

# Das Quecksilber-Referenzverfahrens nach DIN EN 13211 unter dem Aspekt neuer niedriger Grenzwerte

Klaus - Dieter Schröder

ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co.



Wehnerstr. 1 - 7, 41068 Mönchengladbach

Umsetzung der RL 2010 / 75 / EU  
über Industrieemissionen vom 24. November 2010

⇒ Novellierung 13. BImSchV

⇒ Novellierung 17. BImSchV

## Novellierung 13. BImSchV (2.5.2013)

für Anlagen mit festen bzw. Biobrennstoffen:

⇒ § 11, (2) Jahresmittelwert

**0,01 mg/m<sup>3</sup> Hg ab 1. Januar 2019**

⇒ § 20, (1) kontinuierliche Messung von Hg

## Novellierung 13. BImSchV (2.5.2013)

### Geänderte Verzichtskriterien für kontinuierliche Hg Messung

#### § 21, (5)

- ⇒ auf Antrag, wenn durch andere Prüfungen, insbesondere der Brennstoffe, sichergestellt ist, dass die Emissionswerte für den Tages- und Halbstundenmittelwert zu weniger als 50 % in Anspruch genommen
  
- ⇒ Sichere Einhaltung des Jahresmittelwertes bei Einzelmessungen, dann regelmäßig wiederkehrend jährliche Einzelmessungen

## Novellierung 17. BImSchV (2.5.2013)

für Abfallverbrennungsanlagen > 50 MW:

⇒ § 10, (1) Jahresmittelwert

**0,01 mg/m<sup>3</sup> Hg ab 1. Januar 2019**

⇒ § 16, (1) kontinuierliche Messung von Hg

## Novellierung 17. BImSchV (2.5.2013)

Mitverbrennung im Bereich Zement / Kalk:

⇒ **kein** Jahresmittelwert

für Mitverbrennung in Feuerungsanlagen mit festen Brennstoffen, Biobrennstoffen und flüssigen Brennstoffen > 50 MW

⇒ **0,01 mg/m<sup>3</sup> Hg ab 1. Januar 2019**

für Mitverbrennung in sonstigen Anlagen:

⇒ **kein** Jahresmittelwert

## Novellierung 17. BImSchV (2.5.2013)

### Verzichtskriterien für kontinuierliche Hg Messung

#### § 16, (8)

- ⇒ auf Antrag, wenn zuverlässig nachgewiesen ist, dass die Emissionswerte für den Tages- und Halbstundenmittelwert zu weniger als 20 % in Anspruch genommen

## Relevante Bindungsformen von Quecksilber im Abgas von Industrieanlagen

⇒ oxidiert       $\text{Hg}^{2+}$       als  $\text{HgCl}_2$

⇒ metallisch       $\text{Hg}^0$       als Hg Dampf

überwiegender Anteil : oxidiert, Verhältnis jedoch schwankend

in komplexer Abgasmatrix (T, Feuchte, Staub, Gase)



## Standardreferenzverfahren

### Diskontinuierliches Verfahren nach DIN EN 13211

- Absorption in 2%iger  $\text{KMnO}_4$ - Lösung in 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Spektroskopische Analyse bei 253,7 nm nach Reduktion mit Zinn-II-Chlorid

## DIN EN 13211: Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration, Januar 2001

### Probenahme:

- Isokinetische Teilstromentnahme mittels Sonde aus Titan und Staubabscheidung mittels Quarz Planfilter Munktell MK 360 in einem Titan-Planfilterkopf im Abgaskanal.
- Weiterführung des entstaubten Teilgasstromes mit einem heißluftbeheizten Absaugrohr aus Edelstahl mit Duranglas-Inlet

## Probenahme:

- Aufteilung des Teilstroms in einen Hauptstrom und einen Nebenstrom in einem heißluftbeheizten Glasverteiler.
- Absorption von filtergängigem Hg in zwei hintereinander geschalteten Frittenwaschflaschen in 2%igen  $\text{KMnO}_4$ - Lösung in 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit zwei ml/l HCl als Stabilisator

Spüllösung: ca. 5 %ige  $\text{HNO}_3$

## Probenvorbereitung:

- Staubfilter: Aufschluß mit  $\text{HNO}_3/\text{HF}$
- Absorbens: Versetzen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zur Entfärbung aller Braunsteinrückstände

## Analyse:

Spektroskopische Messung von Quecksilber bei 253,7 nm nach Reduktion mit Zinn-II-Chlorid in einem FIMS - System  
(Fließinjektionsquecksilbersystem)

Küvettemperatur 100 °C  
Verwendung einer Langwegküvette (l = 250 mm).

