deviation determined here was around 14 % and the comparative standard deviation around 16 % of the measured concentration. The data are based on measurements in which mercury concentrations from approx. $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were determined. According to EN 13211, mercury can therefore also be determined in the concentration range below $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Table 2 Repeatability and comparative standard deviations according to EN 13211

Property	EN 13211:2001		EN 13211 (This project)	
	Range	Standard deviation	Range	Standard deviation
s_r	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ or 10 %	0.3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_r = 0.140 \times \text{concentration}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
s_R	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ or 20 %	0.3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_R = 0.159 \times \text{concentration}$ + 0.12 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

s_r = repeatability standard deviation; s_R = comparative standard deviation

The measurement uncertainty was estimated from the overall data in accordance with EN ISO 20988, section B.10 (type A8) and by the three measuring bodies in accordance with VDI 4219 using the direct and indirect method. The results are shown in Table 3.

Table 3 Measurement uncertainties for EN 13211 according to different methods

Property	EN ISO 20988, section B.10 (type A8) (total data of all measuring bodies)	VDI 4219, direct approach (per measuring body)	VDI 4219, indirect approach (per measuring body)
Standard uncertainty	28 %	10-20 %	5-17 %
Expanded measurement uncertainty	56 %	20-40 %	10-34 %

Process parameters for CEN/TS 17286

No process parameters are specified in CEN/TS 17286:2019. The parameters determined in this project therefore close a gap in the validation of the method.

The limits of quantification determined by the measuring institutes were between $<0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $<0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and on average $<0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for a sampling volume of approx. 30 litres. The determined field blank values were below these limits of quantification. The mean limit of quantification according to CEN/TS 17286 is therefore lower than the mean limit of quantification determined for EN 13211. If higher total volumes are sampled during long-term

sampling, even lower limits of quantification can be achieved here. A comparison of the detection and quantification limits achievable by the measuring institutes is given in Table 4.

Table 4 Comparison of detection and quantification limits according to DIN EN 13211 and CEN/TS 17286

Property	EN 13211 (this project)	CEN/TS 17286 (this project)
limit of detection	0,004 – 0,1 µg/m ³	0,007 – 0,03 µg/m ³
limit of quantification	0,01 – 0,3 µg/m ³	0,02 – 0,08 µg/m ³

The repeatability and comparative standard deviations determined for CEN/TS 17286 showed a concentration dependency. The determined parameters are listed in Table 5 in comparison to the data determined for EN 13211.

Table 5 Comparison of repeatability and comparative standard deviations according to DIN EN 13211 and CEN/TS 17286

Property	EN 13211 (this project)		CEN/TS 17286 (this project)	
	Range	Standard deviation	Range	Standard deviation
s_r	0.3-10 µg/m ³	$s_r = 0.140 \times$ concentration [µg/m ³]	0.3-15 µg/m ³	$s_r = 0.029 \times$ concentration [µg/m ³] + 0.04 [µg/m ³]
s_R	0.3-10 µg/m ³	$s_R = 0.159 \times$ concentration + 0.12 [µg/m ³]	0.3-15 µg/m ³	$s_R = 0.085 \times$ concentration [µg/m ³] + 0.04 [µg/m ³]

s_r = repeatability standard deviation; s_R = comparative standard deviation

Accordingly, the repeatability standard deviation of approx. 3 % and the comparative standard deviation of approx. 8.5 % are lower than the performance characteristics determined for EN 13211.

This is also reflected in the derived measurement uncertainties in Table 6.

Table 6 Measurement uncertainties for CEN/TS 17286 according to different methods

Property	EN ISO 20988, section B.10 (type A8) (total data of all measuring bodies)	VDI 4219, direct approach (per measuring body)	VDI 4219, indirect approach (per measuring body)
Standard uncertainty	12 %	7-16 %	9-18 %
Expanded measurement uncertainty	24 %	14-32 %	18-36 %

Discussion of practical aspects of both methods

If the two methods EN 13211 and CEN/TS 17286 are compared, various advantages and disadvantages of the methods can be identified, which are summarised in key points in Table 7.

To summarise, sampling according to EN 13211 requires more practical knowledge and experience with the method as well as the handling of chemicals at the measuring point, while sampling according to CEN/TS 17286 is easier to carry out. However, sampling according to CEN/TS 17286 requires a special sampling probe that cannot be used to sample other analytes at the same time. Analysing according to EN 13211, on the other hand, is easier to automate and several measurements per sample are possible. As multiple analyses on one sorbent tube are not possible, CEN/TS 17286 specifies parallel sampling of two sorbent tubes. These each contain three layers (sample layer, breakthrough control and recovery of a doping) which must be analysed separately. The analysis effort is therefore higher than with the method according to EN 13211.

Table 7 Comparison of practical aspects of EN 13211 and CEN/TS 17286

	EN 13211:2001	CEN/TS 17286:2019
Sampling	- more complex + error-prone (wash bottle sampling, longer sampling path to the sorption medium) - Handling of chemicals on site - Carryover/ blank values more likely	- simpler (directly in the stack, less material contact before sorption medium) - No on-site handling of chemicals required - Separate probe necessary; extra purchase/ no simultaneous use for other components possible
Analysis	- Analyses can be automated (fewer manual steps) - Multiple analyses on one absorption solution possible - Chemical/consumable costs currently lower	- more complex: removal of the 3 layers from glass tubes; separate analysis of the 3 layers - Double determination planned: 2 tubes must be sampled and analysed - Calibration of solids analysers may be stable over the long term; less frequent calibration re-quired - Quality control layer (laboratory control) included with each sample

Discussion of some quality control mechanisms from CEN/TS 17286

CEN/TS 17286:2019 defines various quality control mechanisms such as the following:

- Breakthrough control

- ▶ Double determination (2 parallel sorbent traps)
- ▶ Recovery tests for each sorbent trap (spiking of a 3rd layer)

The obligation to carry out duplicate determinations and to test the recovery for each individual sorbent trap leads to a high testing effort per sample and should be discussed again for different areas of application. Different requirements could arise depending on the area of application.

The areas of application can be divided into

- ▶ Long-term sampling (not the focus of the project)
- ▶ Short-term sampling: individual emission measurement
- ▶ Short-term sampling: comparative measurements according to EN 14181 (AST or QAL2)

Long-term sampling is used to monitor low mercury emissions with, for example, weekly changes of the sorbent traps. The result represents the average concentration over the sampling period. A loss of a trap or an invalid result would mean that no measured value is available over the e.g. weekly period. For this reason, quality control mechanisms are of particular importance for this application. The measures described in CEN/TS 17286 are intended to increase the safety of quasi-continuous monitoring.

The scope of short-term sampling with the aim of measuring individual emissions is similar to long-term sampling. The emissions of the process to be analysed are determined on the basis of random samples. Double sampling/determination according to CEN/TS 17286 offers greater certainty that at least one usable result per sampling period is available for individual emission measurements (even in the case of unlikely/rare analysis problems). Checking the recovery of a spiking is used, among other things, for laboratory quality control. In the case of individual measurements per emission source, this measure also appears to make sense in principle.

The scope of application of the functional tests (AST) and calibrations (QAL2) of continuous measuring systems in accordance with EN 14181 differs from the areas mentioned above. Here, the results of the reference procedure are compared with the results of the automated measuring system. For this purpose, a minimum number of valid results (at least 5 for the AST and at least 15 results for the QAL2) must be achieved, so that more comparison measurements are often carried out in order to ensure a sufficient number of results even in the event of an outlier. In this context, a fundamental obligation to carry out duplicate determinations for each sampling period does not appear necessary. The measuring body carrying out the measurements must only ensure that the minimum number of valid results prescribed for an AST or QAL2 is achieved. Furthermore, in the case of serial measurements, such as an AST or QAL2, it is questionable whether a determination of the recovery of a known spiking is required for each sample. In this case, it seems advisable to carry out at least one field recovery test (FRT) to exclude matrix effects and one determination of recovery for laboratory control for each series of measurements. This would considerably reduce the testing effort without limiting the validity of the method. Furthermore, no breakthrough was detected in 99.3 % of the sorbent traps during the project. In the 3 of the 432 sorbent traps, that did not fulfil the requirement, contamination is also much more likely than an actual breakthrough of mercury. Here, too, it should be discussed whether a breakthrough check must actually be carried out for every sample in the case of short-term sampling in the very low concentration range. It may also be

sufficient here to prove compliance with the breakthrough criterion for only two samples per series, for example.

The distinction between the areas of application proposed here and the resulting different requirements should also be discussed in the standardisation group for CEN/TS 17286. An adaptation of the criteria could significantly increase the applicability of the procedure, as the effort involved in testing all criteria would be very high, particularly in the case of series tests. An adaptation of the technical specification would be desirable here.

Discussion of the applicability of both procedures

CEN/TS 17286 and EN 13211 provide at least equivalent results in the low concentration range. EN 13211 can also be used in the low concentration range $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, taking into account the expert recommendation. It is recommended to recognise CEN/TS 17286 as an alternative standard reference method for mercury determination in addition to DIN EN 13211.

1 Hintergrund und Zielsetzung

Die Europäische Norm DIN EN 13211 (2001) „Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Quecksilber-Konzentration“ beschreibt das Standardreferenzverfahren zur Messung von Quecksilber im Abgas von stationären Quellen. Für die Staaten der Europäischen Union und damit auch Deutschland ist die DIN EN 13211 die rechtsverbindliche Messvorschrift zur Überwachung von Emissionsbegrenzungen für Quecksilber. Die Anwendung der DIN EN 13211 umfasst dabei sowohl die stichprobenartige Messung von Quecksilberemissionen als auch - in Verbindung mit der DIN EN 14181 (2015) - die Kalibrierung von Quecksilbermesseinrichtungen zur kontinuierlichen Überwachung. In den Anwendungsbereich der DIN EN 13211 fällt eine Vielzahl von unterschiedlichen Anlagenarten, die der Industrieemissions-Richtlinie (IED), dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) mit seinen Verordnungen sowie der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) unterliegen.

Die aktuell gültige Fassung der DIN EN 13211 ist im Jahr 2001 erschienen. Es handelt sich um ein nasschemisches Probenahmeverfahren, bei dem zunächst auf einem Planfilter der partikelförmige Anteil abgeschieden und im Nachgang das entnommene Probengas durch eine Absorptionslösung zur Abscheidung der gasförmigen Quecksilberspezies geleitet wird. Bei dieser Art der Probenahme werden sowohl das partikelgebundene als auch das gasförmige Quecksilber erfasst und somit die Gesamt-Quecksilberkonzentration ermittelt.

Die vor dem Jahr 2001 durchgeführte Validierung spiegelt den damaligen Stand der Mess- und Analysetechnik wider und führte letztlich dazu, dass die Eignung der DIN EN 13211 für die Überwachung von Emissionsbegrenzungen von 0,03 mg/m³ im Tagesmittel sowie 0,05 mg/m³ im Halbstundenmittel anerkannt wurde.

Die Umsetzung des BVT-Merkblatts für Großfeuerungsanlagen hat über eine Neufassung der 13. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen – 13. BImSchV) vom 6. Juli 2021 zu einer Absenkung der Emissionsbegrenzungen für Quecksilber geführt. Je nach Anlagenart gelten nach einer Übergangsfrist Tagesmittelwerte von 0,005 mg/m³ oder 0,02 mg/m³ sowie zusätzlich je nach Anlagenart Jahresmittelwerte zwischen 0,001 mg/m³ bis 0,01 mg/m³.

Vor diesem Hintergrund war fraglich, ob die neuen Emissionsbegrenzungen mit dem bisherigen Standardreferenzverfahren DIN EN 13211 zu überwachen sind. In den letzten Jahren haben Weiterentwicklungen in der Mess- und Analysetechnik sowie praktische Erfahrungen mit der Anwendung bereits zu einer Verbesserung der Methode geführt. Dieser Erkenntnisstand wurde unter der Beteiligung von Messinstituten und anderen Anwendern in der VDI-Expertenempfehlung „Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration nach DIN EN 13211“ (VDI EE 3868 Blatt 2, 2022) zwischenzeitlich zusammengetragen. Eine abschließende Validierung dieser modifizierten Anwendung der DIN EN 13211 stand allerdings bislang noch aus.

Wesentlicher Inhalt der Validierung einer Messvorschrift ist die Ermittlung abgesicherter Verfahrenskenngrößen und daraus abgeleitet die Bandbreite der messbaren Emissionskonzentrationen. Die erneute Validierung der DIN EN 13211 ist daher die unbedingte Voraussetzung dafür, die neuen abgesenkten Emissionsbegrenzungen rechtssicher und regelkonform überwachen zu können. Vor allem der Wert der kleinsten quantitativ bestimmbaren Quecksilberkonzentration, d. h. die Bestimmungsgrenze, sowie die Genauigkeit mit der ein Wert gemessen werden kann sind hier die entscheidenden, neu zu ermittelnden Größen. Die Genauigkeit wird in Normen allgemein durch die Wiederholstandardabweichung

(s_r) und Vergleichsstandardabweichung (s_R) charakterisiert. Die Wiederholstandardabweichung beschreibt die Standardabweichung, die bei mehrfacher Messung der gleichen Probe unter Wiederholbedingungen (z. B. gleiches Equipment, gleiches Personal) erhalten wird. Die Vergleichsstandardabweichung wird unter Vergleichsbedingungen (z. B. unterschiedliches Equipment, unterschiedliches Personal) gewonnen. Jedes Labor bzw. Messinstitut leitet zudem eine individuelle Messunsicherheit für das Gesamtverfahren ab, in sowohl die Präzision der Methode als auch deren Richtigkeit berücksichtigt wird. Gemäß VDI 4219 (2009) wird die indirekte Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit bevorzugt verwendet, in der die Einzelunsicherheiten der Teilschritte (z. B. der Volumenbestimmung, der Quecksilberanalyse, der Temperaturmessung etc.) erfasst und in eine Gesamtunsicherheit zusammengeführt werden. Bei dem direkten Ansatz wird die Messunsicherheit aus Mehrfachbestimmungen des Gesamtverfahrens geschätzt.

Vor dem Hintergrund, dass die Leistungsfähigkeit der DIN EN 13211(2001) zur Bestimmung von Quecksilber unterhalb des Konzentrationsbereiches, für den die DIN EN 13211 validiert wurde, nicht abschließend eingeschätzt werden konnte, behandelte das vorliegende Vorhaben zusätzlich den Sachstand der CEN/TS 17286 (2019) „Quecksilbermonitoring mit Sorptionsfallen“. Die sogenannte „Sorbent Trap“-Methode verwendet zur Messung von Quecksilber paarweise angeordnete Sorptionsfallen, die mehrschichtig aufgebaut sind und mit einer speziell vorbehandelten Aktivkohle befüllt werden.

Die im Jahr 2019 erschienene CEN/TS 17286 ist in der Handhabung weitgehend identisch mit der in den USA bereits seit einigen Jahren verwendeten US EPA Methode 30 B (EPA, 2017b), die dort für Quecksilber-Emissionsmessungen sowie Kalibrierungen von kontinuierlich arbeitenden Quecksilbermesseinrichtungen verbreitet eingesetzt wird.

Die CEN/TS 17286 (2019) fordert bei ihrer Anwendung eine Vielzahl zusätzlicher qualitätssichernder Maßnahmen. Beispielsweise wird jede Probenahme als Doppelbestimmung ausgeführt. Zudem ist immer eine Schicht der Sorptionsfalle mit einer definierten Quecksilbermenge vordotiert und ermöglicht somit bei jeder Probenahme eine Überprüfung des Analysenschritts sowie ggf. weiterer ungünstiger Randbedingungen. Hierzu gehören beispielsweise eine hohe Abgasfeuchte oder eine besonders hohe oder niedrige Abgastemperatur. Eine weitere Voraussetzung für die Anwendung der Methode ist es, dass lediglich geringe Staubkonzentrationen mit einem vernachlässigbaren partikelgebundenen Quecksilberanteil vorhanden sind, da dieser anders als bei der DIN EN 13211 (2001) nicht quantitativ erfasst werden kann.

Die Handhabung und Anwendung der CEN/TS 17286 ist in Deutschland bislang wenig verbreitet. Eine Validierung stand noch aus, so dass eine Verwendung für Messungen im gesetzlich geregelten Bereich derzeit nicht möglich ist. Durch das Vorhaben sollten daher parallel zu den Messungen nach DIN EN 13211 die fehlenden Verfahrenskenngrößen ermittelt und eine Gleichwertigkeit beider Methoden geprüft werden. Schwerpunktmäßig ging es dabei um die Einsetzbarkeit der Methoden insbesondere bei geringen Quecksilberkonzentrationen sowie ihre Anwendbarkeit an unterschiedlichen Anlagen mit einem möglichst breiten Spektrum an Abgasmatrices. Weitere wichtige Aspekte, die im Rahmen des Vorhabens beleuchtet werden sollten, sind die Fehleranfälligkeit bei der Messung, die Anwenderfreundlichkeit sowie der Verbrauch an Chemikalien und ggf. Gefahrstoffen.

Vor diesem Hintergrund waren die Ziele des Projekts:

- die Validierung der Verbesserungen der vorhandenen Messmethode DIN EN 13211 sowie Erprobung der CEN/TS 17286 für die zukünftige Überwachung geringerer

Emissionsgrenzwerte für Quecksilber im Rahmen von Kurzzeitmessungen
(Langzeitprobenahmen standen nicht im Fokus des Projekts)

- ▶ die Durchführung eines Ringversuchs von drei § 29b Messstellen an vier unterschiedlichen Anlagenarten gemäß den Messvorschriften der CEN/TS 17286 sowie der verbesserten DIN EN 13211
- ▶ die Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen für ein verbessertes Standardreferenzverfahren gemäß DIN EN 13211 bestehend aus Probenahme am Kamin und Analyse im Labor. Relevante Kenngrößen sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die Messunsicherheit sowie die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung
- ▶ die Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für ein alternatives Verfahren nach CEN/TS 17286. Relevante Kenngrößen sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die Messunsicherheit sowie die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung
- ▶ der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden und die Bewertung der Gleichwertigkeit sowie die Prüfung der Eignung zur Messung im niedrigen Konzentrationsbereich
- ▶ die Prüfung und Dokumentation der Eignung der CEN/TS 17286 sowohl für die stichprobenartige Feststellung der Emissionen als auch für Vergleichsmessungen zur Kalibrierung kontinuierlicher Messeinrichtungen
- ▶ die Prüfung und Dokumentation der Eignung der CEN/TS 17286 als Alternativverfahren zum Standardreferenzverfahren zur DIN EN 13211
- ▶ die Verwendung der gewonnenen Erkenntnisse in der Normungsarbeit, hierbei insbesondere für die Überarbeitung der DIN EN 13211 sowie die Validierung der CEN/TS 17286

2 Lösungsweg

Um die Projektziele zu erreichen, wurden die Arbeiten in mehrere Arbeitspakete (AP) aufgeteilt.

Die vier Arbeitspakete umfassen:

- ▶ AP 1: Literaturstudie
- ▶ AP 2: Validierungsmessungen im Feld
- ▶ AP 3: Auswertung der Ergebnisse und Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen
- ▶ AP 4: Projektmanagement

Im Rahmen der Literaturrecherche (s. Abschnitt 3) wurden die vorhandenen Erkenntnisse und Erfahrungen von Expertenkontakten (z. B. aus Normungsgruppen, Bundes-/Landesämtern, Messgeräteherstellern, Technik-/Verbrauchsmittellieferanten) sowie durch eine Recherche wissenschaftlicher Veröffentlichungen und Studien ausgewertet und als Literaturstudie zusammengestellt.

Für die Validierungsmessungen im Feld wurden zunächst Kriterien definiert, die die Grundlage für die Auswahl der Anlagen bildeten. Anschließend wurden drei Anlagenarten sowie konkrete Anlagen und Emissionsquellen ausgewählt. Die erste Validierungsmessung im Feld wurde in einem Zementwerk, die zweite Messung einem Biomasseheizkraftwerk und die dritte Messkampagne 2023 an einer Abfallverbrennungsanlage durchgeführt. Eine Anlage für den vierten Feldversuch wurde zu einem späteren Zeitpunkt festgelegt, um auf Ergebnisse der vorangegangenen Messkampagnen reagieren zu können. Letztlich erfolgte der vierte Feldversuch an einer Klärschlammverbrennungsanlage.

Bei den Validierungsmessungen wurden parallel Messungen nach DIN EN 13211 (2001) unter Berücksichtigung von VDI EE 3868 Blatt 2 (2022) sowie dem Sorbent Trap-Verfahren CEN/TS 17286 (2019) durchgeführt. Hierzu wurden die Verfahren von drei §29b Messstellen angewendet (ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co., TÜV Rheinland Energy & Environment GmbH, VDZ Service GmbH). Während CEN/TS 17286 (2019) als übliche Probenahmedauer 1 – 6 h vorsieht, wurde diese für dieses Vorhaben auf 30 min festgelegt, da diese Dauer für die Kalibrierung von kontinuierlichen Quecksilbermesseinrichtungen zur Überwachung von Halbstundenmittelwerten erforderlich ist. Aus den Ergebnissen dieser Messungen wurden Kennwerte für die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung ermittelt und die Eignung anhand der verschiedenen Anlagenarten und den damit verbundenen verschiedenen Rahmenbedingungen nachgewiesen bzw. überprüft.

3 Literaturstudie

3.1 Vorgehen

Für die Literaturrecherche wurden folgende Quellen genutzt:

- ▶ Stichwortrecherche in Literaturdatenbanken, vorrangig mit den Begriffen „Sorbent Trap“, „Sorbent Tube“, „Method 30B“, „Performance Specification 12B“, „Mercury monitoring“, „Mercury analysis“, „Mercury specification“, „Quecksilbermessung“, „Quecksilberanalytik.“
- ▶ Suche auf den Internetseiten der US Environmental Protection Agency (EPA) und direkte Anfrage bei Kontaktpersonen, die mit der Quecksilbermessung befasst waren bzw. sind.
- ▶ Suche auf den Internetseiten des US Electric Power Research Institut (EPRI) und direkte Anfrage bei Kontaktpersonen, die mit der Quecksilbermessung befasst waren bzw. sind.
- ▶ Anfrage bei allen Mitgliedern der europäischen Normungsarbeitsgruppe CEN TC 264 (Air Emissions) Working Group 8 (Measurement of total mercury emissions), die die europäische Vornorm („Technical Specification“ CEN/TS 17286:2019) zur Quecksilbermessung mit der Sorbent Trap-Methode erarbeitet haben, darunter insbesondere Hersteller von Quecksilber-Messtechnik, Messinstitute, Labore von Kraftwerksbetreibern, Forschungsinstitute, Behörden.
- ▶ Anfrage bei allen Mitgliedern des deutschen Spiegelgremiums der CEN TC 264 WG 8 beim DIN (NA 134-04 FBR, Fachbeirat Umweltmesstechnik), die die Erarbeitung der europäischen Vornorm CEN/TS 17286:2019 zur Messung von Quecksilber mit der Sorbent Trap-Methode unterstützt haben, darunter insbesondere Hersteller von Quecksilber-Messtechnik, Messinstitute, Behörden.
- ▶ Anfrage bei Mitgliedern der internationalen Arbeitsgruppe des UN-Umweltprogramms (UNEP) zur Erstellung von Leitfäden zur Quecksilberminderung (Guidance on Best Available Techniques/Best Environmental Practice Guidelines), die im Jahr 2015 Informationen zu Quecksilber-Messmethoden zusammengetragen haben.
- ▶ Anfrage bei Herstellern von Sorbent Trap-Langzeitprobenehmern und von Sorbent Traps: ENVEA (ehem. AMESA), Clean Air, Environmental Supply Company, MC TechGroup, Ohio Lumex.

Die recherchierten Veröffentlichungen beschreiben nur sehr selten die Funktionsweise der Sorbent Trap-Methode und gehen in der Regel nicht auf Einzelheiten zur Probenahme oder zu statistisch ermittelten Verfahrenskenngrößen ein. Angaben zu Messunsicherheiten sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen fehlen in den vorliegenden Veröffentlichungen.

Weiterhin fehlen Untersuchungen zu besonderen Einflussfaktoren der Messung wie der Abgastemperatur oder der Abgasfeuchte sowie zu weiteren, die Messung möglicherweise beeinflussenden Abgasbestandteilen (u. a. Staub, Schwefel, Brom, Iod). Darüber hinaus gehende Herausforderungen und Problemlösungen bei der Messung sind ebenfalls nicht dokumentiert.

3.2 Anwendungsfelder der Sorbent Trap-Methode

Folgende Anwendungsfelder der Sorbent Trap-Methode werden in der Literatur beschrieben:

- ▶ Überwachung von Quecksilberemissionen (insbesondere Stein- und Braunkohlekraftwerke sowie Zementwerke, in einem Fall auch eine Takonit-Verhüttungsanlage)
- ▶ Funktionsüberprüfung von kontinuierlich arbeitenden Quecksilbermesseinrichtungen
- ▶ Erstellung von Quecksilberbilanzen und Ermittlung von spezifischen Emissionsfaktoren für Quecksilber

Die Literatur verdeutlicht, dass die Sorbent Trap-Methode bisher vorrangig in den USA genutzt wurde. Dort ist sie eine behördlich anerkannte Methode zur Überwachung der Einhaltung von Grenzwerten bei Quecksilberemittenten (entsprechend US EPA Performance Specification 12B; EPA, 2013). In den USA erfolgt die Überwachung von Quecksilberemissionsgrenzwerten meist auf der Basis von gleitenden Mittelwerten über 30- oder 90-Tage. Weiterhin dient die Sorbent Trap-Methode zur Funktionsprüfung von kontinuierlichen Quecksilbermesseinrichtungen (Relative Accuracy Test Audit „RATA“ gemäß US EPA Method 30B (EPA, 2013)).

Viele der in der Literatur beschriebenen Sorbent Trap-Anwendungen beziehen sich auf die Emissionsüberwachung von Kohlekraftwerken in den USA. Eine Veröffentlichung beschreibt die Anwendung in der Takonit-Industrie (Verhüttung von eisenhaltigem Gestein) in den USA. Vereinzelt Anwendungen in Europa werden in Braun- und Stein-Kohlekraftwerken sowie in der Zementindustrie und der Abfallverbrennung beschrieben.

Neben der Verwendung zur Emissionsüberwachung oder zur Funktionsprüfung von kontinuierlichen Messeinrichtungen wird die Sorbent Trap-Methode auch zur Aufstellung von Quecksilber-Massenbilanzen und zur Ermittlung von Quecksilber-Emissionsfaktoren genutzt. Diese Anwendung wird in der Literatur vor allem durch das UN-Umweltprogramm beschrieben, das mit der Methode für Kohlekraftwerke neue Emissionsfaktoren und Emissionsanteile von Quecksilber im Abgas bezogen auf die in der Kohle analysierten Quecksilbermengen bestimmt hat, beispielsweise bei Messprogrammen an Kraftwerken in Indonesien, Russland und Vietnam.

3.3 Messmethodenbeschreibungen und -bewertung

Zahlreiche Veröffentlichungen beinhalten Beschreibungen gängiger Messmethoden zur Bestimmung von Quecksilber in der Emission von Industrieanlagen.

Ausführliche Erläuterungen zu kontinuierlich arbeitenden Emissionsmesseinrichtungen (Laudal, 2015) sowie zu nasschemischen und adsorptiven Probenahmeverfahren (Senior, 2015) finden sich im Buch „Mercury Control“ (Granite et al., 2015). Einen guten Überblick gibt auch der Leitfaden zu besten verfügbaren Techniken und Umweltpraktiken, der vom UN-Umweltprogramm zur Umsetzung der Minamata-Konvention erarbeitet wurde (UNEP, 2019). Sloss veranschaulicht ein mobiles Sorbent Trap-Probenahme-Gerät (Sloss, 2012), das vom UN-Umweltprogramm zur Bestimmung von Hg-Emissionsfaktoren in mehreren Ländern zum Einsatz kam. Das Gerät wird als ideal für Kurzzeit- und Langzeitmessungen angesehen, da es besonders einfach und robust sei. Auch Dene vom US-amerikanischen Electric Power Research Institut (EPRI, 2009a) beschreibt nasschemische und adsorptive Verfahren sowie die zur Emissionsüberwachung in den USA vorgeschriebenen Methoden.

Eine ausführliche Bewertung der Sorbent Trap-Methode wurde unter Leitung von Goodman durch das Electric Power Research Institut (EPRI, 2007a) durchgeführt. Der Schwerpunkt lag auf der Erzielung hoher Wiederfindungsraten der quecksilberbeladenen Aktivkohle. Die Analysen erfolgten durch Säureextraktion, Direktverbrennung oder thermische Desorption unter Nutzung

von AAS oder AFS. Die Ergebnisse waren zufriedenstellend, zeigten jedoch, dass die Labore sich aufwändig mit den Analysemethoden vertraut machen mussten, um gute Ergebnisse zu erzielen.

Eine weitere Studie zur Sorbent Trap-Methode fand unter Leitung von Dene und Goodman durch das Electric Power Research Institut (EPRI, 2009b) statt, mit einem Schwerpunkt auf der Bewertung der verschiedenen Trap-Materialien. Anlass war, dass die mit Quecksilber dotierten Aktivkohlen im dritten Abschnitt der Sorbensröhrchen nicht immer zufriedenstellende Wiederfindungsraten aufwiesen. Es wurde festgestellt, dass ab 500 ppm Schwefeldioxidgehalt im Abgas die Hg-Rückhaltung im dritten Abschnitt der Röhrchen negativ beeinflusst wurde. Nach einer mehr als sieben Tage langen Beladung wies das Sorbensröhrchen mit bromierter Aktivkohle bei 500 ppm Schwefeldioxid eine bessere Rückhaltung auf als das Sorbensröhrchen mit iodierter Aktivkohle.

Parallel zu den Studien zur Sorbent Trap-Methode wurde vom Electric Power Research Institut (EPRI, 2007b) unter der Leitung von Chu neben Empfehlungen auch eine Checkliste zur optimalen Anwendung der nasschemischen „Ontario Hydro“-Methode erarbeitet.

Im Jahr 2013 veröffentlichte das Electric Power Research Institut (EPRI, 2013) Ergebnisse einer Untersuchung unter der Leitung von Dene zur Verfügbarkeit sowie zum Betreiberaufwand für den Einsatz kontinuierlich arbeitender Quecksilbermesseinrichtungen im Vergleich zur Sorbent Trap-Methode. Die 49 untersuchten Sorbent Trap-Anwendungen zeigten wöchentlichen Wartungsaufwand von rd. 4 h sowie eine Verfügbarkeit von 80-90 % bzw. 90-100 %. Abweichungen bei den Doppelbestimmungen und Wiederfindungsraten bei der Analyse des dritten, dotierten Röhrchenabschnitts lagen mit wenigen Ausnahmen im zulässigen Bereich (rd. 1-3 Abweichungen pro Jahr, bei wöchentlicher Probenahme). Es werden typische Wartungsarbeiten beschrieben, die bei den Betreibern bei Anwendung der Sorbent Trap-Methode zur Langzeitprobenahme üblicherweise anfielen.

Rodak vom Sorbent Trap-Geräteanbieter Clean Air dokumentiert in seinem Vortrag (Rodak & Schmid, 2017) zahlreiche Messungen mit Sorbent Traps an einem 450 MW-Braunkohlekraftwerk im Zeitraum 2016/2017. Es wird dargestellt, dass der Durchbruch in die zweite Sektion der Sorbent Traps deutlich unter 1 % lag. Die Wiederfindung von Quecksilber aus der dotierten dritten Sektion lag überwiegend zwischen 85 – 110 % und in wenigen Fällen bei 75/80/115/120 %. Die Übereinstimmung der beiden parallel in den Messungen genutzten Sorbent Traps lag bei -5 % bis +7 %. In einem Fall wurde bei einem Quecksilbergehalt von 2,8 µg/Nm³ mit -14 % die Spezifikation (min./max. 10 %) unterschritten. Hinsichtlich der Handhabung informiert Rodak (Rodak & Schmid, 2017), dass bei der vierteljährlichen Wartung im Mittel 18 Minuten aufgewendet wurden. Schmid berichtet von den gleichen Messungen (Schmid, 2016), dass eine Standardunsicherheit von 0,1 µg/Nm³ berechnet wurde; die erweiterte Unsicherheit (U₉₅) lag bei 0,3 µg/Nm³.

Pfingsten und Zunzer (Pfingsten & Zunzer, 2021) dokumentieren, dass bei der Sorbent Trap-Methode im sehr niedrigen Hg-Konzentrationsbereich (0,15 - 0,5 µg/m³) bei neun Doppelbestimmungen 16 Traps weniger als 40 % Durchbruch in die zweite Schicht der Aktivkohlesorbentien aufwiesen (max. 50 % sind bei Messwerten unter 0,5 µg/m³ zulässig). Im geringen Hg-Konzentrationsbereich von 0,5 bis 1,0 µg/m³ wurden Durchbruchraten von weniger als 10 % gemessen (max. 20 % sind in der Vornorm zulässig). Bei hohen Quecksilberkonzentrationen von 40 bis 95 µg/m³ betrug die Durchbruchrate in die zweite Schicht weniger als 0,5 % (max. 10 % sind laut Vornorm zulässig), obwohl die Abgastemperatur während der Messung bei 160 °C lag.

Zhang et al. untersuchten die Wiederfindungsraten von elementarem und oxidiertem Quecksilber in Sorbent Traps, wenn diese mit definierten Mengen von 10 bis 40 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ beaufschlagt werden (Zhang et al., 2016). Bei einem Volumenstrom von 0,5 bis 1,0 Litern pro Minute und Temperaturen zwischen 100 – 200 °C stellen sie eine Sorptionsrate von mehr als 90 % für Quecksilber fest; die Sorptionsrate sank bei höheren Temperaturen. Für oxidiertes Quecksilber wurde eine hervorragende Sorptionsrate von mehr als 90 % festgestellt; bei 250 °C sank die Sorptionsrate. Sie schlussfolgern, dass die Methode bei Abgastemperaturen bis 200 °C sehr genau und gut zur Quecksilbermessung geeignet ist.

3.4 Messmethodenvergleich

Mehrere Veröffentlichungen vergleichen die Messergebnisse der Sorbent Trap-Methode mit den Messergebnissen von kontinuierlich arbeitenden Quecksilbermessenrichtungen gemäß der in den USA üblichen US EPA Method 30A (EPA, 2017a). Neben dem Vergleich mit Ergebnissen aus kontinuierlicher Messung werden in der Literatur Ergebnisse der Sorbent Trap-Methode mit Ergebnissen von Einzelmessungen verglichen, z. B. gemäß der in den USA üblichen nasschemischen Methoden „Ontario Hydro“ (ASTM D6784-16, 2016) und „US Method 29“ (EPA, 2017c), oder gemäß der in Europa üblichen Messung nach DIN EN 13211 (2001).

Die älteste recherchierte Veröffentlichung, in der nasschemische und adsorptive Methoden zur Bestimmung von Quecksilber im Abgasstrom (hier: einer Abfallverbrennungsanlage) beschrieben und verglichen werden, stammt von Metzger und Braun (Metzger, M.; Braun, H., 1987) vom Kernforschungszentrum Karlsruhe („In-situ mercury speciation in flue gas by liquid and solid sorption systems“). Hier wird bereits beschrieben, dass Aktivkohle kein elementares Quecksilber sondern lediglich oxidiertes Quecksilber bindet, dass aber iodierter Aktivkohle (hier: mit 2 mm Korngröße) im gesamten Temperaturfenster zwischen 20 – 180 °C zu einer vollständigen Abscheidung auch elementaren Quecksilbers durch Chemisorption führt, wobei bis zu 5 mg/g Hg-Beladung ohne Durchbruch getestet wurden. Bei fein gemahlener iodierter Aktivkohle konnten für Quecksilber(II)chlorid besonders hohe Hg-Beladungen von bis 100 mg/g nachgewiesen werden, ohne dass es zum Durchbruch kam.

Für die USA beschreibt Senior (Senior, 2015), dass das Umweltanalytiklabor „Frontier Geosciences“ aus Seattle in den frühen 90er Jahren die Sorbent Trap-Methode unter dem Namen „Mercury Speciation Adsorption (MESA) Method“ entwickelt hat (vgl. Prestbo & Bloom, 1995), auf dessen Grundlage die heutige US EPA Method 30B (EPA, 2017b) entwickelt wurde. Für die Sorbent Trap-Methode führt C. Senior (2015) aus, dass eine Bestimmungsgrenze von weniger als 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht werden kann, je nach Probenahmezeit. Demgegenüber habe die nasschemische Methode („Ontario Hydro“) eine Bestimmungsgrenze von 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei 1-2,5 Nm^3 Probenahmevolumen gemäß ASTM D6784-16, 2016), wobei diese je nach Sorgfalt der durchführenden Personen auch höher liegen könne. Die Sorbent Trap-Methode wird daher für „sehr geringe“ Quecksilberkonzentrationen empfohlen. Als Vorteil der Sorbent Trap-Methode wird gegenüber der nasschemischen Methode die wesentlich einfachere Handhabung und leichtere Schulung des Personals betont. (Senior, 2015)

Pfingsten und Zunzer (Pfingsten & Zunzer, 2021) zeigen im Vortrag „Mercury emission monitoring: EN 13211 vs. Sorbent Traps (CEN/TS 17286)“, dass sowohl die Sorbent Trap-Methode als auch die DIN EN 13211 (2001) Abgas-Konzentrationen unter 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmen konnten. Zur Verbesserung der DIN EN 13211 wird empfohlen, zum einen die Blindwerte zu verringern, zum anderen gegebenenfalls die Methode durch AAS- oder AFS-Nutzung zu verbessern und das Probenahmevolumen zu erhöhen (was ggf. eine neue Validierung der Methode notwendig mache).

