

DIN EN 15853

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

**Außenluftbeschaffenheit –
Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition;
Deutsche Fassung EN 15853:2010**

Ambient air quality –
Standard method for the determination of mercury deposition;
German version EN 15853:2010

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour la détermination des dépôts de mercure;
Version allemande EN 15853:2010

Gesamtumfang 37 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde von der Arbeitsgruppe WG 25 „Messverfahren für Quecksilber in der Außenluft und Deposition“ im Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird, unter Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm waren deutsche Experten der Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmatalen (I)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN-Normenausschuss KRdL beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Schriftstücke wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen und andere deutsche Unterlagen hingewiesen:

EN ISO 17852	siehe DIN EN ISO 17852
EN ISO 20988	siehe DIN EN ISO 20988
ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 17852, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie*

DIN EN ISO 20988, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit*

DIN EN 1483, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie*

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 8, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von Quecksilber — Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit Kaltdampftechnik*

VDI 2267 Blatt 9, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von Quecksilber — Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) mit Kaltdampftechnik*

Deutsche Fassung

**Außenluftbeschaffenheit —
Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der
Quecksilberdeposition**

Ambient air quality —
Standard method for the determination of mercury
deposition

Qualité de l'air ambiant —
Méthode normalisée pour la détermination des dépôts de
mercure

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 5. Mai 2010 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, Kroatien, 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 der Bestimmung der Quecksilberdeposition	7
5 Anforderungen an die Wahl des Standortes für die Bestimmung der Quecksilberdeposition	8
6 Chemikalien	8
7 Probenahme	9
8 Analyse	12
9 Qualitätskontrolle	12
10 Berechnung von Ergebnissen	13
11 Abschätzung der Messunsicherheit des Verfahrens	15
12 In Feldversuchen bestimmte Verfahrenskenngrößen	16
13 Ergebnisbericht	17
Anhang A (informativ) Probenahmeausrüstung, die bei der Probenahme von Niederschlag angewendet werden kann	18
Anhang B (informativ) Probenahmeverfahren	21
Anhang C (informativ) Analysenverfahren	23
Anhang D (informativ) Zusammenfassung der Feldvalidierungsversuche	29
Anhang E (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen von EG-Richtlinien	34
Literaturhinweise	35

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15853:2010) 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 Dezember 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 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 im Rahmen eines Mandates, das dem CEN von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelszone erteilt wurde, erarbeitet, und unterstützt die wesentlichen Anforderungen von EG-Richtlinien.

Derzeit gibt es nur Verfahren nach Europäischen Normen für die Bestimmung der Quecksilberkonzentration in Wasserproben (EN ISO 17852, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (ISO 17852:2006)* und EN 1483, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie*), es gibt aber kein standardisiertes Verfahren für die Quecksilberbestimmung in Niederschlag, wiewohl derzeit OSPAR/EMEP-Referenzverfahren für Quecksilber in Niederschlag zur Verfügung stehen.

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, Kroatien, 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 ein Verfahren für die Bestimmung der Gesamtdosition von Quecksilber fest. Die vorliegende Norm kann im Rahmen der Richtlinie des Europäischen Rates über die Beurteilung und die Kontrolle der Außenluftbeschaffenheit und der Richtlinie 2004/107/EG angewendet werden. In der vorliegenden Europäischen Norm sind die Leistungsanforderungen festgelegt, die dieses Verfahren erfüllen sollte. Die Verfahrenskenngrößen des Verfahrens wurden mit Vergleichsuntersuchungen zur Validierung von Feldversuchen bestimmt, die an zwei Standorten in Europa durchgeführt wurden.

Diese Europäische Norm ist anwendbar auf Hintergrundstationen, die den Anforderungen der Richtlinie 2004/107/EG entsprechen, und auf Stadtgebiete sowie Gebiete mit Industrieinfluss.

Das Verfahren ermöglicht die Probenahme zur Bestimmung von Depositionen mit zylindrischen Auffanggefäßen und die Analyse mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CVAAS) oder Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CVAFS) nach bestehenden, harmonisierten und standardisierten Verfahren. Das Verfahren ist anwendbar für die Messung von Quecksilberdepositionen zwischen $1 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ und $100 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

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

Tabelle 1 — Messbereich dieses standardisierten Verfahrens

Messbereich $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
Untere Grenze	Obere Grenze
1	100

ANMERKUNG Der angegebene Bereich beruht auf den bei Validierungstests in Feldversuchen gemessenen Werten. Die oberen und unteren Grenzen sind die Mindest- und Maximalwerte, die bei den Validierungstests von Feldversuchen gemessen wurden. Die tatsächlichen unteren Grenzen hängen bei Bulk- und Wet-only-Sammlern von der Variabilität der Laborblindwerte und der Niederschlagsmenge ab. Das Verfahren lässt sich auf höhere und niedrigere Depositionsmengen anwenden, vorausgesetzt, dass die Probenahmen nicht beeinträchtigt sind.

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).

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

CR 14377, *Air quality — Approach to uncertainty estimation for ambient air reference measurement methods*

EN ISO 17852, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (ISO 17852:2006)*

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

3 Begriffe und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Begriffe

3.1.1

Außenluft

Luft in der Troposphäre, ausgenommen die Luft am Arbeitsplatz

3.1.2

atmosphärische Deposition

Massenstromdichte (Masseneinheit je Flächeneinheit und Zeiteinheit), die den Übergang jeglicher Atmosphärenbestandteile aus der Atmosphäre in angrenzende Umweltkompartimente beschreibt, z. B. Luft zu Wasser, Luft zu Boden

ANMERKUNG Die atmosphärische Deposition ist die Summe der Depositionen von sedimentierenden Partikeln, nicht sedimentierenden Partikeln und Gasen.

