

## DIN EN 14181 QAL1 Evaluation acc. to DIN EN 14956

Tested AMS:

HM 1400TR

Component

Mercury

Suitability test report:

Report-#. 00CU014 dated 01.02.2001, TÜV North

QAL1 test report in

English

Measuring range (MBE Mess)	45	µg/m3
Measuring range during suitability test (MBE EP)	45	µg/m3
Limit value ctest acc. to EN ISO 14956	20	µg/m3
95% Confidence interval	40	%
95% Confidence interval	8	µg/m3
95% Confidence interval calculated result	1,11	µg/m3
95% Requirement of confidence range met	yes	

Range of influencing parameters	Min	Max	Delta	Unit
Pressure range	930	930	0	hPa
Temperature range	25	30	5	°C
Temperature step during test			10	K
Flow influence	60	70	10	l/h
Mains range	210	230	20	V

Unit data acc. to suitability test		Value	Unit	Reference	Deviation at ctest	Unit
Lack of fit		1,38	%	of MBE EP	0,28	µg/m3
Flow influence	per 10 l/h	3,60	%	of MBE EP	0,72	µg/m3
Detection limit		1,30	%	of MBE EP	0,26	µg/m3
Drift at Zero		1,38	%	of MBE EP	0,28	µg/m3
Drift at ctest		2,30	%	of MBE EP	0,46	µg/m3
Pressure influence	per hPa	0,00	%	of MBE EP	0,00	µg/m3
Temperature influence at Zero	per 10 K	-0,50	%	of MBE EP	-0,10	µg/m3
Temperature influence at ctest	per 10 K	0,69	%	of MBE EP	0,14	µg/m3
Mains influence	per 10 V	-0,04	%	of MBE EP	-0,01	µg/m3
Test gas uncertainty		2,00	%	of MBE EP	0,40	µg/m3
Soiling uncertainty		0,00	%	of MBE EP	0,00	µg/m3
Deviation uncertainty		0,00	%	of MBE EP	0,00	µg/m3
Sample line loss		0,00	%	of MBE EP	0,00	µg/m3
Repeated precision at ctest		1,40	%	of MBE EP	0,28	µg/m3
Long term stability of calibration standards		2,00	%	of MBE EP	0,40	µg/m3

## Cross sensitivities

Component	Unit	lower concentration	upper concentration	Test concentration	Influence suitability test % of MBE EP	Uncertainty acc. 14956 µg/m3
CO	mg/m3	0	300	420	0,13	0,024
CO2	%	0	15	21	0	0,000
CH4	mg/m3	0	50	420	0	0,000
N2O	mg/m3	0	20	20,6	-0,13	-0,033
NO	mg/m3	0	300	39	0	0,000
NO2	mg/m3	0	30	39	-0,81	-0,162
NH3	mg/m3	0	20	505	-0,63	-0,006
SO2	mg/m3	0	200	218	0,25	0,060
HCl	mg/m3	0	50	36	0,5	0,180
H2O	g/m3	0	150	150	0	0,000
Positive sum						0,264
Negative sum						-0,201

Uncertainties at ctest		
Detection limit	µg/m3	0,150
Linearity	µg/m3	0,159
Drift at Zero	µg/m3	0,159
Drift at ctest	µg/m3	0,266
Repeated precision at ctest	µg/m3	0,140
Pressure	µg/m3	0,000
Temperature	µg/m3	0,182
Flow	µg/m3	0,208
Mains	µg/m3	-0,008
Test gas	µg/m3	0,231
Soiling	µg/m3	0,000
Deviation	µg/m3	0,000
Sample line loss	µg/m3	0,000
CO	µg/m3	0,024
CO2	µg/m3	0,000
CH4	µg/m3	0,000
N2O	µg/m3	0,000
NO	µg/m3	0,000
NO2	µg/m3	0,000
NH3	µg/m3	0,000
SO2	µg/m3	0,060
HCl	µg/m3	0,180
H2O	µg/m3	0,000
<b>Combined uncertainty</b>	µg/m3	<b>0,554</b>
<b>Extended uncertainty</b>	µg/m3	<b>1,109</b>
Calculated sAMS at Zero	µg/m3	0,311
Calculated sAMS at ctest	µg/m3	0,323
<b>sAMS at Zero, corrected</b>	µg/m3	<b>1,350</b>
<b>sAMS at ctest, corrected</b>	µg/m3	<b>1,350</b>

This report confirms that the product  
**HM 1400TR**  
complies with the requirements of EN 14181:2004 QAL 1  
according to the International Standard ISO 14956:2002  
for the above specified operating conditions.

## Report

Report on the suitability test of the analyzer HM 1400 TR of VEREWA for continuous monitoring of mercury emission according to 17. BImSchV and TA Luft

Applicant : VEREWA  
Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH  
Kollaustraße 105  
22453 Hamburg

Measuring Device : **VEREWA Hg – Steam monitor HM 1400 TR**  
Analyzer for mercury 0-45 [µg/m<sup>3</sup>]  
]

Field Test, Type of Plant : Cement works with secondary combustible according to 17.BImSchV

Time of test : From April 2000 to January 2001

Application No: 00CU014  
Application Date: 06.04.2000

Society for protection of environment TÜV Nord mbH  
Institute for Chemistry and environmental protection.  
Große Bahnstraße 31, 22525 Hamburg

Hamburg, 01.02.2001

### *Translators note:*

*BImSchV : National emission protection law for setting emission limits for plants.*

*TA Luft : Technical guidance for the purpose of maintaining purity of the atmosphere.*

<b>Table of contents</b>	<b>Page</b>
<b>Thumbnail description</b>	<b>4</b>
<b>1. Formulation of the purpose of the test</b>	<b>5</b>
<b>2. Scope of test and the equipment used</b>	<b>6</b>
<b>3. Description of the Mercury-measuring device</b>	<b>7</b>
3.1 Overview	7
3.2 Thermocatalytic Reactor	9
3.3 Two-beam Photometer	9
<b>4 Short Overview of the test program</b>	<b>10</b>
4.1 Lab tests	10
4.2 Endurance test under operational conditions	10
<b>5. Results of the lab tests</b>	<b>11</b>
5.1 Steps of lab tests and operating performance	11
5.2 Effect of the ambient temperature on the measurement signal	11
5.3 Effect of voltage fluctuations on the measurement signal	13
5.4 Calibration function	14
5.5 Ascertaining the cross sensitivity	16
5.6 Degree of effectiveness of the thermal converter	17
5.7 Influence of the measuring/sample gas	18
5.8 Influence of the air pressure, relative humidity, content	19

of hydrogen in the air, oscillation and condition of working

6	<b>Results of endurance test under lab conditions</b>	20
6.1	Sequence of the endurance test and performance	20
6.2	Calibrability of the measuring device	21
6.3	Detection limit	28
6.4	Availability	29
6.5	Stability of the 0 point and sensitivity	30
6.6	Reproducebility	31
6.7	Reaction time and preliminary lead time	33
6.8	Effectiveness of the thermal converter	33

6.9	Execution of the function test and calibration	34
6.10	Maintenance work of the operator	35
<b>7</b>	<b>Comparison of the test results with minimum requirements</b>	<b>36</b>
<b>8.</b>	<b>Summary and evaluation</b>	<b>44</b>
	Annexes	47
Annexure	1 Literature	47
Annexure	2 Measuring values for influencing the ambient temperature	48
Annexure	3 Measuring values for influencing the voltage fluctuations	49
Annexure	4 Measuring values for calibration function	50
Annexure	6 Measuring values for the effectiveness Of the thermal converter	52
Annexure	7 Measuring values for influencing the sample Gas flow	53
Annexure	8 Measuring values for calibrating through Comparative measurements	54
Annexure	9 Measuring values for ascertaining the Detection limit	55
Annexure	10 Measuring values for stability of the Zero point and sensitivity	56
Annexure	11 Measuring values for ascertaining the Reproducebility	57
Annexure	12 Working manual VEREWA Hg- Steam monitor HM1400	58

### Thumbnail description

The firm Verewa, environment- and process technique GmbH, Hamburg entrusted the society for environment protection TÜV north with the suitability test of the mercury measuring device HM 1400 TR for continuous emission measurements according to 13. *BIm SchV and TA Luft*

The suitability test is done on the basis of the circular “ standard practice for all states for the control/supervision of emissions” It is also in accordance with the guidelines for suitability, assembly, calibration, maintenance and measuring systems for sustained emission measurements. (RdSchr.d.BMU v.08.06.1998-IG 13 51 134 /3) [1]

The mercury- measuring system **HM 1400 TR** contains a thermo catalytic reactor for reduction of ionic mercury compounds to elementary mercury. In the measuring system **HM1400** this reduction is done chemically (wet) It is already authorized as being suitable for the measurement range 0-150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . [2]

The measuring system to be tested is assembled together with a measurement cabinet, analyzer. Converter, cooler and pump, measuring gas hose and a testing probe with a filtering unit.

The endurance test lasting at least three months was carried out in a cement works with derived fuels (gem.17.BImSchV) in clean gas after the flue gas cleaning (Electrofilter). The measurement range amounted to 0-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mercury (correspondingly 4-20 mA).

The society for environmental protection TÜV North mbH recommends the tested mercury –Measuring system for continued emission measurements on the basis of the results of the suitability test, which was carried out

## 1. Formulation of the test task

1.1	Client	VEREWA Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH Kollaustraße 105 22453 Hamburg
1.2	Device	Analyzer for mercury 0 - 45 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
1.3	Type	VEREWA Hg- Steam monitor HM 1400 Tr
1.4	Plant for Field test	Cement works with derived fuels gem. 17. BImSchV
1.5	Time of test	April 2000 to January 2001
1.6	Date of application	06.04.2000
1.7	Task	Suitability test for mercury measuring device  for continued emission measurements according to 13. BImSchV and TA Luft as also according to 17. BImSchV
1.8	Participating institutes:	society for  Environmental protection TÜV North mbH
1.9	Technical person in charge	DR.W.A.Redmann
	Telephone	040/8557-2352



## 2. Test scope and the devices used

Two mercury measuring devices of type HM 1400 TR were provided to the firm Umwelt- und Prozessmeßtechnik GmbH, Hamburg by the firm VEREWA for carrying out the suitability test.

The suitability test involves the measuring cabinet with analyzer, converter, cooler and pump, the heated measuring gas hose and test probe with the filter unit. Both the mercury measuring devices were tested in the laboratory at the beginning of the test and were tested for a minimum period of three months in an endurance test in cement works with derived fuels according to 17. BImSchV

### Device under Test

Devices mentioned in the text

<b>Hg 1</b>	VEREWA HM 1400 TR Serien-Nr.: 10199
<b>Hg 2</b>	VEREWA HM 1400 TR Serien-Nr.: 10177
Test Probe	PTFE- Tube / hose 4mm inside, Titan-support tube, 1.5m heat resistant at 180 °C
Measurement gas- Filter	M&C SP 2000 heated at 180 °C, ceramic 0,1µm
Measuring gas – Pipe	PTFE 4 mm inside heated at 180 °C, 7 m

The tested measurement range amounted to 0 to 45 µg/m<sup>3</sup> (4 to 20 mA) in the cement works.

Only at the time of the model calibration the range 0 to 90 µg/m<sup>3</sup> and. 0 to 75 µg/m<sup>3</sup> were set.

### **3. Description of the mercury measuring device**

#### **3.1 Overview**

The measuring device HM 1400 TR measures elementary, metallic and also ionic mercury summarily as 'mercury' as a whole. In order that the analyzer can register ionic part too, this must be carried over in the elementary mercury. The thermal converter takes over this function in a preset working temperature. The measuring gas is dried with a compressor or a peltier cooler before the photometric determination of the mercury concentration. The system pressure and the measuring gas temperature are recorded at every point of time.

The calculation of the measurement value and the monitoring of the measurement device are taken over by an internal SPS-control. The particulate contained in the flue gas is separated in a sinter ceramic filter heated to around 180 °C.

The system components of the mercury –measuring device is illustrated in Diagram 3.1 An exact and detailed description is available in the user manual of the device. (Annexure 10).

**Diagram 3.1: System components of the mercury-measuring device.**

**Change Page!**

### 3.2 The thermo catalytic reactor]

The reactor through which the flue gas passes is made up of a carbon particulate carrier, with a surface impregnated with carbonates and hydroxides. At a correctly set temperature the ionic mercury compounds are reduced to elementary mercury while the elementary mercury remains chemically unchanged. In this process the carbon is oxidized to carbon monoxide. The acidic components of the flue gas are chemically fixed at the surface of the reactor material without influencing its reducing effect.

### 3.3 The dual beam photometer

The lamp of the photometer diffuses its light through a slot/slit diaphragm over the measuring and reference cuvette. The photo iodes are adjusted on top of each other and measure the weakening of the intensity of light in both the cuvettes in relation to each other. Mercury atoms absorb light of 253.7nm wavelength. The weakening of the intensity is according to the Lambert –Beer – rule proportional to the concentration. The measuring gas enters the measuring cuvette, is directed through a selective filter for mercury in which it is absorbed and passes through the reference cuvette. The advantage of the cuvette control is that the entire gas matrix passes through the measuring as well as the reference cuvettes. The mercury concentration is calculated from the difference of the two measuring signals. Due to this the analyzer becomes insensitive to spectral cross sensitivity.

4. A short over view on the test/research program.

#### 4.1 Laboratory Examinations

The essential characteristics and features of the device were examined/ tested between 25. April 2000 and 20. June 2000 in the laboratory.

#### 4.2 Endurance test under working conditions

The endurance test was carried out at cement works (rotary kiln) with derived fuels in the flue gas according to 17. BimSchv after the purification of the flue gas. Because the mercury measuring devices were already installed in the cement works at the beginning of the endurance test preliminary tests were carried out in the plant from 20.June 2000 to 23 Jan 2001 even before the lab tests.

## 5. Results of the Lab tests

### 5.1 Sequence of the lab tests and working

The lab tests were carried out between 25.April 2000 and 20. June 2000. During this period the devices were operating without any problems or errors.

### 5.2 Influence of the ambient temperature on the measurement signal

For the purpose of testing the influence of the ambient temperature on the measurement values released by the analyzer both the devices were operated in an air-conditioned room. The range 5-degree to 40 degree was tested. Ambient air free of mercury was used for 0 point. The release of the sample gas took place outside the air-conditioned chamber. Both the sample gases were directed through the heated pipes of the devices.

Table 5.2.1 shows the dependency of the zero point and table 5.2.2 shows the influence on the measuring values due dependency of the sensitivity of the ambient temperature.

The values for the sensitivity are corrected to the 0-value deviation. The measurement results are shown in annexure 2

Temperatures over 30 degrees resulted in large variations. The devices can therefore be operated only in air-conditioned chambers in the range of 5 to 30 degrees.

The strong influence of temperature on the 0 point is compensated by the automatic zero value correction.

For trial purposes in the a/c rooms the cycle of every two hours was reduced to an hourly cycle.

Table 5.2.1 Influence of temperature on the 0 value of mercury measurement with an automatic 0-point correction- hourly

*Refer original for values*

Temperature range °C	O value deviation [%-MBE]	
	Hg1	Hg 2

Measurement range end value ((refer original for value)

Table 5.2.2 Influence of the reference point of the mercury measurement with an automatic 0-value correction – Hourly

*Refer original for values*

Temperature range °C	Reference point deviation [%-MBE]	
	Hg1	Hg 2

Measurement range end value ((refer original for value)

As shown in the table 5.2.1 the maximum deviation of the 0 value in relation to the relevant measurement range end value lay in the acceptable tolerance level of +/- 5 %. This is the case only the automatic 0-value correction is on.

As shown in 5.2.2 the maximum deviation of the sensitivity in relation to the relevant measurement range end value lay within the acceptable tolerance level of +/- 5%. This is the case only when the automatic 0-value correction is on.

### 5.3 influence of voltage fluctuation on the measurement signal

The influence of voltage fluctuations was tested in a room temperature of 23°C. This was tested with various fluctuations in the range of 190 V to 260 V. The measurement values that were registered by both the devices were compared with the "is values " with a voltage of 230 V.

The results for sensitivity are corrected to the 0 value deviation. The measurement results are compiled in annexure 3

Table 5.3.1

Dependence of the 0 value under voltage variations

Device		Hg1	HG2
230V to 190 V	[mA]	-0.01	-0.03
	[%-MBE]	-0.1	-0.2
230V to 260 V	[mA]	0.01	0.01
	[%-MBE]	-0.1	0.1

Table 5.3.2 Dependence of the sensitivity under voltage fluctuations

Device		Hg1	HG2
230V to 190 V	[mA]	0.04	0.03
	[%-MBE]	0.3	0.3
230V to 260 V	[mA]	-0.04	0.01
	[%-MBE]	-0.3	0.3

In case of 0 value display the deviations which were determined were lesser than 0.2 % in relation to the measurement range end value of 20mA corresponding to 45 µg/m³. In case of sensitivity the resulting deviations were lesser than 0.3%. The low deviations lay within the stable framework prescribed.



### 5.3 Calibration Function

The calibration function (device characteristic line) shows the connection between the measurement value and the given quantity of measuring object.

With the help of a precise dose of stock/parent solution of mercury (mercury in different salt acid solutions the measurement range was tested at every point for its linearity. For this purpose a stock/parent solution with different concentration was fed through a dosing pump into calibration reactor in which the mercury ions are quantitatively reduced to elementary mercury. The measurement gas flow is sucked in through the reactor and is fed into the photometer so that the mercury is directed in a gaseous state into the photometer over a heated measuring gas pipe.