Im Jahr 2007 veröffentlichte das Energy Research Center (ERC) der Lehigh University in Bethlehem/USA zusammen mit der US Environmental Protection Agency (EPA) die ausführlichste Vergleichsstudie zwischen der nasschemischen Quecksilbermessmethode (hier: Ontario Hydro Method), der kontinuierlichen Quecksilbermessung und der Sorbent Trap-Methode bei Messungen an einem Steinkohlekraftwerk mit 356 MW im Landkreis Armstrong County in Pennsylvania/USA (Sarunac, 2007). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Systematische Abweichungen zwischen der Sorbent Trap-Methode und der Ontario Hydro-Methode bei Messungen an einem Steinkohlekraftwerk

Quecksilberkonzentration	Konzentrationsbereich	Systematische Abweichung
Mittel	13 – 14 µg/m ³	-4,7 % - 11,3 %
Hoch	18 – 24 µg/m ³	-1% - 13,3 %
Niedrig	4 – 11 µg/m ³	-12 - 7,8 %

Quelle: Sarunac, 2007

Zhang et al. (Zhang et al., 2016) führten fünf vergleichende Messungen an einem Zementwerk in Korea durch, bei denen die Sorbent Trap-Methode parallel zur US EPA-Methode 101A (EPA, 2017d) (entspricht annähernd der DIN EN 13211, 2001) eingesetzt wurde. Die Quecksilber-Konzentration lag zwischen 5 – 11 µg/Nm³; die Abgastemperatur und der Staubgehalt im Abgas werden nicht genannt. Die relative Standardabweichung lag zwischen 13,7 und 18,1 % (Tabelle 9), wobei mit der Methode 101A höhere Konzentrationswerte gemessen wurden.

Tabelle 9: Messwerte nach US EPA 101A (nasschemisch) und US EPA 30B (Sorbent Traps) an einem Zementwerk in Korea

Messung	SO _x [ppm]	H ₂ O [%]	Method 30B [µg/Nm ³]	Method 101A [µg/Nm ³]	Relative Standard Deviation [%]
1	0	10,5	4,84	5,89	13,8
2	12	10,0	8,98	10,91	13,7
3	12	10,6	5,24	6,72	17,5
4	11	10,2	6,08	7,86	18,1
5	11	9,4	5,28	6,63	16,0

Zhang et al., 2016

Reinmann (Reinmann, 2016) vom Sorbent Trap-Geräteanbieter ENVEA dokumentiert halbstündige Vergleichsmessungen in einem Zementwerk, die im Jahr 2013 nach EN 13211 und der Sorbent Trap-Methode durchgeführt wurden und eine gute Übereinstimmung aufweisen. Die Standardabweichung betrug 0,28 µg/Nm³.

Tabelle 10: Messwerte nach EN 13211 und mit Sorbent Trap-Methode an einem Zementwerk

Messung	EN 13211	Sorbent Traps	Differenz
1	3,42	3,52	-0,10
2	2,79	3,00	-0,21
3	2,75*	2,06*	0,69*
4	2,41	2,56	-0,15
5	2,55	2,12	0,43
6	2,83	2,72	0,11
7	3,83	3,21	0,62
8	3,08	2,70	0,38
9	2,77	2,71	0,06
10	3,42	3,31	0,11
Mittelwert	3,01	2,87	0,14

*Daten nicht zur Berechnung verwendet
Reinmann, 2016

Mayer et al. vom E.ON-Labor berichtet von vergleichenden Messungen des VGB-Projektes 341 im Vortrag „Measurement of Low Mercury Concentrations in Flue Gases of Power Plants“ (Mayer et al., 2014a; Mayer et al., 2014b). Das Projekt wurde mit der Universität Magdeburg, GDF Suez/Belgien und Enel/Italien an einem Steinkohlekraftwerk (510 MW_{el}) und einem Braunkohlekraftwerk (108 MW_{el}) durchgeführt. Zwischen 5.-7.10.2011 wurden 18 einstündige Messungen mit mehreren Methoden parallel durchgeführt. Am Steinkohlekraftwerk wurden u. a. zwei Sorbent Trap-Systeme verwendet (von Laborelec und dem Anlagenbetreibenden) sowie zwei kontinuierliche Messeinrichtungen (2x SICK), und es erfolgte eine Doppelbestimmung nach der nasschemischen Methode EN 13211 mit Kaliumpermanganat (E.ON). Die Abgastemperatur betrug 55 °C und war wasserdampfgesättigt. In den zwei gemischt eingesetzten Steinkohlen lag der Chlorgehalt bei 0,009 % und 0,04-0,06 %.

Der Schwerpunkt der Auswertung lag auf der Validierung der Dowex/AC Methode, nicht auf der Darstellung von Vergleichsdaten zwischen Sorbent Traps und EN 13211. Mayer (2014a) berichtet, von einer guten Übereinstimmung der Methoden, mit Ausnahme der Daten des älteren der beiden eingesetzten kontinuierlich arbeitenden Quecksilber-Messeinrichtungen.

Miller et al. (2014) berichten von deutlichen Abweichungen zwischen den Ergebnissen der kontinuierlichen Messung (AMS) und den Analysen der Sorbent Traps an einem Braunkohlekraftwerk („< 300 MW“) in den USA. Die Abgastemperatur lag zwischen 150 - 160 °C. Bei näherer Analyse zeigte sich, dass die spezielle Art der Abgasreinigung mit Aktivkohleeindüsung nach dem Staubfilter und vor dem Rauchgaswäscher zu einer stärkeren Quecksilberbindung an der eingedüsten Aktivkohle führte, die in den Sorbent Traps abgeschieden aber nicht durch die AMS erfasst wurde. Im Vergleich zum Quecksilbergehalt auf der Aktivkohleschicht der Sorbent Traps betrug der an der vorgeschalteten Quarzwolle abgeschiedene Gehalt zwischen 8 – 88 % des Gesamtgehaltes.

Sanderson (Sanderson, 2016) vom Messinstitut ORTECH Consulting berichtet von parallelen Messungen mit den nasschemischen US EPA-Methoden 29 (EPA, 2017c; entspricht DIN EN 14385) oder 101A (EPA, 2017d) und der Sorbent Trap-Methode 30B (EPA, 2017b) an diversen Industrieanlagen in den USA. Die Abgastemperatur, den Wassergehalt und die Messwerte im Abgas zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11: Parallelmessungen mit US EPA 29 und US EPA 101A (nasschemisch) sowie US EPA 30B (Sorbent Traps) an verschiedenen Industrieanlagen in den USA

Anlagenart	Messmethode	Abgas-Temperatur [°C]	Abgas-Wassergehalt [%]	Quecksilber-Konzentration [µg/Nm³]
Steinkohlekraftwerk	101A	60	13	0,77
Steinkohlekraftwerk	30B	60	13	0,75
Klinikabfallverbrennung*	29	45	6	3,03
Klinikabfallverbrennung*	30B	45	6	4,64
Hausmüllverbrennung*	29	230	17	4,12
Hausmüllverbrennung*	30B	230	17	6,01
Sekundärstahlwerk*	29	60	2	8,17
Sekundärstahlwerk*	30B	60	2	7,08
Sonderabfallverbrennung I	29	190	40	22,5
Sonderabfallverbrennung I	30B	190	40	23,0
Sonderabfallverbrennung II	29	240	48	443
Sonderabfallverbrennung II	30B	240	48	505
Verbrennung fester Bioabfälle	101A	25	3	26,9
Verbrennung fester Bioabfälle	30B	25	3	27,6

* „Es handelt sich um Batch-Prozesse, bei denen die Möglichkeit ungleichmäßiger Eingangsmaterialien besteht.“
Sanderson, 2016 (Übersetzung: Ökopoll)

3.5 Abgasrandbedingungen bei der Sorbent Trap-Methode

Ohio Lumex ist Hersteller von Sorbent Traps und bietet auch ein Probenahmegerät an. Im Vortrag von Wood (Wood, 2017) von Ohio Lumex werden fünf Abgasrandbedingungen genannt, die bei der Auswahl der Sorbent Traps besonders beachtet werden sollten:

- ▶ Quecksilbergehalt
- ▶ Temperatur
- ▶ Staubgehalt
- ▶ Säurebildner
- ▶ Wassergehalt

Das Niveau der zu erwartenden Quecksilberemissionen sowie das in etwa abgesaugte Probenahmevolumen sollte bekannt sein, um die Menge der Aktivkohle in den Sorbent Traps sowie die Dotierung der 3. Schicht entsprechend auszuwählen und einen Quecksilber-Durchbruch aus dem zu analysierenden Bereich in den Kontrollbereich des Röhrchens zu verhindern.

Im Hinblick auf die Abgastemperatur ist laut Hersteller zu beachten, dass ab etwa 200 °C die Gefahr besteht, dass Quecksilber nicht vollständig im Sorbent Trap sorbiert wird. Zudem kann Quecksilber aus der dritten, quecksilberdotierten Aktivkohle freigesetzt werden. Der vordotierte Bereich der Traps dient zur Bestimmung der Hg-Wiederfindungsrate bei der Aktivkohleanalyse.

Bei einem erhöhten Staubgehalt sollte die Probenahmeeinheit mit einem Schutzrohr (Trap Shield) versehen werden. Zudem gibt es spezifische Filter vor dem ersten Aktivkohlebereich im Röhrchen.

Sofern das Abgas mehr als 100 ppm Schwefeldioxid bzw. Schwefeltrioxid enthält, wird die Verwendung von speziellen Sorbent Traps empfohlen, die Natriumkarbonat zur Bindung enthalten und/oder eine spezielle, säureresistente Aktivkohle verwenden. Damit wird zum einen der Durchbruch von Quecksilber von der ersten in die zweite Zone vermieden sowie ein Verlust von Quecksilber aus der dritten Aktivkohle-Zone, die mit Quecksilber vordotiert ist.

Bei hohem Wassergehalt im Abgas, empfiehlt der Hersteller spezifische, besonders lange Sorbent Traps zu nutzen.

3.6 Bildung von Emissionsfaktoren mit Hilfe von Quecksilber-Messmethoden

Das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) hat als Unterstützung bei der Umsetzung der Minamata-Konvention ein „Tool Kit“ zusammengestellt, mit dem die Vertragsstaaten die nationalen Quecksilberemissionen abschätzen können. Für das Tool Kit wurden Quecksilber-Emissionsfaktoren für Kohlekraftwerke dadurch ermittelt, dass u. a. im Abgas Quecksilber mit nasschemischen Methoden sowie mit der Sorbent Trap-Methode bestimmt wurde.

Im Bericht über Quecksilberminderungsversuche an einer 8 MW-Verbrennungsanlage auf dem Gelände eines Steinkohlekraftwerks in Russland (UNEP, 2014) wurde Quecksilber 2012 mit der Sorbent Trap- und der Ontario Hydro-Methode bestimmt. Der Schwerpunkt der Untersuchung lag in der Bestimmung von Quecksilber vor und nach dem Elektrofilter sowie in der Bestimmung der Quecksilberspezies. Zeitgleiche Parallelmessungen mit den beiden Methoden erfolgten nicht.

Ein weiterer Bericht beschreibt Messungen an drei Steinkohlekraftwerken in Indonesien mit 330/400/695 MW, an denen mit den nasschemischen Methoden US EPA 29 und Ontario Hydro parallel gemessen wurde (UNEP, 2017a).

Der dritte Bericht (UNEP, 2017b) dokumentiert die Messungen an drei Steinkohlekraftwerken in den Jahren 2015 und 2016 in Vietnam mit einem Ohio Lumex-Sorbent Trap-Gerät. Parallele Messungen mit anderen Methoden erfolgten nicht.

3.7 Fazit der Literaturstudie

Validierungsdaten für DIN EN 13211 (2001) im Konzentrationsbereich $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ließen sich aus der verfügbaren Literatur nicht ableiten. Auch zum Vergleich der Methoden DIN EN 13211 und der Sorbent Trap-Methode CEN/TS 17286 lagen nur vereinzelte vergleichende Ergebnisse vor, die insgesamt zu unspezifisch waren. Statistische Kenndaten, wie die Wiederhol- oder

Vergleichsstandardabweichung konnten aus der Literatur für CEN/TS 17286 nicht abgeleitet werden. Aus diesem Grund waren eine erneute Ableitung von Kenngrößen für DIN EN 13211 und eine erstmalige Ableitung dieser Kenngrößen für CEN/TS 17286 erforderlich.

4 Validierungsmessungen im Feld

4.1 Auswahl geeigneter Anlagen

Insgesamt wurden im Rahmen des Vorhabens Vergleichsmessungen an vier Industrieanlagen durchgeführt. Zur Auswahl geeigneter Anlagen wurden zunächst folgende Kriterien festgelegt:

- ▶ möglichst geringe Hg-Konzentrationen $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bzw. auch $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ▶ möglichst unterschiedliche Abgasmatrices und Randbedingungen wie z. B. Temperatur oder Feuchte
- ▶ Möglichkeit der parallelen Messung durch drei am Ringversuch teilnehmende Messinstitute, d. h. min. sechs zugängliche Messstutzen
- ▶ Erfüllung der Anforderungen gemäß DIN EN 15259 (2007) bzgl. normkonformer Messung

Als potentiell geeignete Anlagenarten wurden Klärschlammverbrennungsanlagen, Müllverbrennungsanlagen, Steinkohlekraftwerke, Zementwerke und Glashersteller identifiziert. Da Kohlekraftwerke ab 2022 bereits niedrigere Grenzwerte einhalten müssen und daher Emissionskonzentrationen deutlich $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu erwarten sind, war dies eine mögliche Anlagenart.

Hinsichtlich Müllverbrennungsanlagen galt es verschiedene Aspekte abzuwägen, die für oder gegen eine Auswahl im Ringversuch sprachen. Auf der einen Seite werden diese Anlagen bereits heute kontinuierlich auf Quecksilberemissionen überwacht, weshalb emissionstechnisch keine zusätzlichen Erkenntnisse aus einer Messung an den Anlagen gewonnen werden können, die über die Zielstellung des Vorhabens hinaus gehen. Auf der anderen Seite liegen hier niedrige Quecksilberemissionen vor und die kontinuierlich arbeitenden Messeinrichtungen müssen bei sehr niedrigen Konzentrationen kalibriert werden, sodass hier ein nachweisstarkes Verfahren benötigt wird.

Hinsichtlich der Anforderungen an mögliche Abgasbedingungen wurden hohe Abgastemperaturen, hohe Feuchten und hohe Staubgehalte benannt, die im Sorbent Trap-Verfahren ggf. zu Herausforderungen führen könnten. Bei der Auswahl der Anlagen musste jedoch auch berücksichtigt werden, dass der Fokus nicht nur auf Extremkonditionen liegen darf, sondern auch die Hauptanwendungen des Verfahrens berücksichtigt werden sollten, wozu auch die Kalibrierung bestehender kontinuierlicher Messeinrichtungen gehört.

Zunächst wurden drei konkrete Anlagen ausgewählt und die Anlagenbetreiber zu einer Teilnahme am Vorhaben eingeladen. Die erste Messung wurde in einem Zementwerk durchgeführt, die zweite Messung in einem Biomasseheizkraftwerk und die dritte Messung in einer Abfallverbrennungsanlage. Die vierte Anlagenart wurde zu Beginn des Vorhabens zunächst nicht abschließend festgelegt, um im Laufe des Projektes noch auf Ergebnisse und Erfahrungen der ersten Feldversuche reagieren zu können. Ein Steinkohlekraftwerk als vierte Anlagenart sowie eine konkrete Anlage wurden zunächst lediglich vorläufig vorausgewählt. Um eventuelle Effekte hoher Abgasfeuchten auf die CEN/TS 17286 untersuchen zu können und einen Quecksilberniveau zwischen $1\text{--}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abzubilden, wurde letztlich entschieden, die vierte Messung an einer Klärschlammverbrennungsanlage durchzuführen.

Das Zementwerk wurde als eine Anlage ausgewählt, die mit einer Genehmigung nach 17. BImSchV betrieben wird. Neben einer kontinuierlichen Überwachung des Quecksilbergehaltes wurden auch weitere Abgasparameter kontinuierlich überwacht. Hierzu

zählen: SO₂, NO_x, Staub, NH₃, O₂, Temperatur, Gesamt-C, Feuchte. Das Quecksilberniveau lag während des Messzeitraumes in einem Bereich zwischen rd. 6 µg/m³ und 16 µg/m³ (normfeucht, ohne O₂-Bezug) und sollte den oberen Bereich der in diesem Vorhaben angestrebten Quecksilberkonzentrationen abdecken. Die Temperaturen lagen in einem mittleren Temperaturbereich von rd. 130-150 °C. Die ausgewählte Anlage war in diesem Fall besonders geeignet, weil aus vorherigen Messkampagnen bekannt war, dass die Anforderungen der DIN EN 15259 (2007) im Hinblick auf eine sehr homogene Gasverteilung über den Kaminquerschnitt erfüllt sind. Damit war nach bestem Wissen gewährleistet, dass alle Ringversuchsteilnehmer an ihren jeweiligen Probenahmepunkten ein gleiches Quecksilberkonzentrationsniveau vorfinden und diese Variable bei der Unsicherheitsbetrachtung zu vernachlässigen ist. Zudem bot sich die Messstelle im Abgaskamin aufgrund der räumlichen Gegebenheiten sowie ausreichend Platz und Wetterschutz für drei Ringversuchsteilnehmende an. Aus den genannten Gründen wurden an dieser Anlage vor einigen Jahren bereits die Validierungsmessungen für die DIN EN ISO 21877 (2020; Emissionen aus stationären Quellen - Ermittlung der Massenkonzentration von Ammoniak – Manuelles Verfahren) durchgeführt.

Das Biomasseheizkraftwerk wurde ausgewählt, da die zu erwartenden Quecksilberkonzentrationen mit < 3 µg/m³ im unteren Bereich der im Vorhaben angestrebten Quecksilberkonzentrationen lag. Zur Abgasreinigung wurden hier neben einer Staubvorabscheidung und Gewebefilter sowie einer selektiven nicht katalytischen Reduktionsanlage Feststoff-Sorbentien (wie z. B. Herdofenkoks und Calciumhydroxid) eingesetzt. Es wurde ein höherer SO₂-Gehalt gegenüber dem Zementwerk im Abgas erwartet, der leider zum Zeitpunkt der Messungen nicht vorlag.

Die Abfallverbrennungsanlage wurde als eine Anlage ausgewählt, bei der ebenfalls Quecksilber kontinuierlich gemessen wird und die Messeinrichtung daher regelmäßig mit den Referenzverfahren kalibriert werden muss. Der erwartete Quecksilbergehalt lag mit < 3 µg/m³ ebenfalls im unteren Bereich der im Vorhaben angestrebten Quecksilberkonzentrationen. Die erwartete Abgastemperatur lag dafür bei 170-190 °C und somit höher verglichen mit den vorgenannten Anlagen.

Als vierte Anlage wurde eine Klärschlammverbrennungsanlage ausgewählt. Hierbei sollte insbesondere geprüft werden, ob eine erhöhte Abgasfeuchte das Verfahren nach CEN/TS 17286 beeinflusst. Das Quecksilberniveau der Anlage sollte möglichst zwischen 1 und 5 µg/m³ liegen.

4.2 Ablauf der Messkampagnen, Analytik und Auswertung

An den vier ausgewählten Anlagen wurden Quecksilbermessungen nach DIN EN 13211 und zeitgleich nach CEN/TS 17286 durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war einerseits die Ableitung von Verfahrenskenngrößen (Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen der Verfahren) und andererseits die Überprüfung der Gleichwertigkeit der beiden Methoden.

Die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte durch die Messinstitute. Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden entsprechend durch die Messinstitute berichtet. Anhand von Verfahrensblindwerten (Feldblindwerten) beider Verfahren wurden die Plausibilität der Bestimmungsgrenzen geprüft und erreichbare Bestimmungsgrenzen ausgewiesen. Hierzu wurde von jeder Messstelle je Messtag ein Feldblindwert je Verfahren erzeugt. Dabei wurden alle Verfahrensschritte durchgeführt wie bei einer Probenahme, jedoch ohne dass Gas durch die Probenahmemedien strömte. Es wurden Messungen an vier Anlagen

und jeweils drei Messtagen je Anlage durchgeführt, sodass zum Projektende 12 Feldblindwerte je Messstelle und Methode vorlagen.

Für die Bestimmung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen der beiden Verfahren, die zentraler Bestandteil einer Verfahrensvalidierung sind, sind Messungen unter Wiederhol- und Vergleichsbedingungen erforderlich. Zur Ableitung der Wiederholstandardabweichungen ist es notwendig, mindestens Doppelbestimmungen für jedes Verfahren und jedes Messteam durchzuführen. Bei dem Sorbent Trap-Verfahren nach CEN/TS 17286 sind Doppelbestimmungen normativ vorgeschrieben, die jeweils über einen Messstutzen durchgeführt werden können. Insofern können die klassischen Verfahrenskenngrößen der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für CEN/TS 17286 ermittelt werden. Um die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für das nasschemische Verfahren nach DIN EN 13211 ermitteln zu können, wurde zunächst je Messtag eine Doppelbestimmung eingeplant. Des Weiteren wurde im Nachgang des ersten Feldversuches entschieden, dass ab der zweiten Messkampagne jede zweite Probe nach DIN EN 13211 als Doppelbestimmung ausgeführt werden soll.

Zusätzlich zu diesen Daten wurde die Messunsicherheit des Verfahrens in Anlehnung an DIN EN ISO 20988, Abschnitt B.10 (Typ A8) für beide Verfahren basierend auf den Gesamtdaten abgeschätzt. Zum Vergleich berichtete jede Messstelle die Messunsicherheit gemäß VDI 4219 nach dem direkten Ansatz (Doppelbestimmungen) sowie indirekten Ansatz (Fehlerfortpflanzung).

Als Messumfang wurden an jeder Anlage drei Messtage mit je sechs Quecksilbermessungen nach DIN EN 13211 und zeitgleich nach CEN/TS 17286 durchgeführt.

Sowohl DIN EN 13211 als auch CEN/TS 17286 lässt den Messinstituten an einigen Stellen unterschiedliche Möglichkeiten zur Ausgestaltung der Messungen. Die Gemeinsamkeiten und ggf. die Unterschiede in der Anwendung der Verfahren sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 12: Vorgehen der beteiligten Messinstitute nach DIN EN 13211

Vorgehen bei der Probenahme	Messinstitut 1	Messinstitut 2	Messinstitut 3
Probenahmevermögen in 30 min	rd. 500-600 L	rd. 60 L	rd. 60 L
Probenahmeart	Hauptstrom (nicht-isokinetisch, da partikelgebundener Anteil vernachlässigbar)	Hauptstrom (nicht-isokinetisch, da partikelgebundener Anteil vernachlässigbar)	Teilstrom (isokinetisch)
Waschflascheneinsatz	Impinger	Fritten	Fritten
Kühlung der Waschflaschen bei der Probenahme	Ja	Nein	Nein
Weitere Nachbereitung der Proben Vor-Ort	Ja	Ja	Nein (Transport der verschlossenen Waschflaschen ins Labor)

Vorgehen bei der Probenahme	Messinstitut 1	Messinstitut 2	Messinstitut 3
Umgang mit der Absorptionslösung Vor-Ort	Umspülen in Messkolben und Auffüllen auf definiertes Volumen. Abfüllung der Gesamtprobe in Probenflaschen	Auflösung von Braunstein („Entfärbung“) Vor-Ort; kein Auffüllen auf definiertes Volumen. Überführung in Probenbehälter	entfällt
Bestimmung des Absorptionsmittelvolumens	Auffüllen auf definiertes Volumen	Gravimetrisch im Labor	Auslitern
Lösen des Braunsteins	im Labor	vor Ort mit HONH ₃ Cl-Lösung	im Labor
Analysenmethode im Labor	CV-AAS	CV-AAS	CV-AAS
partikelgebundener Anteil	mindestens je Messkampagne bestimmt	mindestens je Messkampagne bestimmt	mindestens je Messkampagne bestimmt

Tabelle 13: Vorgehen der beteiligten Messinstitute nach CEN/TS 17286

Vorgehen bei der Probenahme	Messinstitut 1	Messinstitut 2	Messinstitut 3
Probenahmenvolumen in 30 min	rd. 30 L	rd. 30 L	rd. 30 L
Probenahmeart	Hauptstrom (nicht isokinetisch, da partikelgebundener Anteil vernachlässigbar)	Hauptstrom (nicht isokinetisch, da partikelgebundener Anteil vernachlässigbar)	Hauptstrom (nicht isokinetisch, da partikelgebundener Anteil vernachlässigbar)
Sorbent-Traps	OHIO-LUMEX	OHIO-LUMEX	OHIO-LUMEX
Weiteres/ Anmerkungen	Als Doppelbestimmungen ausgeführt; eine FRT-Probe/Messkampagne	Als Doppelbestimmungen ausgeführt; eine FRT-Probe/Messkampagne	Als Doppelbestimmungen ausgeführt; eine FRT-Probe/Messkampagne

Sofern eine kontinuierliche Quecksilbermesseinrichtung installiert und die Ableitung einer Kalibrierfunktion basierend auf den Vergleichsmessungen möglich war, wurden die Ergebnisse gemäß DIN EN 14181 ausgewertet und die in dieser Norm definierten Qualitätsparameter (Variabilität, Kalibrierfunktion) bestimmt.

Die Dotierung der dritten Adsorbensschicht bei Messungen nach CEN/TS 17286 sollte an die Quecksilberkonzentrationen im Abgas der zu messenden Anlagen angepasst sein, sodass verschiedene Dotierungskonzentrationen zu beschaffen waren. Aus dem Vorwissen über die

entsprechenden Anlagen, konnte dies im Vorfeld abgeschätzt werden. Teilweise wurden Traps mit unterschiedlichen Dotierungen in den Doppelbestimmungen eingesetzt, um einen größeren Konzentrationsbereich durch die Dotierungen abzudecken. Es wurde festgelegt, dass innerhalb der Messung an einer Anlage alle Messinstitute mit der gleichen Sorte Sorbent Traps arbeiten sollten, um die Möglichkeit zu haben, systematische oder anlagenbedingte Einflüsse erkennen zu können. Andernfalls bestünde die Gefahr, dass anlagen- oder abgasbedingte Einflüsse durch unterschiedliche Traps überlagert würden.

Sofern es die Gegebenheiten an den Messstellen zuließen, wurden bei der Messung der Quecksilbergehalte zudem die in Tabelle 14 angegebenen Parameter ermittelt.

Tabelle 14: Begleitend gemessene Abgasparameter

Komponente	Messvorschrift	Dauer der Einzelmessung	Gesamtzahl der Einzelmessungen pro Messtag
Volumenstrom	DIN EN ISO 16911-1	diskontinuierlich	1
Abgasfeuchte	DIN EN 14790 oder psychrometrisch	30 min	1
Abgastemperatur	---	kontinuierlich	kontinuierlich
Sauerstoffgehalt	DIN EN 14789	kontinuierlich	kontinuierlich

Vor Beginn jeder Messkampagne wurde eine Homogenitätsprüfung nach DIN EN 15259 durchgeführt, um sicherzustellen, dass für alle drei Messteams gleiche Bedingungen vorliegen und nicht womöglich örtlich unterschiedliche Quecksilberkonzentrationen im Kaminquerschnitt das Ergebnis des Ringversuchs beeinträchtigen.

Sofern an den Anlagen kontinuierlich arbeitende Emissionsmesseinrichtungen installiert waren, die z. B. die Konzentrationen an Staub, NO_x, CO, CO₂, SO₂ etc. erfassen, so wurden diese, sofern eine Zustimmung durch den jeweiligen Anlagenbetreiber erfolgte, miterfasst. Durch diese zusätzlichen Messgrößen konnte einerseits die Unterschiedlichkeit der Abgasmatrixen charakterisiert werden. Zudem lagen Daten vor, die ggf. auch für Erklärungsansätze für potentielle Abweichungen zwischen den Verfahren herangezogen werden könnten.

Tabelle 15: Umfang der geplanten Quecksilbermesskampagnen

Anlagenart	Anzahl teilnehmender § 29b BImSchG Messstellen	Anzahl Messtage	Anzahl Halbstundenwerte je Messtag und –verfahren
1 (Zementwerk)	3	3	6
2 (Biomasseheizkraftwerk)	3	3	6
3 (Abfallverbrennungsanlage)	3	3	6
4 (Klärschlammverbrennungsanlage)	3	3	6
Doppelbestimmungen nach DIN EN 13211			
1 (Zementwerk)	3	3	1
2 (Biomasseheizkraftwerk)	3	3	3
3 (Abfallverbrennungsanlage)	3	3	3
4 (Klärschlammverbrennungsanlage)	3	3	3

Tabelle 16: Probenanzahl je Messverfahren

Probenanzahl DIN EN 13211	Probenanzahl CEN/TS 17286
$4 * 3 * 3 * 6 = 216 + 1 * 3 * 3 * 1 + 3 * 3 * 3 * 3 = 216 + 90 = 306$	$4 * 3 * 3 * 6 = 216 * 2 = 432$

Vor dem Hintergrund der Kalibrierung kontinuierlicher Messeinrichtungen zur Überwachung von Halbstundenmittelwerten wurde die Probenahmedauer auf 30 min festgelegt. Im Rahmen von Emissionseinzelmessungen wäre eine verlängerte Probenahmedauer möglich, aus der ein größeres Probenahmenvolumen resultiert. Dies würde für die Methoden zu einer Absenkung der Bestimmungsgrenze führen.

4.3 Auswertung der Ergebnisse und Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen

Zu jeder Messung stellte jede der drei § 29b Messstellen eine tabellarische Ergebnisübersicht in einem gemeinsamen Formblatt zur Verfügung. Diese wurde hinsichtlich einer Kalibrierfunktion und Variabilität nach DIN EN 14181 ausgewertet, sofern eine kontinuierliche Quecksilbermesseinrichtung installiert war. Des Weiteren wurde eine gemeinsame Auswertung aller Ergebnisse hinsichtlich der Bestimmungsgrenzen sowie der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen durchgeführt. Jede Messstelle berechnete zudem die Messunsicherheit der Gesamtmessung basierend auf der indirekten Methode der Fehlerfortpflanzung.

Vor einer Ermittlung statistischer Kenngrößen erfolgte jeweils eine Überprüfung aller Ergebnisse eines Verfahrens (DIN EN 13211 bzw. CEN/TS 17286) auf mögliche statistisch signifikante Ausreißer. Bei Feststellung eines Ausreißers wurden die Rohdaten der jeweiligen Messung geprüft, um eventuelle Ursachen zu identifizieren. Ausreißer wurden kenntlich gemacht und unter bestimmten Bedingungen aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte in einem mehrstufigen Prozess. In einem ersten Schritt wurden die Quecksilberkonzentrationen jeder Probe zwischen den verschiedenen Messstellen verglichen. Die Auswertung erfolgte nach DIN ISO 5725-2 (2019) „Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens“. Hierbei wurde zunächst die dort beschriebene grafische Vereinbarkeitsprüfung mit Hilfe der Prüfgrößen der Mandel-h-Statistik (Prüfung auf potentielle Mittelwert-Ausreißer) und Mandel-k-Statistik (Prüfung auf Auffälligkeiten der Streuung innerhalb eines Messinstituts) durchgeführt. Diese Auswertung dient dazu, systematische Abweichungen eines Labors (für alle Proben) grafisch sichtbar zu machen und ggf. eine Ursachenanalyse veranlassen zu können oder ggf. ein Labor von der Auswertung auszuschließen. Die Mandel-h-Prüfgröße eines Einzelergebnisses gibt an, um die wievielfache Standardabweichung das Ergebnis eines Labors vom Mittelwert aller Laboratorien abweicht. Die Mandel-k-Prüfgröße gibt an wie stark sich die individuelle Standardabweichung eines Labors (hier Differenz der Doppelbestimmung) von der mittleren Standardabweichung aller Laboratorien (berechnet aus den Doppelbestimmungen aller Labore) unterscheidet. Um zu prüfen, ob diese Abweichungen signifikant sind, werden die Prüfgrößen mit Indikatorwerten auf einem Signifikanzniveau von 5 % bzw. 1 % verglichen. Die Indikatorwerte können DIN ISO 5725-2 (2019) für die jeweilige Anzahl der Laboratorien entnommen werden. Bei den vorliegenden Randbedingungen (drei Messinstitute) ergeben sich Indikatorwerte für mögliche Auffälligkeiten für die Mandel-h-Statistik auf dem 1 % sowie 5 % Signifikanzniveau von 1,15 und für die Mandel-k-Statistik von 1,65 auf dem 5 % Signifikanzniveau und 1,71 auf dem 1 % Signifikanzniveau. Die Daten der grafischen Mandel-h und Mandel-k-Prüfung werden anschließend auf Muster geprüft.

Um zu entscheiden, ob es sich bei einem einzelnen Datenpunkt um einen Ausreißer handelt, der aus der folgenden Auswertung ausgeschlossen wird, wurden mehrere Ansätze und Kriterien verfolgt:

- ▶ Mandel-h und Mandel-k Indikatoren, um zu prüfen ob ein Messinstitut systematisch abweicht
- ▶ Grubbs-Ausreißer-Test für jede einzelne Vergleichsprobe
- ▶ Ausreißertest anhand der Kalibrierfunktionen der kontinuierlichen Messeinrichtung (Auswertung je Messinstitut: Ausreißer im Hinblick auf Abweichungen von der ermittelten Kalibrierfunktion (Residuen))
- ▶ Bei CEN/TS 17286: Prüfung der Kriterien hinsichtlich Wiederfindung der Dotierung eines Durchbruchs und der maximalen Differenzen bei Doppelbestimmungen

Nach Durchführung dieser Tests wurde manuell entschieden, ob Ergebnisse aus der Auswertung ausgeschlossen oder berücksichtigt werden sollen. Von der Auswertung ausgeschlossene Ergebnisse wurden kenntlich gemacht und der Ausschlussgrund dokumentiert.

Die durchgeführten Durchbruchanalysen wurden nach den in den beiden Normen angegebenen Kriterien bewertet. Im Falle der Sorbent Traps wurden zudem die Wiederfindungen in den dotierten dritten Schichten der jeweiligen Sorbent Traps ausgewertet. Diese Wiederfindungen wurden auch vor dem Hintergrund unterschiedlicher Abgasbedingungen in den verschiedenen industriellen Anlagen (z. B. Abgastemperatur und -feuchte) betrachtet und auf systematische Abweichungen der Ergebnisse von den dotierten Konzentrationen geprüft. Darüber hinaus wurde der Feldwiederfindungsversuch (*engl.: field recovery test*, FRT) für jede Industrieanlage ausgewertet. Dieser Versuch dient dazu mögliche Einflüsse der Randbedingungen (z. B.

Abluftzusammensetzung, Temperatur) auszuschließen. Hierzu wird eine Sorbent Trap auf der ersten Schicht (Probenahmeschicht) mit einer bekannten Quecksilbermenge dotiert (FRT-Trap). In einer Doppelbestimmung je Industrieanlage wurde dann je eine entsprechende FRT-Trap und eine „normale“ Sorbent Trap beprobt. Die FRT-Trap enthielt dann neben der Dotierung auch Quecksilber aus der Abluft. Die Differenz in dieser Doppelbestimmung sollte dann der Dotierung entsprechen. Trifft dies nicht zu, kann ein Einfluss der Randbedingungen (z. B. Abluftzusammensetzung, Temperatur) nicht ausgeschlossen werden.

Wie zuvor beschrieben, bestimmte jede Messstelle pro Messtag einen Feldblindwert je Messverfahren (DIN EN 13211 und CEN/TS 17286). Bei vier Anlagen und drei Messtagen je Anlage ergaben sich hiermit 12 Feldblindwerte je Messinstitut und Messverfahren und insgesamt 36 Feldblindwerte über alle drei Messstellen. Auf Basis dieser Feldblindwerte wurden mittlere Bestimmungsgrenzen der jeweiligen Verfahren berechnet.

Eine Auswertung für jedes einzelne Messinstitut kann als Indikator für erreichbare Bestimmungsgrenzen herangezogen werden.

Des Weiteren wurden die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für jedes Verfahren als zentraler Bestandteil der Verfahrenskenndaten abgeleitet. Die Messunsicherheit wurde zudem nach DIN EN ISO 20988 (2007) Abschnitt B.10 (Typ A8) über alle Messdaten geschätzt.

