

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft
Messen der Konzentration
des gesamten gasförmigen Quecksilbers
nach manueller Probenahme

VDI 2267
Blatt 4
Entwurf

Determination of suspended matter in ambient air – Measurement of the concentration of total gaseous mercury after manual sampling

Einsprüche bis 2022-04-30

- vorzugsweise über das VDI-Richtlinien-Einspruchsportal <http://www.vdi.de/2267-4>
- in Papierform an
VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft
Fachbereich Umweltmesstechnik
Postfach 10 11 39
40002 Düsseldorf

Inhalt	Seite
Vorbemerkung	2
Einleitung	2
1 Anwendungsbereich	2
2 Abkürzungen	3
3 Geräte und Chemikalien	3
3.1 Allgemeines	3
3.2 Geräte für die Probenahme	3
3.3 Geräte für die Analyse	3
3.4 Chemikalien und Gase	4
4 Konditionierung der Sorptionsröhrchen mit Amalgamfallen	5
5 Probenahme	6
6 Kalibrierung	7
6.1 Allgemeines	7
6.2 Kalibrierung des Spektrometers mit direktem Ausheizen der Sorptionsröhrchen	7
6.3 Kalibrierung des Spektrometers mit Verbrennungsofen	8
7 Analyse des gesamten gasförmigen Quecksilbers	9
7.1 Analyse von Sorptionsröhrchen mit Amalgamfallen mittels Doppel-Amalgamierung	9
7.2 Analyse von Sorptionsröhrchen durch Verbrennungsanalyse	10

Inhalt	Seite
8 Berechnung von Ergebnissen	10
9 Störungen	11
10 Verfahrenskenngrößen	11
10.1 Nachweisgrenzen	11
10.2 Bestimmung der Messunsicherheiten	12
11 Qualitätssicherung	16
11.1 Allgemeines	16
11.2 Überprüfung der Kalibrierung und Gerätedrift	16
11.3 Qualitätssicherung bei Probenahme, Transport und Lagerung	17
Anhang A Ausführungsbeispiel für die Gas-Stopp-Technik	18
Anhang B Manuelles Verfahren zur Bestimmung des partikelgebundenen Quecksilbers nach Filterprobenahme in der Außenluft	19
B1 Einleitung	19
B2 Probenahme	19
B3 Kalibrierung	19
B4 Analyse	19
B5 Berechnung von Ergebnissen	19
B6 Ergebnisse einer Feldkampagne an einer Hintergrundmessstation	19
Schrifttum	20

Frühere Ausgaben: VDI 2267 Blatt 8:2000-03;
VDI 2267 Blatt 9:2002-07

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

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren und in Bearbeitung befindlichen Blätter dieser Richtlinienreihe sowie gegebenenfalls zusätzliche Informationen sind im Internet abrufbar unter www.vdi.de/2267.

Einleitung

Quecksilber liegt in der Außenluft sowohl gasförmig als elementares Quecksilber, in Form gasförmiger Quecksilberverbindungen sowie gebunden an Staubpartikeln vor. Das elementare gasförmige Quecksilber ist nahezu wasserunlöslich. Dadurch wird es weiträumig verteilt und verbleibt über lange Zeiträume in der Erdatmosphäre.

Die mittlere Hintergrundkonzentration des gesamten gasförmigen Quecksilbers (TGM) in der Außenluft auf der Nordhalbkugel liegt bei $1,7 \text{ ng/m}^3$ [1]. Das bestätigen unter anderem die Messungen des Umweltbundesamts an der Hintergrundmessstation Waldhof in den Jahren 2009 bis 2011. Der Tagesmedian variierte zwischen $1,4 \text{ ng/m}^3$ und $2,0 \text{ ng/m}^3$ TGM, der Dreijahresmedian betrug $1,6 \text{ ng/m}^3$. Die mittlere Konzentration des partikelgebundenen Quecksilbers (PBM_{2,5}) an der UBA-Hintergrundmessstation Waldhof lag im Messzeitraum 2009 bis 2011 bei ca. 7 pg/m^3 und hat damit einen Anteil von $< 1 \%$ am gesamten Quecksilber in der Außenluft [2].