The calculation and projection is done inverse to the analysis function in case of a specimen calibration. The results of the regression calculation are shown in table 5.4.1. The measurement values are shown against the given mercury concentrations in annexure 4 and are presented graphically in pics 5.4.1 and 5.4.2.

Results of the regression calculation for the characteristic line of the device in the measurement range 0 - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Device	Hg1	Hg2
Number of Measurement values (n)	25	16
Average of the Hg concentrations (x) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	20.87	19.41
Average of the device display (y) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20.71	19.16
Slope of the regression lines (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3 / \mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0.9937	0.9889
The distance of ordinates with respect to the regression lines (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-0.0316	-0.0319

Correlation coefficient (r)	0.9995	0.9990
Pictures	5.41	5.4.2

Pic 5.4.1      Characteristic line for the device Hg 1 in the measurement range 0 - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Refer picture in original*

Pic 5.4.2      Characteristic line for the device Hg 2 in the measurement range 0 - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Refer picture in original*

#### 5.4 Determination of the cross sensitivity

Table 5.5.1 Influence of accompanying substances on mercury measurement.

Refer values in the original

Impurities	Cross sensitivity of the 0 point		Cross sensitivity of sensitivity	
	Hg1 [% -MBE]	Hg2 [% -MBE]	Hg1 [% -MBE]	Hg2 [% -MBE]
Sum positive of cross sensitivity				
Sum negative of cross sensitivity				

The measuring values for cross sensitivity are given in annexure 5

## Summary of cross sensitivity

When all interfering components that were tested appear together the sum of the measurement errors (with relation to the measurement end value) can be expected to remain under the prescribed limits of + /- 4% as mentioned in the minimum requirements

#### 5.5 Degree of effectiveness of the thermal converter

The thermo catalytic reactor reduces ionic mercury compounds to elementary mercury. The effectiveness was tested by feeding mercury chloride. For this purpose a diluted solution of mercury (II) chloride was continuously poured into a vaporizer. Measuring gas was then released into this and at 180 degree C it resulted in an immediate, continuous and complete vaporization of the solution. During this trial the entire path of the measuring gas has to be maintained at the same temperature. Setting it cooler has to be absolutely avoided.

## 5.6 Effect of the sample gas flow.

A regulating valve in the front side of the measuring gas device serves the purpose of fine adjustments of the measuring gas flow.

The influence of the sample gas on the measuring signal was tested in the range of 60 l/h to 120 l/h. During the lab tests which were done before the actual field test it was ascertained that the measurement signal was not dependent on the flow of gas.

In a test at the end of the field test a slight influence of the volumetric flow was found. This is because of the surfaces, which in the mean time were covered with matter from the measuring gas matrix. These react with the low concentrations of mercury. This effect however does not qualify to be a specific characteristic of the measuring device.

It is advisable to maintain the sample gas flow at 100l/h by adjusting the regulating valve during the maintenance interval.

Pic 5.7.1 Influence of the sample gas flow in the field test

#### 5.7 Effect of air pressure, relative humidity, content of hydrogen in the air, fluctuations and working conditions

The system pressure is measured with the help of a pressure sensor. With this pressure the measurement signal is converted for normal conditions. The effect of pressure is corrected in this manner.

During the temperature tests done in an air-conditioned chamber relative humidity was found to be in the range of 20-85 %. This did not cause any disturbance or errors. During the field test the devices were exposed to relatively strong vibrations and fluctuations. This also did not cause any errors.

The working condition in which measuring system should be operated is already set since it is encased in a measuring cabinet.

## 5. Results of the endurance test and the conditions for its working

### 6.1 Sequence of the test and its working

The endurance test was carried out in a cement works (rotary plant) with derived fuels according to 17. Bim SchV . The test was carried out in the flue gas after the purification of the flue gas during the time period 20.June 2000 to Jan 2001.

Because the mercury measuring units were already installed in the cement works at the beginning of the endurance tests the preliminary tests in the plant could be carried out before the actual lab tests.

The measuring location is in the building where the dust separator and the E-filters are housed. The ambient temperature was in the range of 5degree C to 38 degree C during the suitability test.

The measuring devices were installed at the pure gas duct with circular cross section positioned vertically. The gas flow is from bottom to top. The gas sampling probe for Hg1 and Hg2 were installed at the same cross section of the duct at a 30 degrees distance apart from each other. The measurement opening for the reference measurement is also present in the same cross section. The installed length of the measuring gas sample probes were 1.2 m

The positions of the measuring levels in the conduits correspond to the probes and also to the reference measurement according to the guidelines of VDI 2066 Bl .1 [3] for circular measuring cross sections.

The devices functioned with any problems after they were made compatible to the exhaust air conditions at the site.

The recording of the measurement values were carried out with the help of measurement and recording devices (Type remote squirrel, series 1250 by the company Grant Instruments Ltd.) Precision - +/- 0.01mA



## 6.2 The calibration ability of the measuring device

Comparative measurements were carried out according to VDI 3868, BI.2 E [4]. A part of the gas flow from the main flue gas flow was drawn out with the help of a glass probe. The nozzle of the probe and the pipe bend are in conformity with the regulations of VDI 2066, BI . 1 [3] and are made up of glass. Directly behind the pipe bend in the flue gas chimney there is a glass case/tube with a quartz table filter and a quartz watt. Three impinger bottles are attached at the glass probe in a row. Each of them contain a 60 ml solution of 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  WITH  $\text{KmnO}_4$  . The solutions were measured with a cold steam AAS.

The first specimen calibrations were carried out before the beginning of the actual field test. The samples for the wet chemical comparative measurements were taken from a representative position in the same cross section of the channel as that of the probes of the analyzer.

Because the mercury concentrations occur only in the range of 3 –5 mg /m<sup>2</sup> during normal working conditions of the cement works, for the purpose of specimen/model calibration elementary mercury was also added to the flue gas matrix. For this purpose the measuring gas was derived from one probe and one measuring gas filter of the flue gas canal. In mixing vessel small quantities of nitrogen (ml/h), which was previously directed through a glass container with a mercury surface, is mixed. At the end of this mixed course the mixed gas flow is divided into three part flows. Two parts were directed to the two measuring systems. The third part required a wet chemical relative measurement. The relative measurements were done through a sample in two fritted washing surfaces attached in a row.

The results of the sample calibrations are given in table 6.2.1 to 6.2.4. The measurement values are given in annexure 8 and the measurements are graphically presented in pictures 6.2.1 to 6.2.8. The calculation corresponds to the regulations of the VDI 3950 page1 [5].

Table 6.2.1

Results of the regression calculation for the sample / model calibration before the beginning of the filed tests on 18.04.2000 in the measurement range 0- 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Device	Hg1	Hg2
No of measurement values	9	9
Average value of the measurement value( x) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	2.59	2.59
Average value of the device display (y) [mA]	5.07	5.02
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /mA]	2.409	2.494
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-9.63	-9.63
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0.981	0.969
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0.01	0.04
Correlation coefficient	0.995	0.985
Pictures	6.2.1	6.2.2

Table 6.2.2

Results of the regression calculation for the model calibration at the beginning of the filed test on 04.07.2000 in the measurement range 0-45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Device	Hg1	Hg2
No of measurement values (9)	9	9
Average value of the measurement value( x) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	16.27	16.27
Average value of the device display (y) [mA]	9.45	9.56
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /mA]	3.025	2.960
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-12.31	-12.03
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1.078	1.054

$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Ordinate distance of the regression line (a) $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	-0.21	-0.19
Correlation coefficient	0.999	0.997
Pictures	6.2.3	6.2.4

Table 6.2.3

Results of the regression calculation for the sample / model calibration before the beginning of the filed tests on 04.07.2000 in the measurement range 0 - 90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Device	Hg1	Hg2
No of measurement values (n)	8	8
Average value of the measurement value( x) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	36.25	36.25
Average value of the device display (y) [mA]	10.43	10.39
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /mA]	5.670	5.693
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-22.87	-22.88
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1.010	1.014
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-0.19	-0.11
Correlation coefficient	0.995	0.999
Pictures	6.2.5	6.2.6

Table 6.2.2

Results of the regression calculation for the model calibration at the beginning of the filed test on 12.01.2001 in the measurement range 0-75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Device	Hg1	Hg2
No of measurement values (9)	14	14
Average value of the measurement value( x) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	25.73	25.73
Average value of the device display (y) [mA]	9.57	9.54
Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /mA]	4.692	4.715
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-19.18	-19.24

Slope of the regression line (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1.022	0.997
Ordinate distance of the regression line (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-0.41	-0.39
Correlation coefficient	0.996	0.991
Pictures	6.2.7	6.2.8

Page 24- 27 pages of 45 - pictures (refer original)

### 6.3 Detection line

To determine the detection line the model of the VDI guidelines was taken as the basis. This can be projected by the following equation.

$$x_{NWG} = 3s(x_0) + x_0$$

$x_{NWG}$  = Measuring value at the detection line

$(x_0)$  = Standard deviation of the 0 value

$x_0$  = Average 0 value

Therefore the following equation for the detection line is derived with respect to the concentration.

$$c_{NWG} = 3s(x_0) / K$$

$c_{NWG}$  = Concentration at the detection line

$K$  = Slope factor of the calibration curve (sensitivity)

The detection line for both the devices were determined based on the mercury free flue gas in the cement works. For this purpose 5-minute average values were evaluated over 8 measuring days. The table 6.3.1 shows the results. The basic measuring values are shown in annexure 9

Table 6.3.1

Determination of the detection line in field trials. Measuring range 0 - 45 µg/m³

Device	Hg1	Hg2
Number of measuring values n	800	800
Average 0 value $x_0$ [mA]	4.002	4.009
Standard deviation $s(x_0)$ [mA]	0.069	0.037
Detection line $x_{NWG}$ [mA]	4.21	4.12

Detection line °NWG [µg/m³]	0.59	0.31
Detection line NWG [%MBE]	1.30	0.69



#### 6.4 Availability

The relationship between the time in which the measuring values to be used are obtained and the entire working time is "availability" The "availability " should be at least 95% in the suitability test. The time period of 30.Aug .2000 to 15.Jan.2001 is considered for this purpose.

		Hg1	Hg2
Working hours	[h]	3323	3323
Maintenance and control time	[h]	10	10
Down time due to disturbances in the device	[h]	143	110
Down time due to power supply failure	[h]	104	104
Availability		95.7%	96.4%

The down time due to power failures caused by plant conditions was not considered in calculating availability.

The down time due to errors in the device occurred in the first two months. From 1.Nov.2000 both the analyzers worked without any errors with high reproducibility.

## 6.5 Stability of the 0 point and the sensitivity

The devices carried out an automatic correction every 2 hours. In addition to this the analyzer was blown with a mercury free ambient air for over five minutes. During this time and for another 2 minutes the status sign “maintenance” is displayed.

During the filed test the 0 value and sensitivity were controlled in regular intervals. For the calibration point mercury solutions were precisely measured out into the calibration reactor in which the mercury ions were quantitatively reduced to elementary mercury. The o gas flow is sucked in by the reactor and directs the gaseous mercury into the photometer.

The tables 6.5.1 and 6.5.2 show the results. The basic measuring values are compiled in annexure 10.

Table 6.5.1 Maximum timely changes of the 0 point during the maintenance interval in one month.

Device		Hg1	Hg2
Drift 0 point	[mA]	0.22	0.21
	[%-MBE]	1.38	1.31

Table 6.5.2 Maximum timely changes of the sensitivity during the maintenance interval of one month

Device		Hg1	Hg2
Drift calibration point	[mA]	0.34	0.29
	[%]	2.30	1.93

## 6.6 Reproducing ability

In order to ascertain the reproducing ability the measuring values of the two mercury-measuring systems were compared during the endurance test at the cement works. The period 06.10.00 to 11.01.01 was considered for this purpose.

The measuring range was divided into four classes.

Class1	0 - 5 µg/m³
Class2	5 – 10 µg/m³
Class3	10 - 15 µg/m³
Class4	15 - 45 µg/m³

For calculating the reproducing ability measurement pairs taken from the measured 5 minutes average values were used as comparative values. The standard deviation, which resulted, follows the equation given below.

*Refer original for equation*

$y_i$  ..... Measuring value of a single measurement at point  $I$

$n$ ..... Number of measuring value pairs

The standard deviation multiplied with the t-factor results in the uncertainty range  $st$ . A static certainty of 95% was taken as basis for the t-factor.

$$St = s * t$$

From the measurement end value range MBE and the uncertainty range one can derive the reproducing ability.

$$R (MBE) = \frac{MBE}{st}$$

In the following table the results are shown. In annexure 11 the basic measurement pairs are compiled.

Table 6.6.1 Reproducing ability

Class range	0-5	5-10	10-15	15-45
No of random checks	100	100	100	100
Measuring range end value $\mu\text{g}/\text{m}^3$	45	45	45	45
Class average $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.5	7.4	12.2	19.9
Standard deviation $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.1859	0.1994	0.2943	0.3158
t-factor	1.98	1.98	1.98	1.98
Reproducing ability with regard				
• Measuring range end value	122	114	77	72
• Class end value	14	25	26	72
• Class average	7	19	21	32

The necessary minimum value of 30 for the reproducing ability with regard to the measurement range end value was clearly adhered to.

## 6.7 Reaction time and lead time

During the normal operation of the measuring systems the following values were ascertained when taking the entire sampling system into consideration (probe, curing bag of 7m length and preparation / treatment of measuring gas) and a measuring gas volumetric flow of 100l/h .

		Hg1	Hg2
Delay time	seconds	< 20	< 25
90 % - Time	seconds	< 180	< 190

Due to the pronounced surface effect of mercury the response time of individual measuring gas matrices can deviate, that is it can go up or come down.

The devices are ready to be used after two hours after switching on. In case of new installations the parts through which the gas is flowing should be pumped with the measuring gas before the final stability of the measuring values are achieved.

## 6.8 The thermo catalytic reactor for reducing the ionic mercury compounds to elementary mercury was once again tested for its effectiveness at the end of the field test. (5.6)

In all the trials the effectiveness of the converter was greater than 95% with regard to the measurement range end value of 45 µg/m<sup>3</sup>.

The measurement values are compiled in annexure 6.

## 6.8 Execution of the function test and calibration

Function test and calibration are to be done according to the guidelines of VDI 3950 PAGE 1. The report on the execution of the function test and calibration should follow the guidelines of VDI 3950 page 2E

The following points have to be observed carefully.

During the visual inspection, care has to be taken that the complete heating of the measurement gas track/ path is ensured and that the converter has the correct working temperature.

Any contamination of the measuring gas filter, gas tracks and the photometer should be avoided. The perfect functioning of the reverse flow unit and the cooler should be ensured.

The NaOH – cartridge for the purpose of drying the residual moisture in front of the photometer should neither be wet nor used.

The Iod –activated carbon at the photometer should not show any trace of wear and tear or contamination.

The functioning of the entire measuring unit is to be tested keeping in view the entire measuring gas track fed with Hg (o) and HgCl<sub>2</sub>

The test process for sensitivity of operation must be checked and inspected.

During calibration the system pressure, the measuring gas volumetric flow and the measuring gas temperature should be inspected and must be maintained at a constant.

## 6.9 Maintenance work of the operator

The condensator container must be emptied regularly.

The entire measuring system should undergo a visual inspection to ascertain contamination (gas track, photometer). It has to be ensured that the measuring gas track is fully heated and that the converter has the correct working temperature. The cooling temperature should not exceed 3 degree C.

The NaoH – cartridge for the purpose of drying the residual humidity in front of the photometer should neither be used nor wet.

The Iod activated carbon at the photometer should not show any signs of wear and tear or contamination.

While replacing parts carrying gas (measuring gas pipes, Iod activated carbon, NaoH cartridge, converter) the system comes back to its original balance only after 24 hours.

The measurement gas volumetric flow is to be inspected and should be adjusted accordingly.

The checking of the 0 point and the reference point takes place by feeding the sample gas on to the calibration gas entrance.

The photometer must always display a positive value. In case of contamination it drifts to a negative range (Requires service!)

The maintenance works mentioned in the service handbook are to be carried out.

In case of interruptions/ errors in which there is a high concentration of particulate the measuring gas track has to have a reverse flow and the measuring gas filter has to be cleaned.

7. Comparison of the test results with the minimum requirements.

1. Minimum requirements for the suitability test.

1.1 General

1.1.1

The suitability test should be conducted following the guidelines of VDI page 1 from February 1996 of the norm DIN ISO 6879 (Release Jan 1984) and the Norm DIN IEC 359 (Release September 1993).

Opinion                      Requirement fulfilled

1.1.2

The conformity to the minimum requirements should be proved during a suitability test for a minimum period of three months. The endurance test should be carried out at the same plant without any interruptions at one stretch. Only in case of exceptional cases shorter time periods of the endurance test at different locations can be considered.

Test Result: The test result was carried out at cement works with derived fuels according to the guidelines of the 17.BImSchV in the period of 20.June 2000 to 23 Jan 2001.

Opinion                      Requirements fulfilled

1.1.3

During the suitability test the correlation between the device display and the value of the measured object in the flue gas, which is arrived at by a conventional process for example mass concentration, volumetric concentration or volumetric flow, should be derived through a regression calculation (analyses function). Every measuring device is to be delivered with its characteristic feature as described by the manufacturer. The characteristic feature is to be inspected according to the guidelines of VDI 3950 page 1 (Release July 1994).

Test Result The correlation between the device display and reference process was derived through a wet chemical comparative measurement process. The calibration ability of the measuring device was proved.

Opinion                      Requirements fulfilled



The adjustments of the measurement and evaluation unit should be ensured during the working of the device against tampering (unauthorized or uninspected adjustments)

Test Result: The measuring system is in built in a measuring cabinet. The access to it can only be through a password. The access is password protected.

