

DIN EN 15841

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.20

**Luftbeschaffenheit –
Messverfahren zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel
in atmosphärischer Deposition;
Deutsche Fassung EN 15841:2009**

Ambient air quality –
Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel
in atmospheric deposition;
German version EN 15841:2009

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour la détermination des dépôts d'arsenic, de cadmium,
de nickel et de plomb;
Version allemande EN 15841:2009

Gesamtumfang 32 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15841:2009) wurde von der Arbeitsgruppe WG 20 „Messen der Massenkonzentration von Schwermetallen und Halbmetallen als Bestandteile des Staubniederschlags“ im Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm waren deutsche Experten der Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN — Normenausschuss KRdL beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO/IEC Guide 98-3 siehe DIN V ENV 13005

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN V ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

VDI 2267 Blatt 14, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft; Messen der Massenkonzentration von Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V, Zn als Bestandteile des Staubniederschlags mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (ICP OES)*

VDI 2267 Blatt 15, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft; Messen der Massenkonzentration von Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn als Bestandteile des Staubniederschlags mit Hilfe der Massenspektrometrie (ICP-MS)*

VDI 2267 Blatt 16, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft Messen der Massenkonzentration von As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V und Zn als Bestandteile des Staubniederschlags mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)*

Deutsche Fassung

Luftbeschaffenheit — Messverfahren zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in atmosphärischer Deposition

Ambient air quality — Standard method for determination of
arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric
deposition

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour la
détermination des dépôts d'arsenic, de cadmium, de nickel
et de plomb

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 17. Oktober 2009 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe und Abkürzungen	5
4 Kurzbeschreibung	7
5 Geräte und Reagenzien	8
6 Probenahme	11
7 Probenvorbereitung	13
8 Qualitätskontrolle	14
9 Berechnung der Ergebnisse	15
10 In Labor- und Feldversuchen bestimmte Verfahrenskenngrößen	18
11 Ergebnisbericht	21
Anhang A (informativ) Standardarbeitsanweisungen für die Probenahme	22
Anhang B (informativ) Abschätzung der Messunsicherheit des Verfahrens	26
Anhang C (informativ) Unsicherheitsbudget	29
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen von EG-Richtlinien	30
Literaturhinweise	30

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15841:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Mai 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

Zum Zusammenhang mit EG-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokuments ist.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt drei Verfahren zur Bestimmung der Deposition von Arsen (As), Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Blei (Pb) fest, die im Rahmen der Europäischen Richtlinie über Luftqualität und saubere Luft in Europa [1] sowie der 4. Tochterrichtlinie [2] eingesetzt werden können. Diese Europäische Norm legt Leistungsanforderungen fest, denen das Verfahren entsprechen muss, um die in den Richtlinien angegebenen Datenqualitätsziele zu erreichen. Die Kenngrößen des Verfahrens wurden in vergleichenden Feld-Validierungsversuchen bestimmt, die an vier Orten in Europa durchgeführt wurden [3].

Die vorliegende Europäische Norm legt Verfahren zur Probenahme der nassen und der Bulk-Deposition von As, Cd, Ni und Pb, zur Probenbehandlung und zur Probenanalyse mit Hilfe der Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) oder der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) fest.

Das Verfahren ist anwendbar auf Depositionsmessungen in

- a) ländlichen und entlegenen Gebieten;
- b) industriellen Gebieten;
- c) städtischen Gebieten.

Die Norm wurde für den in Tabelle 1 aufgeführten Depositionsbereich validiert.

Tabelle 1 — Arbeitsbereiche für das Verfahren

	Untere Grenze $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$	Obere Grenze $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$
As	0,05	2
Cd	0,01	1
Ni	0,05	25
Pb	0,1	65

ANMERKUNG Die angegebenen Bereiche beruhen auf den im Feld-Validierungsversuch gemessenen Werten. Bei den oberen und unteren Grenzen handelt es sich um die während der Feld-Validierungsversuche gemessenen Mindest- und Höchstwerte. Die tatsächlichen unteren Grenzen der Arbeitsbereiche hängen von der Variabilität der Labor-Blindprobe und dem Bereich der Niederschlagsmenge bei der Bulk- und der Wet-only-Probenahme ab.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 14902:2005, *Außenluftbeschaffenheit — Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni als Bestandteil der PM10-Fraktion des Schwebstaubes*

EN ISO 20988:2007, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007)*

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1.1

Analyse

alle nach der Probenvorbereitung durchgeführten Arbeitsgänge zur Bestimmung des Gehaltes oder der Konzentration der in der Probe vorliegenden interessierenden Metalle oder Halbmetalle

3.1.2

Bergerhoff-Sammler

auf einem Ständer montiertes weitmundiges Gefäß, das immer offen exponiert ist

3.1.3

Bulk-Sammler

Trichter-Flasche-Kombination, die immer offen exponiert ist

ANMERKUNG In dieser Norm werden zwei Verfahren für den Bulk-Sammler beschrieben: das „Bulk-Flasche-Verfahren“ (nur die in der Flasche aufgefangene Flüssigkeit wird analysiert) und das „Bulk-Trichter-Flasche-Verfahren“ (es werden die in der Flasche aufgefangene Flüssigkeit und die auf dem Trichter aufgefangenen Feststoffe analysiert).

