

**TÜV RHEINLAND
ENERGIE UND UMWELT GMBH**



Bericht über die Ergänzungsprüfung der Mess-
einrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instru-
ments GmbH und IMT Innovative Messtechnik
GmbH für die Komponente Hg

TÜV-Bericht Nr.: 936/21221608/A
Köln, 20. März 2013

www.umwelt-tuv.de



luft@de.tuv.com

**Die TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH ist mit der Abteilung Immissionsschutz
für die Arbeitsgebiete:**

- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Luftverunreinigungen und Geruchsstoffen;
- Überprüfung des ordnungsgemäßen Einbaus und der Funktion sowie Kalibrierung kontinuierlich arbeitender Emissionsmessgeräte einschließlich Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung;
- Feuerraummessungen;
- Eignungsprüfung von Messeinrichtungen zur kontinuierlichen Überwachung der Emissionen und Immissionen sowie von elektronischen Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung
- Bestimmung der Schornsteinhöhen und Immissionsprognosen für Schadstoffe und Geruchsstoffe;
- Bestimmung der Emissionen und Immissionen von Geräuschen und Vibrationen, Bestimmung von Schalleistungspegeln und Durchführung von Schallmessungen an Windenergieanlagen

nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert.

Die Akkreditierung ist gültig bis 22-01-2018. DAKkS-Registriernummer: D-PL-11120-02-00.

Die auszugsweise Vervielfältigung des Berichtes bedarf der schriftlichen Genehmigung.

**TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH
D- 51105 Köln, Am Grauen Stein, Tel: 0221 806-2756, Fax: 0221 806-1349**

Leerseite

Kurzfassung

Im Auftrag der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH führte die TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH die Ergänzungsprüfung der Emissionsmesseinrichtung SM-4 für die Komponente Hg entsprechend den Richtlinien für kontinuierliche Emissionsmessungen [1] und der Richtlinie DIN EN 15267-3 [4] durch.

Das Gerät wurde für den Einsatz an genehmigungsbedürftigen Anlagen und Anlagen der 27. BImSchV zur Emissionsüberwachung entwickelt. Aufgrund der Beschlüsse der zuständigen Stelle in Deutschland wurde zunächst die Zulassung an genehmigungsbedürftigen Anlagen und Anlagen der 27. BImSchV durch Laborprüfung und Feldtests an einer industriellen Müllverbrennungsanlage, an einem Großkraftwerk und an einem Kalkdrehrohr-ofen für den momentan relevanten Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ erreicht.

Vor dem Hintergrund der Diskussion um niedrigere Grenzwerte bei Umsetzung der IED-Richtlinie hatten die Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT GmbH den TÜV Rheinland beauftragt, auf Basis der vorhandenen Messergebnisse eine Bewertung der Messeinrichtung zur Überwachung eines Grenzwertes 0,02 mg/m³ durchzuführen. Die Ergebnisse der Neubewertung der Messergebnisse sind in den entsprechenden Punkten im vorliegenden Bericht dargestellt.

Zur letzten Sitzung des zuständigen Ausschusses im Herbst 2012 wurde ein entsprechender Bericht vorgelegt. Der Ausschuss hat der grundsätzlichen Vorgehensweise zur Durchführung der Untersuchungen zugestimmt, hat aber gefordert insbesondere die Querempfindlichkeitsuntersuchungen für zwei Geräte des Gerätetyps SM-4 noch einmal komplett durchzuführen. Deshalb wurde im vorliegenden Bericht die folgende Vorgehensweise gewählt.

Durchführung von weiteren Laboruntersuchungen im Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³

- Linearitätsuntersuchungen
- Bestimmung der Wiederholbarkeit an Null- und Referenzpunkt
- Querempfindlichkeitsuntersuchungen
- Bestimmung der Einstellzeit

Alle aus dem ursprünglichen Eignungsprüfbericht übernommenen Tabellen und Abbildungen sind grau unterlegt.

Während des Feldtests an dem Kalkdrehrohrföfen waren ebenfalls Untersuchungen im Messbereich 0 bis 30 µg/m³ durchgeführt worden. Dies waren:

- Linearitätsuntersuchungen
- Bestimmungen der Responsezeit
- Driftuntersuchungen über einen Monat

Diese Untersuchungen sind ebenfalls im vorliegenden Bericht dargestellt.

Zusätzlich wurde eine neue Softwareversion in die Messeinrichtung eingeführt. Diese wurde im Rahmen der vorliegenden Prüfung und während des durchgeführten Jahresaudit bei den Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT GmbH ebenfalls untersucht.

Die Messeinrichtung SM-4 arbeitet nach dem Prinzip der UV-photometrischen Bestimmung des Gesamtquecksilbers. Nach der Probenahme wird das Probengas direkt in der Probenahmesonde verdünnt und mittels eines speziellen Katalysators wird alles im Probengas befindliche Quecksilber zu Hg(0) umgesetzt. Die Analytik erfolgt dann nach einem vorgeschalteten Amalgamierungsschritt im Analysatorenschrank.

Die geprüften Messbereiche betragen somit:

Komponente	Zertifizierungsbereich	zusätzliche Messbereiche	Einheit
Hg	0 – 30	0 – 45 / 100	µg/m ³

Bei der Eignungsprüfung wurden die Bedingungen der Mindestanforderungen der DIN EN 15267-3 [4] erfüllt. Bei der Bewertung der vorhandenen Messergebnisse zeigte sich, dass die Messeinrichtung zur Überwachung eines Grenzwertes von 0,02 mg/m³ geeignet ist. Damit erfüllt das Messgerät auch die Anforderungen der QAL1 der DIN EN 14181 [6].

Seitens der TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH wird daher eine Veröffentlichung als eignungsgeprüfte Messeinrichtung zur laufenden Aufzeichnung der Emissionen am genehmigungsbedürftigen Anlagen und Anlagen der 27. BImSchV vorgeschlagen.

Darüber hinaus wird vorgeschlagen, die Messeinrichtung für den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³ zuzulassen, da aus dem vorhandenen Datensatz hervorgeht, dass die Messeinrichtung die entsprechenden Anforderungen erfüllt.



Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg

Geprüftes Gerät:	SM-4																				
Hersteller:	Mercury Instruments GmbH Liebigstraße 5 85757 Karlsfeld und IMT Innovative Messtechnik GmbH Am Forst 11 92648 Vohenstrauß																				
Prüfzeitraum:	April 2010 bis März 2013																				
Berichtsdatum:	20. März 2013																				
Berichtsnummer:	936/21221608/A																				
Bearbeiter:	Dipl.-Ing. Carsten Röllig carsten.roellig@de.tuv.com																				
Fachlich Verantwortlicher:	Dr. Peter Wilbring peter.wilbring@de.tuv.com																				
Berichtsumfang:	<table><tr><td>Bericht:</td><td></td><td>134</td><td>Seiten</td></tr><tr><td>Anhang</td><td>ab Seite</td><td>135</td><td></td></tr><tr><td>Handbuch</td><td>ab Seite</td><td>200</td><td></td></tr><tr><td>Handbuch</td><td>mit</td><td>63</td><td>Seiten</td></tr><tr><td>Gesamt</td><td></td><td>263</td><td>Seiten</td></tr></table>	Bericht:		134	Seiten	Anhang	ab Seite	135		Handbuch	ab Seite	200		Handbuch	mit	63	Seiten	Gesamt		263	Seiten
Bericht:		134	Seiten																		
Anhang	ab Seite	135																			
Handbuch	ab Seite	200																			
Handbuch	mit	63	Seiten																		
Gesamt		263	Seiten																		

Leerseite

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeines	13
1.1	Bekanntgabevorschlag.....	13
1.2	Zusammenfassende Darstellung der Prüfergebnisse	14
2.	Aufgabenstellung	21
2.1	Art der Prüfung.....	21
2.2	Zielsetzung	21
2.3	Bestimmung der Gesamtunsicherheit	21
3.	Beschreibung der geprüften Messeinrichtung	22
3.1	Messprinzip.....	22
3.2	Umfang und Aufbau der Messeinrichtung	22
3.3	Installation der Messeinrichtung (Höhendifferenz Sonde - Analysator).....	28
4.	Prüfprogramm.....	31
4.1	Laborprüfung (der ursprünglichen Eignungsprüfung)	32
4.2	Feldtest (der ursprünglichen Eignungsprüfung).....	33
5.	Standardreferenzmessverfahren	35
5.1	Messverfahren (kontinuierliche Messverfahren)	35
5.2	Messverfahren (diskontinuierliche Messverfahren)	35
5.3	Ermittlung der Abgasrandbedingungen	36
5.4	Prüfgase und Prüfstandards.....	37
6.	Prüfergebnisse.....	38
6a	Allgemeine Anforderungen.....	38
6a.1	[5.1 Anwendung der Mindestanforderung].....	38
6a.2	[5.2 Zu prüfende Bereiche].....	39
6a.3	[5.3 Herstellungsbeständigkeit und Änderung der Gerätekonfiguration]	42
6a.4	[5.4 Qualifikation der Prüflaboratorien]	43
6b	Laborprüfungen.....	44
6b.1	[6.1 Automatische Messeinrichtungen für die Prüfung].....	44
6b.2	[6.2 CE-Kennzeichnung]	47
6b.3	[6.3 Unbefugtes Verstellen]	48
6b.4	[6.4 Anzeigebereiche und Nullpunktlage]	49
6b.5	[6.5 zusätzliche Messwertausgänge].....	50
6b.6	[6.6 Anzeige von Statussignalen]	51
6b.7	[6.7 Vermeidung oder Kompensation der Verschmutzung optischer Grenzflächen] ..	52
6b.8	[6.8 Schutzarten durch Gehäuse].....	53
6b.9	[6.9 Einstellzeit im Labortest]	54
6b.10	[6.10 Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt].....	57
6b.11	[6.11 Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt]	59
6b.12	[6.12 Lack-of-fit im Labortest].....	61
6b.13	[6.13 Nullpunkt- und Referenzpunkt drift]	67
6b.14	[6.14 Einfluss der Umgebungstemperatur]	69
6b.15	[6.15 Einfluss des Probegasdrucks]	75
6b.16	[6.16 Einfluss des Probegasvolumenstroms für extraktive AMS]	76
6b.17	[6.17 Einfluss der Netzspannung].....	78
6b.18	[6.18 Einfluss von Schwingungen].....	81
6b.19	[6.19 Querempfindlichkeiten].....	86
6b.20	[6.20 Auswanderung des Messstrahls bei In-Situ-AMS]	92
6b.21	[6.21 Konverterwirkungsgrad für AMS zur Messung von NO _x]	93
6b.22	[6.22 Responsefaktoren]	94
6c	Feldprüfungen.....	95
6c.1	[7.1 Kalibrierfunktion]	95
6c.2	[7.2 Einstellzeit im Feldtest].....	111
6c.3	[7.3 Lack-of-fit im Feldtest].....	113
6c.4	[7.4 Wartungsintervall]	117
6c.5	[7.5 Nullpunkt- und Referenzpunkt drift]	118
6c.6	[7.6 Verfügbarkeit].....	122
6c.7	[7.7 Vergleichspräzision]	124

6c.8	[7.8 Verschmutzungskontrolle bei In-Situ-Geräten]	127
6d	Messunsicherheit	128
6d.1	[14 Messunsicherheit]	128
7.	Wartungsarbeiten, Funktionsprüfung und Kalibrierung	131
7.1	Arbeiten im Wartungsintervall	131
7.2	Funktionsprüfung und Kalibrierung.....	131
8.	Literatur.....	134
9.	Anhang – Teil 1: Abb. 34 bis 35, Tabellen 34 bis 45	135
9.	Anhang – Teil 2: Zusatzuntersuchungen an einem Kraftwerk zur Zulassung der Hg-Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH.....	157
1.	Einleitung	157
2.	Aufgabenstellung	158
2.1	Art der Prüfung.....	158
2.2	Zielsetzung	158
2.3	Bestimmung der Gesamtunsicherheit	158
4.	Prüfprogramm	159
4.1	Laborprüfung	159
4.2	Feldtest.....	159
5.	Standardreferenzmessverfahren	161
5.1	Messverfahren (kontinuierliche Messverfahren)	161
5.2	Messverfahren (diskontinuierliche Messverfahren)	161
5.3	Ermittlung der Abgasrandbedingungen	162
5.4	Prüfgase und Prüfstandards.....	163
6.	Prüfergebnisse.....	164
6.1	[Funktionsprüfung zu Beginn und am Ende der Untersuchungen].....	164
6c.1	[7.1 Kalibrierfunktion]	165
6c.2	[7.2 Einstellzeit im Feldtest].....	170
6c.3	[7.3 Lack-of-fit im Feldtest].....	172
6c.5	[7.5 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift]	175
9.	Anhang – Teil 3: Zusatzuntersuchungen im Abgas eines Kalkdrehrohrofens zur Zulassung der Hg-Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH.....	177
1.	Einleitung	177
2.	Aufgabenstellung	178
2.1	Art der Prüfung.....	178
2.2	Zielsetzung	178
2.3	Bestimmung der Gesamtunsicherheit	178
4.	Prüfprogramm	179
4.1	Laborprüfung	179
4.2	Feldtest.....	179
5.	Standardreferenzmessverfahren	181
5.1	Messverfahren (kontinuierliche Messverfahren)	181
5.2	Messverfahren (diskontinuierliche Messverfahren)	181
5.3	Ermittlung der Abgasrandbedingungen	182
5.4	Prüfgase und Prüfstandards.....	183
6.	Prüfergebnisse.....	184
6.1	[Funktionsprüfung zu Beginn und am Ende der Untersuchungen].....	184
6c.1	[7.1 Kalibrierfunktion]	185
6c.2	[7.2 Einstellzeit im Feldtest].....	190
6c.3	[7.3 Lack-of-fit im Feldtest].....	193
6c.5	[7.5 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift]	198
10.	Bedienungsanleitung.....	200

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Geprüfte Komponenten und Zertifizierungsbereiche im Labortest der vorliegenden Ergänzungsprüfung	31
Tabelle 2:	Geprüfte Komponenten und Zertifizierungsbereiche im Labortest	32
Tabelle 3:	Eingestellte Zertifizierungsbereiche während des Feldtests	34
Tabelle 4:	Einstellzeiten im zusätzlichen Labortest Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³	55
Tabelle 5:	Einstellzeiten im Labortest	56
Tabelle 6:	Einstellzeiten im Labortest	56
Tabelle 7:	Einstellzeiten im Labortest	56
Tabelle 8:	Einstellzeiten im Labortest	56
Tabelle 9:	Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt	58
Tabelle 10:	Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt	58
Tabelle 11:	Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt	60
Tabelle 12:	Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt	60
Tabelle 13:	Linearitätsprüfung, Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³	62
Tabelle 14:	Linearitätsprüfung, Zertifizierungsbereich	64
Tabelle 15:	Linearitätsprüfung, zusätzlicher Messbereich	65
Tabelle 16:	Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Sonde	71
Tabelle 17:	Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Analysator	72
Tabelle 18:	Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Sonde	73
Tabelle 19:	Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Analysator	74
Tabelle 20:	Einfluss der Netzspannung	79
Tabelle 21:	Einfluss der Netzspannung	80
Tabelle 22:	Einfluss von Schwingungen	82
Tabelle 23:	Konzentrationswerte der Störkomponenten	86
Tabelle 24:	Querempfindlichkeiten Gerät 1 Messwerte ermittelt im Messbereich 0 bis 30 µg/m³	88
Tabelle 25:	Querempfindlichkeiten Gerät 5 Messwerte ermittelt im Messbereich 0 bis 30 µg/m³	89
Tabelle 26:	Querempfindlichkeiten Gerät 1	90
Tabelle 27:	Querempfindlichkeiten Gerät 2	90
Tabelle 28:	Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg	96
Tabelle 29:	Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg	97
Tabelle 30:	Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg	99
Tabelle 31:	Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg	100
Tabelle 32:	Variabilitätsprüfung, Gerät 1 für Hg	102
Tabelle 33:	Variabilitätsprüfung, Gerät 2 für Hg	103
Tabelle 34:	Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg, Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³	105
Tabelle 35:	Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg, Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³	106
Tabelle 36:	Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg, Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³	107
Tabelle 37:	Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg, Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³	108
Tabelle 38:	Variabilitätsprüfung, Gerät 1 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³	109
Tabelle 39:	Variabilitätsprüfung, Gerät 2 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³	110
Tabelle 40:	Einstellzeiten am Beginn des Feldtests	112
Tabelle 41:	Einstellzeiten am Beginn des Feldtests	112
Tabelle 42:	Einstellzeiten am Ende des Feldtests	112
Tabelle 43:	Einstellzeiten am Ende des Feldtests	112
Tabelle 44:	Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests	114
Tabelle 45:	Linearitätsprüfung am Ende des Feldtests	115
Tabelle 46:	Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 1	119

Tabelle 47:	Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 2	120
Tabelle 48:	Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 2 Messwerte bezogen auf den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³	120
Tabelle 49:	Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 2 Messwerte bezogen auf den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³	121
Tabelle 50:	Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest (Kalk- drehrohrofen) Messbereich 0 bis 30 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe.....	121
Tabelle 51:	Verfügbarkeit für die Messeinrichtung SM-4.....	123
Tabelle 52:	Vergleichspräzision für Hg	125
Tabelle 53:	relative erweiterte Gesamtunsicherheit aller Komponenten.....	129
Tabelle 54:	relative erweiterte Gesamtunsicherheit aller Komponenten.....	129
Tabelle 55:	Daten der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt.....	139
Tabelle 56:	Daten der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt.....	140
Tabelle 57:	Daten der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt.....	141
Tabelle 58:	Daten der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt.....	142
Tabelle 59:	Daten der Linearitätsprüfung für Hg (Zusätzlicher Labortest)	143
Tabelle 60:	Daten der Linearitätsprüfung für Hg	144
Tabelle 61:	Daten der Linearitätsprüfung für Hg (Fortsetzung)	145
Tabelle 62:	Daten der Linearitätsprüfung für Hg (Fortsetzung)	146
Tabelle 63:	Daten der Klimaprüfung für Hg, Sonde großer Bereich	147
Tabelle 64:	Daten der Klimaprüfung für Hg, Analysator kleiner Bereich.....	148
Tabelle 65:	Daten der Netzspannungsprüfung für Hg.....	149
Tabelle 66:	Daten der Querempfindlichkeit für Hg Gerät 1	150
Tabelle 67:	Daten der Querempfindlichkeit für Hg	151
Tabelle 68:	Daten der Querempfindlichkeit für Hg	152
Tabelle 69:	Daten der Querempfindlichkeit für Hg	153
Tabelle 70:	Daten der Kalibrierungen für Hg.....	154
Tabelle 71:	Gesamtunsicherheitsberechnung für Hg	155
Tabelle 72:	Gesamtunsicherheitsberechnung für Hg (Grenzwert 0,02 mg/m³).....	156
Tabelle 73:	Eingestellte Zertifizierungsbereiche während des zusätzlichen Feldtests.....	160
Tabelle 74:	Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 3 für Hg	167
Tabelle 75:	Variabilitätsprüfung, Gerät 3 für Hg.....	168
Tabelle 76:	Einstellzeiten am Beginn des zusätzlichen Feldtests (Braunkohlekraftwerk) 171	
Tabelle 77:	Einstellzeiten am Ende des zusätzlichen Feldtests (Braunkohlekraftwerk) ...	171
Tabelle 78:	Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³	173
Tabelle 79:	Linearitätsprüfung zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³	174
Tabelle 80:	Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest Messbereich 0 bis 45 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe.....	176
Tabelle 81:	Eingestellte Zertifizierungsbereiche während des zusätzlichen Feldtests.....	180
Tabelle 82:	Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 4 für Hg	187
Tabelle 83:	Variabilitätsprüfung, Gerät 4 für Hg.....	188
Tabelle 84:	Einstellzeiten am Beginn des zusätzlichen Feldtests (Kalkdrehrohrofen)	191
Tabelle 85:	Einstellzeiten am Ende des zusätzlichen Feldtests (Kalkdrehrohrofen)	191
Tabelle 86:	Einstellzeiten am Beginn des zusätzlichen Feldtests (Kalkdrehrohrofen)	192
Tabelle 87:	Einstellzeiten am Ende des zusätzlichen Feldtests (Kalkdrehrohrofen).....	192
Tabelle 88:	Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³	194
Tabelle 89:	Linearitätsprüfung zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³	195
Tabelle 90:	Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m³	196
Tabelle 91:	Linearitätsprüfung zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m³	197
Tabelle 92:	Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest Messbereich 0 bis 45 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe.....	199
Tabelle 93:	Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest Messbereich 0 bis 30 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe.....	199

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Einzelbaugruppen der Messeinrichtung SM-4.....	23
Abbildung 2:	Sonden der Messeinrichtungen SM-4 während der Eignungsprüfung.....	24
Abbildung 3:	Messsonden ohne Abdeckung der Messeinrichtung SM-4 im Feldtest	25
Abbildung 4:	Sondenofen geöffnet	26
Abbildung 5:	Sondensteuerungseinheiten der Messeinrichtung SM-4 im Feldtest.....	27
Abbildung 6:	Messzyklus der Messeinrichtung SM-4.....	27
Abbildung 7:	Analysatorenschränke der Messeinrichtung SM-4 im Feldtest.....	29
Abbildung 8:	Probenahmesonde der Messeinrichtung SM-4	45
Abbildung 9:	Sondersteuerung der Probenahmesonde SM-4.....	45
Abbildung 10:	Geräteschrank SM-4.....	46
Abbildung 11:	Schematische Darstellung der Prüfung der Einstellzeit.....	54
Abbildung 12:	Darstellung der Linearität von Gerät 1, Hg	62
Abbildung 13:	Darstellung der Linearität von Gerät 5, Hg	63
Abbildung 14:	Darstellung der Linearität von Gerät 1, Hg	64
Abbildung 15:	Darstellung der Linearität von Gerät 2, Hg	65
Abbildung 16:	Darstellung der Linearität von Gerät 1, Hg	66
Abbildung 17:	Darstellung der Linearität von Gerät 2, Hg	66
Abbildung 18:	Aufbau der AMS in der z-Achse.....	83
Abbildung 19:	Übersicht über die Resonanzen in z-Richtung	83
Abbildung 20:	Aufbau der AMS in der y-Achse.....	84
Abbildung 21:	Übersicht über die Resonanzen in y-Richtung	84
Abbildung 22:	Aufbau der AMS in der x-Achse.....	85
Abbildung 23:	Übersicht über die Resonanzen in x-Richtung	85
Abbildung 24:	Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 1 für Hg.....	98
Abbildung 25:	Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 2 für Hg.....	98
Abbildung 26:	Darstellung Ergebnisse der 2. Vergleichsmessung, Gerät 1 für Hg.....	101
Abbildung 27:	Darstellung Ergebnisse der 2. Vergleichsmessung, Gerät 2 für Hg.....	101
Abbildung 28:	Darstellung Ergebnisse beider Vergleichsmessungen, Gerät 1 für Hg	104
Abbildung 29:	Darstellung Ergebnisse beider Vergleichsmessungen, Gerät 2 für Hg	104
Abbildung 30:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests für Gerät 1.....	114
Abbildung 31:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests für Gerät 2.....	115
Abbildung 32:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung am Ende des Feldtests für Gerät 1.....	116
Abbildung 33:	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung am Ende des Feldtests für Gerät 2.....	116
Abbildung 34:	Darstellung der Vergleichspräzision für Hg	126
Abbildung 35:	Anschluss einer externen Prüfgasquelle mit einer beheizten Leitung zur Prüfgasaufgabe an der Sonde.....	132
Abbildung 36:	Akkreditierungs-Urkunde nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005	135
Abbildung 37:	Konformitätsbescheinigung.....	137
Abbildung 38:	Bekanntmachung im BAnz. vom 20. Juli 2012	138
Abbildung 39:	Bekanntmachung im BAnz. vom 05. März 2013	138
Abbildung 40:	Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 3 für Hg.....	168
Abbildung 41:	Darstellung Ergebnisse der Vergleichsmessungen und der Funktionsprüfung, Gerät 3 für Hg	169
Abbildung 42:	Darstellung der Linearität von Gerät 3 zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m ³	173
Abbildung 43:	Darstellung der Linearität von Gerät 3 zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m ³	174
Abbildung 44:	Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 4 für Hg.....	188

Abbildung 45: Darstellung Ergebnisse der Vergleichsmessungen und der Funktionsprüfung, Gerät 3 für Hg	189
Abbildung 46: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m ³	194
Abbildung 47: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m ³	195
Abbildung 48: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m ³	196
Abbildung 49: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m ³	197

1. Allgemeines

1.1 Bekanntgabevorschlag

Aufgrund der erzielten positiven Ergebnisse wird folgende Empfehlung für die Bekanntgabe als eignungsgeprüfte Messeinrichtung ausgesprochen:

Messeinrichtung:

SM-4 für Hg

Hersteller:

Mercury Instruments GmbH, Karlsfeld
IMT Innovative Messtechnik GmbH, Vohenstrauß

Eignung:

für genehmigungsbedürftige Anlagen und Anlagen der 27. BImSchV

Messbereiche in der Eignungsprüfung:

Komponente	Zertifizierungs- bereich	Zusätzliche Mess- bereiche	Einheit
Hg	0 - 30	0 – 45 / 0 – 100	µg/m ³

Softwareversionen:

6.39

Einschränkungen:

Die Anforderung bei der Eignungsprüfung nach DIN EN 15267-3 an die Einstellzeit wurde nicht erfüllt.

Hinweise:

1. Zur Referenzpunktprüfung (QAL3) sind feuchte Prüfgase einzusetzen. Dazu verfügt die Messeinrichtung über einen eingebauten Prüfgasgenerator. Alternativ kann auch ein externer Prüfgasgenerator (Typ HovaCAL) eingesetzt werden.
2. Das Wartungsintervall beträgt vier Wochen.
3. Die Messeinrichtung führt alle drei Tage eine automatische Referenzpunkt-korrektur durch.
4. Die Länge der Messgasleitung betrug während der Eignungsprüfung zwischen 15 und 19,5 m.
5. Ergänzungsprüfung (Zulassung eines kleineren Zertifizierungsbereichs) zu den Bekanntmachungen des Umweltbundesamtes vom 12. Februar 2013 (BAnz. AT 5.03. 2013 B10, Kapitel 1 Nummer 2.1)

Prüfbericht:

TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH, Köln
Bericht-Nr.: 936/21221608/A vom 20. März 2013

1.2 Zusammenfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
Legende:	Mindestanforderung erfüllt	+	38
	Mindestanforderung nicht erfüllt	-	
	Mindestanforderung nicht relevant	X	
Allgemeine Anforderungen			
5.1 Anwendung der Mindestanforderung Das Prüflaboratorium muss mindestens zwei identische Messeinrichtungen (AMS) prüfen. Alle geprüften AMS müssen die in diesem Dokument festgelegten Mindestanforderungen sowie die in den jeweiligen rechtlichen Regelungen festgelegten Anforderungen an die Messunsicherheit einhalten.	Während der Eignungsprüfung wurden zwei identische Messeinrichtungen geprüft. Die Messeinrichtungen erfüllen die Mindestanforderungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen sowie die geforderte Messunsicherheit.	+	38
5.2 Zu prüfende Bereiche Der Zertifizierungsbereich, in dem die AMS zu prüfen ist, muss durch Angabe der unteren und der oberen Grenze des Bereiches festgelegt werden. Der Bereich muss für die vorgesehene Anwendung der AMS geeignet sein. Der/Die Zertifizierungsbereich(e) und die für jeden Bereich geprüften Mindestanforderungen müssen im Zertifikat angegeben werden. Der Zertifizierungsbereich für optische in-situ-AMS mit variabler optischer Länge muss in Einheiten festgelegt werden, die sich als Produkt aus der Konzentration der Messkomponente und der optischen Weglänge ergeben.	Der Zertifizierungsbereich beträgt das 1,5-fache des Emissionsgrenzwertes für den Tagesmittelwert für Anlagen gemäß 17. BImSchV. Als zusätzlicher Messbereich wurden 0 bis 100 µg/m³ geprüft. Die Messeinrichtung ist in der Lage, das 2-fache der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches zu messen. Die Ergebnisse für die zusätzlichen Bereich 0 bis 45 µg/m³ und 0 bis 100 µg/m³ sind im vorliegenden Bericht dargestellt. Die untere Grenze des Zertifizierungsbereiches liegt bei Null. Bei der geprüften Messeinrichtung handelt es sich nicht um eine In-Situ-AMS mit variabler optischer Länge.	+	39
5.3 Herstellungsbeständigkeit und Änderung der Gerätekonfiguration Die Zertifizierung einer AMS gilt nur für das Prüfmuster, das die Eignungsprüfung durchlaufen hat. Nachfolgende Änderungen der Gerätekonfiguration, die Einfluss auf das Leistungsvermögen der AMS haben könnten, können dazu führen, dass die Zertifizierung ungültig wird.	Die durchgeführten Prüfungen wurden mit denen in Kapitel 3 ausführlich beschriebenen Messeinrichtungen durchgeführt. Die Prüfergebnisse in diesem Prüfbericht und im zugehörigen Zertifikat beziehen sich nur auf Messeinrichtungen, die den geprüften Prüfmustern entsprechen. Der Hersteller wurde darauf hingewiesen, dass jegliche Änderung an der Messeinrichtung mit dem Prüfinstitut abgesprochen werden muss und zu Nach- oder Neuprüfungen der Messeinrichtung führen kann.	+	42
5.4 Qualifikation der Prüflaboratorien Prüflaboratorien müssen über eine Akkreditierung nach EN ISO/IEC 17025 verfügen. Weiterhin müssen sie für die Durchführung der in dieser Europäischen Norm festgelegten Prüfungen akkreditiert sein. Prüflaboratorien müssen die Unsicherheiten der einzelnen in der Eignungsprüfung verwendeten Prüfprozeduren kennen.	Das Prüfinstitut TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH ist nach DIN EN ISO/IEC 17025 für Eignungsprüfungen (QAL1), Funktionsprüfungen (AST), Kalibrierungen (QAL2) und Emissionsmessungen bis zum 22.01.2018 akkreditiert.	+	43

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
Labortest:			
6.1 Automatische Messeinrichtungen für die Prüfung Für die Prüfung müssen zwei vollständige baugleiche Messeinrichtungen vorhanden sein.	Zur ursprünglichen Eignungsprüfung standen zwei vollständige und baugleiche Messeinrichtungen zur Verfügung, einschließlich Entnahmesystem, Analysatoren, Datenausgabe und Bedienungsanleitung. Gleiches gilt für die im Rahmen der vorliegenden Ergänzungsprüfung durchgeführten Zusatzuntersuchungen im Labor.	+	44
6.2 CE-Kennzeichnung Der Hersteller muss einen nachvollziehbaren Nachweis erbringen dass die festgelegten Anforderungen eingehalten werden.	Die Prüfunterlagen über die CE-Kennzeichnung lagen dem Prüfinstitut vor.	+	47
6.3 Unbefugtes Verstellen Die Messeinrichtung muss über eine Sicherung gegen unbefugtes Verstellen der Justierung verfügen.	Die Sicherung der Justierung ist durch Passwort gewährleistet.	+	48
6.4 Anzeigebereiche und Nullpunktlage Die Messeinrichtung muss über einen Messsignalausgang mit lebendem Nullpunkt verfügen, so dass negative und positive Messsignale angezeigt werden können. Die AMS muss über eine Geräteanzeige verfügen, die das Messsignal anzeigt.	Der Anzeigebereich kann an der Messeinrichtung eingestellt werden. Der Nullpunkt liegt mit 4 mA bei 20 % des analogen Geräteausgangs. Die Messeinrichtung kann auch negative Messwerte ausgeben. Die relevanten Grenzwerte (17. BImSchV) sowie ein möglicher kleiner Grenzwert (0,02 µg/m³) können überwacht werden.	+	49
6.5 zusätzliche Messwertausgänge Die automatische Messeinrichtung muss über einen zusätzlichen Messwertausgang verfügen, der den Anschluss eines zusätzlichen Anzeige- und Registriergerätes erlaubt.	Der Anschluss eines zusätzlichen Anzeige- und Registriergerätes ist durch einen zweiten Analogausgang auf der Frontplatte der Messeinrichtung möglich.	+	50
6.6 Anzeige von Statussignalen Die automatische Messeinrichtung muss den Betriebszustand anzeigen. Weiterhin muss die AMS in der Lage sein, den Betriebszustand an eine Datenerfassungseinrichtung zu übermitteln.	Die Statusmeldungen wurden korrekt ausgegeben.	+	51
6.7 Verschmutzung optischer Grenzflächen Beruht das Messprinzip auf optischen Verfahren, so muss die Messeinrichtung eine Vorrichtung besitzen, die eine Verschmutzung der optischen Grenzflächen vermeidet und / oder kompensiert.	Verschmutzungen der optischen Grenzflächen in der Messzelle werden durch die effektive Filtration und durch die Verdünnung des Messgases verhindert. Durch regelmäßig stattfindende Nullpunktkontrollen kann eine Kontamination des Systems sofort erkannt werden.	+	52

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
6.8 Schutzarten durch Gehäuse Geräte, deren Einbau auf belüftete Räume und Messschränke beschränkt ist, wo die Geräte vor Niederschlägen geschützt sind, müssen mindestens der Schutzart IP 40 entsprechen. Geräte, deren Einbau auf Orte mit Schutz vor Niederschlägen beschränkt ist, jedoch Niederschlägen aufgrund von Wind ausgesetzt sein können, müssen mindestens der Schutzart IP54 nach EN 60529 entsprechen. Geräte, die zur Verwendung in Außenbereichen ohne jeglichen Wetterschutz vorgesehen sind, müssen mindestens der Schutzart IP65 nach EN 60529 entsprechen.	Das Gerät entspricht der Schutzart IP 55.	+	53
6.9 Einstellzeit im Labortest Die Messeinrichtung muss folgende Mindestanforderung einhalten: Gase: ≤ 200 s, O ₂ : ≤ 200 s, für NH ₃ , HCl und HF: ≤ 400 s.	Es ergeben sich Einstellzeiten zwischen 152 s und 366 s mit feuchtem Prüfgas. Dies gilt auch für den Messbereich 0 bis 30 µg/m ³ .	-	54
6.10 Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt Die Messeinrichtung muss folgende Mindestanforderung einhalten: Gase: $\leq 2,0$ %, O ₂ : $\leq 0,2$ Vol.-%.	Der Maximalwert der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt betrug 0,1 % vom Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m ³ und auch vom Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m ³ für Hg.	+	57
6.11 Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt Die Messeinrichtung muss folgende Mindestanforderung einhalten: Gase: $\leq 2,0$ %, O ₂ : $\leq 0,2$ Vol.-%.	Der Maximalwert der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt betrug 0,5 % vom Zertifizierungsbereich 0 – 45 µg/m ³ und 0,6 % vom Zertifizierungsbereich 0 – 30 µg/m ³ für Hg.	+	59
6.12 Lack-of-fit im Labortest Die Messeinrichtung muss ein lineares Signal liefern und die folgende Mindestanforderung einhalten: Gase: $\leq 2,0$ %, O ₂ : $\leq 0,2$ Vol.-%.	Die relativen Residuen ermittelt im zusätzlichen Labortest liegen bei maximal 1,00 % des Zertifizierungsbereichs.	+	61

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
<p>6.13 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift</p> <p>Der Hersteller muss eine Beschreibung der von der automatischen Messeinrichtung verwendeten Technik zur Ermittlung und Kompensation der zeitlichen Änderung des Null- und Referenzpunktes liefern.</p> <p>Das Prüflaboratorium muss überprüfen, dass das gewählte Referenzmaterial, in der Lage ist, alle relevanten Änderungen der AMS-Anzeigewerte, die nicht auf Änderungen der Messkomponente oder Abgasbedingungen zurückzuführen sind, festzustellen.</p> <p>Die AMS muss die Aufzeichnung der zeitlichen Änderung des Null- und Referenzpunktes erlauben.</p> <p>Falls die AMS in der Lage ist, Verschmutzungen automatisch zu kompensieren und eine Kalibrierung und Justierung der zeitlichen Änderungen des Null- und Referenzpunktes vorzunehmen, und diese Justierungen den normalen Betriebszustand der AMS nicht herstellen können, muss die AMS ein entsprechendes Statussignal ausgeben.</p>	<p>Eine Aufzeichnung der Null- und Referenzpunktdrift ist möglich und entspricht den Anforderungen der QAL3 nach EN 14181. Das Gerät ist mit einer automatischen Driftkorrektur ausgestattet. Bei Erreichen der Grenzen der automatischen Driftkorrektur wird ein Statussignal gesetzt.</p>	+	67
<p>6.14 Einfluss der Umgebungstemperatur</p> <p>Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Null- und Referenzpunkt müssen die folgenden Mindestanforderungen einhalten: Gase: $\leq 5,0 \%$, O_2: $\leq 0,5 \text{ Vol.-%}$.</p> <p>Dies gilt für die folgenden Prüfbereiche der Umgebungstemperatur:</p> <ul style="list-style-type: none"> • von -20 °C bis $+50 \text{ °C}$ für Einrichtungen mit Installation im Außenbereich; • von $+5 \text{ °C}$ bis $+40 \text{ °C}$ für Einrichtungen mit Installation in Innenräumen. <p>Der Gerätehersteller darf größere Bereiche für die Umgebungstemperatur als die oben angegebenen festlegen.</p>	<p>Die maximale Abweichung im geprüften Temperaturbereich für die Sonde von -20 bis $+50 \text{ °C}$ beträgt $1,8 \%$ vom Zertifizierungsbereich 0 bis $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $2,7 \%$ vom Zertifizierungsbereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der Maximalwert des Empfindlichkeitskoeffizienten beträgt $0,04$. Für den Analysator beträgt der die maximale Abweichung $2,4 \%$ bezogen auf den Messbereich 0 bis $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $3,7 \%$ bezogen auf den Messbereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und der maximale Empfindlichkeitskoeffizient beträgt $-0,12$.</p>	+	69
<p>6.15 Einfluss des Probegasdrucks</p> <p>Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Referenzpunkt müssen die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an den Einfluss des Probegasdrucks bei Änderung von 3 kPa über und unter dem Umgebungsluftdruck einhalten: Gase: $\leq 2,0 \%$, O_2: $\leq 0,2 \text{ Vol.-%}$.</p>	<p>Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.</p>	X	75
<p>6.16 Einfluss des Probegasvolumenstroms für extraktive AMS</p> <p>Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt müssen die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an den Einfluss des Probegasvolumenstroms einhalten, wenn der Probegasvolumenstrom in Übereinstimmung mit den Festlegungen des Herstellers geändert wird: Gase: $\leq 2,0 \%$, O_2: $\leq 0,2 \text{ Vol.-%}$.</p> <p>Die Unterschreitung der unteren Grenze des Probegasvolumenstroms muss durch ein Statussignal angezeigt werden.</p>	<p>Die Messeinrichtung SM-4 arbeitet mit einem konstanten Volumenstrom mit engen Grenzen bei der eigentlichen Messung. Bei Unterschreitung des Volumenstromes wird ein Statussignal gesetzt.</p>	+	76

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
<p>6.17 Einfluss der Netzspannung</p> <p>Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt müssen die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an den Einfluss der Netzspannung einhalten, wenn die Versorgungsspannung der AMS von – 15 % vom Sollwert unterhalb bis +10 % vom Sollwert oberhalb des Sollwertes der Versorgungsspannung geändert wird: Gase: $\leq 2,0 \%$, O_2: $\leq 0,2 \text{ Vol.-%}$.</p> <p>Die AMS muss den Betrieb bei einer Netzspannung, die den Anforderungen der EN 50160 entspricht, zulassen.</p>	Die größte Abweichung beträgt am Nullpunkt 0,0 % und am Referenzpunkt für den Bereich 0 bis $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -1,0 % bzw. für den Bereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 1,5 % jeweils bezogen auf den Zertifizierungsbereich.	+	78
<p>6.18 Einfluss von Schwingungen</p> <p>Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt auf Grund von Schwingungen, die üblicherweise an industriellen Anlagen auftreten, müssen die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an den Einfluss von Schwingungen einhalten: Gase: $\leq 2,0 \%$, O_2: $\leq 0,2 \text{ Vol.-%}$.</p>	Die größte Abweichung beträgt für den Nullpunkt 0,6 % und für den Referenzpunkt 0,3 für den Messbereich 0 bis $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 0,9 % für den Nullpunkt und 0,5 % für den Referenzpunkt im Messbereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.	+	81
<p>6.19 Querempfindlichkeiten</p> <p>Der Hersteller muss jeden bekannten Störeinfluss beschreiben. Prüfungen für Störeinflüsse, die nicht auf gasförmige Störkomponenten zurückzuführen sind, oder Prüfungen für Gase, die nicht im Anhang B aufgeführt sind, müssen mit dem Prüflaboratorium vereinbart werden.</p> <p>Die automatische Messeinrichtung muss die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an die Querempfindlichkeit am Nullpunkt und am Referenzpunkt einhalten: Gase: $\leq 4,0 \%$, O_2: $\leq 0,4 \text{ Vol.-%}$.</p>	Die größte Abweichung beträgt für den Nullpunkt 0,0 % und für den Referenzpunkt 3,8 % bezogen auf den Messbereich 0 bis $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bezogen auf den kleineren Messbereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ergaben sich maximale Abweichungen für den Nullpunkt von 3,86 % und für den Referenzpunkt von 3,94 %.	+	86
<p>6.20 Auswanderung des Messstrahls bei In-Situ-AMS</p> <p>Bei Auswanderung des Messstrahls von optischen AMS müssen die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt die folgende festgelegte Mindestanforderungen für die maximal vom Hersteller erlaubte Winkelabweichung einhalten: Gase: $\leq 2,0 \%$.</p> <p>Der Winkel muss mindestens $0,3^\circ$ betragen.</p>	Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.	X	92
<p>6.21 Konverterwirkungsgrad für AMS zur Messung von NOx</p> <p>Hersteller, die die Zertifizierung einer NOx-Messeinrichtung anstreben, müssen angeben, ob die Zertifizierung für die Messung von Stickstoffmonoxid (NO) und/oder Stickstoffdioxid (NO_2) gelten soll. Bei Verwendung eines Konverters muss dieser die folgende festgelegte Anforderungen an den Konverterwirkungsgrad einhalten: $\geq 95,0 \%$.</p>	Da es sich um keine NOx-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.	X	93

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
6.22 Responsefaktoren Für automatische Messeinrichtungen zur Messung von Gesamt-Kohlenstoff (TOC) müssen die Responsefaktoren im erlaubten Bereich (siehe Prüfpunkt) liegen.	Da es sich um keine Gesamt-C-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.	X	94

Feldtest			
7.1 Kalibrierfunktion Die Kalibrierfunktion ist durch Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren zu ermitteln. Der Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion muss mindestens 0,90 betragen. Die nach EN 14181 ermittelte und zur Kalibrierfunktion gehörende Variabilität muss die in den entsprechenden rechtlichen Regelungen festgelegte maximal zulässige Messunsicherheit einhalten.	Der Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion ist bei allen Kalibrierungen $> 0,9$. Die Geräte haben die Variabilitätsprüfung für die Überwachung der Grenzwerte $0,03 \text{ mg/m}^3$ und $0,02 \text{ mg/m}^3$ bestanden.	+	95
7.2 Einstellzeit im Feldtest Die automatische Messeinrichtung muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an die Einstellzeit einhalten.	Es ergibt sich im Feldtest eine Einstellzeit von max. 368 s für die Messeinrichtung.	-	111
7.3 Lack-of-fit im Feldtest Die AMS muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an den Lack-of-fit einhalten.	Die relativen Residuen liegen bei maximal 1,69 % des Zertifizierungsbereichs.	+	113
7.4 Wartungsintervall Die automatische Messeinrichtung muss die folgende festgelegte Mindestanforderung an das kürzeste Wartungsintervall einhalten: min. 8 Tage.	Das Wartungsintervall beträgt vier Wochen.	+	117
7.5 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift Die automatische Messeinrichtung muss die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an die zeitliche Änderung des Null- und Referenzpunktes einhalten: Gase: $\leq 3,0 \%$, O_2 : $\leq 0,2 \text{ Vol.-%}$. Prüfstandards zur Kontrolle des Referenzpunktes müssen so gewählt werden, dass ein Messsignal zwischen 70 % und 90 % des Zertifizierungsbereiches erzeugt wird.	Die Nullpunktschwankung liegt über den gesamten Zeitraum unterhalb von 0,8 %, die Referenzpunktschwankung liegt unterhalb von 2,9 % jeweils bezogen auf den Messbereichsendwert. Bezogen auf den Messbereich 0 bis $30 \mu\text{g/m}^3$ ergäbe dies eine Abweichung von max. 4,3 % am Referenzpunkt und 1,1 % am Nullpunkt. Beim Test am Drehrohrofen hat Gerät 4 eine maximale Drift von 2,0 % am Nullpunkt und von 3,0 % am Referenzpunkt.	+	118
7.6 Verfügbarkeit Die automatische Messeinrichtung muss die Anforderungen der entsprechenden rechtlichen Regelungen an die Verfügbarkeit einhalten. In jedem Fall müssen die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an die Verfügbarkeit eingehalten werden: Gase: $\geq 95 \%$, $\text{O}_2 \geq 98 \%$.	Die Verfügbarkeit beträgt 95,7 % für Gerät 1 und 96,9 % für Gerät 2. Für die Wartung ist es erforderlich, dass die notwendigen Kontroll- und Justierarbeiten auf mehrere Tage so aufgeteilt werden, dass jeweils weniger als die erlaubte tägliche Ausfallzeit entsprechend den Anforderungen der 13. BImSchV und 17. BImSchV anfallen.	+	122

Mindestanforderung	Ergebnis	Urteil	Seite
7.7 Vergleichspräzision Die automatische Messeinrichtung muss die folgenden festgelegten Mindestanforderungen an die Vergleichspräzision unter Feldbedingungen einhalten: Gase: $\leq 3,3\%$, $O_2: \leq 0,2\text{ Vol.}\%$.	Die Vergleichspräzision liegt bei 1,7 %, das entspricht einem RD-Wert von 58 (nach VDI 4203). Bezogen auf den Messbereich 0 bis $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ergibt dies eine Vergleichspräzision von 2,6 %, das entspricht einem RD-Wert von 39 (nach VDI 4203).	+	124
7.8 Verschmutzungskontrolle bei In-Situ-Geräten Der Einfluss der Verschmutzung auf die automatische Messeinrichtung ist im Feldtest durch Sichtprüfungen und beispielsweise durch Ermittlung der Abweichungen der Messsignale von ihren Sollwerten zu bestimmen. Falls notwendig, ist die AMS mit empfohlenen Spülluftsystemen für die Dauer von drei Monaten als Teil des Feldtests auszustatten. Am Ende der Prüfung ist der Einfluss der Verschmutzung zu ermitteln. Die Ergebnisse für die gereinigten und die verschmutzten optischen Grenzflächen dürfen um maximal 2 % der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches voneinander abweichen.	Diese Anforderung richtet sich an in-situ messende Messeinrichtung. Für die Messeinrichtung SM-4 ist sie nicht zutreffend.	X	127

Messunsicherheit			
14 Messunsicherheit Die im Labortest und im Feldtest ermittelten Messunsicherheiten sind zur Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit der AMS-Messwerte nach EN ISO 14956 zu verwenden.	Für Quecksilber liegt die ermittelte erweiterte Gesamtmessunsicherheit mit 10,2 % bezogen auf den Grenzwert von $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ unterhalb der maximal zulässigen Werte und erfüllt somit die Anforderungen. Auch für die Überwachung des Grenzwertes $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ werden die Anforderungen mit 12,7 % klar eingehalten.	+	128

2. Aufgabenstellung

2.1 Art der Prüfung

Im Auftrag der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH wurde von der TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH eine Ergänzungsprüfung entsprechend den Richtlinien für kontinuierliche Emissionsmessungen für die Messeinrichtung SM-4 vorgenommen. Hierbei handelt es sich um eine Ergänzungsprüfung basierend auf den Prüfberichten 936/21213740/A vom 26. März 2012 und 936/21213740/B vom 13. Oktober 2012.

2.2 Zielsetzung

Der Antrag für die vom Hersteller angestrebte Zertifizierung bezog sich auf Messungen für genehmigungsbedürftige Anlagen und Anlagen der 27. BImSchV. Aufgrund der durchgeführten Feldtests wurde gemäß Beschluss der zuständigen Stelle in Deutschland diese Zulassung ausgesprochen.

Ziel der vorliegenden Ergänzungsprüfung ist es die Messeinrichtung für den kleineren Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³ zuzulassen.

Die Eignungsprüfung der Messeinrichtung erfolgte unter Anwendung der deutschen und europäischen Richtlinien über die Mindestanforderungen zur Prüfung und Zulassung von Emissionsmesseinrichtungen. Hierzu gehören insbesondere:

- [1] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen; Richtlinien über:
 - die Eignungsprüfung von Mess- und Auswerteeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen und die kontinuierliche Erfassung von Bezugs- bzw. Betriebsgrößen zur fortlaufenden Überwachung der Emissionen besonderer Stoffe, RdSchr. d. BMU vom 13.6.2005-IG I 2-45 053/5 und vom 04.08.2010 - IG I 2-51 134/0.
- [2] Richtlinie DIN EN 15267-01:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 1: Grundlagen
- [3] Richtlinie DIN EN 15267-02:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und
Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung
- [4] Richtlinie DIN EN 15267-03:2008
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen
zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen
- [5] Richtlinie VDI 4203, Blatt 1, Oktober 2001,
Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen, Grundlagen
- [6] Richtlinie DIN EN 14181, September 2004,
Emissionen aus stationären Quellen -
Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen

2.3 Bestimmung der Gesamtunsicherheit

Nach Abschluss des Labor- und Feldtests wurde anhand der im Labor und Feld ermittelten Daten die erweiterte Gesamtunsicherheit bestimmt. Siehe Prüfpunkt [6d Messunsicherheit].

3. Beschreibung der geprüften Messeinrichtung

3.1 Messprinzip

Bei der Messeinrichtung handelt es sich um eine extraktiv arbeitende Messeinrichtung. Der SM-4 bestimmt Gesamtquecksilber, d.h. elementares Quecksilber, ionisches Quecksilber und Quecksilberverbindungen.

Das Probengas wird kontinuierlich aus dem Rauchgaskamin über die beheizte Probenahme-sonde (180 °C) durch eine mit Druckluft betriebene Ejektorpumpe angesaugt. Das Rauchgas läuft durch ein beheiztes Filter und wird anschließend mit Instrumentenluft in einem festen, konstanten Verhältnis verdünnt. Im Anschluss daran fließt ein Teilstrom des verdünnten Probengases durch den thermo-katalytischen Konverter. Dort werden alle Quecksilberverbindungen so behandelt, dass alles im Probengas befindliche Quecksilber zu elementarem Quecksilber umgesetzt wird.

Nach dieser Umwandlung gelangt das Quecksilber mit dem verdünnten Probengas durch eine beheizte Probengasleitung zum Detektor, der im Analysatorgehäuse installiert ist. Grundlage zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration ist die Resonanzabsorption der UV-Strahlung mit der Wellenlänge von 253,7 nm durch die Quecksilberatome. (AAS, Atom Absorption Spektroskopie). Ein Amalgamsystem mit Goldfalle erlaubt eine Anreicherung des Quecksilbers vor der Messung und Abtrennung der Probenmatrix.

3.2 Umfang und Aufbau der Messeinrichtung

Das SM-4 Messsystem besteht aus drei Modulen:

- Probenahmesystem mit Sonde, Filter, Verdünnungssystem, thermokatalytischem Konverter, dem Verdampfer für den Prüfgasgenerator, und der Steuerungseinheit
- der beheizten Messgasleitung (im Rahmen der Eignungsprüfung 15 m Länge)
- dem Analysatorgehäuse mit Bypasspumpe, Detektor und Kalibriergasgenerator

Im Folgenden sind die einzelnen Module durch verschiedene Fotos und Abbildungen dargestellt. Die Messeinrichtung arbeitet mit der Softwareversion 6.39.