Abschließend wurden die Ergebnisse der Verfahren DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 vergleichend gegenübergestellt. Hierbei wurden z. B. folgende Aspekte berücksichtigt:

- ▶ erreichbare Nachweis- und Bestimmungsgrenzen
- ▶ Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen
- ▶ Messunsicherheiten
- ▶ Erfahrungen in der praktischen Durchführung
- ▶ ggf. Einschränkungen, sofern zutreffend

Zudem erfolgte eine Korrelation der beiden Verfahren zum Nachweis bzw. zur Überprüfung der Gleichwertigkeit der Verfahren. Hierbei wurden einerseits die Daten der einzelnen Analysen verwendet und andererseits die Ergebnisse der Auswertungen nach DIN EN 14181 hinsichtlich der Kalibrierparameter und der Variabilität. Bei der Darstellung der Ergebnisse nach DIN EN 14181 wurde zudem die sogenannte Gerätekenmlinie der kontinuierlichen Messeinrichtung (AMS) mit angegeben. Die Gerätekenmlinie ergibt sich aus dem Messbereich der automatischen Messeinrichtung (z. B. 0-75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) und dem ausgegebenen Messsignal der Messeinrichtung (z. B. 4-20 mA). Im Fall von Quecksilbermesseinrichtungen findet im Rahmen der Funktionskontrolle (AST) nach DIN EN 14181 eine Justage der Messeinrichtung sowie eine Linearitätsprüfung mit Hilfe von Quecksilberprüfgasen statt, sodass die Gerätekenmlinie häufig mit den Vergleichsmessungen nach DIN EN 14181 korreliert.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde geprüft und bewertet, ob mit dem modifizierten Verfahren auf Basis von DIN EN 13211 sowie CEN/TS 17286 niedrigere Emissionsgrenzwerte $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sicher überwacht und die Verfahren auch zur Kalibrierung entsprechender kontinuierlicher Messeinrichtungen herangezogen werden können.

4.4 Laborvergleichsversuch: Analyse von Quecksilber auf Aktivkohle

Vor der Durchführung des ersten Feldvergleichsversuches wurde ein Laborvergleich für das analytische Verfahren nach CEN/TS 17286 (ohne Probenahme) über die drei beteiligten Laboratorien durchgeführt. Hierzu bekamen alle Laboratorien eine mit Quecksilber dotierte Aktivkohle zur Analyse. Mit Hilfe des Versuches sollte über die Wiederfindung der Dotierung innerhalb der Sorbent Traps sichergestellt werden, dass das analytische Verfahren durch die Laboratorien beherrscht wird. Von diesem Material sollten je Labor drei Einzelmessungen durchgeführt werden, wobei je 200 mg der dotierten Aktivkohle eingesetzt werden sollten. Das Ergebnis sollte in der Einheit $\mu\text{g/g}$ auf die Einwaage bezogen angegeben werden.

Um mögliche Unsicherheiten durch das Dotierungsverfahren zu vermeiden, wurde das zertifizierte Referenzmaterial NIST SRM 2445 beschafft und je 1 g an die Labore der Messinstitute versendet. Der zertifizierte Quecksilbergehalt der Aktivkohle betrug $0,690 \pm 0,047 \mu\text{g/g}$. Bei 200 mg Einwaage entspricht dies 138 ng Quecksilber je Analyse. Bei 30 L Probengasvolumen entspricht dies rd. $4,6 \mu\text{g/m}^3$ und liegt damit im Rahmen der Zielkonzentrationen des Vorhabens. Die Ergebnisse des Vergleichsversuches sind in Tabelle 17 angegeben. Die Wiederholstandardabweichung betrug $0,012 \mu\text{g/g}$ und die Vergleichsstandardabweichung $0,063 \mu\text{g/g}$. Diese lag somit in der Größenordnung der Unsicherheit des zertifizierten Wertes des Referenzmaterials.

Tabelle 17: Ergebnisse des Laborvergleichsversuches mit NIST SRM 2445

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Einheit
1. Bestimmung	0,605	0,727	0,677	$\mu\text{g/g}$
2. Bestimmung	0,578	0,729	0,696	$\mu\text{g/g}$
3. Bestimmung	0,609	0,698	0,675	$\mu\text{g/g}$
Mittelwert	0,597	0,718	0,682	$\mu\text{g/g}$
Mittelwert*	3,98	4,79	4,55	$\mu\text{g/m}^3$
Gesamtmittelwert	0,666			$\mu\text{g/g}$
Referenzwert	$0,690 \pm 0,047$			$\mu\text{g/g}$
Gesamtmittelwert*	4,44			$\mu\text{g/m}^3$
Referenzwert*	4,60			$\mu\text{g/m}^3$

* Bei Annahme von 30 L Probenahmenvolumen und 200 mg Einwaage

Ein Messinstitut prüfte zunächst, ob die Quecksilberbestimmung an den Sorbent Traps mittels Kaltdampf-AAS nach einer Extraktion erfolgen kann. Die anderen beiden Messinstitute führten anstelle einer Extraktion eine thermische Freisetzung des Quecksilbers aus der iodierten Aktivkohle durch. Aufgrund der hohen Iod-Konzentrationen in den Extrakten gestaltete sich die Analyse mittels Kaltdampf-AAS jedoch schwierig und die Herausforderung konnte in der Vorbereitungsphase vor dem ersten Feldtest nicht gelöst werden. Das Messinstitut berichtete, dass zur Validierung des Extraktionsverfahrens Sorbent Traps nach CEN/TS 17286 mit bekannten Quecksilbergehalten dotiert wurden. Anschließend wurden diese zum Aufschluss- bzw. zur Extraktion nach DIN EN 14385 (2004) sowie nach IFA 8530 (2005) behandelt. Die Aufschlüsse/Extrakte wurden mittels Kaltdampf-AAS analysiert. Die Wiederfindungsrate in den Versuchen betrug rd. 60-80 % der dotierten Gehalte. Durch den Reduktionsschritt gelangten

offenbar auch Iodverbindungen bzw. elementares Iod in die Messküvette und führten zu Kontaminationen und Problemen bei den Kalibrierfunktionen. Darüber hinaus wurde versucht, das Quecksilber thermisch zu desorbieren und das ausgetriebene Quecksilber in Gaswaschflaschen mittels Kaliumpermanganat zu absorbieren. Auch hierbei wurden Minderbefunde an Quecksilber beobachtet. Aus diesem Grund wechselte das Messinstitut ebenfalls zu dem Verfahren der thermischen Freisetzung mit direkter Quecksilbermessung im heißen Gas.

4.5 Feldversuch Industrieanlage 1 (Zementwerk)

Der erste Feldversuch wurde im Reingas einer Drehofenanlage eines Zementwerks durchgeführt. Die vergleichenden Messungen fanden an drei Messtagen statt. Die Anlage wurde am ersten und zweiten Messtag im Verbundbetrieb (Abgasführung durch die Rohmühle) und am dritten Messtag im Direktbetrieb (ohne Betrieb der Rohmühle) betrieben. Bei der Anlage handelte es sich um eine Anlage nach 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen). Während des Versuchszeitraumes wurden neben Braunkohle z. B. auch Fluff, Lösemittel und Klärschlamm mitverbrannt. Zur Beschreibung der Abgaszusammensetzung während der Vergleichsmessungen werden nachfolgend auch die Abgaszusammensetzungen angegeben, die von den an den Anlagen installierten kontinuierlichen Messeinrichtungen ermittelt wurden. Da diese Bedingungen auch zum Vergleich der verschiedenen Anlagen verwendet werden sollen, wurden die Ergebnisse normiert, jedoch ohne einen Sauerstoffbezug dargestellt. Im Vorfeld der Messungen wurde die Einhaltung der Anforderungen von DIN EN 15259 an die Messstelle geprüft. Eine Homogenitätsprüfung im Abgaskanal wurde anhand der Komponente CO₂ durchgeführt. Die Anforderungen der DIN EN 15259 wurden erfüllt. Die Messsonden der Messinstitute sowie die Sonde der an der Anlage installierten kontinuierlichen Quecksilbermesseinrichtung MERCEM 300Z befanden sich verteilt über den Messquerschnitt im Abstand von 1 m bis 1,5 m vom Kaminrand entfernt.

Einzelne Abgasrandbedingungen sind für die Messtage nachfolgend als Minimal-, Maximal- und Mittelwerte aus Minutenmittelwerten in Tabelle 18 bis Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 18: Zementwerk: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	11,8	13,0	12,4	Vol.-%
Abgastemperatur	134	134	134	°C
Abgasfeuchte	15,2	15,2	15,2	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	77	258	91	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	3	9	7	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	70	311	147	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	14	23	18	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	10	12	11	mg/m ³
Gesamtstaub	1	3	2	mg/m ³

Tabelle 19: Zementwerk: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	11,4	12,7	12,1	Vol.-%
Abgastemperatur	146	148	147	°C
Abgasfeuchte	15,5	17,7	16,3	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	78	275	115	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	15	29	22	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	111	207	156	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	17	21	19	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	10	17	11	mg/m ³
Gesamtstaub	1	3	2	mg/m ³

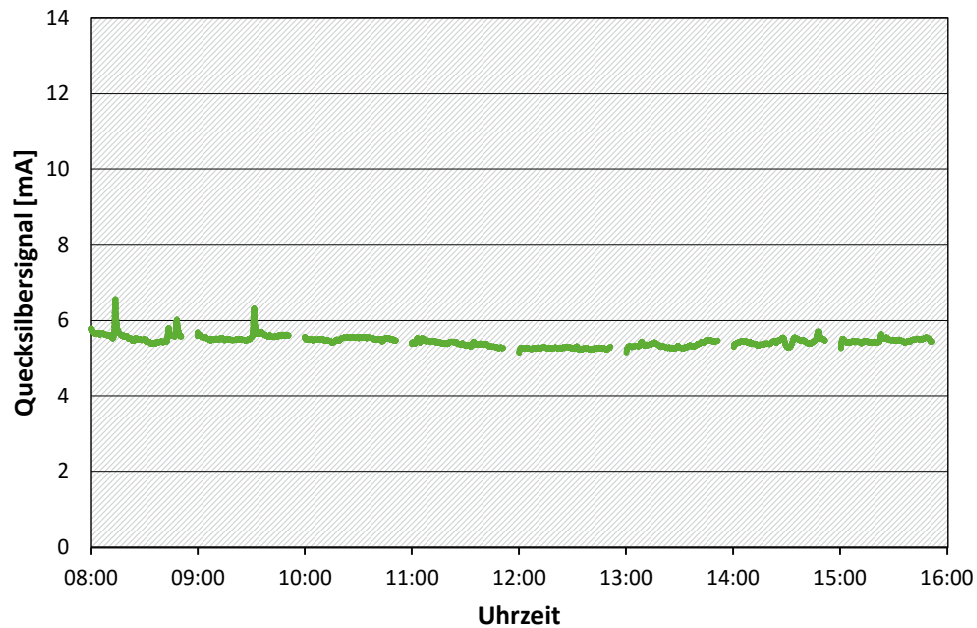
Tabelle 20: Zementwerk: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	9,5	12,1	10,5	Vol.-%
Abgastemperatur	131	155	144	°C
Abgasfeuchte	15,8	20,5	19,0	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	109	491	154	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	50	91	63	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	78	304	187	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	32	45	36	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	13	26	14	mg/m ³
Gesamtstaub	1	5	2	mg/m ³

Da am Werksstandort der Quecksilbergehalt kontinuierlich gemessen wird, wurde das Messsignal der automatischen Messeinrichtung (AMS) MERCEM 300Z während der Vergleichsversuche aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf des Quecksilbermesssignals ist in Abbildung 1 bis Abbildung 3 dargestellt. Die Messeinrichtung MERCEM 300Z führt stündlich eine automatische Prüfung des Nullpunktes durch. Diese Zeiträume wurden in Abbildung 1 bis Abbildung 3 der Übersichtlichkeit halber ausgespart.

Abbildung 1: Zementwerk: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom ersten Messtag

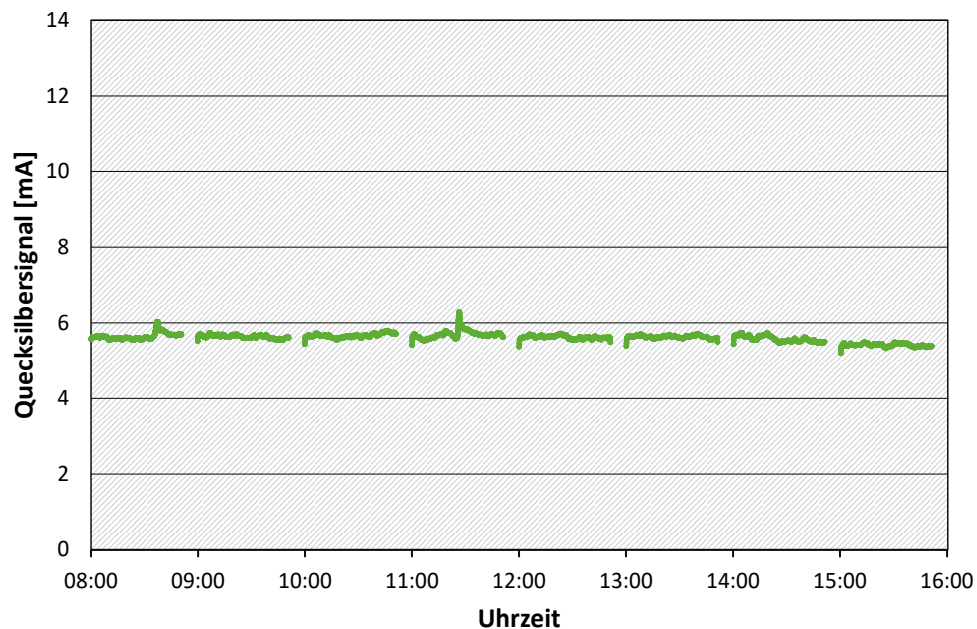
Quecksilberergebnisse ohne automatischen Nullpunkt; Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 2: Zementwerk: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom zweiten Messtag

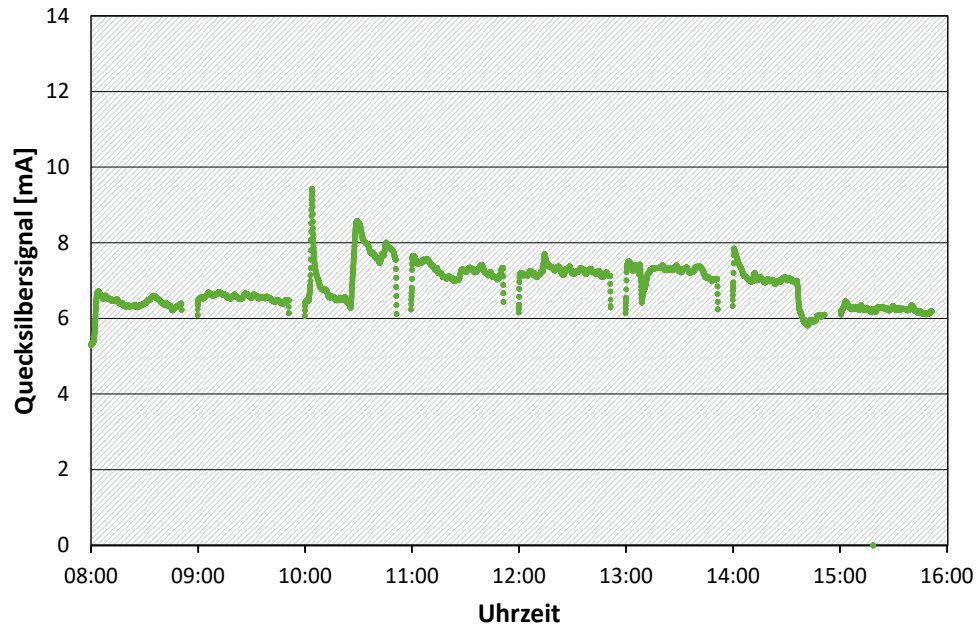
Quecksilberergebnisse ohne automatischen Nullpunkt; Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 3: Zementwerk: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom dritten Messtag

Quecksilberergebnisse ohne automatischen Nullpunkt; Zementwerk



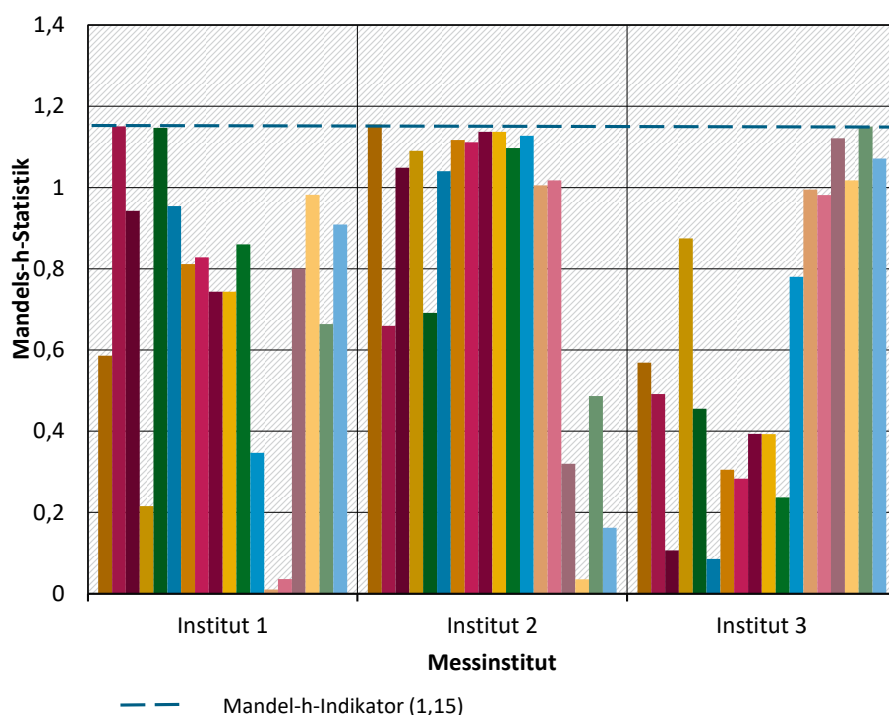
Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Auswertung der manuellen Vergleichsmessungen nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 erfolgte wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Die Ergebnisse der Mandel-h-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 angegeben.

Abbildung 4: Zementwerk: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211

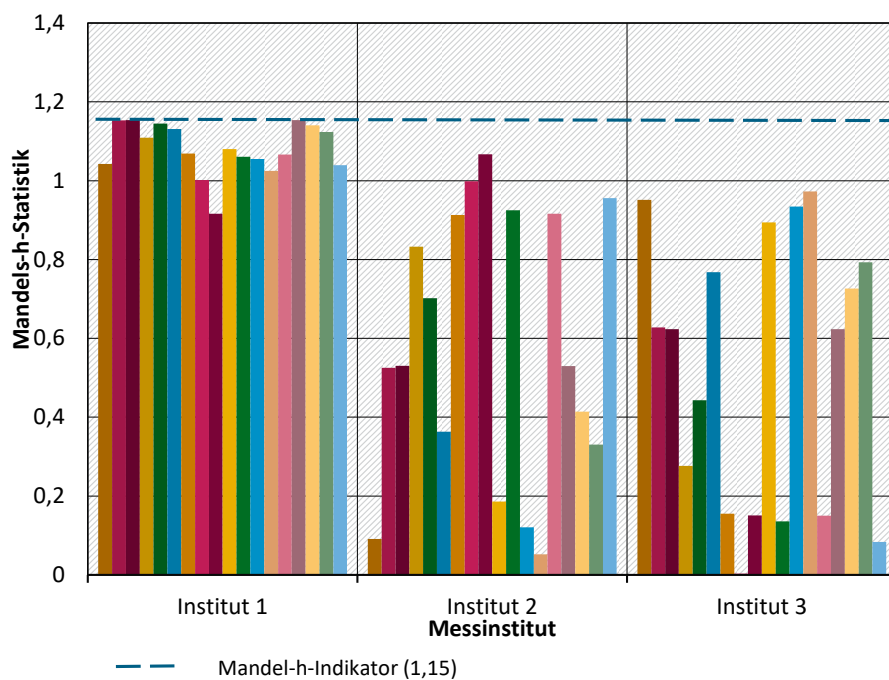
Industrieanlage 1, Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 5: Zementwerk: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 1, Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Beide Grafiken zeigen, dass kein Ergebnis eines Messinstitutes den Indikatorwert nach Mandel-k signifikant überschreitet. In Abbildung 5 ist zu dem Verfahren nach CEN/TS 17286 ein Muster für Institut 1 erkennbar, das andeutet, dass sich die Ergebnisse von Institut 1 für alle Proben geringfügig von dem Mittelwert der drei Institute unterscheidet.

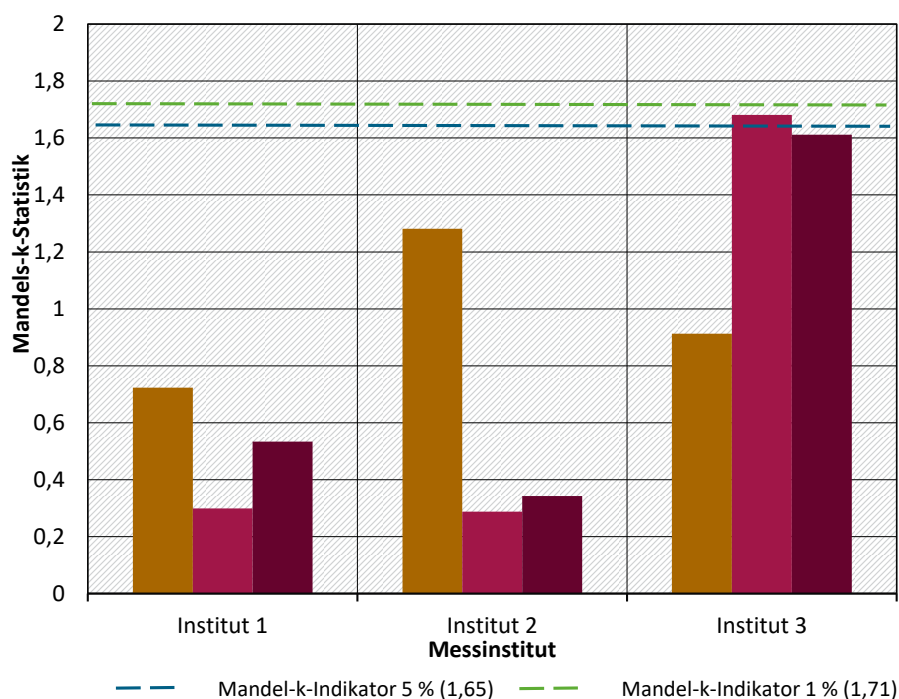
Die Ergebnisse der Mandel-k-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 6 und Abbildung 7 angegeben. Die Mandel-k-Prüfgröße eines Einzelergebnisses gibt an, wie hoch die individuelle Laborstandardabweichung (Differenz der Doppelbestimmung) verglichen mit der Wiederholstandardabweichung (berechnet aus den Doppelbestimmungen aller Labore) ist. Bei den vorliegenden Randbedingungen (drei Messinstitute, Doppelbestimmung) ergibt sich für die Mandel-k-Statistik auf dem 5 % Signifikanzniveau ein Indikatorwert von 1,65 und auf dem 1 % Signifikanzniveau von 1,71 für mögliche Auffälligkeiten.

Für die DIN EN 13211 wurden nur drei Doppelbestimmungen durchgeführt, sodass hier nur je drei Mandel-k-Prüfwerte je Institut vorliegen. Kein Prüfwert liegt über dem Mandel-k-Indikatorwert auf dem 1 % Niveau, ein Ergebnis über dem 5 % Signifikanzniveau.

Für CEN/TS 17286 wurden alle Proben als Doppelbestimmungen ausgeführt. Hierbei liegt der Prüfwert für drei Proben knapp über dem Mandel-k-Indikatorwert auf dem 1 % Niveau. Bei diesen Proben ergab auch die in CEN/TS 17286 vorgesehene Prüfung der Übereinstimmung der paarweise angeordneten Traps, dass es sich um ungültige Doppelbestimmungen handelt. Drei weitere Proben lagen über dem 5 % Signifikanzniveau, die Kriterien der CEN/TS 17286 wurden hier jedoch erfüllt.

Abbildung 6: Zementwerk: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211

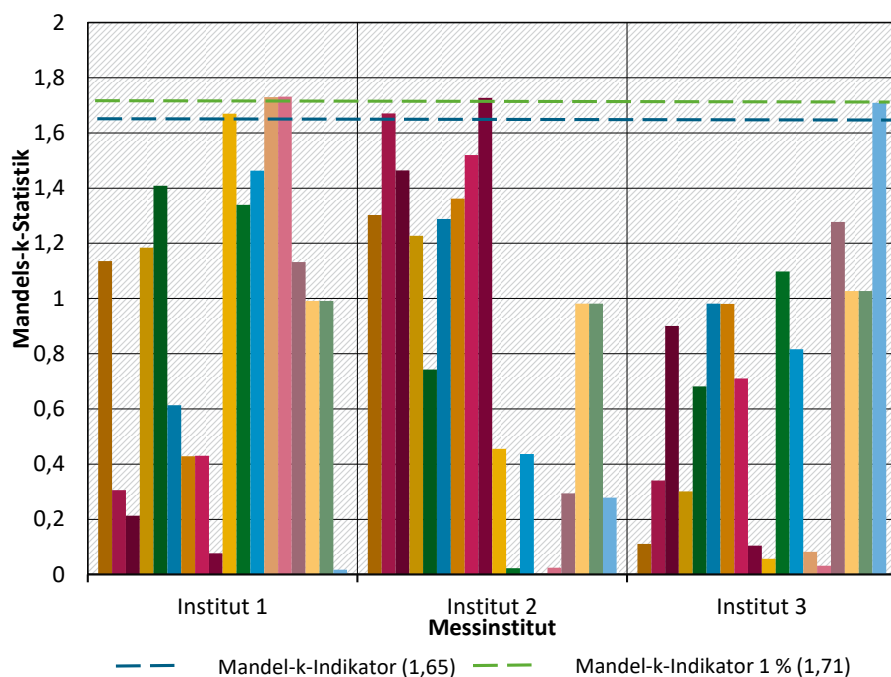
Industrieanlage 1, Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 7: Zementwerk: Mandel-k-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 1, Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 angegeben. Von der weiteren Auswertung ausgeschlossene Ergebnisse sind in Klammern dargestellt. Eine Begründung für den Ausschluss der Ergebnisse ist in Tabelle 23 und Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 21: Zementwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 13211

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekennlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	8,46	7,53	8,45	9,01	5,60
2	8,14	6,77	6,90	8,53	5,53
3	7,46	5,85	6,78	7,51	5,35
4	6,77	5,55	7,39	6,96	5,25
5	7,38	6,02	6,19	7,51	5,34
6*	7,95 7,58; 8,33	7,11 6,44; 7,77	7,59 8,06; 7,11	8,12	5,45
7	8,68	6,77	8,18	9,11	5,63
8	9,06	6,84	8,43	9,29	5,66
9	9,33	7,06	8,91	9,78	5,74
10	8,47	6,18	8,04	9,11	5,62
11	8,94	6,40	8,13	9,20	5,64

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
12*	8,19 8,14; 8,24	7,14 7,09; 7,19	8,50 8,23; 8,78	8,75	5,56
13	13,51	12,68	14,31	14,83	6,56
14	16,20	13,62	18,52	19,63	7,40
15	15,83	14,01	(8,57)	18,50	7,19
16	15,70	15,04	14,30	18,84	7,27
17	16,17	16,19	16,35	18,99	7,29
18*	13,16 11,94; 14,5	13,52 12,7; 14,34	14,12 10,26; 17,98	15,46	6,67

* Doppelbestimmung: Mittelwert und Einzelwerte;

Werte in Klammern () wurden aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen.

Tabelle 22: Zementwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekenlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	8,94 9,19; 8,7	8,55 8,83; 8,27	8,25 8,23; 8,27	9,01	5,60
2	8,75 8,68; 8,82	7,50 7,89; 7,11	7,42 7,5; 7,34	8,53	5,53
3	7,89 7,92; 7,86	6,39 6,6; 6,19	6,31 6,19; 6,44	7,51	5,35
4	7,36 7,19; 7,53	6,06 6,23; 5,88	6,43 6,47; 6,39	6,96	5,25
5	7,62 7,77; 7,48	6,83 6,9; 6,75	6,94 7,01; 6,87	7,51	5,34
6	8,20 8,15; 8,26	7,47 7,59; 7,35	7,27 7,36; 7,18	8,12	5,45
7	8,86 8,94; 8,77	(6,87) (6,6; 7,14)	7,63 7,43; 7,83	9,11	5,63
8	9,09 9,37; 8,82	(5) (5,96; 4,04)	7,03 6,59; 7,48	9,29	5,66
9	9,57 9,62; 9,53	(5,07) (6,04; 4,1)	7,84 7,78; 7,9	9,78	5,74
10	9,04	7,96	7,36	9,11	5,62

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
	9,24; 8,84	8,01; 7,9	7,36; 7,35		
11	(6,21)	8,05	7,32	9,20	5,64
	(6,34; 6,08)	8,05; 8,06	7,43; 7,22		
12	8,56	7,62	6,98	8,75	5,56
	8,27; 8,85	7,71; 7,54	7,14; 6,82		
13	(17,25)	(15,05)	13,17	14,83	6,56
	(20,2; 14,3)	(15,05; 15,06)	13,03; 13,31		
14	(12,77)	17,76	15,83	19,63	7,40
	(17,78; 7,77)	17,83; 17,69	15,92; 15,74		
15	17,63	16,75	16,70	18,50	7,19
	18,52; 16,74	16,98; 16,52	15,7; 17,71		
16	18,81	16,77	16,36	18,84	7,27
	19,02; 18,59	16,98; 16,55	16,13; 16,58		
17	19,05	16,67	15,92	18,99	7,29
	19,02; 18,59	16,98; 16,55	16,13; 16,58		
18	15,64	13,36	14,36	15,46	6,67
	15,64; 15,63	13,6; 13,12	14,39; 14,32		

Einzel- und Mittelwerte; Werte in Klammern () wurden aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen

Alle Messinstitute haben Auffälligkeiten bei der Probenahme und der Analyse dokumentiert und potentiell unplausible Ergebnisse kommentiert. Die Kommentare wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Bei Messinstitut 2 wurde bei der Analyse der Sorbent Traps nach CEN/TS 17286 die Dotierung der dritten Schicht bei den Proben 7, 8 und 9 nicht wiedergefunden, da das Katalysatormaterial des Analysators nicht mehr ausreichend aktiv war. Durch den Wechsel des Katalysators konnten die folgenden Sorbent Traps zunächst wieder mit guter Wiederfindung der Dotierungen analysiert werden. Bei den Proben 16, 17 und 18 trat jedoch erneut ein Minderbefund in der Dotierung auf. Als mögliche Ursache für die geringe Standzeit des Katalysators wird die iodierte Aktivkohle vermutet. Das Messinstitut versuchte gemeinsam mit dem Gerätehersteller der Ursache auf den Grund zu gehen, um Fehlanalysen künftig auszuschließen. Mögliche Sicherheitsmaßnahmen sind eine häufigere Qualitätskontrolle sowie die dotierte Schicht immer vor der jeweiligen Probenschicht zu analysieren. Auf diese Weise kann schnell erkannt werden, ob die Katalysatorleistung nachlässt, ohne dass Proben direkt hiervon betroffen sind. Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass die Probenschichten der Proben 16, 17 und 18 gut in die resultierende Kalibrierfunktion der kontinuierlichen Messeinrichtung gemäß EN 14181 passen und daher sehr wahrscheinlich noch keinem Minderbefund unterlagen. Die Ergebnisse wurden aus diesem Grund nicht aus der Auswertung ausgeschlossen.

Tabelle 23: Zementwerk: Ausgeschlossene Ergebnisse bei Messung nach DIN EN 13211

Probe Nr.	Institut	Ausschlussgründe
15	3	a) Ergebnis wurde vom Messinstitut als unplausibel bewertet b) deutliche Abweichung des Ergebnisses von den anderen Messinstituten c) signifikante Abweichung des Ergebnisses von der resultierenden EN 14181 Kalibrierfunktion des Messinstitutes

Tabelle 24: Zementwerk: Ausgeschlossene Ergebnisse bei Messung nach CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut	Ausschlussgründe
7	2	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Wiederfindung der dotierten Schicht lag bei <<75 %, da das Katalysatormaterial im Analysator verbraucht war.
8	2	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Wiederfindung der dotierten Schicht lag bei <<75 %, da das Katalysatormaterial im Analysator verbraucht war. b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 10 % voneinander ab.
9	2	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Wiederfindung der dotierten Schicht lag bei <<75 %, da das Katalysatormaterial im Analysator verbraucht war. b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 10 % voneinander ab.
11	1	signifikante Abweichung des Ergebnisses von der resultierenden EN 14181 Kalibrierfunktion des Messinstitutes
13	1	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 10 % voneinander ab b) signifikante Abweichung des Ergebnisses von der resultierenden EN 14181 Kalibrierfunktion des Messinstitutes
13	2	signifikante Abweichung des Ergebnisses von der resultierenden EN 14181 Kalibrierfunktion des Messinstitutes
14	1	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 10 % voneinander ab. b) signifikante Abweichung des Ergebnisses von der resultierenden EN 14181 Kalibrierfunktion des Messinstitutes

Aus den Daten jedes Messinstitutes wurde jeweils eine Kalibrierkurve erstellt. Da die im Zementwerk installierte Messeinrichtung die Quecksilberkonzentration im feuchten Abgas bestimmt, würden die Ergebnisse des Referenzverfahrens, das die Konzentrationen im trockenen Abgas ermittelt, üblicherweise über die gemessene Feuchte umgerechnet werden. Da in dem vorliegenden Vorhaben im Wesentlichen die Verfahrenskenndaten und die Leistungsfähigkeit der Referenzverfahren im Vordergrund stehen, wurden die Ergebnisse bezogen auf das trockene Abgas angegeben und lediglich die Gerätekenlinie der

Quecksilbermessereinrichtung mit Hilfe der ermittelten Feuchte auf den trockenen Zustand umgerechnet. Eine Sauerstoffbezugsrechnung wurde nicht durchgeführt. Die Ergebnisse der DIN EN 13211 sind in Tabelle 25 sowie Abbildung 8 und die Ergebnisse nach CEN/TS 17286 in Tabelle 26 sowie Abbildung 9 dargestellt.