3.1.4

Bulk-Deposition

Summe der Depositionen der sedimentierenden nassen und trockenen Partikel

ANMERKUNG Die Probenahme der Bulk-Deposition erfolgt mit Bulk- und Bergerhoff-Sammlern.

3.1.5

Erweiterungsfaktor

Zahlenfaktor, mit dem die kombinierte Standardunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten

[EN ISO 20988:2007, 3.5; ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.6]

3.1.6

Nachweisgrenze (DL), instrumentell

geringste mit einem Messgerät nachweisbare Menge eines Analyts, die durch wiederholte Messungen einer Reagenzien-Blindprobe ermittelt wird

3.1.7

Nachweisgrenze (DL), Verfahren

geringste nach dem gesamten Messverfahren nachweisbare Menge eines Analyts, die durch wiederholte Messungen von verschiedenen Feld-Blindproben ermittelt wird

3.1.8

trockene Deposition

Summe der Depositionen der sedimentierenden trockenen Partikel, nicht sedimentierenden Partikel und Gase

ANMERKUNG Die trockene Deposition umfasst die folgenden Prozesse: atmosphärische turbulente Diffusion, Adsorption, Absorption, Impaktion und Sedimentation. Der Prozess der trockenen Deposition wird durch die Art der darunter liegenden Oberfläche und die Oberflächenbedingungen beeinflusst.

3.1.9

erweiterte Unsicherheit

erweiterte Messunsicherheit

Kennwert, der einen Bereich $[y - U_p(y); y + U_p(y)]$ um das Messergebnis y kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil p der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten

[EN ISO 20988:2007, 3.4; ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.5]

3.1.10

Feld-Blindprobe

künstliche Probe (z. B. deionisiertes Wasser), die zum Probenahmeort gebracht, in die Probenahmeeinheit eingebaut, aber nicht der Außenluft ausgesetzt, ins Laboratorium zurückgebracht und auf die gleiche Weise wie die Niederschlagsprobe aufgearbeitet wird

3.1.11

Labor-Blindprobe

künstliche Probe (z. B. deionisiertes Wasser), die im Labor der gleichen Behandlung unterworfen wurde wie die Niederschlagsprobe

3.1.12

Niederschlag

Regen, Schnee, Schneeregen, Nieselregen, Graupel und Hagel

3.1.13

Reagenzien-Blindlösung

künstliche Probe (z. B. deionisiertes Wasser), die alle zur Analyse der Probe verwendeten Reagenzien mit Ausnahme der Probenmatrix enthält

3.1.14

Wiederholpräzision

Grad der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von aufeinander folgenden Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, B.2.15]

3.1.15

Vergleichpräzision

Grad der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter veränderten Messbedingungen

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, B.2.16]

3.1.16

Probenaufschluss

Probenaufschlüsselungsverfahren, das dazu dient, eine den interessierenden Analyten enthaltende Lösung zu gewinnen

3.1.17

Probenvorbereitung

alle nach dem Transport und der Lagerung an einer Probe durchgeführten Arbeitsgänge zur Vorbereitung dieser auf die Analyse, einschließlich der Überführung der Probe in einen messbaren Zustand, sofern erforderlich

3.1.18

Standardarbeitsanweisung

SOP (en: standard operating procedure)

schriftliche Verfahrensbeschreibung, die die Einzelheiten eines Verfahrens, einer Analyse oder einer Tätigkeit beschreibt, wobei die Techniken und Vorgehensweisen ausführlich dargelegt werden, und die als Verfahren für die Durchführung bestimmter routinemäßig oder wiederholt ausgeführter Aufgaben anerkannt ist

3.1.19

Standardunsicherheit

Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit ausgedrückt als Standardabweichung

[EN ISO 20988:2007, 3.2; ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.1]

3.1.20

Unsicherheit (einer Messung)

Messunsicherheit

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden kann

[EN ISO 20988:2007, 3.1; ISO/IEC Guide 98-3:2008, B.2.18]

3.1.21

nasse Deposition

Summe der Depositionen von sedimentierenden nassen Partikeln und Tröpfchen

ANMERKUNG Nasse Partikel und Tröpfchen in der Atmosphäre waschen Gase und Partikel aus der Atmosphäre aus.

3.1.22

Wet-only-Sammler

Wet-only-Sammler öffnen sich nur während Niederschlagsereignissen, typischerweise eine Kombination aus Trichter und Flasche

3.2 Abkürzungen

EMEP	Programm über die Zusammenarbeit bei der Messung und Bewertung der weiträumigen Übertragung von luftverunreinigenden Stoffen in Europa
GF-AAS	Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
SOP	Standardarbeitsanweisung
SRM	zertifiziertes Referenzmaterial
WMO/GAW	Weltorganisation für Meteorologie/Globale Überwachung der Atmosphäre

4 Kurzbeschreibung

Die gesamte atmosphärische Deposition von Metallen, die definiert ist als die Summe der Deposition der sedimentierenden Partikel, der nicht sedimentierenden Partikel und Gase oder als Summe der nassen und der trockenen Deposition, kann nicht mit einem einzelnen einfachen Verfahren bestimmt werden.