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 23 von 263

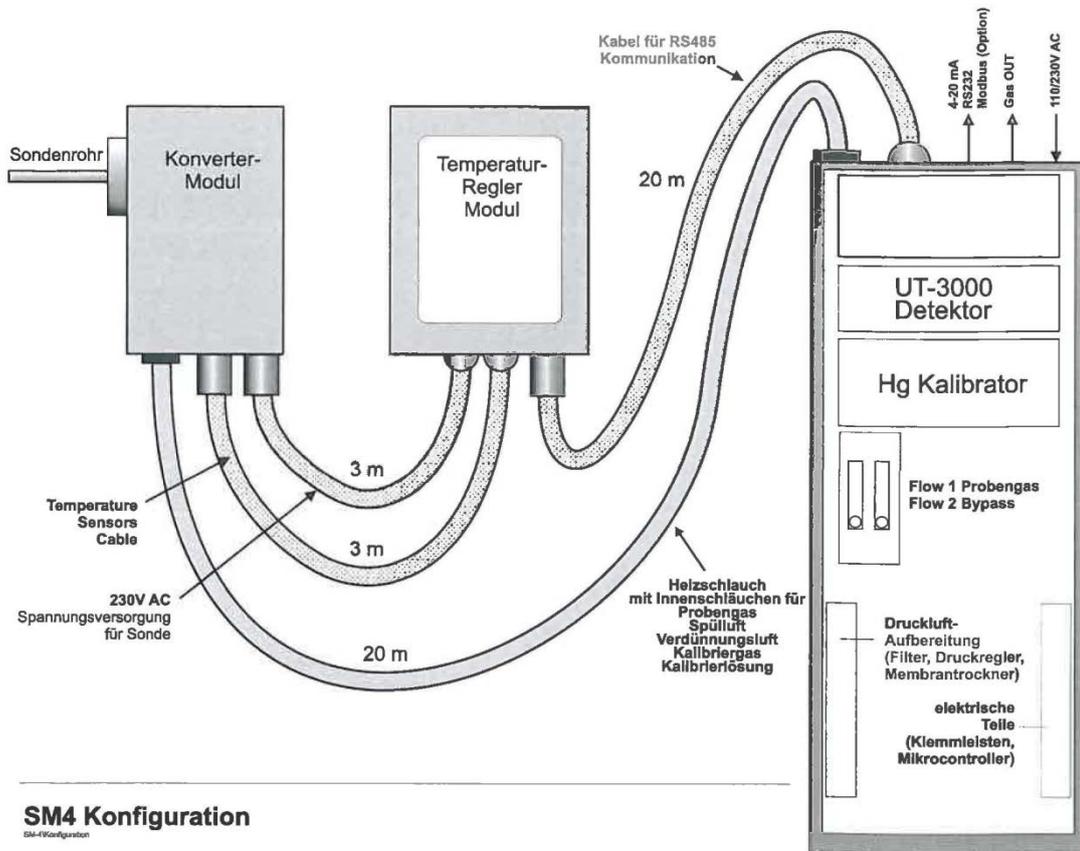


Abbildung 1: Einzelbaugruppen der Messeinrichtung SM-4

Probenahmesystem

Das Probenahme und Probenaufbereitungssystem der Messeinrichtung SM-4 ist direkt an die Probenahmesonde angebaut. Das Messgas wird in einem kleinen Volumenstrom von 12 l/h aus dem Abgaskanal angesaugt und durch den Sondenfilter geleitet, um Staubpartikel aus dem Probengas herauszufiltern. Anschließend erfolgt eine Verdünnung des Probengases um einen Faktor von ca. 50 mit Hilfe einer kritischen Düse. Diese dient dazu, Querempfindlichkeitseffekte zu reduzieren und die Konzentration von Störkomponenten im Abgas auf ein unkritisches Niveau zu bringen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Analysensystems mit Amalgamierung ist dieser Schritt möglich, ohne die für Emissionsmessungen erforderliche Empfindlichkeit zu verlieren.

Nach Reinigung und Verdünnung wird das Probengas durch einen thermokatalytischen Konverter geleitet. Hier wird sämtliches im Probengas befindliches Quecksilber zu elementarem Quecksilber (Hg(0)) umgesetzt. Anschließend wird das Probengas über die Probenahmeleitung zum Analysatorenschrank geleitet. Der Gastransport geschieht durch einen druckluftbetriebenen Ejektor, der ebenfalls direkt an der Sonde sitzt. Konverter, Ejektor, kritische Düse und Partikelfilter sind in einem auf 200 °C beheiztem Ofen installiert, wobei der Konverter selbst auf 400 °C beheizt ist. Die Probenahmesonde ist ebenfalls auf 200 °C beheizt. Der gesamte Probengasweg wird bei jedem Zyklus der Messeinrichtung (alle 4 Minuten) mit gereinigter Luft gespült.



Abbildung 2: Sonden der Messeinrichtungen SM-4 während der Eignungsprüfung



Abbildung 3: Messsonden ohne Abdeckung der Messeinrichtung SM-4 im Feldtest

Ebenfalls in die Sonde integriert ist ein Prüfgasgenerator zur Aufgabe von Prüfgas direkt an der Sonde der Messeinrichtung. Bei diesem Prüfgasgenerator handelt es sich um eine spezielle Version des Prüfgasgenerators HOVACAL, den Hg-Tester.

Der Prüfgasgenerator funktioniert so, dass eine Hg-haltige Lösung in einem speziellen Verdampfer kontinuierlich verdampft und mit einem Trägergas (gereinigter Luft) vermischt wird und dem Prüfling zugeführt wird. Durch Variation des Trägergasvolumenstroms, des Flüssigkeitsvolumenstroms und der Konzentration der Lösung kann die Konzentration des Prüfgases eingestellt werden. Die Konzentration der Prüflösung wird vorgegeben, Trägergasvolumenstrom und Flüssigkeitsvolumenstrom sind fest eingestellt und werden während der Prüfgasaufgabe kontinuierlich gemessen und überwacht. Hierzu ist der Prüfgasgenerator mit einem Massendurchflussregler für Gase für das Trägergas und einem Massendurchflussmesser für Flüssigkeiten für die Prüflösung ausgestattet.

Der Hg-Tester im SM-4 unterscheidet sich von einem Standard-HOVACAL dadurch, dass

- mit dem Hg-Tester abhängig von der vorgegebenen Konzentration der Prüflösung nur drei feste Prüfgaskonzentrationen generiert werden können
- dass die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge nicht durch eine Waage sondern durch den Massendurchflussmesser geschieht und
- dass die Bedienung durch die Steuerung des Analysensystems SM-4 geschieht und nicht über die HOVACAL Software

Der Bedienungsumfang ist dabei auf die Anforderungen in der Messeinrichtung SM-4 angepasst und bietet nicht den kompletten Funktionsumfang des Prüfgasgenerators HOVACAL. In der folgenden Abbildung 4 ist der Verdampfer des Prüfgasgenerators auf dem Ofen erkennbar.

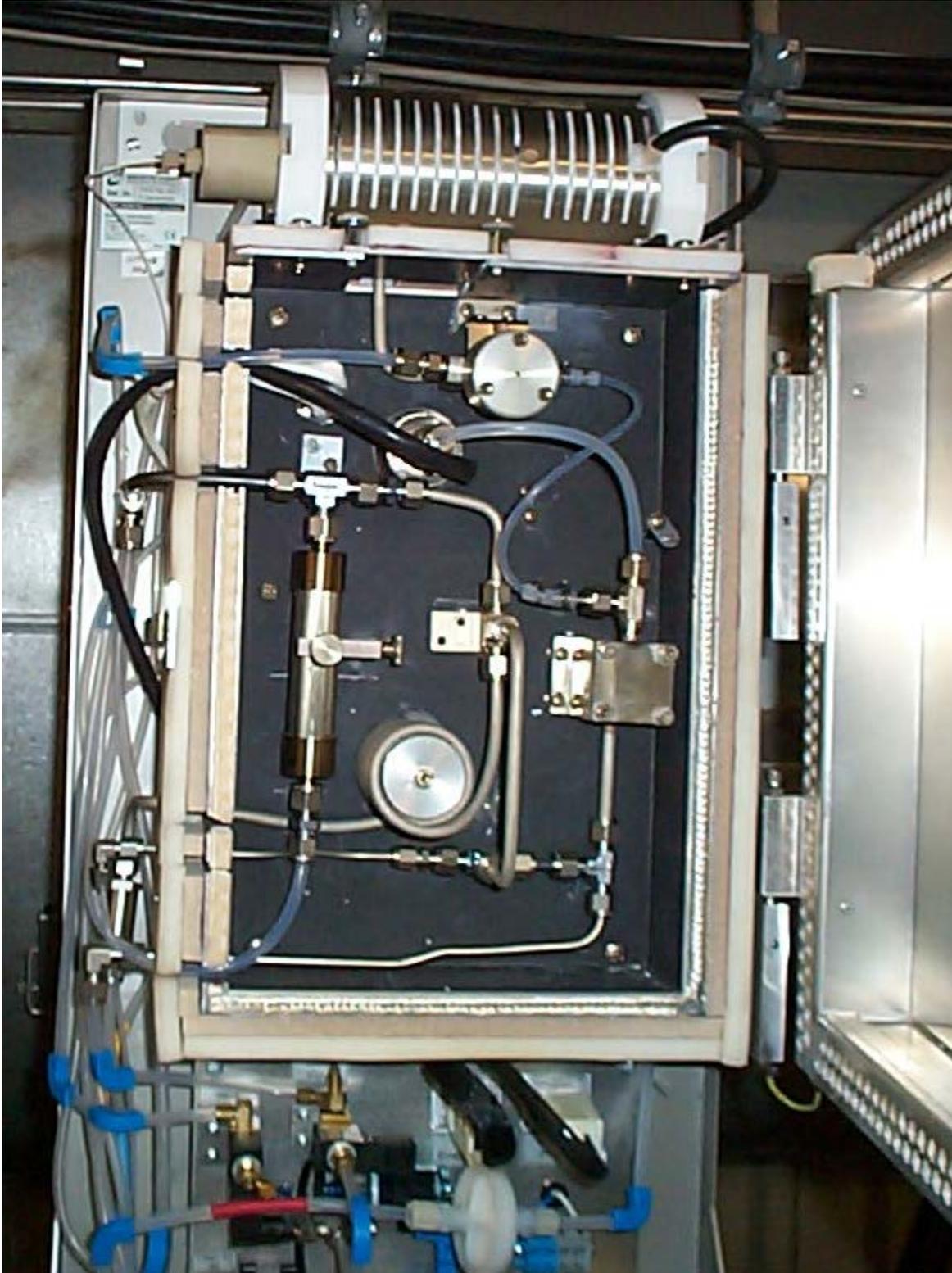


Abbildung 4: Sondenofen geöffnet



Abbildung 5: Sondensteuerungseinheiten der Messeinrichtung SM-4 im Feldtest

An der Messstelle in der Nähe der Sonde ist noch die Sondensteuerung installiert. In dieser Schalteinheit sind insbesondere die Temperatursteuerungen für die Sonde platziert.

Analysatorenschrank

Im Analysatorenschrank sind das Photometer zur Messung der Hg-Konzentration mit der Amalgamierungseinheit, die Medienversorgung der Messeinrichtung und die Steuereinheit des Prüfgasgenerators installiert sowie die Elektronik und die Messwertausgabe.

Die Messeinrichtung SM-4 arbeitet im zyklischen Betrieb mit einer Amalgamierungsstufe. Ein Messzyklus besteht aus 6 Schritten. Die einzelnen Schritte werden am Display angezeigt.

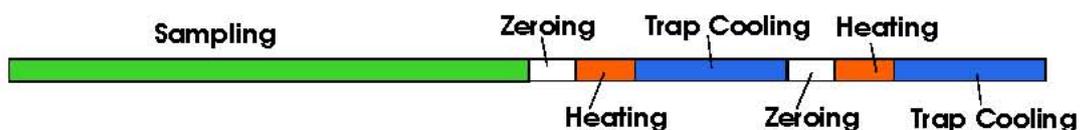


Abbildung 6: Messzyklus der Messeinrichtung SM-4

Sampling

Während der Sammelphase wird das Probengas durch die Sonde angesaugt und mit Druckluft im konstanten Verhältnis verdünnt. Ein Teil des verdünnten Gases strömt durch den Katalysator und gelangt durch die beheizte Probengasleitung zum UV-Photometer. Dort wird es über eine Goldfalle gesaugt. Das enthaltene Quecksilber wird an der Goldoberfläche abgeschieden. Die Sammelphase dauert 90 s.

Zeroing

Vor der eigentlichen Messung wird der Nullpunkt des Photometers automatisch justiert. Dazu schließt im Photometer ein Ventil den Probenstrom. Die Luft, die durch ein Aktivkohlefilter gereinigt wurde, gelangt jetzt durch die optische Zelle. Mit diesem Signal wird die Basislinie eingestellt. Das Zeroing dauert ca. 12 s.

Ausheizen der Goldfalle

Während der Heizphase wird die Goldfalle (GoldTrap) innerhalb weniger Sekunden auf eine Temperatur von ca. 700 °C gebracht. Dabei wird das gesammelte Quecksilber freigesetzt. Mit einem Gasstrom gelangt das verdampfte Quecksilber in die Messküvette, wo das Messsignal aufgezeichnet wird (Gasfluss ca. 10 l/h). Das Ausheizen dauert 23 s.

Erstes Abkühlen der Goldfalle

Während der Abkühlphase wird die GoldTrap mit quecksilberfreier Luft (vom Aktivkohlefilter) mit einem erhöhten Fluss (ca. 60 l/h) durchströmt. Die Goldfalle wird auf eine Temperatur unter 100 °C abgekühlt (Dauer 45 s einschließlich Nullpunkt).

Reinigung der Goldfalle nach der Messung

Während dieses Reinigungsschrittes wird die Goldfalle erneut aufgeheizt. Eventuell an der Goldoberfläche anhaftende Matrixkomponenten werden jetzt entfernt. Dieser Schritt soll ein allmähliches Passivieren der Goldoberfläche verhindern. Dabei wird wieder quecksilberfreie Luft über die Aktivkohle verwendet (Dauer 25 s).

Zweite Kühlphase

Beim zweiten Kühlen der Goldfalle wird wieder die Resthitze durch einen erhöhten Gasfluss abgeleitet (Dauer 45 s).

3.3 Installation der Messeinrichtung (Höhendifferenz Sonde - Analysator)

Die Messeinrichtung SM-4 ist mit einer Probenahmesonde ausgestattet, die über die Möglichkeit der direkten Prüfgasaufgabe verfügt. Dazu ist in der Probenahmesonde der Verdampfer eines Prüfgasgenerators eingebaut. Die Prüfgaserzeugung erfolgt durch die kontinuierliche definierte Verdampfung einer Prüflösung in einem überwachten Trägergasstrom.

Die Probenahmeleitung der Messeinrichtung SM-4 beinhaltet ein Schlauchbündel aus verschiedenen Schläuchen für Probengas, Spülluft, Verdünnungsluft, Trägergas für den Prüfgasgenerator und die Prüflösung für den Prüfgasgenerator. Das Vorratsgefäß für die Prüflösung befindet sich im Analysatorenschrank, ebenso die dazugehörigen Steuer- und Kontrollelemente. Die Prüflösung wird in einer feinen Kapillarleitung zum Verdampfer geführt. Hier sind typischerweise Durchflüsse von 0,5 bis 2 ml/min zu erwarten. Die Förderung der Flüssigkeit erfolgt durch eine Schlauchpumpe. Vor jeder automatischen Justierung wird der komplette Schlauch mit frischer Lösung gespült. Bedingt durch den Spülvorgang und durch die Förderleistung der Pumpe ist die zu überwindende Höhendifferenz zwischen Sonde und Analysator begrenzt. Aus Erfahrungswerten mit dem Prüfgasgenerator HOVACAL, der nach dem gleichen Prinzip mit der gleichen Hardware arbeitet, ist hier eine Höhendifferenz von maximal 10 m zwischen Sonde und Analysatorenschrank einzuhalten. Es ist immer bei der

Erstfunktionsprüfung zu untersuchen, ob die Messeinrichtung in der Lage ist, die erforderliche automatische Justierung selbstständig durchzuführen.



Abbildung 7: Analysatoren-schränke der Messeinrichtung SM-4 im Feldtest

Änderungen an der Messeinrichtung seit der Eignungsprüfung

Im Vergleich zur ursprünglich geprüften Version der Messeinrichtung wurden bei der Messeinrichtung einige Optimierungen in der Software durchgeführt, die sich im Wesentlichen mit der Optimierung interner Abläufe befassen und alle als Typ „0“ eingestuft wurden. Als wichtigste Änderung ist zu nennen, dass es nun möglich ist, zur Prüfgasaufgabe mit einem externen HOVACAL den eingebauten Verdampfer der Messeinrichtung zu benutzen. Darüber hinaus bietet die Messeinrichtung jetzt die Möglichkeit, für Diagnosezwecke auch einen Hg(0)- Prüfgasgenerator der Fa. Mercury Instruments einzusetzen. Dieser Prüfgasgenerator ist nicht Bestandteil der eignungsgeprüften Messeinrichtung und wurde nicht geprüft.

Zusätzlich wurde noch eine Optimierung des automatischen Kalibrierablaufs eingeführt, die im Rahmen des Jahresaudits bei der Fa. IMT GmbH als Typ „1“ Änderung bewertet wurde.

Durch die optimierte Auswertung der automatischen Justierung wird hier eine bessere Stabilität sichergestellt.

Darüber hinaus wurde noch eine Kontrollfunktionalität zur Bestimmung des Füllstands des Vorratsgefäßes für die Kalibrierlösung eingeführt und es wurde die Möglichkeit des Einsatzes einer Bypasspumpe mit einer größeren Leistung geschaffen (400 l/h anstelle von 50 l/h). Diese Pumpe ist nur in Betrieb wenn die Messeinrichtung nicht direkt mit Messgas beaufschlagt wird. Die eigentliche Probenahme wird hierdurch nicht beeinträchtigt.

4. Prüfprogramm

Die Messeinrichtung SM-4 wurde mit dem TÜV-Bericht 936/21213740/A vom 26. März 2012 bekanntgegeben eine Ergänzungsprüfung (TÜV-Bericht 936/21213740/B vom 13. Oktober 2012) komplettierte die Zulassung der Messeinrichtung. Basis hierfür waren Laboruntersuchungen sowie Feldtestuntersuchungen an einer Industriellen Abfallverbrennungsanlage sowie weitere Feldtests im Abgas eines braunkohlegefeuerten Kraftwerks mit Mitverbrennung und im Abgas eines Kalkdrehrohrofens.

Im vorliegenden Ergänzungsprüfbericht sind neben den Ergebnissen aus der Eignungsprüfung der Messeinrichtung auch die Ergebnisse von zusätzlichen Untersuchungen dargestellt. Es wurden die in der Eignungsprüfung gewonnenen Ergebnisse neu bewertet, um die Eignung der Messeinrichtung auch für einen Zertifizierungsbereich von 0 bis 30 µg/m³ zu prüfen. Die Ergebnisse dieser Neubewertung der Messergebnisse sind bei den einzelnen Prüfpunkten dargestellt. Diese Vorgehensweise wurde in der Herbstsitzung dem zuständigen Ausschuss vorgestellt und von diesem akzeptiert. Es wurde jedoch gefordert zusätzliche Laboruntersuchungen mit zwei Messeinrichtungen, insbesondere Querempfindlichkeitsuntersuchungen, durchzuführen. Dazu wurden Untersuchungen mit den Messeinrichtungen mit den Geräte-nummern:

Nr. 1: 706 und Nr. 5: 823 durchgeführt. Beide Messeinrichtungen waren auf den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ eingestellt.

Tabelle 1: Geprüfte Komponenten und Zertifizierungsbereiche im Labortest der vorliegenden Ergänzungsprüfung

Komponente	Zertifizierungsbereich	Zusätzlicher Bereich	Einheit
Hg	0 - 30	0 – 45 / 100	µg/m ³

Es wurden die Folgenden Untersuchungen durchgeführt:

- Linearitätsuntersuchungen im Messbereich 0 bis 30 µg/m³
- Querempfindlichkeitsuntersuchungen im Messbereich 0 bis 30 µg/m
- Bestimmung der t90-Zeit der Messeinrichtung im Messbereich 0 bis 30 µg/m³
- Bestimmung der Wiederholbarkeit am Null- und Referenzpunkt im Messbereich 0 bis 30 µg/m³

4.1 Laborprüfung (der ursprünglichen Eignungsprüfung)

Die Laborprüfung der Eignungsprüfung wurde mit zwei vollständigen, identischen Geräten des Typs SM-4 mit den Gerätenummern

Nr. 1: 706 und Nr. 2: 707.

durchgeführt.

Gemäß Richtlinie wurde das folgende Testprogramm für den Labortest im Rahmen der Eignungsprüfung der Messeinrichtung festgelegt:

- Überprüfung der vollständigen Messsysteme
- Überprüfung der CE-Kennzeichnung
- Überprüfung der Sicherung der Justierung
- Überprüfung der Anzeigebereiche und Nullpunktlage
- Überprüfung der zusätzlichen Messwertausgänge
- Überprüfung der Anzeige von Statussignalen
- Überprüfung der Verschmutzung optischer Grenzflächen
- Überprüfung der Schutzarten durch Gehäuse
- Überprüfung der Einstellzeit
- Überprüfung der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt
- Überprüfung der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt
- Überprüfung der Linearität (Lack-of-fit)
- Überprüfung der Null- und Referenzpunktdrift
- Überprüfung des Einflusses der Umgebungstemperatur
- Überprüfung des Einflusses des Probegasvolumenstroms (*für extraktive AMS*)
- Überprüfung des Einflusses der Netzspannung
- Überprüfung des Einflusses von Schwingungen (nur Sonde)
- Überprüfung der Querempfindlichkeit

Die beiden folgenden Tabellen zeigen die Messkomponenten und deren Zertifizierungsbereiche, für die dieses Prüfprogramm oder ein verkürztes Prüfprogramm durchgeführt wurde.

Tabelle 2: Geprüfte Komponenten und Zertifizierungsbereiche im Labortest

Komponente	Zertifizierungsbereich	Zusätzlicher Bereich	Einheit
Hg	0 - 45	0 - 100	µg/m ³

4.2 Feldtest (der ursprünglichen Eignungsprüfung)

Der Feldtest erfolgte im Abgas einer Industriellen Müllverbrennungsanlage mit zwei vollständigen, identischen Messsystemen des Typs SM-4 mit den Gerätenummern Nr. 1: 706. und Nr. 2: 707.

Art der Anlage:	Industrielle Reststoffverbrennungsanlage
Abgasreinigungsanlage (vor Messstelle):	E-Filter, mehrstufiger Wäscher
Einbausituation der Messgeräte:	Die Messeinrichtungen waren in einem horizontal verlaufenden Abgaskanal installiert. Die Einlaufstrecke ist > 5d, die Auslaufstrecke ist > 3 d. Der Kanal hat einen runden Querschnitt von ca. 1,20 m d. Die Messöffnungen für die Messeräte befanden sich im Abstand von ca. 0,8 m voneinander entfernt und waren waagrecht eingebaut. Die Messstellen für die Vergleichsmessungen befinden sich in Strömungsrichtung ca. 1,2 m hinter den Messöffnungen für die Messgeräte. Die gesamte Messstrecke erfüllt die Anforderungen der Richtlinie DIN EN 15259.
Abgasrandbedingungen: Feuchte: Temperatur: Staubgehalt:	bis 30 Vol.-% f _r ca. 150 °C < 5 mg/m ³

Die Anlage wurde ausgewählt, weil hier relevante schwankende Hg-Konzentrationen in Abgas vorlagen und die Anlage einen typischen Anwendungsfall für eine kontinuierliche Quecksilberüberwachung darstellt. Der Feldtest startete am 05.08.2011 und endete am 29.02.2012. Für den Feldtest wurde folgendes Testprogramm festgelegt:

- Funktionsprüfung der Geräte
- Überprüfung der Einstellzeit
- Überprüfung der Linearität (Lack-of-fit)
- Überprüfung der Kalibrierfunktion
- Überprüfung des Wartungsintervalls
- Überprüfung der Null- und Referenzpunktdrift
- Überprüfung der Verfügbarkeit
- Überprüfung der Vergleichspräzision

Während des Tests waren die Geräte wie in der folgenden Tabelle beschrieben eingestellt:

Tabelle 3: Eingestellte Zertifizierungsbereiche während des Feldtests

Komponente	Zertifizierungsbereiche	
Hg	0 – 45	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Weiterhin wurde ein zusätzlicher Feldtest zur Erweiterung der Bekanntgabe für die Messeinrichtung durchgeführt. Der Feldtest erfolgte im Abgas eines braunkohlegefeuerten Kraftwerks mit Mitverbrennung von Althölzern und Klärschlamm. Die Ergebnisse des zusätzlichen Feldtests sind im Anhang dargestellt.

Außerdem wurde ein zusätzlicher Feldtest zur Erweiterung der Bekanntgabe für die Messeinrichtung durchgeführt. Der Feldtest erfolgte im Abgas eines Kalkdrehrohrofens mit Mitverbrennung von produktionsspezifischen Gewerbeabfällen. Die Ergebnisse dieses zusätzlichen Feldtests sind ebenfalls im Anhang dargestellt. In diesem Feldtest wurden die Ergebnisse auch im rechnerischen Messbereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ausgewertet.

5. Standardreferenzmessverfahren

5.1 Messverfahren (kontinuierliche Messverfahren)

Hier nicht relevant.

5.2 Messverfahren (diskontinuierliche Messverfahren)

Messobjekt:	Quecksilber, gasförmig (Hg partikelförmig < 1 µg/m ³)
Messverfahren / Probenahme und Analyse:	DIN EN 13211, Juni 2001
Analyse / Probenahme:	AAS-Kaltdampftechnik / nur Gasphase ^{*)}
Messplatzaufbau	
Entnahmesonde:	Quarz, beheizt auf 180 °C
Maximale Eintauchtiefe:	1,2 m
Partikelfilter:	Quarzfaserfilter Whatman, 1851, 50 mm (Instack-Filter, Temperatur 20 °C über Taupunkt)
Partikelfilter:	Quarzwatte im Filtergehäuse aus Quarz, beheizt durch Abgas (Instack), Quarzwatte, 8 µ, Heraeus Quarzglas
Gasvolumenmessgerät:	Gasuhr (Bauart: trocken)
Absorptionseinrichtung:	100 ml-Waschflaschen mit Fritten D2 (zweifach)
Sorptionsmittel:	Lösung aus 22 g KMnO ₄ , 2 ml HCl (1 mol/l) in 1 l 10%iger H ₂ SO ₄ , je 35 ml
Probennachbehandlung:	Zugabe von 10%iger wässriger (NH ₃ OH)Cl ⁻ Lösung
Abstand Sonde / Abscheideelement:	1,7 m
Standzeit der Proben:	7 Tage
Transport und Lagerung:	in PP-Bechern mit PE-Deckeln, gekühlt
Analytische Bestimmung	
Analysengerät:	Fa. Seefelder / HG 254 A
Reduktionsmittel / Wellenlänge	SnCl ₂ , 253,6 nm
Aliquot:	20 ml
Standards (Hg ²⁺):	Standardlösung (Merck, 1000 mg/l), Standardadditionsverfahren
Verfahrenskenngrößen	
Nachweisgrenze:	0,025 µg / 0,4 µg/m ³ bei 0,06 m ³ Probengasvolumen
Maßnahmen zur Qualitätssicherung:	
Dichtheitsbestimmung der Probenahmeeinrichtung, Bestimmung des Gesamtleerwerts der Probenahmeeinrichtung	
*) durch Voruntersuchungen an der Anlage konnte sichergestellt werden, dass kein partikelgebundenes Quecksilber im Abgas vorliegt.	

5.3 Ermittlung der Abgasrandbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit:	Prandtl'sches Staurohr mit Mikromanometer
Hersteller / Typ / Messbereich / Nachweisgrenze:	Müller / MP6KSR / 0-6000 Pa / 2 m/s
Letzte Überprüfung / Kalibrierung:	vor der Messung / Januar 2011
kontinuierliche Erfassung:	Messung an einem Punkt im Messquerschnitt, Aufzeichnung durch Registriereinrichtung
Statischer Druck im Abgaskamin:	Manometer nach 5.1.1
Luftdruck in Höhe der Probenahmestelle:	Barometer
Hersteller / Typ / Messbereich:	Lufft / Taschenb. / 650 - 1050 mbar
Letzte Überprüfung / Kalibrierung:	Juli 2011
Abgastemperatur:	NiCr-Ni-Thermoelement
Hersteller / Typ:	Thermoelement: MTB / Typ K
Temperaturmessgerät, Hersteller / Typ / Messbereich:	BEHA GmbH / 93449 / 0 - 1250°C
kontinuierliche Ermittlung und Aufzeichnung:	Messung an einem Punkt im Messquerschnitt, Aufzeichnung durch Registriereinrichtung / Messdatenerfassung gemäß 5.2.8/5.3.8
Wasserdampfanteil im Abgas (Abgasfeuchte):	Adsorption an Silikagel / Gravimetrie
Hersteller (Waage) / Typ / Messbereich:	Sartorius / PT 600 / 0 - 600 g
Abgasdichte:	berechnet unter Berücksichtigung der Abgasbestandteile an Sauerstoff (O ₂), Kohlendioxid (CO ₂), Kohlenmonoxid (CO, soweit relevant), Stickstoff (mit 0,933 % Argon), Abgasfeuchte (Wasserdampfanteil im Abgas) sowie der Abgastemperatur und Druckverhältnisse im Kanal

Die Ermittlung der aufgeführten Abgasrandbedingungen war notwendig zur Bestimmung eines repräsentativen Messpunktes für die Vergleichsmessungen gemäß DIN EN 15259.

6. Prüfergebnisse

6a Allgemeine Anforderungen

6a.1 [5.1 Anwendung der Mindestanforderung]

Das Prüflaboratorium muss mindestens zwei identische automatische Messeinrichtungen (AMS) prüfen. Alle geprüften AMS müssen die in diesem Dokument festgelegten Mindestanforderungen sowie die in den jeweiligen rechtlichen Regelungen festgelegten Anforderungen an die Messunsicherheit einhalten.

Bewertung

Während der Eignungsprüfung wurden zwei identische Messeinrichtungen geprüft. Die Messeinrichtungen erfüllen die Mindestanforderungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen sowie die geforderte Messunsicherheit.

Die Prüfungen und Ergebnisse sind in den entsprechenden Kapiteln 6a, 6b und 6c dargestellt. Die Darstellung der Ergebnisse zu der geforderten Messunsicherheit befindet sich im Kapitel 6d.

6a.2 [5.2 Zu prüfende Bereiche]

5.2.1 Zertifizierungsbereich

Der Zertifizierungsbereich, in dem die AMS zu prüfen ist, muss durch Angabe der unteren und der oberen Grenze des Bereiches festgelegt werden. Der Bereich muss für die vorgesehene Anwendung der AMS geeignet sein. Der Zertifizierungsbereich ist wie folgt festzulegen:

- a) *für Abfallverbrennungsanlagen als Bereich von null, falls die AMS Null messen kann, bis zum maximal 1,5-fachen des Emissionsgrenzwertes (ELV) für den Tagesmittelwert;*
- b) *für Großfeuerungsanlagen als Bereich von null, falls die AMS Null messen kann, bis zum maximal 2,5-fachen des Emissionsgrenzwertes (ELV) für den Tagesmittelwert;*
- c) *für andere Anlagen unter Berücksichtigung des jeweiligen Emissionsgrenzwertes oder jeder anderen Anforderung in Bezug auf die vorgesehene Anwendung.*

Zur Bildung von Halbstundenwerten muss die automatische Messeinrichtung Momentanwerte in einem Bereich messen können, der mindestens das Zweifache der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches beträgt. Wenn zur Erfüllung dieser Anforderung Bereichsumschaltungen der AMS notwendig sind, erfordern die zusätzlichen Bereiche weitere Prüfungen (siehe 5.2.2).

Der/Die Zertifizierungsbereich(e) und die für jeden Bereich geprüften Mindestanforderungen müssen im Zertifikat angegeben werden.

Das Prüflaboratorium sollte für den Feldtest eine industrielle Anlage mit erkennbar schwierigen Randbedingungen auswählen. Dies bedeutet, dass die automatische Messeinrichtung dann auch bei weniger schwierigen Messbedingungen eingesetzt werden kann.

Bewertung

Der Zertifizierungsbereich beträgt das 1,5-fache des Emissionsgrenzwertes für den Tagesmittelwert für Anlagen gemäß 17. BImSchV. Als zusätzlicher Messbereich wurden 0 bis 100 µg/m³ geprüft. Die Messeinrichtung ist in der Lage, das 2-fache der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches zu messen.

Aufgrund von Diskussionen über die Absenkung des Grenzwertes für Quecksilber auf einen Wert von 0,02 mg/m³ und zur Erweiterung des Einsatzspektrums der Messeinrichtung werden die Ergebnisse der ursprünglich durchgeführten Eignungsprüfung auf einen Zertifizierungsbereich von 0 bis 30 µg/m³ bezogen, der dann wieder des 1,5-fache des Grenzwertes 0,02 µg/m³ betragen würde.

Die Zertifizierungsbereiche und die für jeden Bereich geprüften Mindestanforderungen sind im Zertifikat angegeben.

Die ausgewählten Standorte des Feldtests sind in Kapitel 4.2 und im Anhang näher beschrieben.

5.2.2 Zusätzliche Bereiche

Falls ein Hersteller den Nachweis der Einhaltung der Anforderungen in einem zusätzlichen Bereich oder in mehreren zusätzlichen Bereichen wünscht, die größer als der Zertifizierungsbereich sind, dann sind einige ausgewählte, zusätzliche Prüfungen für alle zusätzlichen Bereiche notwendig. Diese zusätzlichen Prüfungen müssen mindestens die Untersuchung der Einstellzeit und des Lack-of-fit beinhalten. Die Querempfindlichkeit ist für Störkomponenten, die sich bei der Prüfung im Zertifizierungsbereich als relevant erwiesen haben, zu prüfen. Die Konzentration der relevanten Störkomponenten muss proportional größer als die in Tabelle 23 festgelegten Werte sein, wobei der Proportionalitätsfaktor gleich dem Verhältnis des betrachteten zusätzlichen Bereiches zum Zertifizierungsbereich ist.

Zusätzliche Bereiche und die für diese Bereiche geprüften Mindestanforderungen sind im Zertifikat anzugeben.

Bewertung

Die Ergebnisse für die zusätzlichen Bereich 0 bis 45 µg/m³ und 0 bis 100 µg/m³ sind im vorliegenden Bericht dargestellt.

Die zusätzlich geprüften Bereiche sind im Zertifikat aufgeführt.

5.2.3 Untere Grenze der Bereiche

Die untere Grenze des Zertifizierungsbereiches ist üblicherweise Null.

Bewertung

Die untere Grenze des Zertifizierungsbereiches liegt bei Null.

5.2.4 Angabe von bereichsbezogenen Mindestanforderungen

Die festgelegten Mindestanforderungen werden für alle Messkomponenten mit Ausnahme von Sauerstoff als prozentualer Anteil der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches angegeben. Für Sauerstoff werden die Mindestanforderungen als Volumenkonzentration angegeben. Eine bereichsbezogene Mindestanforderung entspricht der größten Abweichung, die in einer Prüfung zulässig ist, wobei das Vorzeichen der in der Prüfung ermittelten Abweichung nicht von Belang ist.

Bewertung

Für die Komponente Hg wurde ein zusätzlicher Messbereich definiert. Für diesen Bereich wurden zusätzliche Prüfungen entsprechend den Forderungen des zuständigen Ausschusses durchgeführt. Die Ergebnisse zu diesen Zusatzprüfungen insbesondere Querempfindlichkeitsuntersuchungen befinden sich in den jeweiligen Unterpunkten in den Kapiteln 6b und 6c. Darüber hinaus wurden die im ursprünglichen Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ gewonnenen Daten auf den neuen Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³ umgerechnet und neu bewertet.

5.2.5 Bereiche für optische In-Situ-AMS mit variabler optischer Länge

*Der Zertifizierungsbereich für optische In-Situ-AMS mit variabler optischer Länge muss in Einheiten festgelegt werden, die sich als Produkt aus der Konzentration der Messkomponente und der optischen Weglänge ergeben.
Die bei der Prüfung verwendete Weglänge ist im Zertifikat anzugeben.*

Bewertung

Bei der geprüften Messeinrichtung handelt es sich nicht um eine In-Situ-AMS mit variabler optischer Länge.

6a.3 [5.3 Herstellungsbeständigkeit und Änderung der Gerätekonfiguration]

Die Zertifizierung einer AMS gilt nur für das Prüfmuster, das die Eignungsprüfung durchlaufen hat. Nachfolgende Änderungen der Gerätekonfiguration, die Einfluss auf das Leistungsvermögen der AMS haben könnten, können dazu führen, dass die Zertifizierung ungültig wird.

Die Herstellungsbeständigkeit und Änderungen der Gerätekonfiguration werden in der DIN EN 15267-2 behandelt.

Bewertung

Die durchgeführten Prüfungen wurden mit denen in Kapitel 3 ausführlich beschriebenen Messeinrichtungen durchgeführt. Die Prüfergebnisse in diesem Prüfbericht und im zugehörigen Zertifikat beziehen sich nur auf Messeinrichtungen, die den geprüften Prüfmustern entsprechen. Der Hersteller wurde darauf hingewiesen, dass jegliche Änderung an der Messeinrichtung mit dem Prüfinstitut abgesprochen werden muss und zu Nach- oder Neuprüfungen der Messeinrichtung führen kann.

Bei Änderungen an der Gerätekonfiguration für Hard- und/oder Software ist der Fortbestand der Gültigkeit der Zertifizierung nicht garantiert.

6a.4 [5.4 Qualifikation der Prüflaboratorien]

Prüflaboratorien müssen über eine Akkreditierung nach EN ISO/IEC 17025 verfügen. Weiterhin müssen sie für die Durchführung der in dieser Europäischen Norm festgelegten Prüfungen akkreditiert sein. Prüflaboratorien müssen die Unsicherheiten der einzelnen in der Eignungsprüfung verwendeten Prüfprozeduren kennen. CEN/TS 15675 ergänzt die Norm EN ISO/IEC 17025 hinsichtlich der Durchführung von Emissionsmessungen. Diese Ergänzungen sollten bei der Verwendung der im Anhang A der DIN ENJ 15267-3 festgelegten Standardreferenzmessverfahren berücksichtigt werden.

Bewertung

Das Prüfinstitut TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH ist nach DIN EN ISO/IEC 17025 für Eignungsprüfungen (QAL1), Funktionsprüfungen (AST), Kalibrierungen (QAL2) und Emissionsmessungen bis zum 22.01.2018 akkreditiert.

Im Anhang ist als **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** die Akkreditierungs-Urkunde beigefügt.

6b Laborprüfungen

6b.1 [6.1 Automatische Messeinrichtungen für die Prüfung]

Alle für die Prüfung bereit gestellten automatischen Messeinrichtungen müssen vollständig sein. Die Anforderungen gelten nicht für Einzelkomponenten einer AMS. Der Prüfbericht muss für eine festgelegte AMS unter Angabe aller Einzelkomponenten angefertigt werden.

Automatische Messeinrichtungen mit extraktiver Probenahme müssen geeignete Vorrichtungen zur Filterung von Feststoffen, zur Vermeidung von chemischen Reaktionen in der Probenahmeinrichtung, zur Vermeidung von Mitnahmeeffekten und zur effektiven Kontrolle von Wasserkondensat besitzen.

Messeinrichtungen, die über unterschiedlich lange Probenahmeleitungen verfügen, müssen mit einer Probenahmeleitung geprüft werden, deren Länge zwischen dem Prüflaboratorium und dem Hersteller vereinbart wird. Die Länge der Probenahmeleitung ist im Prüfbericht anzugeben.

Das Prüflaboratorium muss den Typ der Probenahmeinrichtung im Prüfbericht beschreiben.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung wurde mit zwei vollständigen und baugleichen Messeinrichtungen vom Typ SM-4 durchgeführt. Die Probenahmeleitungen hatten eine Länge von 15 m. Die Probenahmeinrichtung ist in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben. Im Messgerät ist die Software mit der Versionsnummer 6.35 implementiert.

Durchführung der Prüfung

Die Messeinrichtungen und das Handbuch wurden auf Vollständigkeit überprüft.

Prüfung der extraktiven Probenahme auf Filterung von Feststoffen, Vermeidung von chemischen Reaktionen in der Probenahmeinrichtung, Vermeidung von Mitnahmeeffekten und effektiven Kontrolle von Wasserkondensat.

Fotos der beiden Messeinrichtungen wurden sowohl vor der Messung als auch während der einzelnen Testpunkte gemacht.

Auswertung

Die beiden Messeinrichtungen waren baugleich und bestehen aus folgenden Teilen:

- Probenahmesystem mit Sonde, Filter, Verdünnungssystem, thermokatalytischem Konverter, dem Verdampfer für den Prüfgasgenerator, und der Steuerungseinheit
- der beheizten Messgasleitung (im Rahmen der Eignungsprüfung mit 15 m Länge)
- dem Analysatorgehäuse mit Bypasspumpe, Detektor und Kalibriergasgenerator und
- der Bedienungsanleitung

Die Messeinrichtung arbeitete im letzten Labortest mit der Softwareversion 6.39. Die Softwareänderungen wurden im Rahmen des Jahresaudits bei der Fa. IMT GmbH auditiert. Es wurden im Wesentlichen Typ „0“-Änderungen eingeführt. Eine Typ „1“-Änderung befasste sich mit der Optimierung (bessere Mittelwertbildung) der automatischen Justierung der Messeinrichtung. Diese Funktionalität wurde während der Laboruntersuchungen im März 2013 untersucht. Die Messeinrichtung verfügt über einen Feinfilter in der Sonde der sicherstellt, dass das Probenahmesystem nicht kontaminiert wird. Zusätzlich wurde bei der Materialauswahl der Probengasführenden Teile darauf geachtet, dass nur für Hg geeignet Materialien wie z. B. PFA eingesetzt werden.

Die Messeinrichtung spült während jedes Zyklus (alle vier Minuten) die komplette Probenahme mit Druckluft frei.

Bewertung

Zur ursprünglichen Eignungsprüfung standen zwei vollständige und baugleiche Messeinrichtungen zur Verfügung, einschließlich Entnahmesystem, Analysatoren, Datenausgabe und Bedienungsanleitung. Gleiches gilt für die im Rahmen der vorliegenden Ergänzungsprüfung durchgeführten Zusatzuntersuchungen im Labor.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderungen erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Das geprüfte Messsystem besteht aus den oben genannten Bestandteilen. Eine Kopie des Handbuchs befindet sich im Anhang ab Seite 200.

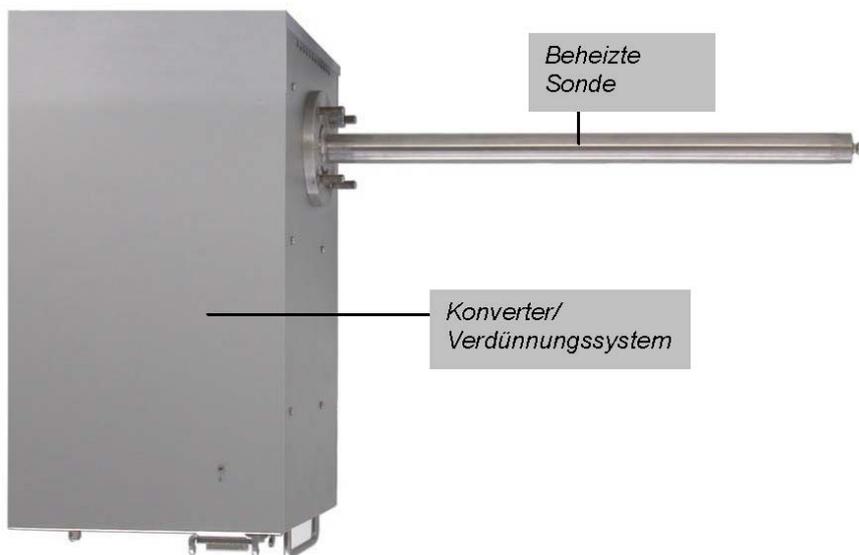


Abbildung 8: Probennahmesonde der Messeinrichtung SM-4



Abbildung 9: Sondersteuerung der Probennahmesonde SM-4



Abbildung 10: Geräteschrank SM-4

6b.2 [6.2 CE-Kennzeichnung]

Die automatische Messeinrichtung muss die Anforderungen der anzuwendenden EG-Richtlinien an die CE-Kennzeichnung einhalten. Dazu gehören beispielsweise

- *die Richtlinie 89/336/EWG über die elektromagnetische Verträglichkeit und ihre Änderung durch die Richtlinien 92/31/EWG und 93/68/EWG*
- *und die Richtlinie 72/23/EWG über elektrische Betriebsmittel zur Verwendung innerhalb bestimmter Spannungsgrenzen und ihre Änderung durch die Richtlinie 93/68/EWG.*

Hersteller oder Anbieter von automatischen Messeinrichtungen müssen einen überprüf- und nachvollziehbaren Nachweis erbringen, dass die in den für die Geräte geltenden EG-Richtlinien festgelegten Anforderungen eingehalten werden.

Gerätetechnische Ausstattung

Nicht notwendig für diesen Prüfpunkt.

Durchführung der Prüfung

Der Hersteller legte die Bescheinigungen und Prüfunterlagen vor.

Auswertung

Es lagen dem Prüfinstitut folgende Unterlagen vor:

CE-Bescheinigung

Bescheinigung über elektromagnetische Verträglichkeit

Bescheinigung über RL 72/23/EWG

Bewertung

[Die Prüfunterlagen über die CE-Kennzeichnung lagen dem Prüfinstitut vor.](#)

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderungen erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse.

Die Konformitätserklärung ist im Anhang als **Abbildung 37** beigefügt.

6b.3 [6.3 Unbefugtes Verstellen]

Die automatische Messeinrichtung muss über eine Sicherung gegen unbefugtes Verstellen der Justierung verfügen.

Gerätetechnische Ausstattung

Hier nicht notwendig.

Durchführung der Prüfung

Die automatische Messeinrichtung wurde gemäß der Bedienungsanleitung in Betrieb genommen. Danach wurde die vom Messgerätehersteller vorgesehene Schutzvorrichtung (Passwort) gegen unbeabsichtigtes und unbefugtes Verstellen der Justierung aktiviert. Anschließend wurde durch Eingabe eines falschen Passwortes geprüft, ob die Sicherung zuverlässig arbeitet.

Auswertung

Hier nicht notwendig.

Bewertung

Die Sicherung der Justierung ist durch Passwort gewährleistet.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderungen erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Bei dieser Mindestanforderung nicht erforderlich.

6b.4 [6.4 Anzeigebereiche und Nullpunktlage]

Die automatische Messeinrichtung muss über einen Messsignalausgang mit lebendem Nullpunkt (z. B. 4 mA) verfügen, so dass negative und positive Messsignale angezeigt werden können.

Die AMS muss über eine Geräteanzeige verfügen, die das Messsignal anzeigt. Die Geräteanzeige darf sich außerhalb der AMS befinden.

Das Prüflaboratorium hat zu überprüfen, ob die Anzeigebereiche der automatischen Messeinrichtung eingestellt werden können und ob diese Anzeigebereiche für die jeweilige Messaufgabe geeignet sind.

Die mit der AMS zu überwachenden Grenzwerte sollten dokumentiert werden. Weiterhin sollte die Eignung der Anzeigebereiche der AMS für geltende EG-Richtlinien und andere vorgesehene Anwendungen beschrieben werden.

Das Prüflaboratorium muss mit Hilfe von Referenzmaterialien überprüfen, ob der Anzeigebereich mindestens doppelt so groß wie der Zertifizierungsbereich ist.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit Null- und Prüfgas. Zur Aufnahme des Analogsignals der Messeinrichtung wurde ein Multimeter eingesetzt.

Durchführung der Prüfung

Es wurde überprüft, ob die gewünschten Messbereiche unter Berücksichtigung der Messaufgabe an der Messeinrichtung eingestellt werden können.

Die Signalausgabe wurde mit Null- und Prüfgasaufgabe daraufhin überprüft, ob die Anforderungen, wie lebenden Nullpunkt und Messbereich, eingehalten werden.

Auswertung

Die Lage des Nullpunktes kann auf 4 mA eingestellt werden. Der Anzeigebereich kann den geltenden Richtlinien angepasst werden.

Messkomponente	Zertifizierungsbereich für Hg	Tagesmittelwert 17. BlmSchV	Halbstundenmittelwert 17. BlmSchV
Hg	0 – 45 µg/m ³	0,03 mg/m ³	0,05 mg/m ³
Hg ^{*)}	0 – 30 ^{*)} µg/m ³	0,02 ^{*)} mg/m ³	

^{*)} Werte zur Dokumentation der Leistungsfähigkeit der Messeinrichtung.

Außerdem wurde der zusätzliche Messbereich 0 bis 100 µg/m³ geprüft.

Bewertung

Der Anzeigebereich kann an der Messeinrichtung eingestellt werden. Der Nullpunkt liegt mit 4 mA bei 20 % des analogen Geräteausgangs. Die Messeinrichtung kann auch negative Messwerte ausgeben. Die relevanten Grenzwerte (17. BlmSchV) sowie ein möglicher kleiner Grenzwert (0,02 µg/m³) können überwacht werden.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Bei dieser Mindestanforderung nicht erforderlich.

6b.5 [6.5 zusätzliche Messwertausgänge]

Die automatische Messeinrichtung muss über einen zusätzlichen Messwertausgang verfügen, der den Anschluss eines zusätzlichen Anzeige- und Registriergerätes erlaubt, also einen Ausgang für das Datenerfassungssystem und einen zusätzlichen Ausgang für die Durchführung der QAL2, QAL3 und AST nach EN 14181.

Das Prüflaboratorium muss anschließend überprüfen, ob die Messsignale an dem zusätzlichen Messwertausgang mit denen der AMS übereinstimmen. Das Prüflaboratorium muss die Funktionsweise des zusätzlichen Messwertausganges im Prüfbericht beurteilen und beschreiben.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Null- und Prüfgase und Multimeter.

Durchführung der Prüfung

Zur Prüfung wurde ein Multimeter an die Analogausgänge der Messeinrichtung angeschlossen. Die Prüfung erfolgte durch Vergleich des aufgenommenen Messsignals mit dem der AMS und mit dem Sollwert der Prüfgasaufgabe.

Auswertung

Zum Anschluss zusätzlicher Anzeige- und Registriergeräte können diese mit bereits vorhandenen Geräten in Reihe in den gleichen Ausgang eingeschleift werden. Zusätzlich bietet die Messeinrichtung einen zweiten Analogausgang direkt auf der Frontplatte der Messeinrichtung zu Prüfzwecken

Der Anschluss eines zusätzlichen Datenerfassungssystems ist möglich.

Bewertung

Der Anschluss eines zusätzlichen Anzeige- und Registriergeräts ist durch einen zweiten Analogausgang auf der Frontplatte der Messeinrichtung möglich.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Bei dieser Mindestanforderung nicht erforderlich.