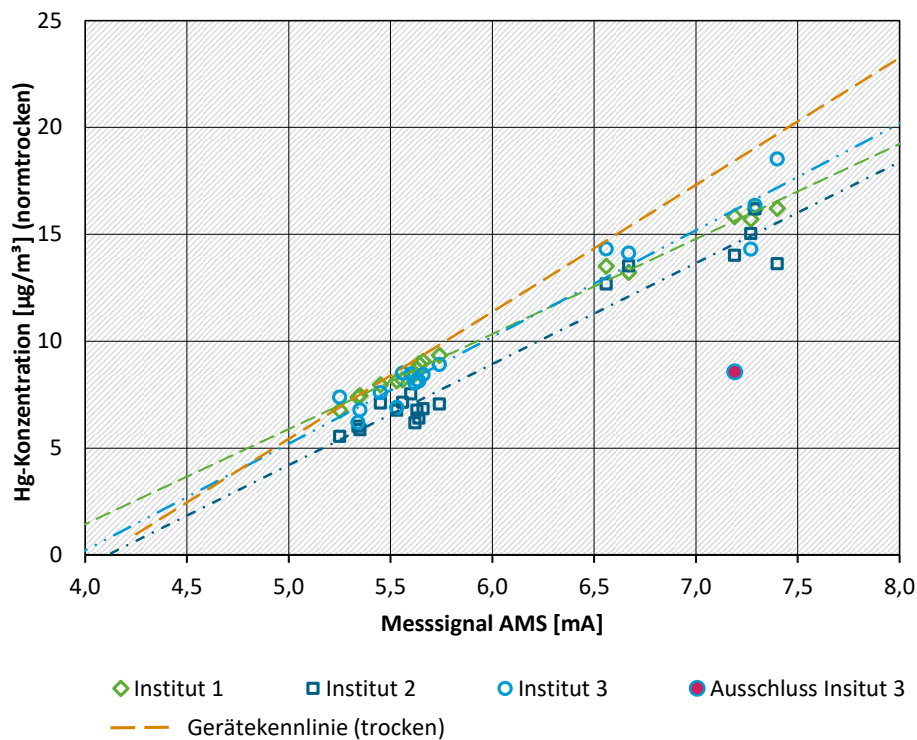
Tabelle 25: Zementwerk: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme DIN EN 13211)

Parameter	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekennlinie	Einheit
Variabilität*	0,24	0,84	0,86	-	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Steigung*	4,44	4,72	4,99	5,94	[($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/mA]
Achsenabschnitt*	-16,33	-19,41	-19,76	-24,27	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Kalibrierpunkte	18	18	17	-	

*normtrocken

Abbildung 8: Zementwerk: Kalibrierfunktionen DIN EN 13211

Industrieanlage 1, Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

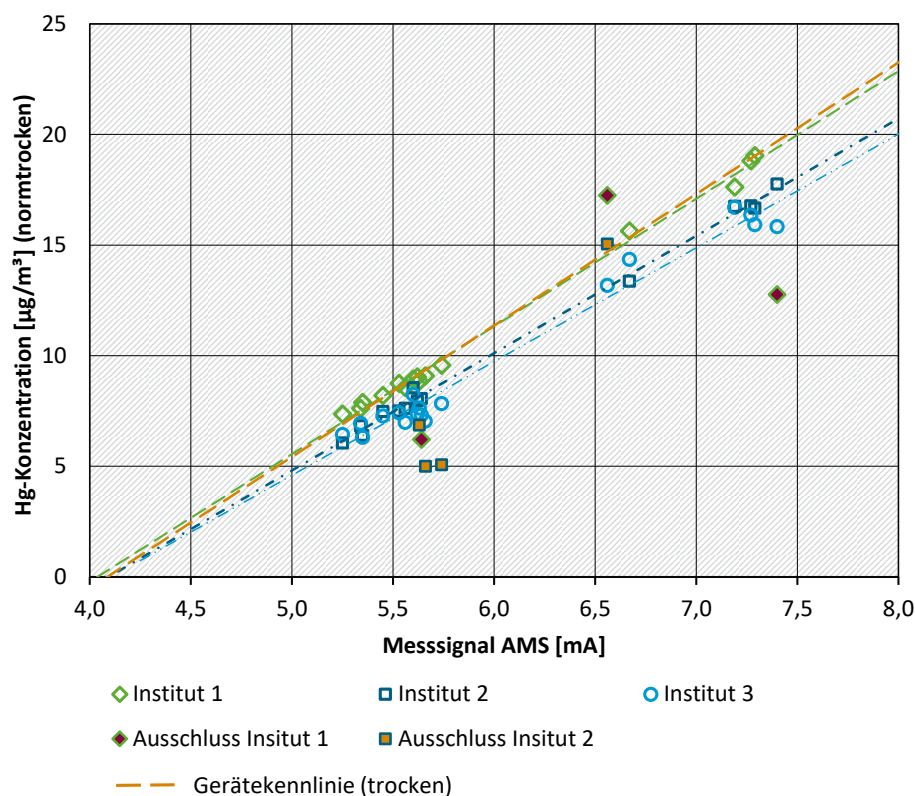
Tabelle 26: Zementwerk: Koeffizienten der Ausgleichsgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme CEN/TS 17286)

Parameter	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Einheit
Variabilität*	0,29	0,27	0,64	-	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Steigung*	5,77	5,30	5,14	5,94	[($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/mA]
Achsenabschnitt*	-23,28	-21,70	-21,12	-24,27	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Kalibrierpunkte	15	14	18	-	

*normtrocken

Abbildung 9: Zementwerk: Kalibrierfunktionen CEN/TS 17286

Industrieanlage 1, Zementwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen den einzelnen Messinstituten erwartungsgemäß bei beiden Verfahren DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 eine gewisse Verfahrensstreuung vorliegt.

Der Feldwiederfindungsversuch (FRT) nach CEN/TS 17286 wurde bei Institut 1 und Institut 3 bestanden, bei Institut 2 nicht. Da bei Institut 2 im Rahmen des ersten Feldversuches analytische Schwierigkeiten aufgetreten sind, ist hier eine analytische Ursache wahrscheinlich. Ein signifikanter Einfluss der Abgasrandbedingungen und der Abgaszusammensetzung erscheint dagegen unwahrscheinlich.

Weitere statistische Daten zu den Verfahren sowie zu deren Vergleichbarkeit sind in Abschnitt 4.9 und 4.11 dargestellt.

4.6 Feldversuch Industrieanlage 2 (Biomasseheizkraftwerk)

Der zweite Feldversuch wurde im Reingas eines Biomasseheizkraftwerks durchgeführt. Bei der Anlage handelte es sich um eine Anlage nach 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen). Zur Beschreibung der Abgaszusammensetzung während der Vergleichsmessungen werden nachfolgend auch die Abgaszusammensetzungen angegeben, die von den an den Anlagen installierten kontinuierlichen Messeinrichtungen ermittelt wurden. Da diese Bedingungen auch zum Vergleich der verschiedenen Anlagen verwendet werden sollen, wurden die Ergebnisse normiert, jedoch ohne einen Sauerstoffbezug dargestellt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 27 bis Tabelle 29 in Form von Minimal-, Maximal- und Mittelwerten für die Messzeiträume aus Minutenmittelwerten angegeben. Die erwarteten höheren SO₂-Emissionen (verglichen mit den anderen ausgewählten Anlagen), die neben dem geringen Quecksilbergehalt ein Auswahlkriterium für die Anlage waren, lagen im Versuchszeitraum nicht vor. Die Quecksilberkonzentrationen im Versuchszeitraum lagen wie erwartet < 3 µg/m³.

Die Anforderungen von DIN EN 15259 an die Messstelle wurden eingehalten. Die Homogenitätsprüfung erfolgte anhand der Messkomponente NO_x.

Tabelle 27: Biomasseheizkraftwerk: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,9	8,3	7,2	Vol.-%
Abgastemperatur	145	147	146	°C
Abgasfeuchte	13,7	15,6	14,8	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	12	20	16	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	2	17	5	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	121	230	172	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	6	8	7	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	<1	<1	<1	mg/m ³
Gesamtstaub	<1	<1	<1	mg/m ³

Tabelle 28: Biomasseheizkraftwerk: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,8	8,1	7,1	Vol.-%
Abgastemperatur	144	146	146	°C
Abgasfeuchte	13,5	15,8	14,8	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	13	21	16	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	3	11	6	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	121	225	170	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	7	9	8	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	<1	<1	<1	mg/m ³
Gesamtstaub	<1	<1	<1	mg/m ³

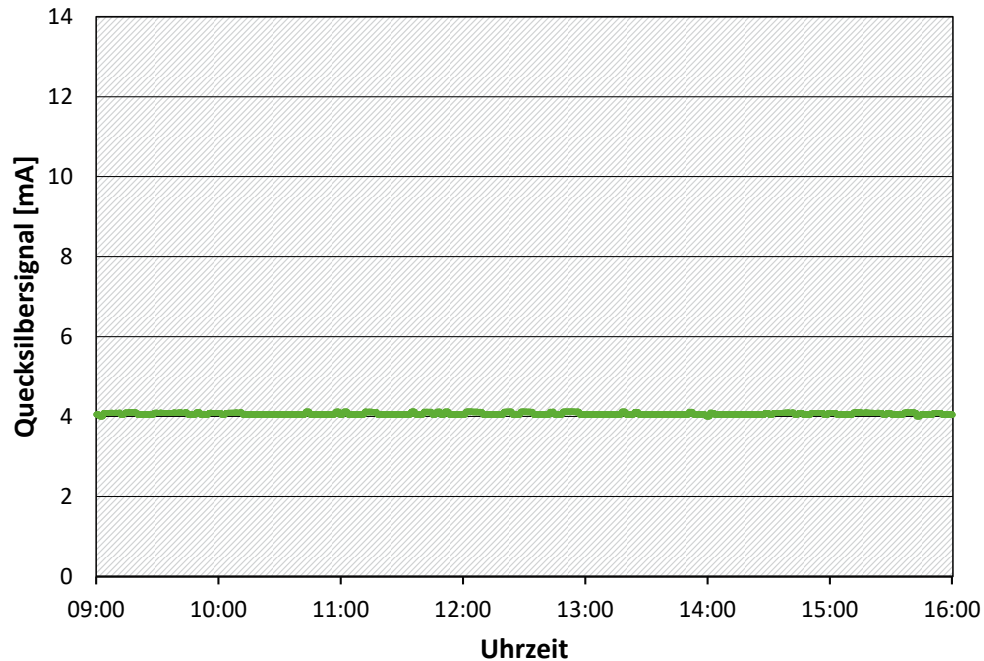
Tabelle 29: Biomasseheizkraftwerk: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,0	8,1	7,1	Vol.-%
Abgastemperatur	145	147	146	°C
Abgasfeuchte	13,9	16,7	15,5	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	13	21	16	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	3	11	5	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	128	239	175	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	9	12	11	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	<1	<1	<1	mg/m ³
Gesamtstaub	<1	<1	<1	mg/m ³

Da am Werksstandort der Quecksilbergehalt kontinuierlich gemessen wird, wurde das Messsignal der automatischen Messeinrichtung (AMS) Hg-CEM der Firma Seefelder Messtechnik GmbH während der Vergleichsversuche aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf des Quecksilbermesssignals ist in Abbildung 10 bis Abbildung 13 dargestellt.

Abbildung 10: Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom ersten Messtag

Quecksilberergebnisse; Biomasseheizkraftwerk

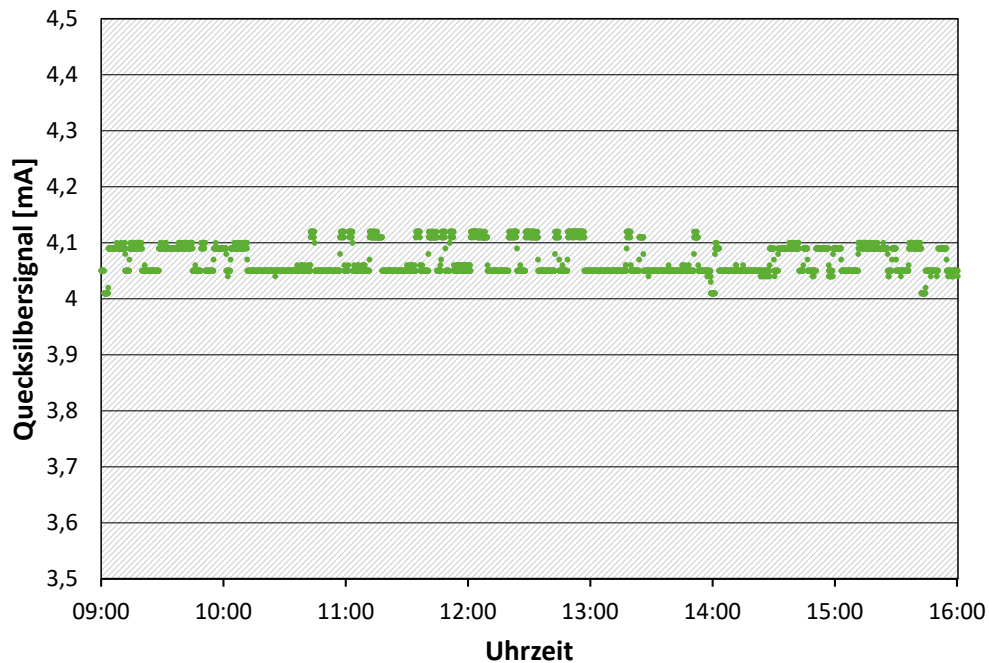


Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Messsignale der AMS lagen sehr dicht am lebenden Nullpunkt von 4 mA. Abbildung 11 zeigt das Signal in einer starken Vergrößerung bei einer Skalierung von 3,5 bis 4,5 mA. Der Verlauf über den Messtag ist auf konstant niedrigem Niveau. Die leicht unterschiedlichen mA-Signale und deren Sprünge deuten eher auf ein elektrisches Rauschen und nicht auf eine Veränderung der Quecksilbergehalte hin. Auch an den weiteren Messtagen blieb das Messsignal auf dem gleichen Niveau, wie aus Abbildung 12 und Abbildung 13 ersichtlich ist.

Abbildung 11: Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom ersten Messtag

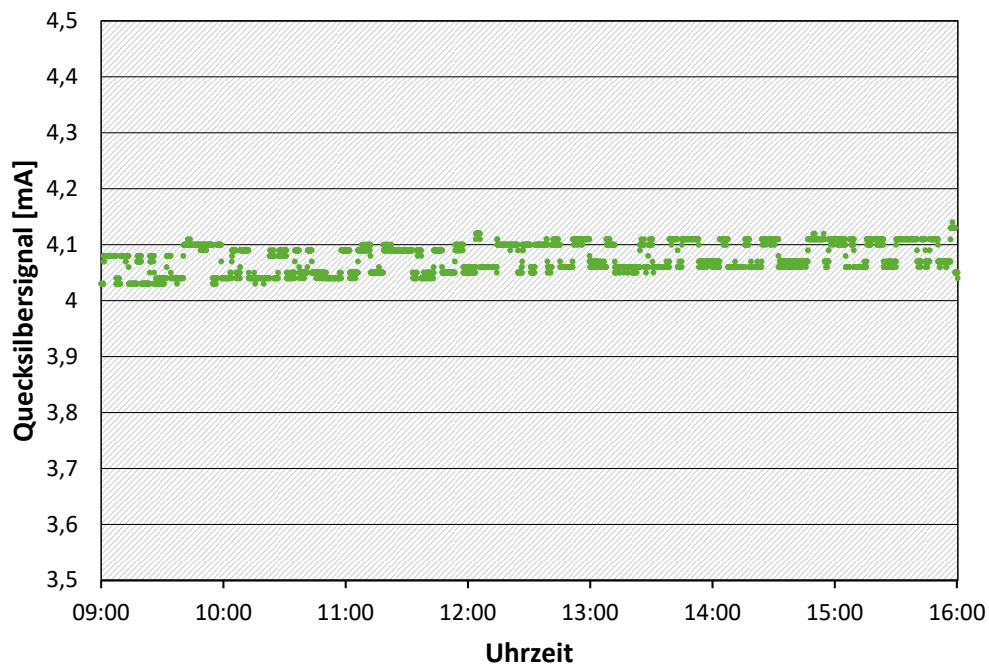
Quecksilberergebnisse; Biomasseheizkraftwerk; andere Skalierung der Y-Achse



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 12: Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom zweiten Messtag

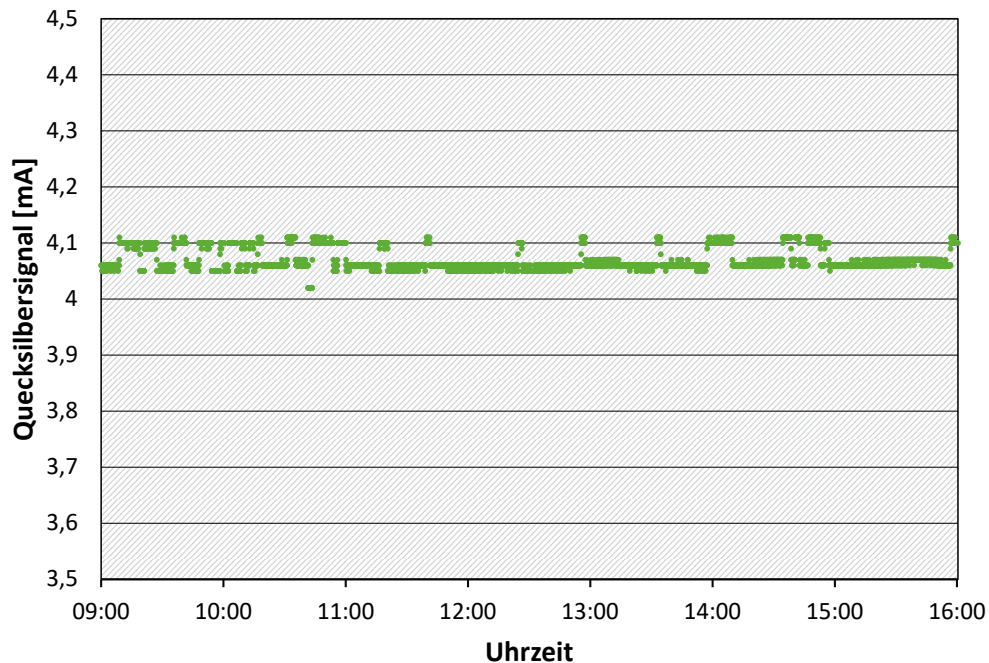
Quecksilberergebnisse; Biomasseheizkraftwerk; andere Skalierung der Y-Achse



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 13: Biomasseheizkraftwerk: Messsignal Hg-CEM [mA] vom dritten Messtag

Quecksilberergebnisse; Biomasseheizkraftwerk; andere Skalierung der Y-Achse



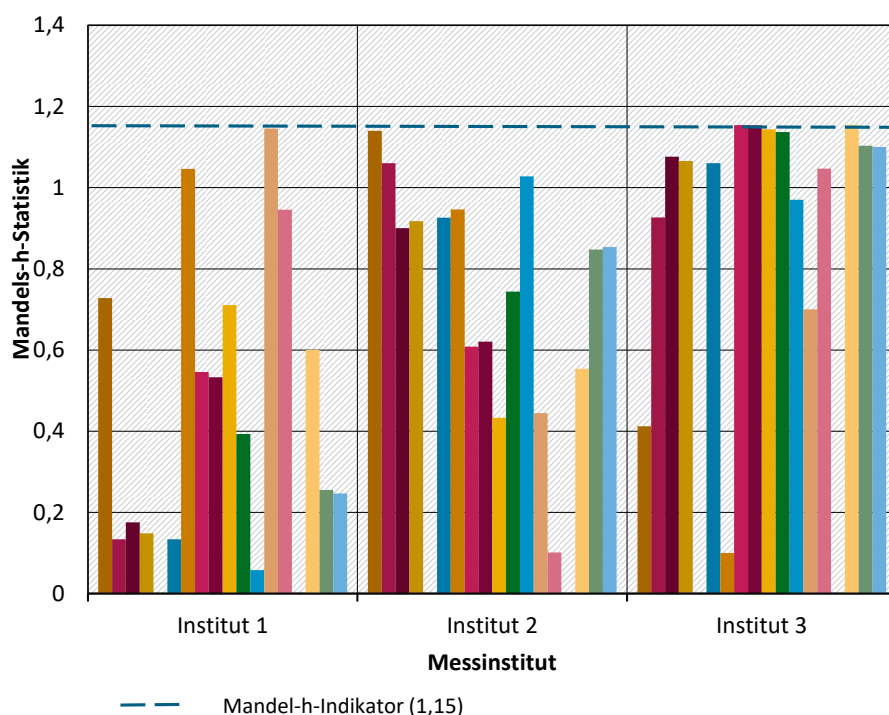
Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Da an allen Messtagen ein nahezu identisches Messsignal an der AMS vorlag, war bei der Auswertung nach DIN EN 14181 keine direkte Korrelation der AMS-Daten und der nasschemischen Daten zu erwarten.

Die Auswertung der Vergleichsmessungen erfolgte nach einem mehrstufigen Prozess, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die Ergebnisse der Mandel-h-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 14 und Abbildung 15 angegeben.

Abbildung 14: Biomasseheizkraftwerk: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211

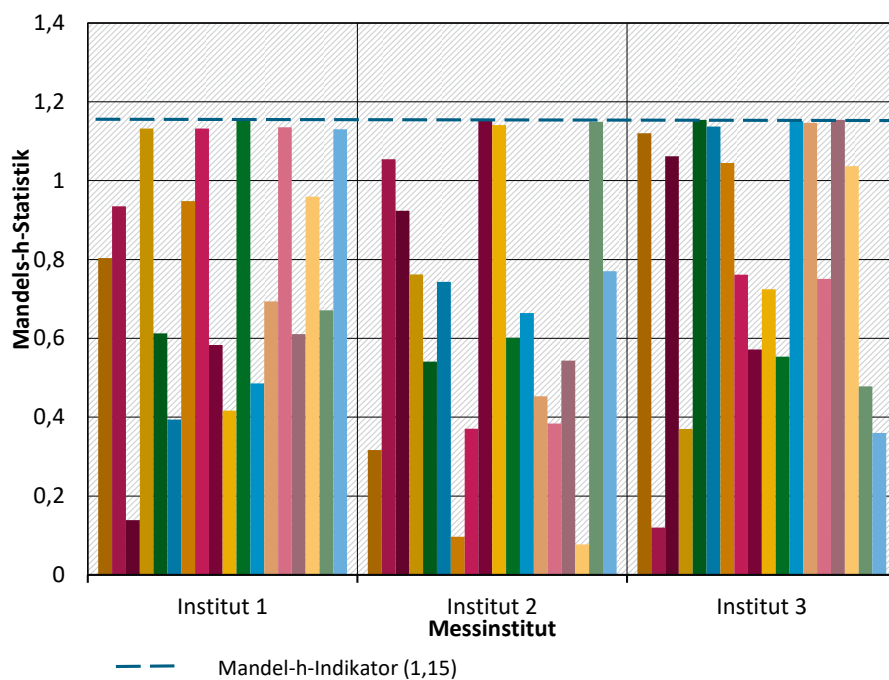
Industrieanlage 2, Biomasseheizkraftwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 15: Biomasseheizkraftwerk: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 2, Biomasseheizkraftwerk



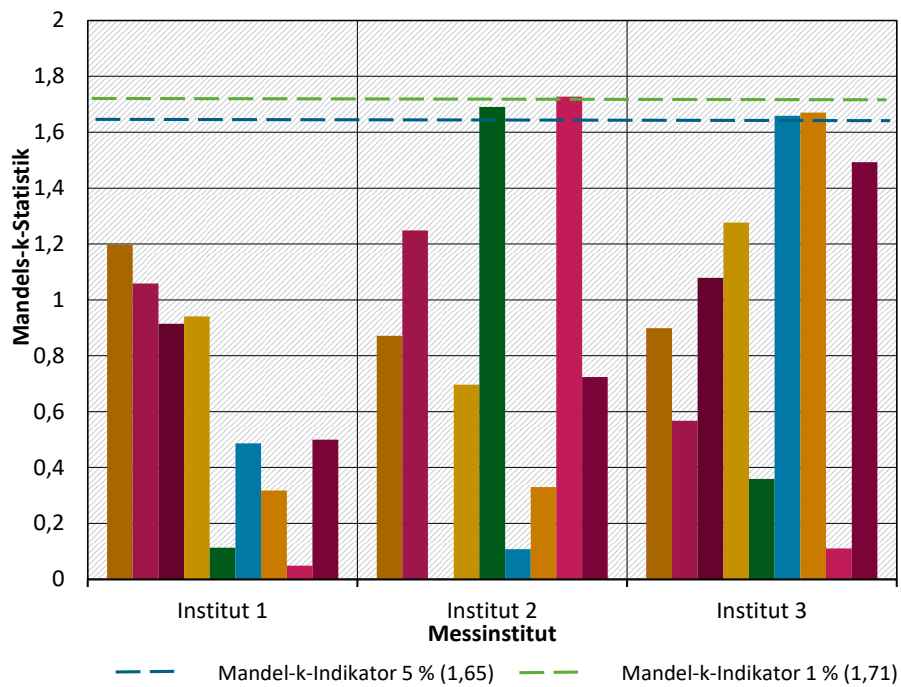
Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Beide Grafiken zeigen, dass kein Ergebnis eines Messinstitutes den Indikatorwert nach Mandel-h signifikant überschreitet.

Die Ergebnisse der Mandel-k-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 16 und Abbildung 17 angegeben.

Abbildung 16: Biomasseheizkraftwerk: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211

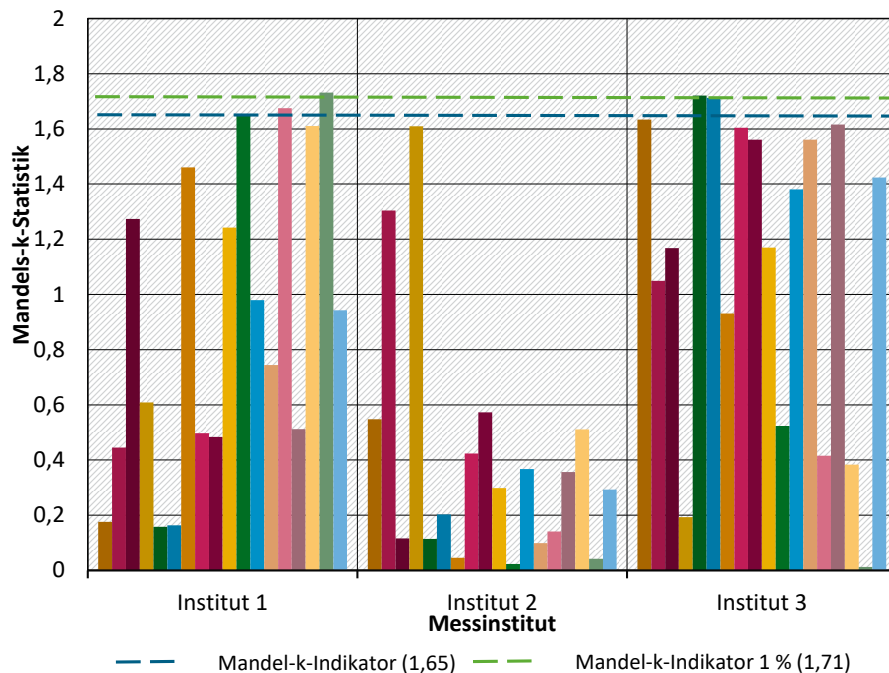
Industrieanlage 2, Biomasseheizkraftwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 17: Biomasseheizkraftwerk: Mandel-k-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 2, Biomasseheizkraftwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Für die DIN EN 13211 wurden bei dieser Messserie neun Doppelbestimmungen pro Messinstitut durchgeführt. Ein Prüfwert liegt über dem Mandel-k-Indikatorwert auf dem 1 % Niveau, vier Ergebnisse über dem 5 % Signifikanzniveau. Diese verteilen sich auf die Institute 2 und 3. Dies deutet auf eine etwas größere Streuung bei der Doppelbestimmung bei diesen Instituten verglichen mit Institut 1 hin. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die gemessenen Quecksilberkonzentrationen bei Institut 2 und 3 relativ dicht an der Verfahrensbestimmungsgrenze lagen wohingegen die Bestimmungsgrenze von Institut 1 mehr als Faktor 10 unter den gemessenen Konzentrationen lag. Während die analytischen Bestimmungsgrenzen bei den Instituten sehr ähnlich waren, wurden unterschiedliche Gasvolumina beprobt. Das wesentlich größere Gasvolumen von Institut 1 führte zu einer geringeren Bestimmungsgrenze und somit ggf. zu einer besseren Übereinstimmung bei den Doppelbestimmungen.

Für CEN/TS 17286 wurden alle Proben als Doppelbestimmungen ausgeführt. Hierbei liegt der Prüfwert für zwei Proben knapp über dem Mandel-k-Indikatorwert auf dem 1 % Niveau. Zwei weitere Proben lagen über dem 5 % Signifikanzniveau. Bei einzelnen dieser Proben ergab auch die in CEN/TS 17286 vorgesehene Prüfung der Übereinstimmung der paarweise angeordneten Traps, dass es sich um ungültige Doppelbestimmungen handelt. Teilweise wurden die Indikatorwerte auch deshalb überschritten, da zwei der Institute identische Werte in der Doppelbestimmung aufwiesen und allein hierdurch das dritte Ergebnis auffällig erschien.

Da die Konzentrationen oft relativ dicht an der Bestimmungsgrenze lagen und die AMS nicht als weitere Messung in die Erkennung von Ausreißern einbezogen werden konnte, wurden keine Werte aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen, die oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Lediglich bei den Proben nach DIN EN 13211 traten bei einem Messinstitut zwei Ergebnisse mit einem Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Im konkreten Fall wurden diese Ergebnisse von der Auswertung ausgeschlossen.

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 30 und Tabelle 31 angegeben. Von der weiteren Auswertung ausgeschlossene Ergebnisse sind in Klammern dargestellt.

Tabelle 30: Biomasseheizkraftwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 13211

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekennlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	0,36	0,16	0,32	0,44	4,09
2*	0,35 0,34; 0,36	0,18 0,17; 0,18	0,46 0,47; 0,45	0,34	4,07
3	0,26	0,17	0,41	0,43	4,09
4*	0,34 0,39; 0,28	0,25 0,18; 0,32	0,47 0,44; 0,5	0,45	4,10
5	0,26	<0,21	0,40	0,35	4,08
6*	0,28 0,3; 0,26	0,17 0,17;(<0,25)	0,44 0,42; 0,47	0,43	4,09
7	0,28	0,56	0,44	0,33	4,07
8*	0,33 0,35; 0,3	0,32 0,3; 0,34	0,51 0,48; 0,55	0,34	4,07
9	0,32	0,31	0,49	0,44	4,09
10*	0,30 0,3; 0,3	0,32 0,34; 0,29	0,41 0,41; 0,42	0,45	4,10
11	0,38	0,35	0,51	0,40	4,09
12*	0,37 0,36; 0,37	0,20 0,2; 0,2	0,50 0,49; 0,51	0,45	4,10
13	0,70	0,36	0,31	0,39	4,08
14*	0,29 0,28; 0,29	0,36 0,35; 0,37	0,46 0,42; 0,5	0,44	4,09
15	0,26	<0,17	0,37	0,43	4,09
16*	0,27 0,27; 0,27	0,28 0,36; 0,19	0,48 0,48; 0,47	0,33	4,07
17	0,28	0,19	0,49	0,38	4,08
18*	0,26 0,25; 0,26	0,19 0,19; 0,18	0,41 0,4; 0,43	0,43	4,09

* Doppelbestimmung: Mittelwert und Einzelwerte;

Tabelle 31: Biomasseheizkraftwerk: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekenlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	0,46 0,46; 0,47	0,41 0,43; 0,39	0,26 0,2; 0,32	0,44	4,09
2	0,38 0,38; 0,39	0,35 0,34; 0,37	0,37 0,36; 0,38	0,34	4,07
3	0,36 0,39; 0,33	0,37 0,38; 0,37	0,34 0,31; 0,37	0,43	4,09
4	0,24 0,25; 0,23	0,36 0,38; 0,35	0,34 0,34; 0,34	0,45	4,10
5	0,32 0,31; 0,32	0,31 0,32; 0,31	0,25 0,21; 0,28	0,35	4,08
6	0,33 0,33; 0,32	0,33 0,34; 0,33	0,28 0,24; 0,32	0,43	4,09
7	0,40 0,46; 0,35	0,38 0,38; 0,38	0,35 0,39; 0,31	0,33	4,07
8	0,36 0,31; 0,41	0,46 0,5; 0,41	0,48 0,32; 0,64	0,34	4,07
9	0,37 0,4; 0,35	0,61 0,63; 0,58	0,38 0,3; 0,45	0,44	4,09
10	0,35 0,38; 0,33	0,46 0,47; 0,46	0,33 0,31; 0,36	0,45	4,10
11	0,54 0,39; 0,69	0,42 0,41; 0,42	0,42 0,37; 0,47	0,40	4,09
12	0,40 0,42; 0,38	0,40 0,4; 0,41	0,39 0,36; 0,41	0,45	4,10
13	0,36 0,31; 0,42	0,34 0,33; 0,34	0,16 0,28; 0,05	0,39	4,08
14	0,38 0,34; 0,42	0,30 0,31; 0,3	0,28 0,27; 0,29	0,44	4,09
15	0,27 0,29; 0,25	0,28 0,26; 0,29	0,34 0,28; 0,4	0,43	4,09

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
16	0,32	0,30	0,27	0,33	4,07
	0,35; 0,3	0,31; 0,29	0,26; 0,27		
17	0,34	0,28	0,33	0,38	4,08
	0,37; 0,3	0,28; 0,28	0,33; 0,33		
18	0,32	0,24	0,26	0,43	4,09
	0,3; 0,34	0,23; 0,25	0,23; 0,29		

Einzel- und Mittelwerte

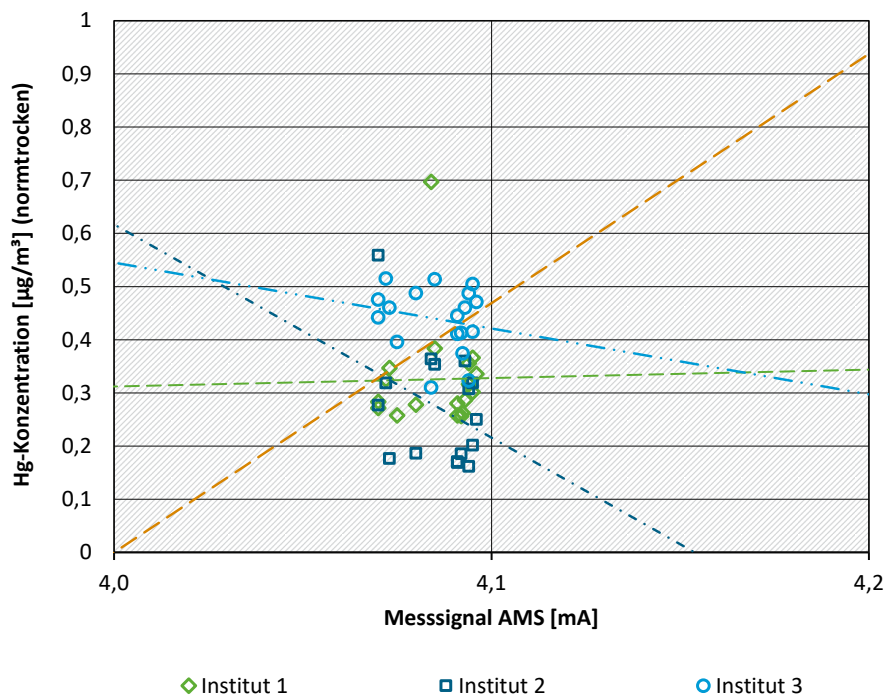
Die Ergebnisse aller Einzelmessungen lagen unterhalb von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und damit unter dem Anwendungsbereich der derzeitigen DIN EN 13211. Der Mittelwert aller Ergebnisse betrug $0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bereits die Auswertung der Messergebnisse der AMS ließ aufgrund der sehr gleichmäßigen und sehr niedrigen Ergebnisse über alle Vergleichsproben erwarten, dass keine sinnvolle Ableitung einer Kalibriergeraden nach EN 14181 durch eine alleinige Korrelation der AMS-Werte mit den Vergleichsmessungen möglich ist. Um dies zu belegen und die Ergebnisse graphisch darzustellen, wurde dennoch eine Auswertung in Abbildung 18 sowie Abbildung 19 wiedergegeben.

Die Ergebnisse in Abbildung 18 zeigen in der Tendenz drei leicht verschobene Punktwolken, was bedeutet, dass sich die Ergebnisse der drei Messinstitute nach DIN EN 13211 in der Tendenz auf geringem Konzentrationsniveau unterscheiden. Während Messinstitut 3 im Mittel die höchsten Ergebnisse erzielte, wies Messinstitut 2 im Mittel die geringsten Ergebnisse aus und Messinstitut 1 lag in der Mitte der drei Institute.

Abbildung 18: Biomasseheizkraftwerk: Korrelation von AMS mit DIN EN 13211

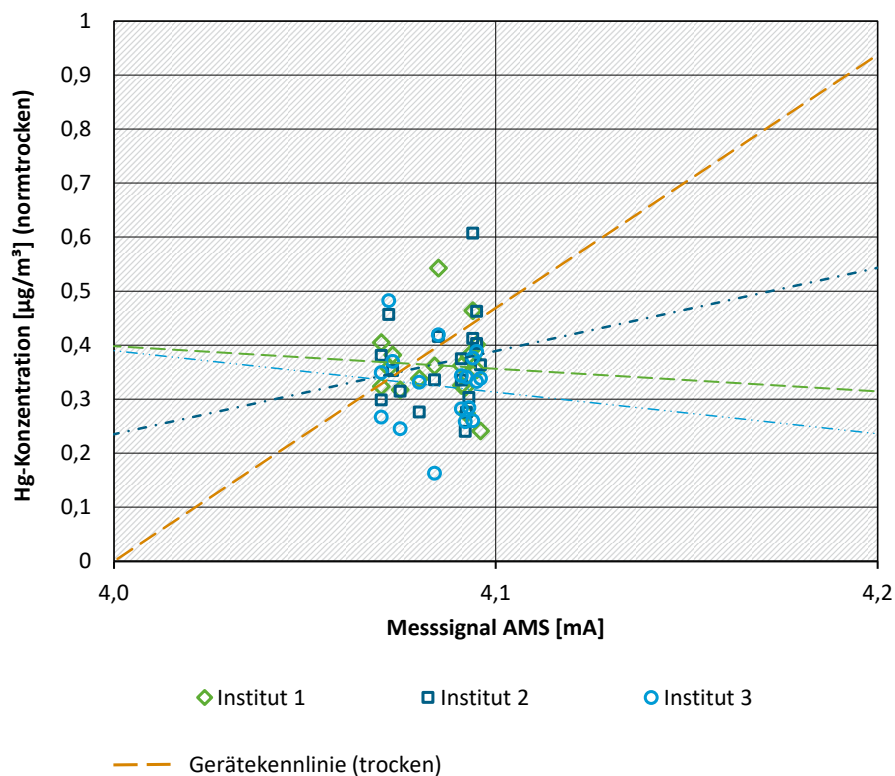
Industrieanlage 2, Biomasseheizkraftwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 19: Biomasseheizkraftwerk: Korrelation von AMS mit CEN/TS 17286

Industrieanlage 2, Biomasseheizkraftwerk



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 19 zeigt, dass die Ergebnisse nach CEN/TS 17286 dichter beieinander lagen als nach EN 13211, jedoch auch eine Punktwolke um die AMS-Werte ausbilden. Dies kann verschiedene Hintergründe haben. Einerseits werden die Sorbent Traps nach CEN/TS 17286 direkt im Abgas eingesetzt, sodass ein geringerer Einfluss des Probenahmesystems zu erwarten ist als nach EN 13211. Darüber hinaus arbeiteten alle Messinstitute mit den gleichen Sorbent Traps (gleicher Hersteller, gleiche Sorte), wohingegen die Reagenzien nach EN 13211 aus unterschiedlichen Quellen stammen können. Auch der Abstand der Ergebnisse von der Bestimmungsgrenze war bei CEN/TS 17286 größer als bei EN 13211.