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.1.5

The position of the 0 point (live 0 point) of the device display should lie in the range of 10% or 20%. The position of the reference point at around 70% of the full-scale deflection.

Test Result: The live 0 point lies at 4mA (in the range of 0-20mA). For setting the reference point a solution containing mercury is released. The position can be set at 70% of the full-scale deflection

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.1.6

The measuring system should be designed in such a way that the display range can be adjusted according to the respective measurement job. As a rule the display range for plants which come under the purview of TA Luft and 13. BImSchV should be 2.5 to 3 times of the current permissible emission end values and for plants under the purview of 17. BImSchV 1.5 times of the permissible emission outer values.

Test Results: The display range can be freely adjusted to a maximum of 0- 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . During the suitability test in the field test the measurement range was set at 0-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Opinion: Requirements fulfilled

#### 1.1.7

The measuring systems must have a measurement value output which has an additional display or register device attached to it.

Test Results: The additional display or register devices can be attached. The evaluation system has a current output capacity of 0-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Opinion: Requirement fulfilled.

#### 1.1.8

The measuring system should be in a position to display its present operating condition (readiness for operation, under maintenance, error etc) through status signals to an evaluating system, which is attached to it later on.

Test results: The tested mercury measuring system is equipped with a status-output for errors and maintenance.

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.1.9

The availability of the measuring system must be at least 90% in the continuous operation and during endurance tests the availability should reach 95%.

Test results: Only in the beginning of the endurance test there were errors caused due to the device itself. The availability of both the measuring systems lay in the range of 95.7 % to 96.4% in the period between 30 .Aug 2000 to 15. Jan 2001.

Opinion: Requirement fulfilled.

#### 1.1.10

The maintenance interval of the measuring system is mandatory. The maintenance interval should be at least 8 days.

Test result: The maintenance interval during the suitability test amounted to one month. It is however specific to each plant and should be decided on the basis of specific cases.

Opinion: Requirements fulfilled.

#### 1.1.11

The reproducing ability RD is to be attained on the basis of two criteria.

$RD = \text{Measurement range end value} \cdot SD \cdot TF; 0.95$

SD = Standard deviation from two parameters,  
tf; 0.95: t factor ; statistic stability 95%

The two parameters are to be carried out simultaneously with two fully and identically built measuring systems at the same measuring locations. The reproducing ability is to be determined in the smallest measuring range in compliance with no 1.1.6.

Test result: During the endurance test the reproducing ability was determined by comparative measurements with two measuring systems on the basis of two parameters.

Opinion: Requirement fulfilled.

#### 1.1.12

The suitability test involves the complete measuring system including sampling, the processing of the samples and the data output. The user manual of the manufacturer should be in German language and should be included in the suitability test.

Test results: The suitability test involved two measuring systems. The user manual of the manufacturer is included in the suitability test.

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.1.13

The minimum requirements must be followed under the following nominal /rated operating conditions according to the guidelines of DIN IEC 539 rated operating range II.

- a) Mains voltage
- b) Relative humidity
- c) Content of fluid water in the air
- d) Fluctuations

The tolerance limit for the operating conditions is to be laid down by the manufacturer.

Test results:

- a) The effect of various mains voltage in the range of 190 V to 260 V lay under 0.2% MBE for the 0 point and for the sensitivity it lay under 0.3%.
- b) The effect of relative humidity in the air of 20% to 80% could not be ascertained.
- c) The effect of water sprays on the measuring system could not be ascertained. The measuring system is safe guarded against water sprays. Type of safe guard –IP 56 according to EN 60529
- d) The voltage fluctuations did not have any mentionable effect on the measuring system.

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.1.14

In case of measuring systems with automatic function tests and readjustments, these functions are also to be inspected in the suitability test. The maximum permissible correction range in which a readjustment is possible is to be determined. If this is exceeded a status signal should display it.

Test result: During the suitability test the devices were set in such a way that every two hours an automatic correction of the 0 value was taking place. If the range of  $\pm 3\%$  of the measuring range end values was exceeded a status signal "error" was flashed.

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.1.15

The usage of measurement and evaluation systems should be possible in the following ambient temperature ranges.

- For units with installations in the open(unprotected ambient conditions –  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$
- For units with installations in temperature controlled atmosphere  $5^{\circ}\text{C}$  to  $40^{\circ}\text{C}$

Test result: The effect of the ambient temperature was tested in the range of  $5^{\circ}\text{C}$  to  $40^{\circ}\text{C}$ . The analyser HM1400 TR can be used in the range of  $5^{\circ}\text{C}$  to  $30^{\circ}\text{C}$ .

Opinion: Requirement partly fulfilled

#### 1.1.16

In case of measuring devices drawing partial stream (gas) the effect of changes in the sample gas flow on the measurement signal is to be mentioned and should not exceed  $\pm 1\%$  of the measurement range. In case it exceeds or stays below the permissible limit the status signal should display it.

Test result: In the lab tests no effect of the sample gas flow on the measurement signal was ascertained. At the end of the tests in the field test there was an insignificant influence. In case of exceeding or staying below the permissible limits of the volumetric gas flow the status signal displayed it.

Opinion: Requirement fulfilled.

Refer to

1.2 Dust emissions

1.2.1 Determining the mass concentrations

1.2.1.2

The timely changes of the 0 point display should not exceed

+ / - 2 % (measuring range = 20 mg/m<sup>3</sup>)

+ / - 3 % (measuring range = 20 mg/m<sup>3</sup>)

of the display range during the maintenance interval.

Test result: The timely changes of the 0 point display in the maintenance interval of one month was lesser than 1.4 % of the display range in case of automatic 0 point calibration every two hours.

The timely change in the reference point display amounted to less than 2.3% in a one month long period.

Opinion: Requirement fulfilled.

1.2.1.3

The deviation of the "is" value from the "should be" value of the characteristic line of the device according to 1.1.3 should not be more than +/- 2% of the display range.

Test result: The device characteristic line was tested for the measurement range 0-45 µg/m<sup>3</sup>. The deviation amounted to a maximum of 1.0 % of the display range.

Opinion: Requirement fulfilled.

### 1.3 Gaseous emissions

#### 1.3.1

##### General requirements

##### 1.3.1.1

The detection limit of the measuring system should not exceed the following values in the most sensitive measurement range.

According to 13.BImSchV and TA Luft + /- 5% of the display range

According to 17. BImSchv + /- 5% of the outer limit value of the daily average.

Test results. : The detection limit of the measuring system was determined to be in the measuring range of 0-45 µg/m³. That amounts to 2.0 % of the maximum permissible limit of the daily average of 30 µg/m³.

Opinion: Requirement fulfilled.

##### 1.3.1.2

The change in the 0 point and reference point display are to be obtained from the temperature range mentioned in 1.1.15. The changes should not exceed + /- 5 % of the display range through the entire temperature range beginning from 20° C.

An influence on the 0 and reference points due to a change in temperature of the measuring system should be corrected with the necessary measures.

Test results: The analyzer HM 1400 can be used only in temperature ranges of 5° C to 30°C. With automatic 0 point correction the temperature influence on the 0 point is less than 1% and less than 2% in case of the reference point.

Opinion: Requirement partly fulfilled

#### 1.3.1.3

The disturbances in the measuring system due to cross sensitivity caused by accompanying substances in the flue gas should not exceed  $\pm 4\%$  of the display range. If this requirement cannot be met the effect of that particular component causing the disturbance has to be dealt with taking necessary measures.

Test results : The maximum cross sensitivity caused by the tested components was  $\pm 2.8\text{ MBE}$

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.3.1.4

The setting time (90%-time) of the measuring system including the sampling system should not be more 200 seconds.

Test result: In the field test the setting time of 190 seconds was determined. Because of strong surface effects this could change from case to case.

Opinion: Requirement fulfilled

#### 1.3.1.5

The requirement according to 1.2.1.2 and 1.2.1.3 are applicable.

Test results: Refer 1.2.1.2 and 1.2.1.3.

Opinion: Requirement fulfilled.

#### 1.3.1.6

Depending on the material and heating sampling and processing of the samples are to be done accordingly so that error free filtration of solid substances is achieved and the effects of contamination due to adsorption and desorption and decomposition can be avoided as far as possible.

Test results: The sampling probe is equipped with a solid -filter. The gas tracks are heated without any interruptions until the thermo catalytic reactor at  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The sorption effect is minimized through the choice of materials

Opinion: Requirement fulfilled.



#### 1.3.1.7

The reproducing ability according to 1.1.11 should not fall under the value of 30.

Test result: The following reproducing abilities were ascertained.

Class 0-5µg/m<sup>3</sup> : 122                      Class 5-10 µg/m<sup>3</sup>: 114

Class 10 –15 µg/m<sup>3</sup>: 77                      Class 15-45µg/m<sup>3</sup>: 72

Opinion: Requirement fulfilled.

#### 1.4.4.1                      Specific requirements of the measuring system for specific tasks according to 17. BImSchV.

The minimum requirements for pollutants are to be established in the range of maximum permissible values for the daily average.

This should be cover the measuring range up to 1.5 times of the maximum permissible limit for a half hour mean value and in case of CO up to two times the maximum permissible limit for short term values. The calibration of Co measuring systems is to be taken on the ten-minute value basis.

Test results:                      The minimum requirement was established in the range of the maximum permissible limits for the daily averages. The evaluation of the device was done with respect to the measurement range of 0-45 µg/m<sup>3</sup>.

Opinion: Requirement fulfilled

### 8. Summary and evaluation

According to the application of the manufacturer the suitability test was to be carried out for the mercury measurement systems for continuos emissions according to 13.BImSchV and TALuft and also according to 17. BImSchV[1,2,3].

The suitability test was carried out on the basis of a national circular giving the requirements and guidelines for suitability, assembly, calibration and maintenance of measuring systems for continuous emission tests.

The measuring system consists of a measuring cabinet with analyzer, converter, cooler and pump and heated parts – measuring gas filter, sampling probe and filter unit.

It can be ascertained that the tested mercury measuring system fulfills the minimum requirements. It is therefore deemed as being suitable.

Model	:	VEREWA Hg – Steam monitor HM 1400 TR Analyzer for mercury 0-45 µg/m <sup>3</sup>
Manufacturer	:	VEREWA Environment and Process Technique Hamburg
Suitability	:	Overall mercury measuring in plants according to 13. BImSchV and TA Luft and also according 17. BImSchV. (Regulations on the incineration /combustion plant for residual waste and other combustible material)
Note	:	The analyzer HM 1400 TR is to be used only in the temperature range of 5°C to 30°C.  During the yearly function test defined, moist, Hg sample gas with HgCl <sub>2</sub> and Hg(0) is to be used.

Matthias Kailwut

Dr Wolfgang Redmann

Authorities of the Society for environmental protection TÜV North mbH







## **B E R I C H T**

**über die Eignungsprüfung des Analysators HM 1400 TR  
der Firma VEREWA  
für die kontinuierliche Überwachung der Emissionen von Quecksilber  
nach 17. BImSchV und TA Luft**

Auftraggeber : **VEREWA**  
**Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH**  
Kollaustraße 105  
22453 Hamburg

Meßgerät : **VEREWA Hg-Dampfmonitor HM 1400 TR**  
Analysator für Quecksilber 0 - 45 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

Feldtest, Anlagenart : Zementwerk mit Sekundärbrennstoff gem. 17. BImSchV

Zeit der Prüfung : April 2000 bis Januar 2001

Auftragsnummer : 00CU014  
Auftragsdatum : 06.04.2000

**Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH**  
**Institut für Chemie und Umweltschutz**  
Große Bahnstraße 31,  
22525 Hamburg

Hamburg, den 01. 02. 2001

**Inhaltsverzeichnis****Seite**

<b>Kurzfassung</b>	<b>4</b>
<b>1. Formulierung der Untersuchungsaufgabe</b>	<b>5</b>
<b>2. Prüfumfang und eingesetzte Geräte</b>	<b>6</b>
<b>3. Beschreibung der Quecksilber-Meßeinrichtung</b>	<b>7</b>
3.1 Übersicht	7
3.2 Der thermokatalytische Reaktor	9
3.3 Das Zweistrahl-Photometer	9
<b>4. Kurzer Überblick über das Untersuchungsprogramm</b>	<b>10</b>
4.1 Laboruntersuchungen	10
4.2 Dauererprobung unter Praxisbedingungen	10
<b>5. Ergebnisse der Laboruntersuchungen</b>	<b>11</b>
5.1 Ablauf der Laboruntersuchungen und Betriebsverhalten	11
5.2 Einfluß der Umgebungstemperatur auf das Meßsignal	11
5.3 Einfluß von Netzspannungsschwankungen auf das Meßsignal	13
5.4 Eichfunktion	14
5.5 Bestimmung der Querempfindlichkeiten	16
5.6 Wirkungsgrad des thermischen Konverters	17
5.7 Einfluß des Probengasdurchflusses	18
5.8 Einfluß von Luftdruck, rel. Luftfeuchtigkeit, Gehalt der Luft an Flüssigwasser, Schwingungen und Betriebslage	19
<b>6. Ergebnisse der Dauererprobung unter Praxisbedingungen</b>	<b>20</b>
6.1 Ablauf der Dauererprobung und Betriebsverhalten	20
6.2 Kalibrierbarkeit der Meßeinrichtung	21
6.3 Nachweisgrenze	28
6.4 Verfügbarkeit	29
6.5 Stabilität von Nullpunkt und Empfindlichkeit	30
6.6 Reproduzierbarkeit	31
6.7 Reaktionszeit und Vorlaufzeit	33
6.8 Wirkungsgrad des thermischen Konverters	33



6.9 Durchführung von Funktionsprüfung und Kalibrierung	34
6.10 Wartungsarbeiten des Betreibers	35
<b>7. Vergleich der Prüfergebnisse mit den Mindestanforderungen</b>	<b>36</b>
<b>8. Zusammenfassung und Beurteilung</b>	<b>44</b>
<b>Anhang</b>	<b>47</b>
Anhang 1: Literatur	47
Anhang 2: Meßwerte zum Einfluß der Umgebungstemperatur	48
Anhang 3: Meßwerte zum Einfluß von Netzspannungsschwankungen	49
Anhang 4: Meßwerte zur Eichfunktion (Gerätekennlinie)	50
Anhang 5: Meßwerte zu den Querempfindlichkeiten	51
Anhang 6: Meßwerte zum Wirkungsgrad des thermischen Konverters	52
Anhang 7: Meßwerte zum Einfluß des Probengasdurchflusses	53
Anhang 8: Meßwerte zur Kalibrierung durch Vergleichsmessungen	54
Anhang 9: Meßwerte zur Bestimmung der Nachweisgrenze	55
Anhang 10: Meßwerte zur Stabilität von Nullpunkt und Empfindlichkeit	56
Anhang 11: Meßwerte zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit	57
Anhang 12: Betriebshandbuch VEREWA Hg-Dampfmonitor HM 1400 TR	58



### Kurzfassung

Die Firma VEREWA, Umwelt- und Prozeßtechnik GmbH, Hamburg, beauftragte die Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH mit der Eignungsprüfung der Quecksilber-Meßeinrichtung HM 1400 TR für kontinuierliche Emissionsmessungen nach 13. BImSchV und TA Luft sowie nach 17. BImSchV.

Die Eignungsprüfung erfolgt auf der Grundlage des Rundschreibens „Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen“ gemäß der „Richtlinie über die Eignung, den Einbau, die Kalibrierung, die Wartung von Maßeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen....“ (RdSchr. d. BMU v. 08.06.1998 – IG I3 - 51 134/3) [1].

Die Quecksilber-Meßeinrichtung **HM 1400 TR** besitzt einen thermokatalytischen Reaktor zur Reduktion von ionischen Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber. In der Maßeinrichtung **HM 1400** wird diese Reduktion naßchemisch durchgeführt. Sie ist schon für den Meßbereich 0 – 150 µg/m<sup>3</sup> als geeignet bekanntgegeben [2].

Die zu prüfende Maßeinrichtung setzt sich zusammen aus dem Meßschrank mit Analysator, Konverter, Kühler und Pumpe, dem beheizten Meßgas Schlauch und der Probenahmesonde mit Filtereinheit.

Die mindestens dreimonatige Dauererprobung wurden in einem Zementwerk mit Sekundärbrennstoff gem. 17. BImSchV im Reingas hinter der Rauchgasreinigung (Elektrofilter) durchgeführt. Der Meßbereich betrug 0 bis 45 µg/m<sup>3</sup> Quecksilber (entsprechend 4 bis 20 mA).

Die Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH empfiehlt, die geprüfte Quecksilber-Meßeinrichtung für kontinuierliche Emissionsmessungen aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Eignungsprüfung als geeignet bekanntzugeben.





## **1. Formulierung der Untersuchungsaufgabe**

- 1.1 Auftraggeber: VEREWA  
Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH  
Kollaustraße 105  
22453 Hamburg
- 1.2 Gerät: Analysator für Quecksilber 0 - 45 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
- 1.3 Typ: VEREWA Hg-Dampfmonitor HM 1400 TR
- 1.4 Anlage für Feldtest: Zementwerk mit Sekundärbrennstoff  
gem. 17. BImSchV
- 1.5 Zeit der Prüfung: April 2000 bis Januar 2001
- 1.6 Auftragsdatum: 06.04.2000
- 1.7 Aufgabenstellung: Eignungsprüfung der Quecksilber- Meßeinrichtung für kontinuierliche Emissionsmessungen nach 13. BImSchV und TA Luft sowie nach 17. BImSchV
- 1.8 Beteiligte Institute: Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH
- 1.9 Fachlich Verantwortlicher: Dr. W. A. Redmann  
Telefon: 040/8557-2352



## **2. Prüfumfang und eingesetzte Geräte**

Von der Firma VEREWA, Umwelt- und Prozessmeßtechnik GmbH, Hamburg, wurden der Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH zur Durchführung der Eignungsprüfung zwei Quecksilber-Meßeinrichtungen vom Typ HM 1400 TR zur Verfügung gestellt.