6b.6 [6.6 Anzeige von Statussignalen]

*Die automatische Messeinrichtung muss den Betriebszustand anzeigen.
Weiterhin muss die AMS in der Lage sein, den Betriebszustand an eine Datenerfas-
sungseinrichtung zu übermitteln.*

Gerätetechnische Ausstattung

Die vorhandenen Statussignale wurden mit Hilfe eines Multimeters geprüft.

Durchführung der Prüfung

Durch Eingriff in die Messeinrichtung wurden Betriebszustände wie Wartung und Störung simuliert.

Auswertung

Es wurde geprüft, ob die jeweiligen Statusmeldungen vom Gerät korrekt gemeldet wurden.

Bewertung

Die Statusmeldungen wurden korrekt ausgegeben.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Bei dieser Mindestanforderung nicht erforderlich.

6b.7 [6.7 Vermeidung oder Kompensation der Verschmutzung optischer Grenzflächen]

Beruhet das Messprinzip auf optischen Verfahren, so muss die Messeinrichtung eine Vorrichtung besitzen, die eine Verschmutzung der optischen Grenzflächen vermeidet und/oder kompensiert.

Für Geräte mit einer eingebauten Verschmutzungskompensation darf die Absorption durch das optische Filter vom Gerätehersteller festgelegt werden und mehr als 10 % betragen, um so eine umfassendere Prüfung der Kompensation zu ermöglichen. Der Einfluss einer Verschmutzung der optischen Grenzflächen auf das Messsignal ist unter Berücksichtigung der physikalischen Zusammenhänge zu ermitteln und nach Möglichkeit durch Messungen zu quantifizieren.

Das geräteinterne Verfahren zur Verschmutzungskontrolle muss vom Gerätehersteller nachvollziehbar beschrieben sein. Diese Funktion muss bei eingebauter Messeinrichtung im laufenden Betrieb verfügbar sein. Die AMS muss den Betrieb der Funktion anzeigen.

Gerätetechnische Ausstattung

Hier nicht notwendig.

Durchführung der Prüfung

Das Messprinzip der Messeinrichtung beruht auf einem optischen Verfahren. Allerdings handelt es sich hier auch um eine extraktive Messeinrichtung. Das Messgas wird über eine mit einem beheizten Filter ausgestattete Probenahmesonde entnommen und nach Verdünnung, Konversion und Passieren der Probenahmeleitung in die Messgaszelle geleitet.

Es wird in jedem Zyklus der Messeinrichtung eine Nullpunktkontrolle durchgeführt. Abweichungen führen zur Ausgabe eines Statussignals.

Zusätzlich wird das gesamte Probenahmesystem während jedem Zyklus mit Druckluft gespült.

Auswertung

Durch die effektive Filterung des Messgases und die durchgängige Beheizung aller probe-gasführenden Teile ist die Vermeidung von Kontamination der optischen Grenzflächen sichergestellt. Durch regelmäßig stattfindende Nullpunktkontrollen kann eine evtl. vorhandene Kontamination des Systems sofort erkannt werden.

Bewertung

Verschmutzungen der optischen Grenzflächen in der Messzelle werden durch die effektive Filterung und durch die Verdünnung des Messgases verhindert. Durch regelmäßig stattfindende Nullpunktkontrollen kann eine Kontamination des Systems sofort erkannt werden. Zusätzlich kann durch die optional verfügbare zusätzliche Bypasspumpe ein höherer Bypassstrom durch die Messeinrichtung gesaugt werden um das Probenahmesystem besser zu spülen.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht notwendig.

6b.8 [6.8 Schutzarten durch Gehäuse]

Geräte, deren Einbau auf belüftete Räume und Messschränke beschränkt ist, wo die Geräte vor Niederschlägen geschützt sind, müssen mindestens der Schutzart IP40 nach EN 60529 entsprechen.

Geräte, deren Einbau auf Orte mit Schutz vor Niederschlägen beschränkt ist, beispielsweise Orte mit Vordächern, wo die Geräte jedoch Niederschlägen auf Grund von beispielsweise Wind ausgesetzt sein können, müssen mindestens der Schutzart IP54 nach EN 60529 entsprechen.

Geräte, die zur Verwendung in Außenbereichen ohne jeglichen Wetterschutz vorgesehen sind, müssen mindestens der Schutzart IP65 nach EN 60529 entsprechen.

Gerätetechnische Ausstattung

Bericht über die Schutzartprüfung bereitgestellt durch den Hersteller.

Durchführung der Prüfung

Der Hersteller der AMS legte dem Prüflaboratorium den Bericht über die Prüfung des Gehäuses nach EN 60529 vor. Die Einhaltung der angegebenen Schutzart wurde überprüft.

Auswertung

Der Messgeräteschrank entspricht der Schutzart IP 55. Da das Gerät zur Aufstellung in belüfteten Räumen, wo es vor Niederschlägen geschützt ist, bestimmt ist, ist die Schutzklasse ausreichend.

Bewertung

Das Gerät entspricht der Schutzart IP 55.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Entsprechende Unterlagen liegen dem Prüfinstitut vor.

6b.9 [6.9 Einstellzeit im Labortest]

Die automatische Messeinrichtung muss die folgenden Mindestanforderungen an die Einstellzeit einhalten.

Die Einstellzeit der Messeinrichtung darf nicht mehr als 200 s betragen. Für die Komponenten NH_3 , HCl und HF darf sie nicht mehr als 400 s betragen.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Nullgas, Hovacal mit Hg-Prüflösung sowie Datenerfassung.

Durchführung der Prüfung

Die Einstellzeit wird mit Prüfgas für den Anstieg auf 90 % und für den Abfall auf 10 % des Referenzpunktes ermittelt. Die Prüfung wird für Hg nur mit feuchten Prüfgasen durchgeführt.

Null- und Prüfgas wurden den Messsystemen mit dem gleichen Überschuss angeboten. Die Umschaltung zwischen Nullgas und Prüfgas erfolgte durch Ein- bzw. Ausschalten der Pumpe des Prüfgasgenerators. Der Zeitpunkt an dem von Null- auf Prüfgas umgeschaltet wurde, bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Anstiegsmodus. Die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes der Geräteanzeige wurde erfasst.

Nach Erreichen des stabilen Endwertes wurde wieder Nullgas aufgegeben, der Wechselzeitpunkt bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Abfallmodus. Auch hier wurde die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes erfasst. Der Zyklus ist vollständig, wenn die Geräteanzeige einen stabilen Wert bei Null erreicht hat.

Der gesamte Zyklus wurde viermal wiederholt. Zwischen zwei Zyklen liegt ein zeitlicher Abstand, der der vierfachen Einstellzeit entspricht, aber mindestens 10 min beträgt.

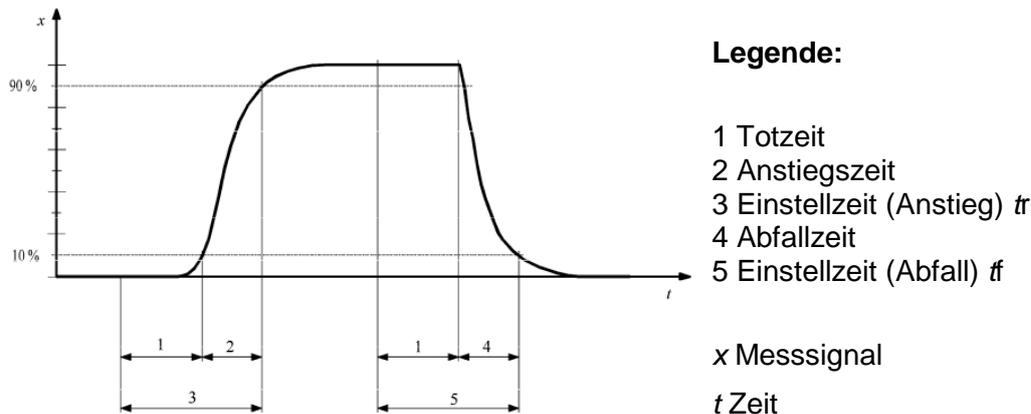


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Prüfung der Einstellzeit

Neben den Untersuchungen im ursprünglichen Zertifizierungsbereich 0 bis $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden auch Untersuchungen im Messbereich 0 bis $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durchgeführt. Diese erfolgten im Rahmen des Feldtests an dem Kalkdrehrohrföfen und im zusätzlichen Labortest, der im März 2013 durchgeführt wurde.

Auswertung

Es wurde für die Messkomponente die Zeitspanne zwischen der „sprunghaften“ Änderung der Prüfgaskonzentration und Erreichen von 90 % des Referenzpunktes für den Anstiegs- und 10 % des Referenzpunktes für den Abfallmodus, bestimmt.

Der Mittelwert der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und der Mittelwert der Einstellzeiten im Abfallmodus werden berechnet. Der größere der beiden Mittelwerte der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und im Abfallmodus wird als Einstellzeit der AMS verwendet.

Bedingt durch die zyklische Arbeitsweise der Messeinrichtung ergeben sich große Unterschiede in der ermittelten Einstellzeit für die Messeinrichtung. Abhängig davon, an welcher Stelle ihres Messzyklus sich die Messeinrichtung gerade befindet, können sich Einstellzeiten zwischen 150 s und 380 s ergeben. Die Zykluszeit der Messeinrichtung ist 240 s. Wenn die Änderung der Konzentration ca. 10 bis 20 s vor der Sammelzeit startet, werden bereits im ersten Zyklus 90 % des Erwartungswertes erreicht. Dies entspricht einer Zeitspanne von ca. 150 s. Sollte der Start der Prüfgasaufgabe später sein, wird der nächste Zyklus noch benötigt und es könne bis zu 380 s vergehen bis 90 % des Erwartungswertes erreicht werden.

Die relative Differenz der Einstellzeiten wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$t_d = \left| \frac{t_r - t_f}{t_r} \right|$$

Dabei ist

- t_d die relative Differenz zwischen den Einstellzeiten des Anstiegs- und Abfallmodus
- t_r die im Anstiegsmodus ermittelte Einstellzeit
- t_f die im Abfallmodus ermittelte Einstellzeit

Die Prüfung der Einstellzeit für die Komponenten Gesamtquecksilber ist nur mit feuchten Prüfgasen möglich, da trockene Prüfstandards für Gesamtquecksilber nicht verfügbar sind.

Zusätzlich zum Zertifizierungsbereich wurden auch Einstellzeitbestimmungen für den zusätzlichen Messbereich 0 bis 100 µg/m³ durchgeführt.

In den dargestellten Tabellen sind jeweils immer die Maximalwerte für die Einstellzeit aus den Versuchen dargestellt. Minimalwerte im Bereich von 150 s wurden ebenfalls aufgenommen.

Bewertung

Es ergeben sich Einstellzeiten zwischen 152 s und 366 s mit feuchtem Prüfgas. Dies gilt auch für den Messbereich 0 bis 30 µg/m³.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung nicht erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Einstellzeiten der einzelnen Komponenten der Messeinrichtungen sind im Folgenden dargestellt.

Tabelle 4: Einstellzeiten im zusätzlichen Labortest
Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³

Messgerät: SM 4 im Labortest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 5
$t_{90\%}$ für den Anstieg	$t_r = 356$ Sec	$t_r = 365$ sec
$t_{90\%}$ für den Abfall	$t_f = 352$ Sec	$t_f = 363$ sec
rel. Differenz der $t_{90\%}$	$t_d = 1,1$ %	$t_d = 0,8$ %
Einstellzeit	$t_{90\%} = 356$ Sec	$t_{90\%} = 365$ sec

Tabelle 5: Einstellzeiten im Labortest

Messgerät: SM 4 im Labortest (Minimalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t _{90%} für den Anstieg	t _r = 152 Sec	t _r = 158 sec
t _{90%} für den Abfall	t _f = 152 Sec	t _f = 160 sec
rel. Differenz der t _{90%}	t _d = 0,0 %	t _d = -1,3 %
Einstellzeit	t _{90%} = 152 Sec	t _{90%} = 160 sec

Tabelle 6: Einstellzeiten im Labortest

Messgerät: SM 4 im Labortest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t _{90%} für den Anstieg	t _r = 366 Sec	t _r = 357 sec
t _{90%} für den Abfall	t _f = 348 Sec	t _f = 352 sec
rel. Differenz der t _{90%}	t _d = 4,9 %	t _d = 1,4 %
Einstellzeit	t _{90%} = 366 sec	t _{90%} = 357 sec

Tabelle 7: Einstellzeiten im Labortest

Messgerät: SM 4 im Labortest (Minimalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 100 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t _{90%} für den Anstieg	t _r = 161 Sec	t _r = 165 sec
t _{90%} für den Abfall	t _f = 160 Sec	t _f = 161 sec
rel. Differenz der t _{90%}	t _d = 0,6 %	t _d = 2,4 %
Einstellzeit	t _{90%} = 161 Sec	t _{90%} = 165 sec

Tabelle 8: Einstellzeiten im Labortest

Messgerät: SM 4 im Labortest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 100 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t _{90%} für den Anstieg	t _r = 356 Sec	t _r = 348 sec
t _{90%} für den Abfall	t _f = 352 Sec	t _f = 354 sec
rel. Differenz der t _{90%}	t _d = 1,1 %	t _d = -1,7 %
Einstellzeit	t _{90%} = 356 Sec	t _{90%} = 354 sec

6b.10 [6.10 Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt]

Die automatische Messeinrichtung muss folgende Mindestanforderungen an die Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt einhalten.

Die Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt darf 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert nicht überschreiten. Für O₂ darf sie 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Die Nachweisgrenze ist gleich der doppelten Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt.

Die Bestimmungsgrenze ist gleich der vierfachen Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Nullgas sowie Datenerfassung.

Durchführung der Prüfung

Die Messsignale der AMS am Nullpunkt wurden nach Aufgabe des Referenzmaterials und einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch 20 aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit der Geräteanzeige ermittelt. Der Wert ist jeweils über die Einstellzeit zu mitteln.

Die Untersuchungen für den Messbereich 0 bis 45 µg/m³ erfolgten im Rahmen der Eignungsprüfung der Messeinrichtung, die Untersuchungen für den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ erfolgte im Rahmen der hier dargestellten Zusatzuntersuchungen.

Auswertung

Anhand der ermittelten Messsignale wurde die Wiederholstandardabweichung mit folgender Gleichung berechnet.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

mit:

s_r	die Wiederholstandardabweichung
x_i	das i -te Messsignal
\bar{x}	der Mittelwert der Messsignale x_i
n	die Anzahl der Messungen, $n = 20$

Bewertung

Der Maximalwert der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt betrug 0,1 % vom Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ und auch vom Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³ für Hg.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Tabelle 9: Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt

Messgerät: SM4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Nullpunkt		Gerät 1	Gerät 2
Anzahl Punkte		20	20
Mittelwert	µg/m ³	0,01	0,11
Standardabweichung s_r	µg/m³	0,01	0,02
Mindestanforderung s _r ≤	µg/m ³	0,90	
Standardabweichung s_r	% ZB	0,0	0,1
Mindestanforderung s _r ≤	% ZB	2,0	
Nachweisgrenze	µg/m ³	0,03	0,05
Bestimmungsgrenze	µg/m ³	0,06	0,10

Tabelle 10: Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Nullpunkt		Gerät 1	Gerät 2
Anzahl Punkte		20	20
Mittelwert	µg/m ³	0,396	0,015
Standardabweichung s_r	µg/m³	0,020	0,008
Mindestanforderung s _r ≤	µg/m ³	0,600	
Standardabweichung s_r	% ZB	0,1	0,0
Mindestanforderung s _r ≤	% ZB	2,0	
Nachweisgrenze	µg/m ³	0,040	0,015
Bestimmungsgrenze	µg/m ³	0,080	0,031

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt sind im Anhang in **Tabelle 55** und **Tabelle 56** dargestellt.

6b.11 [6.11 Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt]

Die automatische Messeinrichtung muss folgende Mindestanforderungen an die Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt einhalten.

Die Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt darf 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert nicht überschreiten. Für O₂ darf sie 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Nullgas, Hovacal mit Hg-Prüflösung sowie Datenerfassung.

Durchführung der Prüfung

Die Messsignale der AMS am Referenzpunkt wurden nach Aufgabe des Referenzmaterials und einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch 20 aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit der Geräteanzeige ermittelt. Der Wert ist jeweils über die Einstellzeit zu mitteln.

Die Untersuchungen für den Messbereich 0 bis 45 µg/m³ erfolgten im Rahmen der Eignungsprüfung der Messeinrichtung, die Untersuchungen für den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ erfolgte im Rahmen der hier dargestellten Zusatzuntersuchungen.

Auswertung

Anhand der ermittelten Messsignale wurde die Wiederholstandardabweichung mit folgender Gleichung berechnet.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

mit:

s_r die Wiederholstandardabweichung
 x_i das i -te Messsignal
 \bar{x} der Mittelwert der Messsignale x_i
 n die Anzahl der Messungen, $n = 20$

Bewertung

Der Maximalwert der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt betrug 0,5 % vom Zertifizierungsbereich 0 – 45 µg/m³ und 0,6 % vom Zertifizierungsbereich 0 – 30 µg/m³ für Hg.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von 0,22 µg/m³ verwendet.

Tabelle 11: Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt

Messgerät: SM4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Referenzpunkt		Gerät 1	Gerät 2
Anzahl Punkte		20	20
Mittelwert	µg/m ³	33,0	33,1
Standardabweichung s_r	µg/m³	0,17	0,22
Mindestanforderung $s_r \leq$	µg/m ³	0,90	
Standardabweichung s_r	% ZB	0,4	0,5
Mindestanforderung $s_r \leq$	% ZB	2,0	

maximale Unsicherheit am Referenzpunkt $u = s_r = 0,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabelle 12: Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Referenzpunkt		Gerät 1	Gerät 2
Anzahl Punkte		20	20
Mittelwert	µg/m ³	23,667	23,324
Standardabweichung s_r	µg/m³	0,171	0,181
Mindestanforderung $s_r \leq$	µg/m ³	0,600	
Standardabweichung s_r	% ZB	0,6	0,6
Mindestanforderung $s_r \leq$	% ZB	2,0	

maximale Unsicherheit am Referenzpunkt $u = s_r = 0,181 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt sind im Anhang **Tabelle 57** und **Tabelle 58** dargestellt.

6b.12 [6.12 Lack-of-fit im Labortest]

Die automatische Messeinrichtung muss ein lineares Messsignal liefern und folgende Mindestanforderungen an den Lack-of-fit einhalten.

Die Abweichung darf nicht größer als 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert sein. Für O₂ darf sie nicht größer als 0,2 Vol.-% sein.

Die Linearität der Geräteanzeige ist mit mindestens sieben verschiedenen Referenzmaterialien, zu denen auch die Konzentration Null gehört, zu überprüfen.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Nullgas, Hovacal mit Hg-Prüflösung sowie Datenerfassung.

Durchführung der Prüfung

Die benötigten Referenzmaterialien wurden mit Hilfe eines kalibrierten Verdünnungssystems erzeugt. Die Prüfgaskonzentrationen wurden so gewählt, dass die Messwerte gleichmäßig über den Zertifizierungsbereich verteilt waren. Die Prüfgase wurden am Einlass der AMS aufgegeben.

Die Referenzmaterialien wurden in folgender Reihenfolge aufgegeben (ungefähre Konzentrationen der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches):

0 % → 70 % → 40 % → 0 % → 60 % → 10 % → 30 % → 90 % → 0 %.

Durch Verwendung dieser Reihenfolge wurden Hystereseeffekte vermieden.

Nach jedem Wechsel der Konzentration wurden die Messsignale der AMS nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit ermittelt. Die Werte wurden jeweils über eine Einstellzeit gemittelt.

Der gesamte Zyklus wurde dreimal wiederholt.

Auswertung

Die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen den Werten der AMS und den Werten der Referenzmaterialien wurde entsprechend Anhang C der DIN EN 15267-3 durchgeführt. Hierzu wurde mit den Werten der AMS (x-Werte) und den Werten des Referenzmaterials (c-Werte) eine Regressionsrechnung durchgeführt. Anschließend wurden die Mittelwerte der Geräteanzeigen der AMS für jede Konzentrationsstufe und der Abstand (Residuum) dieser Mittelwerte zur Regressionsgerade berechnet.

Bewertung

Die relativen Residuen ermittelt im zusätzlichen Labortest liegen bei maximal 1,00 % des Zertifizierungsbereichs. Weitere Linearitätsprüfungen auch im Messbereich 0 bis 30 µg/m³ sind im Anhang über den Feldtest an dem Kalkdrehrohröfen dargestellt.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von -0,173 µg/m³ verwendet.

Tabelle 13: Linearitätsprüfung, Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Gerät 1				Gerät 5			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %	Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
0,00	0,27	0,27	0,00	0,00	0,03	0,00	0,10
21,9	21,5	21,5	0,00	21,9	20,5	20,7	-0,67
11,8	11,7	11,7	0,00	11,8	11,1	11,1	0,00
0,00	0,45	0,27	0,60	0,00	0,10	0,00	0,33
17,7	17,1	17,4	-1,00	17,7	16,6	16,7	-0,33
2,94	3,16	3,13	0,10	2,94	2,76	2,78	-0,07
8,79	8,64	8,81	-0,57	8,79	8,23	8,32	-0,30
26,5	26,4	26,1	1,00	26,5	25,4	25,1	1,00
0,00	0,33	0,27	0,20	0,00	0,04	0,00	0,13
maximaler Wert		d_{c,rel}	1,00				1,00

maximale Unsicherheit u = 0,173 µg/m³ = max (d_{c,rel}) * ZB / √3 (D.6)

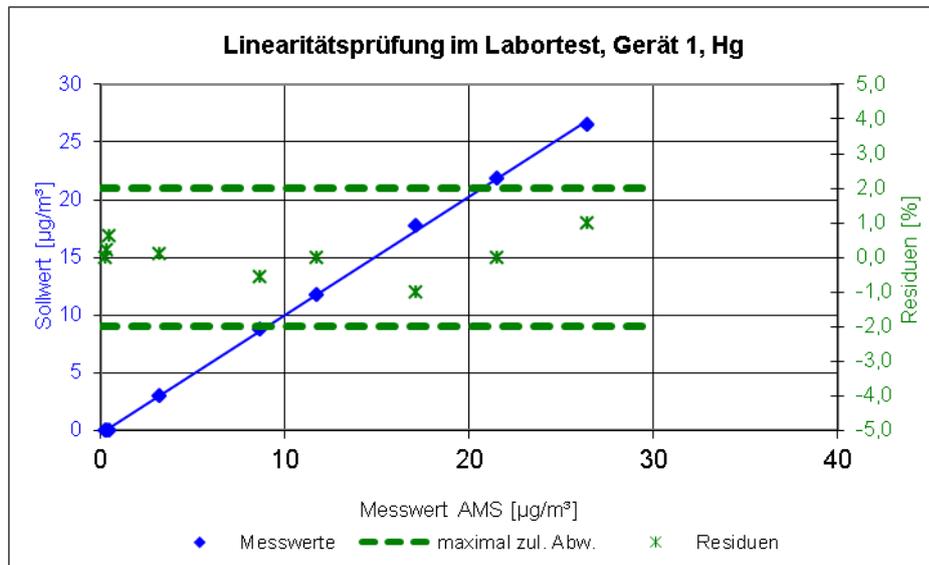


Abbildung 12: Darstellung der Linearität von Gerät 1, Hg

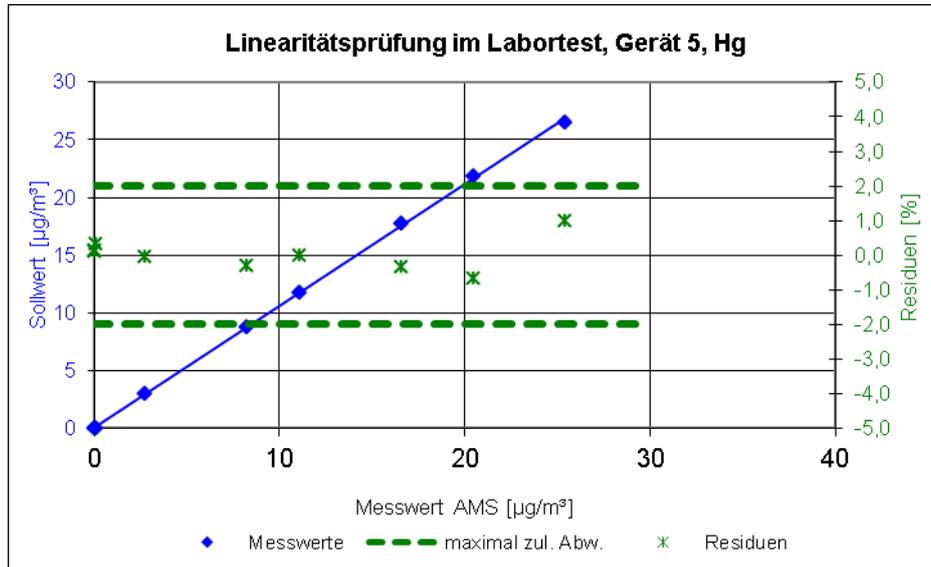


Abbildung 13: Darstellung der Linearität von Gerät 5, Hg

Tabelle 14: Linearitätsprüfung, Zertifizierungsbereich

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 1				Gerät 2			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %	Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
0,00	0,05	-0,39	0,98	0,00	0,18	0,10	0,18
30,7	31,0	30,8	0,44	30,7	28,8	28,8	0,00
17,8	17,5	17,7	-0,44	17,8	16,7	16,8	-0,22
0,00	0,02	-0,39	0,91	0,00	0,11	0,10	0,02
25,8	25,6	25,8	-0,44	25,8	24,1	24,2	-0,22
4,18	3,28	3,86	-1,29	4,18	4,10	4,01	0,20
13,3	12,3	13,1	-1,78	13,3	12,4	12,5	-0,22
41,7	42,4	42,0	0,89	41,7	39,2	39,1	0,22
0,00	0,01	-0,39	0,89	0,00	0,10	0,10	0,00
maximaler Wert		d_{c,rel}	-1,78				0,22

Messwerte sind Mittelwert aus 3 Durchgängen

maximale Unsicherheit u = -0,462 µg/m³ = max (d_{c,rel}) * ZB / √3 (D.6)

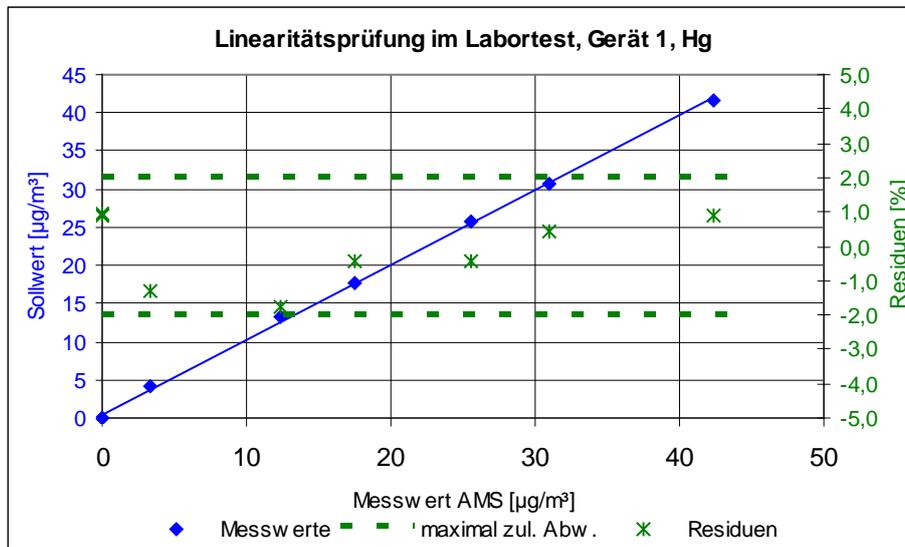


Abbildung 14: Darstellung der Linearität von Gerät 1, Hg

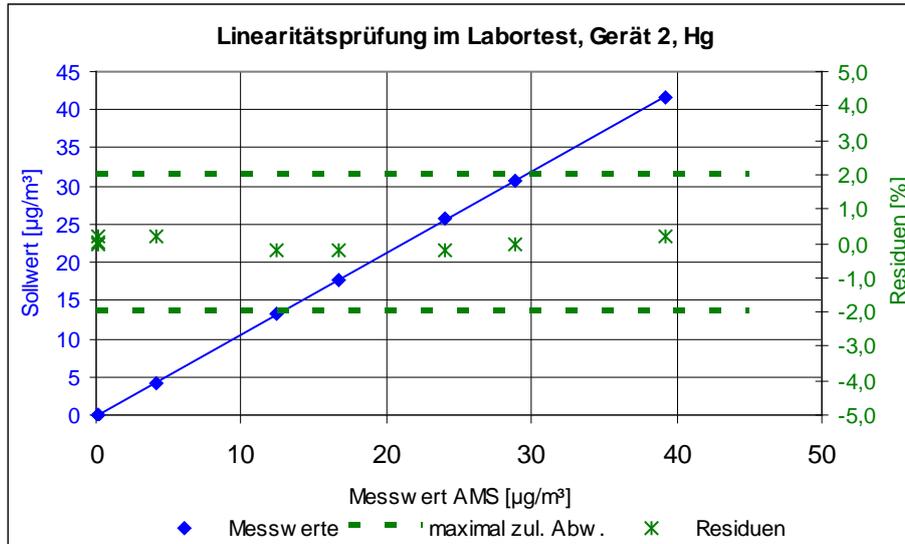


Abbildung 15: Darstellung der Linearität von Gerät 2, Hg

Tabelle 15: Linearitätsprüfung, zusätzlicher Messbereich

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 100 µg/m³)

Gerät 1				Gerät 2			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %	Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
0,00	0,24	-0,36	0,60	0,00	0,27	0,03	0,24
64,5	64,0	64,3	-0,30	64,5	64,8	64,8	0,00
34,2	34,4	33,9	0,50	34,2	34,6	34,4	0,20
0,00	0,09	-0,36	0,45	0,00	0,24	0,03	0,21
53,7	53,3	53,5	-0,20	53,7	54,2	54,1	0,10
7,20	5,89	6,86	-0,97	7,20	6,65	7,27	-0,62
24,8	23,5	24,5	-1,00	24,8	24,6	25,0	-0,40
86,3	86,6	86,2	0,40	86,3	86,8	86,8	0,00
0,00	0,02	-0,36	0,38	0,00	0,24	0,03	0,21
maximaler Wert		d_{c,rel}	-1,00				-0,62

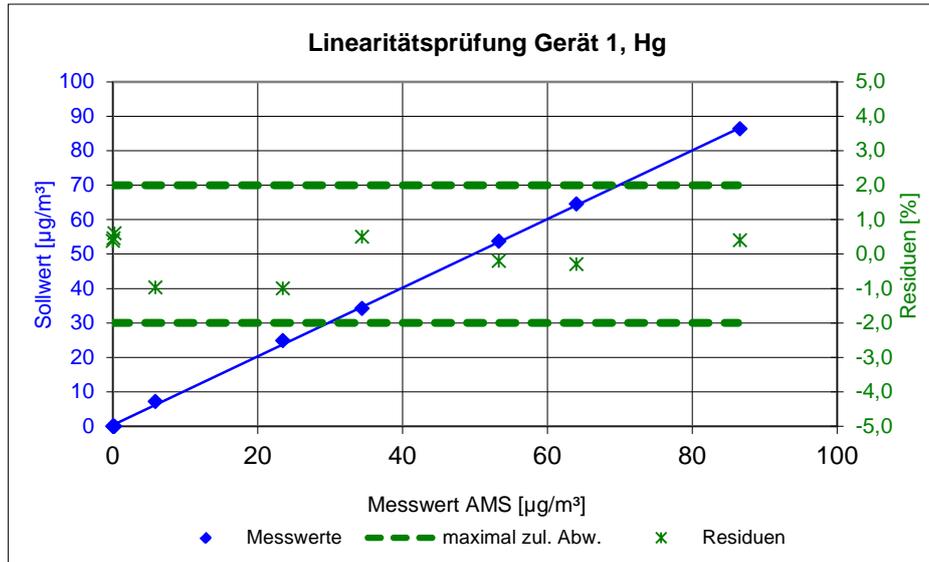


Abbildung 16: Darstellung der Linearität von Gerät 1, Hg

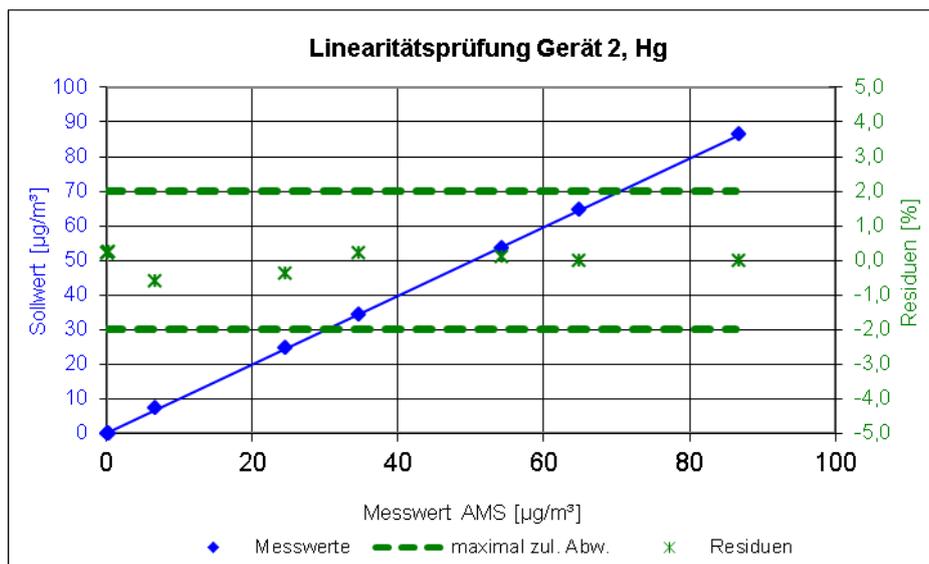


Abbildung 17: Darstellung der Linearität von Gerät 2, Hg

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Prüfung des Lack-of-fit sind im Anhang ab Tabelle 59 auf Seite 142 dargestellt.

6b.13 [6.13 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift]

Der Hersteller muss eine Beschreibung der von der automatischen Messeinrichtung verwendeten Technik zur Ermittlung und Kompensation der zeitlichen Änderung des Null- und Referenzpunktes liefern. Die Beschreibung darf für Messeinrichtungen, deren Messprinzip auf optischen Verfahren beruht, nicht auf eine Erklärung der Kompensation des Einflusses der Verschmutzung der optischen Grenzflächen beschränkt sein.

Das Prüflaboratorium muss überprüfen, dass das gewählte Referenzmaterial, das der AMS zur unabhängigen Überprüfung ihrer Funktion angeboten wird, in der Lage ist, alle relevanten Änderungen der AMS-Anzeigewerte, die nicht auf Änderungen der Messkomponente oder Abgasbedingungen zurückzuführen sind, festzustellen.

Die AMS muss die Aufzeichnung der zeitlichen Änderung des Null- und Referenzpunktes erlauben. Der Hersteller muss die Ermittlung der Null- und Referenzpunktswerte beschreiben. Die verwendete Technik sollte die Kompensation der zeitlichen Änderungen für möglichst alle aktiven Komponenten der Messeinrichtung berücksichtigen.

Falls die AMS in der Lage ist, Verschmutzungen automatisch zu kompensieren und eine Kalibrierung und Justierung der zeitlichen Änderungen des Null- und Referenzpunktes vorzunehmen, und diese Justierungen den normalen Betriebszustand der AMS nicht herstellen können, dann muss die AMS ein entsprechendes Statussignal ausgeben.

Falls die AMS nicht in der Lage ist, den Wert Null zu messen, ist die zeitliche Änderung an der unteren Grenze des Zertifizierungsbereiches zu ermitteln.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Nullgas, Hovacal mit Hg-Prüflösung sowie Datenerfassung.

Durchführung der Prüfung

Die Messeinrichtung SM-4 verfügt über einen internen Prüfgasgenerator vom Typ Hg-Tester zur automatischen und manuellen Kontrolle und Justierung des Referenzpunktes.

Der Prüfgasgenerator ist unter Punkt 3.2 beschrieben. Diese Technik wurde untersucht. Der interne Prüfgasgenerator entspricht in seinem Aufbau dem vom Prüfinstitut eingesetzten Prüfgasgenerator HOVACAL. Unterschiede bestehen lediglich in der Art der Bestimmung der Flüssigkeitsmengenbestimmung der Prüflösung, die zum Verdampfer gefördert wird.

Während bei dem manuell eingesetzten Prüfgasgenerator üblicherweise eine Waage eingesetzt wird, erfolgt die Messung der Flüssigkeitsdosierung bei dem Hg-Tester mit einem elektronischen Massenstrommesser für Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeit und das Trägergas werden zur Messsonde gefördert. An der Messsonde ist der Verdampfer platziert. Das Prüfgas wird direkt an der Sonde erzeugt und in dem beheizten Ofen über ein entsprechendes Ventil dem Gerät vor dem ersten Filter zugeführt.

Auswertung

Mit der QAL3 Option sind alle Anforderungen für die richtlinienkonforme Durchführung der Überprüfung und Justierung gegeben.

Die Messeinrichtung führt mit dem internen Prüfgasgenerator manuelle und automatische Justierungen durch. Falls bei der automatischen Kalibrierung außerhalb der Vorgabewerte für die Steigung oder für den Offset ($\pm 0,1$) ist wird ein Statussignal gegeben.

Bewertung

Eine Aufzeichnung der Null- und Referenzpunktdrift ist möglich und entspricht den Anforderungen der QAL3 nach EN 14181. Das Gerät ist mit einer automatischen Driftkorrektur ausgestattet. Bei Erreichen der Grenzen der automatischen Driftkorrektur wird ein Statussignal gesetzt.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht erforderlich.

6b.14 [6.14 Einfluss der Umgebungstemperatur]

Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt müssen die folgenden Mindestanforderungen einhalten.

Der Einfluss der Umgebungstemperatur am Null- und Referenzpunkt darf 5 % vom Zertifizierungsbereichsendwert nicht überschreiten. Für O₂ darf er 0,5 Vol.-% nicht überschreiten.

Dies gilt für folgende Prüfbereiche der Umgebungstemperatur:

- von -20 °C bis +50 °C für Einrichtungen mit Installation im Außenbereich;
- von +5 °C bis +40 °C für Einrichtungen mit Installation in Innenräumen, wo die Temperaturen nicht unter +5 °C fallen oder über +40 °C steigen.

Der Gerätehersteller darf größere Bereiche für die Umgebungstemperatur als die oben angegebenen festlegen.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Hovacal mit Hg- Prüfgaslösung) und einer Klimakammer mit regelbarem Temperaturbereich von -40 °C bis +80 °C und regelbarem Feuchtegehalt. Der Feuchtegehalt in der Klimakammer wurde auf 50 % rel. eingestellt.

Durchführung der Prüfung

Die Messgeräte wurden in der Klimakammer den folgenden Temperaturstufen ausgesetzt:

20 °C → 0 °C → -20 °C → 20 °C → 50 °C → 20 °C.

Bei jedem Temperaturschritt wurde Null- und Referenzgas für die Messkomponente Hg aufgegeben. Nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, werden die Messsignale durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit ermittelt. Die Werte wurden jeweils über eine Einstellzeit gemittelt.

Zwischen den einzelnen Temperaturschritten lag eine Äquilibrierzeit von mindestens 6 h.

Die Abweichungen wurden durch Vergleich der Messsignale der einzelnen Temperaturstufen mit dem Mittelwert der Messsignale bei 20 °C ermittelt.

Die Messeinrichtung war über die gesamte Versuchsdauer eingeschaltet.

Da die AMS die Mindestanforderung bereits bei der ersten Prüfung mit einem Faktor zwei oder mehr erfüllte, wurde auf weitere Prüfungen verzichtet.

Es wurde für die Probenahmesonde ein kompletter Temperaturzyklus für Messgeräte zur Außeninstallation im Bereich -20 bis 50 °C durchgeföhren, während der für die Inneninstallation gedachte Messgeräteschrank getrennt im Temperaturbereich 5 bis 40 °C geprüft wurde.

Auswertung

Die Abweichungen der Messsignale der einzelnen Temperaturstufen wurden ermittelt. Der Maximalwert des Empfindlichkeitskoeffizienten wurde anhand folgender Gleichung ermittelt.

$$b_t = \frac{(x_i - x_{i-1})}{(T_i - T_{i-1})}$$

mit:

b	der Empfindlichkeitsfaktor der Umgebungstemperatur
x_i	der Mittelwert der Messsignale bei der Temperatur T_i
x_{i-1}	der Mittelwert der Messsignale bei der Temperatur T_{i-1}
T_i	die momentane Temperatur in dem Prüfzyklus
T_{i-1}	die vorherige Temperatur in dem Prüfzyklus

Auf Basis der Werte, die im Messbereich 0 bis 45 µg/m³ aufgenommen wurden, wurde auch eine Bewertung für den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ durchgeföhrt.

Bewertung

Die Ergebnisse der Temperaturprüfung sind in **Tabelle 16** dargestellt. Es sind hier die Mittelwerte an den verschiedenen Temperaturpunkten bei den einzelnen Messreihen des Prüfprogramms dargestellt.

Die maximale Abweichung im geprüften Temperaturbereich für die Sonde von -20 bis +50 °C beträgt 1,8 % vom Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ und 2,7 % vom Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³. Der Maximalwert des Empfindlichkeitskoeffizienten beträgt 0,04. Für den Analysator beträgt die maximale Abweichung 2,4 % bezogen auf den Messbereich 0 bis 45 µg/m³ und 3,7 % bezogen auf den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ und der maximale Empfindlichkeitskoeffizient beträgt -0,12.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von 0,557 mg/m³ verwendet.

Tabelle 16: Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Sonde

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Temperatur °C	Gerät 1					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,04	-		34,5	-	
20	0,04	0,0	-	34,6	0,2	-
0	0,04	0,0	0,000	34,3	-0,4	0,015
-20	0,04	0,0	0,000	34,6	0,2	-0,015
20	0,05	0,0	0,000	33,9	-1,3	-0,018
50	0,03	0,0	-0,001	33,9	-1,3	0,000
20	0,04	0,0	0,000	35,0	1,1	-0,037
maximaler Wert		0,0	-0,001		-1,3	-0,037
X _{i,adj}	0,04			34,5		
X _{imax}	0,05			35,0		
X _{imin}	0,03			33,9		
u	0,006			0,321		

Temperatur °C	Gerät 2					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,12	-		40,5	-	
20	0,12	0,0	-	40,7	0,4	-
0	0,12	0,0	0,000	41,3	1,8	-0,030
-20	0,12	0,0	0,000	41,0	1,1	0,015
20	0,13	0,0	0,000	41,0	1,1	0,000
50	0,11	0,0	-0,001	41,0	1,1	0,000
20	0,10	0,0	0,000	39,8	-1,6	0,040
maximaler Wert		0,0	-0,001		1,8	0,040
X _{i,adj}	0,12			40,5		
X _{imax}	0,13			41,3		
X _{imin}	0,10			39,8		
u	0,010			0,436		

maximale Unsicherheit am Referenzpunkt u = 0,436 µg/m³

Tabelle 17: Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Analysator
Messgerät: SM-4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Temperatur °C	Gerät 1					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,04	-		39,3	-	
20	0,06	0,0	-	39,1	-0,4	-
5	0,04	0,0	0,001	39,4	0,2	-0,020
20	0,03	0,0	-0,001	39,3	0,0	-0,007
40	0,01	-0,1	-0,001	39,9	1,3	0,030
20	0,03	0,0	-0,001	39,4	0,2	0,025
maximaler Wert		-0,1	0,001		1,3	0,030
X _{i,adj}	0,04			39,3		
X _{imax}	0,06			39,9		
X _{imin}	0,01			39,1		
u	0,015			0,306		

Temperatur °C	Gerät 2					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,12	-		39,0	-	
20	0,12	0,0	-	39,0	0,0	-
5	0,12	0,0	0,000	40,1	2,4	-0,073
20	0,12	0,0	0,000	38,3	-1,6	-0,120
40	0,10	0,0	-0,001	38,5	-1,1	0,010
20	0,12	0,0	-0,001	39,7	1,6	-0,060
maximaler Wert		0,0	-0,001		2,4	-0,120
X _{i,adj}	0,12			39,0		
X _{imax}	0,12			40,1		
X _{imin}	0,10			38,3		
u	0,012			0,557		

maximale Unsicherheit am Referenzpunkt u = 0,557 µg/m³

Tabelle 18: Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Sonde

Messgerät: SM-4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Temperatur °C	Gerät 1					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,04	-		34,5	-	
20	0,04	0,0	-	34,6	0,3	-
0	0,04	0,0	0,000	34,3	-0,7	0,015
-20	0,04	0,0	0,000	34,6	0,3	-0,015
20	0,05	0,0	0,000	33,9	-2,0	-0,018
50	0,03	0,0	-0,001	33,9	-2,0	0,000
20	0,04	0,0	0,000	35,0	1,7	-0,037
maximaler Wert		0,0	-0,001		-2,0	-0,037
X _{i,adj}	0,04			34,5		
X _{imax}	0,05			35,0		
X _{imin}	0,03			33,9		
u	0,006			0,321		

Temperatur °C	Gerät 2					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m³	Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,12	-		40,5	-	
20	0,12	0,0	-	40,7	0,7	-
0	0,12	0,0	0,000	41,3	2,7	-0,030
-20	0,12	0,0	0,000	41,0	1,7	0,015
20	0,13	0,0	0,000	41,0	1,7	0,000
50	0,11	0,0	-0,001	41,0	1,7	0,000
20	0,10	-0,1	0,000	39,8	-2,3	0,040
maximaler Wert		-0,1	-0,001		2,7	0,040
X _{i,adj}	0,12			40,5		
X _{imax}	0,13			41,3		
X _{imin}	0,10			39,8		
u	0,010			0,436		

Messwerte sind Mittelwert aus 3 Durchgängen

maximale Unsicherheit am Referenzpunkt u = 0,436 µg/m³

Tabelle 19: Daten Temperaturprüfung Gerät 1 und 2, Test Analysator

Messgerät: SM-4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Temperatur °C	Gerät 1					
	Messwert µg/m ³	Nullpunkt Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m ³	Referenzpunkt Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,04	-		39,3	-	
20	0,06	0,1	-	39,1	-0,7	-
5	0,04	0,0	0,001	39,4	0,3	-0,020
20	0,03	0,0	-0,001	39,3	0,0	-0,007
40	0,01	-0,1	-0,001	39,9	2,0	0,030
20	0,03	0,0	-0,001	39,4	0,3	0,025
maximaler Wert		-0,1	0,001		2,0	0,030
X _{i,adj}	0,04			39,3		
X _{imax}	0,06			39,9		
X _{imin}	0,01			39,1		
u	0,015			0,306		

Temperatur °C	Gerät 2					
	Messwert µg/m ³	Nullpunkt Abweichung % (Ø 20°)	b _t	Messwert µg/m ³	Referenzpunkt Abweichung % (Ø 20°)	b _t
Ø 20°	0,12	-		39,0	-	
20	0,12	0,0	-	39,0	0,0	-
5	0,12	0,0	0,000	40,1	3,7	-0,073
20	0,12	0,0	0,000	38,3	-2,3	-0,120
40	0,10	-0,1	-0,001	38,5	-1,7	0,010
20	0,12	0,0	-0,001	39,7	2,3	-0,060
maximaler Wert		-0,1	-0,001		3,7	-0,120
X _{i,adj}	0,12			39,0		
X _{imax}	0,12			40,1		
X _{imin}	0,10			38,3		
u	0,012			0,557		

maximale Unsicherheit am Referenzpunkt u = 0,557 µg/m³

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

 Die Einzelwerte der Temperaturprüfung sind im Anhang in **Tabelle 63** auf Seite 147 dargestellt.

6b.15 [6.15 Einfluss des Probegasdrucks]

Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Referenzpunkt müssen die folgende Mindestanforderung an den Einfluss des Probegasdrucks bei Änderung von 3 kPa über und unter den Umgebungsluftdruck einhalten.

Der Einfluss des Probegasdrucks am Referenzpunkt darf höchstens 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert betragen, bei O₂ höchstens 0,2 Vol.-%.

Diese Anforderung gilt typischerweise für In-Situ-AMS, aber nicht für extraktive AMS, da dort das Probegas aufbereitet und üblicherweise nicht durch signifikante Änderungen der Temperatur und des Drucks beeinflusst wird, sobald es den Analysator erreicht hat.

Gerätetechnische Ausstattung

Nicht notwendig für diesen Prüfpunkt.

Durchführung der Prüfung

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Auswertung

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Bewertung

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Diese Mindestanforderung ist nicht relevant.

6b.16 [6.16 Einfluss des Probegasvolumenstroms für extraktive AMS]

Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt müssen folgende Mindestanforderung an den Einfluss des Probegasvolumenstroms einhalten, wenn der Probegasvolumenstrom sich ändert.

Der Einfluss des Probegasvolumenstroms darf 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert nicht überschreiten. Für O₂ darf er 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Falls der Hersteller nur geringere Abweichungen erlaubt, sind diese verbindlich und dürfen nicht überschritten werden.

Die Unterschreitung der unteren Grenze des Probegasvolumenstroms muss durch ein Statussignal angezeigt werden.

Gerätetechnische Ausstattung

Zu prüfende Messeinrichtung, Nullgas, Hovacal mit Hg-Prüflösung sowie Datenerfassung.

Durchführung der Prüfung

Bei dieser Prüfung ist üblicherweise an der AMS zunächst der vom Hersteller vorgeschriebene Volumenstrom einzustellen. Dieser Volumenstrom ist dann auf den niedrigsten vom Hersteller festgelegten Wert zu verringern und miteinander zu vergleichen.

Aufgrund der speziellen Probegasführung der Messeinrichtung SM-4 ist dieser Test so nicht durchführbar.

Die Messeinrichtung SM-4 arbeitet nur mit einem sehr kleinen Volumenstrom von 12 l/h. Dieser Probegasstrom betrifft nur den Flow von der Sondenspitze bis zum Sondenofen, wo auch die Verdünnung stattfindet. Der Flow wird überwacht über die Druckmessung an der kritischen Düse und über die Flowüberwachung mit dem MFM im Photometer.

Der Unterdruck an der kritischen Düse wird permanent überwacht. Ist er für 3 s kleiner als 540 mbar, wird ein Statussignal ausgegeben. Der Probegasfluss im Photometer während der Anreicherung auf der Goldfalle wird ebenfalls überwacht. Wenn der für 5 s < 38,1 oder > 41,9 l/h ist, wird ein Fehler ausgegeben. Darüber hinaus wird er direkt gemessen.

Wegen der kleinen zulässigen Bereiche für den Flow wurde hier im Rahmen der Prüfung für diesen Prüfpunkt überprüft, ob die Statussignale korrekt angezeigt werden.

Auswertung

Aufgrund der engen Flow-Grenzen an der Messeinrichtung kann kein Bereich für den Probegasflow angegeben werden. Die Statussignale für die Volumenstromüberwachung werden korrekt ausgegeben.

Der Empfindlichkeitskoeffizient für den Einfluss des Probegasvolumenstroms soll nach der folgenden Gleichung ermittelt.

$$b_{fr} = \frac{(x_2 - x_1)}{(r_2 - r_1)}$$

mit:

b_{fr}	der Empfindlichkeitsfaktor des Probegasvolumenstroms
x_1	der Mittelwert der Messsignale beim Probegasvolumenstrom r_1
x_2	der Mittelwert der Messsignale beim Probegasvolumenstrom r_2
r_1	der Sollwert des Probegasvolumenstroms
r_2	die festgelegte untere Grenze des Probegasvolumenstroms

Nachdem die Messeinrichtung SM-4 mit einem konstanten Volumenstrom arbeitet, ist der entsprechende Koeffizient Null.

