

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft
Messen der Elementkonzentration nach
Filterprobenahme
Bestimmung von Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K,
Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V und Zn mit
GF-AAS, ICP-OES oder ICP-MS

VDI 2267
Blatt 1
Entwurf

Determination of suspended matter in ambient air – Measurement of the element concentration after sampling on filters – Determination of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, and Zn by GF-AAS, ICP-OES, or ICP-MS

Einsprüche bis 2019-01-31

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

Inhalt	Seite
Vorbemerkung	2
Einleitung	2
1 Anwendungsbereich	2
2 Geräte und Chemikalien	4
2.1 Geräte für die Probenahme	4
2.2 Geräte für die Analyse	5
2.3 Chemikalien und Gase	6
3 Sicherheitshinweise	7
4 Probenahme und Probenaufschluss	7
4.1 Probenahme	7
4.2 Probenvorbereitung	7
4.3 Aufschluss des Probenfilters	7
4.4 Reinigung der Aufschlussgefäße	9
5 Kalibrieren	9
5.1 Überprüfen von Matrixeinflüssen	9
5.2 Standard-Kalibrierverfahren	9
5.3 Kalibrierverfahren mit internem Standard	10
5.4 Additionsverfahren	10
6 Analyse	11
6.1 GF-AAS	11
6.2 ICP-OES	12
6.3 ICP-MS	14

Inhalt	Seite
7 Auswertung und Berechnung des Ergebnisses	15
7.1 Auswertung nach dem Standard- Kalibrierverfahren und Kalibrierverfahren mit internem Standard	15
7.2 Auswertung nach dem Standard- Additionsverfahren	16
7.3 Berechnung der Ergebnisse	16
8 Verfahrenskenngrößen	16
8.1 Nachweisgrenzen	16
8.2 Abschätzung der Messunsicherheit	17
9 Qualitätssicherung	21
9.1 Allgemeines	21
9.2 Überprüfung der Kalibrierung	21
9.3 Qualitätskontrolllösungen	21
9.4 Überprüfung der Wiederfindung	21
9.5 Homogenitätsprüfung für Teilproben aus bestaubten Filtern	21
9.6 Qualitätssicherung bei Probenahme, Transport und Lagerung	22
Schrifttum	23

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 Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/2267.

Einleitung

Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen gelangen u.a. aus Feuerungsanlagen (Öl, Kohle, Abfall) sowie bei ihrer Herstellung (Verhüttung) und Verarbeitung in die Außenluft. Durch chemische Reaktionen, Anlagerung oder Kondensation wird dabei der überwiegende Teil als anorganische Verbindung in Partikelform übergeführt oder an Staubpartikeln angelagert. Je nach Partikelgröße werden sie als Bestandteile des Schwebstaubs oder als Staubbiederschlag erfasst, wobei als Schwebstaub in erster Näherung atmosphärische Aerosole mit aerodynamischen Durchmessern < 30 µm bezeichnet werden (siehe VDI 2463 Blatt 1).

Verbindliche Grenzwerte für Schwebstaub der Fraktion PM₁₀ sowie für Pb, Cd, As und Ni als Bestandteil des PM₁₀-Aerosols wurden mit Umsetzung der EU-Tochterrichtlinien 1999/30/EG und 2004/107/EG in nationales Recht vorgegeben. Je nach Aufgabenstellung sind die Massenkonzentrationen weiterer Metalle und Halbmetalle im Schwebstaub verschiedener Aerosolfractionen der Außenluft zu bestimmen. Relevante Elemente gehen z.B. aus den Anforderungen der 13. BImSchV, 17. BImSchV, 39. BImSchV oder der TA Luft hervor.

Typische Massenkonzentrationen in der Außenluft als Bestandteil der PM₁₀-Aerosolfraction sind in Tabelle 1 dargestellt.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie beschreibt ein Probenahmeverfahren für Metalle und Halbmetalle als Bestandteil des PM₁₀-Aerosols, einen Mikrowellendruckaufschluss der Probe in oxidierendem Säuregemisch und die

Tabelle 1. Typische Massenkonzentrationsbereiche von Metallen und Halbmetallen als Bestandteil der PM₁₀-Aerosolfraction

Elemente		Massenkonzentration in ng/m ³	
		ländliches Gebiet	städtisches Gebiet
Aluminium	Al	10 bis 500	10 bis 1000
Arsen	As	0,01 bis 1,0	0,1 bis 2,5
Barium	Ba	bis 5	10 bis 50
Calcium	Ca	10 bis 500	10 bis 3000
Cadmium	Cd	0,01 bis 0,3	0,1 bis 1
Kobalt	Co	0,08 bis 0,14	0,1 bis 0,5
Chrom	Cr	0,5 bis 3	1 bis 10
Kupfer	Cu	2 bis 10	5 bis 100
Eisen	Fe	10 bis 500	1000 bis 10000
Kalium	K	10 bis 250	10 bis 1000
Magnesium	Mg	5 bis 200	50 bis 500
Mangan	Mn	5 bis 10	10 bis 100
Natrium	Na	10 bis 500	50 bis 2000
Nickel	Ni	0,1 bis 5	1 bis 10
Blei	Pb	0,1 bis 10	2 bis 50
Antimon	Sb	0,01 bis 1,5	2 bis 50
Selen	Se	bis 2	bis 3
Zinn	Sn	bis 1	5 bis 20
Thallium	Tl	bis 0,1	bis 0,1
Vanadium	V	1 bis 5	1 bis 5
Zink	Zn	5 bis 50	10 bis 300

Analyse mittels Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS), mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Das Verfahren kann zur Bestimmung von partikelgebundenem Pb, Cd, Ni und As im Rahmen der Europäischen Ratsrichtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa eingesetzt werden.

