

**VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE**

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft
Messen der Massenkonzentration von Quecksilber
Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels
Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) mit Kaltdampftechnik

VDI 2267
Blatt 9
Entwurf

Determination of suspended particulates in
ambient air –
Measurement of the mass concentration of mercury
Sampling as amalgam by sorption and determination
by atomic fluorescence spectrometry (AFS) with cold
vapour technique

*Einsprüche bis 31.05.2001 an
Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN
Postfach 10 11 39
40002 Düsseldorf*

Inhalt	Seite
Vorbemerkung	2
1 Einleitung	2
2 Grundlage des Verfahrens	3
3 Geräte und Chemikalien	3
3.1 Probenahmeverrichtung	3
3.2 Geräte für die Analyse	3
3.3 Geräte für die Kalibrierung	4
3.4 Chemikalien	4
3.5 Gase für die Kaltdampftechnik	4
4 Probenahme	4
5 Analyse	5
6 Kalibrieren	6
7 Konditionierung der Sorptionsröhrchen	7
8 Berechnung des Ergebnisses	7
9 Störungen	8
10 Verfahrenskenngrößen	8
10.1 Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen	8
10.2 Standardabweichungen und Vertrauensbereiche	9
10.3 Standardabweichung aus Doppelbestimmungen in der Außenluft	9
Anhang A Partikelgebundenes Quecksilber	10
Anhang B Quecksilberkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur	11
Schrifttum	12

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss

Arbeitsgruppe Messen von Metallen und Halbmetallen
Ausschuss Immissionsmessverfahren

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4

Vorbemerkung

In der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – erarbeiten Fachleute aus Wissenschaft, Industrie und Verwaltung in freiwilliger Selbstverantwortung VDI-Richtlinien und DIN-Normen zum Umweltschutz. Diese beschreiben den Stand der Technik bzw. Stand der Wissenschaft in der Bundesrepublik Deutschland und dienen als Entscheidungshilfen bei der Erarbeitung und Anwendung von Rechts- und Verwaltungsvorschriften. Die Arbeitsergebnisse der KRdL fließen ferner als gemeinsamer deutscher Standpunkt in die europäische technische Regelsetzung bei CEN (Europäisches Komitee für Normung) und in die internationale technische Regelsetzung bei ISO (Internationale Organisation für Normung) ein.

Folgende Themenschwerpunkte werden in vier Fachbereichen behandelt:

Fachbereich I „Umweltschutztechnik“

Produktionsintegrierter Umweltschutz; Verfahren und Einrichtungen zur Emissionsminderung; ganzheitliche Betrachtung von Emissionsminderungsmaßnahmen unter Berücksichtigung von Luft, Wasser und Boden; Emissionswerte für Stäube und Gase; anlagenbezogene messtechnische Anleitungen; Handhabung brennbarer Stäube; Minderung der Exposition gegenüber luftfremden Stoffen am Arbeitsplatz; Umweltschutzkostenrechnung

Fachbereich II „Umweltmeteorologie“

Ausbreitung von Luftverunreinigungen in der Atmosphäre; störfallbedingte Freisetzungen; mikro- und mesoskalige Windfeldmodelle; Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Oberflächen; meteorologische Messungen; angewandte Klimatologie; Lufthygienekarten; human-bio-meteorologische Bewertung von Klima und Lufthygiene; Übertragung meteorologischer Daten

Fachbereich III „Umweltqualität“

Wirkung von Luftverunreinigungen auf Mensch, Tier, Pflanze, Boden, Werkstoffe und Atmosphäre; wirkungsbezogene Mess- und Erhebungsverfahren; Erfassung und Wirkung mikrobieller Luftverunreinigungen; Olfaktometrie; Umweltsimulation

Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“

Emissions- und Immissionsmesstechnik für anorganische und organische Gase sowie für Partikel; optische Fernmessverfahren; Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Messen von Bodenluftverunreinigungen; Verfahren zur Herstellung von Referenzmaterialien; Prüfpläne für Mess-

geräte; Validierungsverfahren; Messplanung; Auswerteverfahren; Qualitätssicherung

Die Richtlinien und Normen werden zunächst als Entwurf veröffentlicht. Durch Ankündigung im Bundesanzeiger und in der Fachpresse erhalten alle interessierten Kreise die Möglichkeit, sich an einem öffentlichen Einspruchsverfahren zu beteiligen. Durch dieses Verfahren wird sichergestellt, dass unterschiedliche Meinungen vor Veröffentlichung der endgültigen Fassung berücksichtigt werden können.

Die Richtlinien und Normen sind in sechs Bänden des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft zusammengefasst.

1 Einleitung

Quecksilber liegt in der Außenluft sowohl in elementarer als auch in anorganisch und organisch gebundener Form vor. Die Quecksilber-Hintergrundmassenkonzentrationen in unbelasteten Luftmassen bewegen sich im Bereich zwischen 1 ng/m^3 und 4 ng/m^3 [1; 2; 3; 4]. In urbaner Luft und in der Umgebung von Quecksilberemittenten wurden auch deutlich höhere Massenkonzentrationen gemessen.

Aufgrund der langen Verweildauer des elementaren Quecksilbers in der Atmosphäre stellt es in industriefernen Luftmassen den überwiegenden Anteil (> 90 %) am gesamten atmosphärischen Quecksilber dar. Im direkten Einflussbereich von Emittenten können die Verhältnisse jedoch anders liegen.