Bewertung

Die Messeinrichtung SM-4 arbeitet mit einem konstanten Volumenstrom mit engen Grenzen bei der eigentlichen Messung. Bei Unterschreitung des Volumenstromes wird ein Statussignal gesetzt. Der Bypassvolumenstrom hat auf die eigentliche Messung keinen Einfluss und gibt nur eine Aussage über den intern zur Spülung des Systems eingesetzten Volumenstrom.

Damit wurde die Mindestanforderung eingehalten.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von 0,0 % verwendet.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht erforderlich.

6b.17 [6.17 Einfluss der Netzspannung]

Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt müssen folgende Mindestanforderung an den Einfluss der Netzspannung einhalten, wenn die Versorgungsspannung der AMS von -15% vom Sollwert unterhalb bis $+10\%$ vom Sollwert oberhalb des Sollwertes der Versorgungsspannung geändert wird.

Der Einfluss der Netzspannung darf $2,0\%$ vom Zertifizierungsbereichsendwert nicht überschreiten. Für O_2 darf er $0,2\%$ nicht überschreiten.

Die AMS muss den Betrieb bei einer Netzspannung, die den Anforderungen der EN 50160 entspricht, zulassen.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit der zu prüfenden Messeinrichtung, Nullgas, Hovacal mit Hg-Prüflösung sowie Datenerfassung und einem Trenntransformator.

Durchführung der Prüfung

Die AMS wurden über einen Trenntransformator an die Versorgungsspannung angeschlossen.

Für jede Spannungsstufe wurden die Messsignale der AMS am Nullpunkt und am Referenzpunkt nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit ermittelt. Die Werte wurden jeweils über eine Einstellzeit gemittelt. Die Abweichungen zwischen den Mittelwerten der Geräteanzeigen bei den einzelnen Spannungsstufen und dem Mittelwert der Geräteanzeigen beim Sollwert der Versorgungsspannung wurde ermittelt.

Da die AMS die Mindestanforderung bereits bei der ersten Prüfung mit einem Faktor zwei oder mehr erfüllte, wurde auf weitere Prüfungen verzichtet.

Auswertung

Die Abweichungen der Messsignale der einzelnen Spannungsstufen zum Messwert am Beginn der Prüfung wurden ermittelt.

Des Weiteren wurde der Empfindlichkeitskoeffizient der Versorgungsspannung nach folgender Gleichung ermittelt.

$$b_{sv} = \frac{(x_2 - x_1)}{(U_2 - U_1)}$$

mit:

b_{sv}	der Empfindlichkeitsfaktor der Versorgungsspannung
x_1	der Mittelwert der Messsignale bei der Spannung U_1
x_2	der Mittelwert der Messsignale bei der Spannung U_2
U_1	die niedrigere Versorgungsspannung
U_2	die höhere Versorgungsspannung

Die Daten wurden im Messbereich 0 bis $45\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt und auf den Messbereich 0 bis $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ bezogen.

Bewertung

Die größte Abweichung beträgt am Nullpunkt $0,0\%$ und am Referenzpunkt für den Bereich 0 bis $45\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ $-1,0\%$ bzw. für den Bereich 0 bis $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ $1,5\%$ jeweils bezogen auf den Zertifizierungsbereich. Der größte Wert des Empfindlichkeitskoeffizienten beträgt am Nullpunkt $0,0$ und am Referenzpunkt $-0,041$.

Damit wurde die Mindestanforderung eingehalten.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von $0,225\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ verwendet.

Tabelle 20: Einfluss der Netzspannung

Messgerät: SM4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Spannung Volt	Gerät 1					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v
230	0,00	-		32,20	-	
242	0,00	0,0	0,000	32,44	0,5	0,020
253	0,00	0,0	0,000	32,03	-0,4	-0,037
219	0,00	0,0	0,000	31,80	-0,9	0,036
207	0,00	0,0	0,000	31,89	-0,7	-0,007
196	0,00	0,0	0,000	32,34	0,3	-0,041
maximaler Wert		0,0	0,000	-	-0,9	-0,041
b_v (253/196 Volt)			0,000			-0,005
x _{i,adj}	0,00			32,20		
x _{i,max}	0,00			32,44		
x _{i,min}	0,00			31,80		
u	0,000			0,201		

Spannung Volt	Gerät 2					
	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v
230	0,08	-		31,97	-	
242	0,08	0,0	0,000	32,18	0,5	0,018
253	0,08	0,0	0,000	31,81	-0,4	-0,034
219	0,08	0,0	0,000	31,73	-0,5	0,022
207	0,08	0,0	0,000	31,52	-1,0	0,018
196	0,08	0,0	0,000	31,78	-0,4	-0,024
maximaler Wert		0,0	0,000	-	-1,0	-0,034
b_v (253/196 Volt)			0,000			0,001
x _{i,adj}	0,08			31,97		
x _{i,max}	0,08			32,18		
x _{i,min}	0,08			31,52		
u	0,000			0,225		

maximale Unsicherheit u = 0,225 µg/m³

$$u = \sqrt{\frac{(x_{i,max} - x_{i,adj})^2 + (x_{i,min} - x_{i,adj}) \cdot (x_{i,max} - x_{i,adj}) + (x_{i,min} - x_{i,adj})^2}{3}} \quad (D.3)$$

Tabelle 21: Einfluss der Netzspannung

Messgerät: SM4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Spannung Volt	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v
230	0,00	-		32,20	-	
242	0,00	0,0	0,000	32,44	0,8	0,020
253	0,00	0,0	0,000	32,03	-0,6	-0,037
219	0,00	0,0	0,000	31,80	-1,3	0,036
207	0,00	0,0	0,000	31,89	-1,0	-0,007
196	0,00	0,0	0,000	32,34	0,5	-0,041
maximaler Wert		0,0	0,000	-	-1,3	-0,041
b_v (253/196 Volt)			0,000			-0,005
x _{i,adj}	0,00			32,20		
x _{imax}	0,00			32,44		
x _{imin}	0,00			31,80		
u	0,000			0,201		

Spannung Volt	Nullpunkt			Referenzpunkt		
	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v	Messwert µg/m ³	Abweichung %	b _v
230	0,08	-		31,97	-	
242	0,08	0,0	0,000	32,18	0,7	0,018
253	0,08	0,0	0,000	31,81	-0,5	-0,034
219	0,08	0,0	0,000	31,73	-0,8	0,022
207	0,08	0,0	0,000	31,52	-1,5	0,018
196	0,08	0,0	0,000	31,78	-0,6	-0,024
maximaler Wert		0,0	0,000	-	-1,5	-0,034
b_v (253/196 Volt)			0,000			0,001
x _{i,adj}	0,08			31,97		
x _{imax}	0,08			32,18		
x _{imin}	0,08			31,52		
u	0,000			0,225		

Messwerte sind Mittelwert aus 3 Durchgängen
 maximale Unsicherheit u = 0,225 µg/m³

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Einzelwerte der Netzspannungsprüfung sind im Anhang in Tabelle 65 dargestellt.

6b.18 [6.18 Einfluss von Schwingungen]

Die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt auf Grund von Schwingungen, die üblicherweise an industriellen Anlagen auftreten, müssen folgende Mindestanforderungen an den Einfluss von Schwingungen einhalten.

Die Abweichungen dürfen 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert und für O₂ 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Falls die vom Hersteller spezifizierten Anwendungsbedingungen einen Schwingungstest erfordern, ist die AMS im Labor und im Feld dahingehend zu untersuchen, ob übliche Schwingungen das Leistungsvermögen der Messeinrichtung beeinflussen.

Diese Prüfung ist nur für Messeinrichtungen erforderlich die direkt am Abgaskanal arbeiten.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas) und einem Vibrationsteststand.

Durchführung der Prüfung

Aufgrund des komplexen Aufbaus der Probenahmesonde der Messeinrichtung SM-4 wurde die Probenahmesonde einem Vibrationstest unterzogen.

Die Probenahmesonde wurde zur Überprüfung des Einflusses von Schwingungen auf dem Teststand installiert. Bevor das Gerät den Schwingungen ausgesetzt wurde, wurde eine Funktionskontrolle durchgeführt und Prüfgas am Null- und Referenzpunkt aufgegeben. In jeder Achslage wurde das Gerät bei einer Auslenkung von $\pm 0,3$ mm, einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 60 Hz mit einer Oktave pro Minute ausgesetzt. Im Frequenzbereich von 60 Hz bis 150 Hz betrug die Beschleunigung 0,3 g. Wurden Resonanzen beobachtet, wurde bei diesen Frequenzen das Gerät im Anschluss noch einmal jeweils über eine Dauer von 2 Minuten auf dem Teststand überprüft. Die Beschleunigung von 1 g wurde beibehalten. Nach Beenden des Testdurchlaufs wurde die Funktionstüchtigkeit des Geräts überprüft und erneut Prüfgas am Null- und Referenzpunkt aufgegeben. Die Messsignale wurden mit denen zu Beginn des Tests gemessenen verglichen.

Für alle drei zu prüfenden Achsen wurde das gleiche Testprogramm durchlaufen.

Auswertung

Die Abweichungen der Messsignale nach Überprüfen der einzelnen Achsen wurden ermittelt. Die Prüfung erfolgte im Messbereich 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und wurde auf den Messbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bezogen.

Bewertung

Die größte Abweichung beträgt für den Nullpunkt 0,6 % und für den Referenzpunkt 0,3 für den Messbereich 0 bis 45 µg/m³ bzw. 0,9 % für den Nullpunkt und 0,5 % für den Referenzpunkt im Messbereich 0 bis 30 µg/m³.

Bei der Messeinrichtung ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Einbaulage nicht beliebig variiert werden kann. Aufgrund der Bauweise des Katalysators sollte die Probenahmesonde möglichst senkrecht eingebaut werden. Kleinere Winkelabweichungen bis 10° sollten kein Problem sein, bei größeren Winkelabweichungen muss der Hersteller kontaktiert werden und es muss durch Prüfungen mit dem eingebauten Prüfgasgenerator sichergestellt werden, dass die Messeinrichtung ordnungsgemäß arbeitet

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Tabelle 22: Einfluss von Schwingungen

Messgerät:	SM4 im Labortest						
Komponente:	Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m ³)						
Gerät 1	706						
	Uhrzeit	1.	2.	3.	Mittel		Abw.
Nullpunkt	hh:mm	mA	mA	mA	mA	µg/m ³	%
vor Test	8:49	4,07	4,09	4,07	4,08	0,22	-
nach 1. Achse	9:49	4,09	4,12	4,11	4,11	0,30	0,2
nach 2. Achse	11:56	4,12	4,20	4,18	4,17	0,47	0,6
nach Test	13:10	4,08	4,16	4,14	4,13	0,36	0,3
Referenzpunkt							
vor Test	9:15	16,63	16,79	16,59	16,67	35,63	-
nach 1. Achse	10:11	16,67	16,82	16,57	16,69	35,68	0,1
nach 2. Achse	12:15	16,58	16,61	16,74	16,64	35,56	-0,2
nach Test	13:30	16,63	16,75	16,76	16,71	35,76	0,3



Abbildung 18: Aufbau der AMS in der z-Achse

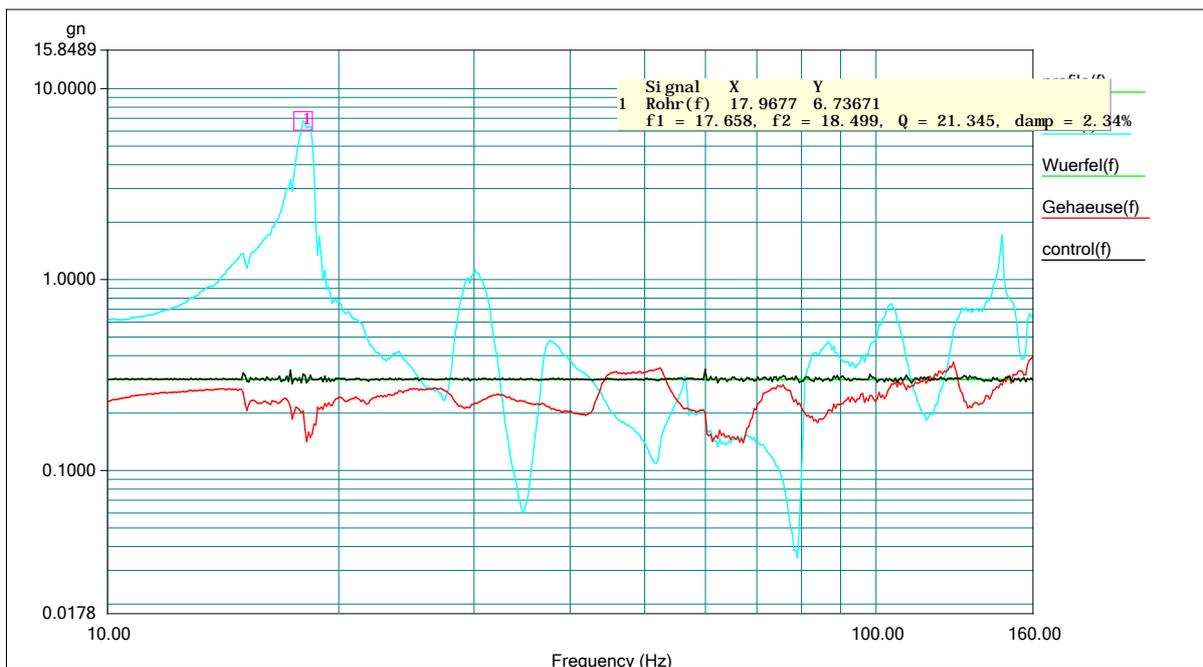


Abbildung 19: Übersicht über die Resonanzen in z-Richtung



Abbildung 20: Aufbau der AMS in der y-Achse

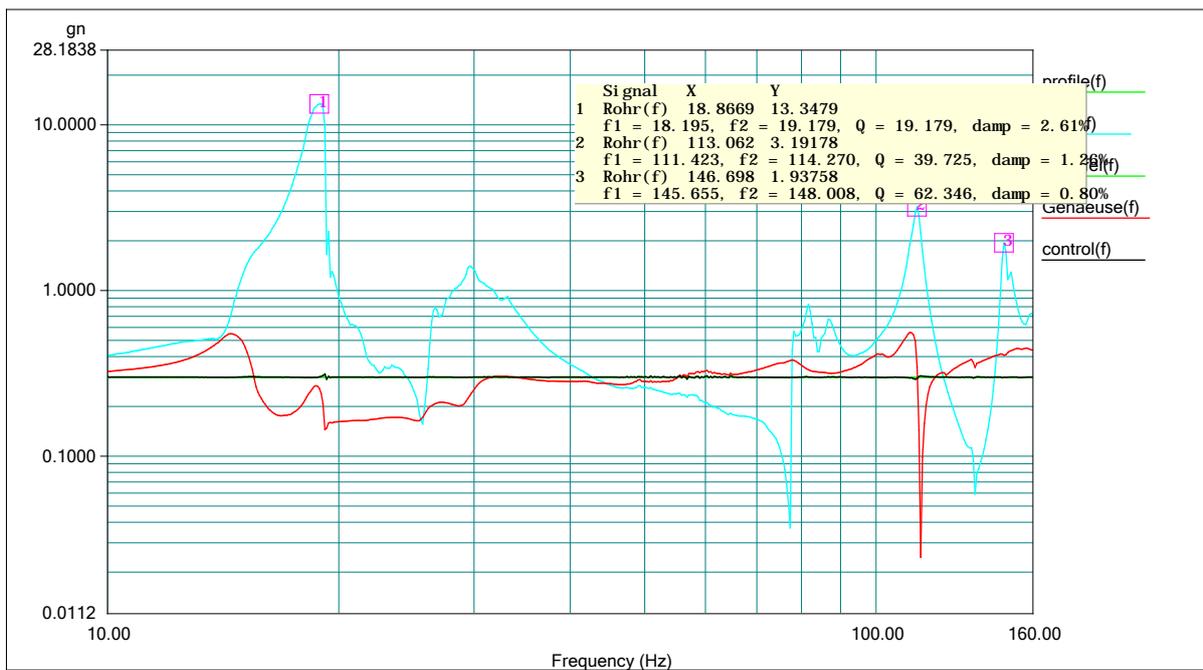


Abbildung 21: Übersicht über die Resonanzen in y-Richtung



Abbildung 22: Aufbau der AMS in der x-Achse

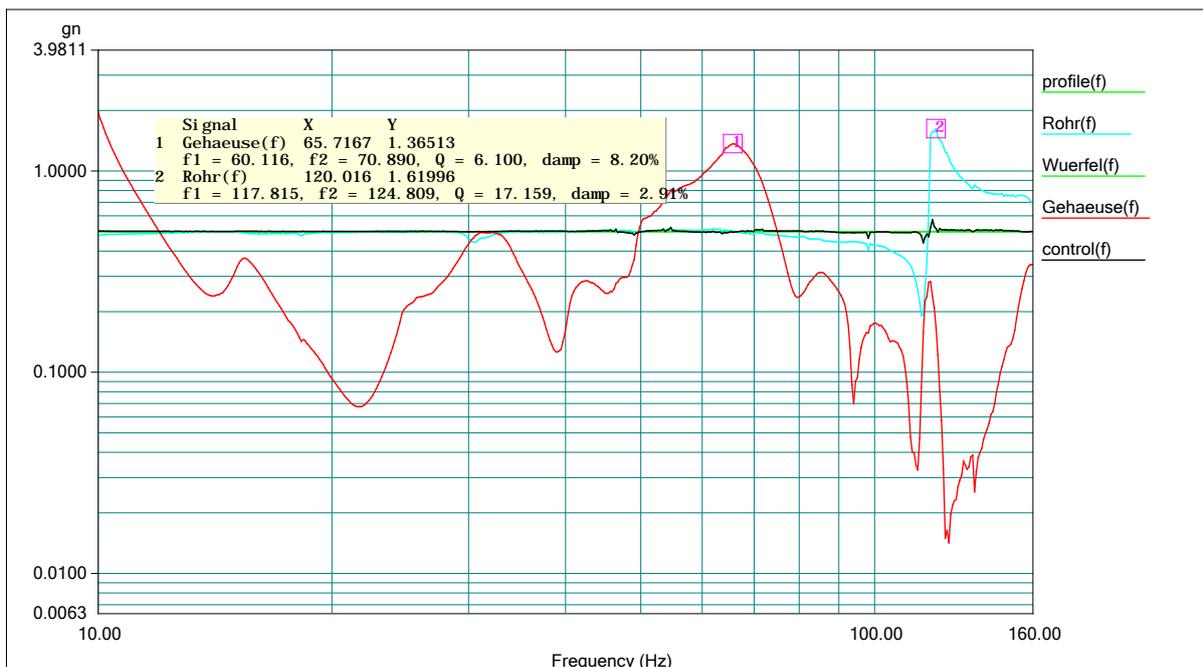


Abbildung 23: Übersicht über die Resonanzen in x-Richtung

6b.19 [6.19 Querempfindlichkeiten]

Der Hersteller muss jeden bekannten Störeinfluss beschreiben. Prüfungen für Störeinflüsse, die nicht auf gasförmige Störkomponenten zurückzuführen sind, oder Prüfungen für Gase, die nicht im Anhang B der DIN EN 15267-3 aufgeführt sind, müssen mit dem Prüflaboratorium vereinbart werden.

Die automatische Messeinrichtung muss die folgenden Mindestanforderungen an die Querempfindlichkeit am Nullpunkt und am Referenzpunkt einhalten.

Die Summe der positiven und die Summe der negativen Querempfindlichkeiten darf für jede Komponente nicht 4 % vom Zertifizierungsbereichsendwert überschreiten.

Für Sauerstoff gilt als Grenze die Summe von 0,4 Vol.-%.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Hovacal mit Hg-Prüflösung), Massenstromreglern und Querempfindlichkeitsgasen.

Durchführung der Prüfung

Zunächst wurde das Prüfgas ohne Störkomponente aufgegeben danach mit Störkomponente. Die Messsignale der AMS wurden für jedes Prüfgas nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand der einfachen Einstellzeit der Geräteanzeige ermittelt. Die Messsignale der Aufgabe ohne Störkomponente wurden mit den Messsignalen mit Störkomponente verglichen.

Zur Prüfung der Querempfindlichkeiten wurden die in **Tabelle 23** aufgeführten Komponenten aufgegeben.

Tabelle 23: Konzentrationswerte der Störkomponenten

Komponente	Wert	Einheit
O ₂	21	Vol.-%
H ₂ O	30	Vol.-%
CO ₂	15	Vol.-%
CO	300	mg/m ³
CH ₄	50	mg/m ³
N ₂ O (Wirbelschichtfeuerung)	100	mg/m ³
NO	300	mg/m ³
NO ₂	30	mg/m ³
NH ₃	20	mg/m ³
SO ₂ (Kohlekraftwerke ohne Entschwefelung)	1000	mg/m ³
HCl (Kohlekraftwerke)	200	mg/m ³

Bei signifikanten Abweichungen von > 1,0 % wurde die Querempfindlichkeitsprüfung im größeren Messbereich der beeinflussten Komponente wiederholt. Für diesen Test wurde die entsprechend höhere Konzentration der Querempfindlichkeitskomponente gewählt. Die Konzentration ergibt sich aus dem Verhältnis des kleinen Messbereichs zum höheren Messbereich. Die Konzentration der Querempfindlichkeitskomponente erhöht sich im gleichen Verhältnis.

Da bei keiner der geprüften Querempfindlichkeitskomponenten ein signifikanter Einfluss ausgehend vom ursprünglichen Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ ermittelt wurde (beide Geräte zeigen einen Effekt > 1 % für die gleiche Komponente), wurden keine zusätzlichen Querempfindlichkeitsuntersuchungen für den zusätzlichen Messbereich 0 bis 100 µg/m³ durchgeführt.

Im Rahmen der zusätzlichen Laboruntersuchungen wurden Querempfindlichkeitsuntersuchungen im Messbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durchgeführt. Es wurde für zwei Messeinrichtungen eine komplette Querempfindlichkeitsuntersuchung durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden am Nullpunkt und am Referenzpunkt durchgeführt, wobei der Referenzpunkt für den Messbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ausgewählt war.

Auswertung

Die Abweichungen der Messsignale bei Aufgabe der einzelnen Querempfindlichkeitskomponenten wurden ermittelt.

Alle positiven Abweichungen über 0,5 % der Prüfgaskonzentration und alle negativen Abweichungen unter -0,5 % der Prüfgaskonzentration am Nullpunkt und am Referenzpunkt wurden aufsummiert.

Die Abweichungen der Messsignale bei Aufgabe der einzelnen Querempfindlichkeitskomponenten wurden ermittelt.

Die Untersuchungen erfolgten für die ursprüngliche Eignungsprüfung der Messeinrichtung mit den Geräten 1 und 2 im Zertifizierungsbereich 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und im zusätzlichen Labortest mit den Messeinrichtungen 1 und 5 im Zertifizierungsbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bewertung

Die größte Abweichung beträgt für den Nullpunkt 0,0 % und für den Referenzpunkt 3,8 % bezogen auf den Messbereich 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bezogen auf den kleineren Messbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ergaben sich maximale Abweichungen für den Nullpunkt von 3,86 % und für den Referenzpunkt von 3,94 %.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von 1,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ verwendet.

Tabelle 24: Querempfindlichkeiten Gerät 1
 Messwerte ermittelt im Messbereich 0 bis 30 µg/m³
Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Begleitstoff	Messgerät 1								
	Nullpunkt				Referenzpunkt				
	Sollwert µg/m ³	Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	Sollwert µg/m ³	Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	
O ₂ 21 Vol.-%	0,46	0,52	≤ 0,50	-	23,71	23,73	≤ 0,5	-	
H ₂ O 30 Vol.-%	0,46	0,59	0,56	0,43	23,40	23,51	≤ 0,5	-	
CO 300 mg/m ³	0,46	0,52	≤ 0,50	-	23,92	23,94	≤ 0,5	-	
CO ₂ 15 Vol.-%	0,46	0,54	≤ 0,50	-	23,40	23,58	0,8	0,6	
CH ₄ 50 mg/m ³	0,46	0,41	≤ 0,50	-	22,48	22,29	- 0,9	-0,6	
N ₂ O 100 mg/m ³	0,46	0,38	≤ 0,50	-	23,40	23,60	0,9	0,7	
NO 300 mg/m ³	0,46	0,37	≤ 0,50	-	21,63	20,97	- 3,1	-2,2	
NO ₂ 30 mg/m ³	0,71	0,76	≤ 0,50	-	23,56	23,42	- 0,6	-0,5	
NH ₃ 20 mg/m ³	0,46	0,42	≤ 0,50	-	23,53	23,75	0,9	0,7	
SO ₂ 1000 mg/m ³	0,46	0,46	≤ 0,50	-	23,73	23,96	1,0	0,8	
HCl 200 mg/m ³	0,46	1,49	4,38	3,43	23,49	23,84	1,5	1,2	
Summe positive Abweichungen					3,86				3,94
Summe negative Abweichungen					-				-3,30

Alle Abweichungen ≤ 0,5% der Prüfgaskonzentration am Referenzpunkt werden nicht berücksichtigt.

Tabelle 25: Querempfindlichkeiten Gerät 5
Messwerte ermittelt im Messbereich 0 bis 30 µg/m³

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Begleitstoff	Messgerät 5								
	Sollwert µg/m ³	Nullpunkt			Referenzpunkt				
		Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	Sollwert µg/m ³	Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	
O ₂ 21 Vol.-%	0,11	0,08	≤ 0,50	-	25,02	24,96	≤ 0,5	-	
H ₂ O 30 Vol.-%	0,11	0,25	0,59	0,47	23,90	24,09	0,8	0,6	
CO 300 mg/m ³	0,11	0,08	≤ 0,50	-	24,79	25,11	1,3	1,1	
CO ₂ 15 Vol.-%	0,11	0,15	≤ 0,50	-	25,04	25,18	0,6	0,5	
CH ₄ 50 mg/m ³	0,11	0,06	≤ 0,50	-	22,84	22,93	≤ 0,5	-	
N ₂ O 100 mg/m ³	0,11	0,05	≤ 0,50	-	23,90	24,00	≤ 0,5	-	
NO 300 mg/m ³	0,11	0,04	≤ 0,50	-	22,73	22,67	≤ 0,5	-	
NO ₂ 30 mg/m ³	0,11	0,17	≤ 0,50	-	24,99	24,68	- 1,2	-1,0	
NH ₃ 20 mg/m ³	0,11	0,06	≤ 0,50	-	24,92	25,11	0,8	0,6	
SO ₂ 1000 mg/m ³	0,11	0,11	≤ 0,50	-	25,23	25,35	≤ 0,5	-	
HCl 200 mg/m ³	0,11	0,29	0,74	0,60	24,27	24,59	1,3	1,1	
Summe positive Abweichungen					1,07				3,87
Summe negative Abweichungen					-				-1,03

Alle Abweichungen ≤ 0,5% der Prüfgaskonzentration am Referenzpunkt werden nicht berücksichtigt.

$$\begin{aligned}
 \text{maximale Abweichung} & \quad 3,94 \quad \%ZB = 1,18 \quad \mu\text{g/m}^3 \\
 \text{maximale Unsicherheit } u & = 0,68 \quad \mu\text{g/m}^3 = \max \Delta x / \sqrt{3} \quad (\text{D.6})
 \end{aligned}$$

Tabelle 26: Querempfindlichkeiten Gerät 1

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Begleitstoff	Messgerät 1								
	Sollwert µg/m ³	Nullpunkt				Referenzpunkt			
		Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	Sollwert µg/m ³	Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	
O ₂ 21 Vol.-%	0,0	0,0	≤ 0,50	-	33,6	33,5	≤ 0,5	-	
H ₂ O 30 Vol.-%	0,0	0,0	≤ 0,50	-	33,5	33,5	≤ 0,5	-	
CO 300 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	33,5	33,8	0,9	0,7	
CO ₂ 15 Vol.-%	0,0	0,0	≤ 0,50	-	34,1	34,4	0,9	0,7	
CH ₄ 50 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	34,1	34,4	0,9	0,7	
N ₂ O 100 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	34,1	34,3	0,6	0,4	
NO 300 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	34,9	34,7	- 0,6	-0,4	
NO ₂ 30 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	36,0	35,3	- 1,9	-1,6	
NH ₃ 20 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	33,8	33,9	≤ 0,5	-	
SO ₂ 1000 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	33,5	33,6	≤ 0,5	-	
HCl 200 mg/m ³	0,0	0,0	≤ 0,50	-	33,5	33,6	≤ 0,5	-	
Summe positive Abweichungen				-					
Summe negative Abweichungen				-					

Alle Abweichungen ≤ 0,5% der Prüfgaskonzentration am Referenzpunkt werden nicht berücksichtigt.

Tabelle 27: Querempfindlichkeiten Gerät 2

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Begleitstoff	Messgerät 2								
	Sollwert µg/m ³	Nullpunkt				Referenzpunkt			
		Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	Sollwert µg/m ³	Istwert µg/m ³	%PG	%ZB	
O ₂ 21 Vol.-%	0,1	0,1	≤ 0,50	-	31,3	31,8	1,6	1,1	
H ₂ O 30 Vol.-%	0,1	0,1	≤ 0,50	-	31,8	31,8	≤ 0,5	-	
CO 300 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	31,6	31,9	0,9	0,7	
CO ₂ 15 Vol.-%	0,1	0,1	≤ 0,50	-	32,1	32,5	1,2	0,9	
CH ₄ 50 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	32,1	32,4	0,9	0,7	
N ₂ O 100 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	32,1	32,0	≤ 0,5	-	
NO 300 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	32,6	31,5	- 3,4	-2,4	
NO ₂ 30 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	32,4	32,1	- 0,9	-0,7	
NH ₃ 20 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	32,6	32,7	≤ 0,5	-	
SO ₂ 1000 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	31,5	31,3	- 0,6	-0,4	
HCl 200 mg/m ³	0,1	0,1	≤ 0,50	-	31,5	31,7	0,6	0,4	
Summe positive Abweichungen				-					
Summe negative Abweichungen				-					

Alle Abweichungen ≤ 0,5% der Prüfgaskonzentration am Referenzpunkt werden nicht berücksichtigt.

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 91 von 263

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Abweichungen am Null- und Referenzpunkt unter Einfluss der einzelnen Störkomponenten sind im Anhang ab Tabelle 66 dargestellt.

6b.20 [6.20 Auswanderung des Messstrahls bei In-Situ-AMS]

Bei Auswanderung des Messstrahls von optischen AMS müssen die Abweichungen der AMS-Anzeigewerte am Nullpunkt und am Referenzpunkt folgende Mindestanforderung für die maximal vom Hersteller erlaubte Winkelabweichung einhalten. Dieser Winkel muss mindestens 0,3° betragen.

Die Abweichungen der Messsignale bei Auswanderung des Messstrahls darf 2,0 % des Zertifizierungsbereichsendwerts nicht überschreiten.

Gerätetechnische Ausstattung

Hier nicht notwendig.

Durchführung der Prüfung

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Auswertung

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Bewertung

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Diese Mindestanforderung ist nicht relevant.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Da es sich um eine extraktive Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

6b.21 [6.21 Konverterwirkungsgrad für AMS zur Messung von NO_x]

Hersteller, die die Zertifizierung einer NO_x-Messeinrichtung anstreben, müssen angeben, ob die Zertifizierung für die Messung von Stickstoffmonoxid (NO) und/oder Stickstoffdioxid (NO₂) gelten soll.

Das Prüflaboratorium hat den Wirkungsgrad von NO_x-Konvertern vor und nach dem Feldtest zu ermitteln. Der Konverterwirkungsgrad muss mindestens 95% betragen.

Gerätetechnische Ausstattung

Hier nicht notwendig.

Durchführung der Prüfung

Da es sich um keine NO_x-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Auswertung

Da es sich um keine NO_x-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Bewertung

Da es sich um keine NO_x-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Diese Mindestanforderung ist nicht relevant.

6b.22 [6.22 Responsefaktoren]

Automatische Messeinrichtungen zur Messung von Gesamt-Kohlenstoff (TOC) müssen die folgenden Mindestanforderungen einhalten.

Der O₂-Einfluss darf 2,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert nicht überschreiten.

Die Responsefaktoren müssen in folgendem Bereich liegen:

<i>Methan</i>	<i>0,90 bis 1,20</i>
<i>Aliphatische Kohlenwasserstoffe</i>	<i>0,90 bis 1,10</i>
<i>Aromatische Kohlenwasserstoffe</i>	<i>0,80 bis 1,10</i>
<i>Dichlormethan</i>	<i>0,75 bis 1,15</i>
<i>Aliphatische Alkohole</i>	<i>0,70 bis 1,00</i>
<i>Ester und Ketone</i>	<i>0,70 bis 1,00</i>
<i>Organische Säuren</i>	<i>0,50 bis 1,00</i>

Es sind die Komponenten: Methan, Ethan, Benzol, Toluol, Dichlormethan und die Prüfgasmischung nach DIN EN 12619 zu prüfen.

Für AMS zur Ermittlung des Gesamtkohlenstoffgehalts in den Emissionen von Müllverbrennungsanlagen sind zusätzlich folgenden organischen Verbindungen zu prüfen:

Propan, Ethin, Ethylbenzol, p-Xylol, Chlorbenzol, Tetrachlorethylen, n-Butan, n-Hexan, n-Octan, iso-Octan, Propen, Methanol, Butanol, Essigsäure, Essigsäuremethylester, Trichlormethan, Trichlorethylen.

Gerätetechnische Ausstattung

Nicht notwendig für diesen Prüfpunkt.

Durchführung der Prüfung

Da es sich um keine Gesamt-C-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Auswertung

Da es sich um keine Gesamt-C-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Bewertung

Da es sich um keine Gesamt-C-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

Diese Mindestanforderung ist nicht relevant.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Da es sich um keine Gesamt-C-Messeinrichtung handelt, ist dieser Prüfpunkt nicht relevant.

6c Feldprüfungen

6c.1 [7.1 Kalibrierfunktion]

Die Kalibrierfunktion ist durch Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren zu ermitteln.

Der Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion muss mindestens 0,90 betragen. Die nach DIN EN 14181 ermittelte und zur Kalibrierfunktion gehörende Variabilität muss die in den entsprechenden rechtlichen Regelungen festgelegte maximal zulässige Messunsicherheit einhalten.

Die Kalibrierfunktion muss nach DIN EN 14181 auf der Basis von mindestens 15 Messungen ermittelt werden. Die Kalibrierfunktion ist zweimal zu ermitteln, einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldtests.

Falls die Konzentration im Feldtest konstant ist, kann die Kalibrierfunktion in Übereinstimmung mit der DIN EN 14181 durch zusätzliche Verwendung von Nullpunkt- und Referenzpunktwerten, die im Feldtest ermittelt wurden, aufgestellt werden.

Gerätetechnische Ausstattung

Das Standardreferenzmessverfahren für die Messkomponente ist in Kapitel 5 dargestellt.

Durchführung der Prüfung

Die Kalibrierfunktion wurde einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldversuches bestimmt. Für die Berechnung der Kalibrierfunktion wurden für die AMS und das Standardreferenzmessverfahren die gleichen Abgasrandparameter verwendet. Wie in DIN EN 14181 beschrieben, wurden jeweils mindestens mehr als 15 Messungen über drei Tage verteilt durchgeführt.

Die Messpunkte wurden nach DIN EN 15259 ausgewählt.

Auswertung

Die Kalibrierfunktionen wurden nach DIN EN 14181 anhand von jeweils 17 bzw. 16 Messungen ermittelt. Die Bewertung der Kalibrierkurven erfolgte im Rahmen der Eignungsprüfung der Messeinrichtung für den Grenzwert $0,03 \text{ mg/m}^3$. Zusätzlich ist mit dem gleichen Datensatz noch einmal die Bewertung der Kalibrierkurven zur Überwachung eines Grenzwertes von $0,02 \text{ mg/m}^3$ vorgenommen worden. Die Ergebnisse dieser zusätzlichen Bewertungen sind in Tabelle 34 bis Tabelle 39 dargestellt.

Bewertung

Der Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion ist bei allen Kalibrierungen $> 0,9$. Die Geräte haben die Variabilitätsprüfung für die Überwachung der Grenzwerte $0,03 \text{ mg/m}^3$ und $0,02 \text{ mg/m}^3$ bestanden.

Ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen dem Referenzmessverfahren und der Geräteanzeige konnte nachgewiesen werden.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 28 bis Tabelle 33** und in den **Abbildung 24 bis Abbildung 29** im Folgenden dargestellt.

Tabelle 28: Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 1, 1. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	Nf
Messbereich	0 - 39,4 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 45 µg/m ³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,419 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-8,999 µg/m ³
Standardabweichung s _D	0,72 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R²	0,9634
Emissionsgrenzwert (E)	30 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	12 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	4,5 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	11,8 µg/m ³

 *) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 1

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	3,66	4,19	-0,53	-0,54	0,29
2	0,93	1,41	-0,48	-0,49	0,24
3	2,05	2,26	-0,21	-0,22	0,05
4	7,30	7,22	0,08	0,07	0,00
5	8,72	8,88	-0,16	-0,17	0,03
6	7,36	8,82	-1,46	-1,47	2,16
7	11,24	12,12	-0,88	-0,89	0,79
8	8,91	9,20	-0,29	-0,30	0,09
9	0,97	1,29	-0,32	-0,33	0,11
10	4,23	4,16	0,07	0,06	0,00
11	1,74	2,00	-0,26	-0,27	0,07
12	3,30	3,41	-0,11	-0,12	0,01
13	12,77	11,71	1,06	1,05	1,10
14	10,91	9,89	1,02	1,01	1,02
15	6,67	5,78	0,89	0,88	0,77
16	3,94	3,22	0,72	0,71	0,50
17	3,51	2,48	1,03	1,02	1,04
Mittelwert			0,01		
Summe					8,30
Anzahl Messungen					17

Standardabweichung	s _D =	0,72 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	6,1 µg/m ³
k _v		0,9791
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 6,0
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

Tabelle 29: Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 2, 1. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 38,6 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 45 µg/m ³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,396 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,313 µg/m ³
Standardabweichung s _D	0,43 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9867
Emissionsgrenzwert (E)	30 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	12 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	4,5 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	11,8 µg/m ³

*) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 2

Nr	Vergleichs-Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	3,66	3,84	-0,18	-0,18	0,03
2	0,93	1,06	-0,13	-0,13	0,02
3	2,05	1,99	0,06	0,06	0,00
4	7,30	7,21	0,09	0,09	0,01
5	8,72	8,78	-0,06	-0,06	0,00
6	7,36	8,41	-1,05	-1,05	1,11
7	11,24	11,94	-0,70	-0,70	0,50
8	8,91	9,09	-0,18	-0,18	0,03
9	0,97	1,10	-0,13	-0,13	0,02
10	4,23	4,15	0,08	0,08	0,01
11	1,74	1,79	-0,05	-0,05	0,00
12	3,30	3,30	0,00	0,00	0,00
13	12,77	12,05	0,72	0,72	0,51
14	10,91	10,24	0,67	0,67	0,44
15	6,67	6,26	0,41	0,41	0,16
16	3,94	3,78	0,16	0,16	0,02
17	3,51	3,15	0,36	0,36	0,13
Mittelwert			0,00		
Summe					3,01
Anzahl Messungen					17

Standardabweichung	s _D =	0,43 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	6,1 µg/m ³
k _v		0,9791
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 6,0
Gerät 2 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

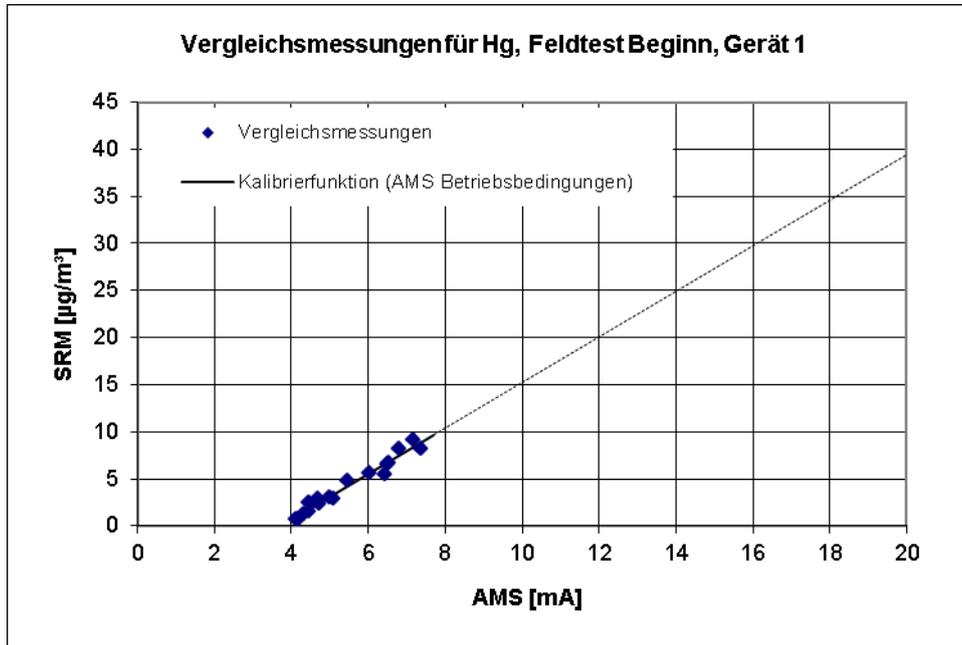


Abbildung 24: Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 1 für Hg

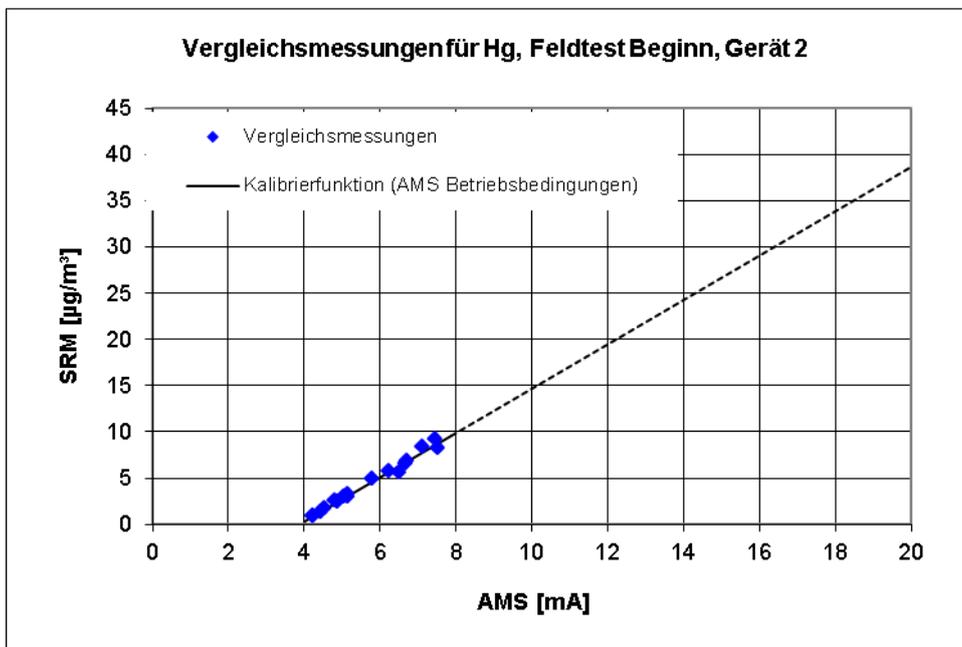


Abbildung 25: Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 2 für Hg

Tabelle 30: Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 1, 2. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 42,5 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 45 µg/m ³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,593 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,323 µg/m ³
Standardabweichung s _D	0,81 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9090
Emissionsgrenzwert (E)	30 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	12 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	4,5 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	10,5 µg/m ³

*) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 1

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	4,26	2,59	1,67	1,67	2,797
2	1,50	1,96	-0,46	-0,46	0,209
3	1,43	1,86	-0,43	-0,43	0,183
4	3,99	3,58	0,41	0,41	0,170
5	2,19	2,79	-0,60	-0,60	0,357
6	1,70	2,09	-0,39	-0,39	0,150
7	1,77	2,00	-0,23	-0,23	0,052
8	4,06	3,47	0,59	0,59	0,351
9	3,37	3,23	0,14	0,14	0,020
10	2,33	2,42	-0,09	-0,09	0,008
11	11,92	13,00	-1,08	-1,08	1,161
12	1,89	3,37	-1,48	-1,48	2,183
13	2,99	3,29	-0,30	-0,30	0,089
14	7,48	6,70	0,78	0,78	0,612
15	7,18	6,99	0,19	0,19	0,037
16	6,42	5,18	1,24	1,24	1,544
Mittelwert			0,00		
Summe					9,923
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	s _D =	0,81 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	6,1 µg/m ³
k _v		0,9777
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 6,0
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

Tabelle 31: Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 2, 2. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 41,1 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 45 µg/m ³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,508 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,076 µg/m ³
Standardabweichung s _D	0,85 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9006
Emissionsgrenzwert (E)	30 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	12 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	4,5 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	10,5 µg/m ³

 *) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 2

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	4,26	2,73	1,53	1,54	2,358
2	1,50	2,07	-0,57	-0,56	0,319
3	1,43	1,94	-0,51	-0,50	0,254
4	3,99	3,60	0,39	0,40	0,157
5	2,19	2,81	-0,62	-0,61	0,377
6	1,70	2,11	-0,41	-0,40	0,164
7	1,77	1,94	-0,17	-0,16	0,027
8	4,06	3,33	0,73	0,74	0,541
9	3,37	3,14	0,23	0,24	0,056
10	2,33	2,31	0,02	0,03	0,001
11	11,92	13,07	-1,15	-1,14	1,310
12	1,89	3,52	-1,63	-1,62	2,639
13	2,99	3,30	-0,31	-0,30	0,093
14	7,48	6,61	0,87	0,88	0,767
15	7,18	6,93	0,25	0,26	0,065
16	6,42	5,16	1,26	1,27	1,602
Mittelwert			-0,01		
Summe					10,728
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	s _D =	0,85 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	6,1 µg/m ³
k _v		0,9777
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 6,0
Gerät 2 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

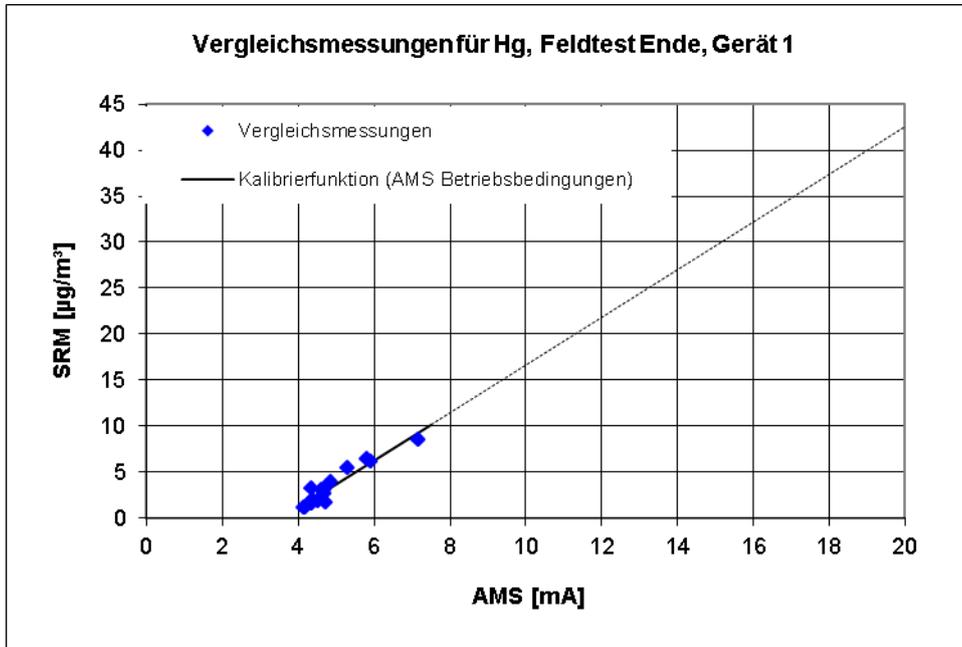


Abbildung 26: Darstellung Ergebnisse der 2. Vergleichsmessung, Gerät 1 für Hg

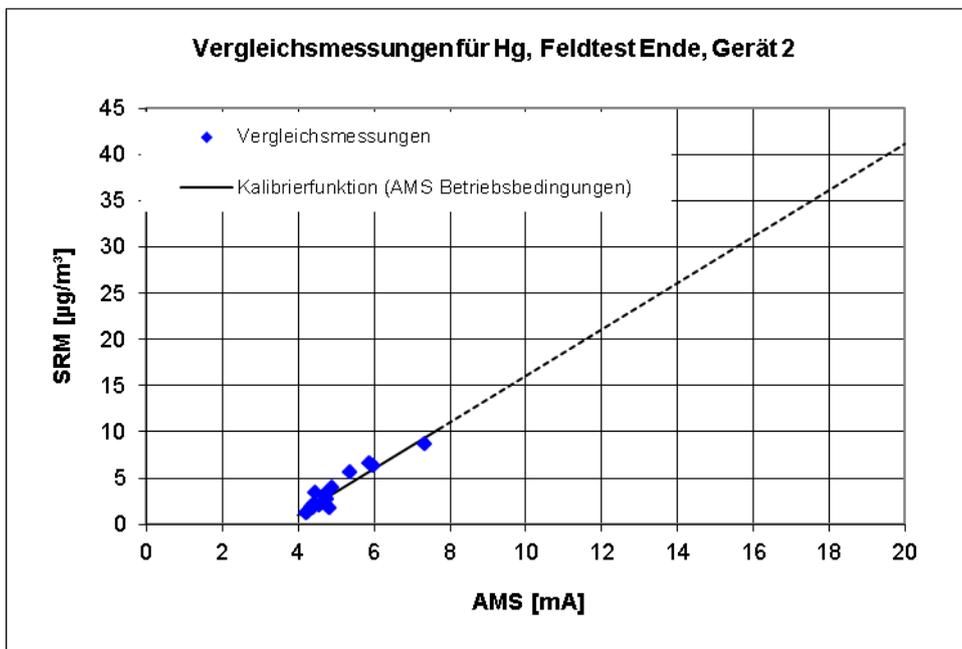


Abbildung 27: Darstellung Ergebnisse der 2. Vergleichsmessung, Gerät 2 für Hg

Tabelle 32: Variabilitätsprüfung, Gerät 1 für Hg

**Variabilitätsprüfung Gerät 1 für Hg:
 2. Kalibrierung als Funktionsprüfung**

Nr	Vergleichs- Verfahren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ntr)	Gerät 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ntr)	Differenz D_i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ntr)	Differenz $D_i - D_{\text{Mittel}}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ntr)	Differenz $(D_i - D_{\text{Mittel}})^2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ntr)
1	4,26	2,02	2,24	1,61	2,592
2	1,50	1,44	0,06	-0,57	0,325
3	1,43	1,35	0,08	-0,55	0,303
4	3,99	2,94	1,05	0,42	0,176
5	2,19	2,24	-0,05	-0,68	0,462
6	1,70	1,62	0,08	-0,55	0,303
7	1,77	1,55	0,22	-0,41	0,168
8	4,06	2,92	1,14	0,51	0,260
9	3,37	2,67	0,70	0,07	0,005
10	2,33	1,90	0,43	-0,20	0,040
11	11,92	11,70	0,22	-0,41	0,168
12	1,89	2,80	-0,91	-1,54	2,372
13	2,99	2,72	0,27	-0,36	0,130
14	7,48	5,89	1,59	0,96	0,922
15	7,18	6,17	1,01	0,38	0,144
16	6,42	4,47	1,95	1,32	1,742
Mittelwert			0,63		
Summe					10,112
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	$s_D =$	0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
geforderte Messunsicherheit σ_0	$= 40\% \times E / 1,96 =$	6,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
k_V		0,9777
Prüfung	$s_D \leq 1,5 \times \sigma_0 \times k_V$	$s_D \leq$ 9,0
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		
$t_{0,95} (N-1)$		2,1314
Differenzenmittelwert	$ D =$	0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Prüfung	$ D \leq$	6,5
Die Kalibrierfunktion ist gültig		