Die Eignungsprüfung umfaßt den Meßschrank mit Analysator, Konverter, Kühler und Pumpe, den beheizten Meßgas Schlauch und die Probenahmesonde mit Filtereinheit.

Die zwei Quecksilber-Meßeinrichtungen wurden zu Beginn der Eignungsprüfung im Labor getestet und anschließend zum mindestens dreimonatigen Dauertest in einem Zementwerk mit Sekundärbrennstoff, gem. 17. BImSchV installiert.

### **Prüflinge:**

Im folgenden Text als Gerät **Hg 1** bezeichnet: VEREWA HM 1400 TR  
Serien-Nr.: 10199

Im folgenden Text als Gerät **Hg 2** bezeichnet: VEREWA HM 1400 TR  
Serien-Nr.: 10177

Probenahme-Sonde: PTFE-Schlauch 4 mm innen, in Titan-Stützrohr; 1,5 m;  
widerstandsbeheizt auf etwa 180 °C

Meßgas-Filter: M&C SP 2000, beheizt auf 180 °C; Keramik 0,1µm

Meßgas-Leitung: PTFE 4 mm innen, beheizt auf 180 °C, 7 m

Der untersuchte Meßbereich betrug bei der Laborprüfung 0 bis 45 µg/m<sup>3</sup>  
(4 bis 20 mA).

Der untersuchte Meßbereich betrug im Zementwerk 0 bis 45 µg/m<sup>3</sup> (4 bis 20 mA).

Nur während der Musterkalibrierung wurde teilweise auch der Bereich  
0 bis 90 µg/m<sup>3</sup> bzw. 0 bis 75 µg/m<sup>3</sup> eingestellt.



### **3. Beschreibung der Quecksilber-Meßeinrichtung**

#### **3.1 Übersicht**

Die Maßeinrichtung HM 1400 TR mißt im Rauchgas elementares, metallisches sowie auch ionisches Quecksilber summarisch als Gesamt-Quecksilber. Damit der Analysator auch den ionischen Anteil erfassen kann, muß dieser in elementares Quecksilber überführt werden. Diese Funktion übernimmt der thermische Konverter bei einer voreingestellten Arbeitstemperatur.

Das Meßgas wird vor der photometrischen Bestimmung der Quecksilberkonzentration mit einem Kompressor- oder Peltierkühler getrocknet. Der Systemdruck und die Meßgastemperatur werden zu jedem Zeitpunkt erfaßt.

Die Meßwertberechnung und die Überwachung des Meßgerätes übernimmt eine interne SPS-Steuerung.

Im Rauchgas enthaltene Stäube werden auf einem auf etwa 180 °C beheiztem Sinterkeramikfilter abgeschieden.

In Bild 3.1 sind die Systemkomponenten der Quecksilber-Meßeinrichtung dargestellt. Eine genaue Beschreibung ist im Betriebshandbuch der Geräte (Anhang 10) zu finden.

**Bild 3.1:** Systemkomponenten der Quecksilber-Meßeinrichtung

Seite  
Austauschen  
!

### **3.2 Der thermokatalytische Reaktor**

Das vom Rauchgas durchströmte Reaktormaterial besteht aus einem Kohlenstoff-Träger, dessen Oberfläche mit Carbonaten und Hydroxiden imprägniert ist. Bei richtig eingestellter Temperatur werden die ionischen Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber reduziert, während elementares Quecksilber chemisch unverändert bleibt. Hierbei wird Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oxidiert. Die sauren Komponenten des Rauchgases werden an der Oberfläche des Reaktormaterials chemisch fixiert, ohne dessen reduzierende Wirkung zu beeinflussen.

### **3.3 Das Zweistrah-Photometer**

Die Lampe des Photometers verteilt ihr Licht über eine Spaltblende auf die Meß- und die Referenzküvette. Die Photodioden sind aufeinander abgestimmt und messen eine Schwächung der Lichtintensität in beiden Küvetten im Verhältnis zueinander. Quecksilberatome absorbieren Licht der Wellenlänge 253,7 nm. Die Intensitätsschwächung ist gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz proportional der Konzentration.

Das Meßgas tritt in die Meßküvette ein, wird anschließend durch ein Selektivfilter (Iod-Aktivkohle) für Quecksilber geleitet, in dem es adsorbiert wird und durchströmt dann die Referenzküvette. Der Vorteil dieser Küvettschaltung besteht darin, daß die gesamte Gasmatrix sowohl die Meß- als auch die Referenzküvette durchströmt. Die Quecksilber-Konzentration ergibt sich aus der Differenz der beiden Meßsignale, wodurch der Analysator unempfindlich gegenüber spektralen Querempfindlichkeiten wird.



#### **4. Kurzer Überblick über das Untersuchungsprogramm**

##### **4.1 Laboruntersuchungen**

Die wesentlichen Geräteeigenschaften und Kenndaten wurden sie in der Zeit vom 25. April 2000 bis zum 20. Juni 2000 im Labor untersucht.

##### **4.2 Dauererprobung unter Praxisbedingungen**

Die Dauererprobung erfolgte an einem Zementwerk (Drehofenanlage) mit Sekundärbrennstoff, gem. 17. BimSchV, im Reingas hinter der Rauchgasreinigung (Elektrofilter) in der Zeit vom 20. Juni 2000 bis 23. Jan. 2001.

Da die Quecksilber-Meßeinrichtungen zu Beginn der Eignungsprüfung im Zementwerk installiert waren, konnten erste Vorabuntersuchungen in der Anlage in der Zeit vom 07. April 2000 bis 25. April 2000 schon vor den Laborprüfungen durchgeführt werden.



## **5. Ergebnisse der Laboruntersuchungen**

### **5.1 Ablauf der Laboruntersuchungen und Betriebsverhalten**

Die Laboruntersuchungen wurden in der Zeit vom 25. April 2000 bis zum 20. Juni 2000 durchgeführt. In dieser Zeit liefen die Geräte problemlos und störungsfrei.

### **5.2 Einfluß der Umgebungstemperatur auf das Meßsignal**

Zur Untersuchung des Einflusses der Umgebungstemperatur auf die vom Analysator gelieferten Meßwerte wurden die beiden Geräte in einer Klimakammer betrieben. Untersucht wurde der Bereich von 5 °C bis 40 °C. Für den Nullpunkt wurde quecksilberfreie Umgebungsluft (Iod-Aktivkohle-Filter) verwendet. Die Prüfgaserzeugung für den Referenzpunkt erfolgte außerhalb der Klimakammer. Beide Prüfgase wurden über die beheizten Leitungen den Geräten zugeleitet.

In der Tabelle 5.2.1 ist die Abhängigkeit des Nullpunktes und in der Tabelle 5.2.2 ist die Meßwertbeeinflussung aufgrund der Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Umgebungstemperatur dargestellt.

Die Werte für die Empfindlichkeit sind um die Nullpunktsverschiebung korrigiert. Die Meßergebnisse im Einzelnen sind im Anhang 2 zusammengestellt.

Temperaturen oberhalb 30 °C führten zu sehr starken Driften. Die Geräte können daher nur in temperaturkontrollierten Räumen im Bereich von 5 °C bis 30 °C betrieben werden.

Der starke Temperatureinfluß auf den Nullpunkt wird durch die automatische Nullpunktskorrektur kompensiert. Für die Klimakammerversuche wurde deren Zyklus von normalerweise alle zwei Stunden auf stündlich heruntergestellt.

Tabelle 5.2.1 Temperatureinfluß auf den Nullpunkt der Quecksilbermessung mit automatischer Nullpunktskorrektur, stündlich

Temperatur- bereich [ °C ]	Nullpunkt Abweichung [%-MBE]	
	Hg 1	Hg 2
+ 20 bis + 5	< 1	0,8
+ 20 bis + 30	< 1	0,6

Meßbereichsendwert (45 µg/m³)

Tabelle 5.2.2 Temperatureinfluß auf den Referenzpunkt der Quecksilbermessung mit automatischer Nullpunktskorrektur, stündlich

Temperatur- bereich [ °C ]	Referenzpunkt Abweichung [%-MBE]	
	Hg 1	Hg 2
+ 20 bis + 5	0,5	1,3
+ 20 bis + 30	1,3	1,9

Meßbereichsendwert (45 µg/m³)

Wie in der Tabelle 5.2.1. zu erkennen, lag die maximale Abweichung des Nullpunktes, bezogen auf den jeweiligen Meßbereichsendwert, innerhalb der zulässigen Toleranz von +/- 5 %. Dieses ist aber nur der Fall, wenn die automatische Nullpunktskorrektur eingeschaltet ist.

Wie in der Tabelle 5.2.2. zu erkennen, lag die maximale Abweichung der Empfindlichkeit, bezogen auf den jeweiligen Meßbereichsendwert, innerhalb der zulässigen Toleranz von +/- 5 %. Dieses ist aber nur der Fall, wenn die automatische Nullpunktskorrektur eingeschaltet ist.



### 5.3 Einfluß von Netzspannungsschwankungen auf das Meßsignal

Der Einfluß von Netzspannungsschwankungen wurde bei einer Raumtemperatur von 23 °C untersucht. Dieses erfolgte bei verschiedenen Netzspannungen im Bereich von 190 V bis 260 V. Die registrierten Meßwerte wurden für die beiden Geräte mit den Ist-Werten bei einer Netzspannung von 230 V verglichen.

Die Ergebnisse für die Empfindlichkeit sind um die Nullpunktverschiebung korrigiert. Die Meßergebnisse im Einzelnen sind im Anhang 3 zusammengestellt.

Tabelle 5.3.1: **Abhängigkeit des Nullpunktes** bei Variation der Netzspannung

Gerät		Hg 1	Hg 2
230 V bis <b>190 V</b>	[mA]	- 0.01	- 0.03
	[%-MBE]	- 0.1	- 0.2
230 V bis <b>260 V</b>	[mA]	- 0.01	0.01
	[%-MBE]	- 0.1	0.1

Tabelle 5.3.2: **Abhängigkeit der Empfindlichkeit** bei Variation der Netzspannung

Gerät		Hg 1	Hg 2
230 V bis <b>190 V</b>	[mA]	0.04	0.03
	[%]	0.3	0.3
230 V bis <b>260 V</b>	[mA]	- 0.04	0.04
	[%]	- 0.3	0.3

Bei der Nullpunktanzeige betrugen die festgestellten Abweichungen weniger als 0,2 %, bezogen auf den Meßbereichsendwert von 20 mA entsprechend 45 µg/m³. Bei der Empfindlichkeit ergaben sich Abweichungen von weniger als 0,3 %. Die geringen Abweichungen liegen im Rahmen der Stabilität der für den Kalibrierpunkt als Lösung dosierten Quecksilbermenge.

## 5.4 Eichfunktion

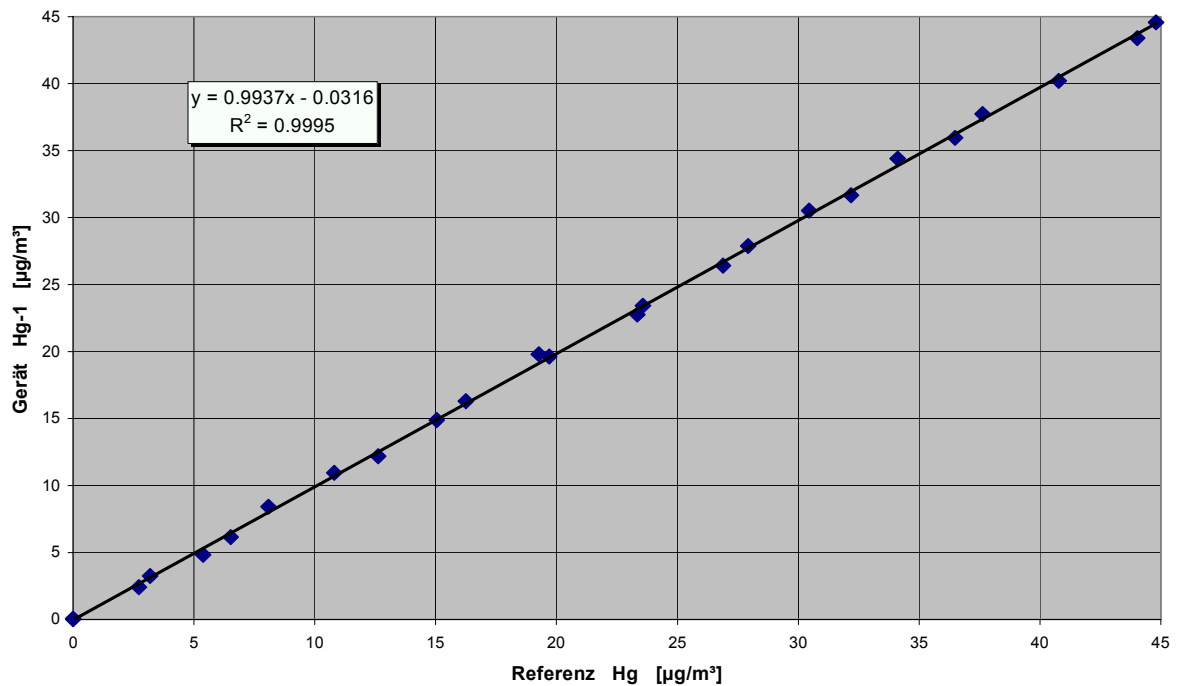
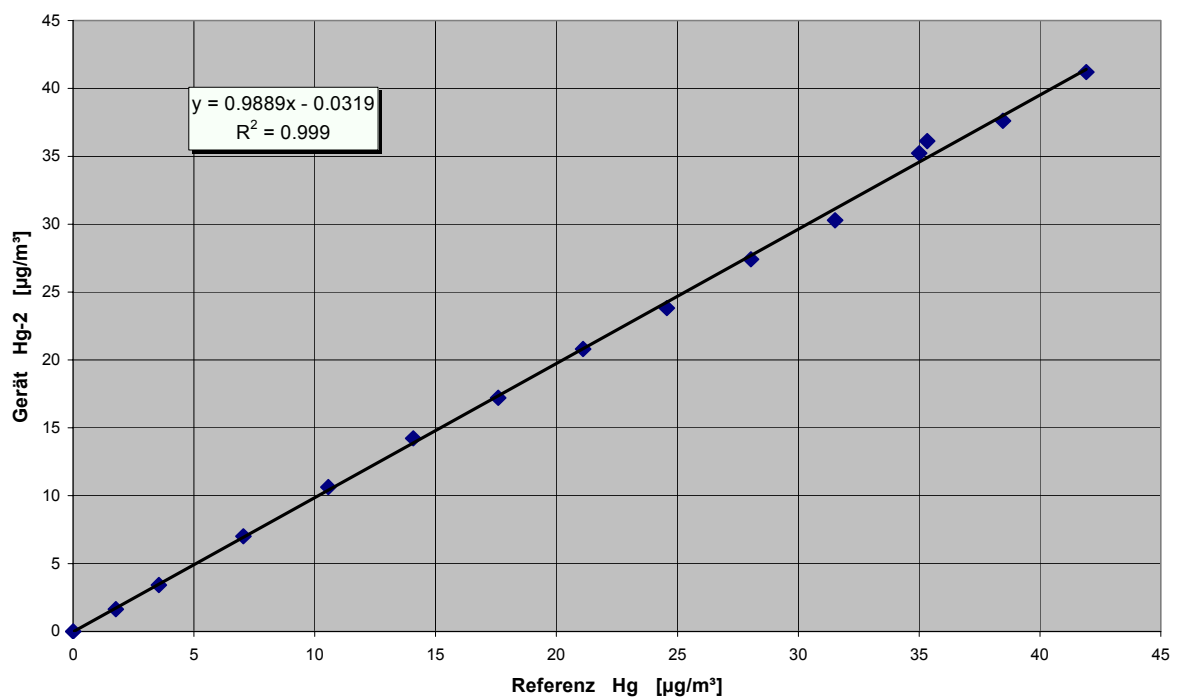
Die Eichfunktion (GeräteKennlinie) stellt den Zusammenhang zwischen dem Meßwert und der vorgegebenen Quantität des Meßobjektes dar.

Mit Hilfe einer präzise dosierten Quecksilberstammlösung (Quecksilbernitrat in verd. Salzsäurelösung) wurde der Meßbereich Punkt für Punkt auf seine Linearität überprüft. Hierzu wird eine Quecksilberstammlösung mit jeweils entsprechender Konzentration über eine Dosierpumpe in den Kalibrierreaktor geleitet, in welchem die Quecksilberionen quantitativ zu elementarem Quecksilber reduziert werden. Der Meßgasstrom (Nullgas) wird durch diesen Reaktor gesaugt und fördert so das Quecksilber über die beheizte Meßgasleitung und die Probenaufbereitung gasförmig in das Photometer.

Die Darstellung und Berechnung erfolgt invers der Analysenfunktion bei der Musterkalibrierung. Die Ergebnisse der Regressionsrechnung sind in der Tabelle 5.4.1 enthalten. Die Meßwerte sind gegen die vorgegebenen Quecksilberkonzentrationen im Anhang 4 und graphisch in den Bildern 5.4.1 bis 5.4.2 dargestellt.

