

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft
Messen von Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V und Zn als Bestandteil
der atmosphärischen Deposition nach Probenahme mit
Bulk- und Wet-only-Sammlern mittels
GF-AAS, ICP-OES und ICP-MS

VDI 2267

Blatt 2

Entwurf

Determination of suspended matter in ambient air – Measurement of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V and Zn as part of the atmospheric deposition after sampling with bulk and wet only samplers using GF-AAS, ICP-OES and ICP-MS

Einsprüche bis 2017-12-31

- vorzugsweise über das VDI-Richtlinien-Einspruchsportal <http://www.vdi.de/einspruchsportal>
- 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	4
2 Normative Verweise	6
3 Begriffe	6
4 Geräte und Chemikalien	6
4.1 Geräte für die Probenahme	6
4.2 Geräte für die Analyse	7
4.3 Chemikalien und Gase	7
5 Sicherheitshinweise	8
6 Probenahme	8
6.1 Probenahmeort	8
6.2 Anforderungen an die Probenahme	9
7 Probenvorbereitung	9
7.1 Volumenbestimmung	9
7.2 Vorbereitung von Wet-only- und Trichterflasche-Probe	9
7.3 Vorbereitung von Topfsammler- Proben (Bergerhoff-Verfahren)	9
7.4 Probenaufschluss	11
8 Kalibrieren	12
8.1 Überprüfen von Matrixeffekten	12
8.2 Standard-Kalibrierverfahren	12
8.3 Kalibrierverfahren mit internem Standard	12
8.4 Standardadditionsverfahren	13

Inhalt	Seite
9 Analyse	13
9.1 GF-AAS	13
9.2 ICP-OES	15
9.3 ICP-MS	17
10 Auswertung und Berechnung des Ergebnisses	19
10.1 Auswertung nach dem Standard- Kalibrierverfahren und Kalibrierverfahren mit internem Standard	19
10.2 Auswertung nach dem Standard- Additionsverfahren	20
10.3 Berechnung der Ergebnisse	20
11 Verfahrenskenngrößen	21
11.1 Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Elementen nach Probenahme mit Topfsammlern (Bergerhoff-Verfahren) ...	22
11.2 Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Elementen nach Probenahme mit Wet-only-Sammlern und Bulk- Sammlern des Typs Trichterflasche	22
11.3 Abschätzung der Messunsicherheit	22
12 Qualitätssicherung	28
12.1 Allgemeines	28
12.2 Überprüfung auf Blindwerte	28
12.3 Überprüfung der Kalibrierung	28
12.4 Qualitätskontrolllösungen	28
12.5 Überprüfung der Wiederfindungen	29
12.6 Qualitätssicherung bei Probenahme, Transport und Lagerung	29
Schrifttum	30

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

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: Analysen- und Messverfahren I

Vorbemerkung

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

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi.de/richtlinien), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

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

Der Eintrag von Stoffen aus der Atmosphäre in terrestrische und aquatische Ökosysteme ist ein wichtiger Teil der Stoffbilanz. Grundsätzlich können Stoffeinträge aus der Atmosphäre durch sedimentierende und nicht sedimentierende Partikel sowie aus der Gasphase erfolgen. Die sedimentierenden Partikel können nass oder trocken sein. Grundverständnis und Terminologie zur Beschreibung atmosphärischer Depositionsvorgänge sind ausführlich in VDI 4320 Blatt 1 dargestellt.

Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen gelangen u.a. aus Feuerungsanlagen (Öl, Kohle, Abfall) sowie bei ihrer Herstellung (Verhüttung) und Verarbeitung in die Atmosphäre. Durch chemische Reaktionen, Anlagerungen und Kondensation wird dabei der überwiegende Teil als anorganische Verbindungen in Partikelform übergeführt oder an Partikel angelagert.

Je nach Partikelgröße können sie als Bestandteile des Schwebstaubs oder der atmosphärischen Deposition erfasst werden.

Die Deposition sedimentierender Partikel lässt sich näherungsweise mit geeigneten Sammlern (Probenahmesystemen) erfassen.

Die vorliegende Richtlinie beschreibt Verfahren zur Bestimmung von Metallen und Halbmetallen als Bestandteil der nassen Deposition und der Bulk-Deposition nach Probenahme mit Wet-only-Sammlern und Bulk-Sammlern. Wet-only-Sammler sind zum Auffangen sedimentierender, Wasser enthaltender nasser Partikel ausgelegt, während Bulk-Sammler zum Auffangen sämtlicher sedimentierender nasser und trockener Partikel ausgelegt sind.

In der Nähe von industriellen Quellen beinhaltet die Bulk-Deposition in etwa die atmosphärische Deposition. In Hintergrundgebieten mit hohem Niederschlag ergeben die Messungen der Bulk-Depositionen und der nassen Depositionen vergleichbare Ergebnisse.