Tabelle 33: Variabilitätsprüfung, Gerät 2 für Hg

**Variabilitätsprüfung Gerät 2 für Hg:
2. Kalibrierung als Funktionsprüfung**

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Gerät 2 µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³ (ntr)	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³ (ntr)
1	4,26	1,76	2,50	1,56	2,428
2	1,50	1,14	0,36	-0,58	0,339
3	1,43	1,02	0,41	-0,53	0,283
4	3,99	2,59	1,40	0,46	0,210
5	2,19	1,93	0,26	-0,68	0,465
6	1,70	1,32	0,38	-0,56	0,316
7	1,77	1,18	0,59	-0,35	0,124
8	4,06	2,51	1,55	0,61	0,370
9	3,37	2,28	1,09	0,15	0,022
10	2,33	1,46	0,87	-0,07	0,005
11	11,92	11,59	0,33	-0,61	0,374
12	1,89	2,61	-0,72	-1,66	2,762
13	2,99	2,41	0,58	-0,36	0,131
14	7,48	5,57	1,91	0,97	0,937
15	7,18	5,87	1,31	0,37	0,136
16	6,42	4,17	2,25	1,31	1,711
Mittelwert			0,94		
Summe					10,612
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	$s_D =$	0,8 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ_0	$= 40\% \times E / 1,96 =$	6,1 µg/m ³
k_V		0,9777
Prüfung	$s_D \leq 1,5 \times \sigma_0 \times k_V$	$s_D \leq 9,0$
Gerät 2 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		
$t_{0,95 (N-1)}$		2,1314
Differenzenmittelwert	$ D =$	0,9 µg/m ³
Prüfung	$ D \leq$	6,5
Die Kalibrierfunktion ist gültig		

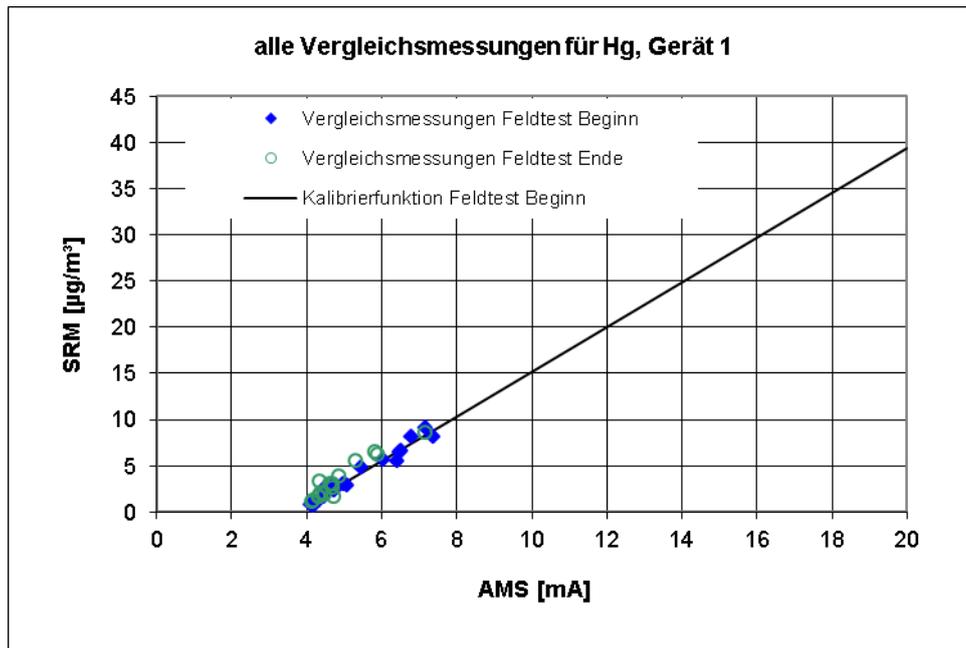


Abbildung 28: Darstellung Ergebnisse beider Vergleichsmessungen, Gerät 1 für Hg

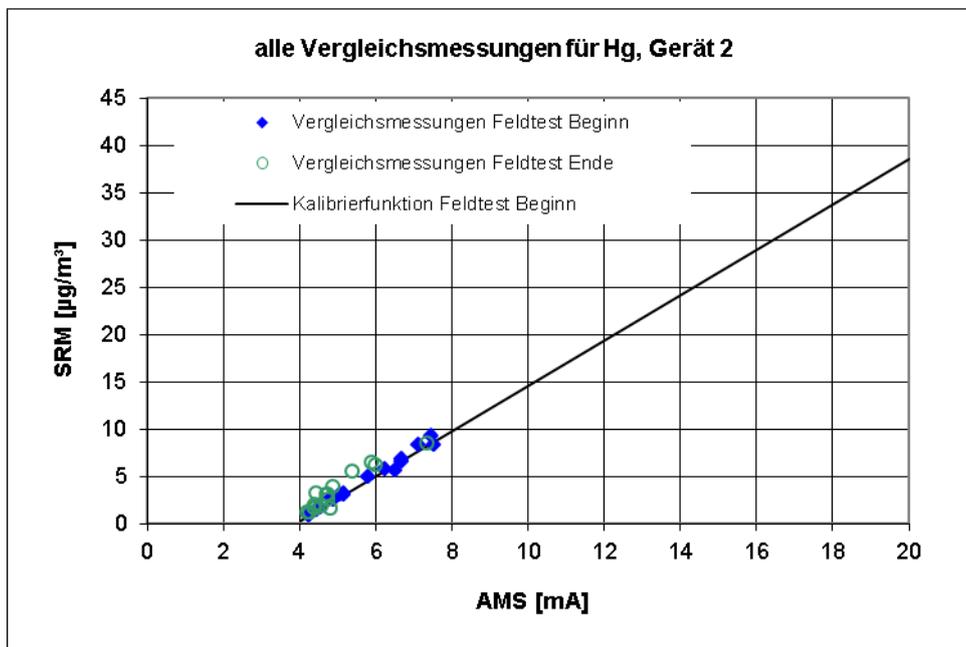


Abbildung 29: Darstellung Ergebnisse beider Vergleichsmessungen, Gerät 2 für Hg

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 105 von 263

Tabelle 34: Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg, Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 1, 1. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 39,4 µg/m³
Zertifizierungsbereich	0 - 30 µg/m³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,419 µg/m³ / mA
Achsenabschnitt a	-8,999 µg/m³
Standardabweichung s _D	0,72 µg/m³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9634
Emissionsgrenzwert (E)	20 µg/m³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	8 µg/m³
15 % des Grenzwertes	3 µg/m³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	11,8 µg/m³

*) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 1

Nr	Vergleichs-Verfahren µg/m³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m³ (ntr)	Differenz D _i µg/m³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m³
1	3,66	4,19	-0,53	-0,54	0,29
2	0,93	1,41	-0,48	-0,49	0,24
3	2,05	2,26	-0,21	-0,22	0,05
4	7,30	7,22	0,08	0,07	0,00
5	8,72	8,88	-0,16	-0,17	0,03
6	7,36	8,82	-1,46	-1,47	2,16
7	11,24	12,12	-0,88	-0,89	0,79
8	8,91	9,20	-0,29	-0,30	0,09
9	0,97	1,29	-0,32	-0,33	0,11
10	4,23	4,16	0,07	0,06	0,00
11	1,74	2,00	-0,26	-0,27	0,07
12	3,30	3,41	-0,11	-0,12	0,01
13	12,77	11,71	1,06	1,05	1,10
14	10,91	9,89	1,02	1,01	1,02
15	6,67	5,78	0,89	0,88	0,77
16	3,94	3,22	0,72	0,71	0,50
17	3,51	2,48	1,03	1,02	1,04
Mittelwert			0,01		
Summe					8,30
Anzahl Messungen					17

Standardabweichung	s _D =	0,72 µg/m³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	4,1 µg/m³
k _v		0,9791
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 4,0
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

Tabelle 35: Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³
SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 2, 1. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 38,6 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 30 µg/m ³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,396 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,313 µg/m ³
Standardabweichung s _D	0,43 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R²	0,9867
Emissionsgrenzwert (E)	20 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	8 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	3 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	11,8 µg/m ³

 *) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 2

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	3,66	3,84	-0,18	-0,18	0,03
2	0,93	1,06	-0,13	-0,13	0,02
3	2,05	1,99	0,06	0,06	0,00
4	7,30	7,21	0,09	0,09	0,01
5	8,72	8,78	-0,06	-0,06	0,00
6	7,36	8,41	-1,05	-1,05	1,11
7	11,24	11,94	-0,70	-0,70	0,50
8	8,91	9,09	-0,18	-0,18	0,03
9	0,97	1,10	-0,13	-0,13	0,02
10	4,23	4,15	0,08	0,08	0,01
11	1,74	1,79	-0,05	-0,05	0,00
12	3,30	3,30	0,00	0,00	0,00
13	12,77	12,05	0,72	0,72	0,51
14	10,91	10,24	0,67	0,67	0,44
15	6,67	6,26	0,41	0,41	0,16
16	3,94	3,78	0,16	0,16	0,02
17	3,51	3,15	0,36	0,36	0,13
Mittelwert			0,00		
Summe					3,01
Anzahl Messungen					17

Standardabweichung	s _D =	0,43 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	4,1 µg/m ³
k _v		0,9791
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 4,0
Gerät 2 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

Tabelle 36: Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 1 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 1, 2. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 42,5 µg/m³
Zertifizierungsbereich	0 - 30 µg/m³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,593 µg/m³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,323 µg/m³
Standardabweichung s _D	0,81 µg/m³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9090
Emissionsgrenzwert (E)	20 µg/m³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	8 µg/m³
15 % des Grenzwertes	3 µg/m³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	10,5 µg/m³

*) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 1

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m³ (ntr)	Differenz D _i µg/m³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m³
1	4,26	2,59	1,67	1,67	2,797
2	1,50	1,96	-0,46	-0,46	0,209
3	1,43	1,86	-0,43	-0,43	0,183
4	3,99	3,58	0,41	0,41	0,170
5	2,19	2,79	-0,60	-0,60	0,357
6	1,70	2,09	-0,39	-0,39	0,150
7	1,77	2,00	-0,23	-0,23	0,052
8	4,06	3,47	0,59	0,59	0,351
9	3,37	3,23	0,14	0,14	0,020
10	2,33	2,42	-0,09	-0,09	0,008
11	11,92	13,00	-1,08	-1,08	1,161
12	1,89	3,37	-1,48	-1,48	2,183
13	2,99	3,29	-0,30	-0,30	0,089
14	7,48	6,70	0,78	0,78	0,612
15	7,18	6,99	0,19	0,19	0,037
16	6,42	5,18	1,24	1,24	1,544
Mittelwert			0,00		
Summe					9,923
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	s _D =	0,81 µg/m³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	4,1 µg/m³
k _v		0,9777
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 4,0
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

Tabelle 37: Parameter der 2. Kalibrierung, Gerät 2 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 2, 2. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 41,1 µg/m³
Zertifizierungsbereich	0 - 30 µg/m³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,508 µg/m³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,076 µg/m³
Standardabweichung s _D	0,85 µg/m³
Korrelationskoeffizient R²	0,9006
Emissionsgrenzwert (E)	20 µg/m³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	8 µg/m³
15 % des Grenzwertes	3 µg/m³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	10,5 µg/m³

 *) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 2

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m³ (ntr)	Differenz D _i µg/m³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m³
1	4,26	2,73	1,53	1,54	2,358
2	1,50	2,07	-0,57	-0,56	0,319
3	1,43	1,94	-0,51	-0,50	0,254
4	3,99	3,60	0,39	0,40	0,157
5	2,19	2,81	-0,62	-0,61	0,377
6	1,70	2,11	-0,41	-0,40	0,164
7	1,77	1,94	-0,17	-0,16	0,027
8	4,06	3,33	0,73	0,74	0,541
9	3,37	3,14	0,23	0,24	0,056
10	2,33	2,31	0,02	0,03	0,001
11	11,92	13,07	-1,15	-1,14	1,310
12	1,89	3,52	-1,63	-1,62	2,639
13	2,99	3,30	-0,31	-0,30	0,093
14	7,48	6,61	0,87	0,88	0,767
15	7,18	6,93	0,25	0,26	0,065
16	6,42	5,16	1,26	1,27	1,602
Mittelwert			-0,01		
Summe					10,728
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	s _D =	0,85 µg/m³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	4,1 µg/m³
k _V		0,9777
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _V	s _D ≤ 4,0
Gerät 2 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

Tabelle 38: Variabilitätsprüfung, Gerät 1 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³

**Variabilitätsprüfung Gerät 1 für Hg:
2. Kalibrierung als Funktionsprüfung**

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Gerät 1 µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³ (ntr)	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³ (ntr)
1	4,26	2,02	2,24	1,61	2,592
2	1,50	1,44	0,06	-0,57	0,325
3	1,43	1,35	0,08	-0,55	0,303
4	3,99	2,94	1,05	0,42	0,176
5	2,19	2,24	-0,05	-0,68	0,462
6	1,70	1,62	0,08	-0,55	0,303
7	1,77	1,55	0,22	-0,41	0,168
8	4,06	2,92	1,14	0,51	0,260
9	3,37	2,67	0,70	0,07	0,005
10	2,33	1,90	0,43	-0,20	0,040
11	11,92	11,70	0,22	-0,41	0,168
12	1,89	2,80	-0,91	-1,54	2,372
13	2,99	2,72	0,27	-0,36	0,130
14	7,48	5,89	1,59	0,96	0,922
15	7,18	6,17	1,01	0,38	0,144
16	6,42	4,47	1,95	1,32	1,742
Mittelwert			0,63		
Summe					10,112
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	$s_D =$	0,8 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ_0	$= 40\% \times E / 1,96 =$	4,1 µg/m ³
k_V		0,9777
Prüfung	$s_D \leq 1,5 \times \sigma_0 \times k_V$	$s_D \leq 6,0$
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		
$t_{0,95} (N-1)$		2,1314
Differenzenmittelwert	$ D =$	0,6 µg/m ³
Prüfung	$ D \leq$	4,5
Die Kalibrierfunktion ist gültig		

Tabelle 39: Variabilitätsprüfung, Gerät 2 für Hg Grenzwert (TMW) 0,02 µg/m³
**Variabilitätsprüfung Gerät 2 für Hg:
 2. Kalibrierung als Funktionsprüfung**

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Gerät 2 µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³ (ntr)	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³ (ntr)
1	4,26	1,76	2,50	1,56	2,428
2	1,50	1,14	0,36	-0,58	0,339
3	1,43	1,02	0,41	-0,53	0,283
4	3,99	2,59	1,40	0,46	0,210
5	2,19	1,93	0,26	-0,68	0,465
6	1,70	1,32	0,38	-0,56	0,316
7	1,77	1,18	0,59	-0,35	0,124
8	4,06	2,51	1,55	0,61	0,370
9	3,37	2,28	1,09	0,15	0,022
10	2,33	1,46	0,87	-0,07	0,005
11	11,92	11,59	0,33	-0,61	0,374
12	1,89	2,61	-0,72	-1,66	2,762
13	2,99	2,41	0,58	-0,36	0,131
14	7,48	5,57	1,91	0,97	0,937
15	7,18	5,87	1,31	0,37	0,136
16	6,42	4,17	2,25	1,31	1,711
Mittelwert			0,94		
Summe					10,612
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	$s_D =$	0,8 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ_0	$= 40\% \times E / 1,96 =$	4,1 µg/m ³
k_V		0,9777
Prüfung	$s_D \leq 1,5 \times \sigma_0 \times k_V$	$s_D \leq$ 6,0
Gerät 2 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		
$t_{0,95 (N-1)}$		2,1314
Differenzenmittelwert	$ D =$	0,9 µg/m ³
Prüfung	$ D \leq$	4,5
Die Kalibrierfunktion ist gültig		

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

 Die Einzeldaten der Kalibrierungen sind im Anhang dargestellt in **Tabelle 70**.

6c.2 [7.2 Einstellzeit im Feldtest]

Die automatische Messeinrichtung muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an die Einstellzeit einhalten.

Die Prüfung ist mindestens einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldtests durchzuführen.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas) einschließlich des Prüfgasgenerators HOVACAL.

Durchführung der Prüfung

Null- und Prüfgas wurden den Messsystemen mit dem gleichen Überschuss angeboten. Die Umschaltung zwischen Nullgas und Prüfgas erfolgte durch Ein- bzw. Ausschalten der Pumpe des Prüfgasgenerators. Der Zeitpunkt, an dem von Null- auf Prüfgas umgeschaltet wurde, bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Anstiegsmodus. Die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes der Geräteanzeige wurde erfasst.

Nach Erreichen des stabilen Endwertes wurde wieder Nullgas aufgegeben, der Wechselzeitpunkt bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Abfallmodus. Auch hier wurde die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes erfasst.

Auswertung

Es wurde für jede Messkomponente die Zeitspanne zwischen der sprunghaften Änderung der Prüfgasaufgabe und Erreichen von 90 % des Referenzpunktes für den Anstiegs- und 10 % des Referenzpunktes für den Abfallmodus bestimmt.

Der Mittelwert der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und der Mittelwert der Einstellzeiten im Abfallmodus werden berechnet. Der größere der beiden Mittelwerte der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und im Abfallmodus wird als Einstellzeit der AMS verwendet.

Bedingt durch die zyklische Arbeitsweise der Messeinrichtung ergeben sich große Unterschiede in der ermittelten Einstellzeit für die Messeinrichtung. Abhängig davon, an welcher Stelle ihres Messzyklus sich die Messeinrichtung gerade befindet, können sich Einstellzeiten zwischen 150 s und 380 s ergeben. Die Zykluszeit der Messeinrichtung ist 240 s. Wenn die Änderung der Konzentration ca. 10 bis 20 s vor der Sammelzeit startet, werden bereits im ersten Zyklus 90 % des Erwartungswertes erreicht. Dies entspricht einer Zeitspanne von ca. 150 s. Sollte der Start der Prüfgasaufgabe später sein, wird der nächste Zyklus noch benötigt und es könne bis zu 380 s vergehen bis 90 % des Erwartungswertes erreicht werden.

Dies wurde experimentell bestätigt. In den folgenden Tabellen werden die Extremwerte angegeben.

Bewertung

Es ergibt sich im Feldtest eine Einstellzeit von max. 368 s für die Messeinrichtung. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Einstellzeit auch im Messbereich 0 bis 30 µg/m³ im Feld sind im Anhang 9. Teil 3 für den Feldtest am Kalkdrehrohrföfen dargestellt

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung nicht erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Tabelle 40: Einstellzeiten am Beginn des Feldtests

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Minimalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 168 sec	t _r = 170 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 162 sec	t _f = 172 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 3,6 %	t _d = -1,2 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 168 sec	t _{90%} = 172 sec

Tabelle 41: Einstellzeiten am Beginn des Feldtests

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 371 sec	t _r = 367 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 368 sec	t _f = 356 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 0,8 %	t _d = 3,0 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 371 sec	t _{90%} = 367 sec

Tabelle 42: Einstellzeiten am Ende des Feldtests

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Minimalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 162 sec	t _r = 164 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 158 sec	t _f = 164 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 2,5 %	t _d = 0,0 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 162 sec	t _{90%} = 164 sec

Tabelle 43: Einstellzeiten am Ende des Feldtests

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 1	Gerät 2
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 354 sec	t _r = 359 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 350 sec	t _f = 368 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 1,1 %	t _d = -2,5 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 354 sec	t _{90%} = 368 sec

6c.3 [7.3 Lack-of-fit im Feldtest]

Die AMS muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an den Lack-of-fit einhalten.

Der Lack-of-fit ist mindestens zweimal während des Feldtests zu ermitteln.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas), einer Massendurchflussreglerstation sowie einem Datenerfassungssystem.

Durchführung der Prüfung

Die benötigten Referenzmaterialien wurden mit Hilfe eines kalibrierten Verdünnungssystems erzeugt. Die Prüfgaskonzentrationen wurden so gewählt, dass die Messwerte gleichmäßig über den Zertifizierungsbereich verteilt waren. Die Prüfgase wurden an der Sonde der AMS aufgegeben.

Die Referenzmaterialien mit den ungefähren Konzentrationen der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches wurden in folgender Reihenfolge aufgegeben:

0 % → 70 % → 40 % → 0 % → 60 % → 10 % → 30 % → 90 % → 0 %.

Durch Verwendung dieser Reihenfolge wurden Hystereseeffekte vermieden.

Nach jedem Wechsel der Konzentration wurden die Messsignale der AMS nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit ermittelt. Die Werte wurden jeweils über eine Einstellzeit gemittelt.

Auswertung

Die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen den Werten der AMS und den Werten der Referenzmaterialien wurde entsprechend Anhang C der DIN EN 15267-3 durchgeführt. Hierzu wurde mit den Werten der AMS (x-Werte) und den Werten des Referenzmaterials (c-Werte) eine Regressionsrechnung durchgeführt. Anschließend wurden die Mittelwerte der Geräteanzeigen der AMS für jede Konzentrationsstufe und der Abstand (Residuum) dieser Mittelwerte zur Regressionsgerade berechnet.

Bewertung

Die relativen Residuen liegen bei maximal 1,69 % des Zertifizierungsbereichs. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Linearität auch im Messbereich 0 bis 30 µg/m³ im Feld sind im Anhang 9. Teil 3 für den Feldtest am Kalkdrehrohrofen dargestellt

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Prüfung des Lack-of-fit sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

Tabelle 44: Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests

Messgerät: SM-4 im Feldtest 1
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 1				Gerät 2			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %	Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
0,00	0,07	-0,19	0,58	0,00	0,13	-0,14	0,60
35,5	35,0	34,5	1,00	35,5	33,8	33,7	0,18
18,2	17,5	17,6	-0,31	18,2	17,0	17,2	-0,60
0,00	0,07	-0,19	0,58	0,00	0,12	-0,14	0,58
27,3	26,4	26,5	-0,38	27,3	25,7	25,9	-0,51
4,10	3,36	3,82	-1,02	4,10	3,50	3,77	-0,60
13,7	12,8	13,2	-0,71	13,7	12,5	12,9	-0,73
40,6	39,5	39,5	-0,16	40,6	38,9	38,6	0,78
0,00	0,00	-0,19	0,42	0,00	0,00	-0,14	0,31
maximaler Wert		d_{c,rel}	-1,02				0,78

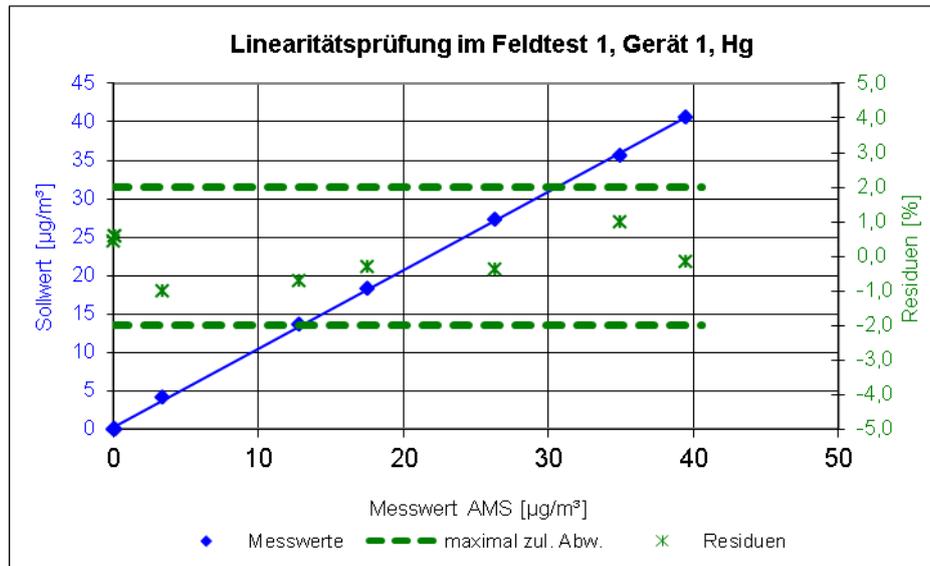


Abbildung 30: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests für Gerät 1

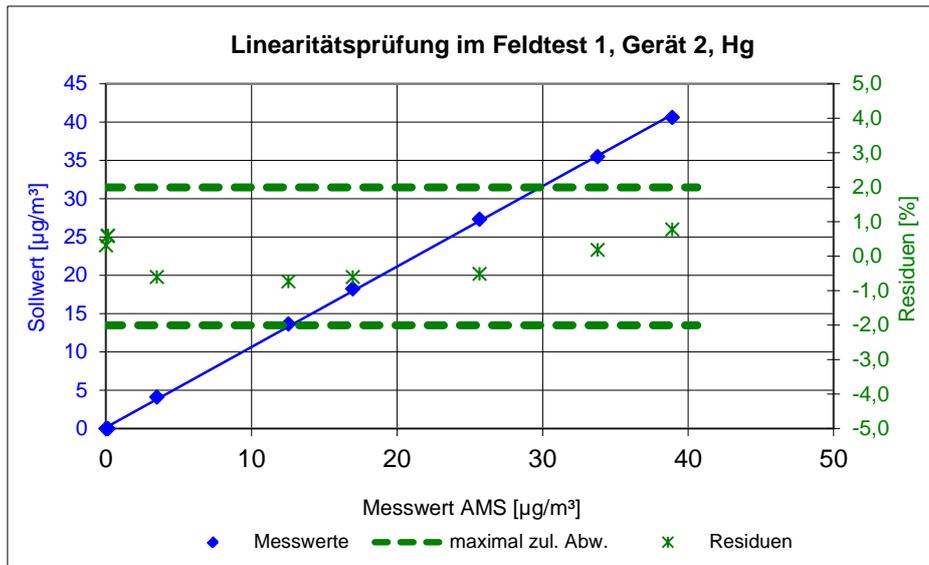


Abbildung 31: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests für Gerät 2

Tabelle 45: Linearitätsprüfung am Ende des Feldtests

Messgerät: SM-4 im Feldtest 2
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 1				Gerät 2			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %	Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
0,00	0,15	0,12	0,07	0,00	0,08	0,06	0,04
33,9	33,4	33,3	0,13	33,9	33,4	33,2	0,38
18,8	18,7	18,5	0,40	18,8	18,5	18,4	0,13
0,00	0,31	0,12	0,42	0,00	0,40	0,06	0,76
27,0	26,4	26,6	-0,44	27,0	26,2	26,5	-0,51
4,68	4,98	4,71	0,60	4,68	4,57	4,64	-0,16
13,2	12,3	13,0	-1,69	13,2	12,3	13,0	-1,40
40,4	39,9	39,7	0,49	40,4	39,8	39,6	0,44
0,00	0,14	0,12	0,04	0,00	0,21	0,06	0,33
maximaler Wert		d_{c,rel}	-1,69				-1,40

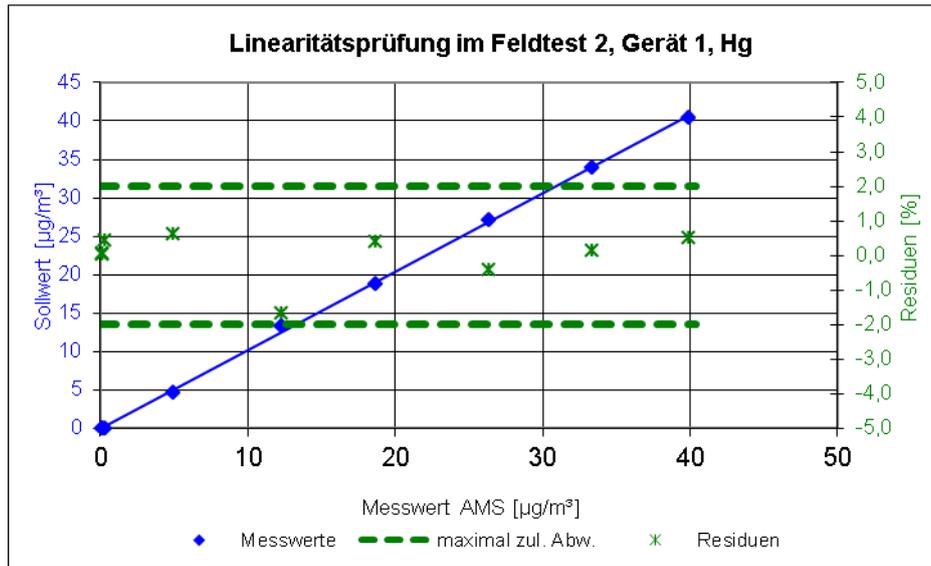


Abbildung 32: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung am Ende des Feldtests für Gerät 1

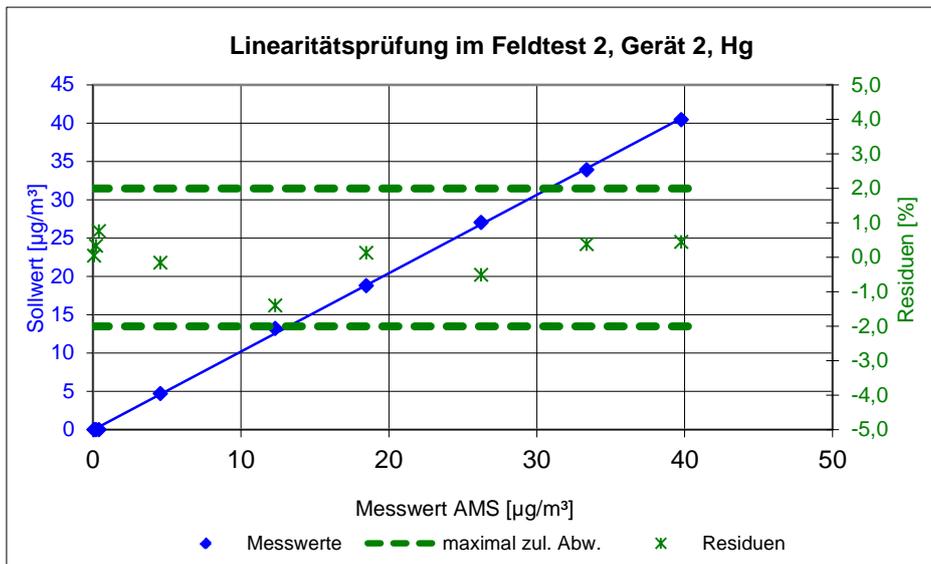


Abbildung 33: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Linearitätsprüfung am Ende des Feldtests für Gerät 2

6c.4 [7.4 **Wartungsintervall**]

Das Prüflaboratorium muss feststellen, welche Wartungsarbeiten für die einwandfreie Funktion der Messeinrichtung erforderlich sind und in welchen Zeitabständen diese Arbeiten durchzuführen sind. Die Empfehlungen des Geräteherstellers sollten dabei berücksichtigt werden.

Das Wartungsintervall muss mindestens 8 Tage betragen.

Gerätetechnische Ausstattung

Während des Feldtests wurden alle Messwerte der Messeinrichtung mit einem Datenerfassungssystem Typ Yokogawa aufgezeichnet. Zusätzliche Geräte wurden hier nicht benötigt.

Durchführung der Prüfung

Das Wartungsintervall wurde anhand des Driftverhaltens bestimmt. Zu Beginn des Feldtests wurden die AMS mit Null- und Prüfgas eingestellt. Während des Feldtests wurden Null- und Referenzpunkt regelmäßig überprüft.

Bei der Bestimmung des Wartungsverhaltens wurden neben der Auswertung der regelmäßigen manuellen Null- und Prüfgasaufgaben auch das Betriebsverhalten der Messeinrichtung und die Wartungsvorschriften des Herstellers berücksichtigt.

Die Messeinrichtung führt alle drei Tage eine automatische Bestimmung und Korrektur von Null und Referenzpunkt durch. Das Volumen der hierzu verwendeten Lösung reicht für dreimonatigen ungestörten Dauerbetrieb aus.

Auswertung

Zur Bestimmung des Wartungsintervalls wurden die Daten der regelmäßigen Prüfgasaufgabe mit den Einstellungen zu Beginn des Feldtests verglichen und die Abweichungen bestimmt. Des Weiteren wurden das Betriebsverhalten der Messeinrichtung sowie die Wartungsvorschriften ausgewertet.

Bewertung

Das Wartungsintervall beträgt vier Wochen. Im Rahmen der ursprünglichen Eignungsprüfung der Messeinrichtungen für den Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ wurde für die Messeinrichtung ein Wartungsintervall von 3 Monaten ermittelt. Das neu ermittelte Wartungsintervall gilt für den neuen Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten müssen in den angegebenen Abständen durchgeführt werden.

- Regelmäßige Sichtkontrolle sowie Plausibilitätsprüfung der Messwerte
- Alle vier Wochen manuelle Bestimmung von Null- und Referenzpunkt
- Alle drei Monate Erneuerung der geräteinternen Prüflösung

Darüber hinaus sind die Wartungsvorschriften des Herstellers zu beachten.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

In **Tabelle 46** und **Tabelle 47** sowie in **Tabelle 48** und **Tabelle 49** sind die Ergebnisse der regelmäßigen Prüfgasaufgaben während des Feldtests dargestellt.

6c.5 [7.5 Nullpunkt- und Referenzpunkt drift]

Die automatische Messeinrichtung muss die festgelegten Mindestanforderungen an die zeitliche Änderung des Null- und Referenzpunktes einhalten.

Prüfstandards (beispielsweise Prüfgase) zur Kontrolle des Referenzpunktes müssen so gewählt werden, dass durch die Prüfstandards ein Messsignal zwischen 70 % und 90 % des Zertifizierungsbereiches erzeugt wird.

Die Drift im Wartungsintervall für Null- und Referenzpunkt darf 3,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert und für O₂ von 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Gerätetechnische Ausstattung

Während des Feldtests wurden alle Messwerte der Messeinrichtung mit einem Datenerfassungssystem Typ Yokogawa aufgezeichnet.

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas).

Durchführung der Prüfung

Die Überprüfung wurde mit den zwei baugleichen Messeinrichtungen im Rahmen des Feldtests im zunächst geprüften Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ durchgeführt.

Die Lage von Null- und Referenzpunkt wurde während des Feldtests insgesamt 12-mal manuell durch Anschluss eines externen Prüfgasgenerators überprüft. (Der Anschluss des externen Prüfgasgenerators an die Messeinrichtung ist unter Punkt 7.2 beschrieben.) Die Geräte überprüfen den Nullpunkt bei jedem Zyklus. Die vom Hersteller festgelegten Wartungsarbeiten wurden in den vorgegebenen Intervallen vorgenommen und in die Prüfung einbezogen.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Messeinrichtungen alle drei Tage eine automatische Null- und Referenzpunktjustierung durchführen.

Außerdem sind hier auch die Ergebnisse der Driftuntersuchungen im Rahmen des Feldtests an dem Kalkdrehrohrföfen dargestellt.

Auswertung

Über mehr als 6 Monate haben die Geräte die zulässigen Driften im ursprünglichen Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ eingehalten.

Die angezeigten Kontrollwerte der Messeinrichtungen erfüllen die Anforderungen der Richtlinie.

Die größte Abweichung vom Sollwert beträgt 2,9 % vom Referenzpunkt. Die Messeinrichtung führt alle drei Tage eine automatische Referenzpunktjustierung durch. Es ist festgelegt, dass der maximal zulässige Betrag der Korrektur 6 % bezogen auf den Messbereich ist. Wird dieser Betrag überschritten, gib die Messeinrichtung ein Statussignal. Ebenso gibt es eine Kontrolle der Parameter der neuen Kalibrierfunktion. Wenn die Steigung außerhalb der Spezifikation ist oder wenn der Offset nicht im Bereich $\pm 0,1$ ist, wird ebenfalls ein Statussignal gegeben.

Die Messergebnisse, welche an der industriellen Restmüllverbrennungsanlage im Messbereich 0 bis 45 µg/m³ ermittelt wurden, wurden auf den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³ umgerechnet.

Bewertung

Die Nullpunktschwankung liegt über den gesamten Zeitraum unterhalb von 0,8 %, die Referenzpunktschwankung liegt unterhalb von 2,9 % jeweils bezogen auf den Messbereichsendwert. Bezogen auf den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ ergäbe dies eine Abweichung von max. 4,3 % am Referenzpunkt und 1,1 % am Nullpunkt. Beim Test am Drehrohrföfen hat Gerät 4 eine maximale Drift von 2,0 % am Nullpunkt und von 3,0 % am Referenzpunkt. Relevante

Drifteffekte wurden nicht beobachtet. Wenn der zulässige Justierbereich überschritten wird, gibt die Messeinrichtung ein Statussignal.

Bei der Umrechnung der Werte vom ursprünglichen Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ auf den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ sind die ermittelten Driften oberhalb der zulässigen Grenzen am Referenzpunkt. Die Anforderungen für den Nullpunkt werden erfüllt. Die Umrechnung stellt eine Maximalabschätzung des möglichen Fehlers dar, da ja die eingestellten Referenzpunktwerte oberhalb des zu bewertenden Messbereiches liegen. Es zeigt sich bei den Versuchen am Kalkdrehrohrföfen, wo Referenzpunktwerte im Messbereich vorlagen, dass die Messeinrichtung in der Lage ist, die Anforderungen an die Drift zu erfüllen. Dies zeigte sich auch in Teilen des Feldtests an der industriellen Reststoffverbrennungsanlage. Ggf. ist es möglich die Fehlergrenze für die interne Justierung der Messeinrichtung anzupassen, damit so die Anforderungen an die Drift erfüllt werden. So ist die Messeinrichtung in der Lage die Anforderungen an die Drift auch im Messbereich 0 bis 30 µg/m³ einzuhalten.

Damit ist die Mindestanforderung nicht erfüllt, die Mindestanforderung wird aber für den Messbereich 0 bis 45 µg/m³, der auch bei den hierzu durchgeführten Versuchen eingestellt war.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert von 0,8 % für die Nullpunktdrift und von 2,9 % für die Referenzpunktdrift eingesetzt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse der Driftuntersuchung für Null- und Referenzpunkt sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 46: Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 1

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 45 µg/m³							
		Gerät 1				Referenzpunkt			
		Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³	Abw. in % MBE	Abgleich ja/nein	Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³	Abw. in % MBE	Abgleich ja/nein
05.08.2011	-	0,06	0,00	0,1	nein	33,73	33,80	-	ja
12.08.2011	7	0,07	0,00	0,1	nein	35,10	35,50	-0,9	nein
19.08.2011	7	0,07	0,00	0,2	nein	35,77	35,27	1,1	nein
26.08.2011	7	0,07	0,00	0,1	nein	35,80	36,01	-0,5	nein
09.09.2011	14	0,07	0,00	0,1	nein	39,12	40,29	-2,6	nein
30.09.2011	21	0,18	0,00	0,4	nein	32,49	31,65	1,9	nein
07.10.2011	7	0,08	0,00	0,2	nein	34,95	35,30	-0,8	nein
03.11.2011	27	0,14	0,00	0,3	nein	37,53	37,44	0,2	nein
25.11.2011	22	0,08	0,00	0,2	nein	40,04	40,44	-0,9	nein
15.12.2011	20	0,09	0,00	0,2	nein	37,07	36,50	1,3	nein
03.01.2012	19	0,08	0,00	0,2	nein	40,17	39,73	1,0	nein
03.02.2012	31	0,08	0,00	0,2	nein	34,50	33,80	1,6	nein
29.02.2012	26	0,08	0,00	0,2	nein	36,37	36,10	0,6	nein

Tabelle 47: Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 2

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 45 µg/m³							
		Gerät 2							
		Nullpunkt			Abgleich ja/nein	Referenzpunkt			Abgleich ja/nein
Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³	Abw. in % MBE	Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³		Abw. in % MBE			
05.08.2011	-	0,28	0,00	0,6	nein	34,40	34,30	-	ja
12.08.2011	7	0,13	0,00	0,3	nein	34,43	35,23	-1,8	nein
19.08.2011	7	0,16	0,00	0,4	nein	34,33	35,27	-2,1	nein
26.08.2011	7	0,34	0,00	0,8	nein	35,80	36,01	-0,5	nein
09.09.2011	14	0,15	0,00	0,3	nein	40,92	40,29	1,4	nein
30.09.2011	21	0,19	0,00	0,4	nein	30,94	31,65	-1,6	nein
07.10.2011	7	0,14	0,00	0,3	nein	35,17	35,30	-0,3	nein
03.11.2011	27	0,06	0,00	0,1	nein	37,79	37,44	0,8	nein
25.11.2011	22	0,15	0,00	0,3	nein	40,04	40,44	-0,9	nein
15.12.2011	20	0,16	0,00	0,4	nein	37,67	36,50	2,6	nein
03.01.2012	19	0,14	0,00	0,3	nein	41,03	39,73	2,9	nein
03.02.2012	31	0,17	0,00	0,4	nein	34,20	33,80	0,9	nein
29.02.2012	26	0,18	0,00	0,4	nein	36,87	36,10	1,7	nein

Für die Unsicherheitsberechnung wird ein Wert von 0,21 µg/m³ (max. Abweichung 0,8 % vom Messbereich) für die Nullpunktdrift und 0,75 µg/m³ (max. Abweichung 2,9 % vom Messbereich) für die Referenzpunktdrift eingesetzt.

Tabelle 48: Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 2
 Messwerte bezogen auf den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 30 µg/m³							
		Gerät 1							
		Nullpunkt			Abgleich ja/nein	Referenzpunkt			Abgleich ja/nein
Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³	Abw. in % MBE	Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³		Abw. in % MBE			
05.08.2011	-	0,06	0,00	0,2	nein	33,73	33,80	-	ja
12.08.2011	7	0,07	0,00	0,2	nein	35,10	35,50	-1,3	nein
19.08.2011	7	0,07	0,00	0,2	nein	35,77	35,27	1,6	nein
26.08.2011	7	0,07	0,00	0,2	nein	35,80	36,01	-0,7	nein
09.09.2011	14	0,07	0,00	0,2	nein	39,12	40,29	-3,9	nein
30.09.2011	21	0,18	0,00	0,6	nein	32,49	31,65	2,8	nein
07.10.2011	7	0,08	0,00	0,3	nein	34,95	35,30	-1,2	nein
03.11.2011	27	0,14	0,00	0,5	nein	37,53	37,44	0,3	nein
25.11.2011	22	0,08	0,00	0,3	nein	40,04	40,44	-1,3	nein
15.12.2011	20	0,09	0,00	0,3	nein	37,07	36,50	1,9	nein
03.01.2012	19	0,08	0,00	0,3	nein	40,17	39,73	1,4	nein
03.02.2012	31	0,08	0,00	0,3	nein	34,50	33,80	2,3	nein
29.02.2012	26	0,08	0,00	0,3	nein	36,37	36,10	0,9	nein

Tabelle 49: Manuelle Driftkontrollen während des Feldtests, Gerät 2
Messwerte bezogen auf den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 µg/m³

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 30 µg/m ³							
		Gerät 2				Gerät 2			
		Nullpunkt			Abgleich ja/nein	Referenzpunkt			Abgleich ja/nein
Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³	Abw. in % MBE	Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³		Abw. in % MBE			
05.08.2011	-	0,28	0,00	0,9	nein	34,40	34,30	-	ja
12.08.2011	7	0,13	0,00	0,4	nein	34,43	35,23	-2,7	nein
19.08.2011	7	0,16	0,00	0,5	nein	34,33	35,27	-3,1	nein
26.08.2011	7	0,34	0,00	1,1	nein	35,80	36,01	-0,7	nein
09.09.2011	14	0,15	0,00	0,5	nein	40,92	40,29	2,1	nein
30.09.2011	21	0,19	0,00	0,6	nein	30,94	31,65	-2,4	nein
07.10.2011	7	0,14	0,00	0,5	nein	35,17	35,30	-0,4	nein
03.11.2011	27	0,06	0,00	0,2	nein	37,79	37,44	1,2	nein
25.11.2011	22	0,15	0,00	0,5	nein	40,04	40,44	-1,3	nein
15.12.2011	20	0,16	0,00	0,5	nein	37,67	36,50	3,9	nein
03.01.2012	19	0,14	0,00	0,5	nein	41,03	39,73	4,3	nein
03.02.2012	31	0,17	0,00	0,6	nein	34,20	33,80	1,3	nein
29.02.2012	26	0,18	0,00	0,4	nein	36,87	36,10	2,6	nein

Tabelle 50: Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest (Kalkdrehrohrföfen)
Messbereich 0 bis 30 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 30 µg/m ³							
		Gerät 4				Gerät 4			
		Nullpunkt			Abgleich ja/nein	Referenzpunkt			Abgleich ja/nein
Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³	Abw. in % MBE	Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³		Abw. in % MBE			
23.08.2012	-	0,08	0,00	-	nein	22,36	22,60	-	nein
04.09.2012	12	0,43	0,00	1,4	nein	21,05	21,49	-1,5	nein
10.09.2012	6	0,40	0,00	1,3	nein	20,74	21,63	-3,0	nein
20.09.2012	10	0,44	0,00	1,5	nein	20,97	21,41	-1,5	nein
04.10.2012	14	0,61	0,00	2,0	nein	20,26	20,47	-0,7	nein

6c.6 [7.6 Verfügbarkeit]

Die automatische Messeinrichtung muss die Anforderungen der entsprechenden rechtlichen Regelungen an die Verfügbarkeit einhalten. In jedem Fall muss die Verfügbarkeit mindestens 95 % und für O₂ mindestens 98 % betragen.

Die AMS kann auf Grund von Störungen, Wartung und Nullpunkt- und Referenzpunktkontrollen und deren Korrekturen nicht verfügbar sein. Zeitspannen, in denen der zu überwachende Prozess nicht im Betrieb ist, werden nicht betrachtet.

Gerätetechnische Ausstattung

Während des Feldtests wurden alle Messwerte der Messeinrichtung mit einem Datenerfassungssystem Typ Yokogawa aufgezeichnet. Zusätzliche Geräte wurden hier nicht benötigt.

Durchführung der Prüfung

Der Feldtest erfolgte vom 05.08.2011 bis zum 29.02.2012. Dies entspricht einer Gesamtzeit von 4995 Stunden.

Aufgrund eines Stromausfalls von 23 h Dauer an den Eignungsprüfgeräten am 11./12.08.2011 liegen für diese Zeit keine Messwerte vor. In der Zeit vom 02.02. bis zum 03.02.2012 war die Abgasleitung von Gerät 1 für 39 h zugefroren. Diese Zeiten wurden von der Gesamtbetriebszeit abgezogen, sodass sich eine Gesamtbetriebszeit von 4933 h ergibt. Gerätestörungen ergaben sich bei beiden Geräten, schwerpunktmäßig bei Gerät 1 durch Probleme mit dem internen Sondenfilter. Dieser musste bei beiden Geräten ausgetauscht werden, nachdem sich hier Risse gezeigt hatten. Dies führte insgesamt zu Ausfallzeiten von 88 h bei Gerät 1 und 29,5 h bei Gerät 2. Das Qualitätsproblem der eingesetzten Filter wurde inzwischen behoben. Ebenso ergaben sich 83 h für Prüf- und Kontrolltätigkeiten während der Prüfung. Geräteinterne Kontrollzyklen beliefen sich auf 42,5 h. Die Prüf- und Kontrolltätigkeiten im Rahmen der Eignungsprüfung wurden parallel an beiden Geräten durchgeführt, die geräteinternen Kontrollzyklen liefen aber nicht exakt synchron so dass hier 7 zusätzliche Stunden anfielen, die nicht für die Berechnung der Vergleichspräzision herangezogen werden konnten. Deshalb wurden für die Bestimmung der Vergleichspräzision 9366 Wertepaare (4683 h als Halbstundenmittelwerte) genutzt.

Kurze Anlagenstillstände in Summe ca. 4 Wochen über den gesamten Feldtestverlauf von 7 Monaten, die aufgrund der Anlagenbetriebsweise auftraten, wurden dokumentiert. Da die Geräte hier problemlos weiterarbeiteten, wurden diese Zeiten nicht von der Gesamtbetriebszeit abgezogen.

Auswertung

Die Verfügbarkeit V in Prozent ist nach folgender Gleichung zu ermitteln:

$$V = \frac{t_{\text{tot}} - t_{\text{out}}}{t_{\text{tot}}} \times 100\%$$

Mit:	
V	Verfügbarkeit in %
t_{tot}	Gesamtbetriebszeit
t_{out}	Ausfallzeiten

Neben der prozentualen Verfügbarkeit wird in der 13. und 17. BImSchV auch noch eine Verfügbarkeit für den laufenden Tag bestimmt.

Gemäß 13. BImSchV wird der Tagesmittelwert für ungültig erklärt, wenn mehr als 6 Halbstundenmittelwerte wegen Störung oder Wartung des kontinuierlichen Messsystems ungültig sind.

Gemäß Richtlinie 2000/76/EG (maßgeblich für Anlagen der 17. BImSchV) wird der Tagesmittelwert für ungültig erklärt, wenn mehr als 5 Halbstundenmittelwerte wegen Störung oder Wartung des kontinuierlichen Messsystems ungültig sind.

Fallen mehr als 10 ungültige Tage an, so sind geeignete Maßnahmen einzuleiten, um die Zuverlässigkeit des kontinuierlichen Überwachungssystems zu verbessern.

Bewertung

Die Verfügbarkeit beträgt 95,7 % für Gerät 1 und 96,9 % für Gerät 2.

Für die Wartung ist es erforderlich, dass die notwendigen Kontroll- und Justierarbeiten auf mehrere Tage so aufgeteilt werden, dass jeweils weniger als die erlaubte tägliche Ausfallzeit entsprechend den Anforderungen der 13. BImSchV und 17. BImSchV anfallen.

Damit ist die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Tabelle 51: Verfügbarkeit für die Messeinrichtung SM-4

Messgerät: SM-4 im Feldtest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

		Gerät 1	Gerät 2
Gesamtbetriebszeit t_{tot}	h	4933	4933
Ausfallzeit t_0			
- Geräteinterne Einstellzeiten	h	42,5	42,5
- Gerätestörungen und Reparaturen	h	88	29,5
- Wartung und Justierung	h	83	83
Verfügbarkeit V	%	95,7	96,9

6c.7 [7.7 Vergleichspräzision]

Die automatische Messeinrichtung muss eine Vergleichspräzision R_{field} von kleiner gleich 3,3 % des Zertifizierungsbereichsendwertes und für O_2 von kleiner gleich 0,2 Vol.-% unter Feldbedingungen einhalten.

Die Vergleichspräzision ist während des dreimonatigen Feldtests aus zeitgleichen, fortlaufenden Messungen mit zwei baugleichen Messeinrichtungen am selben Messpunkt (Doppelbestimmungen) zu bestimmen.

Gerätetechnische Ausstattung

Während des Feldtests wurden alle Messwerte der Messeinrichtung mit einem Datenerfassungssystem Typ Yokogawa aufgezeichnet. Zusätzliche Geräte wurden hier nicht benötigt.

Durchführung der Prüfung

Die Vergleichspräzision wurde während des Feldtests ermittelt. Die Prüfung erfolgt im ursprünglichen Zertifizierungsbereich 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und wurde auf den neuen Zertifizierungsbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bezogen.