Der Feldwiederfindungsversuch (FRT) nach CEN/TS 17286 wurde bei allen Instituten bestanden. Ein signifikanter Einfluss der Abgasrandbedingungen und der Abgaszusammensetzung auf die Quecksilbermessung erscheint daher nicht vorzuliegen.

4.7 Feldversuch Industrieanlage 3 (Müllverbrennungsanlage)

Der dritte Feldversuch wurde im Reingas einer Müllverbrennungsanlage durchgeführt. Die Anlage hat eine Genehmigung nach 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen). Zur Beschreibung der Abgaszusammensetzung während der Vergleichsmessungen werden nachfolgend auch die Abgaszusammensetzungen angegeben, die von den an den Anlagen installierten kontinuierlichen Messeinrichtungen ermittelt wurden. Da diese Bedingungen auch zum Vergleich der verschiedenen Anlagen verwendet werden sollen, wurden die Ergebnisse normiert, jedoch ohne einen Sauerstoffbezug dargestellt. Im Vorfeld der Messungen wurde die Einhaltung der Anforderungen von DIN EN 15259 an die Messstelle geprüft. Eine Homogenitätsprüfung im Abgaskanal wurde anhand der Komponente NO_x durchgeführt. Die Anforderungen der DIN EN 15259 wurden erfüllt. Einzelne Abgasrandbedingungen sind für die Messstage nachfolgend in Form von Minimal-, Maximal- und Mittelwerten für die Messzeiträume in Tabelle 18 bis Tabelle 34 angegeben. Die Werte sind jeweils als Minutenmittelwerte ohne Sauerstoffbezug angegeben.

Tabelle 32: Müllverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,0	11,3	9,1	Vol.-%
Abgastemperatur	171	175	173	°C
Abgasfeuchte	11,1	18,3	15,0	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	1,8	352	17,2	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	2,5	42,0	15,2	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	30	179	88,8	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	2,4	8,8	4,7	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	0,2	19,9	0,8	mg/m ³
Gesamtstaub	0,0	3,8	0,0	mg/m ³

Tabelle 33: Müllverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,6	10,8	9,3	Vol.-%
Abgastemperatur	171	176	173	°C
Abgasfeuchte	11,6	19,0	14,7	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	1,6	3,4	2,1	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	1,4	51,7	14,3	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	36,2	162,1	878	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	2,4	9,0	5,0	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	0,3	0,4	0,3	mg/m ³
Gesamtstaub	0,0	3,8	0,0	mg/m ³

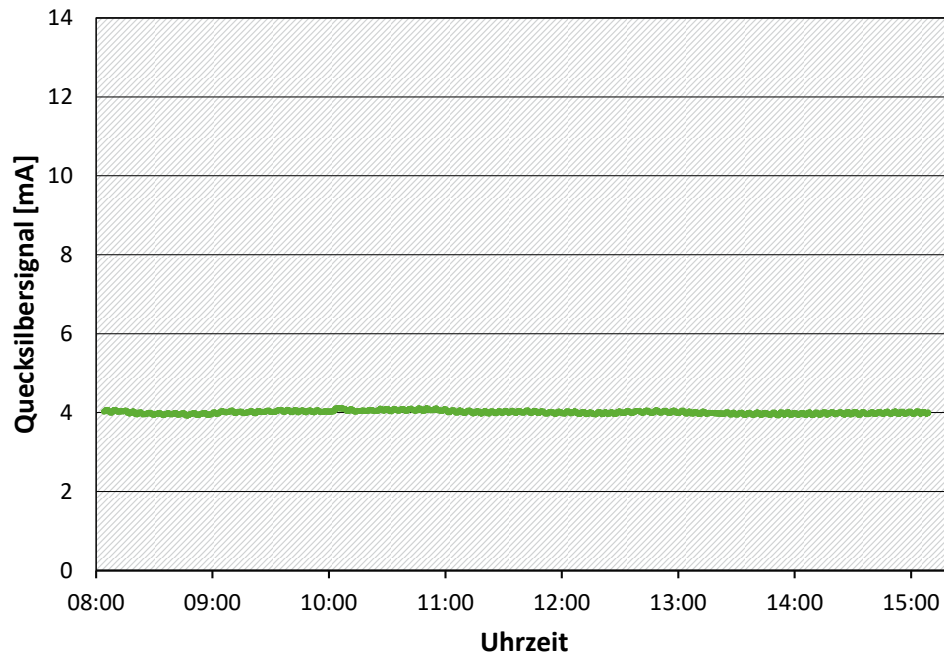
Tabelle 34: Müllverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,5	12,5	9,5	Vol.-%
Abgastemperatur	170	183	175	°C
Abgasfeuchte	9,9	20,2	14,2	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid (CO)	1,5	15,4	2,5	mg/m ³
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	0,9	35,4	14,5	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	27,3	208,2	83,9	mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	1,7	7,6	3,0	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	0,2	0,8	0,3	mg/m ³
Gesamtstaub	0,0	3,9	0,0	mg/m ³

Da am Werksstandort der Quecksilbergehalt kontinuierlich gemessen wird, wurde das Messsignal der automatischen Messeinrichtung (AMS) MERCEM 300Z während der Vergleichsversuche aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf des Quecksilbermesssignals ist in Abbildung 20 bis Abbildung 23 dargestellt.

Abbildung 20: Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom ersten Messtag

Quecksilberergebnisse; Müllverbrennungsanlage

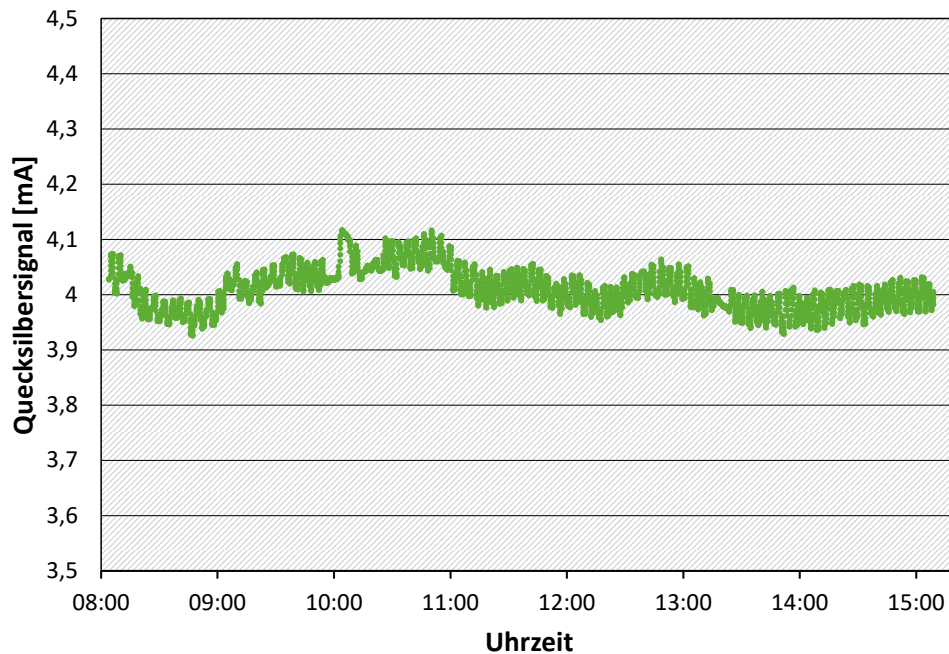


Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Messsignale der AMS lagen sehr dicht am lebenden Nullpunkt von 4 mA. Abbildung 21 zeigt das Signal in einer starken Vergrößerung bei einer Skalierung von 3,5 bis 4,5 mA. Der Verlauf über den Messtag ist auf konstant niedrigem Niveau. Auch an den weiteren Messtagen blieb das Messsignal auf dem niedrigen Niveau, wie aus Abbildung 22 und Abbildung 23 ersichtlich ist. Am dritten Messtag trat, verglichen mit dem Signalverlauf vom ersten und zweiten Messtag, eine kleine Emissionsspitze zwischen 08:00 Uhr und 09:00 Uhr auf. Da die erste Vergleichsmessung an diesem Messtag um 09:00 Uhr durchgeführt wurde, ist diese Spitze in den diskontinuierlichen Vergleichsmessungen nicht enthalten.

Abbildung 21: Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom ersten Messtag

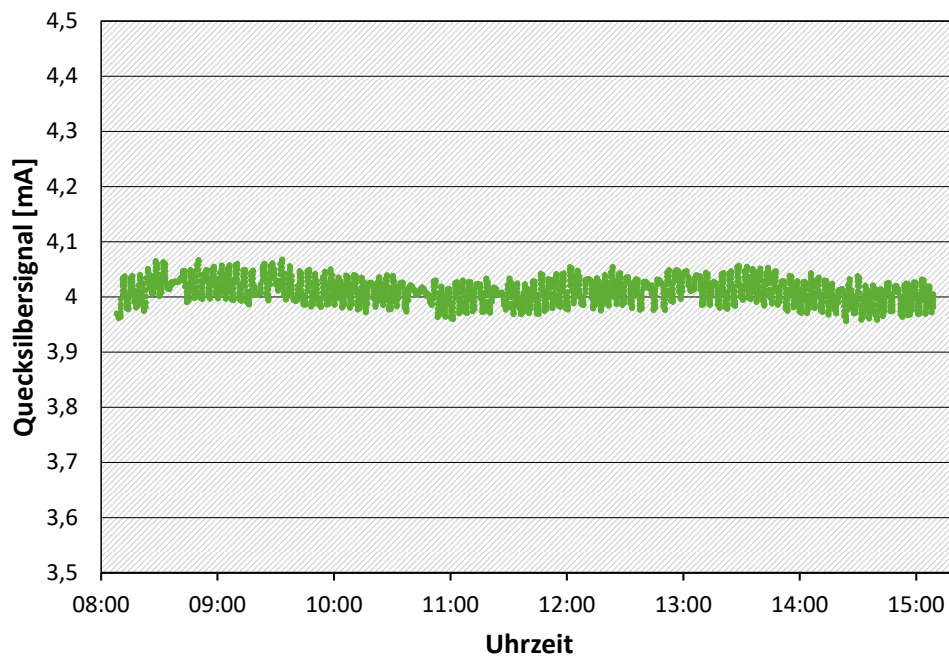
Quecksilberergebnisse; Müllverbrennungsanlage; andere Skalierung



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 22: Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom zweiten Messtag

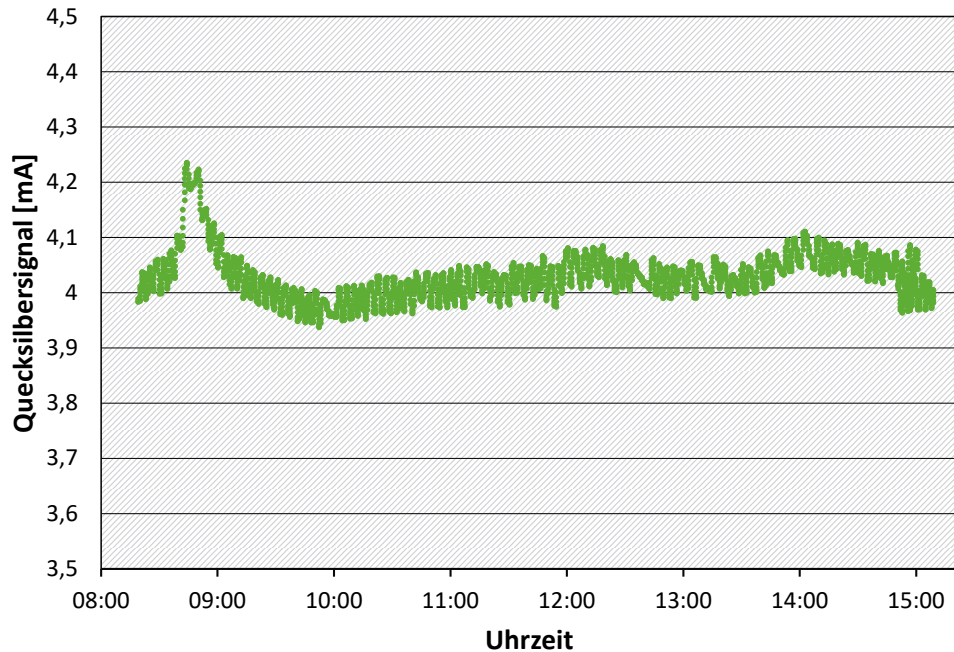
Quecksilberergebnisse; Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 23: Müllverbrennungsanlage: Messsignal MERCEM 300Z [mA] vom dritten Messtag

Quecksilberergebnisse; Müllverbrennungsanlage

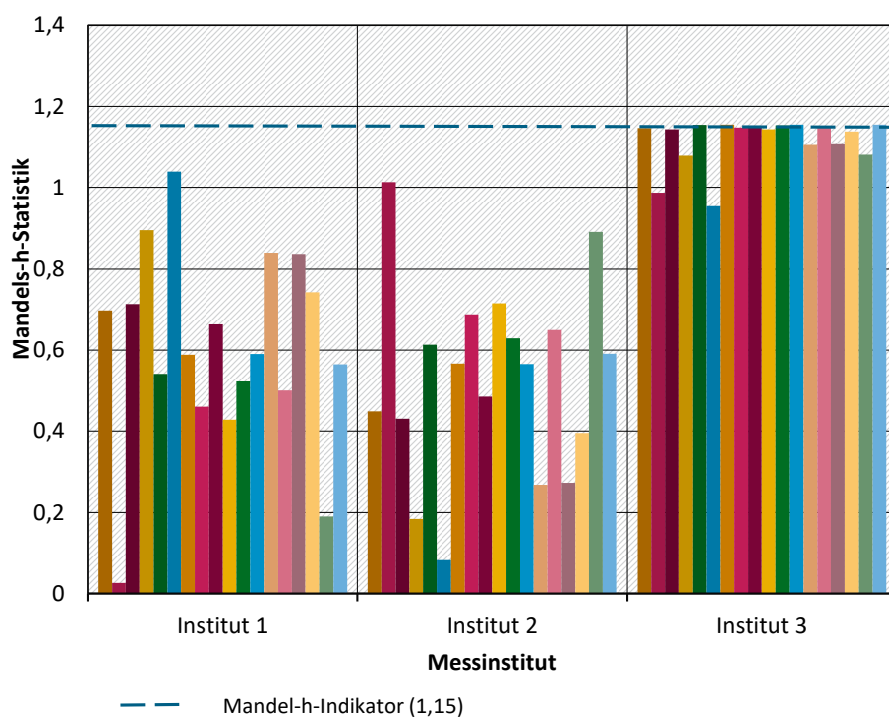


Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Auswertung der Vergleichsmessungen erfolgte nach einem mehrstufigen Prozess, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die Ergebnisse der Mandel-h-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 angegeben.

Abbildung 24: Müllverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211

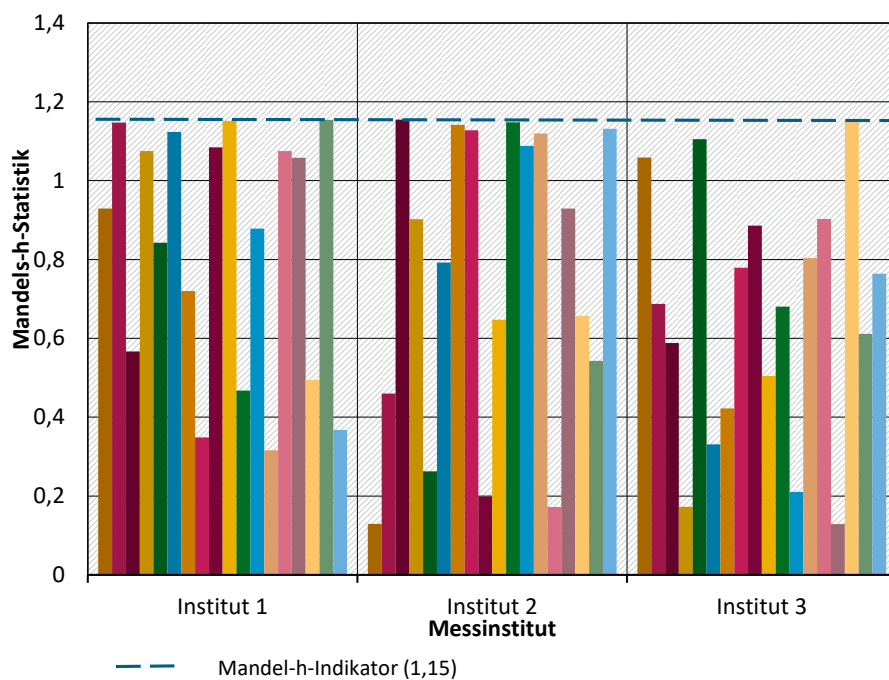
Industrieanlage 3, Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 25: Müllverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 3, Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

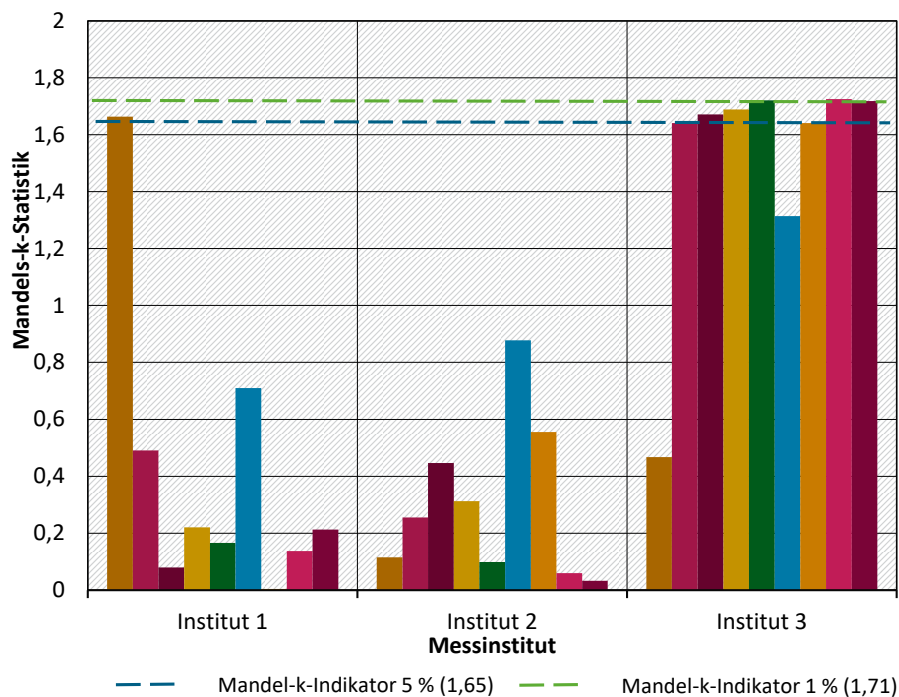
Beide Grafiken zeigen, dass kein Ergebnis eines Messinstitutes den Indikatorwert nach Mandel-h signifikant überschreitet. In Abbildung 24 ist zu dem Verfahren nach CEN/TS 17286 ein Muster für Institut 3 erkennbar, das andeutet, dass sich die Ergebnisse von Institut 3 für alle Proben geringfügig von dem Mittelwert der drei Institute unterscheidet.

Die Ergebnisse der Mandel-k-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 angegeben. Für die DIN EN 13211 liegen bei Institut 3 einige Mandel-k-Werte oberhalb des 5 % Signifikanzniveaus. Dies deutet tendenziell auf eine höhere Wiederholstandardabweichung verglichen mit den anderen beiden Instituten hin.

Für CEN/TS 17286 wurden alle Proben als Doppelbestimmungen ausgeführt. Hierbei ergab sich bei Institut 1 für 6 Proben ein Mandel-k-Wert oberhalb der 1 % Signifikanzniveaus. Die Wiederholstandardabweichung von Institut 1 wich damit für diese sechs Proben signifikant von der der anderen beiden Institute ab. Die Qualitätskontrollkriterien hinsichtlich der Doppelbestimmungen für CEN/TS 17286 wurden jedoch auch bei diesen Proben erfüllt. Insofern wurden das Labor bzw. die Standardabweichungen des Labors nicht grundsätzlich aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen.

Abbildung 26: Müllverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211

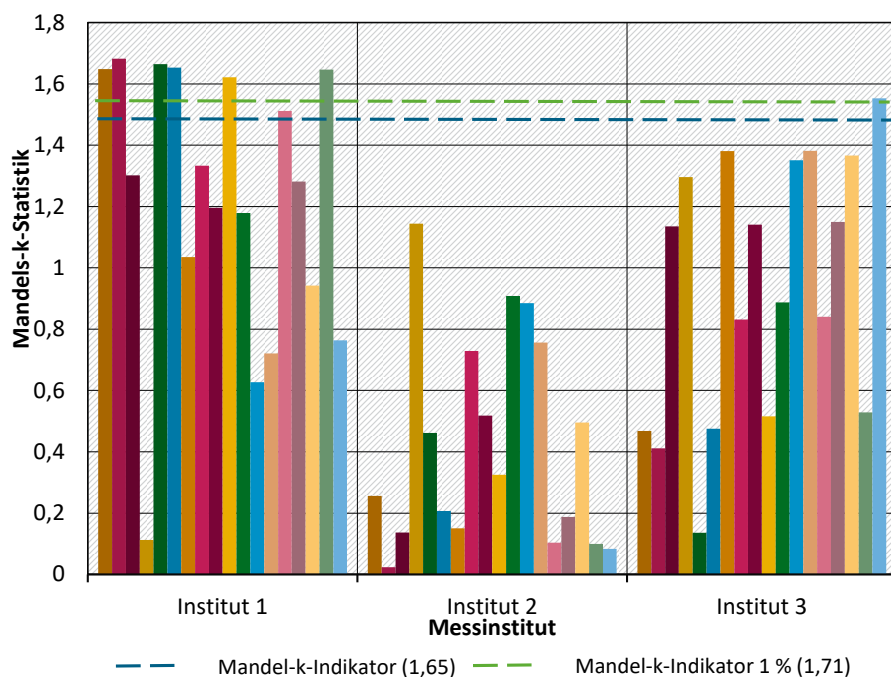
Industrieanlage 3, Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 27: Müllverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 3, Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 35 und Tabelle 36 angegeben.

Tabelle 35: Müllverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 13211

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekenlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	0,58	0,66	1,17	0,17	4,03
2*	0,84 0,61; 1,07	0,67 0,69; 0,66	0,99 0,92; 1,05	0,33	4,06
3	0,34	0,38	0,58	0,11	4,02
4*	0,29 0,26; 0,33	0,35 0,37; 0,34	0,46 0,34; 0,58	0,00	4,00
5	0,20	0,20	0,36	-0,11	3,98
6*	0,26 0,25; 0,26	0,35 0,37; 0,33	0,43 0,34; 0,51	-0,06	3,99
7	0,29	0,30	0,74	0,17	4,03
8*	0,21 0,2; 0,21	0,18 0,19; 0,17	0,43 0,39; 0,48	0,05	4,01
9	0,17	0,20	0,41	0,00	4,00

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
10*	0,21	0,18	0,41	0,05	4,01
	0,21; 0,22	0,18; 0,17	0,48; 0,34		
11	0,20	0,19	0,26	0,11	4,02
12*	0,17	0,17	0,45	0,00	4,00
	0,16; 0,17	0,17; 0,17	0,46; 0,45		
13	0,35	0,53	0,96	0,29	4,05
14*	0,16	0,13	0,49	-0,11	3,98
	0,16; 0,16	0,14; 0,13	0,51; 0,46		
15	0,22	0,28	0,43	0,05	4,01
16*	0,33	0,37	0,58	0,22	4,04
	0,34; 0,31	0,38; 0,37	0,75; 0,42		
17	0,31	0,37	0,20	0,16	4,03
18*	0,53	0,53	0,59	0,38	4,07
	0,5; 0,56	0,53; 0,52	0,85; 0,32		

* Doppelbestimmung: Mittelwert und Einzelwerte;

Tabelle 36: Müllverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekenlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	0,89	0,83	0,75	0,17	4,03
	0,77; 1,01	0,85; 0,81	0,78; 0,71		
2	0,90	0,83	0,83	0,33	4,06
	0,91; 0,89	0,84; 0,83	0,82; 0,83		
3	0,50	0,48	0,50	0,11	4,02
	0,49; 0,52	0,48; 0,48	0,49; 0,52		
4	0,42	0,40	0,41	0,00	4,00
	0,42; 0,42	0,39; 0,4	0,42; 0,4		
5	0,26	0,27	0,28	-0,11	3,98
	0,28; 0,24	0,27; 0,26	0,28; 0,27		
6	0,38	0,35	0,36	-0,06	3,99
	0,36; 0,4	0,35; 0,35	0,36; 0,35		
7	0,38	0,36	0,37	0,17	4,03

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
	0,38; 0,37	0,36; 0,36	0,37; 0,38		
8	0,21 0,15; 0,28	0,30 0,34; 0,27	0,19 0,15; 0,23	0,05	4,01
9	0,25 0,26; 0,24	0,26 0,26; 0,25	0,26 0,25; 0,27	0,00	4,00
10	0,34 0,32; 0,36	0,29 0,28; 0,29	0,29 0,3; 0,28	0,05	4,01
11	0,28 0,27; 0,28	0,27 0,27; 0,27	0,28 0,28; 0,27	0,11	4,02
12	0,24 0,24; 0,24	0,22 0,22; 0,23	0,23 0,23; 0,24	0,00	4,00
13	0,55 0,54; 0,56	0,61 0,62; 0,6	0,53 0,56; 0,51	0,29	4,05
14	0,25 0,27; 0,23	0,23 0,24; 0,23	0,23 0,24; 0,21	-0,11	3,98
15	0,32 0,31; 0,34	0,35 0,35; 0,34	0,34 0,35; 0,32	0,05	4,01
16	0,49 0,48; 0,51	0,49 0,5; 0,49	0,47 0,49; 0,45	0,22	4,04
17	0,41 0,38; 0,44	0,42 0,42; 0,43	0,42 0,43; 0,41	0,16	4,03
18	0,67 0,66; 0,68	0,68 0,68; 0,68	0,67 0,69; 0,65	0,38	4,07

Einzel- und Mittelwerte

Bei Messinstitut 3 wurden im Ausreißertest vier Ergebnisse nach DIN EN 13211 als mögliche Ausreißer im Grubbs-Test auf dem 5 % Signifikanzniveau identifiziert. Auf dem 1 % Signifikanzniveau waren diese Ergebnisse jedoch nicht als Ausreißer auffällig. Die Ergebnisse wurden in der weiteren Auswertung nicht als Ausreißer gewertet.

Des Weiteren wurden die Kriterien gemäß CEN/TS 17286 für alle Sorbent Traps geprüft. Hierbei ergaben sich für vier Sorbent Traps formell ungültige Ergebnisse, die in Tabelle 37 angegeben sind.

Tabelle 37: Müllverbrennungsanlage: Ungültige Ergebnisse gemäß CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut	Anforderung nach CEN/TS 17286
1	1	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Wiederfindung der dotierten Schicht lag bei einer der beiden Traps knapp über 125 %. Die Wiederfindung des zweiten Trap war in Ordnung. Die Qualitätskriterien hinsichtlich der Doppelbestimmung wurden erfüllt. Das Ergebnis wurde daher nicht aus der Auswertung ausgeschlossen.
8	1	b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 20 % voneinander ab; Bei dieser Probe handelte es sich um eine FRT-Probe und damit nicht um eine reguläre Doppelbestimmung. Das Kriterium wird daher nicht angewendet. Die FRT-Proben werden bei der Auswertung der Wiederholbedingungen nicht mit berücksichtigt.
10	1	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Wiederfindung der dotierten Schicht lag bei einer der beiden Traps knapp über 125 %. Die Wiederfindung des zweiten Trap war in Ordnung. Die Qualitätskriterien hinsichtlich der Doppelbestimmung wurden erfüllt. Das Ergebnis wurde daher nicht aus der Auswertung ausgeschlossen.
8	3	b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 20 % voneinander ab. Bei dieser Probe handelte es sich um eine FRT-Probe und damit nicht um eine reguläre Doppelbestimmung. Das Kriterium wird daher nicht angewendet. Die FRT-Proben werden bei der Auswertung der Wiederholbedingungen nicht mit berücksichtigt.

Aus den Daten jedes Messinstitutes wurde jeweils eine Kalibrierkurve erstellt. Wie schon für die erste Anlage in Abschnitt 4.5 beschrieben, wurden die Ergebnisse und die interne Gerätekenlinie auf den trockenen Zustand umgerechnet. Eine Sauerstoffbezugsrechnung wurde nicht durchgeführt. Die Ergebnisse der DIN EN 13211 sind in Tabelle 38 sowie Abbildung 28 und die Ergebnisse nach CEN/TS 17286 in Tabelle 26 sowie Abbildung 9 dargestellt.

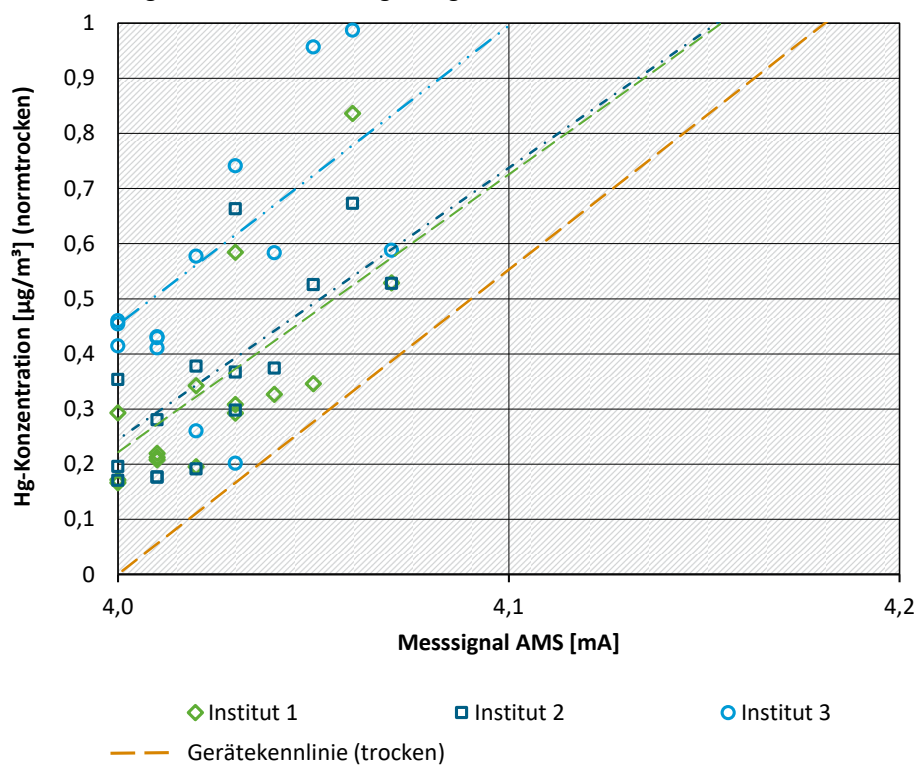
Tabelle 38: Müllverbrennungsanlage: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme DIN EN 13211)

Parameter	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Einheit
Variabilität*	0,12	0,11	0,22	-	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Steigung*	5,04	4,93	5,42	5,53	[($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/mA]
Achsenabschnitt*	-19,93	-19,46	-21,24	-22,10	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Kalibrierpunkte	18	18	18	-	

*normtrocken

Abbildung 28: Müllverbrennungsanlage: Kalibrierfunktionen DIN EN 13211

Industrieanlage 3, Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

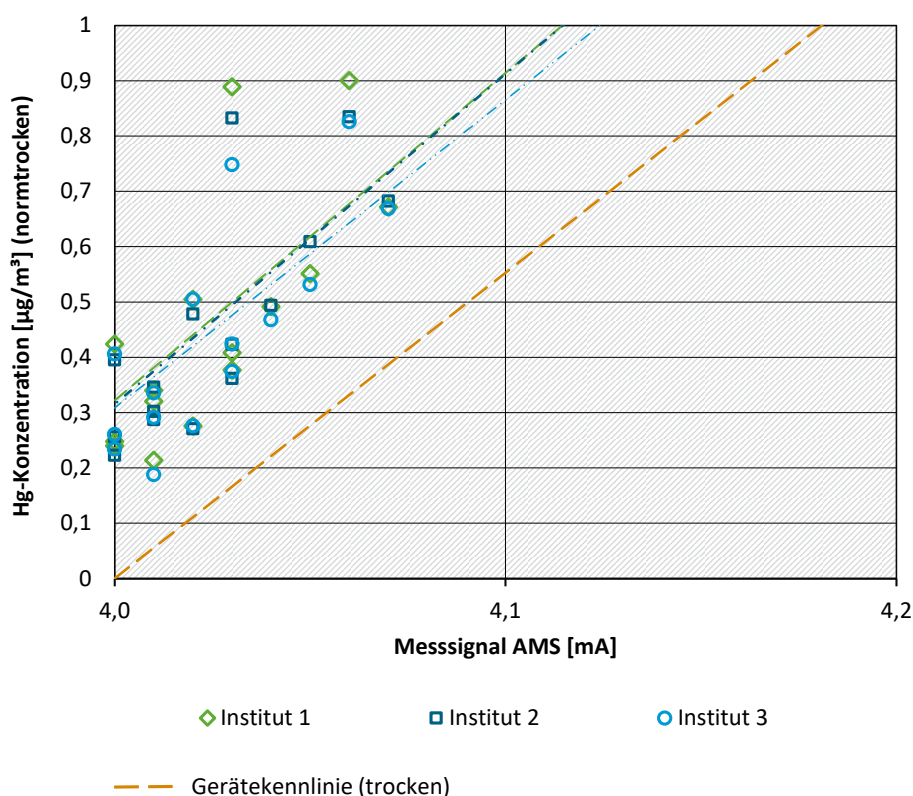
Tabelle 39: Müllverbrennungsanlage: Koeffizienten der Ausgleichgeraden nach DIN EN 14181 (Probenahme CEN/TS 17286)

Parameter	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Einheit
Variabilität*	0,14	0,12	0,12	-	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Steigung*	5,92	5,97	5,57	5,53	[($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/mA]
Achsenabschnitt*	-23,36	-23,57	-21,96	-22,10	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Kalibrierpunkte	18	18	18	-	

*normtrocken

Abbildung 29: Müllverbrennungsanlage: Kalibrierfunktionen CEN/TS 17286

Industrieanlage 3, Müllverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen den einzelnen Messinstituten erwartungsgemäß bei beiden Verfahren nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 eine gewisse Verfahrensstreuung vorliegt. Die Ergebnisse von CEN/TS 17286 stimmen zwischen den Messinstituten besser überein als die Ergebnisse nach DIN EN 13211. Bemerkenswert ist hier, dass ein funktioneller Zusammenhang zwischen der AMS und den Vergleichsmessverfahren unterhalb von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt werden konnte.

Der Feldwiederfindungsversuch (FRT) nach CEN/TS 17286 wurde bei allen Instituten bestanden. Ein signifikanter Einfluss der Abgasrandbedingungen und der Abgaszusammensetzung auf die Quecksilbermessung erscheint daher nicht vorzuliegen.

Weitere statistische Daten zu den Verfahren sowie zu deren Vergleichbarkeit sind in Abschnitt 4.9 und 4.11 dargestellt.

4.8 Feldversuch Industrieanlage 4 (Klärschlammverbrennungsanlage)

Der dritte Feldversuch wurde im Reingas einer Klärschlammverbrennungsanlage durchgeführt. Die Anlage hat eine Genehmigung nach 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen). Zur Beschreibung der Abgaszusammensetzung während der Vergleichsmessungen werden nachfolgend auch die Abgaszusammensetzungen angegeben, die von den an den Anlagen installierten kontinuierlichen Messeinrichtungen ermittelt wurden. Da diese Bedingungen auch zum Vergleich der verschiedenen Anlagen verwendet werden sollen, wurden die Ergebnisse normiert, jedoch ohne einen Sauerstoffbezug dargestellt. Im Vorfeld der Messungen wurde die Einhaltung der Anforderungen von DIN EN 15259 an die Messstelle geprüft. Eine Homogenitätsprüfung im Abgaskanal wurde anhand der Komponente CO₂ durchgeführt. Die Anforderungen der DIN EN 15259 wurden erfüllt.