Die Bestimmung der trockenen Deposition erfordert mikrometeorologische Messungen unter Berücksichtigung der turbulenten atmosphärischen Transportvorgänge. Die nasse und die Bulk-Deposition können jedoch unter Anwendung der geeigneten Sammler abgeschätzt werden.

Die vorliegende Norm beschreibt Verfahren zur Bestimmung der nassen Deposition und der Bulk-Deposition mit Hilfe von Wet-only-Sammlern und Bulk-Sammlern. Der Wet-only-Sammler ist dafür ausgelegt, nur sedimentierende, Wasser enthaltende, nasse Partikel aufzufangen, während der Bulk-Sammler dafür ausgelegt ist, sämtliche sedimentierenden nassen und trockenen Partikel aufzufangen. Da der Depositionsvorgang jedoch durch verschiedene Faktoren, wie beispielsweise Windgeschwindigkeit, Temperatur, Vegetation und Art der Oberfläche beeinflusst wird, fängt der Wet-only-Sammler nicht alle sedimentierenden nassen Partikel auf, während einige sedimentierende trockene Partikel, nicht sedimentierende Partikel und Gase aufgefangen

werden. Ähnlich fängt der Bulk-Sammler nicht alle sedimentierenden Partikel auf, während einige nicht sedimentierende Partikel und Gase aufgefangen werden.

Die Probe wird in einer Probenahmeflasche (Wet-only- und Bulk-Sammler) oder im Gefäß (Bergerhoff-Sammler) in das Labor überführt. Arsen, Cadmium, Nickel und Blei werden durch Aufschlussmethoden in Lösung gebracht und — abhängig vom zu messenden Depositionsbereich — mit geeigneten Analyseninstrumenten (d. h. ICP-MS oder GF-AAS) analysiert.

In der Nähe von industriellen Quellen beinhaltet die Bulk-Deposition in etwa die atmosphärische Deposition. In Hintergrundgebieten mit hohem Niederschlag ergibt die Messung der Bulk-Deposition und der nassen Deposition äquivalente Ergebnisse.

5 Geräte und Reagenzien

5.1 Reagenzien

5.1.1 Hochreines Wasser, destilliert oder deionisiert

Es wird empfohlen, das verwendete Wasser von einem Wasseraufbereitungssystem zu beziehen, das hochreines Wasser liefert, dessen spezifischer Widerstand bei 25 °C 18,2 MΩ · cm oder mehr beträgt.

5.1.2 Salpetersäure (HNO₃), konzentriert

Dichte ρ etwa 1,42 g/ml, Massenanteil etwa 70 %, hoher Reinheitsgrad [Konzentration für As, Cd, Ni und Pb durch den Hersteller oder Lieferanten mit < 0,005 mg/l angegeben (typische Konzentrationen sind im Allgemeinen 10-mal geringer)], erforderlichenfalls „subboiled“ vor dem Gebrauch.

WARNUNG — Konzentrierte Salpetersäure wirkt korrodierend und oxidierend, und die Dämpfe der Salpetersäure stellen Reizmittel dar. Jegliche Exposition durch Haut- oder Augenkontakt sowie durch Einatmen der Dämpfe ist zu vermeiden. Die Arbeiten sind in einem Abzugsschrank durchzuführen. Bei der Arbeit mit der konzentrierten oder verdünnten Salpetersäure ist eine angemessene persönliche Schutzausrüstung zu tragen (einschließlich der/des geeigneten Handschuhe, Gesichtsschutzes oder Schutzbrille usw.).

5.1.3 Salpetersäure für Reinigungszwecke (2 % Volumenanteil)

Etwa 800 ml hochreines Wasser in einen mit Säure gereinigten 1-Liter-Messkolben mit einer Marke geben. Vorsichtig 20 ml konzentrierte Salpetersäure (5.1.2) hinzugeben und die Lösung schwenken, um sie zu vermischen. Die Lösung abkühlen lassen, mit hochreinem Wasser auf 1 l verdünnen und gründlich mischen.

5.1.4 Salpetersäure zur Filtration (1 % Volumenanteil)

Etwa 900 ml hochreines Wasser in einen mit Säure gereinigten 1-Liter-Messkolben mit einer Marke geben. Vorsichtig 10 ml konzentrierte Salpetersäure (5.1.2) hinzugeben und die Lösung schwenken, um sie zu vermischen. Die Lösung abkühlen lassen, mit hochreinem Wasser auf 1 l verdünnen und gründlich mischen.

5.1.5 Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Masseanteil ungefähr 30 %

Hoher Reinheitsgrad (Konzentrationsangabe durch den Hersteller oder Vertrieb < 0,005 mg/l für As, Cd, Ni und Pb (typische Konzentrationen sind generell 10fach niedriger)).