Die ermittelten Minutenmittelwerte der AMS wurden zu Halbstundenmittelwerten zusammengefasst; berücksichtigt wurden hierbei Statussignale wie Messung, Störung und Wartung. Jeder Halbstundenmittelwert war durch mindestens 20 Einzelwerte abgedeckt. Werte, die während Störungen, Wartungsarbeiten oder Nullpunkt- und Referenzpunktkontrollen gewonnen wurden, wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Auswertung

Die Vergleichspräzision wurde auf Basis aller gültigen Messwertpaare nach folgenden Gleichungen für eine statistische Sicherheit von 95 % für eine zweiseitige t-Verteilung berechnet. Zusätzlich wurde die Vergleichspräzision für den Bereich der Messwerte oberhalb von 30 % des Grenzwertes für den Tagesmittelwert 0,03 mg/m^3 berechnet.

$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{1,i} - x_{2,i})^2}{2n}}$	Mit $x_{1,i}$ das i-te Messergebnis der ersten Messeinrichtung $x_{2,i}$ das i-te Messergebnis der zweiten Messeinrichtung n die Anzahl der Doppelbestimmungen s_D die Standardabweichung der aus Doppelbestimmungen ermittelten Differenzen
$R_{\text{field}} = t_{n-1; 0,95} \times s_D$	$t_{n-1, 0,95}$ der Student-Faktor (zweiseitige Abgrenzung, Vertrauensniveau von 95 %, Anzahl der Freiheitsgrade von n-1) R_{field} die Vergleichspräzision unter Feldbedingungen

Die Messergebnisse, welche an der industriellen Restmüllverbrennungsanlage im Messbereich 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt wurden, wurden auch auf den Zertifizierungsbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ umgerechnet.

Bewertung

Die Vergleichspräzision liegt bei 1,7 %, das entspricht einem R_D -Wert von 58 (nach VDI 4203). Bezogen auf den Messbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ergibt dies eine Vergleichspräzision von 2,6 %, das entspricht einem R_D -Wert von 39 (nach VDI 4203).

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Für die Unsicherheitsberechnung in Kapitel 6d wird der Wert der Standardabweichung aus Doppelbestimmungen R_f von 0,394 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ verwendet.

Die Ergebnisse der Vergleichspräzision sind **Tabelle 52** und Abbildung 34 dargestellt.

Tabelle 52: Vergleichspräzision für Hg

Komponente:	Hg		
Messgerät:	SM-4		
Messdatum:	05.08.2011 bis 29.02.2012		
Zertifizierungsbereich	ZB =	0 - 45	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Konzentrationsbereich	Gerät 1 =	-0,3 - 44,8	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Konzentrationsbereich	Gerät 2 =	-1,5 - 44,9	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mittelwert	Gerät 1 =	4,06	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mittelwert	Gerät 2 =	4,30	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
$y = b \cdot x + c$ Steigung	b =	1,0291	
Ordinatenabstand	c =	-0,2097	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Korrelationskoeffizient	r =	0,9965	
Stichprobenumfang	n =	9366	
t-Wert	$t_{0,95,n}$ =	1,9602	
Std-Abw.aus Doppelbestimmungen	s_D =	0,394	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Vergleichspräzision (alle Punkte)	R_f =	0,772	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
bezogen auf den ZB	$R_{f\%}$ =	1,7	%
Limit	=	3,3	%
maximale Unsicherheit	$u = s_D$ =	0,394	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
RD alle Punkte nach VDI 4203	R_D =	58	

Mit dem vorliegenden Datenpool ergibt sich eine Vergleichspräzision von 2,6 % bezogen auf den Messbereich 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oder eine Reproduzierbarkeit RD von 39.

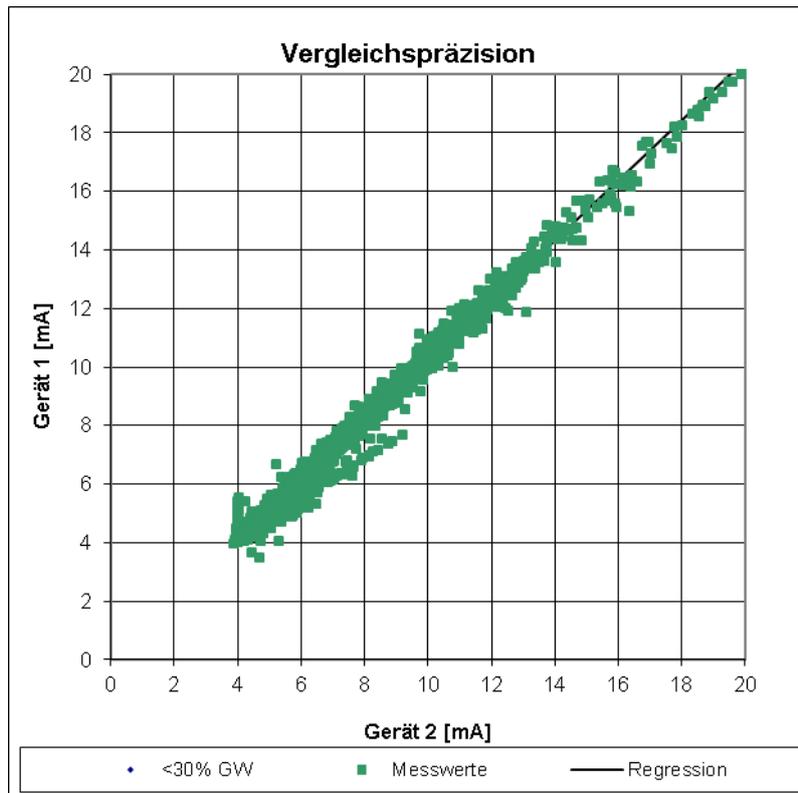


Abbildung 34: Darstellung der Vergleichspräzision für Hg

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht notwendig.

6c.8 [7.8 Verschmutzungskontrolle bei In-Situ-Geräten]

Der Einfluss der Verschmutzung auf die automatische Messeinrichtung ist im Feldtest durch Sichtprüfungen und beispielsweise durch Ermittlung der Abweichungen der Messsignale von ihren Sollwerten zu bestimmen. Falls notwendig, ist die AMS mit empfohlenen Spülluftsystemen für die Dauer von drei Monaten als Teil des Feldtests auszustatten. Am Ende der Prüfung ist der Einfluss der Verschmutzung zu ermitteln. Die Ergebnisse für die gereinigten und die verschmutzten optischen Grenzflächen dürfen um maximal 2 % der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches voneinander abweichen.

Mindestanforderung nicht zutreffend.

Durchführung der Prüfung

Diese Mindestanforderung ist für die Messeinrichtung SM-4 nicht zutreffend.

Auswertung

Diese Mindestanforderung ist nicht zutreffend.

Bewertung

Diese Anforderung richtet sich an in-situ messende Messeinrichtung. Für die Messeinrichtung SM-4 ist sie nicht zutreffend.

Damit ist diese Mindestanforderung nicht zutreffend.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht erforderlich.

6d Messunsicherheit

6d.1 [14 Messunsicherheit]

Die im Labortest und im Feldtest ermittelten Unsicherheiten sind zur Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit der AMS-Messwerte nach EN ISO 14956 zu verwenden. Bei der Berechnung der Standardunsicherheit ist entweder die Wiederholpräzision im Labor oder die Vergleichspräzision im Feld zu verwenden. Der größere Wert dieser beiden Kenngrößen ist anzuwenden.

Die Gesamtunsicherheit der AMS, die sich aus den Prüfungen nach dieser Norm ergibt, sollte um mindestens 25 % unter der maximal zulässigen Unsicherheit, die beispielsweise in den entsprechenden rechtlichen Regelungen festgelegt ist, liegen. Es wird ein ausreichender Spielraum für die Unsicherheitsbeiträge durch die jeweilige Installation der AMS benötigt, um die QAL2 und QAL3 nach EN 14181 erfolgreich zu bestehen.

Das Prüflaboratorium hat die Gesamtunsicherheit im Verhältnis zur maximal zulässigen Unsicherheit, die beispielsweise in den entsprechenden rechtlichen Regelungen für die vorgesehene Anwendung festgelegt ist, im Prüfbericht anzugeben.

Zur Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit müssen die im Folgenden genannten Unsicherheitsbeiträge berücksichtigt werden.

Nummer <i>i</i>	Verfahrenskenngröße	Unsicherheit
1	Lack-of-fit	u_{lof}
2	Nullpunktdrift aus dem Feldtest	$u_{d,z}$
3	Referenzpunktdrift aus dem Feldtest	$u_{d,s}$
4	Einfluss der Umgebungstemperatur am Referenzpunkt	u_t
5	Einfluss des Probegasdrucks ^b	u_p
6	Einfluss des Probegasvolumenstroms ^b	u_f
7	Einfluss der Netzspannung	u_v
8	Querempfindlichkeit ^b	u_i
9	Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt ^a	$u_r = s_r$
10	Standardabweichung aus Doppelbestimmungen unter Feldbedingungen ^a	$u_D = s_D$
11	Unsicherheit des zur Prüfung benutzten Referenzmaterials ^b	u_{rm}
12	Auswanderung des Messstrahls ^b	u_{mb}
13	Konverterwirkungsgrad für AMS zur Messung von NOx ^b	u_{ce}
14	Änderung der Responsefaktoren (TOC) ^b	u_{rf}

^a Es wird entweder die Wiederholpräzision am Referenzpunkt oder die Standardabweichung aus Doppelbestimmungen unter Feldbedingungen verwendet, je nachdem, welcher Wert größer ist.

^b Dieser Unsicherheitsbeitrag gilt nur für bestimmte AMS.

Gerätetechnische Ausstattung

Hier nicht notwendig.

Durchführung der Prüfung

Die erweiterte Messunsicherheit gemäß Richtlinie DIN EN 15267-03:2008 und DIN EN ISO 14956 wurde für die Messkomponente Hg ermittelt. Hierzu wurden die Prüfergebnisse für die im Rahmen der Eignungsprüfung ermittelten Werte der Verfahrenskenngrößen auf Standardunsicherheiten umgerechnet und die erweiterte Messunsicherheit daraus abgeschätzt.

Auswertung

Im Rahmen der Eignungsprüfung wurde die abgeschätzte erweiterte Messunsicherheit mit der um 25 % reduzierten „geforderten Qualität der Messung“ verglichen.

Die Auswertung erfolgte in tabellarischer Form (siehe **Tabelle 71**) auf Basis der in der Richtlinie definierten Berechnungsformeln.

In der Berechnung wird entweder die Wiederholpräzision am Referenzpunkt oder die Standardabweichung aus Doppelbestimmungen unter Feldbedingungen verwendet, je nachdem, welcher Wert größer ist.

Die relative erweiterte Gesamtunsicherheit ist für die geprüfte Komponenten in **Tabelle 53** dargestellt.

Die Messunsicherheit wurde mit den Daten aus der Eignungsprüfung der Messeinrichtung im Bereich 0 bis 45 µg/m³ ermittelt und für einen Grenzwert von 30 µg/m³ und von 20 µg/m³ berechnet. Für die Berechnung der Unsicherheit bezogen auf den Grenzwert 20 µg/m³ wurden die umgerechneten Werte für den Messbereich 0 bis 30 µg/m³ sowie die neu ermittelten Werte (Linearität/Querempfindlichkeit) aus den Zusatzuntersuchungen eingesetzt.

Tabelle 53: relative erweiterte Gesamtunsicherheit aller Komponenten

Komponente	Grenzwert	Anforderung	Anforderung in der EP*	Messunsicherheit
Hg	30 µg/m ³	40 %	30 %	10,2 %

* In der Eignungsprüfung wird die Messunsicherheit mit der um 25 % reduzierten Anforderung verglichen.

Tabelle 54: relative erweiterte Gesamtunsicherheit aller Komponenten

Komponente	Grenzwert	Anforderung	Anforderung in der EP*	Messunsicherheit
Hg	20 µg/m ³	40 %	30 %	12,7 %

* In der Eignungsprüfung wird die Messunsicherheit mit der um 25 % reduzierten Anforderung verglichen

Bewertung

Für Quecksilber liegt die ermittelte erweiterte Gesamtmessunsicherheit mit 10,2 % bezogen auf den Grenzwert von 30 µg/m³ unterhalb der maximal zulässigen Werte und erfüllt somit die Anforderungen. Auch für die Überwachung des Grenzwertes 20 µg/m³ werden die Anforderungen mit 12,7 % klar eingehalten. Damit zeigt sich, dass die Messeinrichtung SM-4 geeignet ist einen Grenzwert von 0,02 mg/m³ zu überwachen.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Berechnung der relativen erweiterten Gesamtmessunsicherheit der einzelnen Komponenten ist in **Tabelle 71** für den Grenzwert $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in **Tabelle 72** für den Grenzwert $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dargestellt.

7. Wartungsarbeiten, Funktionsprüfung und Kalibrierung

7.1 Arbeiten im Wartungsintervall

- Regelmäßige Sichtkontrolle
 - Kontrolle des Füllstands der Hg-Lösung für den internen Prüfgasgenerator
 - Kontrolle der Medienversorgung (Druckluft)
 - Kontrolle der internen Messwerte (Justierparameter bei automatischer Justierung)
- Alle drei Monate Durchführung einer Referenzpunktkontrolle durch Aufgabe von Prüfgasen. Diese QAL3 Untersuchungen können mit Hilfe des internen Prüfgasgenerators durchgeführt werden, oder mit einem externen Prüfgasgenerator. (Anschluss und Durchführung der Untersuchungen mit dem externen Prüfgasgenerator sind in Punkt 7.2 beschrieben)
- Im Übrigen sind die Anweisungen des Herstellers zu beachten

7.2 Funktionsprüfung und Kalibrierung

Zur Durchführung der Funktionsprüfung bzw. vor der Kalibrierung wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen:

- Sichtprüfung des Gerätes und des Entnahmesystems (Filter, etc.)
- Kontrolle der Dichtheit gemäß Herstellerspezifikationen. Dazu ist die folgende Prozedur durch einen geschulten Mitarbeiter durchzuführen:

Er wird im Service-Menü (Service-Code 321) unter dem Punkt manual test of component-leakage check aufgerufen.

Dann wird man von der Software aufgefordert, ein Ventil im Schaltschrank (Kugelhahn) zu schließen. Anschließend muss man am Rotameter 2 das Nadelventil zudrehen.

In der Sonde wird dann der Probengasschlauch abgeschraubt und eine Blindkappe aufgeschraubt.

Anschließend wird am Gas-Out unter der Sonde eine Verschlusskappe aufgeschraubt.

Es wird dann der Dichtigkeitstest gestartet. Es wird ein Unterdruck auf das System angelegt.

Es wird der Druckabfall über eine Minute gemessen. Dieser muss < 5 mbar/min sein.

Nach dem Dichtigkeitstest muss man in umgekehrter Reihenfolge wieder die Kappen entfernen und die Ventile öffnen (in der Software sind diese Schritte in der richtigen Reihenfolge beschrieben).

- Überprüfen der Linearität mit Null- und Prüfgas verschiedener Konzentrationen. Dazu ist ein externer Prüfgasgenerator durch die zugelassene Messstelle einzusetzen. Die Prüfgasaufgabe hat an der Sonde zu erfolgen. Im Feldtest zeigte sich, dass der Einsatz einer kurzen beheizten Leitung vom Verdampfer des Prüfgasgenerators zur Sonde der Messeinrichtung sinnvoll ist. Der Prüfgasgenerator wird an das T-Stück vor dem Sondenfilter angeschlossen. So wird sichergestellt, dass die Prüfgasaufgabe direkt vor Filter auf die Messeinrichtung aufgegeben wird. Zwischen Sondenspitze und diesem T-Stück befinden sich keine weiteren Einbauten. Abbildung 35 zeigt den

Anschluss der Heizleitung des externen Prüfgasgenerators in der Sonde. Der Anschluss erfolgt im beheizten Sondenofen. Bei der Installation erscheint eine Fehlermeldung, dass die Ofentemperatur unter 180 °C fällt und die Messeinrichtung geht in den Spülmodus (falls sie vorher im Messmodus war). Nach Schließung des Ofens geht die Messeinrichtung wieder in dem Messmodus, sobald die Ofentemperatur ihren Sollwert erreicht hat. Dann können alle relevanten Untersuchungen mit dem Prüfgasgenerator durchgeführt werden.



Abbildung 35: Anschluss einer externen Prüfgasquelle mit einer beheizten Leitung zur Prüfgasaufgabe an der Sonde

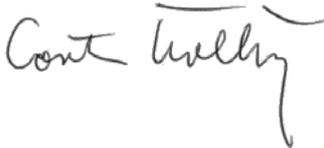
- Überprüfen der Nullpunkts- und Referenzpunktdrift nach 4 Wochen bei automatischer Justierung des Nullpunktes (Kontrolle der Langzeitdrift nach einer Grundkalibrierung)
- Ermitteln der Tot- und Einstellzeit
- Überprüfen der Datenübertragung (Analog- und Statussignale) zum Auswertungssystem

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

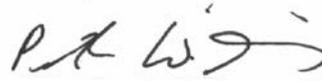
Seite 133 von 263

Weitere Einzelheiten zur Funktionsprüfung und Kalibrierung sind der Richtlinie DIN EN 14181 bzw. VDI 3950 zu entnehmen; außerdem sind die Hinweise des Herstellers zu beachten.

Köln, den 20. März 2013



Dipl.-Ing. Carsten Röllig



Dr. Peter Wilbring

8. Literatur

- [1] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen; Richtlinien über:
 - die Eignungsprüfung von Mess- und Auswerteeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen und die kontinuierliche Erfassung von Bezugs- bzw. Betriebsgrößen zur fortlaufenden Überwachung der Emissionen besonderer Stoffe,
 - den Einbau, die Kalibrierung, die Wartung von kontinuierlich arbeitenden Mess- und Auswerteeinrichtungen,
 - die Auswertung von kontinuierlichen Emissionsmessungen.RdSchr. d. BMU v. 13.06.2005 - IG I 2 - 45 053/5. / GMBI. 2005, Nr. 38, S. 795 und RdSchr. d. BMU v. 04.08.2010 - IG I 2 - 51 134/0.
- [2] Richtlinie DIN EN 15267-01:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 1: Grundlagen
- [3] Richtlinie DIN EN 15267-02:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und
Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung
- [4] Richtlinie DIN EN 15267-03:2008
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen
zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen
- [5] Richtlinie VDI 4203, Blatt 1, Oktober 2001,
Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen, Grundlagen
- [6] Richtlinie DIN EN 14181, September 2004,
Emissionen aus stationären Quellen - Qualitätssicherung für automatische Messein-
richtungen
- [7] Richtlinie DIN EN ISO 14956, Januar 2003,
Luftbeschaffenheit - Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich
mit einer geforderten Messunsicherheit
- [8] Richtlinie DIN EN 15259, Januar 2008
Luftbeschaffenheit - Messung von Emissionen aus stationären Quellen -
Messstrategie, Messplanung, Messbericht und Gestaltung von Messplätzen

9. Anhang – Teil 1: Abb. 34 bis 35, Tabellen 34 bis 45



Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH

Beliehene gemäß § 8 Absatz 1 AkkStelleG i.V.m. § 1 Absatz 1 AkkStelleGBV
Unterzeichnerin der Multilateralen Abkommen
von EA, ILAC und IAF zur gegenseitigen Anerkennung

Akkreditierung



Die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH bestätigt hiermit, dass das Prüflaboratorium

TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH

mit seiner

Messstelle für Immissionsschutz (Environmental Protection)

Am Grauen Stein, 51105 Köln

und seiner unselbständigen Messstelle

Robert-Koch-Straße 27, 55129 Mainz

die Kompetenz nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 und CEN/TS 15675:2007 besitzt,
Prüfungen in folgenden Bereichen durchzuführen:

Bestimmung (Probenahme und Analytik) von anorganischen und organischen gas- oder partikelförmigen Luftinhaltsstoffen im Rahmen von Emissions- und Immissionsmessungen; Probenahme von luftgetragenen polyhalogenierten Dibenz-p-Dioxinen und Dibenzofuranen bei Emissionen und Immissionen; Probenahme von faserförmigen Partikeln bei Emissionen und Immissionen; Ermittlung von gas- oder partikelförmigen Luftinhaltsstoffen mit kontinuierlich arbeitenden Messgeräten; Bestimmung von Geruchsstoffen in Luft; Kalibrierungen und Funktionsprüfungen kontinuierlich arbeitender Messgeräte für Luftinhaltsstoffe einschließlich Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung; Eignungsprüfungen von automatisch arbeitenden Emissions- und Immissionsmeseinrichtungen einschließlich Systemen zur Datenauswertung und Emissionsfernüberwachung; Feuerraummessungen; Ermittlung der Emissionen und Immissionen von Geräuschen; Ermittlung von Geräuschen und Vibrationen am Arbeitsplatz; Akustische und schwingungstechnische Messungen im Eisenbahnwesen; Bestimmung von Schalleistungspegeln von zur Verwendung im Freien vorgesehenen Geräten und Maschinen nach Richtlinie 2000/14/EG und Konformitätsbewertungsverfahren; Schallmessungen an Windenergieanlagen (Geräuschemission, Geräuschimmission); Immissionsprognose auf der Grundlage der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft und der Geruchsimmissions-Richtlinie und der VDI 3783 Blatt 13;
Modul Immissionsschutz

Die Akkreditierungsurkunde gilt nur in Verbindung mit dem Bescheid vom 23.01.2013 mit der Akkreditierungsnummer D-PL-11120-02 und ist gültig bis 22.01.2018. Sie besteht aus diesem Deckblatt, der Rückseite des Deckblatts und der folgenden Anlage mit insgesamt 33 Seiten.

Registrierungsnummer der Urkunde: D-PL-11120-02-00

Im Auftrag


Andrea Valbuena
Abteilungsleiterin

Berlin, 23.01.2013

Siehe Hinweise auf der Rückseite

Abbildung 36: Akkreditierungs-Urkunde nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005

Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH

Standort Berlin
Spittelmarkt 10
10117 Berlin

Standort Frankfurt am Main
Gartenstraße 6
60594 Frankfurt am Main

Standort Braunschweig
Bundesallee 100
38116 Braunschweig

Die auszugsweise Veröffentlichung der Akkreditierungsurkunde bedarf der vorherigen schriftlichen Zustimmung der Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS). Ausgenommen davon ist die separate Weiterverbreitung des Deckblattes durch die umseitig genannte Konformitätsbewertungsstelle in unveränderter Form.

Es darf nicht der Anschein erweckt werden, dass sich die Akkreditierung auch auf Bereiche erstreckt, die über den durch die DAkkS bestätigten Akkreditierungsbereich hinausgehen.

Die Akkreditierung erfolgte gemäß des Gesetzes über die Akkreditierungsstelle (AkkStelleG) vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2625) sowie der Verordnung (EG) Nr. 765/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. Juli 2008 über die Vorschriften für die Akkreditierung und Marktüberwachung im Zusammenhang mit der Vermarktung von Produkten (Abl. L 218 vom 9. Juli 2008, S. 30). Die DAkkS ist Unterzeichnerin der Multilateralen Abkommen zur gegenseitigen Anerkennung der European co-operation for Accreditation (EA), des International Accreditation Forum (IAF) und der International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC). Die Unterzeichner dieser Abkommen erkennen ihre Akkreditierungen gegenseitig an.

Der aktuelle Stand der Mitgliedschaft kann folgenden Webseiten entnommen werden:

EA: www.european-accreditation.org

ILAC: www.ilac.org

IAF: www.iaf.nu

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der
Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik
GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 137 von 263

Konformitätsbescheinigung
(Verification of Conformity)
Niederspannungsrichtlinie 2006/95/EG
(Low Voltage Directive 2006/95/EC)

Bescheinigungs-Nr.: 11WIS2470-01
(Verification No.)

Bescheinigungsinhaber: Mercury Instruments GmbH
(Verification Holder) Liebigstr. 5
85757 Karlsfeld
Germany

Fertigungsstätte: IMT GmbH
(Manufacturing Site) Strehbergweg 11
92709 Moosbach
Germany

Produkt: Messgeräte für Gase und Dämpfe (Quecksilbermessgerät)
(Product) Measuring apparatus for gases and vapours (Mercury stack monitor)

Typbezeichnung (Type): SM4

Markenname: SM4 Stack Monitor, Mercury Instruments
(Brandname)

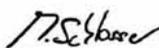
Beschreibung: 230 V / 50 Hz
(Description) SM-4 Kontrolleinheit (Control unit): 1700 VA
SM-4 Prüfeinheit (Probe control): 2900 VA
Pressluft (Compressed air) min. 6 to max. 7.5 Bar

Prüfbericht Nr.: 2213369WIE-002:2011-11-22
(Test Report No.)

Geprüft nach: EN 61010-1:2001
(Tested according to)

Erstellt am (issued on): 2011-11-28

Das vorgestellte Prüfmuster wie oben beschrieben wurde auf Konformität mit den wesentlichen Schutzanforderungen der EMV-Richtlinie 2004/108/EG geprüft.
O.g. Prüfbericht(e) zeigen, dass das Produkt den zugrundegelegten Standards entspricht, die die Konformitätsvermutung mit den wesentlichen Schutzziele der o.g. Richtlinie auslösen.
Nach Erstellung der erforderlichen Technischen Dokumentation und der Konformitätserklärung sowie Anwendung der erforderlichen Maßnahmen zur Qualitätssicherung kann die CE-Kennzeichnung durch den Hersteller am Produkt angebracht werden. Voraussetzung dafür ist auch die Anwendung anderer Richtlinien, die eine CE Kennzeichnung fordern, sofern diese anwendbar sind.
Zur Beachtung: Diese Konformitätsbescheinigung ist Teil eines vollständigen Prüfberichts und im Zusammenhang mit diesem zu sehen. Diese Bescheinigung ersetzt alle zuvor ausgestellten Bescheinigungen für oben genannte Produkte. Diese Bescheinigung ist nur für den Gebrauch durch Intertek-Kunden bestimmt und wird gemäß der vertraglichen Vereinbarung zur Verfügung gestellt. Intertek übernimmt keine Haftung zu jedweder Partei außer gegenüber dem Kunden gemäß vertraglicher Vereinbarung für irgendeinen Verlust, Unkosten oder Beschädigung, die durch den Gebrauch dieser Bescheinigung verursacht werden. Nur der Kunde ist autorisiert, diese Bescheinigung zu kopieren oder zu verteilen. Die Verwendung des Namens oder Zeichens von Intertek zum Zwecke der Werbung oder Verkauf des geprüften Materials, Produktes oder des Services bedarf einer vorherigen schriftlichen Genehmigung durch Intertek. Die Ergebnisse der Beobachtungen, Prüfungen und Kontrollen, auf welche sich diese Bescheinigung bezieht, gelten nur für das/die geprüfte(n)/kontrollierte(n) Muster. Diese Bescheinigung bedeutet nicht, dass das Material, das Produkt oder der Service einem Intertek Zertifizierungsprogramm unterliegt.
The submitted sample of the above equipment has been tested for conformity with essential requirements of the EMC Directive 2004/108/EC.
The referred test report(s) show(s) that the product complies with standard(s) recognized as giving presumption of compliance with the essential requirements in the specified EU Directive.
After preparation of the necessary technical documentation as well as the conformity declaration and having the required quality measures in place the CE marking may be affixed by the manufacturer on the equipment provided that other relevant directives that shall be covered by the CE marking also are complied with.
NOTE: This Verification is part of the full test report(s) and should be read in conjunction with it. All previous Verifications for above mentioned products are superseded.
This Verification is for the exclusive use of Intertek's client and is provided pursuant to the agreement between Intertek and its Client. Intertek assumes no liability to any party, other than to the Client in accordance with the agreement, for any loss, expense or damage occasioned by the use of this Verification. Only the Client is authorized to copy or distribute this Verification. Any use of the Intertek name or one of its marks for the sale or advertisement of the tested material, product or service must first be approved in writing by Intertek. The observations and test/inspection results referenced in this Verification are relevant only to the sample tested/inspected. This Verification by itself does not imply that the material, product, or service is or has ever been under an Intertek certification program.


Intertek Deutschland GmbH
Markus Schlosser (Prüfmanager)

Der Bescheinigung liegen die Allgemeinen Geschäftsbedingungen der Intertek Deutschland GmbH zu Grunde.
The General Business Conditions of Intertek Deutschland GmbH is an integral part of this certificate.

Intertek Deutschland GmbH, Stangenstraße 1, 70771 Leinfelden-Echterdingen

Sitz Leinfelden-Echterdingen, Registergericht Stuttgart, HRB Nr. 225262, Geschäftsführer: Dr. Jochen P. Zoiler
Tel.: +49 711 27311-0, Fax: +49 711 27311-559, E-Mail: gs@intertek.com, web: www.intertek.de

Rev. 8-11/2007

2 Quecksilber

2.1 SM-4 für Hg

 Hersteller:
 Mercury Instruments GmbH, Karlsfeld,
 IMT Innovative Messtechnik GmbH, Moosbach

 Eignung:
 Für Anlagen der 13. und 17. BImSchV

Messbereiche in der Eignungsprüfung:

Komponente	Zertifizierungsbereich	zusätzlicher Messbereich	Einheit
Hg	0 – 45	0 – 100	µg/m ³

Softwareversion: 6.35

 Einschränkung:
 Die Anforderung bei der Eignungsprüfung nach DIN EN 15267-3 an die Einstellzeit wurde nicht erfüllt.

Hinweise:

1. Zur Referenzpunktprüfung (QAL3) sind feuchte Prüfgase einzusetzen. Dazu verfügt die Messeinrichtung über einen eingebauten Prüfgasgenerator. Alternativ kann auch ein externer Prüfgasgenerator (Typ HOVACAL) eingesetzt werden.
2. Das Wartungsintervall beträgt drei Monate.
3. Die Messeinrichtung führt alle drei Tage eine automatische Referenzpunkt Korrektur durch.
4. Die Länge der Messgasleitung betrug 15 m.

 Prüfbericht: TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH, Köln
 Bericht-Nr.: 936/21213740/A vom 26. März 2012

Abbildung 38: Bekanntmachung im BAnz. vom 20. Juli 2012

2.1 SM-4 für Hg

 Hersteller:
 Mercury Instruments GmbH, Karlsfeld,
 IMT Innovative Messtechnik GmbH, Moosbach

 Eignung:
 Für genehmigungsbedürftige Anlagen und Anlagen der 27. BImSchV

Messbereiche in der Eignungsprüfung:

Komponente	Zertifizierungsbereich	zusätzlicher Messbereich	Einheit
Hg	0 – 45	0 – 100	µg/m ³

Softwareversion: 6.37 D

 Einschränkung:
 Die Anforderung bei der Eignungsprüfung nach DIN EN 15267-3 an die Einstellzeit wurde nicht erfüllt.

Hinweise:

1. Zur Referenzpunktprüfung (QAL3) sind feuchte Prüfgase einzusetzen. Dazu verfügt die Messeinrichtung über einen eingebauten Prüfgasgenerator. Alternativ kann auch ein externer Prüfgasgenerator (Typ HOVACAL) eingesetzt werden.
2. Das Wartungsintervall beträgt drei Monate.
3. Die Messeinrichtung führt alle drei Tage eine automatische Referenzpunkt Korrektur durch.
4. Die Länge der Messgasleitung betrug zwischen 15 und 19,5 m.
5. Ergänzungsprüfung (Zulassung eines zusätzlichen Anlagentyps) zu der Bekanntmachung des Umweltbundesamtes vom 6. Juli 2012 (BAnz AT 20.07.2012 B11, Kapitel 1 Nummer 2.1).

 Prüfbericht: TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH, Köln
 Bericht-Nr.: 936/21213740/B vom 13. Oktober 2012

Abbildung 39: Bekanntmachung im BAnz. vom 05. März 2013

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Tabelle 55: Daten der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt

Messgerät: SM4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 02.09.2010

	Nullpunkt		
	Uhrzeit hh:mm:ss	Gerät 1 mA	Gerät 2 mA
Start	17:00:00	-	-
1	17:25:20	4,01	4,04
2	17:31:40	4,00	4,03
3	17:38:00	4,00	4,04
4	17:44:20	4,01	4,05
5	17:50:40	4,00	4,04
6	17:57:00	4,00	4,03
7	18:03:20	4,00	4,04
8	18:09:40	4,01	4,05
9	18:16:00	4,00	4,03
10	18:22:20	4,00	4,03
11	18:28:40	4,00	4,04
12	18:35:00	4,01	4,05
13	18:41:20	4,00	4,03
14	18:47:40	4,00	4,03
15	18:54:00	4,01	4,05
16	19:00:20	4,01	4,05
17	19:06:40	4,00	4,03
18	19:13:00	4,00	4,03
19	19:19:20	4,01	4,05
20	19:25:40	4,01	4,04

Tabelle 56: Daten der Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt

Messgerät: SM-4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Messdatum: 05.03.2013

	Nullpunkt		
	Uhrzeit hh:mm:ss	Gerät 1 mA	Gerät 2 mA
Start	05:00:00	-	-
1	05:30:00	4,21	4,01
2	05:36:40	4,23	4,01
3	05:43:20	4,22	4,01
4	05:50:00	4,21	4,01
5	05:56:40	4,23	4,01
6	06:03:20	4,21	4,01
7	06:10:00	4,20	4,01
8	06:16:40	4,21	4,01
9	06:23:20	4,21	4,01
10	06:30:00	4,23	4,01
11	06:36:40	4,21	4,01
12	06:43:20	4,21	4,01
13	06:50:00	4,21	4,01
14	06:56:40	4,21	4,01
15	07:03:20	4,21	4,01
16	07:10:00	4,19	4,00
17	07:16:40	4,21	4,00
18	07:23:20	4,21	4,00
19	07:30:00	4,21	4,00
20	07:36:40	4,19	4,01

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 141 von 263

Tabelle 57: Daten der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt

Messgerät: SM4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 02.09.2010

	Referenzpunkt		
	Uhrzeit hh:mm:ss	Gerät 1 mA	Gerät 2 mA
Start	14:27:00	-	-
1	14:51:00	15,75	15,76
2	14:57:20	15,72	15,66
3	15:03:40	15,84	15,89
4	15:10:00	15,85	15,92
5	15:16:20	15,76	15,80
6	15:22:40	15,74	15,78
7	15:29:00	15,73	15,77
8	15:35:20	15,74	15,78
9	15:41:40	15,84	15,94
10	15:48:00	15,73	15,84
11	15:54:20	15,74	15,76
12	16:00:40	15,75	15,72
13	16:07:00	15,60	15,64
14	16:13:20	15,79	15,82
15	16:19:40	15,76	15,81
16	16:26:00	15,74	15,80
17	16:32:20	15,70	15,70
18	16:38:40	15,65	15,70
19	16:45:00	15,68	15,74
20	16:51:20	15,74	15,81

Tabelle 58: Daten der Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt

Messgerät: SM-4 im Labortest

Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Messdatum: 06.03.2013

	Referenzpunkt		
	Uhrzeit hh:mm:ss	Gerät 1 mA	Gerät 2 mA
Start	13:50:00	-	-
1	14:30:00	16,71	16,53
2	14:36:40	16,65	16,48
3	14:43:20	16,62	16,43
4	14:50:00	16,60	16,40
5	14:56:40	16,74	16,50
6	15:03:20	16,72	16,52
7	15:10:00	16,76	16,54
8	15:16:40	16,76	16,50
9	15:23:20	16,76	16,54
10	15:30:00	16,55	16,32
11	15:36:40	16,55	16,24
12	15:43:20	16,56	16,35
13	15:50:00	16,59	16,35
14	15:56:40	16,59	16,32
15	16:03:20	16,53	16,30
16	16:10:00	16,56	16,55
17	16:16:40	16,52	16,56
18	16:23:20	16,45	16,46
19	16:30:00	16,60	16,46
20	16:36:40	16,63	16,44

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 143 von 263

Tabelle 59: Daten der Linearitätsprüfung für Hg (Zusätzlicher Labortest)

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)
Messdatum: 06.03.2013 bis 06.03.2013 mit einem Durchgang

Gerät 1		1. Durchgang					
Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
8:00	Start						
8:26	27	4,00	4,13	4,15	4,15	4,14	0,27
9:06	40	15,67	15,47	15,45	15,43	15,45	21,5
9:46	40	10,28	10,25	10,26	10,24	10,25	11,7
10:26	40	4,00	4,25	4,23	4,23	4,24	0,45
11:06	40	13,43	13,06	13,14	13,10	13,10	17,1
11:46	40	5,57	5,71	5,67	5,67	5,68	3,16
12:26	40	8,69	8,62	8,59	8,61	8,61	8,64
13:06	40	18,16	18,10	18,05	18,11	18,09	26,4
13:46	40	4,00	4,16	4,18	4,19	4,18	0,33

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)
Messdatum: 06.03.2013 bis 06.03.2013 mit einem Durchgang

Gerät 5		1. Durchgang					
Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
8:00	Start						
8:26	27	4,00	4,01	4,02	4,01	4,02	0,03
9:06	40	15,67	14,93	14,88	15,00	14,94	20,5
9:46	40	10,28	9,94	9,89	9,94	9,92	11,1
10:26	40	4,00	4,06	4,05	4,05	4,05	0,10
11:06	40	13,43	12,83	12,86	12,83	12,84	16,6
11:46	40	5,57	5,49	5,47	5,46	5,47	2,76
12:26	40	8,69	8,39	8,38	8,40	8,39	8,23
13:06	40	18,16	17,52	17,56	17,56	17,55	25,4
13:46	40	4,00	4,02	4,02	4,02	4,02	0,04

Tabelle 60: Daten der Linearitätsprüfung für Hg

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 28.07.2010 bis 02.09.2010 mit drei Durchgängen

Gerät 1 1. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
11:00	Start						
11:30	30	4,00	4,04	4,04	4,06	4,05	0,13
12:10	40	14,31	16,34	16,35	16,35	16,35	34,7
12:50	40	9,47	10,66	10,59	10,64	10,63	18,6
13:37	47	4,00	4,01	4,00	4,04	4,02	0,05
14:17	40	12,60	14,26	14,28	14,28	14,27	28,9
14:58	41	5,15	5,12	5,13	5,12	5,12	3,16
15:37	39	7,97	8,46	8,47	8,48	8,47	12,6
16:17	40	17,81	20,78	20,53	20,78	20,70	47,0
16:55	38	4,00	4,00	4,01	4,00	4,00	0,01

Gerät 1 2. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
7:40	Start						
8:10	30	4,00	4,00	4,01	4,00	4,00	0,01
8:52	42	15,80	15,64	15,63	15,79	15,69	32,9
9:34	42	10,76	10,48	10,43	10,45	10,45	18,2
10:13	39	4,00	4,01	4,00	4,00	4,00	0,01
10:57	44	13,32	12,88	12,78	12,76	12,81	24,8
11:45	48	5,78	5,45	5,38	5,32	5,38	3,89
12:25	40	9,30	8,76	8,82	8,82	8,80	13,5
13:10	45	19,89	19,36	19,48	19,51	19,45	43,5
13:51	41	4,00	4,00	4,01	4,00	4,00	0,01

Gerät 1 3. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
7:30	Start						
8:06	36	4,00	4,00	4,01	4,00	4,00	0,01
8:46	40	14,60	12,98	13,01	13,09	13,03	25,4
9:24	38	10,77	9,54	9,59	9,51	9,55	15,6
10:10	46	4,00	4,00	4,00	4,01	4,00	0,01
10:55	45	13,60	12,16	12,19	12,17	12,17	23,0
11:42	47	5,53	5,03	4,98	4,95	4,99	2,78
12:21	39	8,91	7,91	7,87	7,87	7,88	10,9
13:02	41	18,79	17,12	17,07	17,05	17,08	36,8
13:41	39	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Seite 145 von 263

Tabelle 61: Daten der Linearitätsprüfung für Hg (Fortsetzung)

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 28.07.2010 bis 02.09.2010 mit drei Durchgängen

Gerät 2 1. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
11:00	Start						
11:30	30	4,00	4,03	4,04	4,05	4,04	0,11
12:10	40	14,31	13,81	13,72	13,81	13,78	27,5
12:50	40	9,47	9,25	9,21	9,21	9,22	14,7
13:37	47	4,00	4,03	4,04	4,04	4,04	0,10
14:17	40	12,60	12,17	12,21	12,17	12,18	23,0
14:58	41	5,15	4,98	5,04	4,99	5,00	2,82
15:37	39	7,97	7,68	7,72	7,74	7,71	10,4
16:17	40	17,81	17,21	16,99	17,12	17,11	36,9
16:55	38	4,00	4,04	4,03	4,04	4,04	0,10

Gerät 2 2. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
7:40	Start						
8:10	30	4,00	4,17	4,19	4,03	4,13	0,37
8:52	42	15,80	15,54	15,65	15,67	15,62	32,7
9:34	42	10,76	10,55	10,55	10,59	10,56	18,5
10:13	39	4,00	4,05	4,03	4,03	4,04	0,10
10:57	44	13,32	12,97	12,87	12,82	12,89	25,0
11:45	48	5,78	5,88	5,86	5,79	5,84	5,18
12:25	40	9,30	9,05	9,13	9,14	9,11	14,4
13:10	45	19,89	19,19	19,16	19,11	19,15	42,6
13:51	41	4,00	4,03	4,05	4,03	4,04	0,10

Gerät 2 3. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
7:30	Start						
8:06	36	4,00	4,00	4,05	4,03	4,03	0,08
8:46	40	14,60	13,30	13,34	13,43	13,36	26,3
9:24	38	10,77	9,97	10,01	9,94	9,97	16,8
10:10	46	4,00	4,04	4,03	4,05	4,04	0,11
10:55	45	13,60	12,56	12,61	12,72	12,63	24,3
11:42	47	5,53	5,54	5,52	5,51	5,52	4,28
12:21	39	8,91	8,44	8,43	8,35	8,41	12,4
13:02	41	18,79	17,46	17,59	17,56	17,54	38,1
13:41	39	4,00	4,03	4,05	4,03	4,04	0,10

Tabelle 62: Daten der Linearitätsprüfung für Hg (Fortsetzung)

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: HG (Zertifizierungsbereich = 0 - 100 µg/m³)
Messdatum: 07.09.2010 mit einem Durchgang

Gerät 1 1. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
11:10	Start						
11:35	25	4,00	4,03	4,03	4,05	4,04	0,24
12:13	38	14,31	14,24	14,25	14,25	14,25	64,0
12:55	42	9,47	9,53	9,47	9,51	9,50	34,4
13:37	42	4,00	4,01	4,00	4,03	4,01	0,09
14:15	38	12,60	12,52	12,53	12,53	12,53	53,3
14:53	38	5,15	4,96	4,94	4,93	4,94	5,89
15:31	38	7,97	7,75	7,78	7,77	7,77	23,5
16:09	38	17,81	17,93	17,72	17,93	17,86	86,6
16:47	38	4,00	4,00	4,01	4,00	4,00	0,02

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: HG (Zertifizierungsbereich = 0 - 100 µg/m³)
Messdatum: 07.09.2010 mit einem Durchgang

Gerät 2 1. Durchgang

Uhrzeit hh:mm	delta min	Sollwert mA	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
11:10	Start						
11:35	25	4,00	4,03	4,04	4,05	4,04	0,27
12:13	38	14,31	14,40	14,30	14,40	14,37	64,8
12:51	38	9,47	9,57	9,52	9,52	9,54	34,6
13:29	38	4,00	4,03	4,04	4,04	4,04	0,24
14:07	38	12,60	12,66	12,70	12,66	12,67	54,2
14:45	38	5,15	5,04	5,10	5,05	5,06	6,65
15:23	38	7,97	7,90	7,94	7,96	7,94	24,6
16:01	38	17,81	18,00	17,77	17,91	17,89	86,8
16:39	38	4,00	4,04	4,03	4,04	4,04	0,24

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Tabelle 63: Daten der Klimaprüfung für Hg, Sonde großer Bereich

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 25.03.2011 bis 28.03.2011 mit einem Durchgang

Gerät 1		Nullpunkt				Soll µg/m³	Referenzpunkt			
1. Durchgang Temperatur	Uhrzeit hh:mm	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA		1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA
20	17:25	4,01	4,01	4,02	4,01	33,45	16,24	16,24	16,41	16,30
0	07:58	4,02	4,01	4,01	4,01	33,90	16,37	16,36	16,33	16,35
-20	15:40	4,02	4,01	4,01	4,01	34,26	16,63	16,64	16,56	16,61
20	01:37	4,01	4,02	4,02	4,02	34,57	16,41	16,42	16,55	16,46
50	08:26	4,01	4,01	4,01	4,01	34,64	16,44	16,55	16,49	16,49
20	15:06	4,01	4,01	4,02	4,01	33,52	16,43	16,46	16,53	16,47

Gerät 2		Nullpunkt				Soll µg/m³	Referenzpunkt			
1. Durchgang Temperatur	Uhrzeit hh:mm	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA		1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA
20	17:25	4,05	4,04	4,04	4,04	34,47	18,45	18,49	18,46	18,47
0	07:58	4,05	4,04	4,04	4,04	33,89	18,49	18,43	18,42	18,45
-20	15:40	4,04	4,05	4,04	4,04	34,68	18,56	18,72	18,77	18,68
20	01:37	4,04	4,05	4,05	4,05	34,96	18,90	18,71	18,70	18,77
50	08:26	4,04	4,04	4,04	4,04	34,35	18,46	18,53	18,58	18,52
20	15:06	4,04	4,03	4,04	4,04	34,84	18,33	18,33	18,30	18,32

Tabelle 64: Daten der Klimaprüfung für Hg, Analysator kleiner Bereich

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 21.03.2011 bis 21.03.2011 mit einem Durchgang

Gerät 1		Nullpunkt				Soll µg/m³	Referenzpunkt			
1. Durchgang Temperatur	Uhrzeit hh:mm	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA		1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA
20	15:50	4,02	4,02	4,02	4,02	38,4	17,83	17,95	17,92	17,90
5	08:25	4,02	4,01	4,01	4,01	38,13	17,91	18,01	17,84	17,92
20	15:40	4,01	4,01	4,01	4,01	38,18	17,79	17,90	18,01	17,90
40	09:21	4,01	4,00	4,00	4,00	38,15	18,07	18,14	18,06	18,09
20	16:35	4,01	4,01	4,01	4,01	37,43	17,55	17,60	17,79	17,65

Gerät 2		Nullpunkt				Soll µg/m³	Referenzpunkt			
1. Durchgang Temperatur	Uhrzeit hh:mm	1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA		1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA
20	15:50	4,05	4,04	4,04	4,04	38	17,84	17,85	17,86	17,85
5	08:25	4,04	4,04	4,05	4,04	38,13	18,07	18,19	18,21	18,16
20	15:40	4,04	4,04	4,05	4,04	38,18	17,71	17,43	17,44	17,53
40	09:21	4,03	4,04	4,04	4,04	38,15	17,61	17,61	17,59	17,60
20	16:35	4,04	4,04	4,05	4,04	37,43	17,70	17,71	17,91	17,77

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Tabelle 65: Daten der Netzspannungsprüfung für Hg

Messgerät: SM4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 09.09.2010 mit einem Durchgang

Nullpunkt		Gerät 1					Gerät 2				
1. Durchgang	Uhrzeit	1.	2.	3.	∅	∅	1.	2.	3.	∅	∅
Volt	hh:mm	mA	mA	mA	mA	µg/m ³	mA	mA	mA	mA	µg/m ³
230	14:33	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,03	4,03	4,03	4,03	0,08
242	14:54	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,03	4,03	4,03	4,03	0,08
253	15:15	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,03	4,03	4,03	4,03	0,08
219	15:36	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,03	4,03	4,03	4,03	0,08
207	15:57	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,03	4,03	4,03	4,03	0,08
196	16:18	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,03	4,03	4,03	4,03	0,08

Referenzpunkt		Gerät 1					Gerät 2				
1. Durchgang	Uhrzeit	1.	2.	3.	∅	∅	1.	2.	3.	∅	∅
Volt	hh:mm	mA	mA	mA	mA	µg/m ³	mA	mA	mA	mA	µg/m ³
230	11:13	15,44	15,37	15,54	15,45	32,20	15,37	15,25	15,48	15,37	31,97
242	11:34	15,52	15,53	15,55	15,53	32,44	15,45	15,43	15,45	15,44	32,18
253	12:25	15,40	15,41	15,35	15,39	32,03	15,30	15,31	15,32	15,31	31,81
219	12:46	15,35	15,34	15,23	15,31	31,80	15,33	15,36	15,15	15,28	31,73
207	13:07	15,37	15,29	15,36	15,34	31,89	15,23	15,23	15,16	15,21	31,52
196	13:28	15,39	15,50	15,61	15,50	32,34	15,25	15,27	15,38	15,30	31,78

Tabelle 66: Daten der Querempfindlichkeit für Hg Gerät 1

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)
Messdatum: 04.03.2013 bis 05.03.2013

Messgerät 1			Sollwert µg/m³	Nullpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	0,46	4,30	4,28	4,25	4,28	0,52
H ₂ O	30	Vol.-%	0,46	4,30	4,32	4,33	4,32	0,59
CO	300	mg/m³	0,46	4,30	4,28	4,25	4,28	0,52
CO ₂	15	Vol.-%	0,46	4,29	4,29	4,28	4,29	0,54
CH ₄	50	mg/m³	0,46	4,23	4,23	4,19	4,22	0,41
N ₂ O	100	mg/m³	0,46	4,21	4,21	4,19	4,20	0,38
NO	300	mg/m³	0,46	4,20	4,19	4,20	4,20	0,37
NO ₂	30	mg/m³	0,71	4,46	4,40	4,36	4,41	0,76
NH ₃	20	mg/m³	0,46	4,23	4,23	4,21	4,22	0,42
SO ₂	1000	mg/m³	0,46	4,26	4,24	4,24	4,25	0,46
HCl	200	mg/m³	0,46	4,73	4,84	4,81	4,79	1,49

Messgerät 1			Sollwert µg/m³	Referenzpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	23,71	16,71	16,65	16,60	16,65	23,73
H ₂ O	30	Vol.-%	23,40	16,52	16,54	16,56	16,54	23,51
CO	300	mg/m³	23,92	16,78	16,78	16,74	16,77	23,94
CO ₂	15	Vol.-%	23,40	16,60	16,55	16,58	16,58	23,58
CH ₄	50	mg/m³	22,48	15,99	15,89	15,79	15,89	22,29
N ₂ O	100	mg/m³	23,40	16,56	16,60	16,60	16,59	23,60
NO	300	mg/m³	21,63	15,20	15,20	15,15	15,18	20,97
NO ₂	30	mg/m³	23,56	16,52	16,45	16,50	16,49	23,42
NH ₃	20	mg/m³	23,53	16,63	16,69	16,68	16,67	23,75
SO ₂	1000	mg/m³	23,73	16,82	16,76	16,76	16,78	23,96
HCl	200	mg/m³	23,49	16,74	16,74	16,67	16,72	23,84

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Tabelle 67: Daten der Querempfindlichkeit für Hg

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)
Messdatum: 04.03.2013 bis 05.03.2013

Messgerät 5			Sollwert µg/m³	Nullpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	0,11	4,04	4,05	4,03	4,04	0,08
H ₂ O	30	Vol.-%	0,11	4,14	4,11	4,15	4,13	0,25
CO	300	mg/m³	0,11	4,04	4,05	4,03	4,04	0,08
CO ₂	15	Vol.-%	0,11	4,08	4,10	4,06	4,08	0,15
CH ₄	50	mg/m³	0,11	4,03	4,05	4,02	4,03	0,06
N ₂ O	100	mg/m³	0,11	4,03	4,03	4,02	4,03	0,05
NO	300	mg/m³	0,11	4,02	4,02	4,02	4,02	0,04
NO ₂	30	mg/m³	0,11	4,09	4,08	4,10	4,09	0,17
NH ₃	20	mg/m³	0,11	4,03	4,05	4,02	4,03	0,06
SO ₂	1000	mg/m³	0,11	4,06	4,07	4,05	4,06	0,11
HCl	200	mg/m³	0,11	4,15	4,15	4,17	4,16	0,29