Im Einflussbereich von Quecksilberemittenten können an einzelnen Tagen auch Konzentrationen von deutlich über 100 ng/m^3 gemessen werden.

Der gasförmige Anteil besteht zum größten Teil aus elementarem Quecksilber. Daneben können in geringen Mengen auch Methylquecksilberchlorid (MMC), Dimethylquecksilber (DMM) und Quecksilber(II)chlorid (MC) als flüchtige Quecksilberverbindungen vorliegen [3 bis 5].

Mit der Umsetzung der EU-Tochtrichtlinie 2004/107/EG in nationales Recht (39. BImSchV) wurden Messungen von Quecksilber in der Außen-

luft verbindlich. Referenzmethode für die Messung des gesamten gasförmigen Quecksilbers in der Luft sind die in der DIN EN 15852 beschriebenen automatisierten Verfahren.

Bei Messungen im Umfeld von Industriebetrieben und Verbrennungsanlagen oder für Messkampagnen in der Fläche besteht oftmals nicht die Möglichkeit, automatisierte Verfahren einzusetzen, da hierfür Messcontainer installiert werden müssen. In solchen Fällen können die in dieser Richtlinie beschriebenen Verfahren mit manueller Probenahme eingesetzt werden.

In der Richtlinienreihe VDI 2267 werden Methoden zur Bestimmung der Immissionskonzentration von Metallen und Halbmetallen beschrieben. Hierzu gehört auch das in dieser Richtlinie behandelte Metall Quecksilber. Aufgrund chemischer Reaktionen, Anlagerung oder Kondensation wird der überwiegende Teil der in den weiteren Blättern der Richtlinienreihe VDI 2267 behandelten Metalle und Halbmetalle als anorganische Verbindung in Partikelform überführt oder an Staubpartikeln angelagert, was der Richtlinienreihe auch ihren Titel „Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft“ gibt. Obgleich dies für Quecksilber mit einem partikelgebundenen Anteil von nur wenigen Prozent (siehe oben sowie Anhang B) so nicht gilt, wird diese Richtlinie dennoch aus systematischen Erwägungen in der Richtlinienreihe VDI 2267 veröffentlicht.

Diese Richtlinie ersetzt die Richtlinien VDI 2267 Blatt 8:2000-03 und Blatt 9:2002-07.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie beschreibt ein manuelles Verfahren zur Bestimmung der Konzentration des gesamten gasförmigen Quecksilbers. Eine Unterscheidung in elementares, anorganisch oder organisch gebundenes Quecksilber erfolgt nicht. Wegen der niedrigen Konzentrationen von TGM wird eine anreichernde Probenahme verwendet. Zur Bestimmung des gesamten gasförmigen Quecksilbers (TGM) wird die Luft durch Glasröhrchen mit einer Amalgamfalle oder Glasröhrchen mit einem Mischkatalysator als Sorbens gesaugt. Das partikelgebundene Quecksilber wird durch einen vorgeschalteten Filter zurückgehalten. Die analytische Bestimmung erfolgt durch thermische Desorption des Quecksilbers, Amalgamierung und anschließender Analyse mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS).

Das Verfahren ist zur Bestimmung von Wochen- bis Monatsmittelwerten geeignet.

Ergänzend wird in Anhang B ein manuelles Verfahren zur Bestimmung des partikelgebundenen Quecksilbers nach Filterprobenahme in der Außenluft beschrieben.