Zur Umsetzung der Anforderungen der Europäischen Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft in Europa sowie der Europäischen Richtlinie 2004/107/EG (4. Tochterrichtlinie) wurde die Europäische Norm DIN EN 15841 erarbeitet, die drei Verfahren zur Bestimmung der Deposition von Arsen (As), Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Blei (Pb) festlegt.

Je nach Aufgabenstellung sind die Depositionen weiterer Metalle und Halbmetalle zu bestimmen. Relevante Elemente gehen z.B. aus den Anforderungen des europäischen Mess- und Auswertungsprogramms der Vereinten Nationen (EMEP [1]), der 17. BImSchV oder der TA Luft hervor.

Typische Depositionen von Elementen in Hintergrundgebieten nach Probenahme gemäß Richtlinie VDI 4320 Blatt 1 mit Wet-only- und Bulk-Sammlern des Typs Trichterflasche sind in Tabelle 1 aufgeführt. Typische Elementdepositionen im städtischen Hintergrund und an einem industriell geprägten Standort nach Probenahme gemäß Richtlinie VDI 4320 Blatt 2 (Bergerhoff-Verfahren) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Typische Depositionsbereiche von Elementen an der Hintergrundstation Neuglobsow nach Probenahme mit Wet-only- und Trichterflasche-Sammlern, ermittelt im Rahmen einer Vergleichsmessung von Oktober 2014 bis März 2015

Elemente		Deposition in µg/(m ² ·d)	
		Wet-only	Bulk (Trichterflasche)
Aluminium	Al	–	5 bis 50
Arsen	As	0,05 bis 0,2	0,05 bis 0,2
Barium	Ba	–	0,5 bis 5
Calcium	Ca	–	100 bis 2000
Cadmium	Cd	0,01 bis 0,05	0,01 bis 0,05

Tabelle 1. Typische Depositionsbereiche von Elementen an der Hintergrundstation Neuglobsow nach Probenahme mit Wet-only- und Trichterflasche-Sammlern, ermittelt im Rahmen einer Vergleichsmessung von Oktober 2014 bis März 2015 (Fortsetzung)

Elemente		Deposition in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Wet-only	Bulk (Trichterflasche)
Kobalt	Co	0,005 bis 0,05	0,01 bis 0,1
Chrom	Cr	0,05 bis 0,5	0,05 bis 0,5
Kupfer	Cu	–	0,05 bis 5
Eisen	Fe	1 bis 20	10 bis 50
Kalium	K	–	50 bis 500
Magnesium	Mg	–	50 bis 500
Mangan	Mn	0,5 bis 5	1 bis 20
Natrium	Na	–	100 bis 5000
Nickel	Ni	0,05 bis 5	0,05 bis 5
Blei	Pb	0,25 bis 1	0,5 bis 1,5
Antimon	Sb	0,02 bis 0,1	0,02 bis 0,1
Selen	Se	0,02 bis 0,5	0,02 bis 1
Zinn	Sn	–	0,01 bis 0,05
Thallium	Tl	0,001 bis 0,025	0,01 bis 0,05
Vanadium	V	0,05 bis 0,5	0,05 bis 0,5
Zink	Zn	–	1 bis 15

Tabelle 2. Typische Depositionsbereiche von Elementen im städtischen Hintergrund (Karlsruhe) und an einem industriell geprägten Standort (Bottrop), ermittelt mit dem Bergerhoff-Verfahren im Rahmen einer Vergleichsmessung in den Jahren 2014 und 2015 aus den Medianen der Teilnehmer

Elemente		Deposition (Bergerhoff-Verfahren) in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Städtischer Hintergrund Karlsruhe Januar bis September 2014	Industriestandort Bottrop Juni bis November 2015
Aluminium	Al	100 bis 2500	1000 bis 2000
Arsen	As	0,1 bis 1	1 bis 2
Barium	Ba	3 bis 20	20 bis 30
Calcium	Ca	500 bis 2000	2000 - 4000
Cadmium	Cd	0,05 bis 0,1	0,1 bis 0,5
Kobalt	Co	0,1 bis 1	0,5 bis 1
Chrom	Cr	1 bis 10	5 bis 15
Kupfer	Cu	5 bis 10	10 bis 20
Eisen	Fe	100 bis 1500	1500 bis 3500
Kalium	K	100 bis 1000	500 bis 1000
Magnesium	Mg	100 bis 500	400 bis 800
Mangan	Mn	5 bis 100	30 bis 100
Natrium	Na	100 bis 1000	500 bis 1500
Nickel	Ni	0,5 bis 5	5 bis 10
Blei	Pb	1 bis 10	10 bis 20
Antimon	Sb	0,4 bis 1	1 bis 1,5
Selen	Se	0,1 bis 1	0,5 bis 1,5