Messgerät 5			Sollwert µg/m³	Referenzpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	25,02	17,33	17,26	17,35	17,31	24,96
H ₂ O	30	Vol.-%	23,90	16,80	16,90	16,85	16,85	24,09
CO	300	mg/m³	24,79	17,39	17,39	17,39	17,39	25,11
CO ₂	15	Vol.-%	25,04	17,35	17,48	17,46	17,43	25,18
CH ₄	50	mg/m³	22,84	16,21	16,26	16,22	16,23	22,93
N ₂ O	100	mg/m³	23,90	16,92	16,74	16,74	16,80	24,00
NO	300	mg/m³	22,73	16,07	16,08	16,12	16,09	22,67
NO ₂	30	mg/m³	24,99	17,16	17,16	17,16	17,16	24,68
NH ₃	20	mg/m³	24,92	17,39	17,44	17,35	17,39	25,11
SO ₂	1000	mg/m³	25,23	17,52	17,54	17,50	17,52	25,35
HCl	200	mg/m³	24,27	17,11	17,12	17,12	17,12	24,59

Tabelle 68: Daten der Querempfindlichkeit für Hg

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 20.09.2010 bis 22.09.2010

Messgerät 1			Sollwert µg/m ³	Nullpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	0,0	4,00	4,00	4,01	4,00	0,0
H ₂ O	30	Vol.-%	0,0	4,01	4,00	4,00	4,00	0,0
CO	300	mg/m ³	0,0	4,01	4,00	4,00	4,00	0,0
CO ₂	15	Vol.-%	0,0	4,00	4,00	4,01	4,00	0,0
CH ₄	50	mg/m ³	0,0	4,00	4,01	4,01	4,01	0,0
N ₂ O	100	mg/m ³	0,0	4,00	4,00	4,00	4,00	0,0
NO	300	mg/m ³	0,0	4,01	4,00	4,00	4,00	0,0
NO ₂	30	mg/m ³	0,0	4,00	4,00	4,01	4,00	0,0
NH ₃	20	mg/m ³	0,0	4,00	4,00	4,00	4,00	0,0
SO ₂	1000	mg/m ³	0,0	4,00	4,00	4,01	4,00	0,0
HCl	200	mg/m ³	0,0	4,00	4,01	4,01	4,01	0,0

Messgerät 1			Sollwert µg/m ³	Referenzpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	33,6	15,96	15,87	15,87	15,90	33,5
H ₂ O	30	Vol.-%	33,5	15,96	15,87	15,87	15,90	33,5
CO	300	mg/m ³	33,5	16,05	16,06	15,94	16,02	33,8
CO ₂	15	Vol.-%	34,1	16,20	16,24	16,28	16,24	34,4
CH ₄	50	mg/m ³	34,1	16,11	16,28	16,34	16,24	34,4
N ₂ O	100	mg/m ³	34,1	16,10	16,16	16,28	16,18	34,3
NO	300	mg/m ³	34,9	16,33	16,33	16,35	16,34	34,7
NO ₂	30	mg/m ³	36,0	16,54	16,52	16,57	16,54	35,3
NH ₃	20	mg/m ³	33,8	16,04	16,04	16,05	16,04	33,9
SO ₂	1000	mg/m ³	33,5	16,02	15,93	15,89	15,95	33,6
HCl	200	mg/m ³	33,5	15,95	16,03	15,90	15,96	33,6

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

Tabelle 69: Daten der Querempfindlichkeit für Hg

Messgerät: SM 4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)
Messdatum: 20.09.2010 bis 22.09.2010

Messgerät 2			Sollwert µg/m ³	Nullpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	0,1	4,03	4,04	4,04	4,04	0,1
H ₂ O	30	Vol.-%	0,1	4,04	4,03	4,03	4,03	0,1
CO	300	mg/m ³	0,1	4,04	4,03	4,03	4,03	0,1
CO ₂	15	Vol.-%	0,1	4,03	4,03	4,04	4,03	0,1
CH ₄	50	mg/m ³	0,1	4,03	4,04	4,04	4,04	0,1
N ₂ O	100	mg/m ³	0,1	4,03	4,03	4,04	4,03	0,1
NO	300	mg/m ³	0,1	4,04	4,03	4,03	4,03	0,1
NO ₂	30	mg/m ³	0,1	4,03	4,04	4,04	4,04	0,1
NH ₃	20	mg/m ³	0,1	4,03	4,03	4,04	4,03	0,1
SO ₂	1000	mg/m ³	0,1	4,03	4,03	4,04	4,03	0,1
HCl	200	mg/m ³	0,1	4,03	4,04	4,04	4,04	0,1

Messgerät 2			Sollwert µg/m ³	Referenzpunkt				
				1. mA	2. mA	3. mA	∅ mA	∅ µg/m ³
Begleitstoff								
O ₂	21	Vol.-%	31,3	15,37	15,31	15,23	15,30	31,8
H ₂ O	30	Vol.-%	31,8	15,37	15,31	15,23	15,30	31,8
CO	300	mg/m ³	31,6	15,47	15,35	15,22	15,35	31,9
CO ₂	15	Vol.-%	32,1	15,52	15,52	15,58	15,54	32,5
CH ₄	50	mg/m ³	32,1	15,38	15,55	15,67	15,53	32,4
N ₂ O	100	mg/m ³	32,1	15,33	15,35	15,49	15,39	32,0
NO	300	mg/m ³	32,6	15,23	15,20	15,20	15,21	31,5
NO ₂	30	mg/m ³	32,4	15,35	15,43	15,45	15,41	32,1
NH ₃	20	mg/m ³	32,6	15,63	15,62	15,61	15,62	32,7
SO ₂	1000	mg/m ³	31,5	15,24	15,08	15,04	15,12	31,3
HCl	200	mg/m ³	31,5	15,17	15,33	15,26	15,25	31,7

Tabelle 70: Daten der Kalibrierungen für Hg

Messgerät: SM-4 im Feldtest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

1. Kalibrierung

Nr.	Datum	Uhrzeit Beginn hh:mm	Dauer min	Volumen Gasuhr l	Luft- druck hPa	Temp. °C	Analyse Hg mg /Probe	SRM nf µg/m³	Gerät 1 mA	Gerät 2 mA	F Vol.-%
1	29.08.11	11:15	30	54	1006	28	0,0002	2,8807	5,08	5,15	21,3
2	29.08.11	12:15	30	58	1007	31	0,0000	0,7352	4,18	4,24	21,0
3	29.08.11	13:15	30	58	1007	32	0,0001	1,6009	4,45	4,54	21,8
4	29.08.11	14:16	30	58	1007	32	0,0004	5,6753	6,04	6,23	22,3
5	29.08.11	15:16	30	58	1007	33	0,0005	6,6657	6,53	6,69	23,5
6	30.08.11	08:33	30	59	1007	26	0,0004	5,4588	6,42	6,49	25,9
7	30.08.11	09:33	30	58	1007	30	0,0006	8,1826	7,37	7,52	27,2
8	30.08.11	10:33	30	58	1008	32	0,0005	6,5040	6,50	6,66	27,0
9	30.08.11	11:38	30	58	1009	32	0,0001	0,7442	4,13	4,24	22,9
10	30.08.11	12:38	30	58	1009	32	0,0002	3,0858	4,98	5,15	27,1
11	30.08.11	13:38	30	58	1009	32	0,0001	1,2520	4,32	4,42	28,1
12	30.08.11	14:38	30	58	1009	32	0,0002	2,3392	4,72	4,86	29,1
13	31.08.11	09:10	30	59	1007	30	0,0007	9,0874	7,16	7,46	28,9
14	31.08.11	10:10	30	59	1007	32	0,0006	8,1968	6,79	7,10	24,9
15	31.08.11	11:10	30	57	1007	32	0,0003	4,8305	5,45	5,78	27,6
16	31.08.11	12:11	30	57	1007	33	0,0002	2,8587	4,69	5,03	27,4
17	31.08.11	13:11	30	57	1007	33	0,0002	2,4730	4,44	4,82	29,4

2. Kalibrierung

Nr.	Datum	Uhrzeit Beginn hh:mm	Dauer min	Volumen Gasuhr l	Luft- druck hPa	Temp. °C	Analyse Hg mg /Probe	SRM nf µg/m³	Gerät 1 mA	Gerät 2 mA	F Vol.-%
1	15.12.11	13:56	30	45	997	17	0,0002	3,2380	4,35	4,45	23,9
2	15.12.11	14:56	30	41	997	19	0,0001	1,1620	4,18	4,26	22,8
3	15.12.11	15:56	30	40	997	19	0,0001	1,1049	4,15	4,22	22,8
4	15.12.11	16:56	30	39	997	17	0,0001	3,0025	4,64	4,70	24,7
5	15.12.11	17:56	30	37	997	18	0,0001	1,8467	4,50	4,57	15,5
6	20.12.11	09:33	30	38	1002	20	0,0001	1,5759	4,34	4,40	7,5
7	20.12.11	10:33	30	36	1002	19	0,0001	1,6834	4,33	4,36	4,7
8	20.12.11	11:33	30	35	1002	17	0,0001	3,8707	4,87	4,89	4,7
9	20.12.11	12:33	30	36	1002	17	0,0001	3,0025	4,71	4,74	10,8
10	20.12.11	13:33	30	39	1002	17	0,0001	2,0075	4,40	4,41	13,7
11	20.12.11	14:33	30	56	1002	16	0,0006	8,5345	7,18	7,35	28,4
12	21.12.11	09:39	30	36	1012	16	0,0001	1,6296	4,72	4,83	13,7
13	21.12.11	10:39	30	43	1012	16	0,0001	2,5826	4,69	4,76	13,7
14	21.12.11	11:39	30	38	1012	17	0,0003	6,4556	5,82	5,89	13,7
15	21.12.11	12:29	30	35	1012	17	0,0002	6,1520	5,91	5,99	14,3
16	21.12.11	13:39	30	33	1012	17	0,0002	5,4959	5,30	5,38	14,3

Tabelle 71: Gesamtunsicherheitsberechnung für Hg

Berechnung der Gesamtunsicherheit nach DIN EN 14181 und DIN EN 15267-3

Messeinrichtung

Hersteller	Mercury Instruments GmbH / IMT Innovative Messtechnik GmbH
Bezeichnung der Messeinrichtung	SM-4
Seriennummer der Prüflinge	706 / 707
Messprinzip	UV-Messung mit Verdünnung, katalytischer Probenaufbereitung und Amalgamierung
Prüfbericht	936/21213470/A
Prüfinstitut	TÜV Rheinland
Berichtsdatum	26.03.2012

Messkomponente

Zertifizierungsbereich ZB	Hg 0 - 45 µg/m³
---------------------------	--------------------

Bewertung der Querempfindlichkeiten (QE)

(System mit größter QE)

Summe positive QE am Null-Punkt	0,00 µg/m³
Summe negative QE am Null-Punkt	0,00 µg/m³
Summe positive QE am Ref.-Punkt	1,71 µg/m³
Summe negative QE am Ref.-Punkt	-1,58 µg/m³
Maximale Summe von Querempfindlichkeiten	1,71 µg/m³
Messunsicherheit der Querempfindlichkeit	0,990 µg/m³

Berechnung der erweiterten Messunsicherheit

Standardabweichung aus Doppelbestimmungen

	u_D	u^2
Standardabweichung aus Doppelbestimmungen	u_D 0,394 µg/m³	0,155 (µg/m³)²
Linearität / Lack-of-fit	u_{inf} -0,462 µg/m³	0,213 (µg/m³)²
Nullpunktdrift aus Feldtest	$u_{d,z}$ 0,208 µg/m³	0,043 (µg/m³)²
Referenzpunktdrift aus Feldtest	$u_{d,s}$ 0,753 µg/m³	0,567 (µg/m³)²
Einfluss der Umgebungstemperatur am Referenzpunkt	u_t 0,557 µg/m³	0,310 (µg/m³)²
Einfluss der Netzspannung	u_v 0,225 µg/m³	0,051 (µg/m³)²
Querempfindlichkeit	u_i 0,990 µg/m³	0,980 (µg/m³)²
Einfluss des Probegasvolumenstrom	u_n 0,000 µg/m³	0,000 (µg/m³)²
Unsicherheit des Referenzmaterials bei 70% des ZB	u_{rm} 0,364 µg/m³	0,132 (µg/m³)²

* Der größere der Werte wird verwendet:
"Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt" oder
"Standardabweichung aus Doppelbestimmungen"

Kombinierte Standardunsicherheit (u_c)	$u_c = \sqrt{\sum (u_{max,j})^2}$	1,57 µg/m³
Erweiterte Unsicherheit	$U = u_c \cdot k = u_c \cdot 1,96$	3,07 µg/m³

Relative erweiterte Messunsicherheit

Anforderung nach 2000/76/EG und 2001/80/EG	U in % vom Grenzwert 30 µg/m³	10,2
Anforderung nach DIN EN 15267-3	U in % vom Grenzwert 30 µg/m³	40,0
	U in % vom Grenzwert 30 µg/m³	30,0

Tabelle 72: Gesamtunsicherheitsberechnung für Hg (Grenzwert 0,02 mg/m³)
Berechnung der Gesamtunsicherheit nach DIN EN 14181 und DIN EN 15267-3
Messeinrichtung

Hersteller	Mercury Instruments GmbH / IMT Innovative Messtechnik GmbH
Bezeichnung der Messeinrichtung	SM-4
Seriennummer der Prüflinge	706 / 707 / 823
Messprinzip	UV-Messung mit Verdünnung, katalytischer Probenaufbereitung und Amalgamierung

Prüfbericht

Prüfinstitut	TÜV Rheinland
Berichtsdatum	20.03.2013

Messkomponente

Zertifizierungsbereich ZB	Hg 0 - 30 µg/m ³
---------------------------	--------------------------------

Bewertung der Querempfindlichkeiten (QE)

(System mit größter QE)

Summe positive QE am Null-Punkt	1,16 µg/m ³
Summe negative QE am Null-Punkt	0,00 µg/m ³
Summe positive QE am Ref.-Punkt	1,18 µg/m ³
Summe negative QE am Ref.-Punkt	-0,99 µg/m ³
Maximale Summe von Querempfindlichkeiten	1,18 µg/m ³
Messunsicherheit der Querempfindlichkeit	0,682 µg/m ³

Standardabweichung aus Doppelbestimmungen
Prüfgröße

	u_D	u^2
Standardabweichung aus Doppelbestimmungen	u_D 0,394 µg/m ³	0,155 (µg/m ³) ²
Linearität / Lack-of-fit	u_{lof} 0,173 µg/m ³	0,030 (µg/m ³) ²
Nullpunktdrift aus Feldtest	$u_{d,z}$ 0,208 µg/m ³	0,043 (µg/m ³) ²
Referenzpunktdrift aus Feldtest	$u_{d,s}$ 0,753 µg/m ³	0,567 (µg/m ³) ²
Einfluss der Umgebungstemperatur am Referenzpunkt	u_t 0,557 µg/m ³	0,310 (µg/m ³) ²
Einfluss der Netzspannung	u_v 0,225 µg/m ³	0,051 (µg/m ³) ²
Einfluss der Netzspannung	u_i 0,682 µg/m ³	0,466 (µg/m ³) ²
Einfluss des Probegasvolumenstrom	u_b 0,000 µg/m ³	0,000 (µg/m ³) ²
Unsicherheit des Referenzmaterials bei 70% des ZB	u_{rm} 0,242 µg/m ³	0,059 (µg/m ³) ²

* Der größere der Werte wird verwendet:

 "Wiederholstandardabweichung am Referenzpunkt" oder
 "Standardabweichung aus Doppelbestimmungen"

 Kombinierte Standardunsicherheit (u_c)

$$u_c = \sqrt{\sum (u_{\max, j})^2} \quad 1,30 \text{ µg/m}^3$$

Erweiterte Unsicherheit

$$U = u_c \cdot k = u_c \cdot 1,96 \quad 2,54 \text{ µg/m}^3$$

Relative erweiterte Messunsicherheit
U in % vom Grenzwert 20 µg/m³ 12,7
Anforderung nach 2000/76/EG und 2001/80/EG
U in % vom Grenzwert 20 µg/m³ 40,0
Anforderung nach DIN EN 15267-3
U in % vom Grenzwert 20 µg/m³ 30,0

9. Anhang – Teil 2: Zusatzuntersuchungen an einem Kraftwerk zur Zulassung der Hg-Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH

1. Einleitung

Im 27. Fachgespräch „Prüfberichte“ in Halle wurde beschlossen, dass Quecksilber-Messeinrichtungen nur für den Anlagentyp zugelassen werden, an dem sie auch einen Feldtest durchgeführt haben. Deshalb erhielten die seit 2011 zugelassenen Messeinrichtungen nur Zulassungen, die sich auf Anlagen der 17. BImSchV beschränkten. Anlagen, die durch die Mitverbrennung von Abfällen unter die Anforderungen der 17. BImSchV fallen, wurden explizit ausgenommen. Im Nachgang zu der o.g. Sitzung wurde die Durchführung eines vereinfachten Feldtests vereinbart. Durch ein definiertes Versuchsprogramm soll so die Zulassung auch an anderen Anlagen möglich gemacht werden. Für den vereinfachten Feldtest wurde das folgende Vorgehen vereinbart:

Es ist zur Erweiterung der Bekanntgabe ein mindestens vierwöchiger Feldtest erforderlich, der mit einem installierten Messgerät SM-4 durchgeführt wird. Soweit es sich hierbei um eine Messeinrichtung handelt, für die keine Einbaubescheinigung und Erstkalibrierung an der jeweiligen Anlage vorliegt, wie im Fall des hier dargestellten Tests, ist das folgende Vorgehen vorgesehen:

- Einbau der Messeinrichtung einschließlich Probetrieb durch den Gerätehersteller.
- Übernahme der Messeinrichtung durch das Prüfinstitut für die Durchführung der Prüfungen.
- Vollständige Funktionsprüfung und Kalibrierung über drei Tage (QAL2) mit 15 Vergleichsmessungen zu Beginn der 4-wöchigen Kampagne.
- Wöchentliche Null- und Referenzpunktkontrolle gemäß QAL3-Prozedere.
- Funktionsprüfung (AST) mit 5 Vergleichsmessungen am Ende der 4-wöchigen Kampagne zur Bestätigung der Kalibrierfunktion.

Das vorliegende Dokument beschreibt die Durchführung eines zusätzlichen Feldtests an einem Braunkohlekraftwerk. Der Test erfolgte vom 26.01.2012 bis zum 01.03.2012.

2. Aufgabenstellung

2.1 Art der Prüfung

Im Auftrag der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH wurden von der TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH Zusatzuntersuchungen zur Erweiterung der Zulassung entsprechend den Richtlinien für kontinuierliche Emissionsmessungen für die Messeinrichtung SM-4 vorgenommen.

2.2 Zielsetzung

Der Antrag für die vom Hersteller angestrebte Zertifizierung bezog sich auf Messungen für Anlagen gemäß zur Zulassung der Messeinrichtung auch für Anlagen gemäß 13. BImSchV sowie Mischfeuerungen.

Die Zusatzuntersuchungen der Messeinrichtung erfolgten unter Anwendung der deutschen und europäischen Richtlinien über die Mindestanforderungen zur Prüfung und Zulassung von Emissionsmesseinrichtungen. Hierzu gehören insbesondere:

- [1] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen; Richtlinien über:
 - die Eignungsprüfung von Mess- und Auswerteeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen und die kontinuierliche Erfassung von Bezugs- bzw. Betriebsgrößen zur fortlaufenden Überwachung der Emissionen besonderer Stoffe, RdSchr. d. BMU vom 13.6.2005-IG I 2-45 053/5 und vom 4.8.2010 - IG I 2-51 134/0.
- [2] Richtlinie DIN EN 15267-01:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 1: Grundlagen
- [3] Richtlinie DIN EN 15267-02:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und
Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung
- [4] Richtlinie DIN EN 15267-03:2008
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen
zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen
- [5] Richtlinie VDI 4203 Blatt 1, Oktober 2001,
Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen, Grundlagen
- [6] Richtlinie DIN EN 14181, September 2004,
Emissionen aus stationären Quellen -
Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen

2.3 Bestimmung der Gesamtunsicherheit

Die Ergebnisse der Zusatzuntersuchungen führten nicht zu einer neuen Unsicherheitsberechnung, da die hier dargestellten Untersuchungen gemäß Beschluss der zuständigen Stelle nur mit einer Messeinrichtung durchgeführt werden mussten.

4. Prüfprogramm

4.1 Laborprüfung

Im Rahmen der vorliegenden Zusatzuntersuchungen waren keine Laboruntersuchungen erforderlich.

4.2 Feldtest

Der Feldtest erfolgte im Abgas eines braunkohlegefeuerten Kraftwerks mit einer vollständigen Messeinrichtung des Typs SM-4 Gerät 3 mit der Seriennummer 708.

Art der Anlage:	Braunkohlegefeuertes Kraftwerk, Wirbelschichtfeuerung Mitverbrennung von Klärschlamm und Althölzern
Abgasreinigungsanlage (wesentliche Elemente vor Messstelle):	Flugstromverfahren mit Braunkohlestaubeindüsung und Kalkstaubzudosierung, E-Filter
Einbausituation der Messgeräte:	Die Messeinrichtung war in einem vertikalen Abgaskanal nach Saugzug mit den Maßen 4,5 m * 4,5 m installiert. Die Einlauf- und Auslaufstrecke für die Messeinrichtung ist < 1 d, da sich vor und nach der Messstelle Querschnittsveränderungen befinden. Die Messöffnungen für die Vergleichsmessungen befanden sich ca. 15 m oberhalb der Messstelle für die Geräte an einem vertikalen Abgaskanal von ca. 3,5 m Durchmesser. Die Messöffnungen für die Vergleichsmessungen entsprechen den Anforderungen der Richtlinie DIN EN 15259.
Abgasrandbedingungen: Feuchte: Temperatur: Staubgehalt:	ca. 11 Vol.-% f _f ca. 120 °C < 10 mg/m ³

Der Test erfolgte vom 26.01.2012 bis zum 01.03.2012. Die Messeinrichtung war in einem klimatisierten Messgeräteraum installiert. Die Messgasleitung hatte eine Länge von 15 m.

Während des gesamten Feldtests an der Anlage ergaben sich keine Störungen oder Ausfälle an der Messeinrichtung.

Zusammen mit der Kalibrierung der Messeinrichtung ergab sich somit das folgende Untersuchungsprogramm für die Messeinrichtung an der Großfeuerungsanlage.

- Funktionsprüfung der Geräte
- Dichtigkeitskontrolle
- Überprüfung der Einstellzeit
- Überprüfung der Linearität (Lack-of-fit)
- Überprüfung der Kalibrierfunktion
- Überprüfung der Null- und Referenzpunktdrift

Während des Tests war die Messeinrichtung wie in der folgenden Tabelle beschrieben eingestellt:

Tabelle 73: Eingestellte Zertifizierungsbereiche während des zusätzlichen Feldtests

Komponente	Zertifizierungsbereiche	
Hg	0 – 45	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

5. Standardreferenzmessverfahren

5.1 Messverfahren (kontinuierliche Messverfahren)

Hier nicht relevant.

5.2 Messverfahren (diskontinuierliche Messverfahren)

Messobjekt:	Quecksilber, gasförmig (Hg partikelförmig < 1 µg/m ³)
Messverfahren / Probenahme und Analyse:	DIN EN 13211, Juni 2001
Analyse / Probenahme:	AAS-Kaltdampftechnik / nur Gasphase ^{*)}
Messplatzaufbau	
Entnahmesonde:	Quarz, beheizt auf 180 °C
Maximale Eintauchtiefe:	2,5 m
Partikelfilter:	Quarzfaserfilter Whatman, 1851, 50 mm (Instack-Filter, Temperatur 20 °C über Taupunkt)
Partikelfilter:	Quarzwatte im Filtergehäuse aus Quarz, beheizt durch Abgas (Instack), Quarzwatte, 8 µ, Heraeus Quarzglas
Gasvolumenmessgerät:	Gasuhr (Bauart: trocken)
Absorptionseinrichtung:	100 ml-Waschflaschen mit Fritten D2 (zweifach)
Sorptionsmittel:	Lösung aus 22 g KMnO ₄ , 2 ml HCl (1 mol/l) in 1 l 10%iger H ₂ SO ₄ , je 35 ml
Probennachbehandlung:	Zugabe von 10%iger wässriger (NH ₃ OH)Cl ⁻ Lösung
Abstand Sonde / Abscheideelement:	2,2 m
Standzeit der Proben:	7 Tage
Transport und Lagerung:	in PP-Bechern mit PE-Deckeln, gekühlt
Analytische Bestimmung	
Analysengerät:	Fa. Seefelder / HG 254 A
Reduktionsmittel / Wellenlänge	SnCl ₂ , 253,6 nm
Aliquot:	20 ml
Standards (Hg ²⁺):	Standardlösung (Merck, 1000 mg/l), Standardadditionsverfahren
Verfahrenskenngrößen	
Nachweisgrenze:	0,025 µg / 0,4 µg/m ³ bei 0,06 m ³ Probengasvolumen

Maßnahmen zur Qualitätssicherung:

Dichtheitsbestimmung der Probenahmeeinrichtung,
Bestimmung des Gesamtleerwerts der Probenahmeeinrichtung

*) durch Voruntersuchungen an der Anlage konnte sichergestellt werden, dass kein partikelgebundenes Quecksilber im Abgas vorliegt

5.3 Ermittlung der Abgasrandbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit:	Prandtl'sches Staurohr mit Mikromanometer
Hersteller / Typ / Messbereich / Nachweisgrenze:	Müller / MP6KSR / 0-6000 Pa / 2 m/s
Letzte Überprüfung / Kalibrierung:	vor der Messung / Januar 2012
kontinuierliche Erfassung:	Messung an einem Punkt im Messquerschnitt, Aufzeichnung durch Registriereinrichtung
Statischer Druck im Abgaskamin:	Manometer nach 5.1.1
Luftdruck in Höhe der Probenahmestelle:	Barometer
Hersteller / Typ / Messbereich:	Lufft / Taschenb. / 650 - 1050 mbar
Letzte Überprüfung / Kalibrierung:	Januar 2012
Abgastemperatur:	NiCr-Ni-Thermoelement
Hersteller / Typ:	Thermoelement: MTB / Typ K
Temperaturmessgerät, Hersteller / Typ / Messbereich:	BEHA GmbH / 93449 / 0 - 1250°C
kontinuierliche Ermittlung und Aufzeichnung:	Messung an einem Punkt im Messquerschnitt, Aufzeichnung durch Registriereinrichtung /Messdatenerfassung gemäß 5.2.8/5.3.8
Wasserdampfanteil im Abgas (Abgasfeuchte):	Adsorption an Silikagel / Gravimetrie
Hersteller (Waage) / Typ / Messbereich:	Sartorius / PT 600 / 0 - 600 g
Abgasdichte:	berechnet unter Berücksichtigung der Abgasbestandteile an Sauerstoff (O ₂), Kohlendioxid (CO ₂), Kohlenmonoxid (CO, soweit relevant), Stickstoff (mit 0,933 % Argon), Abgasfeuchte (Wasserdampfanteil im Abgas) sowie der Abgastemperatur und Druckverhältnisse im Kanal

5.4 Prüfgase und Prüfstandards

Während der Prüfung zur Justierung der Geräte benutzte Prüfgase (Prüflinge und TÜV-Messeinrichtungen)

Nullgas: Stickstoff 5.0
gereinigte getrocknete Luft (Instrumentenluft)

Zur Prüfung der Messeinrichtung wurde ein Prüfgasgenerator vom Typ HOVACAL eingesetzt (Modell Digital 211t). Der Prüfgasgenerator war mit einem Hauptmassenstromregler im Bereich 0 bis 16 l/min und einem weiteren mit 0 bis 5 l/min ausgestattet. Zur Bestimmung des zudosierten Flüssigkeitsstroms wurde ein Waage (Acculab) eingesetzt.

Es wurden 2 verschiedene Prüflösungen eingesetzt im Konzentrationsbereich vom 0,15 mg/l Hg bis 0,22 mg/l Hg. Es wurde mit einem Trägergasstrom von ca. 10 l/min gearbeitet, die Feuchtegehalte im Prüfgas bewegten sich im Bereich von 5 bis über 30 Vol.-% bezogen auf feuchtes Gas.

Die eingesetzten Prüflösungen bestehen aus in bidestilliertem Wasser gelösten analysenreinem HgCl_2 . Die Lösungen wurden durch Zugabe von geringen Mengen HCl (Konzentration in der fertigen Lösung: 0,0004 mol/l) stabilisiert.

Für die Prüfungen wird nur Material und Gerät eingesetzt, das zum Zeitpunkt der Prüfung dem Qualitätsmanagement der TEU nach DIN EN 17025 entsprochen hat.

6. Prüfergebnisse

6.1 [Funktionsprüfung zu Beginn und am Ende der Untersuchungen]

Zu Beginn und am Ende der Zusatzuntersuchungen ist eine Funktionsprüfung der Messeinrichtung durchzuführen. Gemäß DIN EN 14181 sind im Rahmen der Funktionsprüfung (AST) für extraktive AMS die folgenden Punkte zu untersuchen:

- *Probenahmeeinrichtung*
- *Dokumentation und Kontrollbuch*
- *Funktionstüchtigkeit*
- *Dichtheitsprüfung*
- *Überprüfung des Null- und Referenzpunktes*
- *Linearität*
- *Querempfindlichkeiten*
- *Null- und Referenzpunktdrift (Kontrolle)*
- *Einstellzeit*
- *Bericht.*

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung wurde mit einer vollständigen Messeinrichtungen vom Typ SM-4 durchgeführt. Die Probenahmeleitung hatte eine Länge von 15 m. Die Probenahmeeinrichtung ist in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben. Im Messgerät ist die Software mit der Versionsnummer 6.35 implementiert. Zur Prüfgasaufgabe wurde ein Prüfgasgenerator von Typ HOVACAL eingesetzt.

Durchführung der Prüfung

Die Messeinrichtung und das Handbuch wurden auf Vollständigkeit und Übereinstimmung mit der eignungsgeprüften Version überprüft. Eine Dichtheitsüberprüfung nach Herstellerspezifikationen wurde durchgeführt. Null- und Referenzpunktkontrollen wurden regelmäßig während des gesamten Feldtests durchgeführt.

Eine Prüfung der extraktiven Probenahme auf Filterung von Feststoffen, Vermeidung von chemischen Reaktionen in der Probenahmeeinrichtung, Vermeidung von Mitnahmeeffekten und effektive Kontrolle von Wasserkondensat wurde durchgeführt.

Auswertung

Die Messeinrichtung für den Test an dem Kraftwerk war baugleich mit den beiden Messeinrichtungen aus der Eignungsprüfung und besteht aus folgenden Teilen:

- Probenahmesystem mit Sonde, Filter, Verdünnungssystem, thermokatalytischem Konverter, dem Verdampfer für den Prüfgasgenerator, und der Steuerungseinheit
- der beheizten Messgasleitung (im Rahmen der Eignungsprüfung mit 15 m Länge)
- dem Analysatorgehäuse mit Bypasspumpe, Detektor und Kalibriergasgenerator und
- der Bedienungsanleitung

Die Messeinrichtung arbeitet mit der Softwareversion 6.35.

Die Messeinrichtung verfügt über einen Feinfilter in der Sonde der sicherstellt, dass das Probenahmesystem nicht kontaminiert wird. Zusätzlich wurde bei der Materialauswahl der Probengasführenden Teile darauf geachtet, dass nur für Hg geeignet Materialien wie z.B. PFA eingesetzt werden.

Die Messeinrichtung spült während jedes Zyklus (alle vier Minuten) die komplette Probenahme mit Druckluft frei. Die Probenahmeeinrichtung entsprach im durchgeführten Test dem eignungsgeprüften Zustand, eine Dokumentation für die geprüfte Messeinrichtung ist vor-

handen. Da es sich um eine Probeinstallation handelte, wurden die Kontrollunterlagen durch das Prüfinstitut im Rahmen der Prüfung geführt. Querempfindlichkeitsuntersuchungen wurden im Rahmen der Eignungsprüfung untersucht, weitere Querempfindlichkeitskontrollen waren aufgrund der Abgasmatrix an der Anlage nicht erforderlich. Die Messeinrichtung war während der Untersuchungen funktionsfähig und dicht. Linearitätsuntersuchungen und die Bestimmung der Einstellzeit sind gesondert in den folgenden Punkten dargestellt. Die Probenahmeeinrichtung ist für die Anwendung an dem Kraftwerk geeignet.

Bewertung

Eine Funktionsprüfung der Messeinrichtung wurde am Anfang und am Ende der Untersuchungen im Kraftwerk durchgeführt. Die Messeinrichtung entsprach während der Untersuchungen dem eignungsgeprüften Zustand und war funktionsfähig und dicht.

Damit werden die Bedingungen dieser Anforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht erforderlich

6c.1 [7.1 Kalibrierfunktion]

Die Kalibrierfunktion ist durch Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren zu ermitteln.

Der Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion muss mindestens 0,90 betragen. Die nach DIN EN 14181 ermittelte und zur Kalibrierfunktion gehörende Variabilität muss die in den entsprechenden rechtlichen Regelungen festgelegte maximal zulässige Messunsicherheit einhalten.

Die Kalibrierfunktion muss nach DIN EN 14181 auf der Basis von mindestens 15 Messungen ermittelt werden. Die Kalibrierfunktion ist zweimal zu ermitteln, einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldtests.

Falls die Konzentration im Feldtest konstant ist, kann die Kalibrierfunktion in Übereinstimmung mit der DIN EN 14181 durch zusätzliche Verwendung von Nullpunkt- und Referenzpunktwerten, die im Feldtest ermittelt wurden, aufgestellt werden.

Gerätetechnische Ausstattung

Standardreferenzmessverfahren für die jeweiligen Messkomponenten siehe Kapitel 5.

Durchführung der Prüfung

Die Kalibrierfunktion wurde zu Beginn des Feldversuches bestimmt. Am Ende des Feldtest wurde die Kalibrierung durch fünf weitere Messungen im Rahmen der Funktionsprüfung überprüft. Für die Berechnung der Kalibrierfunktion wurden für die AMS und das Standardreferenzmessverfahren die gleichen Abgasrandparameter verwendet. Wie in DIN EN 14181 beschrieben, wurden bei der Kalibrierung 15 Messungen über drei Tage verteilt durchgeführt. Die Messpunkte wurden nach DIN EN 15259 ausgewählt.

Auswertung

Die Kalibrierfunktion wurden nach DIN EN 14181 anhand von anfangs 15 Messungen und 5 Messungen am Ende ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen wurden bezogen auf den Grenzwert für Quecksilber gemäß 17. BImSchV ausgewertet.

Bewertung

Der ermittelte Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion beträgt 0,903. Die Geräte haben die Variabilitätsprüfung bestanden.

Ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen dem Referenzmessverfahren und der Geräteanzeige konnte nachgewiesen werden.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 74** und **Tabelle 75** sowie in **Abbildung 40** und in **Abbildung 41** im Folgenden dargestellt.

Tabelle 74: Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 3 für Hg

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 3, 1. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 40,8 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 45 µg/m ³
Rechenmethode *)	Gerade durch alle Punkte
Steigung b	2,520 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-9,598 µg/m ³
Standardabweichung s _D	0,46 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9025
Emissionsgrenzwert (E)	30 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	12 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	4,5 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	6,0 µg/m ³

*) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist größer oder gleich 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 3

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	3,14	3,78	-0,64	-0,64	0,40
2	4,35	4,23	0,12	0,12	0,02
3	5,31	5,66	-0,35	-0,35	0,12
4	4,57	4,86	-0,29	-0,29	0,08
5	4,31	3,49	0,82	0,82	0,68
6	7,66	6,99	0,67	0,67	0,45
7	5,00	5,54	-0,54	-0,54	0,29
8	4,56	4,14	0,42	0,42	0,18
9	3,42	3,27	0,15	0,15	0,02
10	3,57	4,12	-0,55	-0,55	0,30
11	2,69	2,26	0,43	0,43	0,19
12	2,61	2,96	-0,35	-0,35	0,12
13	2,57	2,37	0,20	0,20	0,04
14	1,64	2,15	-0,51	-0,51	0,26
15	3,81	3,55	0,26	0,26	0,07
16	2,29	2,20	0,09	0,09	0,01
Mittelwert			0,00		
Summe					3,23
Anzahl Messungen					16

Standardabweichung	s _D =	0,46 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	6,1 µg/m ³
k _v		0,9777
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 6,0
Gerät 3 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

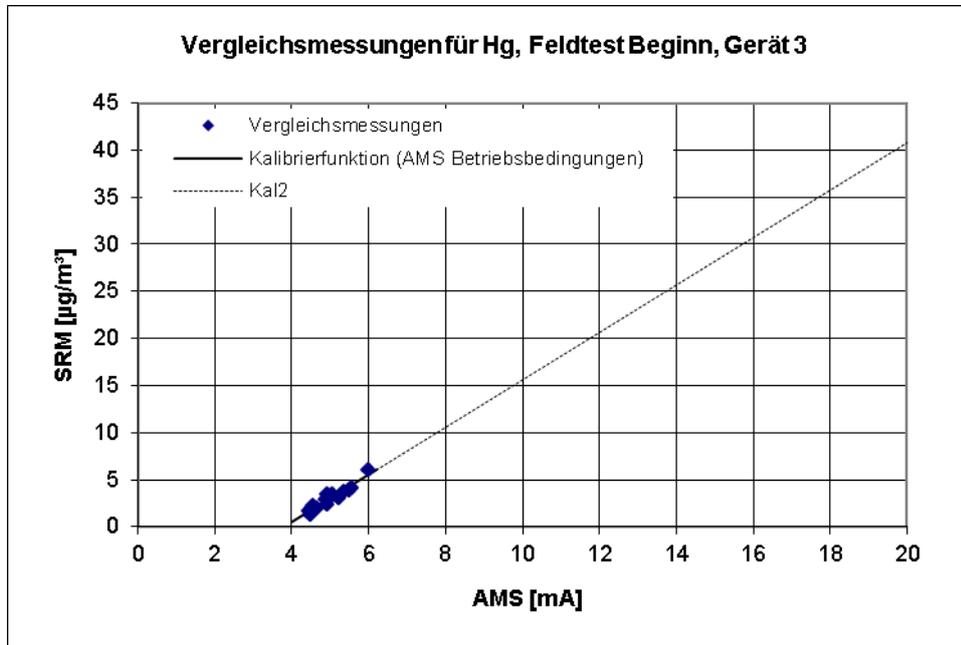


Abbildung 40: Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 3 für Hg

Tabelle 75: Variabilitätsprüfung, Gerät 3 für Hg

**Variabilitätsprüfung Gerät 3 für Hg:
2. Kalibrierung als Funktionsprüfung**

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m³ (ntr)	Gerät 1 µg/m³ (ntr)	Differenz D _i µg/m³ (ntr)	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m³ (ntr)	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m³ (ntr)
1	2,41	2,81	-0,40	-0,17	0,028
2	1,73	2,15	-0,42	-0,19	0,035
3	1,44	1,73	-0,29	-0,06	0,003
4	1,72	1,53	0,19	0,42	0,178
5	1,81	2,05	-0,24	-0,01	0,000
Mittelwert			-0,23		
Summe					0,245
Anzahl Messungen					5

Standardabweichung	$s_D =$	0,2 µg/m³
geforderte Messunsicherheit σ_0	$= 40\% \times E / 1,96 =$	6,1 µg/m³
k_V		0,9161
Prüfung	$s_D \leq 1,5 \times \sigma_0 \times k_V$	$s_D \leq 8,4$
Gerät 3 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		
$t_{0,95} (N-1)$		2,7764
Differenzenmittelwert	$ D =$	0,2 µg/m³
Prüfung	$ D \leq$	6,4
Die Kalibrierfunktion ist gültig		

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

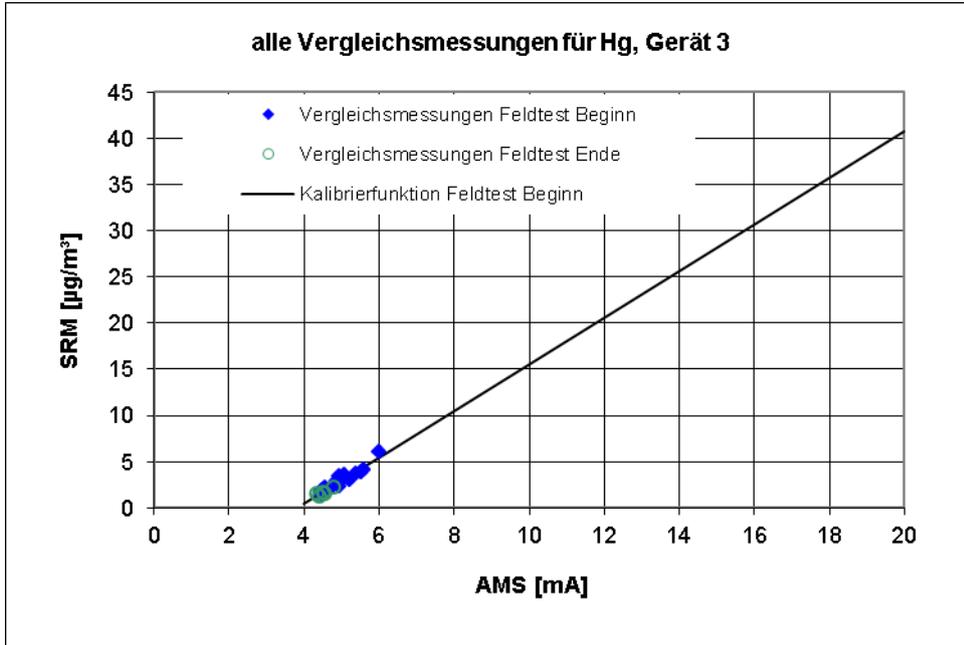


Abbildung 41: Darstellung Ergebnisse der Vergleichsmessungen und der Funktionsprüfung, Gerät 3 für Hg

6c.2 [7.2 Einstellzeit im Feldtest]

Die automatische Messeinrichtung muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an die Einstellzeit einhalten.

Die Prüfung ist mindestens einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldtests durchzuführen.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas) sowie einem geeigneten Ventil zum sprunghaften Wechsel zwischen Null- und Prüfgas.

Durchführung der Prüfung

Null- und Prüfgas wurden dem Messsystem mit dem gleichen Überschuss angeboten. Über ein zwischengeschaltetes Ventil war ein sprunghafter Wechsel zwischen den Gasen möglich. Der Zeitpunkt, an dem von Null- auf Prüfgas umgeschaltet wurde, bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Anstiegsmodus. Die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes der Geräteanzeige wurde erfasst.

Nach Erreichen des stabilen Endwertes wurde wieder Nullgas aufgegeben, der Wechselzeitpunkt bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Abfallmodus. Auch hier wurde die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes erfasst.

Zu Beginn und am Ende des Feldtests wurde die Einstellzeit im Zertifizierungsbereich bestimmt.

Bedingt durch die zyklische Arbeitsweise der Messeinrichtung ergeben sich große Unterschiede in der ermittelten Einstellzeit für die Messeinrichtung. Abhängig davon, an welcher Stelle ihres Messzyklus sich die Messeinrichtung gerade befindet, können sich Einstellzeiten zwischen 150 s und 380 s ergeben. Die Zykluszeit der Messeinrichtung ist 240 s. Wenn die Änderung der Konzentration ca. 10 bis 20 s vor der Sammelzeit startet, werden bereits im ersten Zyklus 90 % des Erwartungswertes erreicht. Dies entspricht einer Zeitspanne von ca. 150 s. Sollte der Start der Prüfgasaufgabe später sein, wird der nächste Zyklus noch benötigt und es können bis zu 380 s vergehen, bis 90 % des Erwartungswertes erreicht werden.

Auswertung

Es wurde für jede Messkomponente die Zeitspanne zwischen der sprunghaften Änderung der Prüfgasaufgabe und Erreichen von 90 % des Referenzpunktes für den Anstiegs- und 10 % des Referenzpunktes für den Abfallmodus bestimmt.

Der Mittelwert der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und der Mittelwert der Einstellzeiten im Abfallmodus werden berechnet. Der größere der beiden Mittelwerte der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und im Abfallmodus wird als Einstellzeit der AMS verwendet.

Bewertung

Es ergibt sich im Feldtest eine Einstellzeit von max. 345 s für die Messeinrichtung im Feldtest.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung nicht erfüllt, das Ergebnis liegt aber noch unter den Anforderungen für vergleichbare Komponenten wie HCl oder NH₃. Somit kann das Ergebnis akzeptiert werden.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Einstellzeiten der Messeinrichtungen sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 76: Einstellzeiten am Beginn des zusätzlichen Feldtests (Braunkohlekraftwerk)

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 – 45 µg/m³)

Hg feucht	Gerät 3
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 345 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 336 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 2,6 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 345 sec

Tabelle 77: Einstellzeiten am Ende des zusätzlichen Feldtests (Braunkohlekraftwerk)

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 – 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 3
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 335 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 331 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 1,2 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 335 sec

6c.3 [7.3 Lack-of-fit im Feldtest]

Die AMS muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an den Lack-of-fit einhalten.

Der Lack-of-fit ist mindestens zweimal während des Feldtests zu ermitteln.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas), einer Massendurchflussreglerstation sowie einem Datenerfassungssystem.

Durchführung der Prüfung

Die benötigten Referenzmaterialien wurden mit Hilfe eines kalibrierten Verdünnungssystems erzeugt. Die Prüfgaskonzentrationen wurden so gewählt, dass die Messwerte gleichmäßig über den Zertifizierungsbereich verteilt waren. Die Prüfgase wurden an der Sonde der AMS aufgegeben.

Die Referenzmaterialien mit den ungefähren Konzentrationen der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches wurden in folgender Reihenfolge aufgegeben:

0 % → 70 % → 40 % → 0 % → 60 % → 10 % → 30 % → 90 % → 0 %.

Durch Verwendung dieser Reihenfolge wurden Hystereseeffekte vermieden.

Nach jedem Wechsel der Konzentration wurden die Messsignale der AMS nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit ermittelt. Die Werte wurden jeweils über eine Einstellzeit gemittelt.

Auswertung

Die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen den Werten der AMS und den Werten der Referenzmaterialien wurde entsprechend Anhang C der DIN EN 15267-3 durchgeführt. Hierzu wurde mit den Werten der AMS (x-Werte) und den Werten des Referenzmaterials (c-Werte) eine Regressionsrechnung durchgeführt. Anschließend wurden die Mittelwerte der Geräteanzeigen der AMS für jede Konzentrationsstufe und der Abstand (Residuum) dieser Mittelwerte zur Regressionsgerade berechnet.

Es wurden am Anfang und am Ende des zusätzlichen Feldtests Linearitätsuntersuchungen für den Zertifizierungsbereich 0 bis 45 µg/m³ durchgeführt.

Bewertung

Die relativen Residuen liegen bei maximal -1,0 % des Zertifizierungsbereichs.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Prüfung des Lack-of-fit während des Feldtests sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

Tabelle 78: Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Feldtest 1
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 3			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
0,00	-0,02	-0,12	0,22
32,4	32,7	33,1	-0,98
17,6	17,9	17,9	-0,16
0,00	0,10	-0,12	0,49
26,9	27,6	27,5	0,36
5,10	4,76	5,11	-0,78
13,5	13,6	13,7	-0,27
37,7	38,9	38,6	0,84
0,00	0,00	-0,12	0,27
maximaler Wert		d_{c,rel}	-0,98

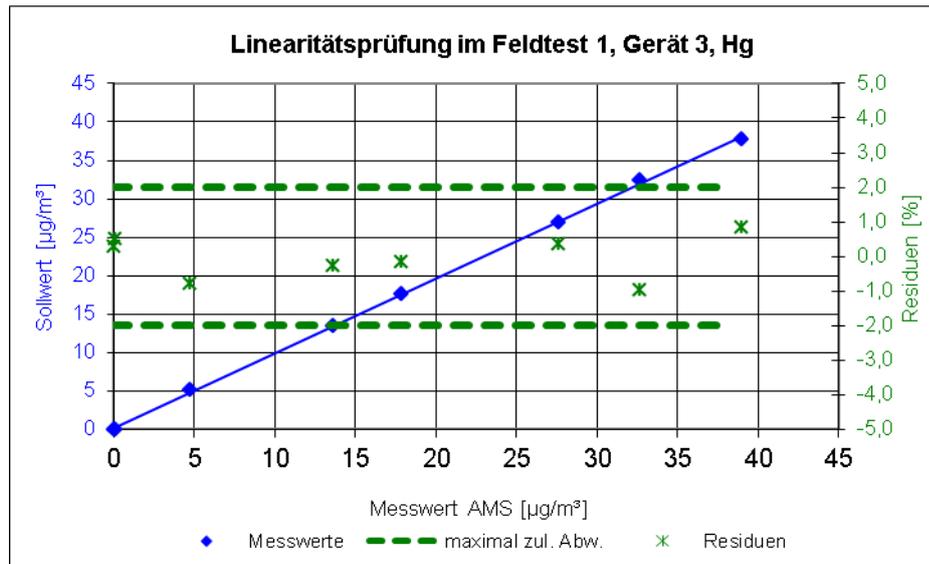


Abbildung 42: Darstellung der Linearität von Gerät 3 zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Tabelle 79: Linearitätsprüfung zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Feldtest 2
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 3			
Sollwert µg/m ³	Messwert µg/m ³	Regression µg/m ³	d _{c,rel} %
0,00	-0,07	-0,06	-0,02
31,5	32,2	32,3	-0,11
18,0	18,5	18,4	0,11
0,00	0,02	-0,06	0,18
27,0	27,7	27,7	0,16
4,50	4,22	4,56	-0,76
13,5	14,0	13,8	0,40
40,5	41,5	41,5	-0,13
0,00	0,02	-0,06	0,18
maximaler Wert		d_{c,rel}	-0,76

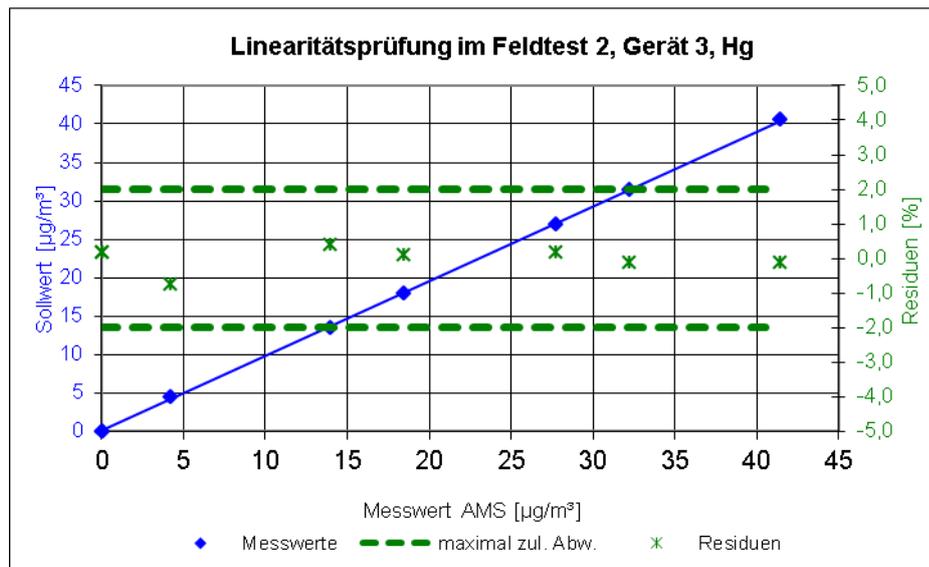


Abbildung 43: Darstellung der Linearität von Gerät 3 zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

6c.5 [7.5 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift]

Die automatische Messeinrichtung muss die festgelegten Mindestanforderungen an die zeitliche Änderung des Null- und Referenzpunktes einhalten.