Darüber hinaus kann dieses Verfahren zur Bestimmung weiterer partikelgebundener Elemente in verschiedenen Schwebstaubfraktionen eingesetzt werden. Zur Bestimmung von partikelgebundenem Pb, Cd, Ni und As sowie weiterer Schwermetalle als Bestandteil des PM₁₀-Aerosols hat sich der Einsatz der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und der Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) als nachweisempfindliche Analysemethoden bewährt. Die optische Emissionsspektroskopie mit

induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wird vorwiegend zur Analyse von Alkali-, Erdalkalimetallen sowie Fe, Mn, Al und Zn eingesetzt.

Geeignete Analysentechniken mit ihren typischen unteren Arbeitsbereichsgrenzen zur Bestimmung von Elementen im Schwebstaub (PM₁₀) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Werden Teilproben der bestaubten Filter aufgeschlossen und analysiert, ist die Homogenität der Staubverteilung auf den Filtern nachzuweisen.

Untersuchungen zur Wiederfindung der Elemente an Stäuben mit zertifizierten Elementgehalten haben gezeigt, dass der in Abschnitt 4.3 beschriebene

Tabelle 2. Geeignete Analysentechniken mit ihren typischen unteren Arbeitsbereichsgrenzen bei der Bestimmung von Elementen im Schwebstaub (PM₁₀)

Elemente		Typische untere Arbeitsbereichsgrenzen für Elemente in der Messlösung		
		GF-AAS in µg/l	ICP-MS in µg/l	ICP-OES in µg/l
Aluminium	Al		5	50
Arsen	As	2	0,1	100
Barium	Ba		1	5
Calcium	Ca		50	50
Cadmium	Cd	0,1	0,1	10
Kobalt	Co	1	0,1	10
Chrom	Cr	0,5	0,5	10
Kupfer	Cu	0,5	0,5	10
Eisen	Fe		10	20
Kalium	K		50	50
Magnesium	Mg		10	50
Mangan	Mn	0,5	0,5	10
Natrium	Na		10	50
Nickel	Ni	1	1	10
Blei	Pb	1	0,5	50
Antimon	Sb	2	0,1	100
Selen	Se		0,1	100
Zinn	Sn	2	1	100
Thallium	Tl	2	0,1	
Vanadium	V	2	0,2	10
Zink	Zn		1	10

Aufschluss (gemäß DIN EN 14902), insbesondere bei silikatisch gebundenen Elementen, zu Minderbefunden führen kann. Bei einem Ringvergleich, an dem Mitglieder der Arbeitsgruppe teilnahmen, wurde die Effizienz verschiedener Aufschlussvarianten sowohl an zertifizierten Referenzmaterialien als auch an bestaubten Quarzfaserfiltern für die Bestimmung verschiedener Elemente getestet.

In Tabelle 3 sind die Wiederfindungen für verschiedene Elemente in dem zertifizierten Referenzmaterial (NIST 1648a) in Abhängigkeit von der Aufschlussvariante aufgeführt. Bei der Verwendung des NIST 1648a, das erhebliche Anteile silikatisch gebundener Bestandteile enthält, wurde bewusst auf ein Material zurückgegriffen, das eine im Vergleich zu realen Proben schwierige Matrix darstellt, da auf diese Weise die Wiederfindung auch im Extremfall überprüft werden kann.

Bei den zum Teil silikatisch gebundenen Elementen wie Natrium, Kalium und Aluminium sowie bei Chrom treten bei Aufschlüssen ohne Flusssäure und hohen Temperaturen deutliche Minderbefunde auf. Wird Salpetersäure als alleinige Aufschlussäure verwendet, resultieren Minderbefunde bei Antimon aufgrund der Bildung der unlöslichen Metantimonsäure.

Erfahrungsgemäß sind die Matrices realer PM₁₀-Schwebstaubproben in Mitteleuropa in aller Regel unkritischer als der NIST 1648a.

In Tabelle 4 sind die relativen Wiederfindungen der verschiedenen Aufschlüsse bei der Bestimmung von Elementen in Schwebstaub PM₁₀ an einer Messstelle in Baden-Württemberg aufgeführt.

In der Richtlinie VDI 2267 Blatt 3 sind die Wiederfindungsversuche und die verschiedenen Aufschlussvarianten ausführlich beschrieben.

Aus Tabelle 3 wird deutlich, dass ein vollständiger Aufschluss aller Elemente im Referenzmaterial NIST 1648a nur mit den Aufschlussvarianten 6 und 7 (mit Flusssäure und bei hohen Temperaturen) erreicht wird.

Zur Ermittlung der relativen Wiederfindungen wurden PM₁₀-Schwebstaubfilter mit den verschiedenen Aufschlussvarianten aufgeschlossen und die partikelgebundenen Elementkonzentrationen bestimmt. Als Sollwerte wurden die Mittelwerte der mit den Aufschlussvarianten 6 und 7 bestimmten Elementkonzentrationen zugrunde gelegt.