Einzelne Abgasrandbedingungen sind für die Messtage nachfolgend in Form von Minimal-, Maximal- und Mittelwerten für die Messzeiträume in Tabelle 40 bis Tabelle 42 angegeben. Hierbei handelt es sich um Minutenmittelwerte ohne Sauerstoff-Bezugsrechnungen.

Tabelle 40: Klärschlammverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am ersten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	5,6	14,8	10,2	Vol.-%
Abgastemperatur	84,8	89,2	86,8	°C
Abgasfeuchte	16,0	25,0	19,4	Vol.-%
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	13,1	27,2	18,4	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	18,4	583,6	142,6	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	0,1	6,1	0,5	mg/m ³
Kohlenstoffmonoxid (CO)	2	252	4	mg/m ³
Gesamtstaub	0,2	1,9	0,4	mg/m ³

Tabelle 41: Klärschlammverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am zweiten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	8,8	14,3	10,8	Vol.-%
Abgastemperatur	85,1	87,4	85,9	°C
Abgasfeuchte	16,0	19,8	18,3	Vol.-%
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	14,1	23,2	17,8	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	27,8	510,9	143,0	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	0,2	0,8	0,4	mg/m ³
Kohlenstoffmonoxid (CO)	2	10	3	
Gesamtstaub	0,2	2,7	0,8	mg/m ³

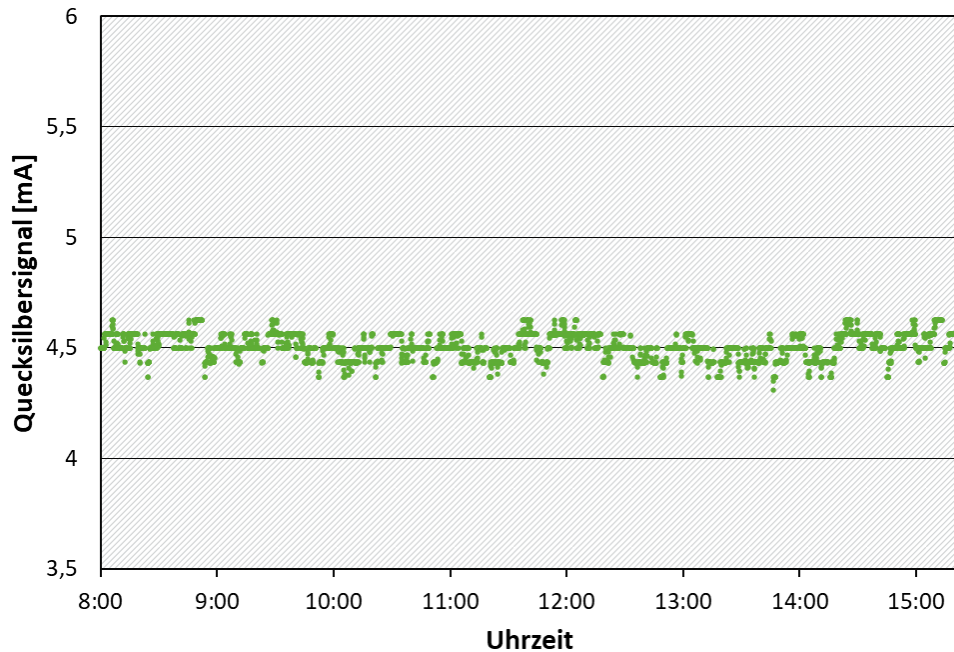
Tabelle 42: Klärschlammverbrennungsanlage: Abgasrandbedingungen am dritten Messtag

Eigenschaft	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Sauerstoffkonzentration	7,2	15,4	10,7	Vol.-%
Abgastemperatur	82,5	88,6	85,8	°C
Abgasfeuchte	13,4	22,7	18,1	Vol.-%
Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid angegeben als SO ₂	11,7	28,4	17,2	mg/m ³
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angegeben als NO ₂	24,8	676,5	146,1	mg/m ³
Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C)	0,1	1,5	0,4	mg/m ³
Kohlenstoffmonoxid (CO)	2	15	4	mg/m ³
Gesamtstaub	0,2	0,9	0,3	mg/m ³

Da am Werksstandort der Quecksilbergehalt kontinuierlich gemessen wird, wurde das Messsignal der automatischen Messeinrichtung (AMS) SM3 während der Vergleichsversuche aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf des Quecksilbermesssignals ist in Abbildung 30 bis Abbildung 32 dargestellt.

Abbildung 30: Klärschlammverbrennungsanlage: Messsignal SM3 [mA] vom ersten Messtag

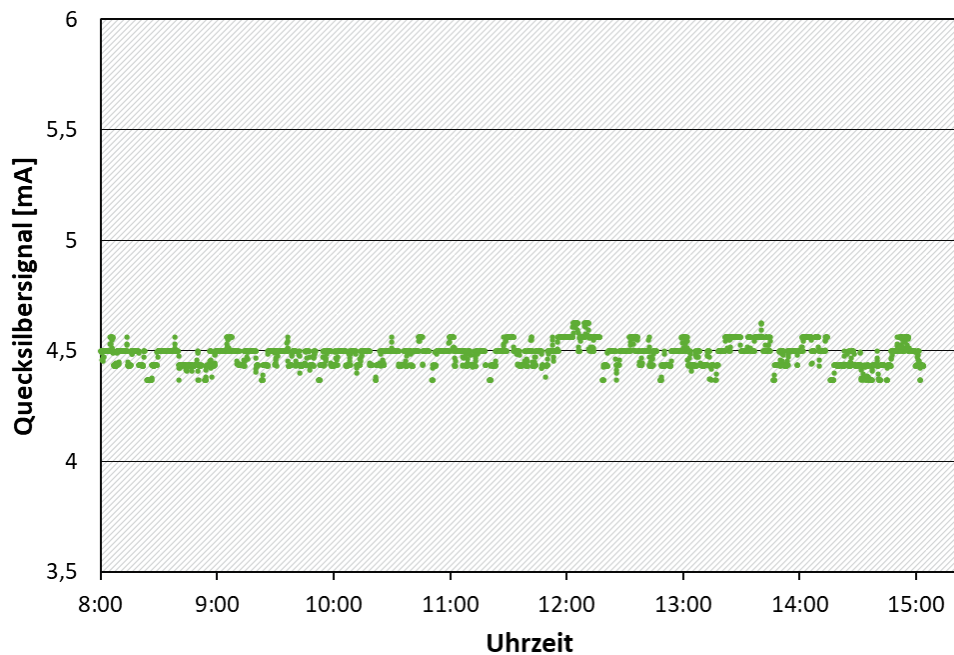
Quecksilberergebnisse; Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 31: Klärschlammverbrennungsanlage: Messsignal SM3 [mA] vom zweiten Messtag

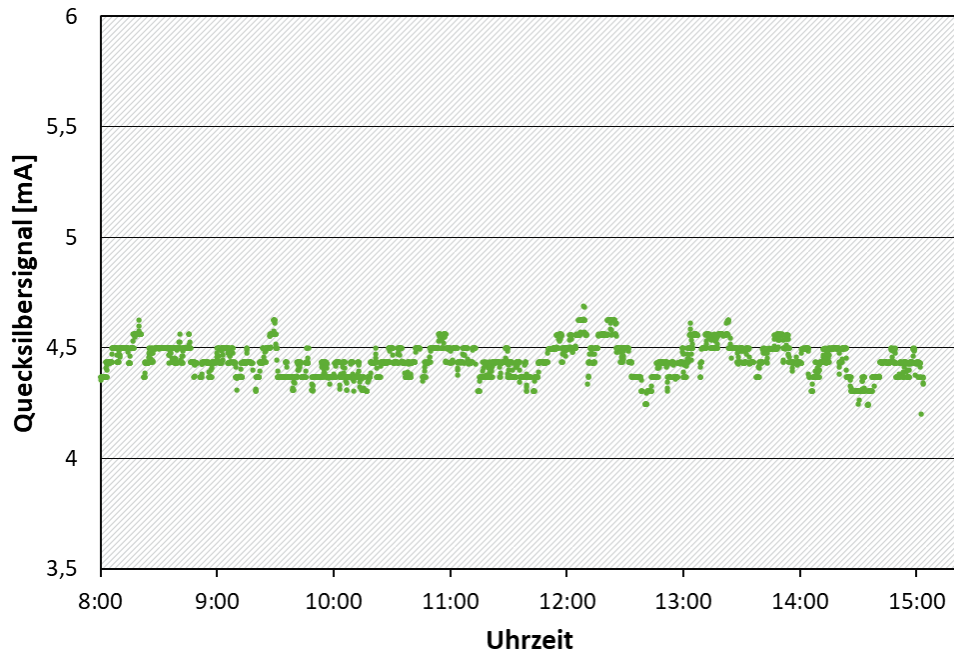
Quecksilberergebnisse; Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 32: Klärschlammverbrennungsanlage: Messsignal SM3 [mA] vom dritten Messtag

Quecksilberergebnisse; Klärschlammverbrennungsanlage

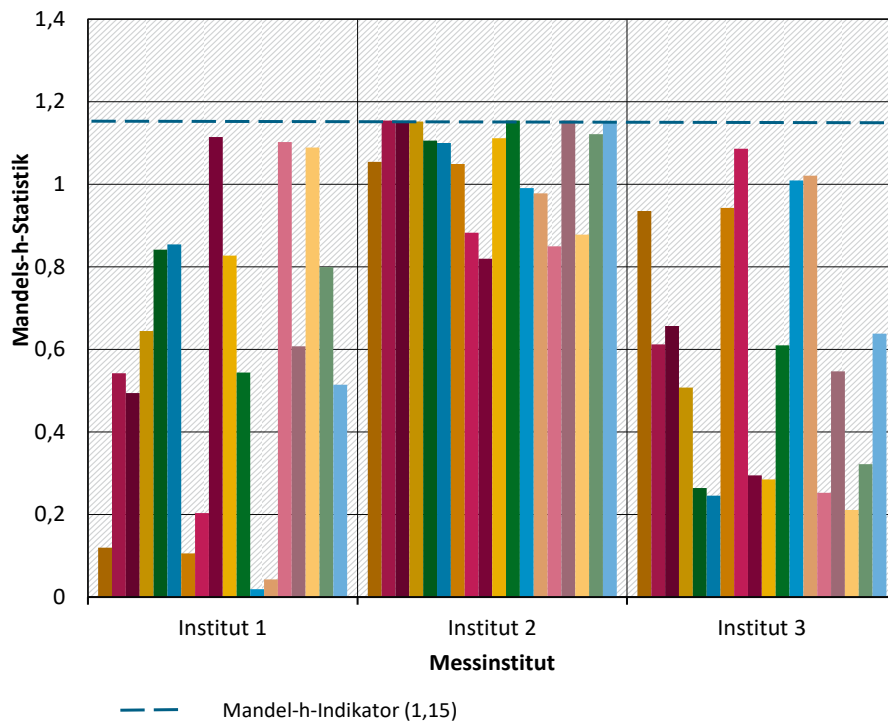


Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Auswertung der Vergleichsmessungen erfolgte wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die Ergebnisse der Mandel-h-Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 angegeben. Beide Grafiken zeigen, dass kein Ergebnis eines Messinstitutes den Indikatorwert nach Mandel-h signifikant überschreitet.

Abbildung 33: Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu DIN EN 13211

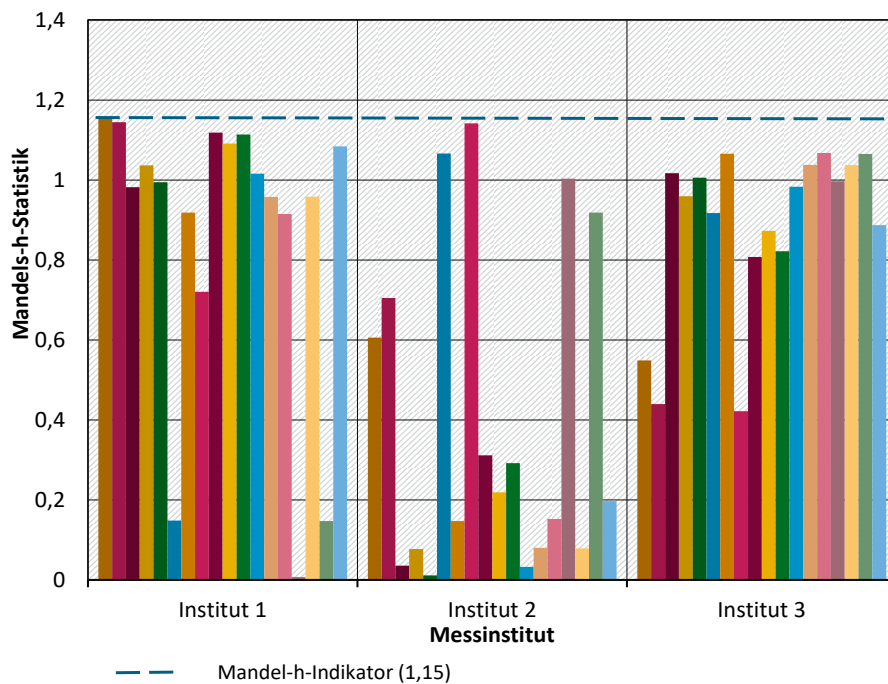
Industrieanlage 4, Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 34: Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-h-Statistik zu CEN/TS 17286

Industrieanlage 4, Klärschlammverbrennungsanlage



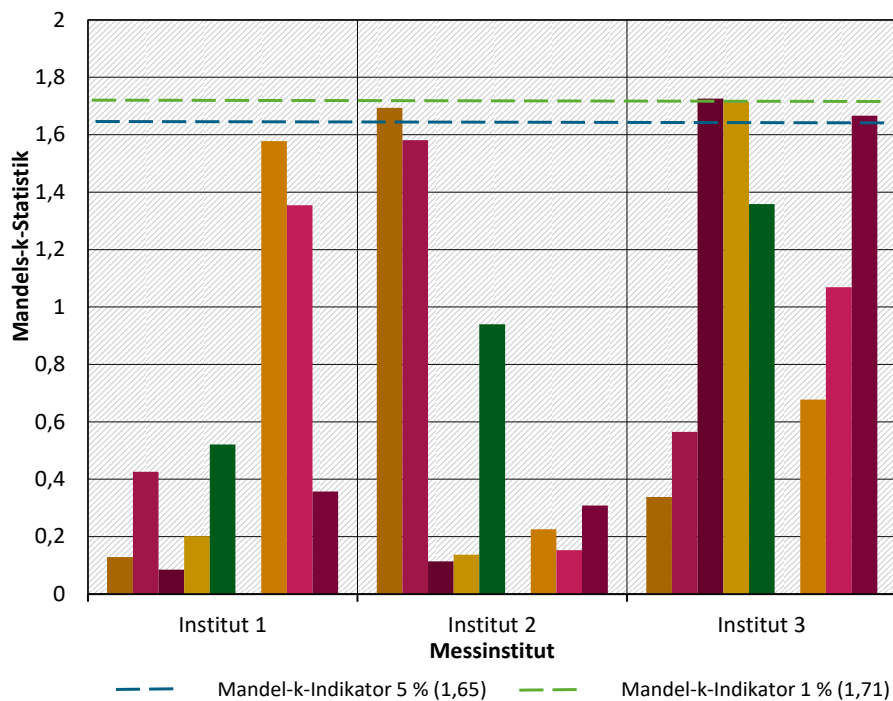
Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die Ergebnisse der Mandel-k- Vereinbarkeitsprüfung sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 angegeben. Da bei der sechsten Vergleichsmessung nach DIN EN 13211 sowie der 13. und 14. Vergleichsmessung nach CEN/TS 17286 je ein ungültiges Ergebnis für ein Labor vorlag, konnte kein Mandel-k-Prüfwert für diese Proben berechnet werden,

Für CEN/TS 17286 wurden alle Proben als Doppelbestimmungen ausgeführt. Hierbei ergab sich bei Institut 1 für eine Probe, bei Institut 2 für drei Proben und bei Institut 3 für zwei Proben Mandel-k-Werte oberhalb des 1 % Signifikanzniveaus.

Abbildung 35: Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu DIN EN 13211

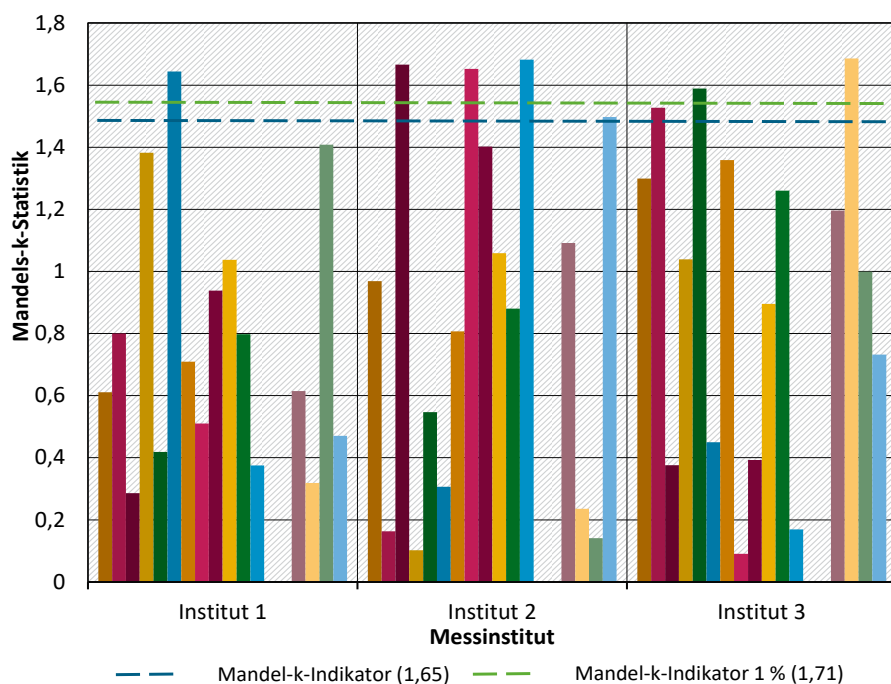
Industrieanlage 4, Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 36: Klärschlammverbrennungsanlage: Mandel-k-Statistik zu 17286

Industrieanlage 4, Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Entscheidungskriterien für die Identifikation und den potentiellen Ausschluss eines Ergebnisses aus der Auswertung sind in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 43 und Tabelle 44 angegeben.

Tabelle 43: Klärschlammverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach DIN EN 13211

Probe Nr.	Institut 1 [µg/m³]	Institut 2 [µg/m³]	Institut 3 [µg/m³]	Gerätekenlinie [µg/m³]	Messsignal AMS [mA]
1	4,40	3,71	4,88	2,42	4,52
2*	4,37 4,38; 4,36	3,95 4,07; 3,82	4,39 4,41; 4,36	2,36	4,50
3	4,66	4,22	4,70	2,44	4,52
4*	4,34 4,32; 4,36	3,85 3,78; 3,92	4,31 4,33; 4,28	2,20	4,47
5	4,31	4,04	4,23	2,17	4,46
6*	4,33 4,31; 4,35	3,99 4,02; 3,96	4,23 3,77; 4,68	2,53	4,54
7	4,15	3,79	4,41	2,25	4,48
8*	4,26	3,79	5,15	2,20	4,47

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
	4,38; 4,14	3,87; 3,71	4,15; 6,15		
9	4,34	3,86	3,99	2,25	4,48
10*	4,35	3,97	4,25	2,58	4,55
	4,33; 4,38	4,01; 3,92	4,18; 4,31		
11	4,29	3,91	4,30	2,20	4,47
12*	4,32	3,91	4,76	2,34	4,50
	4,3; 4,34	3,86; 3,95	4,76; (<0,01)		
13	4,27	3,84	4,75	2,02	4,43
14*	4,23	3,84	3,96	1,83	4,39
	4,19; 4,26	3,83; 3,84	3,94; 3,97		
15	4,35	3,97	4,34	2,16	4,46
16*	4,61	4,38	4,46	2,42	4,52
	4,57; 4,66	4,38; 4,37	4,49; 4,42		
17	4,63	4,46	4,59	2,11	4,45
18*	4,36	4,13	4,38	2,16	4,46
	4,39; 4,33	4,15; 4,1	4,51; 4,24		

* Doppelbestimmung: Mittelwert und Einzelwerte; Ergebnisse in Klammern wurden aus der Auswertung ausgeschlossen

Tabelle 44: Klärschlammverbrennungsanlage: Ergebnisse der Vergleichsmessungen nach CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
	[µg/m³]	[µg/m³]	[µg/m³]	[µg/m³]	[mA]
1	5,28	4,42	4,45	2,42	4,52
	5,19; 5,37	4,57; 4,28	4,64; 4,25		
2	3,37	4,34	4,20	2,36	4,50
	3,19; 3,55	4,38; 4,31	3,86; 4,54		
3	5,04	4,65	4,21	2,44	4,52
	5,02; 5,06	4,76; 4,53	4,19; 4,24		
4	4,61	4,18	3,84	2,20	4,47
	4,56; 4,66	4,18; 4,18	3,8; 3,88		
5	4,55	4,23	3,90	2,17	4,46
	4,57; 4,53	4,26; 4,2	3,81; 3,98		

Probe Nr.	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Gerätekenlinie	Messsignal AMS
6	4,12	4,30	4,01	2,53	4,54
	4,7; 3,54	4,41; 4,2	3,85; 4,17		
7	4,52	4,19	3,68	2,25	4,48
	4,67; 4,38	4,36; 4,03	3,39; 3,96		
8	4,18	3,07	4,00	2,20	4,47
	4,48; 3,87	4,19; 4,06	4,05; 3,94		
9	4,89	4,22	3,99	2,25	4,48
	4,82; 4,95	4,32; 4,12	3,96; 4,02		
10	4,90	4,25	3,93	2,58	4,55
	5,07; 4,73	4,43; 4,08	3,78; 4,08		
11	4,98	4,18	3,87	2,20	4,47
	5,08; 4,88	4,28; 4,07	4,03; 3,72		
12	4,40	4,18	3,97	2,34	4,50
	4,38; 4,43	4,28; 4,07	3,98; 3,96		
13	4,46	4,28	4,04	2,02	4,43
	4,54; 4,39	4,28; (n. b.)*	3,86; 4,23		
14	4,32	4,15	3,87	1,83	4,39
	4,39; 4,24	4,15; (n. b.)*	3,93; 3,81		
15	4,13	4,33	3,94	2,16	4,46
	4,2; 4,07	4,21; 4,44	4,07; 3,82		
16	4,69	4,51	4,29	2,42	4,52
	4,66; 4,72	4,53; 4,49	4,45; 4,12		
17	4,45	4,59	4,23	2,11	4,45
	4,55; 4,35	4,6; 4,58	4,3; 4,16		
18	4,31	4,08	3,96	2,16	4,46
	4,35; 4,26	4,22; 3,95	4,03; 3,9		

Einzel- und Mittelwerte; Ergebnisse in Klammern wurden aus der Auswertung ausgeschlossen

* Ergebnis nicht bestimmbar (n. b.), da der Gasprobennehmer defekt war

Bei Messinstitut 1 wurde im Ausreißertest ein Ergebnis nach CEN/TS 17286 als mögliche Ausreißer im Grubbs-Test auf dem 5 % Signifikanzniveau identifiziert. Auf dem 1 % Signifikanzniveau war das Ergebnis jedoch nicht als Ausreißer auffällig. Das Ergebnis wurde in der weiteren Auswertung nicht als Ausreißer gewertet.

Des Weiteren wurden die Kriterien gemäß CEN/TS 17286 für alle Sorbent Traps geprüft. Hierbei ergaben sich für sechs Sorbent Traps formell ungültige Ergebnisse, die in Tabelle 37 angegeben sind.

Tabelle 45: Klärschlammverbrennungsanlage: Ungültige Ergebnisse gemäß CEN/TS 17286

Probe Nr.	Institut	Anforderung nach CEN/TS 17286
1	1	a) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Wiederfindung der dotierten Schicht lag bei einer der beiden Traps bei 61 %. Die Wiederfindung des zweiten Trap war in Ordnung. Die Qualitätskriterien hinsichtlich der Doppelbestimmung wurden erfüllt. Das Ergebnis wurde daher nicht aus der Auswertung ausgeschlossen.
6	1	b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Traps in Doppelbestimmung weichen um mehr als 10 % voneinander ab; Der Mittelwert der beiden Traps stimmte mit den Ergebnissen der anderen Institute überein. Das Ergebnis wurde daher nicht aus der Auswertung ausgeschlossen.
13	2	b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Eine Trap konnte nicht ausgewertet werden, da der Gasprobennehmer defekt war. Es lag somit keine reguläre Doppelbestimmung vor. Die Ergebnisse können bei der Auswertung der Wiederholbedingungen nicht berücksichtigt werden. Für die Bewertung unter Vergleichsbedingungen wurde das Ergebnis berücksichtigt.
14	2	b) Anforderung von CEN/TS 17286 nicht erfüllt: Eine Trap konnte nicht ausgewertet werden, da der Gasprobennehmer defekt war. Es lag somit keine reguläre Doppelbestimmung vor. Die Ergebnisse können bei der Auswertung der Wiederholbedingungen nicht berücksichtigt werden. Für die Bewertung unter Vergleichsbedingungen wurde das Ergebnis berücksichtigt.

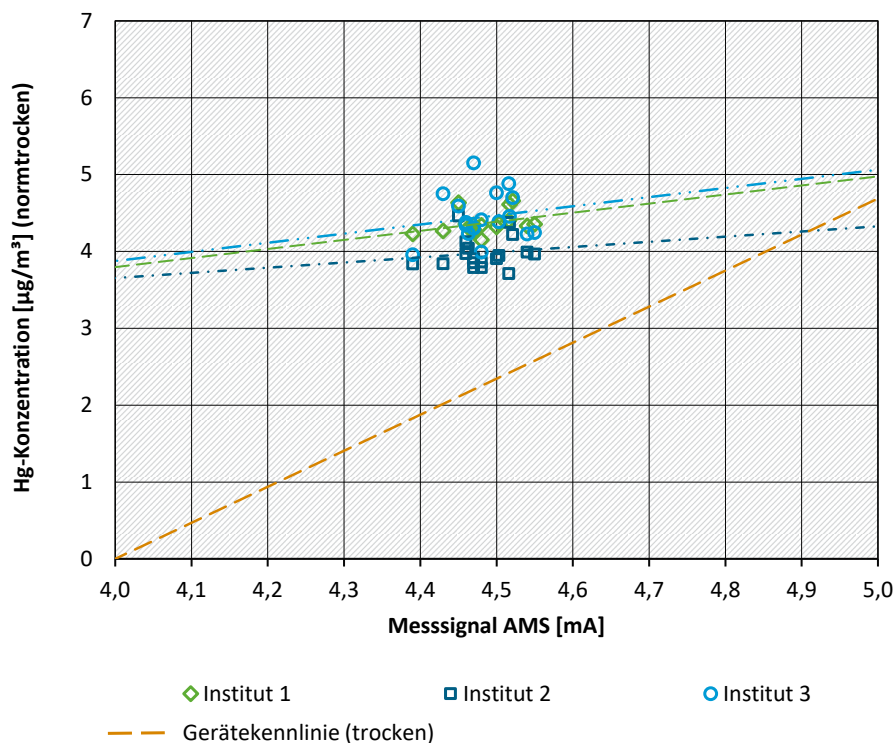
Bereits die Auswertung der Messergebnisse der AMS ließ aufgrund des sehr gleichmäßigen Konzentrationsniveaus über alle Vergleichsproben erwarten, dass keine sinnvolle Ableitung einer Kalibriergeraden nach DIN EN 14181 durch eine alleinige Korrelation der AMS-Werte mit den Vergleichsmessungen möglich ist. Um dies zu belegen und die Ergebnisse graphisch darzustellen, wurde dennoch eine Auswertung in Abbildung 37 sowie Abbildung 38 wiedergegeben.

Die Ergebnisse in Abbildung 37 zeigen in der Tendenz zwei überlappende Punktwolken, wobei Messinstitut 2 im Mittel etwas geringere Ergebnisse ausgewiesen hat als Messinstitut 1 und Messinstitut 3. Die Vergleichsmessungen wiesen hierbei etwas höhere Ergebnisse aus, als die Gerätekennlinie der AMS.

Abbildung 38 zeigt für die Ergebnisse nach CEN/TS 17286 ebenfalls dicht beieinander liegende Punktwolken. Mit steigendem AMS-Signal stieg auch die Quecksilberkonzentration bei den Vergleichsmessungen an, insgesamt lagen die Ergebnisse, ebenso wie bei DIN EN 13211, oberhalb der Gerätekennlinie der AMS.

Abbildung 37: Klärschlammverbrennungsanlage: Korrelation der AMS mit DIN EN 13211

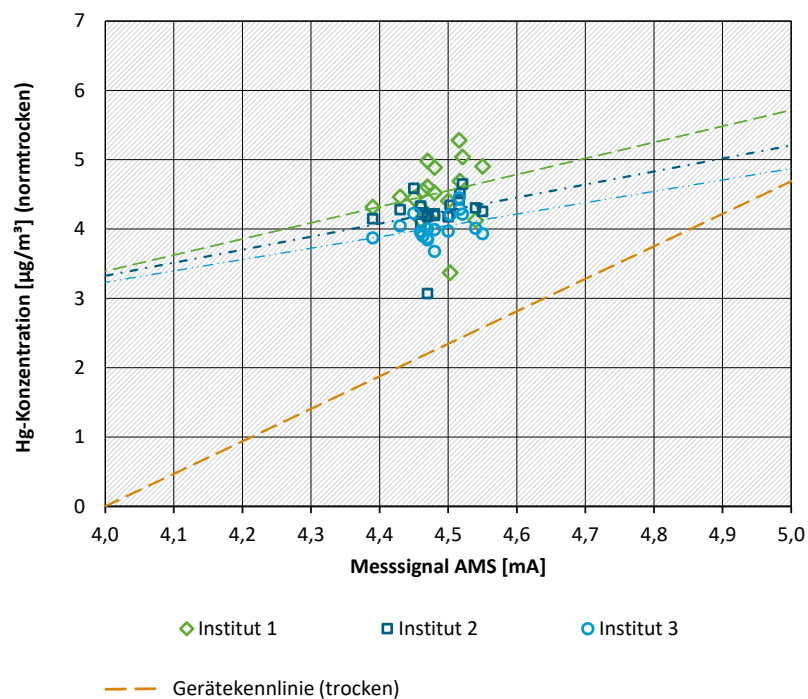
Industrieanlage 4, Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 38: Klärschlammverbrennungsanlage: Korrelation der AMS mit CEN/TS 17286

Industrieanlage 4, Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Der Feldwiederfindungsversuch (FRT) nach CEN/TS 17286 wurde bei allen Instituten bestanden. Ein signifikanter Einfluss der Abgasrandbedingungen und der Abgaszusammensetzung auf die Quecksilbermessung erscheint daher nicht vorzuliegen.

Weitere statistische Daten zu den Verfahren sowie zu deren Vergleichbarkeit sind in Abschnitt 4.9 und 4.11 dargestellt.

4.9 Feldblindwerte und erreichbare Bestimmungsgrenzen

Eine Abschätzung der Bestimmungsgrenze für die Verfahren erfolgte aus den Feldblindwerten. Jedes Messinstitut erzeugte je Messtag und je Messverfahren je einen Feldblindwert, sodass je Industrieanlage 9 Feldblindwerte je Verfahren vorliegen. Die Ergebnisse für das Verfahren nach DIN EN 13211 sind in Tabelle 46 angegeben. Demnach lagen die Feldblindwerte zwischen $< 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $0,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und im Mittel bei $< 0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die analytischen Bestimmungsgrenzen der drei Messinstitute unterschieden sich kaum. Die unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen resultieren im Wesentlichen aus unterschiedlich großen Luftvolumina bei der Probenahme. Da im Vollstromverfahren bei Institut 1 in etwa das 10-fache Luftvolumen im Vergleich zu den anderen Messinstituten beprobt wurde, fiel hier die Bestimmungsgrenze um etwa diesen Faktor geringer aus.

Tabelle 46: Feldblindwerte nach DIN EN 13211

Feldblindwert	Institut	Anlage	Ergebnis [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1	1	<0,04
2	1	1	<0,04
3	1	1	<0,05
4	2	1	<0,13
5	2	1	<0,13
6	2	1	<0,14
7	3	1	<0,18
8	3	1	<0,18
9	3	1	<0,19
10	1	2	<0,01
11	1	2	<0,01
12	1	2	<0,01
13	2	2	<0,18
14	2	2	<0,18
15	2	2	<0,18
16	3	2	<0,16

Feldblindwert	Institut	Anlage	Ergebnis
17	3	2	<0,16
18	3	2	<0,16
19	1	3	<0,01
20	1	3	<0,01
21	1	3	<0,01
22	2	3	<0,16
23	2	3	<0,16
24	2	3	<0,16
25	3	3	<0,23
26	3	3	0,3
27	3	3	<0,23
28	1	4	<0,026
29	1	4	<0,026
30	1	4	<0,026
31	2	4	<0,18
32	2	4	<0,16
33	2	4	<0,16
34	3	4	<0,19
35	3	4	<0,21
36	3	4	<0,21

Die Ergebnisse der Feldblindwerte nach CEN/TS 17286 sind in Tabelle 47 angegeben. Demnach liegen die Feldblindwerte nach diesem Verfahren zwischen $<0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $<0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und im Mittel bei $<0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Da bei diesem Verfahren alle Institute mit einem ähnlichen Probenahmenvolumen arbeiteten, unterschieden sich die Bestimmungsgrenzen weniger als nach DIN EN 13211. Die analytischen Bestimmungsgrenzen würden sich auch auf eine Langzeitprobenahme übertragen lassen. Bei größerem Probenahmenvolumen in einer Langzeitprobenahme würde sich eine Absenkung der Bestimmungsgrenze ergeben.

Tabelle 47: Feldblindwerte nach CEN/TS 17286

Feldblindwert	Institut	Anlage	Ergebnis [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1	1	<0,078
2	1	1	<0,068

Feldblindwert	Institut	Anlage	Ergebnis
3	1	1	<0,063
4	2	1	<0,038
5	2	1	<0,037
6	2	1	<0,038
7	3	1	0,024
8	3	1	0,006
9	3	1	0,001
10	1	2	<0,07
11	1	2	<0,07
12	1	2	<0,07
13	2	2	<0,02
14	2	2	<0,02
15	2	2	<0,02
16	3	2	<0,05
17	3	2	<0,05
18	3	2	<0,05
19	1	3	<0,051
20	1	3	<0,051
21	1	3	<0,051
22	2	3	0,009
23	2	3	0,006
24	2	3	0,008
25	3	3	<0,001
26	3	3	<0,001
27	3	3	0,001
28	1	4	<0,071
29	1	4	<0,071
30	1	4	<0,071
31	2	4	<0,014
32	2	4	<0,019
33	2	4	<0,014
34	3	4	0,006

Feldblindwert	Institut	Anlage	Ergebnis
35	3	4	0,019
36	3	4	0,028

Im Mittel war die Bestimmungsgrenze nach CEN/TS 17286 geringer als nach DIN EN 13211. Es zeigt sich jedoch, dass bei DIN EN 13211 ebenfalls niedrige Bestimmungsgrenzen erreichbar sind, z. B. durch Verwendung eines höheren Probenahmenvolumens.

4.10 Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen

Die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für beide Verfahren wurden insgesamt über alle Feldversuche abgeleitet. Die Auswertung erfolgte nach DIN ISO 5725-2 (2019) „Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens“.