Prüfstandards (beispielsweise Prüfgase) zur Kontrolle des Referenzpunktes müssen so gewählt werden, dass durch die Prüfstandards ein Messsignal zwischen 70 % und 90 % des Zertifizierungsbereiches erzeugt wird.

Die Drift im Wartungsintervall für Null- und Referenzpunkt darf 3,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert und für O₂ von 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Gerätetechnische Ausstattung

Während des Feldtests wurden alle Messwerte der Messeinrichtung mit einem Datenerfassungssystem Typ Yokogawa aufgezeichnet.

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas).

Durchführung der Prüfung

Die Überprüfung wurde mit der Messeinrichtung im Rahmen des Feldtests an der Braunkohlefeuerung im kleinsten geprüften Messbereich durchgeführt.

Die Lage von Null- und Referenzpunkt wurde während des Feldtests 6-mal überprüft. Die Geräte mussten im Rahmen des Feldtests nicht manuell nachjustiert werden. Die Messeinrichtung führte jedoch alle drei Tage eine automatische Justierung durch. Wartungsarbeiten beschränkten sich auf die Kondensatableitung. Das Nachfüllen des Vorratsbehälters für die Kalibrierlösung des internen Prüfgasgenerators war nicht erforderlich.

Auswertung

Über den gesamten Zeitraum des zusätzlichen Feldtests hat die Messeinrichtung die Anforderungen an die Drift eingehalten, manuelle Nachjustierungen haben nicht stattgefunden.

Bewertung

Die Abweichungen der Nullpunkte von den Sollwerten liegen über den gesamten Zeitraum unterhalb von 0,3 %, die Abweichungen der Referenzpunkte von den Sollwerten liegen unterhalb von 2,5 % jeweils bezogen auf den Zertifizierungsbereich.

Damit ist die Mindestanforderung erfüllt

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse der Driftuntersuchung für Null- und Referenzpunkt sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 80: Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest
 Messbereich 0 bis 45 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 45 µg/m³							
		Gerät 3				Gerät 3			
		Nullpunkt			Abgleich ja/nein	Referenzpunkt			Abgleich ja/nein
Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³	Abw. in % MBE	Istwert µg/m³	Sollwert µg/m³		Abw. in % MBE			
26.01.2012	-	0,19	0,00	-	nein	36,60	36,20	-	nein
31.01.2012	5	0,12	0,00	0,3	nein	36,37	35,80	1,3	nein
10.02.2012	10	-0,01	0,00	0,0	nein	36,37	35,30	2,4	nein
15.02.2012	5	0,00	0,00	0,0	nein	35,57	34,80	1,7	nein
23.02.2012	8	0,00	0,00	0,0	nein	36,33	35,20	2,5	nein
01.03.2012	7	0,00	0,00	0,0	nein	38,73	38,06	1,5	nein

TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH

20. März 2013

9. Anhang – Teil 3: Zusatzuntersuchungen im Abgas eines Kalkdrehrohrofens zur Zulassung der Hg-Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH

1. Einleitung

Im 27. Fachgespräch „Prüfberichte“ in Halle wurde beschlossen, dass Quecksilber-Messeinrichtungen nur für den Anlagentyp zugelassen werden, an dem sie auch einen Feldtest durchgeführt haben. Deshalb erhielten die seit 2011 zugelassenen Messeinrichtungen nur Zulassungen, die sich auf Anlagen der 17. BImSchV beschränkten. Anlagen, die durch die Mitverbrennung von Abfällen unter die Anforderungen der 17. BImSchV fallen, wurden explizit ausgenommen. Im Nachgang zu der o.g. Sitzung wurde die Durchführung eines vereinfachten Feldtests vereinbart. Durch ein definiertes Versuchsprogramm soll so die Zulassung auch an anderen Anlagen möglich gemacht werden. Für den vereinfachten Feldtest wurde das folgende Vorgehen vereinbart:

Es ist zur Erweiterung der Bekanntgabe ein mindestens vierwöchiger Feldtest erforderlich, der mit einem installierten Messgerät SM-4 durchgeführt wird. Soweit es sich hierbei um eine Messeinrichtung handelt, für die keine Einbaubescheinigung und Erstkalibrierung an der jeweiligen Anlage vorliegt, wie im Fall des hier dargestellten Tests, ist das folgende Vorgehen vorgesehen:

- Einbau der Messeinrichtung einschließlich Probetrieb durch den Gerätehersteller.
- Übernahme der Messeinrichtung durch das Prüfinstitut für die Durchführung der Prüfungen
- Vollständige Funktionsprüfung und Kalibrierung über drei Tage (QAL2) mit 15 Vergleichsmessungen zu Beginn der 4-wöchigen Kampagne
- Wöchentliche Null- und Referenzpunktkontrolle gemäß QAL3-Prozedere
- Funktionsprüfung (AST) mit 5 Vergleichsmessungen am Ende der 4-wöchigen Kampagne zur Bestätigung der Kalibrierfunktion

Das vorliegende Dokument beschreibt die Durchführung eines zusätzlichen Feldtests im Abgas eines Kalkdrehrohrofens. Der Test erfolgte vom 23.08.2012 bis zum 15.10.2012.

2. Aufgabenstellung

2.1 Art der Prüfung

Im Auftrag der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH wurden von der TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH Zusatzuntersuchungen zur Erweiterung der Zulassung entsprechend den Richtlinien für kontinuierliche Emissionsmessungen für die Messeinrichtung SM-4 vorgenommen.

2.2 Zielsetzung

Der Antrag für die vom Hersteller angestrebte Zertifizierung bezog sich auf Messungen für Anlagen gemäß zur Zulassung der Messeinrichtung auch für Anlagen gemäß TA Luft.

Die Zusatzuntersuchungen der Messeinrichtung erfolgten unter Anwendung der deutschen und europäischen Richtlinien über die Mindestanforderungen zur Prüfung und Zulassung von Emissionsmesseinrichtungen. Hierzu gehören insbesondere:

- [1] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen; Richtlinien über:
 - die Eignungsprüfung von Mess- und Auswerteeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen und die kontinuierliche Erfassung von Bezugs- bzw. Betriebsgrößen zur fortlaufenden Überwachung der Emissionen besonderer Stoffe, RdSchr. d. BMU vom 13.6.2005-IG I 2-45 053/5 und vom 4.8.2010 - IG I 2-51 134/0.
- [2] Richtlinie DIN EN 15267-01:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 1: Grundlagen
- [3] Richtlinie DIN EN 15267-02:2009
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und
Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung
- [4] Richtlinie DIN EN 15267-03:2008
Luftbeschaffenheit -Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen -
Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen
zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen
- [5] Richtlinie VDI 4203, Blatt 1, Oktober 2001,
Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen, Grundlagen
- [6] Richtlinie DIN EN 14181, September 2004,
Emissionen aus stationären Quellen -
Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen

2.3 Bestimmung der Gesamtunsicherheit

Die Ergebnisse der Zusatzuntersuchungen am Kalkdrehrohrföfen führten nicht zu einer neuen Unsicherheitsberechnung, da die hier dargestellten Untersuchungen gemäß Beschluss der zuständigen Stelle nur mit einer Messeinrichtung durchgeführt werden mussten.

4. Prüfprogramm

4.1 Laborprüfung

Im Rahmen der vorliegenden Zusatzuntersuchungen waren keine Laboruntersuchungen erforderlich.

4.2 Feldtest

Der Feldtest erfolgte im Abgas eines Kalkdrehrohrofens mit einer vollständigen Messeinrichtung des Typs SM-4 Gerät 4 mit der Seriennummer 821.

Art der Anlage:	Drehrohrföfen zur Kalkproduktion Mitverbrennung von produktionsspezifischen Gewerbeabfällen, Feuerung mittels Erdgas und Festbrennstoffen, bei Mitverbrennung Braunkohlestaub oder Erdgas
Abgasreinigungsanlage (wesentliche Elemente vor Messstelle):	Zyklon und nachgeschalteter Elektrofilter
Einbausituation der Messgeräte:	Die Messeinrichtung war im vertikalen Abgaskamin mit 3,8 m Durchmesser installiert. Die Einlaufstrecke ist > 5 d die Auslaufstrecke > 3 d. Auf der gleichen Ebene sind die Messöffnungen für die Vergleichsmessungen installiert. Die Messstrecke entspricht den Anforderungen der Richtlinie DIN EN 15259.
Abgasrandbedingungen: Feuchte: Temperatur: Staubgehalt:	ca. 11 Vol.-% f _f ca. 120 °C < 10 mg/m ³

Der Test erfolgte vom 23.08.2012 bis zum 15.10.2012. Die Messeinrichtung war in einem klimatisierten Messgeräteraum installiert. Die Messgasleitung hatte eine Länge von 15 m.

Während des gesamten Feldtests an der Anlage ergaben sich keine Störungen oder Ausfälle an der Messeinrichtung.

Zusammen mit der Kalibrierung der Messeinrichtung ergab sich somit das folgende Untersuchungsprogramm für die Messeinrichtung an der Großfeuerungsanlage.

- Funktionsprüfung der Geräte
- Dichtigkeitskontrolle
- Überprüfung der Einstellzeit
- Überprüfung der Linearität (Lack-of-fit)
- Überprüfung der Kalibrierfunktion
- Überprüfung der Null- und Referenzpunktdrift

Während des Tests war die Messeinrichtung wie in der folgenden Tabelle beschrieben eingestellt:

Tabelle 81: Eingestellte Zertifizierungsbereiche während des zusätzlichen Feldtests

Komponente	Zertifizierungsbereiche	
Hg	0 – 45	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

5. Standardreferenzmessverfahren

5.1 Messverfahren (kontinuierliche Messverfahren)

Hier nicht relevant.

5.2 Messverfahren (diskontinuierliche Messverfahren)

Messobjekt:	Quecksilber, gasförmig (Hg partikelförmig < 1 µg/m ³)
Messverfahren / Probenahme und Analyse:	DIN EN 13211, Juni 2001
Analyse / Probenahme:	AAS-Kaltdampftechnik / nur Gasphase ^{*)}
Messplatzaufbau	
Entnahmesonde:	Quarz, beheizt auf 180 °C
Maximale Eintauchtiefe:	2,5 m
Partikelfilter:	Quarzfaserfilter Whatman, 1851, 50 mm (Instack-Filter, Temperatur 20 °C über Taupunkt)
Partikelfilter:	Quarzwatte im Filtergehäuse aus Quarz, beheizt durch Abgas (Instack), Quarzwatte, 8 µ, Heraeus Quarzglas
Gasvolumenmessgerät:	Gasuhr (Bauart: trocken)
Absorptionseinrichtung:	100 ml-Waschflaschen mit Fritten D2 (zweifach)
Sorptionsmittel:	Lösung aus 22 g KMnO ₄ , 2 ml HCl (1 mol/l) in 1 l 10%iger H ₂ SO ₄ , je 35 ml
Probennachbehandlung:	Zugabe von 10%iger wässriger (NH ₃ OH)Cl ⁻ Lösung
Abstand Sonde / Abscheideelement:	2,2 m
Standzeit der Proben:	7 Tage
Transport und Lagerung:	in PP-Bechern mit PE-Deckeln, gekühlt
Analytische Bestimmung	
Analysengerät:	Fa. Seefelder / HG 254 A
Reduktionsmittel / Wellenlänge	SnCl ₂ , 253,6 nm
Aliquot:	20 ml
Standards (Hg ²⁺):	Standardlösung (Merck, 1000 mg/l), Standardaddi- onsverfahren
Verfahrenskenngrößen	
Nachweisgrenze:	0,025 µg / 0,4 µg/m ³ bei 0,06 m ³ Probengas- volumen
Maßnahmen zur Qualitätssicherung:	

Dichtheitsbestimmung der Probenahmeeinrichtung,
Bestimmung des Gesamtleerwerts der Probenahmeeinrichtung

*) durch Voruntersuchungen an der Anlage konnte sichergestellt werden, dass kein partikelgebundenes Quecksilber im Abgas vorliegt

5.3 Ermittlung der Abgasrandbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit:	Prandtl'sches Staurohr mit Mikromanometer
Hersteller / Typ / Messbereich / Nachweisgrenze:	Müller / MP6KSR / 0-6000 Pa / 2 m/s
Letzte Überprüfung / Kalibrierung:	vor der Messung / Januar 2012
kontinuierliche Erfassung:	Messung an einem Punkt im Messquerschnitt, Aufzeichnung durch Registriereinrichtung
Statischer Druck im Abgaskamin:	Manometer nach 5.1.1
Luftdruck in Höhe der Probenahmestelle:	Barometer
Hersteller / Typ / Messbereich:	Lufft / Taschenb. / 650 - 1050 mbar
Letzte Überprüfung / Kalibrierung:	Januar 2012
Abgastemperatur:	NiCr-Ni-Thermoelement
Hersteller / Typ:	Thermoelement: MTB / Typ K
Temperaturmessgerät, Hersteller / Typ / Messbereich:	BEHA GmbH / 93449 / 0 - 1250°C
kontinuierliche Ermittlung und Aufzeichnung:	Messung an einem Punkt im Messquerschnitt, Aufzeichnung durch Registriereinrichtung /Messdatenerfassung gemäß 5.2.8/5.3.8
Wasserdampfanteil im Abgas (Abgasfeuchte):	Adsorption an Silikagel / Gravimetrie
Hersteller (Waage) / Typ / Messbereich:	Sartorius / PT 600 / 0 - 600 g
Abgasdichte:	berechnet unter Berücksichtigung der Abgasbestandteile an Sauerstoff (O ₂), Kohlendioxid (CO ₂), Kohlenmonoxid (CO, soweit relevant), Stickstoff (mit 0,933 % Argon), Abgasfeuchte (Wasserdampfanteil im Abgas) sowie der Abgastemperatur und Druckverhältnisse im Kanal

5.4 Prüfgase und Prüfstandards

Während der Prüfung zur Justierung der Geräte benutzte Prüfgase (Prüflinge und TÜV-Messeinrichtungen)

Nullgas: Stickstoff 5.0
gereinigte getrocknete Luft (Instrumentenluft)

Zur Prüfung der Messeinrichtung wurde ein Prüfgasgenerator vom Typ HOVACAL eingesetzt (Modell Digital 211t). Der Prüfgasgenerator war mit einem Hauptmassenstromregler im Bereich 0 bis 16 l/min und einem weiteren mit 0 bis 5 l/min ausgestattet. Zur Bestimmung des zudosierten Flüssigkeitsstroms wurde ein Waage (Acculab) eingesetzt.

Es wurden 2 verschiedene Prüflösungen eingesetzt im Konzentrationsbereich vom 0,15 mg/l Hg bis 0,22 mg/l Hg. Es wurde mit einem Trägergasstrom von ca. 10 l/min gearbeitet, die Feuchtegehalte im Prüfgas bewegten sich im Bereich von 5 bis über 30 Vol.-% bezogen auf feuchtes Gas.

Die eingesetzten Prüflösungen bestehen aus in bidestilliertem Wasser gelösten analysenreinem HgCl_2 . Die Lösungen wurden durch Zugabe von geringen Mengen HCl (Konzentration in der fertigen Lösung: 0,0004 mol/l) stabilisiert.

Für die Prüfungen wird nur Material und Gerät eingesetzt, das zum Zeitpunkt der Prüfung dem Qualitätsmanagement der TEU nach DIN EN 17025 entsprochen hat.

6. Prüfergebnisse

6.1 [Funktionsprüfung zu Beginn und am Ende der Untersuchungen]

Zu Beginn und am Ende der Zusatzuntersuchungen ist eine Funktionsprüfung der Messeinrichtung durchzuführen. Gemäß DIN EN 14181 sind im Rahmen der Funktionsprüfung (AST) für extraktive AMS die folgenden Punkte zu untersuchen:

- *Probenahmeeinrichtung*
- *Dokumentation und Kontrollbuch*
- *Funktionstüchtigkeit*
- *Dichtheitsprüfung*
- *Überprüfung des Null- und Referenzpunktes*
- *Linearität*
- *Querempfindlichkeiten*
- *Null- und Referenzpunktdrift (Kontrolle)*
- *Einstellzeit*
- *Bericht.*

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung wurde mit einer vollständigen Messeinrichtungen vom Typ SM-4 durchgeführt. Die Probenahmeleitung hatte eine Länge von 15 m. Die Probenahmeeinrichtung ist in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben. Im Messgerät ist die Software mit der Versionsnummer 6.37 implementiert. Zur Prüfgasaufgabe wurde ein Prüfgasgenerator von Typ HOVACAL eingesetzt.

Durchführung der Prüfung

Die Messeinrichtung und das Handbuch wurden auf Vollständigkeit und Übereinstimmung mit der eignungsgeprüften Version überprüft. Eine Dichtigkeitsüberprüfung nach Herstellerspezifikationen wurde durchgeführt. Null- und Referenzpunktkontrollen wurden regelmäßig während des gesamten Feldtests durchgeführt.

Eine Prüfung der extraktiven Probenahme auf Filterung von Feststoffen, Vermeidung von chemischen Reaktionen in der Probenahmeeinrichtung, Vermeidung von Mitnahmeeffekten und effektive Kontrolle von Wasserkondensat wurde durchgeführt.

Auswertung

Die Messeinrichtung für den Test an dem Kalkdrehrohröfen war baugleich mit den beiden Messeinrichtungen aus der Eignungsprüfung und besteht aus folgenden Teilen:

- Probenahmesystem mit Sonde, Filter, Verdünnungssystem, thermokatalytischem Konverter, dem Verdampfer für den Prüfgasgenerator, und der Steuerungseinheit
- der beheizten Messgasleitung (im Rahmen der Eignungsprüfung mit 15 m Länge)
- dem Analysatorgehäuse mit Bypasspumpe, Detektor und Kalibriergasgenerator und
- der Bedienungsanleitung

Die Messeinrichtung arbeitet mit der Softwareversion 6.37.

Die Messeinrichtung verfügt über einen Feinfilter in der Sonde, der sicherstellt, dass das Probenahmesystem nicht kontaminiert wird. Zusätzlich wurde bei der Materialauswahl der Probengasführenden Teile darauf geachtet, dass nur für Hg geeignete Materialien wie z.B. PFA eingesetzt werden.

Die Messeinrichtung spült während jedes Zyklus (alle vier Minuten) die komplette Probenahme mit Druckluft frei. Die Probenahmeeinrichtung entsprach im durchgeführten Test dem eignungsgeprüften Zustand, eine Dokumentation für die geprüfte Messeinrichtung ist vor-

handen. Da es sich um eine Probeinstallation handelte, wurden die Kontrollunterlagen durch das Prüfinstitut im Rahmen der Prüfung geführt. Querempfindlichkeitsuntersuchungen wurden im Rahmen der Eignungsprüfung untersucht, weitere Querempfindlichkeitskontrollen waren aufgrund der Abgasmatrix an der Anlage nicht erforderlich. Die Messeinrichtung war während der Untersuchungen funktionsfähig und dicht. Linearitätsuntersuchungen und die Bestimmung der Einstellzeit sind gesondert in den folgenden Punkten dargestellt. Die Probenahmeeinrichtung ist für die Anwendung an dem Kalkdrehrohrföfen geeignet.

Bewertung

Eine Funktionsprüfung der Messeinrichtung wurde am Anfang und am Ende der Untersuchungen am Kalkdrehrohrföfen durchgeführt. Die Messeinrichtung entsprach während der Untersuchungen dem eignungsgeprüften Zustand und war funktionsfähig und dicht.

Damit werden die Bedingungen dieser Anforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Hier nicht erforderlich

6c.1 [7.1 Kalibrierfunktion]

Die Kalibrierfunktion ist durch Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzmessverfahren zu ermitteln.

Der Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion muss mindestens 0,90 betragen. Die nach DIN EN 14181 ermittelte und zur Kalibrierfunktion gehörende Variabilität muss die in den entsprechenden rechtlichen Regelungen festgelegte maximal zulässige Messunsicherheit einhalten.

Die Kalibrierfunktion muss nach DIN EN 14181 auf der Basis von mindestens 15 Messungen ermittelt werden. Die Kalibrierfunktion ist zweimal zu ermitteln, einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldtests.

Falls die Konzentration im Feldtest konstant ist, kann die Kalibrierfunktion in Übereinstimmung mit der DIN EN 14181 durch zusätzliche Verwendung von Nullpunkt- und Referenzpunktwerten, die im Feldtest ermittelt wurden, aufgestellt werden.

Gerätetechnische Ausstattung

Standardreferenzmessverfahren für die jeweiligen Messkomponenten siehe Kapitel 5.

Durchführung der Prüfung

Die Kalibrierfunktion wurde zu Beginn des Feldversuches bestimmt. Am Ende des Feldtest wurde die Kalibrierung durch fünf weitere Messungen im Rahmen der Funktionsprüfung überprüft. Für die Berechnung der Kalibrierfunktion wurden für die AMS und das Standardreferenzmessverfahren die gleichen Abgasrandparameter verwendet. Wie in DIN EN 14181 beschrieben, wurden bei der Kalibrierung 15 Messungen über drei Tage verteilt durchgeführt. Die Messpunkte wurden nach DIN EN 15259 ausgewählt.

Auswertung

Die Kalibrierfunktion wurden nach DIN EN 14181 anhand von anfangs 15 Messungen und 5 Messungen am Ende ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen wurden bezogen auf den Grenzwert für Quecksilber gemäß 17. BImSchV ausgewertet. Problematisch war, dass während der Messungen aus betriebstechnischen Gründen kein Einfluss auf die Hg-Konzentration im Abgas genommen werden konnte. Aufgrund der geringen Variation der Messwerte wurde in die Berechnung ein Null- und ein Referenzpunkt mit aufgenommen, der an der Messeinrichtung mittels Prüfgasgenerator aufgenommen wurde.

Bewertung

Der ermittelte Korrelationskoeffizient R^2 der Kalibrierfunktion beträgt 0,97. Die Geräte haben die Variabilitätsprüfung bestanden.

Ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen dem Referenzmessverfahren und der Geräteanzeige konnte nachgewiesen werden unter Berücksichtigung von einem externen Null- und Referenzpunkt.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 74** und **Tabelle 75** sowie in **Abbildung 40** und in **Abbildung 41** im Folgenden dargestellt.

Tabelle 82: Parameter der 1. Kalibrierung, Gerät 4 für Hg

SM-4 im Feldtest: Parameter Gerät 4, 1. Kalibrierung

Komponente	Hg
Gaszustand Messgerät	nf
Messbereich	0 - 45,5 µg/m ³
Zertifizierungsbereich	0 - 45 µg/m ³
Rechenmethode *)	Punktehaufen mit 0- und Ref.-Punkt
Steigung b	2,841 µg/m ³ / mA
Achsenabschnitt a	-11,330 µg/m ³
Standardabweichung s _D	1,33 µg/m ³
Korrelationskoeffizient R ²	0,9683
Emissionsgrenzwert (E)	30 µg/m ³
Konfidenzintervall	40 % des Grenzwertes
Konfidenzintervall	12 µg/m ³
15 % des Grenzwertes	4,5 µg/m ³
Differenz y _{smax} - y _{smin}	4,4 µg/m ³

*) Differenz y_{smax} - y_{smin} ist kleiner 15 % des Grenzwertes

Variabilitätsprüfung Gerät 4

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m ³ (ntr)	Messwerte AMS µg/m ³ (ntr)	Differenz D _i µg/m ³	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m ³	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m ³
1	6,27	7,47	-1,20	-1,21	1,47
2	6,57	7,39	-0,82	-0,83	0,70
3	5,65	7,35	-1,70	-1,71	2,94
4	6,58	7,44	-0,86	-0,87	0,76
5	7,02	7,75	-0,73	-0,74	0,55
6	5,22	5,23	-0,01	-0,02	0,00
7	4,74	5,10	-0,36	-0,37	0,14
8	4,55	5,18	-0,63	-0,64	0,41
9	4,25	5,21	-0,96	-0,97	0,95
10	4,75	5,09	-0,34	-0,35	0,13
11	5,93	5,83	0,10	0,09	0,01
12	7,26	5,60	1,66	1,65	2,71
13	8,64	5,66	2,98	2,97	8,80
14	8,11	5,98	2,13	2,12	4,48
15	7,02	6,07	0,95	0,94	0,88
Mittelwert			0,01		
Summe					24,92
Anzahl Messungen					15

Standardabweichung	s _D =	1,33 µg/m ³
geforderte Messunsicherheit σ ₀	= 40% x E / 1,96 =	6,1 µg/m ³
k _v		0,9761
Prüfung	s _D ≤ σ ₀ x k _v	s _D ≤ 6,0
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		

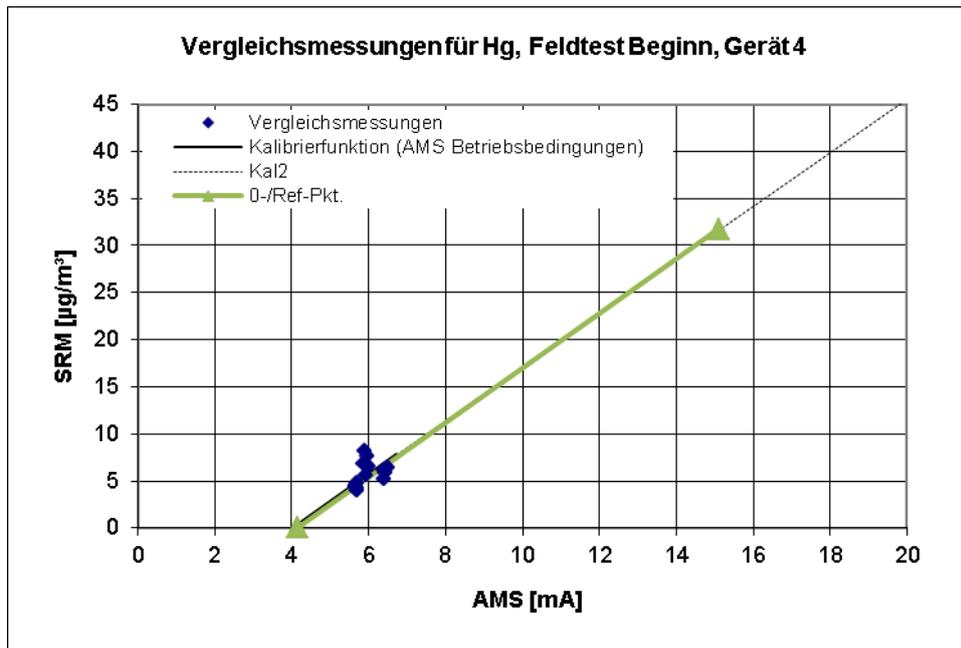


Abbildung 44: Darstellung Ergebnisse der 1. Vergleichsmessung, Gerät 4 für Hg

Tabelle 83: Variabilitätsprüfung, Gerät 4 für Hg

Messgerät: SM-4 im Feldtest

**Variabilitätsprüfung Gerät 4 für Hg:
2. Kalibrierung als Funktionsprüfung**

Nr	Vergleichs- Verfahren µg/m³ (ntr)	Gerät 1 µg/m³ (ntr)	Differenz D _i µg/m³ (ntr)	Differenz D _i - D _{Mittel} µg/m³ (ntr)	Differenz (D _i - D _{Mittel}) ² µg/m³ (ntr)
1	6,21	6,73	-0,52	0,06	0,003
2	6,81	8,45	-1,64	-1,06	1,128
3	4,61	5,26	-0,65	-0,07	0,005
4	6,64	6,10	0,54	1,12	1,250
5	5,70	6,32	-0,62	-0,04	0,002
Mittelwert			-0,58		
Summe					2,388
Anzahl Messungen					5

Standardabweichung	$s_D =$	0,8 µg/m³
geforderte Messunsicherheit σ_0	$= 40\% \times E / 1,96 =$	6,1 µg/m³
k_V		0,9161
Prüfung	$s_D \leq 1,5 \times \sigma_0 \times k_V$	$s_D \leq 8,4$
Gerät 1 hat die Variabilitätsprüfung bestanden.		
$t_{0,95 (N-1)}$		2,7764
Differenzenmittelwert	$ D =$	0,6 µg/m³
Prüfung	$ D \leq$	7,1
Die Kalibrierfunktion ist gültig		

Bericht über die Ergänzungsprüfung der Messeinrichtung SM-4 der Firmen Mercury Instruments GmbH und IMT Innovative Messtechnik GmbH für die Komponente Hg, Bericht-Nr.: 936/21221608/A

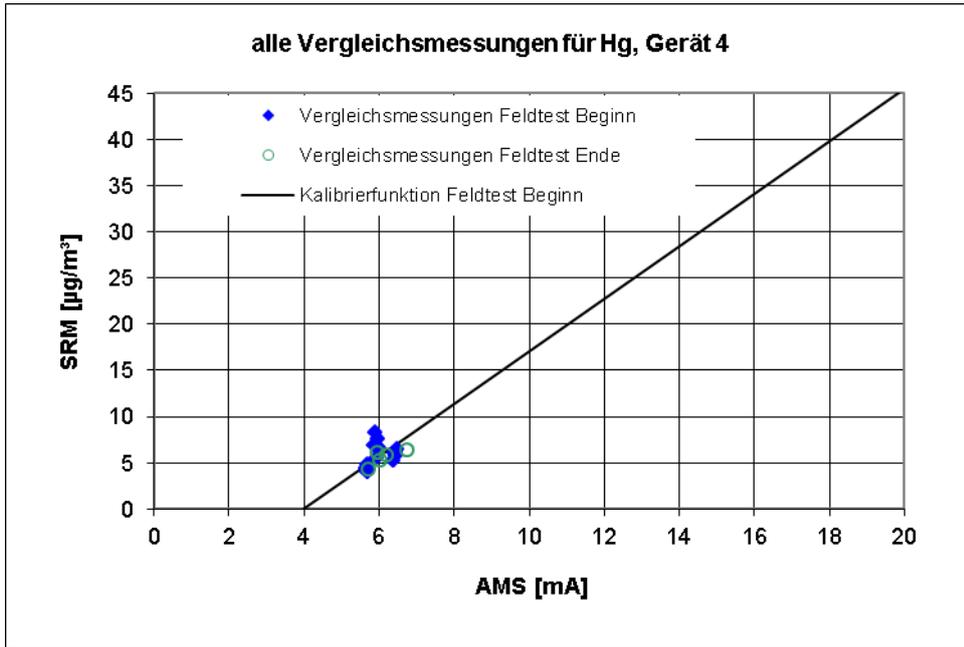


Abbildung 45: Darstellung Ergebnisse der Vergleichsmessungen und der Funktionsprüfung, Gerät 3 für Hg

6c.2 [7.2 Einstellzeit im Feldtest]

Die automatische Messeinrichtung muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an die Einstellzeit einhalten.

Die Prüfung ist mindestens einmal zu Beginn und einmal am Ende des Feldtests durchzuführen.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas) sowie einem geeigneten Ventil zum sprunghaften Wechsel zwischen Null- und Prüfgas.

Durchführung der Prüfung

Null- und Prüfgas wurden dem Messsystem mit dem gleichen Überschuss angeboten. Über ein zwischengeschaltetes Ventil war ein sprunghafter Wechsel zwischen den Gasen möglich. Der Zeitpunkt, an dem von Null- auf Prüfgas umgeschaltet wurde, bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Anstiegsmodus. Die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes der Geräteanzeige wurde erfasst.

Nach Erreichen des stabilen Endwertes wurde wieder Nullgas aufgegeben, der Wechselzeitpunkt bildete den Startzeitpunkt der Einstellzeit im Abfallmodus. Auch hier wurde die Zeitspanne zwischen dem Startzeitpunkt und dem Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes erfasst.

Zu Beginn und am Ende des Feldtests wurde die Einstellzeit im Zertifizierungsbereich bestimmt.

Bedingt durch die zyklische Arbeitsweise der Messeinrichtung ergeben sich große Unterschiede in der ermittelten Einstellzeit für die Messeinrichtung. Abhängig davon, an welcher Stelle ihres Messzyklus sich die Messeinrichtung gerade befindet, können sich Einstellzeiten zwischen 150 s und 380 s ergeben. Die Zykluszeit der Messeinrichtung ist 240 s. Wenn die Änderung der Konzentration ca. 10 bis 20 s vor der Sammelzeit startet, werden bereits im ersten Zyklus 90 % des Erwartungswertes erreicht. Dies entspricht einer Zeitspanne von ca. 150 s. Sollte der Start der Prüfgasaufgabe später sein, wird der nächste Zyklus noch benötigt und es können bis zu 380 s vergehen bis, 90 % des Erwartungswertes erreicht werden.

Auswertung

Es wurde für jede Messkomponente die Zeitspanne zwischen der sprunghaften Änderung der Prüfgasaufgabe und Erreichen von 90 % des Referenzpunktes für den Anstiegs- und 10 % des Referenzpunktes für den Abfallmodus bestimmt.

Der Mittelwert der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und der Mittelwert der Einstellzeiten im Abfallmodus werden berechnet. Der größere der beiden Mittelwerte der Einstellzeiten im Anstiegsmodus und im Abfallmodus wird als Einstellzeit der AMS verwendet.

Die Untersuchungen erfolgten im Messbereich 0 bis 30 und 0 bis 45 µg/m³.

Bewertung

Es ergibt sich im Feldtest eine Einstellzeit von max. 366 s für die Messeinrichtung im Feldtest. Signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen im Messbereich 0 bis 30 und 0 bis 45 wurden nicht ermittelt.

Damit werden die Bedingungen der Mindestanforderung nicht erfüllt, das Ergebnis liegt aber noch unter den Anforderungen für vergleichbare Komponenten wie HCl oder NH₃. Somit kann das Ergebnis akzeptiert werden.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Einstellzeiten der Messeinrichtungen sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 84: Einstellzeiten am Beginn des zusätzlichen Feldtests (Kalkdrehrohrofen)

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 – 45 µg/m³)

Hg feucht	Gerät 4
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 366 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 345 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 5,7 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 366 sec

Tabelle 85: Einstellzeiten am Ende des zusätzlichen Feldtests (Kalkdrehrohrofen)

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 – 45 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 4
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 359 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 361 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = -0,6 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 359 sec

Tabelle 86: Einstellzeiten am Beginn des zusätzlichen Feldtests
 (Kalkdrehrohrföfen)

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 – 30 µg/m³)

Hg feucht	Gerät 4
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 358 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 353 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 1,4 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 358 sec

Tabelle 87: Einstellzeiten am Ende des zusätzlichen Feldtests
 (Kalkdrehrohrföfen)

Messgerät: SM-4 im Feldtest (Maximalwerte)
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 – 30 µg/m³)

Hg, feucht	Gerät 4
t ₉₀ für den Anstieg	t _r = 365 sec
t ₉₀ für den Abfall	t _f = 363 sec
rel. Differenz der t ₉₀	t _d = 0,8 %
Einstellzeit	t ₉₀ = 365 sec

6c.3 [7.3 Lack-of-fit im Feldtest]

Die AMS muss die für den Labortest festgelegte Mindestanforderung an den Lack-of-fit einhalten.

Der Lack-of-fit ist mindestens zweimal während des Feldtests zu ermitteln.

Gerätetechnische Ausstattung

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas), einer Massendurchflussreglerstation sowie einem Datenerfassungssystem.

Durchführung der Prüfung

Die benötigten Referenzmaterialien wurden mit Hilfe eines kalibrierten Verdünnungssystems erzeugt. Die Prüfgaskonzentrationen wurden so gewählt, dass die Messwerte gleichmäßig über den Zertifizierungsbereich verteilt waren. Die Prüfgase wurden an der Sonde der AMS aufgegeben.

Die Referenzmaterialien mit den ungefähren Konzentrationen der oberen Grenze des Zertifizierungsbereiches wurden in folgender Reihenfolge aufgegeben:

0 % → 70 % → 40 % → 0 % → 60 % → 10 % → 30 % → 90 % → 0 %.

Durch Verwendung dieser Reihenfolge wurden Hystereseeffekte vermieden.

Nach jedem Wechsel der Konzentration wurden die Messsignale der AMS nach einer Wartezeit, entsprechend der vierfachen Einstellzeit, durch drei aufeinander folgende einzelne Ablesungen im Abstand von jeweils der einfachen Einstellzeit ermittelt. Die Werte wurden jeweils über eine Einstellzeit gemittelt.

Auswertung

Die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen den Werten der AMS und den Werten der Referenzmaterialien wurde entsprechend Anhang C der DIN EN 15267-3 durchgeführt. Hierzu wurde mit den Werten der AMS (x-Werte) und den Werten des Referenzmaterials (c-Werte) eine Regressionsrechnung durchgeführt. Anschließend wurden die Mittelwerte der Geräteanzeigen der AMS für jede Konzentrationsstufe und der Abstand (Residuum) dieser Mittelwerte zur Regressionsgerade berechnet.

Für die Messeinrichtung wurden Untersuchungen im Messbereich 0 bis 30 und 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten am Anfang und am Ende des zusätzlichen Feldtests.

Bewertung

Die relativen Residuen liegen bei maximal -1,78 % des Messbereiches 0 bis 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und 1,40 % des Messbereiches 0 bis 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Damit wurde die Mindestanforderung erfüllt.

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse zur Prüfung des Lack-of-fit während des Feldtests sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

Tabelle 88: Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 4			
Sollwert µg/m ³	Messwert µg/m ³	Regression µg/m ³	d _{c,rel} %
31,5	31,0	30,9	0,22
27,0	26,8	26,6	0,44
18,0	18,0	17,9	0,22
0,00	0,61	0,52	0,20
4,50	4,73	4,86	-0,29
13,5	13,4	13,5	-0,22
40,5	39,4	39,6	-0,44
maximaler Wert		d_{c,rel}	0,44

maximale Unsicherheit $u = 0,114 \mu\text{g}/\text{m}^3 = \max(d_{c,rel}) * \text{ZB} / \sqrt{3}$ (D.6)

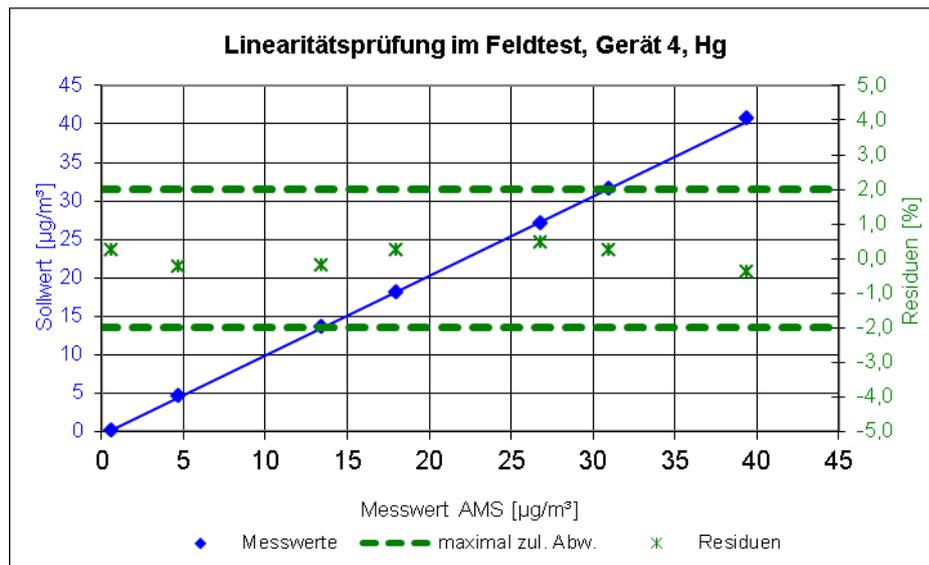


Abbildung 46: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Tabelle 89: Linearitätsprüfung zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Labortest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 45 µg/m³)

Gerät 4			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
31,5	31,0	30,4	1,33
27,0	26,6	26,2	0,89
18,0	17,9	17,7	0,44
0,00	0,84	0,72	0,27
4,50	4,45	4,96	-1,13
13,5	13,3	13,4	-0,22
40,5	38,1	38,9	-1,78
maximaler Wert		d_{c,rel}	-1,78

maximale Unsicherheit u = -0,462 µg/m³ = max (d_{c,rel}) * ZB / √3 (D.6)

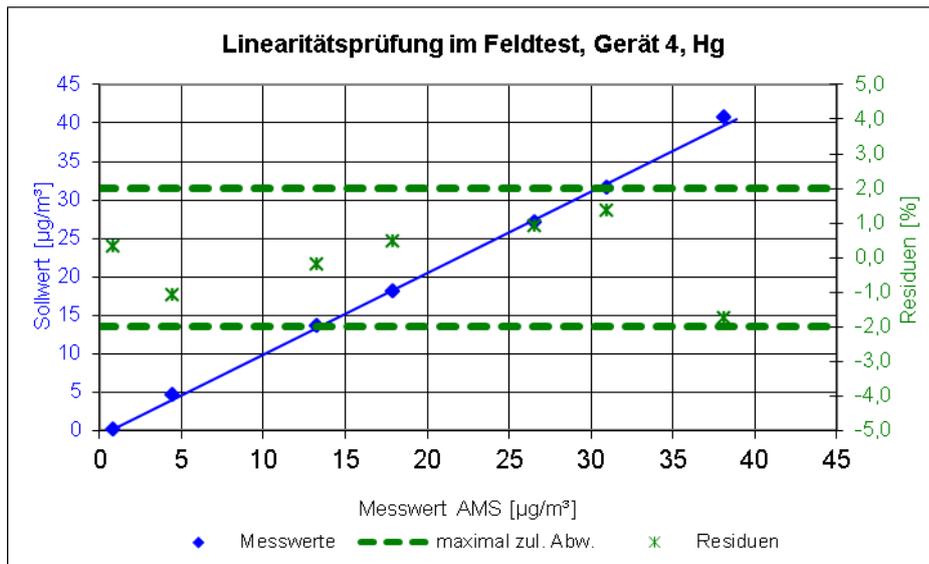


Abbildung 47: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 45 µg/m³

Tabelle 90: Linearitätsprüfung zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Feldtest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Gerät 4			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
27,0	26,8	26,7	0,33
18,0	18,0	17,9	0,33
0,00	0,61	0,46	0,50
3,00	3,39	3,37	0,07
9,00	9,03	9,19	-0,53
12,0	12,0	12,1	-0,33
21,0	20,8	20,8	0,00
maximaler Wert		d_{c,rel}	-0,53

maximale Unsicherheit $u = -0,092 \text{ µg/m}^3 = \max(d_{c,rel}) * ZB / \sqrt{3}$ (D.6)

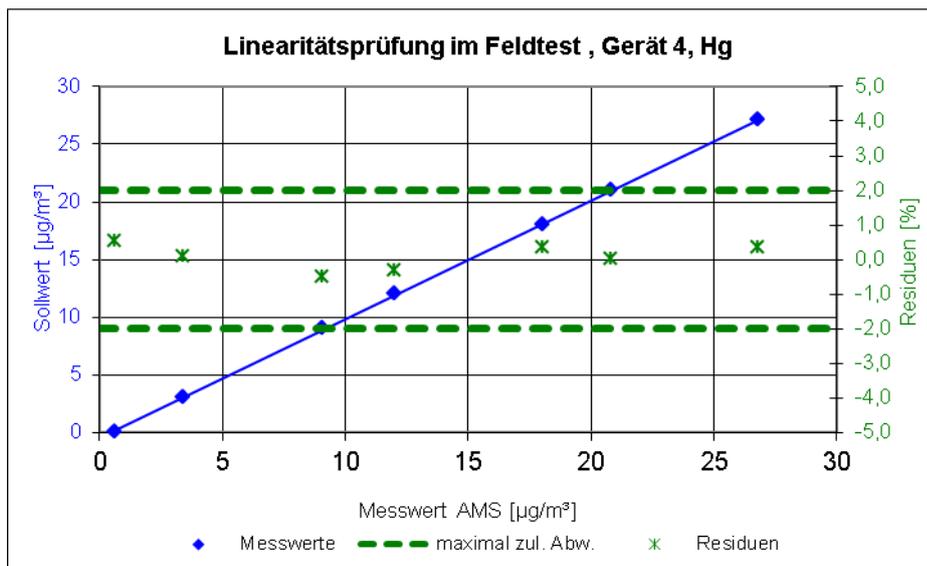


Abbildung 48: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zu Beginn des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m³

Tabelle 91: Linearitätsprüfung zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m³

Messgerät: SM-4 im Feldtest
Komponente: Hg (Zertifizierungsbereich = 0 - 30 µg/m³)

Gerät 4			
Sollwert µg/m³	Messwert µg/m³	Regression µg/m³	d _{c,rel} %
27,0	26,6	26,2	1,33
18,0	17,9	17,6	1,00
0,00	0,84	0,42	1,40
3,00	3,28	3,29	-0,03
9,00	8,69	9,03	-1,13
12,0	11,6	11,9	-1,00
21,0	20,1	20,5	-1,33
maximaler Wert		d_{c,rel}	1,40

maximale Unsicherheit $u = 0,242 \text{ µg/m}^3 = \max(d_{c,rel}) * ZB / \sqrt{3} \text{ (D.6)}$

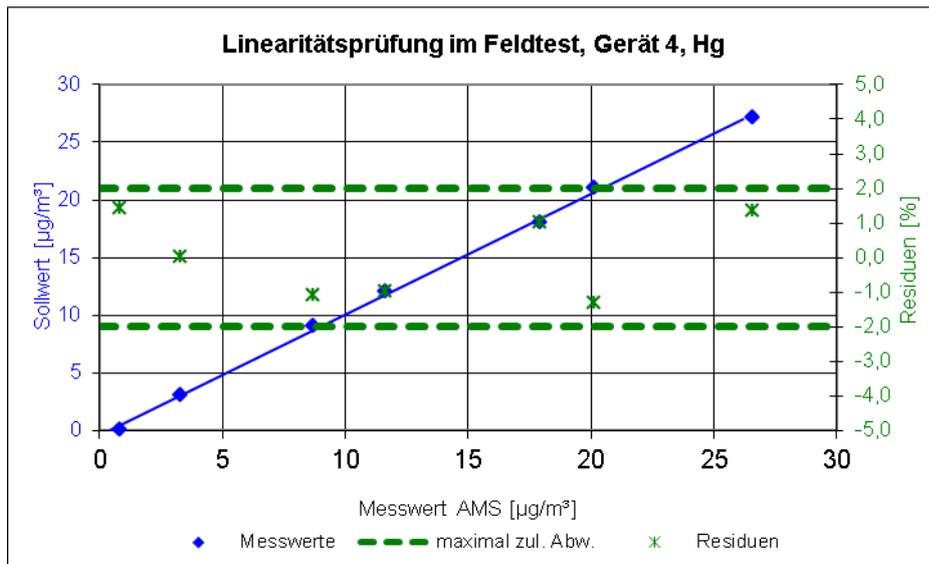


Abbildung 49: Darstellung der Linearität von Gerät 4 zum Ende des Feldtests, Messbereich 0 bis 30 µg/m³

6c.5 [7.5 Nullpunkt- und Referenzpunktdrift]

Die automatische Messeinrichtung muss die festgelegten Mindestanforderungen an die zeitliche Änderung des Null- und Referenzpunktes einhalten.

Prüfstandards (beispielsweise Prüfgase) zur Kontrolle des Referenzpunktes müssen so gewählt werden, dass durch die Prüfstandards ein Messsignal zwischen 70 % und 90 % des Zertifizierungsbereiches erzeugt wird.

Die Drift im Wartungsintervall für Null- und Referenzpunkt darf 3,0 % vom Zertifizierungsbereichsendwert und für O₂ von 0,2 Vol.-% nicht überschreiten.

Gerätetechnische Ausstattung

Während des Feldtests wurden alle Messwerte der Messeinrichtung mit einem Datenerfassungssystem Typ Yokogawa aufgezeichnet.

Die Prüfung erfolgte mit den beschriebenen Justiermitteln (Nullgas/Prüfgas).

Durchführung der Prüfung

Die Überprüfung wurde mit der Messeinrichtung im Rahmen des Feldtests an dem Kalkdrehrohröfen in den Messbereichen 0 bis 30 µg/m³ und 0 bis 45 µg/m³ durchgeführt.

Die Lage von Null- und Referenzpunkt wurde während des Feldtests 5-mal überprüft. Die Geräte mussten im Rahmen des Feldtests nicht manuell nachjustiert werden. Die Messeinrichtung führte jedoch alle drei Tage eine automatische Justierung durch. Wartungsarbeiten beschränkten sich auf die Kondensatableitung. Das Nachfüllen des Vorratsbehälters für die Kalibrierlösung des internen Prüfgasgenerators war nicht erforderlich.

Auswertung

Über den gesamten Zeitraum des zusätzlichen Feldtests an dem Kalkdrehrohröfen hat die Messeinrichtung die Anforderungen an die Drift eingehalten, manuelle Nachjustierungen haben nicht stattgefunden.

Bewertung

Die Abweichungen der Nullpunkte von den Sollwerten liegen über den gesamten Zeitraum unterhalb von 1,4 % im Messbereich 0 bis 45 µg/m³ und bei max. 2,0 % im Messbereich 0 bis 30 µg/m³, die Abweichungen der Referenzpunkte von den Sollwerten liegen unterhalb von 2,8 % jeweils bezogen auf den Messbereich 0 bis 45 µg/m³ und 3,0 % im Messbereich 0 bis 30 µg/m³.

Damit ist die Mindestanforderung erfüllt

Umfassende Darstellung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse der Driftuntersuchung für Null- und Referenzpunkt an dem Kalkdrehrohröfen sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 92: Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest
Messbereich 0 bis 45 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 45 µg/m ³							
		Gerät 4				Referenzpunkt			
		Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³	Abw. in % MBE	Abgleich ja/nein	Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³	Abw. in % MBE	Abgleich ja/nein
23.08.2012	-	0,08	0,00	-	nein	31,45	31,78	-	nein
04.09.2012	12	0,43	0,00	1,0	nein	31,22	31,70	-1,1	nein
10.09.2012	6	0,40	0,00	0,9	nein	30,63	31,89	-2,8	nein
20.09.2012	10	0,44	0,00	1,0	nein	32,87	31,89	2,2	nein
04.10.2012	14	0,61	0,00	1,4	nein	31,03	31,42	-0,9	nein

Tabelle 93: Driftergebnisse für die Messeinrichtung SM-4 im Feldtest
Messbereich 0 bis 30 µg/m³, manuelle Prüfgasaufgabe

Datum	Zeitintervall d	Messkomponente: Hg 0 bis 30 µg/m ³							
		Gerät 4				Referenzpunkt			
		Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³	Abw. in % MBE	Abgleich ja/nein	Istwert µg/m ³	Sollwert µg/m ³	Abw. in % MBE	Abgleich ja/nein
23.08.2012	-	0,08	0,00	-	nein	22,36	22,60	-	nein
04.09.2012	12	0,43	0,00	1,4	nein	21,05	21,49	-1,5	nein
10.09.2012	6	0,40	0,00	1,3	nein	20,74	21,63	-3,0	nein
20.09.2012	10	0,44	0,00	1,5	nein	20,97	21,41	-1,5	nein
04.10.2012	14	0,61	0,00	2,0	nein	20,26	20,47	-0,7	nein

TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH
20. März 2013

10. Bedienungsanleitung