Neuer Jahresmittelwert von  $0,01 \text{ mg/m}^3$  ab 2019:

Prüfung erforderlich, ob das Standardreferenzverfahren geeignet ist, den Grenzwert von  $0,01 \text{ mg/m}^3$  sicher zu überwachen

Kriterium:

Bestimmungsgrenze muss besser als 10 % des Grenzwertes sein

## Verfahrenskenngrößen:

mittlerer Blindwert:  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bezogen auf eine Teilgasmenge von 50 l

Bestimmungsgrenze:  $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bezogen auf eine Teilgasmenge von 50 l

Absorptionsrate in der ersten Waschflasche:  $> 99 \%$

Messunsicherheit:  $< 10,5 \%$  bei  $0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$   
 $< 6,3 \%$  bei  $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$

## Ermittlung der Messunsicherheit nach VDI 4219

Auswertung von Doppelstimmungen

Stand: 11/2014

### Diskontinuierliches Messverfahren: Quecksilber (DIN EN 13211)

Anlagenart	Nr	Messwert der ersten Messeinrichtung	Messwert der zweiten Messeinrichtung	Differenz	Quadrat der Differenz
	i	$y_{1,j}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$y_{2,j}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$y_{2,j}-y_{1,j}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$(y_{2,j}-y_{1,j})^2$ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
A	1	35,70	34,70	1,00	1,000
A	2	34,70	37,30	-2,60	6,760
A	3	38,10	38,30	-0,20	0,040
A	4	34,80	38,10	-3,30	10,890
A	5	39,20	39,80	-0,60	0,360
A	6	37,50	40,10	-2,60	6,760
A	7	30,00	31,70	-1,70	2,890
A	8	7,00	7,20	-0,20	0,040
B	9	5,60	6,20	-0,60	0,360
B	10	6,40	6,40	0,00	0,000
B	11	7,60	7,20	0,40	0,160
B	12	8,90	8,30	0,60	0,360
B	13	14,30	14,40	-0,10	0,010
B	14	9,80	9,10	0,70	0,490
B	15	6,60	6,40	0,20	0,040
B	16	8,90	8,70	0,20	0,040



C	17	2,05	1,82	0,23	0,053
C	18	1,91	1,91	0,00	0,000
C	19	2,46	1,70	0,76	0,572
C	20	1,91	1,91	0,00	0,000
C	21	2,46	1,70	0,76	0,572
C	22	2,39	2,57	-0,18	0,031
C	23	1,60	2,90	-1,31	1,707
C	24	3,06	2,96	0,10	0,011
C	25	2,78	3,03	-0,26	0,066
C	26	3,07	2,89	0,18	0,032
C	27	3,08	3,24	-0,16	0,024
C	28	3,54	3,72	-0,17	0,030
C	29	2,28	2,24	0,03	0,001
C	30	2,29	2,54	-0,25	0,065
A	31	2,23	2,41	-0,18	0,032
	Summe			-9,25	33,40
	$u_B$			-0,30	
	$\text{var}(y)$				0,5386

**Ergebnisse:**

$y_{\min} =$	1,6	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	untere Grenze des Messbereichs
$y_{\max} =$	40,1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	obere Grenze des Messbereichs
$N =$	31		Anzahl der Messwertepaare (Freiheitsgrade)
$u_B^2/\text{var}(y) =$	0,170		Der Bias ist nicht signifikant
$u_c(y) =$	0,73	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Standardunsicherheit
$k =$	2,04		Erweiterungsfaktor für 95 % Sicherheit
$U_{0,95} = k u_c(y) =$	1,49	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	erweiterte Messunsicherheit

## Verfahrenskenngrößen:

Neufestlegung der Messunsicherheit aufgrund neuer Doppelbestimmungen:

< 15,9 % bei 0,01 mg/m<sup>3</sup>

< 5,3 % bei 0,03 mg/m<sup>3</sup>

< 3,2 % bei 0,05 mg/m<sup>3</sup>

## Qualitätssicherung:

- fortlaufende QS - Maßnahmen im Labor  
(arbeitstägliche Kalibrierung,  
Mittelwertkontrollkarten, Reproduzierbarkeit)
- QS - Maßnahmen bei der Probenahme  
(Spülung gasführender Teile (field blank), Analyse  
der Spüllösung, Mitführen von Standards, Blindwerte  
von Absorptionslösungen)
- Teilnahme an Ringversuchen

## Verfahrensüberprüfung zur Species Messung:

Erste Waschflasche.            1 n HCl

Zweite Waschflasche:         $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$

## Überprüfung mit modifiziertem Prüfgasgenerator:

$\text{Hg}^{2+}$  :            wird in erste Waschflasche quantitativ  
abgeschieden

$\text{Hg}^0$  :            wird in zweiter Waschflasche quantitativ  
abgeschieden

## Zusammenfassung und Ausblick:

- Das bestehende Standardreferenzverfahren nach DIN EN 13211 ist hinreichend genau, um auch einen Grenzwert von  $0,01 \text{ mg/m}^3$  messtechnisch sicher überwachen zu können.
- Eine weitere Absenkung des Grenzwertes für Quecksilber unter  $0,01 \text{ mg/m}^3$  ist aufgrund des BVT Prozesses zu erwarten.
- Verlängerung der Probenahmedauer ermöglicht ein weiteres Absenken der Bestimmungsgrenze (Luft nach oben).

Vielen Dank für ihre  
Aufmerksamkeit



messen  
analysieren  
bewerten



ANECO, Institut für Umweltschutz GmbH  
Wehnerstr. 1 - 7  
41068 Mönchengladbach

[www.aneco.de](http://www.aneco.de)