Tabelle 48: Statistische Kenngrößen aus Doppelbestimmungen nach EN 13211

Merkmalsniveau j	N	Anlage	m [µg/m³]	S _r [µg/m³]	S _R [µg/m³]
1	3	1	7,55	0,73	0,73
2	3	1	7,95	0,23	0,73
3	3	1	13,62	3,38	3,38
4	3	2	0,33	0,01	0,14
5	3	2	0,35	0,08	0,12
6	2	2	0,36	0,03	0,12
7	3	2	0,39	0,04	0,11
8	3	2	0,34	0,02	0,06
9	3	2	0,36	0,01	0,15
10	3	2	0,37	0,04	0,09
11	3	2	0,34	0,07	0,13
12	3	2	0,28	0,01	0,12
13	3	3	0,83	0,19	0,21
14	3	3	0,37	0,10	0,11
15	2	3	0,34	0,07	0,10
16	3	3	0,27	0,04	0,14
17	3	3	0,27	0,06	0,13
18	3	3	0,26	0,01	0,17

Merkmalsniveau j	N	Anlage	m	S _r	S _R
19	3	3	0,26	0,02	0,20
20	3	3	0,43	0,14	0,17
21	3	3	0,55	0,22	0,22
22	3	4	4,23	0,10	0,26
23	3	4	4,17	0,06	0,28
24	3	4	4,18	0,37	0,37
25	3	4	4,40	0,82	0,90
26	3	4	4,19	0,07	0,21
27	2	4	4,11	0,05	0,30

mit Merkmalsniveau j = Nummer der Doppelbestimmung; N = Anzahl der Doppelbestimmungen je Merkmalswert;
m = Mittelwert der Doppelbestimmungen je Merkmalswert; s_r = Wiederholstandardabweichung;
s_R = Vergleichsstandardabweichung

Tabelle 49: Statistische Kenngrößen aus Doppelbestimmungen nach CEN/TS 17286

Merkmalsniveau j	N	Anlage	m [µg/m³]	S _r [µg/m³]	S _R [µg/m³]
1	3	1	8,58	0,31	0,41
2	3	1	7,89	0,33	0,78
3	3	1	6,87	0,20	0,90
4	3	1	6,62	0,20	0,69
5	3	1	7,13	0,15	0,44
6	3	1	7,65	0,13	0,50
7	3	1	8,24	0,21	0,88
8*	2	1	(8,06)	(0,52)	(1,5)
9	3	1	8,70	0,07	1,23
10	3	1	8,12	0,17	0,86
11	3	1	7,20	0,14	0,93
12	3	1	7,72	0,28	0,82
13	3	1	13,17	(0,2)	-
14	3	1	16,80	0,12	1,37
15	3	1	17,03	1,11	1,11
16	3	1	17,31	0,31	1,33

Merkmalsniveau j	N	Anlage	m	S _r	S _R
17	3	1	17,21	0,84	1,74
18	3	1	14,45	0,20	1,15
19	3	2	0,38	0,05	0,11
20	3	2	0,37	0,02	0,02
21	3	2	0,36	0,04	0,04
22	3	2	0,31	0,01	0,07
23	3	2	0,29	0,03	0,05
24	3	2	0,31	0,03	0,04
25	3	2	0,38	0,06	0,06
26*	2	2	(0,42)	(0,16)	(0,16)
27	3	2	0,45	0,07	0,14
28	3	2	0,38	0,03	0,07
29	3	2	0,46	0,13	0,13
30	3	2	0,40	0,02	0,02
31	3	2	0,29	0,11	0,13
32	3	2	0,32	0,04	0,06
33	3	2	0,30	0,05	0,05
34	3	2	0,30	0,02	0,03
35	3	2	0,32	0,03	0,04
36	3	2	0,27	0,03	0,05
37	3	3	0,82	0,10	0,10
38	3	3	0,85	0,00	0,04
39	3	3	0,50	0,01	0,02
40	3	3	0,41	0,01	0,02
41	3	3	0,27	0,02	0,02
42	3	3	0,36	0,02	0,02
43	3	3	0,37	0,01	0,01
44*	2	3	(0,23)	(0,07)	(0,08)
45	3	3	0,25	0,01	0,01
46	3	3	0,31	0,02	0,03
47	3	3	0,27	0,00	0,00
48	3	3	0,23	0,01	0,01

Merkmalsniveau j	N	Anlage	m	S _r	S _R
49	3	3	0,56	0,02	0,04
50	3	3	0,24	0,02	0,02
51	3	3	0,33	0,02	0,02
52	3	3	0,48	0,02	0,02
53	3	3	0,42	0,03	0,03
54	3	3	0,67	0,02	0,02
55	3	4	4,72	0,21	0,51
56*	3	4	(3,97)	(0,31)	(0,57)
57*	3	4	(4,63)	(0,10)	(0,42)
58	3	4	4,21	0,05	0,39
59	3	4	4,23	0,07	0,33
60	3	4	4,15	0,50	0,50
61	3	4	4,13	0,29	0,47
62*	3	4	(3,75)	(0,85)	(0,85)
63	3	4	4,36	0,10	0,47
64	3	4	4,36	0,23	0,52
65	3	4	4,34	0,17	0,59
66	3	4	4,18	0,09	0,23
67	2	4	4,25	0,20	0,33
68	2	4	4,09	0,10	0,32
69	3	4	4,14	0,15	0,22
70	3	4	4,49	0,14	0,23
71	3	4	4,42	0,10	0,19
72	3	4	4,12	0,13	0,20

mit Merkmalsniveau j = Nummer der Doppelbestimmung; N = Anzahl der Doppelbestimmungen je Merkmalswert;
m = Mittelwert der Doppelbestimmungen je Merkmalswert; s_r = Wiederholstandardabweichung;
s_R = Vergleichsstandardabweichung; Werte in Klammern wurden nicht für die Bestimmung der
Gesamtverfahrenskenndaten herangezogen

* FRT = Field Recovery Test: Keine reguläre Doppelbestimmung, da die Dotierung der Probenschicht abgezogen werden muss.

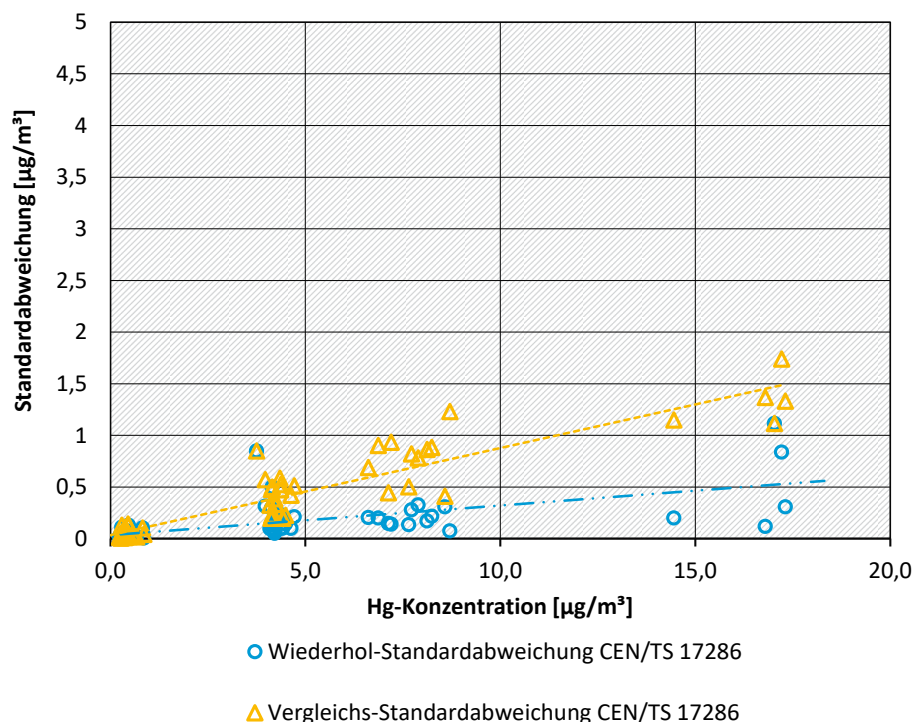
Für eine Prüfung, ob die Standardabweichungen von den Konzentrationen abhängig sind, wurden beide Größen in Abbildung 39 gegeneinander aufgetragen.

Für die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung bei CEN/TS 17286 ergibt sich tendenziell ein linearer Zusammenhang der Standardabweichung von der Konzentration. Dies spricht dafür, dass der Variationskoeffizient jeweils konstant ist und die Wiederhol- und

Vergleichbarkeit durch relative Standardabweichungen beschrieben werden kann. Die ermittelten Geradengleichungen für die Standardabweichungen nach CEN/TS 17286 sind in Tabelle 50 angegeben.

Abbildung 39: Prüfung von Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration für CEN/TS 17286

Zementwerk + Biomasseheizkraftwerk + Müllverbrennungsanlage + Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Die relative Wiederholstandardabweichung nach CEN/TS 17286 beträgt demnach rd. 3 % der Quecksilber-Konzentration plus 0,04 µg/m³ und die Vergleichsstandardabweichung rd. 8,5 % der Quecksilber-Konzentration plus 0,04 µg/m³. Der positive Achsenabschnitt bedeutet, dass nicht nur ein relativer Standardabweichungsanteil vorliegt, sondern eine absolute Standardabweichung hinzukommt. Dies ist insbesondere bei sehr kleinen Konzentrationen (z. B. in Annäherung an die Bestimmungsgrenze) relevant und nachvollziehbar.

Tabelle 50: Gleichung zur Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für CEN/TS 17286

Standardabweichung	Gleichung
Wiederholstandardabweichung s_r in [µg/m³]	$s_r = 0,029 \times \text{Konzentration [µg/m³]} + 0,04 \text{ [µg/m³]}$
Vergleichsstandardabweichung s_R in [µg/m³]	$s_R = 0,085 \times \text{Konzentration [µg/m³]} + 0,04 \text{ [µg/m³]}$

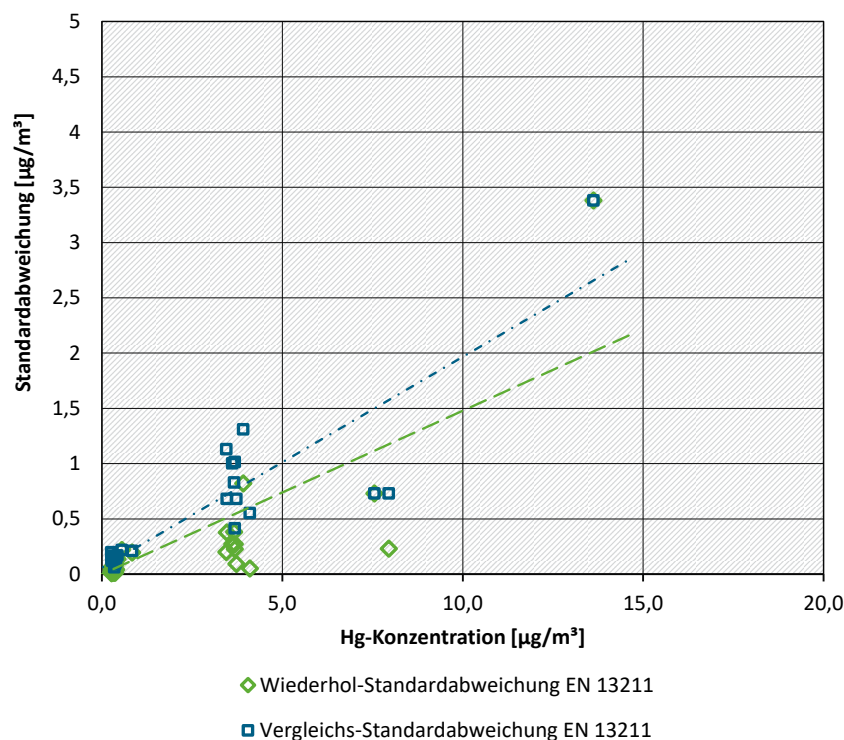
Eine Übertragung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung auf eine Langzeitprobenahme ist nur bedingt möglich. Insbesondere bei abweichenden Probenahmevolumina könnten sich hier abweichende Zusammenhänge ergeben.

Für DIN EN 13211 wurden in Abbildung 40 ebenfalls lineare Funktionen eingezeichnet. Die Streuung der Standardabweichung innerhalb eines Konzentrationsniveaus bzw. innerhalb eines

Industrie-Anlagentyps ist jedoch höher als bei CEN/TS 17286, sodass sich kein eindeutig linearer Zusammenhang aus der Grafik ableiten ließ. Werden die gemessenen Konzentrationen der jeweiligen Anlagentypen sowie die Wiederhol- bzw. Vergleichsstandardabweichungen der Vergleichsmessungen gemittelt, so ergeben sich die in Tabelle 51 und Abbildung 41 angegebenen Daten.

Abbildung 40: Prüfung von Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration für DIN EN 13211

Zementwerk + Biomasseheizkraftwerk + Müllverbrennungsanlage + Klärschlammverbrennungsanlage



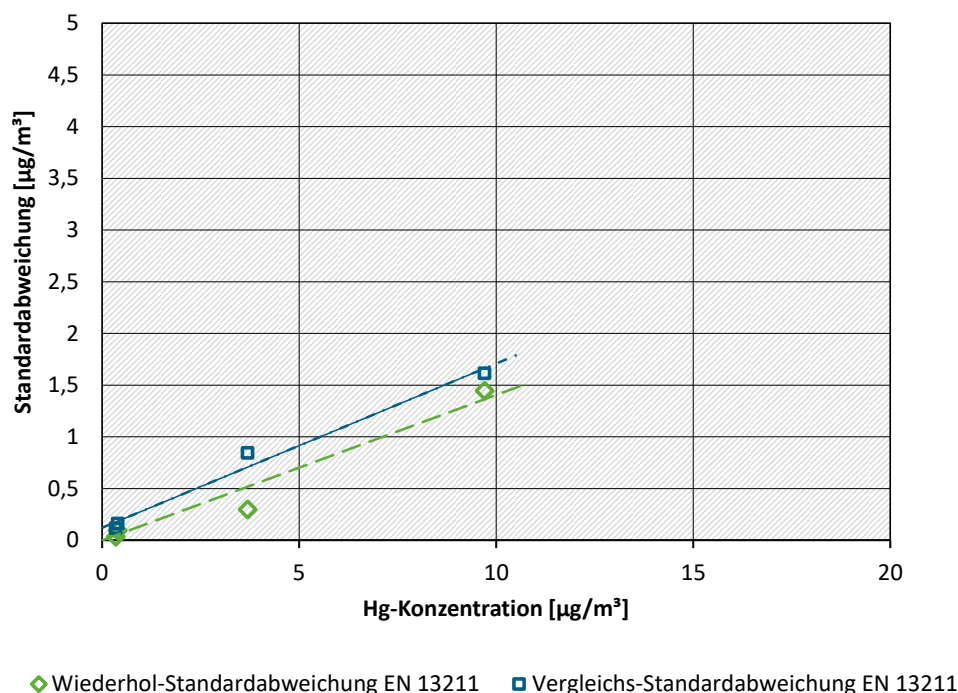
Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Tabelle 51: Mittlere Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für DIN EN 13211 für vier Industrie-Anlagen

Anlagentyp	Mittlere Konzentration EN 13211 [µg/m³]	mittlere Wiederholstandardabweichung EN 13211 [µg/m³]	Mittlere Vergleichsstandardabweichung EN 13211 [µg/m³]
Zementwerk	9,71	1,45	1,61
Biomasseheizkraftwerk	0,35	0,03	0,12
Müllverbrennungsanlage	0,40	0,09	0,16
Klärschlammverbrennungsanlage	3,70	0,30	0,84

Abbildung 41: Prüfung von Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration an Mittelwerten je Industrieanlage für DIN EN 13211

Zementwerk + Biomasseheizkraftwerk + Müllverbrennungsanlage + Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Diese Daten zeigen, dass im Konzentrationsbereich 0,3 bis 10 µg/m³ die Standardabweichungen von DIN EN 13211 im Mittel durch lineare Zusammenhänge angenähert werden können, die in Tabelle 52 angegeben wurden. Die relative Wiederholstandardabweichung beträgt demnach rd. 14 % der Konzentration, die Vergleichsstandardabweichung rd. 16 % plus 0,12 µg/m³.

Tabelle 52: Gleichung zur Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung für DIN EN 13211

Standardabweichung	Gleichung
Wiederholstandardabweichung s_r in [µg/m³]	$s_r = 0,140 \times \text{Konzentration [µg/m³]}$
Vergleichsstandardabweichung s_R in [µg/m³]	$s_R = 0,159 \times \text{Konzentration} + 0,12 \text{ [µg/m³]}$

Im direkten Vergleich der beiden Verfahren erreichte CEN/TS 17286 demnach eine geringere Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung als DIN EN 13211.

4.11 Auswertung der Anforderungen an Ergebnisse nach CEN/TS 17286

4.11.1 Durchbruchanalyse

In der Sorbent Trap Methode CEN/TS 17286 wird die Prüfung des Durchbruchs für jede Einzelprobe gefordert. Insgesamt wurden im Rahmen dieses Vorhabens damit 432

Durchbruchskontrollen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 53 bis Tabelle 64 angegeben. Diese zeigen, dass bei 3 der 432 Sorbent Traps das Durchbruchskriterium nicht eingehalten wurde, 99,3 % der Durchbruchskontrollen erfüllten die Anforderung von CEN/TS 17286. Bei den Traps, die die Anforderung nicht erfüllten handelte es sich jeweils nur um eine einzelne Trap je Industrieanlage, die zweite Trap der Doppelbestimmung erfüllte die Anforderungen hinsichtlich des Durchbruchs. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass tatsächlich ein Durchbruch von Quecksilber aufgrund besonderer Umstände (z. B. Abgaszusammensetzungen oder Temperaturen) aufgetreten ist. Wahrscheinlicher ist, dass der scheinbare Durchbruch durch eine Kontamination hervorgerufen wurde. In den meisten Fällen lag die gemessene Konzentration in der Durchbruchsschicht unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei den Industrieanlagen 2 und 3, bei denen sehr niedrige Quecksilber Konzentrationen vorlagen, unterschied sich der festgestellte prozentuale Durchbruch zwischen den Messinstituten daher stärker, da die Ergebnisse dichter an den Bestimmungsgrenzen lagen und sich die Bestimmungsgrenzen unterschieden.

Eine Übertragung der Ergebnisse aus der Kurzzeitprobenahme auf eine Langzeitprobenahme ist nur bedingt möglich. Insbesondere bei höheren Probenahmeholumina bei der Langzeitprobenahme und damit ggf. höheren Quecksilberbeladungen könnten sich abweichende Ergebnisse ergeben. Die in der Literaturstudie in Abschnitt 3.3 und 3.4 angegebenen Quellen lassen jedoch nicht erwarten, dass selbst bei höheren Beladungen kritische Durchbrüche beobachtet würden.

Tabelle 53: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	1	1	8,94	1%	3%	<10%
2	1	1	8,75	<u>54%</u>	1%	<10%
3	1	1	7,89	1%	1%	<10%
4	1	1	7,36	1%	1%	<10%
5	1	1	7,62	1%	1%	<10%
6	1	1	8,20	1%	1%	<10%
7	1	1	8,86	1%	1%	<10%
8	1	1	9,09	0%	1%	<10%
9	1	1	9,57	1%	1%	<10%
10	1	1	9,04	1%	1%	<10%
11	1	1	6,21	1%	1%	<10%
12	1	1	8,56	1%	1%	<10%
13	1	1	17,25	0%	1%	<10%
14	1	1	12,77	0%	1%	<10%
15	1	1	17,63	0%	0%	<10%
16	1	1	18,81	0%	0%	<10%
17	1	1	19,05	0%	0%	<10%
18	1	1	15,64	0%	0%	<10%

Tabelle 54: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	1	2	8,55	2%	2%	<10%
2	1	2	7,50	1%	1%	<10%
3	1	2	6,39	1%	5%	<10%
4	1	2	6,06	4%	1%	<10%
5	1	2	6,83	1%	1%	<10%
6	1	2	7,47	1%	3%	<10%
7	1	2	6,87	2%	4%	<10%
8	1	2	5,00	1%	5%	<10%
9	1	2	5,07	1%	5%	<10%
10	1	2	7,96	3%	3%	<10%
11	1	2	8,05	1%	9%	<10%
12	1	2	7,62	2%	1%	<10%
13	1	2	15,05	1%	1%	<10%
14	1	2	17,76	1%	1%	<10%
15	1	2	16,75	1%	2%	<10%
16	1	2	16,77	1%	1%	<10%
17	1	2	16,67	1%	3%	<10%
18	1	2	13,36	2%	0%	<10%

Tabelle 55: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	1	3	8,25	0%	0%	<10%
2	1	3	7,42	0%	0%	<10%
3	1	3	6,31	0%	0%	<10%
4	1	3	6,43	0%	0%	<10%
5	1	3	6,94	0%	0%	<10%
6	1	3	7,27	0%	0%	<10%
7	1	3	7,63	0%	0%	<10%
8	1	3	7,03	0%	0%	<10%
9	1	3	7,84	1%	0%	<10%
10	1	3	7,36	1%	0%	<10%
11	1	3	7,32	0%	1%	<10%
12	1	3	6,98	0%	0%	<10%
13	1	3	13,17	0%	0%	<10%
14	1	3	15,83	0%	0%	<10%
15	1	3	16,70	0%	0%	<10%
16	1	3	16,36	8%	0%	<10%
17	1	3	15,92	0%	0%	<10%
18	1	3	14,36	1%	0%	<10%

Tabelle 56: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	2	1	0,46	15%	13%	<50%
2	2	1	0,38	17%	17%	<50%
3	2	1	0,36	17%	20%	<50%
4	2	1	0,24	27%	30%	<50%
5	2	1	0,32	39%	22%	<50%
6	2	1	0,33	21%	21%	<50%
7	2	1	0,40	15%	19%	<50%
8	2	1	0,36	2%	18%	<50%
9	2	1	0,37	17%	20%	<50%
10	2	1	0,35	19%	22%	<50%
11	2	1	0,54	18%	11%	<20%
12	2	1	0,40	17%	20%	<50%
13	2	1	0,36	24%	16%	<50%
14	2	1	0,38	22%	17%	<50%
15	2	1	0,27	23%	29%	<50%
16	2	1	0,32	19%	22%	<50%
17	2	1	0,34	18%	21%	<50%
18	2	1	0,32	23%	19%	<50%

Tabelle 57: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	2	2	0,41	14%	23%	<50%
2	2	2	0,35	9%	6%	<50%
3	2	2	0,37	8%	6%	<50%
4	2	2	0,36	5%	5%	<50%
5	2	2	0,31	8%	6%	<50%
6	2	2	0,33	6%	6%	<50%
7	2	2	0,38	5%	5%	<50%
8	2	2	0,46	1%	12%	<50%
9	2	2	0,61	16%	17%	<20%
10	2	2	0,46	12%	10%	<50%
11	2	2	0,42	12%	10%	<50%
12	2	2	0,40	6%	8%	<50%
13	2	2	0,34	14%	14%	<50%
14	2	2	0,30	12%	9%	<50%
15	2	2	0,28	7%	6%	<50%
16	2	2	0,30	7%	6%	<50%
17	2	2	0,28	12%	7%	<50%
18	2	2	0,24	8%	7%	<50%

Tabelle 58: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	2	3	0,26	12%	0%	<50%
2	2	3	0,37	8%	9%	<50%
3	2	3	0,34	0%	0%	<50%
4	2	3	0,34	0%	0%	<50%
5	2	3	0,25	7%	4%	<50%
6	2	3	0,28	7%	7%	<50%
7	2	3	0,35	0%	0%	<50%
8	2	3	0,48	1%	2%	<50%
9	2	3	0,38	0%	0%	<50%
10	2	3	0,33	0%	0%	<50%
11	2	3	0,42	2%	4%	<50%
12	2	3	0,39	0%	0%	<50%
13	2	3	0,16	0%	<u>100%</u>	<50%
14	2	3	0,28	0%	0%	<50%
15	2	3	0,34	0%	0%	<50%
16	2	3	0,27	4%	2%	<50%
17	2	3	0,33	0%	5%	<50%
18	2	3	0,26	0%	0%	<50%

Tabelle 59: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	3	1	0,89	<u>24%</u>	8%	<20%
2	3	1	0,90	12%	7%	<20%
3	3	1	0,50	11%	12%	<20%
4	3	1	0,42	15%	17%	<50%
5	3	1	0,26	18%	23%	<50%
6	3	1	0,38	14%	14%	<50%
7	3	1	0,38	13%	14%	<50%
8	3	1	0,21	2%	16%	<50%
9	3	1	0,25	19%	18%	<50%
10	3	1	0,34	15%	11%	<50%
11	3	1	0,28	18%	15%	<50%
12	3	1	0,24	19%	21%	<50%
13	3	1	0,55	10%	10%	<20%
14	3	1	0,25	16%	20%	<50%
15	3	1	0,32	15%	13%	<50%
16	3	1	0,49	3%	9%	<50%
17	3	1	0,41	13%	10%	<50%
18	3	1	0,67	8%	7%	<20%

Tabelle 60: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	3	2	0,83	8%	10%	<20%
2	3	2	0,83	2%	2%	<20%
3	3	2	0,48	2%	5%	<50%
4	3	2	0,40	1%	4%	<50%
5	3	2	0,27	6%	6%	<50%
6	3	2	0,35	2%	4%	<50%
7	3	2	0,36	1%	3%	<50%
8	3	2	0,30	0%	8%	<50%
9	3	2	0,26	7%	5%	<50%
10	3	2	0,29	3%	6%	<50%
11	3	2	0,27	3%	3%	<50%
12	3	2	0,22	2%	2%	<50%
13	3	2	0,61	3%	5%	<20%
14	3	2	0,23	2%	4%	<50%
15	3	2	0,35	1%	2%	<50%
16	3	2	0,49	1%	1%	<50%
17	3	2	0,42	2%	3%	<50%
18	3	2	0,68	2%	1%	<20%

Tabelle 61: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	3	3	0,75	0%	5%	<20%
2	3	3	0,83	6%	4%	<20%
3	3	3	0,50	1%	4%	<20%
4	3	3	0,41	2%	1%	<50%
5	3	3	0,28	2%	5%	<50%
6	3	3	0,36	2%	3%	<50%
7	3	3	0,37	4%	2%	<50%
8	3	3	0,19	3%	5%	<50%
9	3	3	0,26	3%	0%	<50%
10	3	3	0,29	3%	2%	<50%
11	3	3	0,28	3%	5%	<50%
12	3	3	0,23	3%	1%	<50%
13	3	3	0,53	0%	2%	<20%
14	3	3	0,23	6%	6%	<50%
15	3	3	0,34	5%	4%	<50%
16	3	3	0,47	2%	2%	<50%
17	3	3	0,42	1%	1%	<50%
18	3	3	0,67	2%	4%	<20%

Tabelle 62: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	4	1	5,28	1%	2%	<10%
2	4	1	3,37	1%	1%	<10%
3	4	1	5,04	1%	2%	<10%
4	4	1	4,61	2%	2%	<10%
5	4	1	4,55	2%	1%	<10%
6	4	1	4,12	1%	2%	<10%
7	4	1	4,52	1%	2%	<10%
8	4	1	4,18	2%	2%	<10%
9	4	1	4,89	1%	1%	<10%
10	4	1	4,90	1%	2%	<10%
11	4	1	4,98	2%	2%	<10%
12	4	1	4,40	2%	2%	<10%
13	4	1	4,46	2%	2%	<10%
14	4	1	4,32	2%	2%	<10%
15	4	1	4,13	2%	2%	<10%
16	4	1	4,69	2%	1%	<10%
17	4	1	4,45	2%	2%	<10%
18	4	1	4,31	2%	2%	<10%

Tabelle 63: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	4	2	4,42	4%	1%	<10%
2	4	2	4,34	1%	3%	<10%
3	4	2	4,65	2%	1%	<10%
4	4	2	4,18	0%	0%	<10%
5	4	2	4,23	1%	0%	<10%
6	4	2	4,30	2%	0%	<10%
7	4	2	4,19	2%	0%	<10%
8	4	2	3,07	1%	1%	<10%
9	4	2	4,22	1%	0%	<10%
10	4	2	4,25	2%	0%	<10%
11	4	2	4,18	0%	0%	<10%
12	4	2	4,18	0%	0%	<10%
13	4	2	4,28	0%	1%	<10%
14	4	2	4,15	0%	0%	<10%
15	4	2	4,33	0%	1%	<10%
16	4	2	4,51	0%	0%	<10%
17	4	2	4,59	0%	0%	<10%
18	4	2	4,08	0%	0%	<10%

Tabelle 64: Durchbruchskontrolle CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Mittlere Konzentration [µg/m³]	Durchbruchs-prüfung Trap A	Durchbruchs-prüfung Trap B	Anforderung
1	4	3	4,45	1%	2%	<10%
2	4	3	4,20	7%	1%	<10%
3	4	3	4,21	6%	1%	<10%
4	4	3	3,84	1%	2%	<10%
5	4	3	3,90	1%	2%	<10%
6	4	3	4,01	0%	2%	<10%
7	4	3	3,68	2%	3%	<10%
8	4	3	4,00	0%	2%	<10%
9	4	3	3,99	0%	1%	<10%
10	4	3	3,93	1%	0%	<10%
11	4	3	3,87	1%	1%	<10%
12	4	3	3,97	1%	0%	<10%
13	4	3	4,04	1%	1%	<10%
14	4	3	3,87	1%	1%	<10%
15	4	3	3,94	0%	1%	<10%
16	4	3	4,29	0%	0%	<10%
17	4	3	4,23	1%	1%	<10%
18	4	3	3,96	0%	2%	<10%

4.11.2 Wiederfindung der Dotierung

Die Wiederfindung einer bekannten Dotierung auf einer dritten Sorbens Schicht gemäß CEN/TS 17286 wurde an allen 432 Sorbent Traps ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 65 bis Tabelle 76 aufgeführt. Die Wiederfindung muss zwischen 75 % und 125 % liegen.

Insgesamt 18 der 432 Dotierungen erfüllten nicht das oben genannte Kriterium von CEN/TS 17286 bzw. 95,8 % aller Proben erfüllten die Anforderung. Allerdings können 11 der 18 Abweichungen durch einen Analysefehler in der ersten Messkampagne erklärt werden und wären vermeidbar gewesen. Ursache für die geringe Wiederfindung war in diesem Fall ein im Analysenverlauf erschöpfter Katalysator, der erst nach Abschluss aller Analysen erkannt wurde. Durch entsprechende Kontrollmechanismen wäre diese Ursache vermeidbar gewesen. Werden diese 11 Fehlanalysen in einer weiteren Betrachtung von der Gesamtprobenanzahl und der Abweichungsanzahl abgezogen erfüllten 98,8 % der Proben die Anforderungen.

Diese Ergebnisse lassen sich nur mit Einschränkungen auf eine Langzeitprobenahme übertragen. Eine längere Probenahme und größeres Probenahmenvolumen könnten zu einem höheren Risiko eines Quecksilberverlusts in der dotierten Schicht führen.

Tabelle 65: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	1	1	100	200	94%	97%
2	1	1	100	200	99%	105%
3	1	1	100	200	103%	103%
4	1	1	100	200	98%	91%
5	1	1	100	200	98%	100%
6	1	1	100	200	98%	98%
7	1	1	100	200	100%	100%
8	1	1	FRT	200	FRT	100%
9	1	1	100	200	96%	103%
10	1	1	100	200	96%	101%
11	1	1	100	200	104%	105%
12	1	1	100	200	102%	102%
13	1	1	100	200	99%	103%
14	1	1	100	200	102%	100%
15	1	1	100	200	90%	103%
16	1	1	100	200	88%	103%
17	1	1	100	200	93%	102%
18	1	1	100	200	84%	102%

Tabelle 66: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	1	2	100	200	97%	89%
2	1	2	100	200	96%	62%
3	1	2	100	200	100%	91%
4	1	2	100	200	98%	101%
5	1	2	100	200	101%	101%
6	1	2	100	200	101%	99%
7	1	2	100	200	<u>1%*</u>	<u>1%*</u>
8	1	2	FRT	200	FRT	<u>1%*</u>
9	1	2	100	200	<u>1%*</u>	<u>1%*</u>
10	1	2	100	200	93%	97%
11	1	2	100	200	100%	88%
12	1	2	100	200	99%	100%
13	1	2	100	200	94%	101%
14	1	2	100	200	101%	100%
15	1	2	100	200	100%	99%
16	1	2	100	200	<u>13%*</u>	<u>5%*</u>
17	1	2	100	200	<u>1%*</u>	<u>1%*</u>
18	1	2	100	200	<u>1%*</u>	<u>1%*</u>

* Katalysatormaterial des Analysators erschöpft

Tabelle 67: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	1	3	100	200	80%	85%
2	1	3	100	200	78%	83%
3	1	3	100	200	83%	83%
4	1	3	100	200	97%	92%
5	1	3	100	200	90%	90%
6	1	3	100	200	88%	98%
7	1	3	100	200	88%	87%
8	1	3	FRT	200	FRT	83%
9	1	3	100	200	86%	85%
10	1	3	100	200	85%	85%
11	1	3	100	200	84%	85%
12	1	3	100	200	84%	96%
13	1	3	100	200	82%	85%
14	1	3	100	200	84%	82%
15	1	3	100	200	82%	97%
16	1	3	100	200	93%	95%
17	1	3	100	200	93%	85%
18	1	3	100	200	92%	91%

Tabelle 68: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	2	1	100	50	94%	92%
2	2	1	100	50	86%	80%
3	2	1	100	50	89%	90%
4	2	1	100	50	88%	92%
5	2	1	100	50	87%	92%
6	2	1	100	50	92%	88%
7	2	1	100	50	91%	82%
8	2	1	FRT	50	FRT	94%
9	2	1	100	50	94%	92%
10	2	1	100	50	95%	93%
11	2	1	100	50	91%	90%
12	2	1	100	50	93%	86%
13	2	1	100	50	86%	102%
14	2	1	100	50	99%	97%
15	2	1	100	50	97%	95%
16	2	1	100	50	96%	95%
17	2	1	100	50	97%	95%
18	2	1	100	50	96%	104%

Tabelle 69: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	2	2	50	100	99%	101%
2	2	2	50	100	100%	101%
3	2	2	50	100	99%	101%
4	2	2	50	100	102%	102%
5	2	2	50	100	100%	101%
6	2	2	50	100	102%	102%
7	2	2	50	100	102%	102%
8	2	2	FRT	100	FRT	103%
9	2	2	50	100	106%	100%
10	2	2	50	100	101%	100%
11	2	2	50	100	99%	99%
12	2	2	50	100	97%	<u>71%</u>
13	2	2	50	100	96%	93%
14	2	2	50	100	81%	93%
15	2	2	50	100	84%	88%
16	2	2	50	100	<u>51%</u>	96%
17	2	2	50	100	95%	96%
18	2	2	50	100	100%	100%

Tabelle 70: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	2	3	50	100	98%	99%
2	2	3	50	100	98%	100%
3	2	3	50	100	93%	104%
4	2	3	50	100	100%	100%
5	2	3	50	100	99%	99%
6	2	3	50	100	97%	100%
7	2	3	50	100	97%	95%
8	2	3	FRT	100	FRT	96%
9	2	3	50	100	89%	94%
10	2	3	50	100	93%	89%
11	2	3	50	100	93%	89%
12	2	3	50	100	87%	85%
13	2	3	50	100	87%	<u>74%</u>
14	2	3	100	100	<u>50%</u>	97%
15	2	3	50	100	95%	98%
16	2	3	50	100	95%	95%
17	2	3	50	100	92%	92%
18	2	3	50	100	91%	92%

Tabelle 71: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	3	1	15	50	<u>129%</u>	103%
2	3	1	15	50	85%	92%
3	3	1	15	50	106%	103%
4	3	1	15	50	105%	97%
5	3	1	15	50	106%	102%
6	3	1	15	50	103%	104%
7	3	1	15	50	87%	102%
8	3	1	FRT	100	FRT	95%
9	3	1	15	50	97%	96%
10	3	1	15	50	<u>127%</u>	94%
11	3	1	15	50	94%	98%
12	3	1	15	50	118%	92%
13	3	1	15	50	115%	94%
14	3	1	15	50	95%	87%
15	3	1	15	50	101%	104%
16	3	1	15	50	95%	90%
17	3	1	15	50	95%	85%
18	3	1	15	50	87%	88%

Tabelle 72: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	3	2	15	50	84%	91%
2	3	2	15	50	95%	96%
3	3	2	15	50	94%	97%
4	3	2	15	50	95%	98%
5	3	2	15	50	96%	97%
6	3	2	15	50	96%	98%
7	3	2	15	50	96%	97%
8	3	2	FRT	100	FRT	96%
9	3	2	15	50	95%	98%
10	3	2	15	50	93%	99%
11	3	2	15	50	94%	89%
12	3	2	15	50	97%	101%
13	3	2	15	50	98%	97%
14	3	2	15	50	99%	97%
15	3	2	15	50	102%	100%
16	3	2	15	50	100%	100%
17	3	2	15	50	96%	96%
18	3	2	15	50	96%	99%

Tabelle 73: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	3	3	50	15	98%	100%
2	3	3	50	15	99%	101%
3	3	3	50	15	96%	106%
4	3	3	50	15	102%	95%
5	3	3	50	15	99%	101%
6	3	3	50	15	98%	101%
7	3	3	50	15	92%	103%
8	3	3	FRT	100	FRT	97%
9	3	3	50	15	97%	102%
10	3	3	50	15	97%	94%
11	3	3	50	15	97%	104%
12	3	3	50	15	98%	94%
13	3	3	50	15	97%	97%
14	3	3	50	15	97%	95%
15	3	3	50	15	99%	101%
16	3	3	50	15	96%	99%
17	3	3	50	15	94%	99%
18	3	3	50	15	98%	106%

Tabelle 74: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	4	1	50	50	<u>61%</u>	104%
2	4	1	FRT	50	FRT	104%
3	4	1	50	100	99%	98%
4	4	1	50	100	99%	87%
5	4	1	50	100	94%	97%
6	4	1	50	100	106%	99%
7	4	1	50	100	103%	101%
8	4	1	50	100	100%	104%
9	4	1	50	100	105%	104%
10	4	1	50	100	104%	103%
11	4	1	50	100	109%	111%
12	4	1	50	100	108%	86%
13	4	1	50	100	94%	97%
14	4	1	50	100	96%	97%
15	4	1	50	100	99%	100%
16	4	1	50	100	101%	97%
17	4	1	50	100	87%	106%
18	4	1	50	100	101%	97%

Tabelle 75: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	4	2	50	100	105%	96%
2	4	2	50	100	96%	96%
3	4	2	50	100	97%	98%
4	4	2	50	100	98%	100%
5	4	2	50	100	104%	102%
6	4	2	50	100	100%	102%
7	4	2	50	100	99%	99%
8	4	2	FRT	100	FRT	99%
9	4	2	50	100	102%	97%
10	4	2	50	100	100%	99%
11	4	2	50	100	100%	98%
12	4	2	50	100	100%	98%
13	4	2	50	100	101%	97%
14	4	2	50	100	103%	97%
15	4	2	50	100	100%	100%
16	4	2	50	100	100%	97%
17	4	2	50	100	102%	97%
18	4	2	50	100	101%	97%

Tabelle 76: Wiederfindung der Dotierung (3. Schicht) nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4, Messinstitut 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mess-institut	Dotierung Trap A [ng]	Dotierung Trap B [ng]	Wiederfindung der Dotierung Trap A	Wiederfindung der Dotierung Trap B
1	4	3	50	100	104%	103%
2	4	3	FRT	50	FRT	105%
3	4	3	FRT	50	FRT	97%
4	4	3	50	100	98%	95%
5	4	3	50	100	99%	95%
6	4	3	50	100	97%	97%
7	4	3	50	100	92%	100%
8	4	3	50	100	96%	99%
9	4	3	50	100	96%	98%
10	4	3	50	100	121%	95%
11	4	3	50	100	97%	96%
12	4	3	50	100	97%	96%
13	4	3	50	100	98%	98%
14	4	3	50	100	96%	98%
15	4	3	50	100	100%	97%
16	4	3	50	100	98%	95%
17	4	3	50	100	95%	94%
18	4	3	50	100	90%	95%

4.11.3 Übereinstimmung der Doppelbestimmungen

Es wurden insgesamt 216 Doppelbestimmungen gemäß CEN/TS 17286 durchgeführt. Mindestens einmal je Messkampagne wurde ein Feldwiederfindungsversuch (FRT) durchgeführt, bei dem eine Sorbent Trap auf der Probenschicht mit einer bekannten Quecksilberdotierung versehen ist. Die Konzentration dieser Sorbent Trap ergibt sich aus dem Messergebnis abzüglich der Dotierung. Da die Unsicherheit dieses Ergebnisses höher ist als bei einer „normalen“ Doppelbestimmung, wurden diese Proben nicht in der Auswertung der Doppelbestimmungen berücksichtigt. Daher wurden 203 Doppelbestimmungen ausgewertet. Hierzu wurde folgende Prüfgröße gemäß CEN/TS 17286 (2019), Abschnitt 12.6 berechnet:

$$RD = \frac{|Hg_{Trap A} - Hg_{Trap B}|}{Hg_{Trap A} + Hg_{Trap B}} \times 100$$

Die Differenz zwischen den beiden Sorbent Traps wird gemäß CEN/TS 17286 (2019), Abschnitt 12.6 nicht auf den Mittelwert beider Traps bezogen, sondern auf die Summe beider Messwerte.