Tabelle 5.4.1: Ergebnisse der Regressionsrechnung zur GeräteKennlinie  
im Meßbereich 0 – 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Gerät:	Hg 1	Hg 2
Anzahl der Meßwerte (n)	25	16
Mittelwert der Hg-Konzentration ( $\bar{x}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	20,87	19,41
Mittelwert der Geräteanzeige ( $\bar{y}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	20,71	19,16
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,9937	0,9889
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	- 0,0316	- 0,0319
Korrelationskoeffizient (r)	0,9995	0,9990
Bilder	5.4.1	5.4.2

Bild 5.4.1: Gerätekennlinie für das Gerät Hg 1 im Meßbereich 0 – 45 µg/m<sup>3</sup>Bild 5.4.2: Gerätekennlinie für das Gerät Hg 2 im Meßbereich 0 – 45 µg/m<sup>3</sup>

## 5.5 Bestimmung der Querempfindlichkeiten

Tabelle 5.5.1: Einfluß von Begleitstoffen auf die Quecksilber-Messung

Beimengung	Querempfindlichkeit des Nullpunkts		Querempfindlichkeit der Empfindlichkeit	
	Hg 1 [%-MBE]	Hg 2 [%-MBE]	Hg 1 [%-MBE]	Hg 2 [%-MBE]
H <sub>2</sub> O; 150 g/m	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
CO <sub>2</sub> ; 20,6 Vol %	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
CO; 420 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
NO; 505 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	0,3	- 0,2	- 0,8
SO <sub>2</sub> ; 694 mg/m <sup>3</sup>	2,2	2,0	- 0,2	- 0,3
SO <sub>2</sub> ; 181 mg/m <sup>3</sup>	0,8	0,8	< 0,2	- 0,2
HCl; 36 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	< 0,2	0,5	0,3
NO <sub>2</sub> ; 218 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	0,2	< 0,2	- 0,6
NH <sub>3</sub> ; 100 mg/m <sup>3</sup>	0,2	0,3	0,3	0,2
CH <sub>4</sub> ; 289 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Benzol; 87 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	< 0,2	< 0,2	- 0,3
N <sub>2</sub> O; 39 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Summe positive Querempf.	2,4	2,8	0,8	0,5
Summe negative Querempf.	- 0,0	- 0,0	- 0,4	- 2,0

Die Meßwerte zu den Querempfindlichkeiten sind im Anhang 5 zusammengefaßt.

### Zusammenfassung der Querempfindlichkeiten

Beim gemeinsamen Auftreten aller geprüften Störkomponenten sind Summen der Meßwertverfälschungen (bezogen auf den Meßbereichsendwert) zu erwarten, welche unter der in der Mindestanforderung vorgegebenen Grenze von +/- 4 % liegen.

## 5.6 Wirkungsgrad des thermischen Konverters

Der thermokatalytische Reaktor reduziert ionische Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber.

Die Wirksamkeit wurde durch die Aufgabe von Quecksilber(II)chlorid geprüft. Hierzu wurde mittels einer Dosierpumpe eine wässrige Lösung von Quecksilber(II)chlorid kontinuierlich in einen Verdampfer gefördert. Dieser wurde vom Meßgas (Nullgas) durchströmt und führte bei 180 °C zum sofortigen, kontinuierlichen und vollständigen Verdampfen der Lösung. Bei diesem Versuch muß der gesamte Meßgasweg bei dieser Temperatur gehalten werden. Kühlere Stellen sind unbedingt zu vermeiden.

Der Wirkungsgrad des Konverters war bei allen Versuchen größer als 92 % entsprechend 98 % bezogen auf den Meßbereichsendwert von 45 µg/m<sup>3</sup>.

Die Meßwerte im Einzelnen sind im Anhang 6 zusammengefaßt.

## 5.7 Einfluß des Probengasdurchflusses

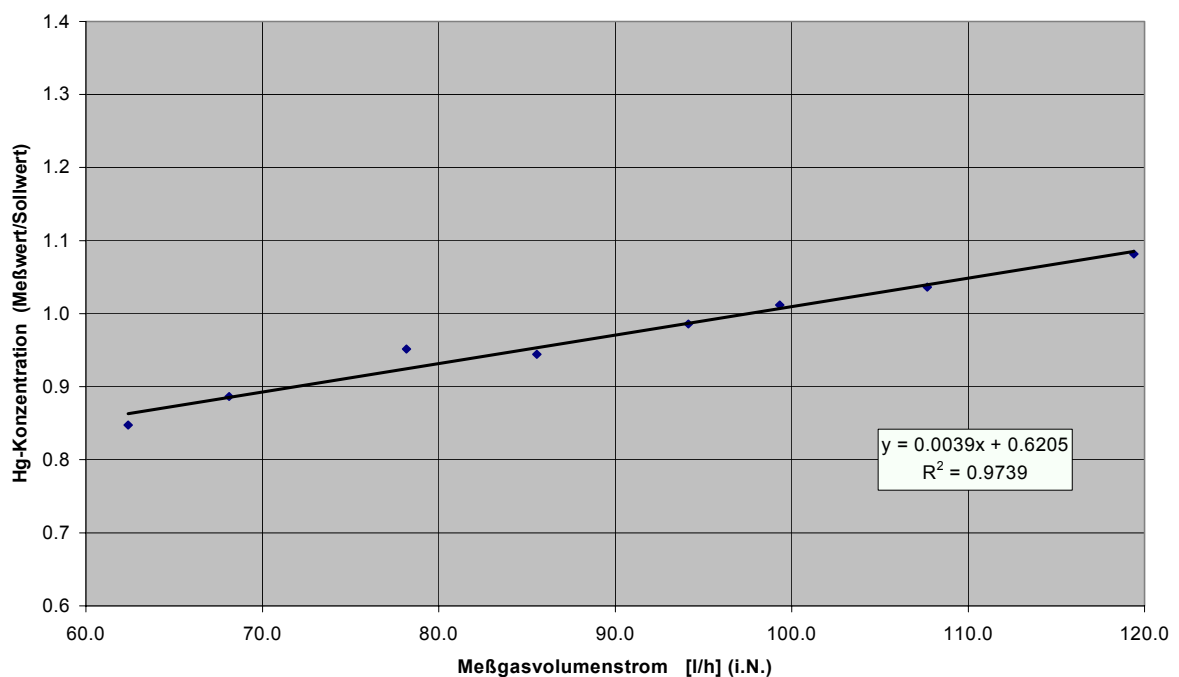
Ein Stellventil an der Frontseite des Meßgerätes dient zur Justierung des Probengasdurchflusses.

Der Einfluß des Probengasdurchflusses auf das Meßsignal wurde im Bereich von 60 l/h bis 120 l/h geprüft. Während der Laboruntersuchungen vor dem eigentlichen Feldtest wurde keine Abhängigkeit des Meßsignals vom Durchfluß festgestellt.

Bei einer Prüfung am Ende des Feldtests wurde aber ein geringer Einfluß des Volumenstroms gefunden (siehe Anhang 7). Dieses läßt sich durch inzwischen mit Bestandteilen aus der Meßgasmatrix belegten Oberflächen erklären, die mit den sehr niedrigen Quecksilber-Konzentrationen wechselwirken. Dieser Effekt stellt keine spezifische Eigenschaft dieses Meßgerätes dar.

Es wird daher empfohlen, im Wartungsintervall mittels des Stellventils einen konstanten Probengasdurchfluß von 100 l/h einzustellen.

Bild 5.7.1: Einfluß des Probengasdurchflusses im Feldtest





### **5.8 Einfluß von Luftdruck, rel. Luftfeuchtigkeit, Gehalt der Luft an Flüssigwasser, Schwingungen und Betriebslage**

Der Systemdruck wird mit einem Drucksensor gemessen. Mit diesem Druck wird das Meßsignal auf Normalbedingungen umgerechnet. Der Druckeinfluß wird so korrigiert.

Bei der Temperaturprüfung in der Klimakammer traten relative Feuchten im Bereich von 20 – 85 % auf. Sie bewirkten keine Störungen.

Das Meßsystem ist in einem Meßschrank installiert. Dieser gewährleistet den Schutz gegen Spritzwasser (IP 56).

Während des Feldtests waren die Geräte teilweise starken Vibrationen und Schwingungen ausgesetzt. Hierdurch wurden keine Störungen erzeugt.

Die Betriebslage des Meßsystems ist durch den Einbau in den Meßschrank vorgegeben.

## **6. Ergebnisse der Dauererprobung unter Praxisbedingungen**

### **6.1 Ablauf der Dauererprobung und Betriebsverhalten**

Die Dauererprobung erfolgte an einem Zementwerk (Drehofenanlage) mit Sekundärbrennstoff, gem. 17. BimSchV, im Reingas hinter der Rauchgasreinigung (Elektrofilter) in der Zeit vom 20. Juni 2000 bis 23. Jan. 2001.

Da die Quecksilber-Meßeinrichtungen zu Beginn der Eignungsprüfung im Zementwerk installiert waren, konnten erste Vorabuntersuchungen in der Anlage in der Zeit vom 07. April 2000 bis 25. April 2000 schon vor den Laborprüfungen durchgeführt werden.

Der Meßplatz befindet sich in dem Gebäude der Staubabscheider und E-Filter des Zementwerks, die Umgebungstemperatur lag während der Eignungsprüfung im Bereich von 5°C bis 38 °C.

Die Maßeinrichtungen wurden an dem senkrecht verlaufenden Reingaskanal mit kreisförmigem Querschnitt installiert. Die Gasströmung erfolgte von unten nach oben. Die Gasentnahmesonden für Hg 1 und für Hg 2 wurden auf dem gleichen Kanalquerschnitt etwa 30 ° zueinander versetzt installiert. Die Meßöffnung für die Referenzmessung befand sich auf dem gleichen Kanalquerschnitt der Sonden. Die Einbaulänge der Meßgasentnahme-Sonden betrug 1,2 m.

Die Lagen der Meßebenen im Kanal entsprechen sowohl für die Sonden als auch für die Referenzmessungen den Anforderungen der Richtlinie VDI 2066, Bl.1 [3] für kreisförmige Meßquerschnitte.

Nach Anpassung der Meßgeräte an die Abluftbedingungen vor Ort liefen die Geräte problemlos und störungsfrei.

Die Aufzeichnung der Meßwerte erfolgte mit Hilfe eines Meß- und Aufzeichnungsgerätes vom Typ Remote Squirrel, Serie 1250, Firma Grant Instruments Ltd. (Genauigkeit:  $\pm 0,01$  mA).



## 6.2 Kalibrierbarkeit der Meßeinrichtung

Die Vergleichsmessungen erfolgten gemäß VDI 3868, Bl. 2 E [4]. Aus dem Abgasstrom wurde mittels einer geheizten Glassonde ein Teilstrom isokinetisch entnommen. Die Sondendüse und der Krümmer sind gemäß VDI 2066, Bl. 1 [3] geformt und bestehen aus Glas. Direkt hinter dem Krümmer im Abgaskamin ist eine Glashülse mit einem Quarz-Planfilter und Quarzwatte angeordnet. An die Glassonde sind in Reihe hintereinander drei Impignerflaschen angeschlossen. Sie enthalten jeweils etwa 60 ml einer Lösung von 10%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{KMnO}_4$ . Die Lösungen wurden mittels Kaltdampf-AAS vermessen.

Die erste Musterkalibrierung wurde bereits vor dem Beginn des eigentlichen Feldtests (im April 2000) durchgeführt. Hierzu erfolgten die Probenahmen für die naßchemischen Vergleichsmessungen aus einer repräsentativen Stelle im gleichen Querschnitt des Kanals wie die Probenahmesonden der Analysatoren.

Da im normalen Betrieb des Zementwerks nur Quecksilberkonzentrationen im Bereich von 3 – 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  auftreten, wurde für die eigentlichen Musterkalibrierungen zu Beginn (Juli 2000) und am Ende (Jan. 2001) des Feldtests der Eignungsprüfung elementares Quecksilber zur Abgasmatrix hinzuaddiert. Hierzu wurde Meßgas über nur eine Sonde und ein Meßgasfilter dem Abluftkanal entnommen. In einem Mischgefäß wurde ein sehr kleiner Stickstoffstrom (ml/h) zugemischt, der vorher durch ein Glasgefäß mit einer Quecksilberoberfläche geleitet wurde. Am Ende der Mischstrecke erfolgte die Aufteilung des Meßgasstroms in drei Teilströme. Jeweils einer wurde den beiden Meßsystemen zugeleitet. Den dritten benötigte die naßchemische Vergleichsmessung. Hier erfolgten die Vergleichsmessungen durch Probenahme in zwei hintereinandergeschalteten Frittenwaschflaschen.

Die Ergebnisse der Musterkalibrierungen sind in den Tabellen 6.2.1 bis 6.2.4 dargestellt. Die Meßwerte sind im Anhang 8 und graphisch in den Bildern 6.2.1 bis 6.2.8 wiedergegeben. Die Berechnung entspricht der VDI 3950, Blatt 1 [5].

Tabelle 6.2.1: Ergebnisse der Regressionsrechnung für die Musterkalibrierungen vor Beginn des Feldtests am 18.04.2000 im Meßbereich 0 - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Gerät:	Hg 1	Hg 2
Anzahl der Meßwerte (n)	9	9
Mittelwert der Referenzmeßwerte ( $\bar{x}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	2,59	2,59
Mittelwert der Geräteanzeige ( $\bar{y}$ ) [mA]	5,07	5,02
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / mA]	2,409	2,494
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-9,63	-9,93
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,981	0,969
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,01	0,04
Korrelationskoeffizient (r)	0,995	0,985
Bilder	6.2.1	6.2.2

Tabelle 6.2.2: Ergebnisse der Regressionsrechnung für die Musterkalibrierungen zu Beginn des Feldtests am 04.07.2000 im Meßbereich 0 - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Gerät:	Hg 1	Hg 2
Anzahl der Meßwerte (n)	9	9
Mittelwert der Referenzmeßwerte ( $\bar{x}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	16,27	16,27
Mittelwert der Geräteanzeige ( $\bar{y}$ ) [mA]	9,45	9,56
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / mA]	3,025	2,960
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-12,31	-12,03
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,078	1,054
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-0,21	-0,19
Korrelationskoeffizient (r)	0,999	0,997
Bilder	6.2.3	6.2.4

Tabelle 6.2.3: Ergebnisse der Regressionsrechnung für die Musterkalibrierungen zu Beginn des Feldtests am 04.07.2000 im Meßbereich 0 - 90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Gerät:	Hg 1	Hg 2
Anzahl der Meßwerte (n)	8	8
Mittelwert der Referenzmeßwerte ( $\bar{x}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	36,25	36,25
Mittelwert der Geräteanzeige ( $\bar{y}$ ) [mA]	10,43	10,39
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / mA]	5,670	5,693
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-22,87	-22,88
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,010	1,014
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-0,19	-0,11
Korrelationskoeffizient (r)	0,995	0,999
Bilder	6.2.5	6.2.6

Tabelle 6.2.4: Ergebnisse der Regressionsrechnung für die Musterkalibrierungen zu Beginn des Feldtests am 12.01.2001 im Meßbereich 0 - 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Gerät:	Hg 1	Hg 2
Anzahl der Meßwerte (n)	14	14
Mittelwert der Referenzmeßwerte ( $\bar{x}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	25,73	25,73
Mittelwert der Geräteanzeige ( $\bar{y}$ ) [mA]	9,57	9,54
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / mA]	4,692	4,715
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-19,18	-19,24
Steigung der Regressionsgeraden (b) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,022	0,997
Ordinatenabstand der Regressionsger. (a) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	-0,41	-0,39
Korrelationskoeffizient (r)	0,996	0,991
Bilder	6.2.7	6.2.8