Quecksilber kommt in der Luft als partikelgebundenes und gasförmiges Quecksilber vor. In mariner und kontinentaler Reinfluft ist die Massenkonzentration des partikelgebundenen Quecksilber um zwei Größenordnungen niedriger als die Massenkonzentration an Gesamtquecksilber [1; 2]. Der partikelgebundene Anteil liegt in urbaner Luft meist deutlich unter 10 %, während an kontaminierten Standorten auch höhere partikelgebundene Anteile gefunden werden [3; 5; 6]. Der gasförmige Anteil besteht zum größten Teil aus elementarem Quecksilber [1; 3; 7]; daneben können in kleineren Mengen auch Methylquecksilberchlorid (MMC), Dimethylquecksilber (DMM) und Quecksilber(II)-chlorid (MC) als flüchtige Quecksilberverbindungen vorliegen [1; 8].

In der Richtlinie VDI 2267 werden Methoden zur Bestimmung der Immissionskonzentration von Metallen und Halbmetallen beschrieben, die aus Feuerungsanlagen sowie bei ihrer Herstellung und Verarbeitung in die Außenluft gelangen. 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 Richtlinie VDI 2267 behandelten Metalle und Halbmetalle als anorganische Verbindung in Partikelform überführt oder an Staubpartikel angelagert, was der Richtlinie 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 Richtlinie VDI 2267 veröffentlicht.

Diese Richtlinie beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen Quecksilber (TGM „Total Gaseous Mercury“) in der Außenluft. Eine Unterscheidung in elementares, anorganisch oder organisch gebundenes Quecksilber findet nicht statt. Wegen der niedrigen Massenkonzentrationen von TGM wird eine anreichernde Probenahme verwendet. Die analytische Bestimmung erfolgt nach einer thermischen Desorption mit Hilfe der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS).

In Blatt 8 der Richtlinie VDI 2267 wird ebenfalls ein Verfahren zur Bestimmung des gesamten gasförmigen Quecksilber (TGM) in der Außenluft mit einer anreichernden Probenahme dargestellt. Die analytische Bestimmung erfolgt nach thermischer Desorption mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).

2 Grundlage des Verfahrens

Die zu untersuchende Luft wird durch Quarzglasröhrchen gesaugt, in denen sich goldbedampftes Trägermaterial mit großer Oberfläche befindet. Die Trägerschüttung wird durch zwei fixierte Filterkörper aus Quarzglasmaterial in gepackter Form ortsfest im Trägerröhrchen gehalten. Das in der Luftprobe vorhandene gasförmige elementare Quecksilber sowie Quecksilberverbindungen werden dabei durch Amalgambildung sorbiert. Nach einem thermischen Desorptionsschritt (330 °C bis 380 °C) lässt sich das Quecksilber atomfluoreszenzspektrometrisch bestimmen.

Bei der AFS-Technik wird das als elementares Quecksilber desorbierte Quecksilber mit dem Trägergasstrom in den Strahlengang transportiert. Hier werden die Hg-Atome energetisch angeregt. Beim Übergang auf ein niedrigeres Energieniveau wird Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung ausgesendet. Die Intensität des Fluoreszenzsignals wird im 90°-Winkel zum anregenden Absorptionsstrahl gemessen und ausgewertet. Die Verstärkung des Signals erfolgt über Photomultiplier. Gegenüber der Atomabsorptionsspektrometrie weist die Atomfluoreszenzspektrometrie ein erhöhtes Nachweisvermögen und eine

Linearität der Kalibrierfunktion über bis zu fünf Zehnerpotenzen auf.

3 Geräte und Chemikalien

Beim Umgang mit Chemikalien, Druckgasen u.ä. sind die einschlägigen Vorschriften und Verordnungen – insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Arbeitssicherheit – zu beachten.

3.1 Probenahmevorrichtung

<i>Quarzwollefilter</i>	Quarzglasröhrchen, gefüllt mit Quarzglaswolle ¹⁾
<i>Sorptionsröhrchen²⁾</i>	Quarzglasröhrchen, gefüllt mit Trägermaterial
<i>Trägermaterial</i>	geeignetes Trägermaterial, z.B. goldbeschichtete Glaskugeln ²⁾ oder goldbedampfter Quarzsand ²⁾
<i>Rückdiffusionsfalle</i>	geeignetes Trägermaterial, z.B. Silberdraht oder goldbedampfte Quarzwolle
<i>Pumpe</i>	volumendefinierte Pumpe, z.B. Dräger Quantimeter 1000 ³⁾ ; die Flussrate darf 0,5 l/min nicht übersteigen; die Pumpleistung sollte im Bereich von 0,1 l/min bis 0,5 l/min einen konstanten Volumenstrom erzeugen
<i>Kunststoffkappen</i>	zum Verschließen der Sorptionsröhrchen, z.B. PE ⁴⁾ 5)
<i>Schliff-Glasgefäß</i>	zur Aufbewahrung der Sorptionsröhrchen; zur Vermeidung von Hg-Kontaminationen mit Ag-Wolle versehen (z.B. Weithals-Glas mit Normschliff)
<i>Schwabekörpervolumenstrommesser</i>	z.B. für Volumenströme von ca. 1 l/min
<i>Thermometer</i>	Messbereich –20 °C bis 50 °C, Genauigkeit mindestens ±0,1 °C
<i>Manometer</i>	
<i>Barometer</i>	

3.2 Geräte für die Analyse

<i>Atomfluoreszenzspektrometer</i>	mit Einrichtung für Amalgamanreicherungs-system; z.B. Brooks Rand Mercury Analy-
------------------------------------	--

¹⁾ Bezugsquelle: z.B. Supelco, Deisenhofen

²⁾ Bezugsquelle: z.B. GALAB, Geesthacht

³⁾ Bezugsquelle: z.B. Dräger AG, Lübeck

⁴⁾ Bezugsquelle: z.B. Chrompack GmbH, Frankfurt

⁵⁾ Bezugsquelle: z.B. PSA Analytics, Kent (GB)