2 Abkürzungen

In dieser Richtlinie werden die nachfolgend aufgeführten Abkürzungen verwendet:

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
FEP	Fluoriertes Ethylen Propylen
MFC	Massendurchflussregler
PBM _{2,5}	an Partikeln mit einem maximalen Durchmesser von 2,5 µm gebundenes Quecksilber (engl.: particle bound mercury)
PFA	Polyfluoralkoxypolymere
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
TGM	gesamtes gasförmiges Quecksilber (engl.: total gaseous mercury)

3 Geräte und Chemikalien

3.1 Allgemeines

Beim Umgang mit allen Chemikalien und Gasen sind die Vorschriften der Gefahrstoffverordnung zu beachten. Auf eine ordnungsgemäße Entsorgung, insbesondere von quecksilber-, bromat- und dichromathaltigen Lösungen, ist zu achten.

3.2 Geräte für die Probenahme

Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass keine Materialien eingesetzt werden, mit denen Quecksilber wechselwirkt (z. B. Silikonschläuche). Die Probenahmeleitungen (z. B. aus FEP, PFA oder PTFE) sollten möglichst kurz sein, um Verluste an Quecksilberdampf zu vermeiden.

3.2.1 Filterhalter

für die Probenahme von TGM, aus z. B. FEP, PFA oder PTFE

3.2.2 Filter

vorgeschalteter Filter aus Glasfaser, Quarzfaser oder PTFE zur Abscheidung von Partikeln aus der Luftprobe, z. B. Disposable Inline Filter; Filtergehäuse aus Nylon; Filterelement Typ K Borsilikat-Mikroglasfasern mit > 99 % Abscheidegrad für Partikel 0,1 µm

3.2.3 Sorptionsröhrchen mit Amalgamfallen

z. B. aus Quarzglas (74 mm lang; 3,5 mm innerer Durchmesser; 6 mm äußerer Durchmesser), in dem sich ein aufgewickelter Netz mit 80 mm² Oberfläche aus einer Gold-Platin-Legierung befindet

3.2.4 Sorptionsröhrchen mit Mischkatalysator

z. B. Hydrar[®], Carulite[®] oder Hopcalit, 200 mg Sorbens (6 mm × 70 mm)

oder

z. B. Hydrar[®], Carulite[®] oder Hopcalit, 500 mg Sorbens (8 mm × 110 mm)

3.2.5 Gefäß zur Aufbewahrung und zum Transport der Sorptionsröhrchen

luftdicht verschließbare Gefäße, z. B. Zentrifugenröhrchen (17 mm × 120 mm) aus PP mit Schraubdeckeln, oder Einweg-Kulturröhrchen (16 mm × 160 mm) aus Glas mit Schraubdeckeln aus PP

3.2.6 Saugpumpe mit einstellbarem Volumenstrom

z. B. mit MFC; konstanter Volumenstrom im Bereich von 100 ml/min bis 500 ml/min

oder

ungeregelte gasdichte Saugpumpe mit Gasmenzometer und Datenlogger für die Umgebungstemperatur; mit einem Volumenstrom im Bereich von 100 ml/min bis 500 ml/min

3.2.7 Gasvolumenzähler

trockene Bauart, Messbereich: 0,016 m³/h (Q_{\min}) bis 10 m³/h (Q_{\max}), Fehler kleiner 2 % bezogen auf das Messbereichsende

3.2.8 Durchflussmesser

z. B. Schwebekörperdurchflussmesser

3.2.9 Thermometer

zur Messung der Umgebungstemperatur

3.2.10 Manometer

zur Prüfung der Dichtigkeit der Probenahme

3.2.11 Temperatursensor

mit Datenlogger zur Ermittlung der mittleren Temperatur über den Probenahmezeitraum

3.2.12 Luftdrucksensor (Barometer)

zur Ermittlung des Umgebungsluftdrucks bei der Probenahme

3.3 Geräte für die Analyse

3.3.1 Messkolben

geeignete Volumina aus z. B. Borosilikatglas, Quarz oder PFA; zum Ansetzen der Kalibrierstandards

3.3.2 Pipetten

geeignete Größen; zum Dosieren der Reagenzienlösungen