Bild 6.2.1: Musterkalibrierung von Hg 1 am 18.04.2000; 0 – 45 µg/m³

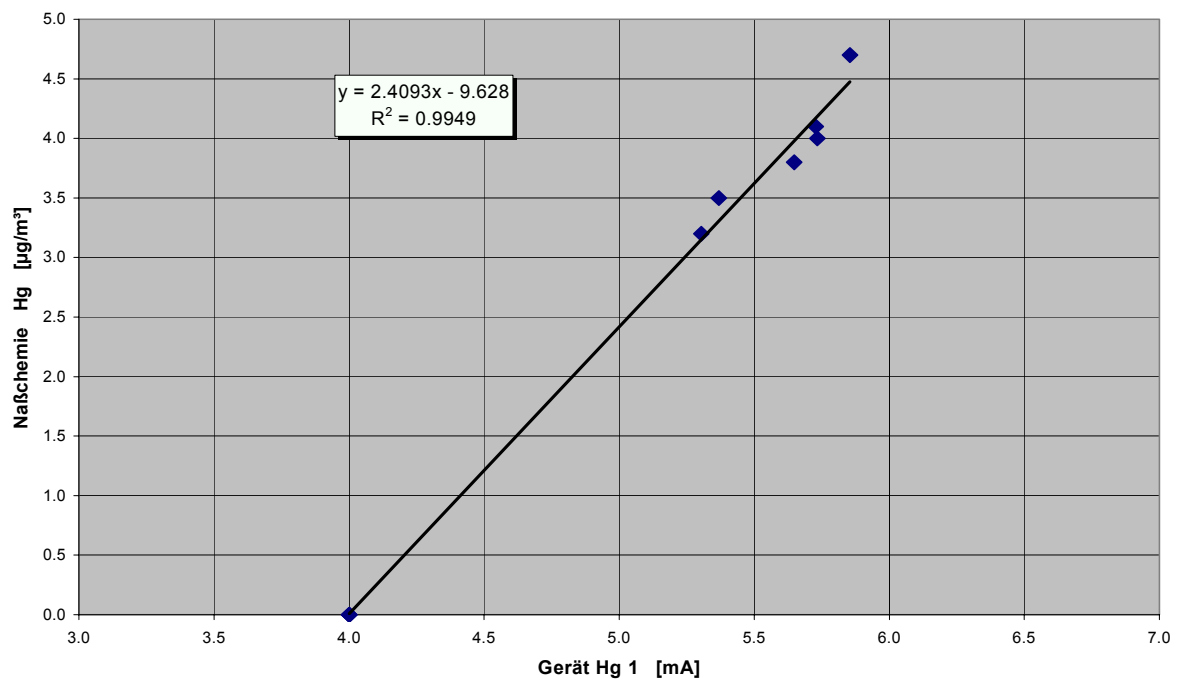


Bild 6.2.2: Musterkalibrierung von Hg 2 am 18.04.2000; 0 – 45 µg/m³

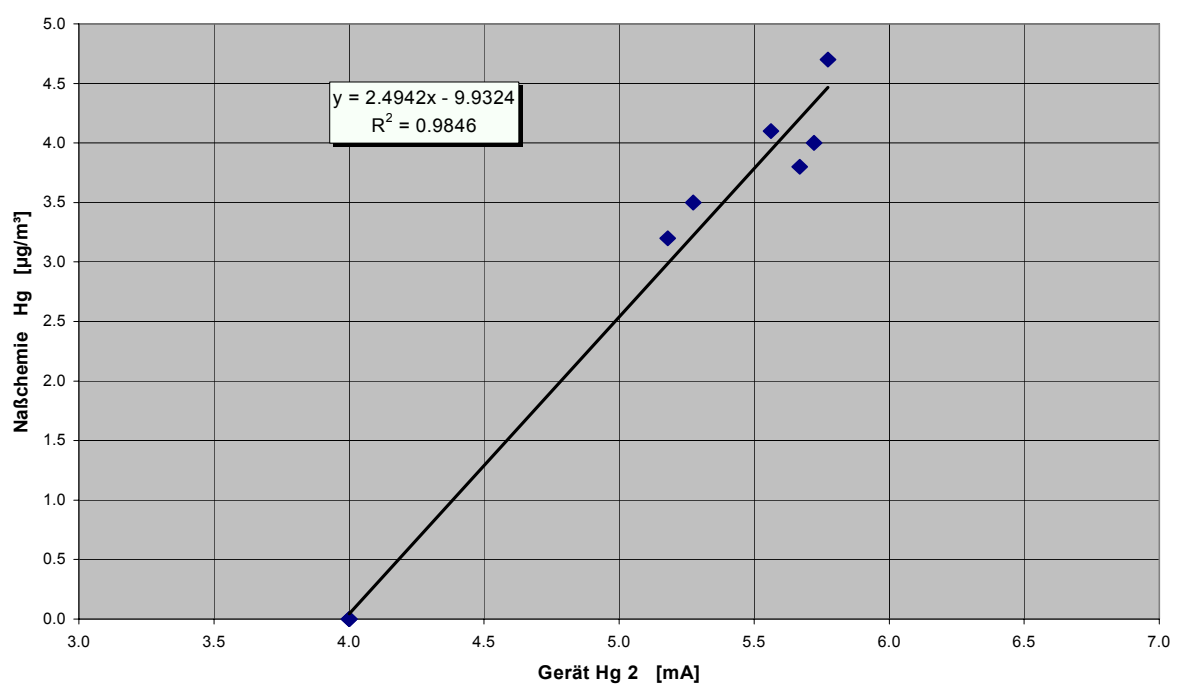


Bild 6.2.3: Musterkalibrierung von Hg 1 am 04.07.2000; 0 – 45 µg/m³

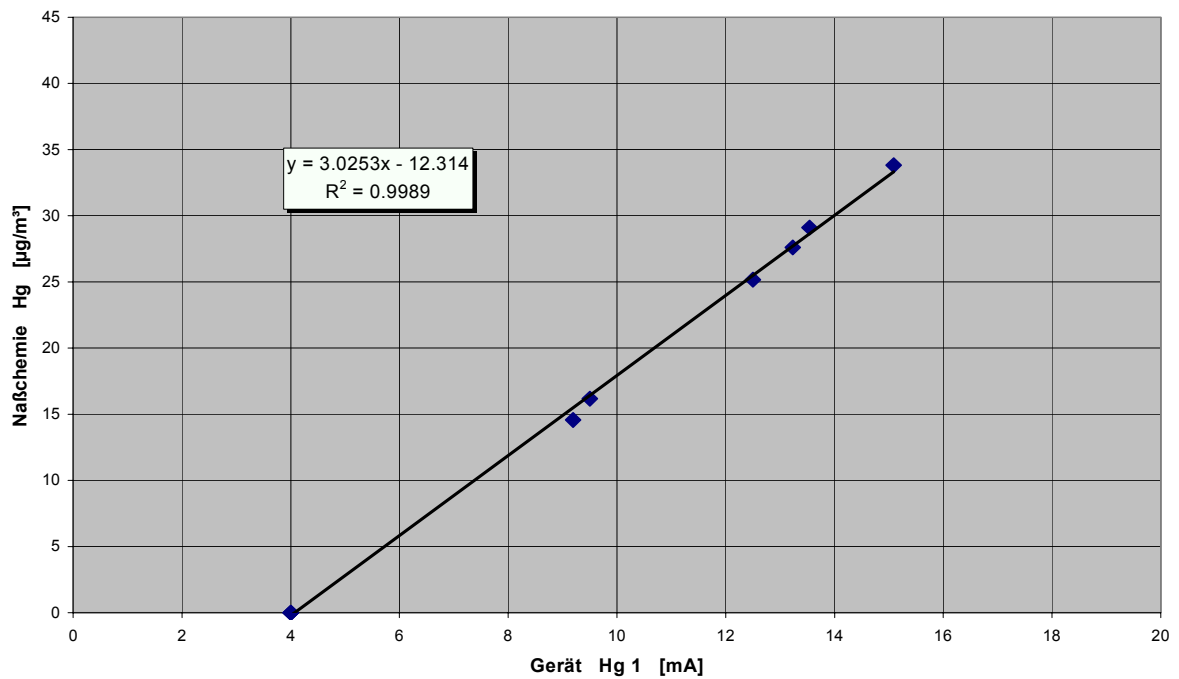


Bild 6.2.4: Musterkalibrierung von Hg 2 am 04.07.2000; 0 – 45 µg/m³

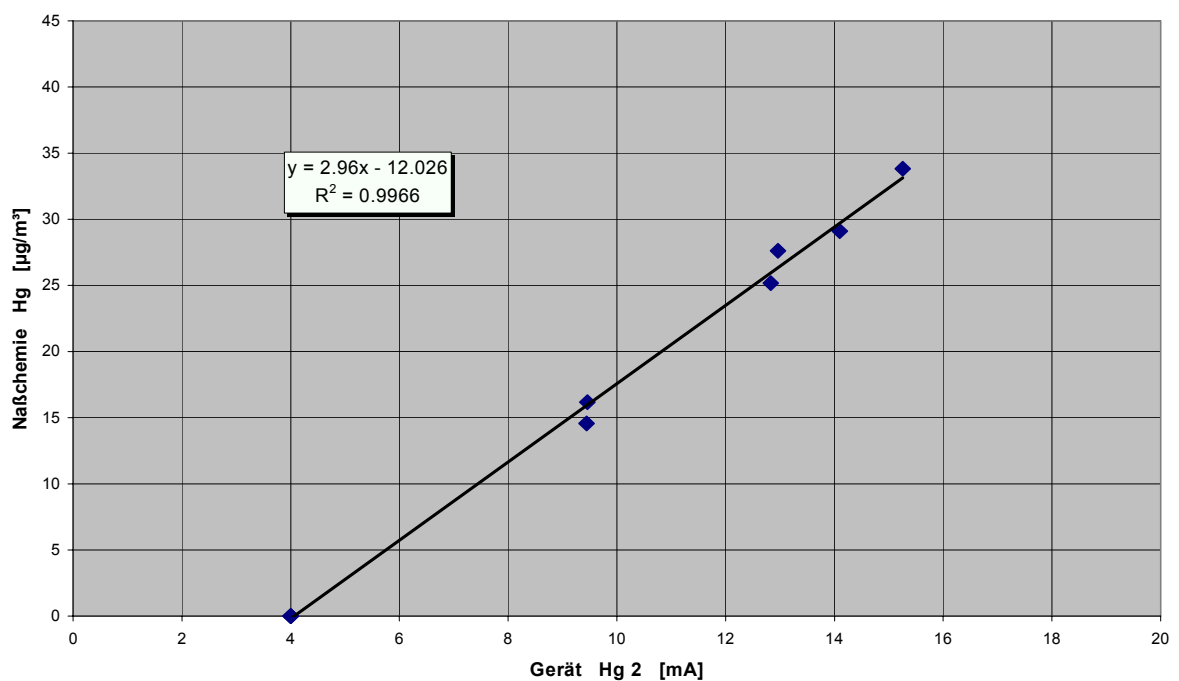


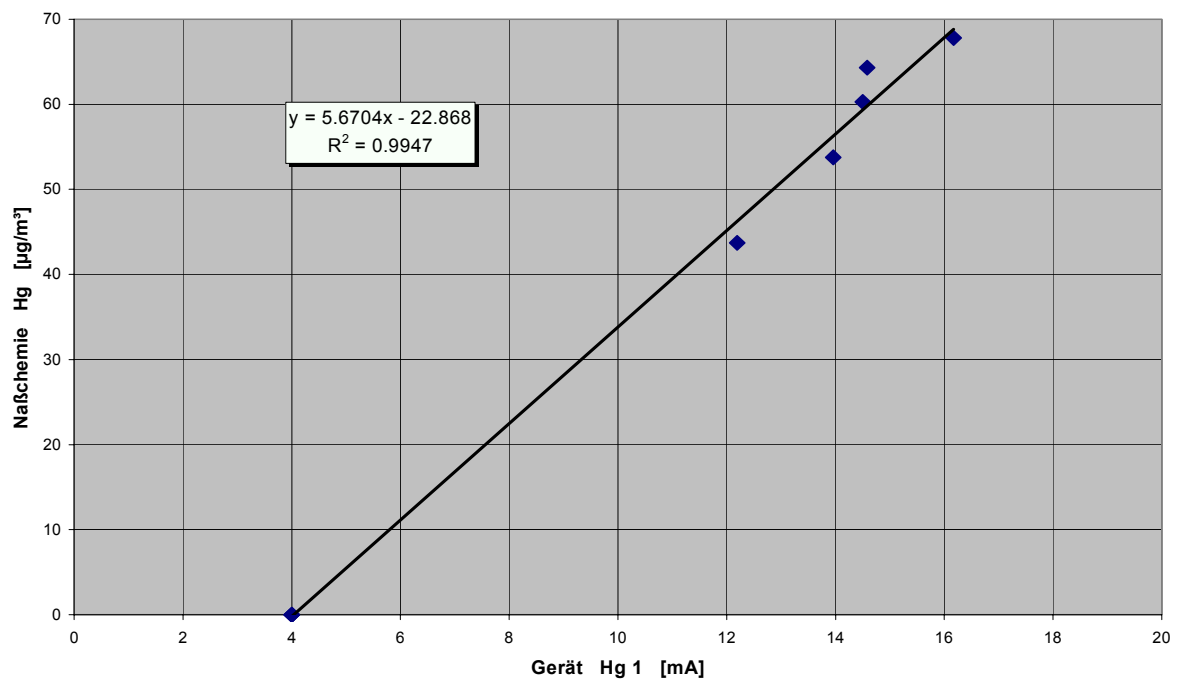
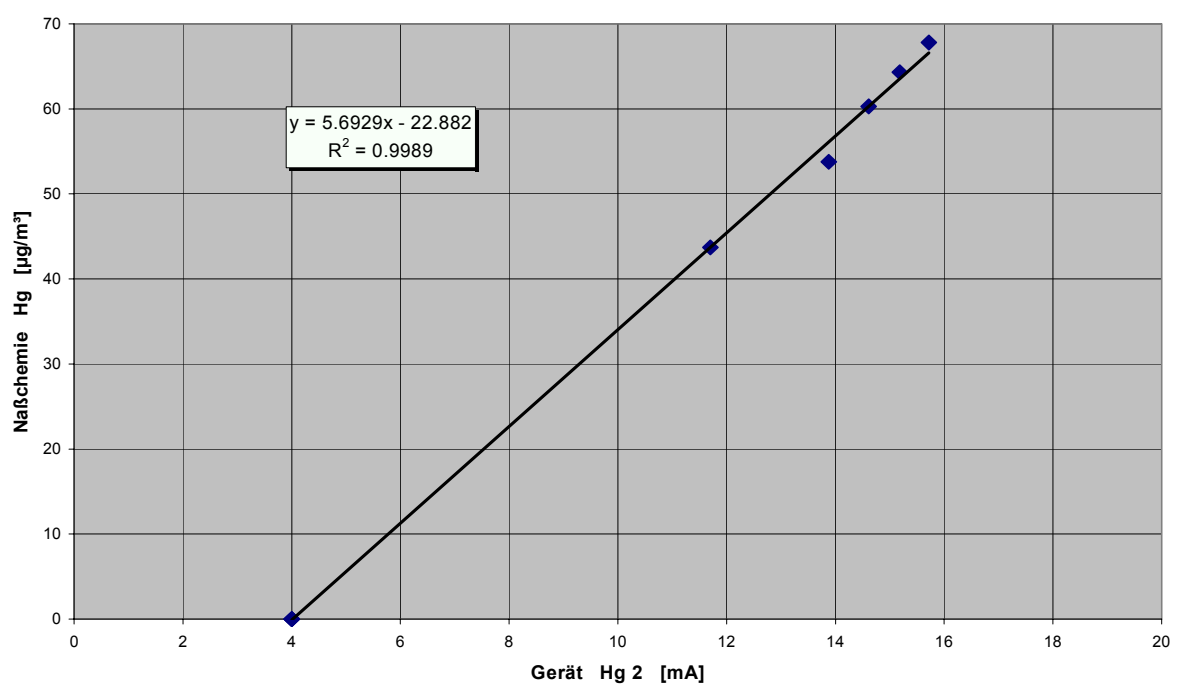
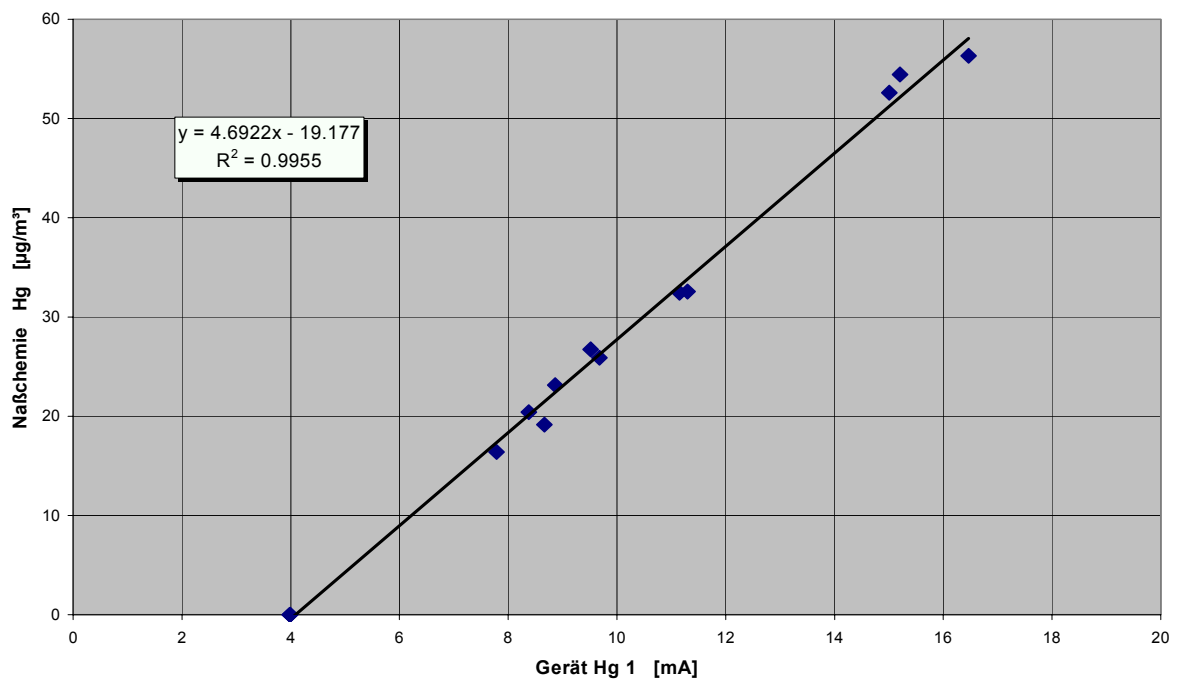
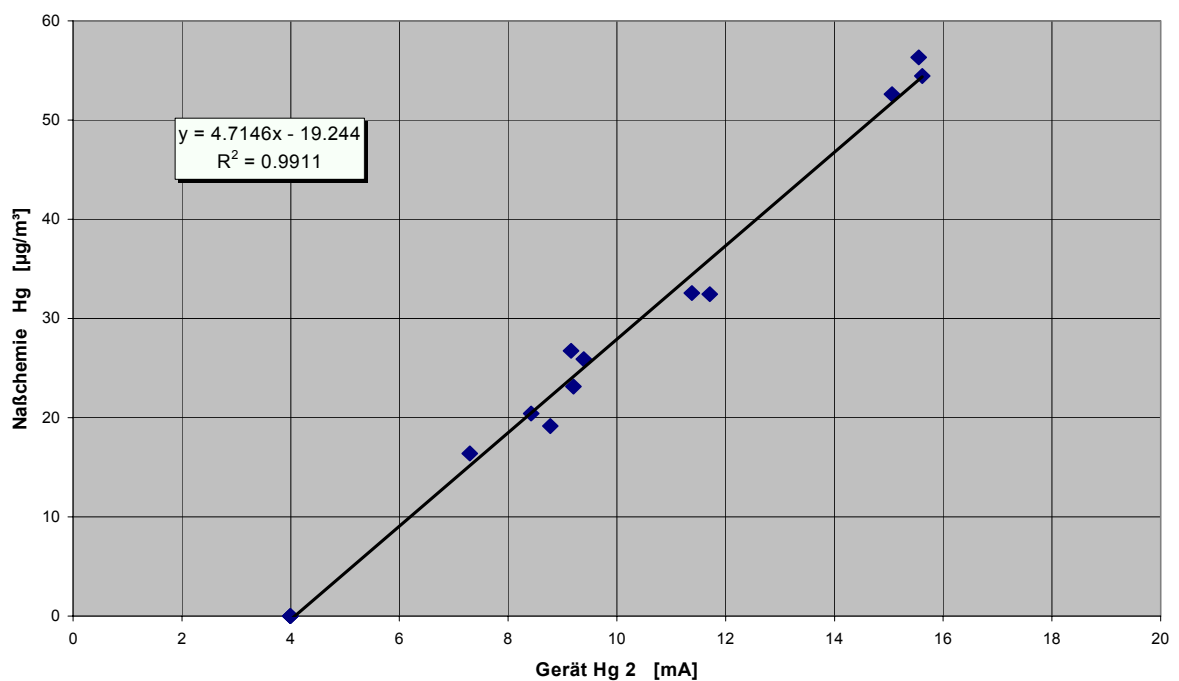
Bild 6.2.5: Musterkalibrierung von Hg 1 am 04.07.2000; 0 – 90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Bild 6.2.6: Musterkalibrierung von Hg 2 am 04.07.2000; 0 – 90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Bild 6.2.7: Musterkalibrierung von Hg 1 am 12.01.2001; 0 – 75 µg/m<sup>3</sup>Bild 6.2.8: Musterkalibrierung von Hg 2 am 12.01.2001; 0 – 75 µg/m<sup>3</sup>