Bei Quecksilberkonzentrationen $>1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sollte der Prüfwert RD der Doppelbestimmungen gemäß CEN/TS 17286 $\leq 10 \%$ und bei niedrigeren Konzentrationen $\leq 20 \%$ oder $\leq 0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ betragen.

Insgesamt 7 der 203 Doppelbestimmungen erfüllten nicht das oben genannte Kriterium von CEN/TS 17286 und bei zwei Proben lag keine Doppelbestimmung vor, sodass 95,6% aller Proben die Anforderung erfüllten.

Hierbei gilt es zu beachten, dass bei der in CEN/TS 17286 definierten Kenngröße die Differenz der beiden Sorbent Traps auf die Summe der Gehalte bezogen wird. Im Allgemeinen ist es üblicher, dass die Differenz auf den Mittelwert der Bestimmungen bezogen wird. Da der Mittelwert geringer ist als die Summe und dieser Beitrag im Nenner des Quotienten steht, fällt die Prüfgröße RD bei Verwendung der Summe kleiner aus, als bei der Verwendung des Mittelwertes. Daher ist die Definition der Prüfgröße entscheidend. Würde die Differenz (entgegen der Definition in CEN/TS 17286) auf den Mittelwert bezogen werden, würden sich höhere Prüfwerte und somit eine höhere Anzahl ungültiger Messwerte ergeben. Sollte künftig eine Änderung dieser Definition (z. B. Bezug auf den Mittelwert) in Erwägung gezogen werden, sollten gleichzeitig die Anforderungswerte angehoben werden, um einen Anstieg der Quote an ungültigen Ergebnissen zu vermeiden.

Tabelle 77: Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 1

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mittlere Konzentration [µg/Probe]	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 1	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 2	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 3	Anforderung
1	1	8,58	3%	3%	0%	<10%
2	1	7,89	1%	5%	1%	<10%
3	1	6,87	0%	3%	2%	<10%
4	1	6,62	2%	3%	1%	<10%
5	1	7,13	2%	1%	1%	<10%
6	1	7,65	1%	2%	1%	<10%
7	1	7,79	1%	4%	3%	<10%
8	1	7,04	<u>(3%)*</u>	<u>(19%)*</u>	<u>(6%)*</u>	<10%
9	1	7,49	0%	19%	1%	<10%
10	1	8,12	2%	1%	0%	<10%
11	1	7,20	2%	0%	1%	<10%
12	1	7,72	3%	1%	2%	<10%
13	1	15,16	<u>17%</u>	0%	1%	<10%
14	1	15,46	<u>39%</u>	0%	1%	<10%
15	1	17,03	5%	1%	6%	<10%
16	1	17,31	1%	1%	1%	<10%
17	1	17,21	0%	1%	6%	<10%
18	1	14,45	0%	2%	0%	<10%

* Feld-Wiederfindungsversuch (FRT); Ergebnis nicht bewertet

Tabelle 78: Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 2

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mittlere Konzentration [µg/Probe]	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 1	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 2	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 3	Anforderung
1	2	0,38	1%	5%	<u>24%</u>	<20%
2	2	0,37	1%	5%	4%	<20%
3	2	0,36	9%	1%	9%	<20%
4	2	0,31	3%	5%	1%	<20%
5	2	0,29	1%	1%	14%	<20%
6	2	0,31	1%	1%	15%	<20%
7	2	0,38	14%	0%	11%	<20%
8	2	0,43	(13%)*	(9%)*	(32%)*	<20%
9	2	0,45	6%	4%	19%	<20%
10	2	0,38	8%	1%	8%	<20%
11	2	0,46	<u>28%</u>	1%	11%	<20%
12	2	0,40	4%	2%	6%	<20%
13	2	0,29	16%	2%	<u>72%</u>	<20%
14	2	0,32	11%	1%	4%	<20%
15	2	0,30	7%	5%	18%	<20%
16	2	0,30	9%	3%	3%	<20%
17	2	0,32	10%	0%	0%	<20%
18	2	0,27	6%	3%	12%	<20%

* Feld-Wiederfindungsversuch (FRT); Ergebnis nicht bewertet

Tabelle 79: Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 3

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mittlere Konzentration [µg/Probe]	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 1	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 2	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 3	Anforderung
1	3	0,82	13%	2%	4%	<20%
2	3	0,85	1%	0%	0%	<20%
3	3	0,50	3%	0%	2%	<20%
4	3	0,41	0%	2%	3%	<20%
5	3	0,27	8%	2%	1%	<20%
6	3	0,36	6%	1%	2%	<20%
7	3	0,37	1%	0%	2%	<20%
8	3	0,23	(30%)*	(11%)*	(21%)*	<20%
9	3	0,25	3%	1%	3%	<20%
10	3	0,31	6%	1%	2%	<20%
11	3	0,27	1%	1%	1%	<20%
12	3	0,23	2%	2%	3%	<20%
13	3	0,56	2%	2%	5%	<20%
14	3	0,24	9%	1%	6%	<20%
15	3	0,33	5%	1%	4%	<20%
16	3	0,48	3%	2%	5%	<20%
17	3	0,42	8%	0%	2%	<20%
18	3	0,67	1%	0%	3%	<20%

* Feld-Wiederfindungsversuch (FRT); Ergebnis nicht bewertet

Tabelle 80: Übereinstimmung Doppelbestimmung nach CEN/TS 17286, Industrieanlage 4

Proben-nummer	Industrie-anlage	Mittlere Konzentration [µg/Probe]	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 1	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 2	Übereinstimmung Doppel-Trap Messinstitut 3	Anforderung
1	4	4,72	2%	3%	4%	<10%
2	4	3,97	(5%)*	1%	(8%)*	<10%
3	4	4,63	0%	3%	(1%)*	<10%
4	4	4,21	1%	0%	1%	<10%
5	4	4,23	0%	1%	2%	<10%
6	4	4,15	<u>14%</u>	3%	4%	<10%
7	4	4,13	3%	4%	8%	<10%
8	4	3,75	7%	(32%)*	1%	<10%
9	4	4,36	1%	2%	1%	<10%
10	4	4,36	3%	4%	4%	<10%
11	4	4,34	2%	3%	4%	<10%
12	4	4,18	1%	3%	0%	<10%
13	4	4,26	2%	n.b.	5%	<10%
14	4	4,11	2%	n.b.	2%	<10%
15	4	4,14	2%	3%	3%	<10%
16	4	4,49	1%	1%	4%	<10%
17	4	4,42	2%	0%	2%	<10%
18	4	4,12	1%	3%	2%	<10%

* Feld-Wiederfindungsversuch (FRT); Ergebnis nicht bewertet

n. b. = nicht bestimmbar, da Gasprobenehmer einer Sorbent Trap der Doppelbestimmung defekt war

4.12 Messunsicherheiten

4.12.1 Messunsicherheit der beiden Verfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 20988, Abschnitt B.10 (Typ A8)

Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgte basierend auf den je 18 Ergebnissen der Vergleichsmessungen der drei Messinstitute an den vier Industrieanlagen. Wurden die Messungen als Doppelbestimmungen je Messinstitut ausgeführt, wurde der Mittelwert der Doppelbestimmung herangezogen. Die Berechnungen sind in Tabelle 81 in Anlehnung an DIN EN ISO 20988 angegeben.

Tabelle 81: Unsicherheitsermittlung in Anlehnung an Typ A8, DIN EN ISO 20988:2007

Element	Beschreibung	DIN EN 13211	CEN/TS 17286
Untersuchte Größe	Messergebnisse Quecksilbergehalt y mit manuellen Messverfahren (DIN EN 13211 bzw. CEN/TS 17286)	---	---
Eingangsdaten	Quecksilbergehalte $y(k,j)$, aus den Vergleichsmessungen $j = 1$ bis N und Messinstituten $k = 1$ bis K $N = 72$ Vergleichsmessungen $K = 3$ Messinstitute Anzahl Beobachtungen = $3 \times 72 = 216$	---	---
Referenzwerte	Mittelwert $y_R(j)$	---	---
Repräsentativität	Der Satz der Eingangsdaten beschreibt die Anwendung der beiden festgelegten Messverfahren für 3 Messinstitute und 4 verschiedene Industrieanlagen im Rahmen von Feldversuchen	---	---
Zusatzinformation	Annahme einer signalproportionalen Unsicherheit, da Vergleichsstandardabweichung als signalproportional beobachtet; $u(y)/y = \text{konstant}$; Die Referenzwerte wurden als Schätzwerte ohne Bias angenommen	---	---
relativer Bias	relativer Bias der Untersuchung $\frac{u_B(y)}{y}$	4 %	3 %
relative Standardunsicherheit	$w(y) = \sqrt{\frac{1}{N(K-1)} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^K \left(\frac{y(k,j)}{y_R(j)} - 1 \right)^2}$	28 %	12 %
Anzahl Freiheitsgrade	Da $\left(\frac{u_B(y)}{y} \right)^2 \leq 0,5 \times w(y)^2$, $\nu \cong N(K-1)$	142	140
Erweiterungsfaktor	$k_{0,95}$	2,0	2,0
Erweiterte relative Messunsicherheit von y	$W_{0,95}(y) = k_{0,95} \times w(y)$	56 %	24 %
Anwendungsbereich	min (y) bis max (y)	0,2 bis 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

4.12.2 Direkter Ansatz VDI 4219, Anhang C bzw. DIN EN ISO 20988

Die Schätzung der Messunsicherheit kann basierend auf VDI 4219, Anhang C bzw. DIN EN ISO 20988 erfolgen. Hierbei wurden die Ergebnisse der Doppelbestimmungen von DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 ausgewertet. Die in Abschnitt 4.10 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Standardabweichungen und damit die Varianzen konzentrationsabhängig sind. Die Ableitung einer absoluten Messunsicherheit ist daher wenig zielführend. Daher wurden nicht die Varianzen, sondern die Variationskoeffizienten herangezogen. Diese wurden für die einzelnen Messinstitute abgeleitet.

Tabelle 82: Unsicherheitsermittlung direkter Ansatz aus Doppelbestimmungen für DIN EN 13211

Element	Beschreibung	Institut 1	Institut 2	Institut 3
Untersuchte Größe	Messergebnisse Quecksilbergehalt y mit manuellen Messverfahren DIN EN 13211	---	---	---
Eingangsdaten	Quecksilbergehalte $y(j)$ aus den Doppelbestimmungen $j = 1$ bis N $N = 30$ Doppelbestimmungen	---	---	---
Referenzwerte	Mittelwert $y_R(j)$	---	---	---
Repräsentativität	Der Satz der Eingangsdaten beschreibt die Anwendung des festgelegten Messverfahrens für 4 verschiedene Industrieanlagen im Rahmen von Feldversuchen	---	---	---
Zusatzinformation	Annahme einer signalproportionalen Unsicherheit, da Vergleichsstandardabweichung als signalproportional beobachtet; $u(y)/y = \text{konstant}$; Unterschiede zwischen den Messinstituten sind in den einzelnen Unsicherheiten der Messinstitute nicht enthalten	---	---	---
relativer Bias	relativer Bias der Untersuchung $\frac{u_B(y)}{y}$	3 %	2 %	3 %
relative Standardunsicherheit	$w(y) = \sqrt{\frac{1}{2 \times N} \sum_{j=1}^N \frac{(y(j) - y_R(j))^2}{2N}}$	10 %	12 %	20 %
Anzahl Freiheitsgrade	Da $\left(\frac{u_B(y)}{y}\right)^2 \leq 0,5 \times w(y)^2$, $v \cong N$	30	29	29
Erweiterungsfaktor	$k_{0,95}$	2,0	2,0	2,0
Erweiterte relative Messunsicherheit von y	$W_{0,95}(y) = k_{0,95} \times w(y)$	20 %	24 %	40 %
Anwendungsbereich	min (y) bis max (y)	0,2- bis 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		

Die für ein einzelnes Messinstitut abgeleitete Messunsicherheit des Quecksilbermessverfahrens DIN EN 13211 im direkten Ansatz war geringer als die in Abschnitt 4.12.1 ermittelte Unsicherheit für das Gesamtverfahren. Dies ist nicht überraschend, da bei der isolierten Betrachtung eines Messinstitutes ein möglicher Bias zwischen den Messinstituten nicht berücksichtigt wird. Die graphische Auswertung der Ergebnisse nach DIN EN 13211 in Abbildung 8, Abbildung 18, Abbildung 28 und Abbildung 37 zeigte teilweise einen geringen Versatz zwischen den Messinstituten, der in die messinstitutsübergreifende Messunsicherheit eingeht.

Tabelle 83: Unsicherheitsermittlung direkter Ansatz aus Doppelbestimmungen für CEN/TS 17286

Element	Beschreibung	Institut 1	Institut 2	Institut 3
Untersuchte Größe	Messergebnisse Quecksilbergehalt y mit manuellen Messverfahren CEN/TS 17286	---	---	---
Eingangsdaten	Quecksilbergehalte $y(j)$ aus den Doppelbestimmungen $j = 1$ bis N $N = \text{rd. } 70$ Doppelbestimmungen	---	---	---
Referenzwerte	Mittelwert $y_R(j)$	---	---	---
Repräsentativität	Der Satz der Eingangsdaten beschreibt die Anwendung des festgelegten Messverfahrens für 4 verschiedene Industrieanlagen im Rahmen von Feldversuchen	---	---	---
Zusatzinformation	Annahme einer signalproportionalen Unsicherheit, da Vergleichsstandardabweichung als signalproportional beobachtet; $u(y)/y = \text{konstant}$; Unterschiede zwischen den Messinstituten sind in den einzelnen Unsicherheiten der Messinstitute nicht enthalten	---	---	---
relativer Bias	relativer Bias der Untersuchung $\frac{u_B(y)}{y}$	1 %	1 %	3 %
relative Standardunsicherheit	$w(y) = \sqrt{\frac{1}{2 \times N} \sum_{j=1}^N \frac{(y(j) - y_R(j))^2}{2N}}$	10 %	7 %	16 %
Anzahl Freiheitsgrade	$\text{Da } \left(\frac{u_B(y)}{y}\right)^2 \leq 0,5 \times w(y)^2, v \cong N$	70	65	72
Erweiterungsfaktor	$k_{0,95}$	2,0	2,0	2,0
Erweiterte relative Messunsicherheit von y	$W_{0,95}(y) = k_{0,95} \times w(y)$	20 %	14 %	32 %
Anwendungsbereich	min (y) bis max (y)	0,2 bis 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		

Für CEN/TS 17286 entsprach die mittlere relative Standardunsicherheit über alle Institute etwa der in Abschnitt 4.12.1 ermittelten Unsicherheit für das Gesamtverfahren. Demnach scheint ein Bias zwischen den Messinstituten vernachlässigbar zu sein. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung aus Abbildung 9, Abbildung 19, Abbildung 29 und Abbildung 38, in der die Ergebnisse der Messinstitute dicht beieinander lagen.

4.12.3 Indirekter Ansatz VDI 4219 bzw. DIN EN ISO 20988

Bei dem indirekten Ansatz zur Schätzung der Messunsicherheit setzt sich die Messunsicherheit aus den Unsicherheiten der einzelnen Verfahrensschritte zusammen. So gehen beispielsweise die Unsicherheit der Volumenbestimmung, der Temperatur, des Drucks und der Analyse und ggf. weiterer Teilschritte zusammen. Die in dem Vorhaben beteiligten Messinstitute wurden gebeten, die Messunsicherheit mit dem indirekten Ansatz für die analysierten Proben anzugeben. Hierbei zeigte sich für DIN EN 13211 eine relative Standardunsicherheit von 5-17 % und für das Verfahren gemäß CEN/TS 17286 eine relative Standardunsicherheit von 9-18 %.

4.13 Prüfung der Gleichwertigkeit der beiden Prüfverfahren

Die Prüfung der Gleichwertigkeit der beiden Probenahme- und Analyseverfahren wurde in Anlehnung an DIN EN 14793 (2017) „Nachweis der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren“ durchgeführt.

Der Nachweis der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens (AM) gegenüber einem Referenzverfahren (SRM) basiert darauf, dass einerseits die Korrelation beider Verfahren überprüft und andererseits die Wiederhol- (s_r) und Vergleichsstandardabweichung (s_R) der Verfahren verglichen wird. Die absolute Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung ist hierzu mit Hilfe der mittleren Konzentration (m) in eine relative Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung zu überführen.

Die Kenndaten des Referenzverfahrens sind in Tabelle 84 angegeben. Hierbei sind einerseits die Verfahrenskennndaten von DIN EN 13211 (2001) angegeben sowie die in diesem Vorhaben neu abgeleiteten Verfahrenskennndaten. Die Ergebnisse des Alternativverfahrens CEN/TS 17286 wurden mit beiden Kenndatensätzen verglichen. Hierbei ist zu beachten, dass die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen in diesem Vorhaben als Funktionen abgeleitet wurden. Um eine absolute Standardabweichung zu erhalten muss demnach eine Konzentration eingesetzt werden. Hierzu wurde die mittlere Konzentration über alle Messungen in diesem Vorhaben ermittelt und verwendet.

Tabelle 84: Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen nach DIN EN 13211

Eigenschaft	DIN EN 13211:2001; Tabelle 3 + 4		DIN EN 13211 (dieses Vorhaben)	
	Bereich	Standardabweichung	Bereich	Standardabweichung
s_r	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_r = 0,140 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ $s_r = 0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei mittlerer Konzentration von 3,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
s_R	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$s_R = 0,159 \times \text{Konzentration} + 0,12 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ $s_R = 0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei mittlerer Konzentration von 3,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
m	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
s_R/m	4-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,20	0,3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(Steigung) 0,159

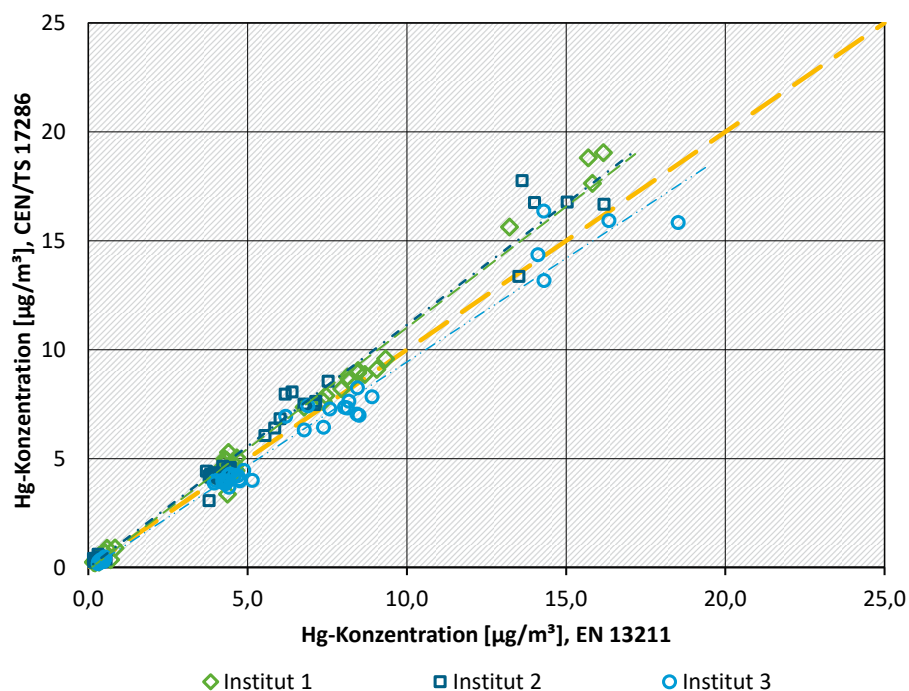
Folgende Bedingungen müssen gemäß DIN EN 14793 (2017) erfüllt werden:

- ▶ Korrelationskoeffizient $r \geq 0,97$
- ▶ Steigung zwischen $1 - s_R (\text{SRM})/m$ und $1 + s_R (\text{SRM})/m$;
 Bei EN 13211:2001: Steigung zwischen 0,80 – 1,20
 Bei EN 13211 (dieses Vorhaben): Steigung zwischen 0,84 – 1,16
- ▶ Achsenabschnitt $\leq s_R (\text{SRM})$;
 Bei EN 13211:2001: Achsenabschnitt $< 1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 Bei EN 13211 (dieses Vorhaben): Achsenabschnitt $< 0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ▶ Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung: $s_r (\text{AM}) \leq s_r (\text{SRM})$ und $s_R (\text{AM}) \leq s_R (\text{SRM})$

In Abbildung 42 ist die Prüfung der Korrelation beider Methoden grafisch dargestellt. Die Winkelhalbierende würde einer genauen Übereinstimmung der Verfahren entsprechen. Bei dieser Grafik sind die Ergebnisse für jedes einzelne Messinstitut dargestellt. Darüber hinaus kann die Auswertung auch für den Mittelwert der drei Messinstitute je Probe und je Verfahren durchgeführt werden (Abbildung 43). Abbildung 42 zeigt, dass die Ergebnisse von DIN EN 13211 und CEN/TS 17286 für alle Messinstitute eine gute Korrelation zeigen. Die ermittelten Kenndaten sind in Tabelle 85 angegeben.

Abbildung 42: Methodenvergleich nach DIN EN 14793 für die einzelnen Messinstitute

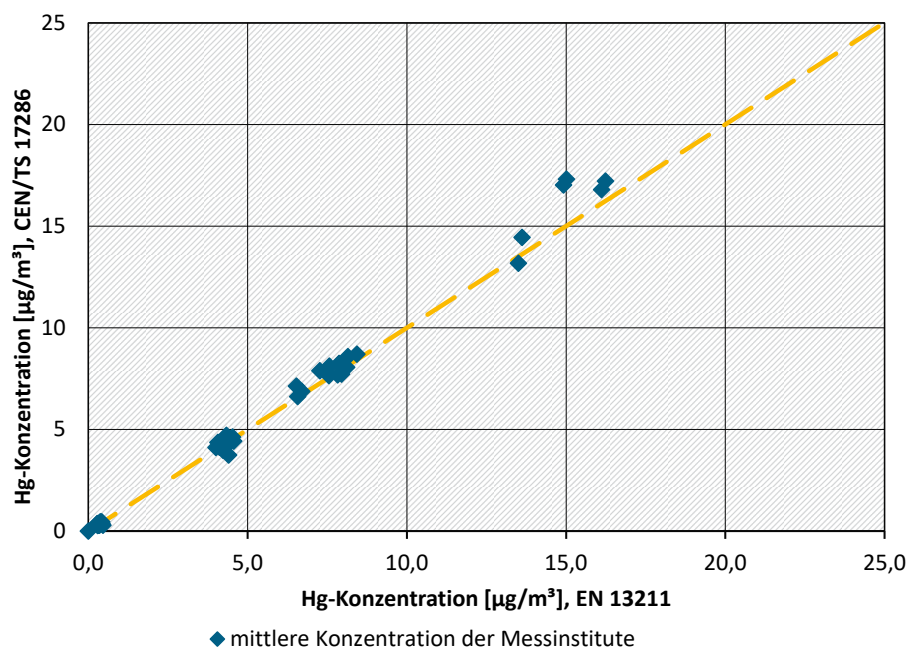
Zementwerk + Biomasseheizkraftwerk + Müllverbrennungsanlage + Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Abbildung 43: Methodenvergleich nach DIN EN 14793 für den Mittelwert der Institute

Zementwerk + Biomasseheizkraftwerk + Müllverbrennungsanlage + Klärschlammverbrennungsanlage



Quelle: Eigene Darstellung, VDZ

Tabelle 85: Kenndaten des Methodenvergleichs nach DIN EN 14793

Parameter	Anforderung EN 13211:2001	Anforderung EN 13211 dieses Vorhaben	Institut 1	Institut 2	Institut 3	Instituts-mittel*
Steigung	0,80 – 1,20	0,84-1,16	0,89	0,89	1,03	0,94
Achsenabschnitt	< 1,2	<0,6	0,12	0,03	0,20	0,11
Korrelationskoeffizient	> 0,97	> 0,97	0,996	0,993	0,992	0,997
Wiederholstandardabweichung	<0,6	<0,55	$s_r = 0,029 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3] + 0,04 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ $s_r = 0,15$ bei mittlerer Konzentration von $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$			
Vergleichsstandardabweichung	<1,2	<0,6	$s_R = 0,085 \times \text{Konzentration } [\mu\text{g}/\text{m}^3] + 0,04 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ $s_R = 0,37$ bei mittlerer Konzentration von $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$			

* Steigung, Achsenabschnitt und Korrelationskoeffizient des Datensatzes, der sich aus den Mittelwerten der drei Institute für jede einzelne Probe ergibt

Die Anforderungen von DIN EN 14793 (2017) für den Vergleich eines Alternativverfahrens mit einem Standardreferenzverfahren wurden sowohl auf Grundlage der bestehenden Verfahrenskennndaten aus DIN EN 13211 (2001) als auch für die neu abgeleiteten Verfahrenskennndaten für DIN EN 13211 aus diesem Vorhaben erfüllt. Das Alternativverfahren CEN/TS 17286 kann demnach als mindestens gleichwertig gegenüber DIN EN 13211 angesehen werden. Es ist somit möglich, die Anwendung von CEN/TS 17286 zur Überwachung der Quecksilberkonzentrationen in der Abluft industrieller Prozesse zuzulassen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie die vertiefte Diskussion erfolgte in der Zusammenfassung ab Seite 14.

5 Quellenverzeichnis

ASTM D6784-16 (2016): Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method), ASTM, West Conshohocken

DIN 32645 (2008): Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung. DIN Media, Berlin

CEN/TS 17286 (2019): Emissionen aus stationären Quellen - Quecksilbermonitoring mit Sorptionsfallen. DIN Media, Berlin

DIN EN 13211 (2001): Luftqualität - Emissionen aus stationären Quellen - Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration. DIN Media, Berlin

DIN EN 14181 (2015): Emissionen aus stationären Quellen - Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen. DIN Media, Berlin

DIN EN 14793 (2017): Emissionen aus stationären Quellen - Nachweis der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren. DIN Media, Berlin

DIN EN 14385 (2004): Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V. DIN Media, Berlin

DIN EN 15259 (2007): Luftbeschaffenheit - Messung von Emissionen aus stationären Quellen - Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht. DIN Media, Berlin

DIN EN ISO 20988 (2007): Luftbeschaffenheit - Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007). DIN Media, Berlin

DIN EN ISO 21877 (2020): Emissionen aus stationären Quellen - Ermittlung der Massenkonzentration von Ammoniak - Manuelles Verfahren. DIN Media, Berlin

DIN ISO 5725-2 (2019): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2 Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens. DIN Media, Berlin

EPA (2013): Performance specification 12b - specifications and test procedures for monitoring total vapor phase mercury emissions from stationary sources using a sorbent trap monitoring system. EPA, Washington. Verfügbar unter:

https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/performance_specification_12b_.pdf

EPA (2017a): Method 30A-Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). EPA, Washington. Verfügbar unter:

https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_30a.pdf

EPA (2017b): Method 30B-Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps. EPA, Washington. Verfügbar unter:

https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_30b.pdf

EPA (2017c): Method 29 -Determination of Metals Emissions From Stationary Sources. EPA, Washington. Verfügbar unter: https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_29.pdf

EPA (2017d): Method 101A – Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions From Sewage Sludge Incinerators. EPA, Washington. Verfügbar unter:

https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_101a.pdf

EPRI (2007a): Evaluation of Methods for Mercury Analysis of Appendix K Sorbent Tubes. EPRI, Palo Alto. Verfügbar unter: <https://restservice.epri.com/publicdownload/000000000001014565/0/Product>

EPRI (2007b): Guidelines for Mercury Measurements Using the Ontario Hydro Method. EPRI, Palo Alto. Verfügbar unter: <https://restservice.epri.com/publicdownload/000000000001014081/0/Product>

EPRI (2009a): Current Status of Mercury Measurement at Coal-Fired Sources. EPRI Palo Alto Verfügbar unter: <https://restservice.epri.com/publicdownload/000000000001017573/0/Product>

EPRI (2009b): Evaluation of Sorbent Trap Materials and Methods for Flue Gas Mercury Measurement. EPRI, Palo Alto. Verfügbar unter: <https://restservice.epri.com/publicdownload/000000000001016799/0/Product>

EPRI (2013): Mercury Continuous Emission Monitor and Sorbent Trap Monitoring. EPRI, Palo Alto. Verfügbar unter: <https://restservice.epri.com/publicdownload/000000003002000451/0/Product>

Granite, E.; Pennline, H.; Senior, C. [Hrsg.] (2015): Mercury Control for Coal Derived Gas Streams. ISBN 978-3-527-32949-6, Wiley-VCH, Weinheim

IFA 8530 (2005): Quecksilber. IFA, Berlin. Verfügbar unter: https://www.ifa-arbeitsmappedital.de/IFA-AM_8530

Laudal, D. L. (2015): Continuous Mercury Monitors for Fossil Fuel-Fired Utilities. In: Granite, E. et al. [Hrsg.]: Mercury Control for Coal Derived Gas Streams. Wiley-VCH, Weinheim, S. 71 – 90. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1002/9783527658787.ch5>

Mayer, J.; Hopf, S.; Van Dijen, F.; Baldini, A. (2014a): Measurement of Low Mercury Concentrations in Flue Gases of Power Plants. In: VGB [Hrsg.]: Chemistry in Power Plants 2013 (Leipzig 30.-31.10.2013). Verfügbar unter: https://www.jm-consult.net/index.htm/files/2013_Messen%20geringer%20Quecksilberkonzentrationen%20in%20Abgasen%20von%20Feuerungsanlagen.pdf

Mayer, J.; Hopf, S.; van Dijen, F.; Baldini, A. (2014b): Measurement of Low Mercury Concentrations in Flue Gases of Power Plants. In: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 74(4), S. 157 – 163

Metzger, M.; Braun, H. (1987): In-situ mercury speciation in flue gas by liquid and solid sorption systems. In: Chemosphere, 16(4), S. 821 – 832. Verfügbar unter: [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90016-6)

Miller, J., Tang, Z., Blythe, G. M., Richardson, M. (2014), Mercury Control with brominated PAC and Injection Upstream of a Wet FGD System, In: Power Plant Pollutant Control “MEGA” Symposium (Baltimore 19.08.-21.08.2014)

Pfingsten, J.; Zunzer, U. (2021): Mercury emission monitoring - EN 13211 vs. Sorbent Traps (CEN/TS 17286). In: Water, Waste Water and Environmental Monitoring (WWEM), Web-Conference (14.10.2021)

Prestbo, E. M.; Bloom, N. S. (1995): Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: methodology, artifacts, intercomparison, and atmospheric implications. In: Water, Air, and Soil Pollution, 80(1), S. 145 – 158. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/BF01189663>

Reinmann, J., (2016): Long term sampling - A method with increasing application ranges for the emission monitoring of micro-pollutants as dioxins/furans, mercury, heavy metals and biogenic CO₂. In: Conference on Emission Monitoring (2016)

Rodak, T.; Schmid, V. (2017): A Review of Long-Term Mercury Monitoring Results at Low Flue Gas Concentrations. In: VGB Mercury Control Workshop (Berlin 9.6.2017)

Sanderson, T. (2016): Mercury Sampling - a Comparison of Common Test Methods. In: Air and Acoustic Monitoring Conference (26.10.2012)

Sarunac, N. (2007): Evaluation and comparison of US and EU reference methods for measurement of mercury, heavy metals, PM2.5 and PM10 emissions from fossil-fired power plants („Armstrong Project“) – Final Report. Energy Research Center Lehigh University, Bethlehem. Verfügbar unter: <https://www3.epa.gov/ttnemc01/cem/hgpmcomp.pdf>

Schmid, V. (2016): A Review of Total Vapor-Phase Hg. Measurement Method Performance at Low Concentrations. In: VDZ Mercury Control Workshop (Berlin 15.6.2016)

Senior, C. (2015): Batch Methods for Mercury Monitoring. In: Pennline, Henry W.; Granite, Evan J.; Senior, Constance [Hrsg.]: Mercury Control for Coal-Derived Gas Streams. Wiley-VCH, Weinheim, S. 91 – 108. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1002/9783527658787.ch6>

Sloss, L. (2012): Legislation, standards and methods for mercury emissions control - Technical Report CCC/195. IEA, 2012. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.30155.34087>

UNEP (2014): Mercury Emissions Capture Efficiency with Activated Carbon Injection at a Russian Coal-Fired Thermal Power Plant – Scientific Report. UNEP, Chemicals and Health Branch, Genf, 2014. Verfügbar unter: <https://www.unep.org/resources/report/mercury-emissions-capture-efficiency-activated-carbon-injection-russian-coal-fired>

UNEP (2017a): Mercury emissions from coal-fired power plants in Indonesia – Final report. UNEP, Chemicals and Health Branch, Genf, 2017. Verfügbar unter: <https://www.unep.org/globalmercurypartnership/resources/report/mercury-emissions-coal-fired-power-plants-indonesia>

UNEP (2017b): Reducing mercury emissions from coal combustion in the energy sector in Vietnam – Technical report. UNEP, Chemicals and Health Branch, Genf, 2017. Verfügbar unter: <https://www.unep.org/globalmercurypartnership/resources/report/reducing-mercury-emissions-coal-combustion-energy-sector-vietnam>

UNEP (2019): Guidance on Best Available techniques and Best Environmental Practices. UNEP, Minamata Convention on Mercury, Genf, 2019. Verfügbar unter: <https://minamataconvention.org/en/resources/guidance-best-available-techniques-and-best-environmental-practices> [Zugriff am: 17.06.2024]

VDI 4219 (2009): Ermittlung der Messunsicherheit von Messwerten bei Emissionsmessungen mit manuellen oder automatischen Messverfahren - Ermittlung der Unsicherheit von Emissionsmessungen mit diskontinuierlichen Messverfahren. DIN Media, Berlin

VDI EE 3868 Blatt 2 (2022): Bestimmung der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen - Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration nach DIN EN 13211. DIN Media, Berlin

Wood, S. (2017): A quick look at the last 4 years and where we are now with US EPA Mats & Neshap regulations in place now since 2015. In: Air Quality and Emissions - AQE (24.05.2017)

Zhang, Z.; Eom, Y.; Lee, M. J.; Lee, T. G. (2016): Application of a sorbent trap system to gas-phase elemental and oxidized mercury analysis. In: Chemosphere, 154, S. 293 – 299. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.098>