### 6.3 Nachweisgrenze

Für die Bestimmung der Nachweisgrenze wurden die Ausführungen der VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 [6], zugrunde gelegt. Sie kann durch folgende Beziehung ermittelt werden:

$$x_{NWG} = 3 s_{(x_0)} + x_0$$

$x_{NWG}$  = Meßwert an der Nachweisgrenze  
 $s_{(x_0)}$  = Standardabweichung der Leerwerte  
 $x_0$  = mittlerer Leerwert

Für die Nachweisgrenze bezogen auf die Konzentration ergibt sich daher:

$$c_{NWG} = 3 s_{(x_0)} / K$$

$c_{NWG}$  = Konzentration an der Nachweisgrenze  
 $K$  = Steigungsfaktor der Eichkurve (Empfindlichkeit)

Die Nachweisgrenze für die beiden Geräte wurde in dem Zementwerk an quecksilberfreiem Abgas bestimmt. Hierzu wurden 5-Minuten-Mittelwerte über acht Meßtage ausgewertet. Die Tabelle 6.3.1 zeigt die Ergebnisse. Die zugrundeliegenden Meßwerte sind im Anhang 9 zusammengestellt.

Tabelle 6.3.1: Bestimmung der Nachweisgrenze im Feldversuch  
Meßbereich 0 - 45 µg/m³

Gerät		Hg 1	Hg 2
Anzahl der Meßwerte	n	800	800
mittlerer Leerwert	$x_0$ [mA]	4.002	4.009
Standardabweichung	$s_{(x_0)}$ [mA]	0.069	0.037
Nachweisgrenze	$x_{NWG}$ [mA]	4.21	4.12
Nachweisgrenze	$c_{NWG}$ [µg/m³]	0.59	0.31
Nachweisgrenze	NWG [% MBE]	1.30	0.69



## 6.4 Verfügbarkeit

Unter Verfügbarkeit wird das Verhältnis der Zeit, in der verwertbare Mittelwerte anfallen, zur gesamten Betriebszeit verstanden. Die Verfügbarkeit soll in der Eignungsprüfung mindestens 95 % betragen. Betrachtet wurde der Zeitraum vom 30. Aug. 2000 bis zum 15. Jan 2001.

	Hg 1	Hg 2
Betriebsstunden [h]	3323	3323
Wartungs- und Kontrollzeiten [h]	10	10
Ausfallzeiten durch Gerätestörungen [h]	143	110
Ausfallzeiten durch Netzspannungsausfall* [h]	104	104
Verfügbarkeit [%]	95,7	96,4

\* Die Ausfallzeit durch den anlagenbedingten Ausfall der Versorgungsspannung wurde bei der Berechnung der Verfügbarkeit nicht berücksichtigt.

Die Ausfallzeiten durch Gerätestörungen traten ausschließlich in den ersten beiden Monaten auf. Ab dem 01. Nov. 2000 laufen beide Analysensysteme störungsfrei mit hoher Reproduzierbarkeit.

## 6.5 Stabilität von Nullpunkt und Empfindlichkeit

Die Geräte führten alle 2 Stunden eine automatische Korrektur des Nullpunkts durch. Hierzu wird der Analysator über 5 Minuten mit quecksilberfreier Umgebungsluft (Iod-Aktivkohle) gespült. Während dieser Zeit und noch 2 Minuten länger wird das Statussignal „Wartung“ ausgegeben.

Während der Felderprobung wurden in regelmäßigen Abständen Nullpunkt und Empfindlichkeit kontrolliert. Für den Eichpunkt wurde Quecksilberstammlösung präzise in den Kalibrierreaktor dosiert, in welchem die Quecksilberionen quantitativ zu elementarem Quecksilber reduziert werden. Der Nullgasstrom wird durch diesen Reaktor gesaugt und fördert so das Quecksilber gasförmig in das Photometer.

Die Tabellen 6.5.1 und 6.5.2 zeigen die Ergebnisse. Die zugrundeliegenden Meßwerte sind im Anhang 10 zusammengestellt.

Tabelle 6.5.1: Maximale zeitliche Änderung des **Nullpunktes** im Wartungsintervall von einem Monat

Gerät		Hg 1	Hg 2
Drift Nullpunkt	[mA]	0,22	0,21
	[%-MBE]	<b>1,38</b>	<b>1,31</b>

Tabelle 6.5.2: Maximale zeitliche Änderung der **Empfindlichkeit** im Wartungsintervall von einem Monat

Gerät		Hg 1	Hg 2
Drift Eichpunkt	[mA]	0,34	0,29
	[%]	<b>2,30</b>	<b>1,93</b>

## 6.6 Reproduzierbarkeit

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden die Meßwerte aus der Dauererprobung an dem Zementwerk beider Quecksilber-Meßeinrichtungen miteinander verglichen. Betrachtet wurde der Zeitraum vom 06.10.00 bis 11.01.01.

Der Meßbereich wurde in vier Klassen eingeteilt:

Klasse 1: 0 bis 5 µg/m³

Klasse 2: 5 bis 10 µg/m³

Klasse 3: 10 bis 15 µg/m³

Klasse 4: 15 bis 45 µg/m³

Zur Berechnung der Reproduzierbarkeiten wurden aus den gemessenen 5-Minuten-Mittelwerten stichprobenartig Wertepaare herangezogen.

Die Standardabweichung  $s$  berechnet sich gemäß der VDI 2449 Blatt 1 [8] nach folgender Gleichung:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{1i} - y_{2i})^2}{2n}$$

mit:  $y_i$  ..... Meßwert einer einzelnen Messung am Punkt  $i$   
 $n$  ..... Anzahl Meßwertepaare

Die Standardabweichung multipliziert mit dem t-Faktor ergibt den Unsicherheitsbereich  $st$ . Für den t-Faktor wurde eine statistische Sicherheit von 95 % zugrunde gelegt.

$$st = s * t$$

Aus dem Meßbereichsendwert MBE und dem Unsicherheitsbereich  $st$  erhält man die Reproduzierbarkeit  $R$  (MBE):

$$R( MBE ) = \frac{MBE}{st}$$

Im Folgenden sind die Ergebnisse wiedergegeben. Im Anhang 11 sind die zugrundeliegenden Meßwertepaare zusammengestellt.

Tabelle 6.6.1 Reproduzierbarkeit

Klassenbreite [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0 - 5	5 - 10	10 - 15	15 - 45
Anzahl Stichproben	100	100	100	100
Meßbereichsendwert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	45	45	45	45
Klassenmittelwert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	2,5	7,4	12,2	19,9
Standardabweichung [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,1859	0,1994	0,2943	0,3158
t-Faktor	1,98	1,98	1,98	1,98
Reproduzierbarkeit bezogen auf				
• Meßbereichsendwert	<b>122</b>	<b>114</b>	<b>77</b>	<b>72</b>
• Klassenendwert	14	25	26	72
• Klassenmittelwert	7	19	21	32

Der geforderte Mindestwert von 30 für die Reproduzierbarkeit, bezogen auf den Meßbereichsendwert, wurde deutlich eingehalten.

## 6.7 Reaktionszeit und Vorlaufzeit

Beim normalen Betrieb der Meßgeräte ergaben sich unter Einbeziehung des gesamten Entnahmesystems (Sonde, Heizschlauch von 7 m Länge und Meßgasaufbereitung) und einem Meßgasvolumenstrom von 100 l/h folgende Werte:

		Hg 1	Hg 2
Totzeit	Sekunden	< 20	< 25
90 %-Zeit	Sekunden	< 180	< 190

Wegen der ausgeprägten Oberflächeneffekte des Quecksilbers kann die Einstellzeit bei einigen Meßgasmatrixen sowohl nach unten als auch nach oben abweichen.

Die Geräte sind etwa zwei Stunden nach dem Einschalten betriebsbereit. Bei Neuinstallation sollten die gasführenden Teile einen Tag vom Meßgas durchströmt werden, bevor die endgültige Stabilität der Meßwerte erreicht wird.

## 6.8 Wirkungsgrad des thermischen Konverters

Der thermokatalytische Reaktor zur Reduktion der ionischen Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber wurde am Ende des Feldtests abermals wie vor dem Feldtest (5.6) auf seine Wirksamkeit geprüft.

Der Wirkungsgrad des Konverters war bei allen Versuchen größer als 95 % entsprechend 96 % bezogen auf den Meßbereichsendwert von 45 µg/m³.

Die Meßwerte im Einzelnen sind im Anhang 6 zusammengefaßt.



## 6.9 Durchführung von Funktionsprüfung und Kalibrierung

Funktionsprüfung und Kalibrierung sind gemäß Richtlinie VDI 3950, Blatt 1 (Juli 1994), durchzuführen. Der Bericht über die Durchführung von Funktionsprüfung und Kalibrierung sollte in Anlehnung an Richtlinie VDI 3950, Blatt 2 E (September 2000) erfolgen.

Es sind folgende Punkte besonders zu beachten:

Bei der Sichtprüfung des Systems ist darauf zu achten, daß die vollständige Beheizung der Meßgaswege sichergestellt ist und daß der Konverter die richtige Arbeitstemperatur hat.

Es ist auf Verschmutzungen des Meßgasfilters, der Gaswege und des Photometers zu achten. Die einwandfreie Funktion von Rückspüleinheit und Kühler muß gewährleistet sein.

Die NaOH-Patrone zum Trocknen der Restfeuchte vor dem Photometer darf weder verbraucht noch feucht (Flüssigwasser) sein.

Die Iod-Aktivkohle am Photometer darf keine Verschleißspuren und Verschmutzungen aufweisen.

Die Funktion der gesamten Meßeinrichtung ist durch Aufgabe von  $\text{Hg}(0)$  und  $\text{HgCl}_2$  unter Einbeziehen der gesamten Meßgaswege zu prüfen.

Das Prüfverfahren der Empfindlichkeit des Betreibers muß überprüft werden.

Während der Kalibrierung muß der Systemdruck, der Meßgasvolumenstrom und die Meßgastemperatur überprüft und konstant gehalten werden.



## **6.10 Wartungsarbeiten des Betreibers**

Das Kondensatgefäß muß regelmäßig geleert werden.

Das gesamte Meßsystem ist einer Sichtprüfung zu unterziehen, um Verunreinigungen festzustellen (Gaswege, Photometer, ). Es ist darauf zu achten, daß die vollständige Beheizung der Meßgaswege sichergestellt ist und daß der Konverter die richtige Arbeitstemperatur hat. Die Kühlttemperaturen darf 3 °C nicht übersteigen.

Die NaOH-Patrone zum Trocknen der Restfeuchte vor dem Photometer darf weder verbraucht noch feucht (Flüssigwasser) sein.

Die Iod-Aktivkohle am Photometer darf keine Verschleißspuren und Verschmutzungen aufweisen.

Bei Austausch von gasführenden Teilen (Meßgasleitungen, Iod-Aktivkohle, NaOH-Patrone, Konverter) stellt sich im System ein neues Gleichgewicht erst nach bis zu 24 Stunden ein.

Der Meßgasvolumenstrom ist zu überprüfen und gegebenenfalls nachzujustieren.

Die Überprüfung des Nullpunktes und des Referenzpunktes erfolgt durch Aufgabe der Prüfgase auf den Kalibrierungseingang.

Das Photometer muß immer einen positiven Wert anzeigen. Bei Verschmutzungen driftet es in den negativen Bereich (Service-Bedarf!).

Die im Handbuch aufgeführten Wartungsarbeiten sind durchzuführen.

Wenn in Störfällen sehr hohen Staubkonzentrationen auftretenden, muß der Meßgasweg rückgespült und das Meßgasfilter gereinigt werden.

## **7. Vergleich der Prüfergebnisse mit den Mindestanforderungen**

### **1. Mindestanforderungen bei der Eignungsprüfung**

#### **1.1 Allgemeines**

##### **1.1.1**

Die Eignungsprüfung soll unter Beachtung der Begriffsbestimmungen der Richtlinie VDI 2449 Blatt 1 vom Febr. 1995, der Norm DIN ISO 6879 (Ausgabe Januar 1984) und der Norm DIN IEC 359 (Ausgabe September 1993) durchgeführt werden.

**Prüfergebnis:** Die Eignungsprüfung ist unter Beachtung der geforderten Begriffsbestimmungen durchgeführt worden.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

##### **1.1.2**

Die Einhaltung der Mindestanforderungen soll bei der Eignungsprüfung während eines wenigstens dreimonatigen Dauertestes nachgewiesen werden. Der Dauertest soll nach Möglichkeit an einem einzigen Prüfort während eines zusammenhängenden Zeitraumes durchgeführt werden. Nur in Ausnahmefällen können kürzere Prüfzeiträume aus Einsätzen an unterschiedlichen Prüforten auf den Dauertest angerechnet werden.

**Prüfergebnis:** Der Dauertest wurde an einem Zementwerk mit Sekundärbrennstoff gem. 17. BImSchV in der Zeit vom 20. Juni 2000 bis 23. Jan. 2001 durchgeführt.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

##### **1.1.3**

Bei der Eignungsprüfung soll der Zusammenhang zwischen der Geräteanzeige und dem mit einem Konventionsverfahren zum Beispiel als Massenkonzentration, Volumenkonzentration oder Volumenstrom ermittelten Wert des Meßobjektes im Abgas durch Regressionsrechnung ermittelt werden (Analysenfunktion). Jedem Meßgerät ist eine vom Hersteller ermittelte Geräte Kennlinie mitzuliefern. Die Geräte Kennlinie ist gemäß Richtlinie VDI 3950 Blatt 1 (Ausgabe Juli 1994) zu überprüfen.

**Prüfergebnis:** Der Zusammenhang zwischen der Geräteanzeige und einem Bezugsverfahren wurde durch naßchenische Vergleichsmessungen ermittelt. Die Kalibrierbarkeit der Meßeinrichtung wurde nachgewiesen.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

##### **1.1.4**





Die Justierung der Meß- und Auswerteeinrichtungen soll im Betrieb gegen unbefugtes oder unbeabsichtigtes Verstellen gesichert werden können.

**Prüfergebnis:** Die Meßeinrichtung ist in einen abschließbaren Meßschrank eingebaut. Der Zugriff kann über einen Passwortschutz geregelt werden.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.5

Die Lage des Nullpunktes (lebender Nullpunkt) der Geräteanzeige soll bei etwa 10 % oder 20 %, die Lage des Referenzpunktes bei etwa 70 % des Vollausschlages liegen.

**Prüfergebnis:** Der lebende Nullpunkt liegt bei 4 mA (im Bereich von 0 - 20 mA). Zur Einstellung des Referenzpunktes wird eine entsprechende quecksilberhaltige Lösung aufgegeben. Die Lage des Referenzpunktes kann so auf etwa 70 % des Vollausschlages gelegt werden.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.6

Die Meßeinrichtungen sollen so beschaffen sein, daß der Anzeigebereich auf die jeweilige Meßaufgabe abgestimmt werden kann. In der Regel soll der Anzeigebereich für Anlagen im Sinne der TA Luft und 13. BImSchV das 2,5- bis 3fache, für Anlagen der 17. BImSchV das 1,5fache des geltenden Emissionsgrenzwertes nach § 5 Abs. 1 Nr. 2 - Nr. 4 17. BImSchV betragen.

**Prüfergebnis:** Der Anzeigebereich ist bis zu einem Maximalwert von 0 - 500 µg/m<sup>3</sup> frei einstellbar. Bei der Eignungsprüfung war im Feldtest ein Meßbereich von 0 - 45 µg/m<sup>3</sup> eingestellt.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.7

Die Meßeinrichtungen müssen einen Meßwertausgang besitzen, an den ein zusätzliches Anzeige- oder Registriergerät angeschlossen werden kann.

**Prüfergebnis:** Es können zusätzliche Anzeige- oder Registriergeräte angeschlossen werden. Die Auswerteeinheit hat einen Stromausgang von 0 - 20 mA.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.1.8**

Die Meßeinrichtungen müssen in der Lage sein, einem nachgeschalteten Auswertesystem ihren jeweiligen Betriebszustand (Betriebsbereitschaft, Wartung, Störung) über Statussignale mitzuteilen.

**Prüfergebnis:** Die geprüfte Quecksilbermeßeinrichtung ist mit Status-Ausgängen für Störung und Wartung ausgestattet.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.1.9**

Die Verfügbarkeit der Meßeinrichtungen muß im Dauereinsatz mindestens 90 % und in der Eignungsprüfung 95 % erreichen. (Die Verfügbarkeit beschreibt den Zeitanteil während dessen verwertbare Meßergebnisse zur Beurteilung des Emissionsverhaltens einer Anlage anfallen.)

**Prüfergebnis:** Nur zu Beginn des Dauerstandsversuchs traten gerätebedingte Störungen auf. Die Verfügbarkeit der beiden Meßeinrichtungen lag im Zeitraum vom 30. Aug. 2000 bis zum 15. Jan. 2001 bei 95,7 % bzw 96,4 %.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.1.10**

Das Wartungsintervall der Meßeinrichtungen ist zu ermitteln und anzugeben. Das Wartungsintervall muß mindestens 8 Tage betragen.

**Prüfergebnis:** Das während der Eignungsprüfung ermittelte Wartungsintervall beträgt einen Monat. Es ist jedoch anlagenspezifisch und ist im Einzelfall zu ermitteln.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.1.11**

Die Reproduzierbarkeit RD ist aus Doppelbestimmungen zu ermitteln. Sie ist zu bestimmen nach:

$RD = \text{Meßbereichsendwert} : SD \cdot t_f; 0,95$

SD : Standardabweichung aus Doppelbestimmungen,

$t_f; 0,95$  : Studentfaktor; statistische Sicherheit 95 %.

Die Doppelbestimmungen sind mit zwei baugleichen vollständigen Meßeinrichtungen am gleichen Meßort zeitgleich durchzuführen. Die Reproduzierbarkeit ist im kleinsten Meßbereich unter Berücksichtigung von Nr. 1.1.6 zu bestimmen.



**Prüfergebnis:** Die Reproduzierbarkeit wurde durch Vergleichsmessungen während der Dauererprobung mit zwei Meßeinrichtungen aus Doppelbestimmungen ermittelt.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.12

Die Eignungsprüfung umfaßt die vollständige Meßeinrichtung einschließlich Probenahme, Probenaufbereitung und Datenausgabe. Die Bedienungsanleitung des Herstellers, die in deutscher Sprache vorliegen muß, ist in die Eignungsprüfung einzubeziehen.

**Prüfergebnis:** Die Eignungsprüfung umfaßte zwei vollständige Meßeinrichtungen (Typ HM 1400 TR). Die Bedienungsanleitung des Herstellers ist in die Eignungsprüfung einbezogen.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.13

Die Mindestanforderungen müssen unter den nachstehend aufgeführten Nenngebrauchsbedingungen gemäß DIN IEC 539, Nenngebrauchsbereich II, eingehalten werden:

- a) Netzspannung,
- b) relative Luftfeuchtigkeit,
- c) Gehalt der Luft an Flüssigwasser,
- d) Schwingung.

Für die Betriebslage sind die Toleranzgrenzen vom Hersteller festzulegen.

**Prüfergebnis:**

- a) Der Einfluß verschiedener Netzspannungen im Bereich von 190 V bis 260 V lag für den Nullpunkt unter 0,2 % MBE und für die Empfindlichkeit unter 0,3 %.
- b) Ein Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit von 20% bis 85% konnte nicht festgestellt werden.
- c) Ein Einfluß von Spritzwasser auf das Meßsystem konnte nicht festgestellt werden. Der Meßschrank spritzwassergeschützt: Schutzart IP 56 nach EN 60529.
- d) Die bei der Dauererprobung auf die Meßsysteme wirkenden Schwingungseinflüsse haben keine feststellbaren Einflüsse verursacht.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.



#### 1.1.14

Bei Meßeinrichtungen mit automatischer Funktionsprüfung und Nachjustierung sind diese Funktionen in die Eignungsprüfung einzubeziehen. Der maximal zulässige Korrekturbereich, in dem eine Nachjustierung möglich ist, ist zu ermitteln. Wird dieser überschritten, muß ein Statussignal gegeben werden.

**Prüfergebnis:** Die Geräte waren während der Eignungsprüfung so eingestellt, daß sie alle 2 Stunden eine automatische Korrektur des Nullpunkts erfolgte. Wird der Bereich von  $\pm 3 \%$  des Meßbereichsendwertes überschritten, so wird das Statussignal „Störung“ ausgegeben.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.15

Der Einsatz der Meß- und Auswerteeinrichtungen muß in den nachstehenden Bereichen der Umgebungstemperatur möglich sein:

- für Baugruppen mit Installation im Freien (ungeschützte Umgebungsbedingungen)  $-20 \text{ °C}$  bis  $50 \text{ °C}$ ,
- für Baugruppen mit Installation an temperaturkontrollierten Orten  $5 \text{ °C}$  bis  $40 \text{ °C}$ .

**Prüfergebnis:** Der Einfluß der Umgebungstemperatur wurde im Bereich  $5 \text{ °C}$  bis  $40 \text{ °C}$  geprüft. Der Analysator HM 1400 TR ist in einem Temperaturbereich von  $5 \text{ °C}$  bis  $30 \text{ °C}$  einsetzbar.

**Urteil:** Anforderung **eingeschränkt** erfüllt.

#### 1.1.16

Bei teilstromentnehmenden Meßsystemen ist der Einfluß von Änderungen des Probegasdurchflusses auf das Meßsignal anzugeben und soll  $\pm 1 \%$ , bezogen auf den Meßbereich, nicht überschreiten. Bei Über-/Unterschreiten des zulässigen Wertes ist ein Statussignal vorzusehen.

**Prüfergebnis:** Im Labortest wurde kein Einfluß des Probegasdurchflusses auf das Meßsignal festgestellt. Am Ende der Prüfung im Feldtest wurde ein geringer Einfluß gefunden. Bei Über-/Unterschreiten von einstellbaren Grenzwerten des Volumenstroms wird ein Statussignal ausgegeben.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.1.17

entfällt



Verweise auf:

## **1.2 Staubförmige Emissionen**

### **1.2.1 Bestimmung der Massenkonzentration**

#### **1.2.1.2**

Die zeitliche Änderung der Nullpunktanzeige hat im Wartungsintervall

$\pm 2 \%$  (Meßbereich  $\geq 20 \text{ mg/m}^3$ ) bzw.

$\pm 3 \%$  (Meßbereich  $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ )

des Anzeigebereiches nicht zu überschreiten.

Die zeitliche Änderung der Referenzpunktanzeige hat im Wartungsintervall

$\pm 2 \%$  (Meßbereich  $\geq 20 \text{ mg/m}^3$ ) bzw.

$\pm 3 \%$  (Meßbereich  $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ )

des Sollwertes nicht zu überschreiten.

**Prüfergebnis:** Die zeitliche Änderung der Nullpunktanzeige betrug im Wartungsintervall von einem Monat weniger als 1,4 % des Anzeigebereiches bei automatischer Nullpunktskalibrierung alle zwei Stunden.

Die zeitliche Änderung der Referenzpunktanzeige betrug im Wartungsintervall von einem Monat weniger als 2,3 % bei automatischer Nullpunktskalibrierung alle zwei Stunden.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### **1.2.1.3**

Die Abweichung der Istwerte von den Sollwerten der Gerätekenmlinie gemäß Ziffer

1.1.3 hat nicht mehr als  $\pm 2 \%$  des Anzeigebereiches zu betragen.

**Prüfergebnis:** Die Gerätekenmlinie wurde im Labor für den Meßbereich 0 – 45  $\mu\text{g/m}^3$  überprüft. Die Abweichung betrug maximal 1,0 % des Anzeigebereiches.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.



## 1.3 Gasförmige Emissionen

### 1.3.1

#### Allgemeine Anforderungen

##### 1.3.1.1

Die Nachweisgrenze der Meßeinrichtung hat im empfindlichsten Meßbereich folgende Werte nicht zu überschreiten:

1. Aufgabenstellungen gemäß 13. BImSchV und TA Luft:  $\pm 5 \%$  vom Anzeigebereich,
2. Aufgabenstellungen gemäß 17. BImSchV:  $\pm 5 \%$  vom Grenzwert des Tagesmittelwertes.

**Prüfergebnis:** Die Nachweisgrenze der Meßeinrichtung wurde im Meßbereich  $0 - 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mit  $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bestimmt. Dieses sind  $2,0 \%$  des Grenzwerts des Tagesmittelwertes von  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (17. BImSchV).

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

##### 1.3.1.2

Die Änderung der Nullpunkt- und der Referenzpunktanzeige sind über den in 1.1.15 genannten Temperaturbereich zu ermitteln; diese Änderungen sollen über den gesamten Temperaturbereich, ausgehend von  $20^\circ\text{C} \pm 5 \%$  vom Anzeigebereich nicht überschreiten.

Eine Beeinflussung des Null- bzw. Referenzpunktes durch Änderung der Temperatur des Meßgutes ist durch geeignete Maßnahmen zu kompensieren.

**Prüfergebnis:** Der Analysator HM 1400 TR ist nur in einem Temperaturbereich von  $5^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  einsetzbar. Mit automatischer Nullpunktkorrektur ist der Temperatureinfluß auf den Nullpunkt kleiner als  $1 \%$ -MBE und auf den Referenzpunkt kleiner als  $2 \%$ -MBE.

**Urteil:** Anforderung **eingeschränkt** erfüllt.

**1.3.1.3**

Der Störeinfluß durch die Querempfindlichkeit gegenüber im Meßgut enthaltenen Begleitstoffen in den üblicherweise in Abgasen auftretenden Massenkonzentrationen hat insgesamt nicht mehr als  $\pm 4\%$  des Anzeigebereiches zu betragen. Kann diese Forderung nicht eingehalten werden, soll der Einfluß der jeweiligen Störkomponente auf das Meßsignal durch geeignete Maßnahmen berücksichtigt werden.

**Prüfergebnis:** Die maximale Querempfindlichkeit gegenüber geprüften Komponenten lag bei  $+2,8\%$ -MBE.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.3.1.4**

Die Einstellzeit (90-%-Zeit) der Meßeinrichtungen einschließlich Probenahmesystem soll nicht mehr als 200 Sekunden betragen.

**Prüfergebnis:** Im Feldtest wurde eine Einstellzeit von 190 s festgestellt. Wegen ausgeprägter Oberflächeneffekte kann sie aber im Einzelfall abweichen.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.3.1.5**

Es gelten die Anforderungen nach 1.2.1.2 und 1.2.1.3.

**Prüfergebnis:** siehe dort!

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

**1.3.1.6**

Probenahme und Probenaufbereitung sind bezüglich Werkstoff und Beheizung so zu gestalten, daß eine einwandfreie Feststofffilterung erreicht und Umsetzungen sowie Verschleppungseffekte durch Adsorptions- und Desorptionserscheinungen so weit wie möglich vermieden werden.

**Prüfergebnis:** Die Probenahmesonde ist mit einem Feststoff-Filter ausgestattet. Die Gaswege sind bis zum thermokatalytischen Reaktor auf  $180\text{ °C}$  ohne Unterbrechung beheizt. Durch die Werkstoff-Wahl werden Sorptionseffekte minimiert.

**Urteil:** Anforderung erfüllt.



#### 1.3.1.7

Die Reproduzierbarkeit nach 1.1.11 soll den Wert 30 nicht unterschreiten.

**Prüfergebnis:** Die folgenden Reproduzierbarkeiten wurden bestimmt:

Klasse 0 – 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :	122	Klasse 5 – 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :	114
Klasse 10 – 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :	77	Klasse 15 – 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :	72

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

#### 1.4.4 Besondere Anforderungen an Meßeinrichtungen für Aufgaben gemäß 17. BImSchV

##### 1.4.4.1

Die Mindestanforderungen für Schadstoffe sind im Bereich des Grenzwertes für Tagesmittelwerte nachzuweisen.

Es soll der Meßbereich bis zum 1,5fachen des Grenzwertes für Halbstundenmittelwerte, bei CO bis zum 2fachen des Grenzwertes für Kurzzeitwerte abgedeckt werden. Die Kalibrierung von CO-Meßgeräten ist auf Basis von Zehnminutenwerten vorzunehmen.

**Prüfergebnis:** Die Mindestanforderungen wurden im Bereich des Grenzwertes für Tagesmittelwerte nachgewiesen. Die Bewertung des Geräts bezog sich auf den Meßbereich von 0 - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Urteil:** Anforderung erfüllt.

## 8. Zusammenfassung und Beurteilung

Im Auftrag der Firma VEREWA, Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH, Hamburg, war Eignungsprüfung der Quecksilber-Meßeinrichtung HM 1400 TR für kontinuierliche Emissionsmessungen nach 13. BImSchV und TA Luft sowie nach 17. BImSchV [1,2,3] durchzuführen.





Die Eignungsprüfung erfolgt auf der Grundlage des Rundschreibens „Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen“ gemäß der „Richtlinie über die Eignung, den Einbau, die Kalibrierung, die Wartung von Meßeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen...“ (RdSchr. d. BMU v. 08.06.1998 – IG I3 - 51 134/3) [4].

Die zu prüfende Meßeinrichtung besteht aus dem Meßschrank mit Analysator, Konverter, Kühler und Pumpe und den beheizten Bauteilen Meßgaschlauch, Probenahmesonde und Filtereinheit.

Es kann festgestellt werden, daß die geprüfte Quecksilber-Meßeinrichtung die Mindestanforderungen erfüllt. Es wird daher empfohlen das Gerät als geeignet bekanntzugeben.

Modell : **VEREWA Hg-Dampfmonitor HM 1400 TR**  
Analysator für Quecksilber 0 - 45 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

Hersteller : **VEREWA Umwelt- und Prozessmesstechnik GmbH, Hamburg**

Eignung : Gesamt-Quecksilbermessung an Anlagen gemäß 13. BImSchV (Großfeuerungsverordnung) und TA Luft sowie nach 17. BImSchV (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe). Kleinster Meßbereich: 0 – 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Hinweise : Der Analysator HM 1400 TR ist nur in einem Temperaturbereich von 5 °C bis 30 °C einsetzbar.  
Bei der jährlichen Funktionsprüfung ist definiertes, feuchtes Hg-Prüfgas Mit  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(0)$  einzusetzen.

Matthias Kailuweit

Dr. Wolfgang Redmann

Sachverständige der  
Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH



## **Anhang**

### **Anhang 1: Literatur**

- [1] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen: Richtlinie über die Eignung, den Einbau, die Kalibrierung, die Wartung von Meßeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen und die kontinuierliche Erfassung von Bezugs- bzw. Betriebsgrößen zur fortlaufenden Überwachung der Emissionen besonderer Stoffe, die Auswertung von kontinuierlichen Emissionsmessungen, die Bewertung der Rußzahlmessungen bei Heizöl-EL- Feuerungen.  
RdSchr. d. BMU v. 08.06.1998 – IG I3 - 51 134/3;  
BMBl. 1998, 28, S. 543 – 556.
  
- [2] TÜV Rheinland - Institut für Umweltschutz und Energietechnik -  
Bericht über die modellhafte Eignungsprüfung des Gesamtquecksilbermessgerätes HM 1400 der Fa. VEREWA Mess- und Regeltechnik GmbH,  
Mühlheim.  
TÜV-Bericht: 936/803002; Köln, den 29.02.1996.
  
- [3] VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 / Oktober 1975  
Messen von Partikeln; Staubmessungen in strömenden Gasen  
Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung; Übersicht
  
- [4] VDI-Richtlinie 3868, Blatt 2 E / Nov. 1995  
Bestimmung der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen – Messen von Quecksilber – Atomabsorptionsspektrometrie mit Kalddampftechnik
  
- [5] VDI-Richtlinie 3950, Blatt 1 / Juli 1994  
Kalibrierung automatischer Emissionsmeßeinrichtungen
  
- [6] VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 / Februar 1995  
Prüfkriterien von Meßverfahren  
Ermittlung von Verfahrenskenngrößen  
für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immissionen)  
  
VDI-Verlag, Düsseldorf

00CU014

**Anhang 2: Meßwerte zum Einfluß der Umgebungstemperatur**

00CU014

**Anhang 3: Meßwerte zum Einfluß von Netzspannungsschwankungen**

00CU014

**Anhang 4: Meßwerte zur Eichfunktion (GeräteKennlinie)**

00CU014

**Anhang 5: Meßwerte zu den Querempfindlichkeiten**

00CU014

**Anhang 6: Meßwerte zum Wirkungsgrad des thermischen Konverters**



00CU014

**Anhang 7: Meßwerte zum Einfluß des Probengasdurchflusses**

00CU014

**Anhang 8: Meßwerte zur Kalibrierung durch Vergleichsmessungen**

00CU014

**Anhang 9: Meßwerte zur Bestimmung der Nachweisgrenze**

00CU014

**Anhang 10: Meßwerte zur Stabilität von Nullpunkt und Empfindlichkeit**

**Anhang 11: Meßwerte zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit**

00CU014

**Anhang 12: Betriebshandbuch VEREWA Hg-Dampfmonitor HM 1400 TR**