3.1.3

Bulk-Sammler

Ausrüstung zum Auffangen der Bulk-Deposition

ANMERKUNG Bulk-Sammler sind zu jeder Zeit offen exponiert. Ein Bulk-Sammler kann aus einer Kombination aus Trichter und Flasche oder einem Topfsammler bestehen.

3.1.4

Bulk-Deposition

Summe der Depositionen von sedimentierenden nassen und trockenen Partikeln

ANMERKUNG Die Bulk-Deposition ist ein Teil der atmosphärischen Deposition.

3.1.5

kombinierte Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, die man erhält, indem man die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

ANMERKUNG Im Falle von Korrelationen von Eingangsgrößen des Modells der Messung sollten auch Kovarianzen berücksichtigt werden, wenn die kombinierte Standardmessunsicherheit berechnet wird [ISO/IEC Guide 99 (VIM)].

3.1.6

Erweiterungsfaktor

Zahl größer als die Zahl Eins, mit der eine kombinierte Standardmessunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten

ANMERKUNG Ein Erweiterungsfaktor wird gewöhnlich mit k symbolisiert [ISO/IEC Guide 99 (VIM)].

3.1.7

Nachweisgrenze

DL

instrumentell

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

3.1.8

Nachweisgrenze

DL

Verfahren

geringste im Anschluss an das gesamte Messverfahren nachweisbare Menge eines Analyten, die durch wiederholte Messungen von verschiedenen Feld-Blindproben ermittelt wird

3.1.9

trockene Deposition

Summe der Depositionen von sedimentierenden trockenen Partikeln, nicht sedimentierenden Partikeln und Gasen

ANMERKUNG Die trockene Deposition umfasst die folgenden Prozesse: atmosphärische turbulente Diffusion, Adsorption, Absorption, Impaktion und Gravitation. Der Prozess der trockenen Deposition wird durch die Art der angrenzenden Oberfläche und die Oberflächenbedingungen beeinflusst. Die trockene Deposition ist Teil der atmosphärischen Deposition.

3.1.10

erweiterte Messunsicherheit

Produkt einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer ist als die Zahl Eins

ANMERKUNG 1 Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße in einem Messmodell und der ausgewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit ab.

ANMERKUNG 2 In dieser Definition bezieht sich der Begriff „Faktor“ auf einen Erweiterungsfaktor.

ANMERKUNG 3 Die erweiterte Messunsicherheit wird in Absatz 5 der Empfehlung INC-1 (1980) (siehe GUM) als „Gesamtunsicherheit“ und in IEC-Dokumenten einfach als „Unsicherheit“ bezeichnet [ISO/IEC Guide 99 (VIM)].

ANMERKUNG 4 Für die Anwendung dieses Dokuments ist die erweiterte Messunsicherheit die mit einem Erweiterungsfaktor $k = 2$ multiplizierte kombinierte Standardmessunsicherheit, wodurch sich ein Intervall mit einem Vertrauensniveau von 95 % ergibt.

3.1.11

Feld-Blindprobe

eine künstliche Probe (z. B. entionisiertes Wasser), die der gleichen Behandlung unterworfen wurde wie die Niederschlagsprobe, mit der Ausnahme, dass sie nicht dem Niederschlag ausgesetzt wurde

ANMERKUNG Sie wird zum Probenahmestandort gebracht, in die Probenahmeeinheit gegeben, an das Labor zurückgesandt und auf die gleiche Weise wie die Depositionsprobe aufgearbeitet.

3.1.12

Labor-Blindprobe

eine künstliche Probe (z. B. entionisiertes Wasser), die im Labor der gleichen Behandlung unterworfen wurde wie die Niederschlagsprobe und auf die gleiche Weise wie die Depositionsprobe aufgearbeitet wurde

3.1.13

Messunsicherheit

nicht-negativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße zugeordnet ist, auf der Grundlage der benutzten Information

ANMERKUNG 1 Die Messunsicherheit schließt Komponenten ein, die sich aus systematischen Effekten ergeben wie Komponenten, die mit Korrekturen und den vorgegebenen Gehalten von Messstandards zusammenhängen, sowie die Eigenunsicherheit. Manchmal werden geschätzte systematische Effekte nicht korrigiert, sondern es werden stattdessen zugeordnete Messunsicherheitsbeiträge berücksichtigt.

ANMERKUNG 2 Der Parameter kann beispielsweise sein: eine Standardabweichung, genannt Standardmessunsicherheit (oder ein vorgegebenes Vielfaches davon), oder die halbe Spannweite eines Intervalls mit einer angegebenen Überdeckungswahrscheinlichkeit [ISO/IEC Guide 99 (VIM)].

3.1.14

Niederschlag

Regen, Schnee, Schneeregen, Nieselregen („Graupel“) und Hagel

3.1.15

Reagenzien-Blindlösung

eine künstliche Probe (z. B. entionisiertes Wasser), die den analytischen Messschritten unterworfen wird

3.1.16

nasse Deposition

Summe der Depositionen von sedimentierenden nassen Partikeln und Tröpfchen

ANMERKUNG Nasse Partikel und Tröpfchen waschen Gase und/oder Partikeln aus der Atmosphäre aus. Die nasse Deposition ist Teil der atmosphärischen Deposition.

3.1.17

Wet-only-Sammler

Ausrüstung zum Auffangen der nassen Deposition, gewöhnlich eine Kombination aus Trichter und Flasche

ANMERKUNG Wet-only-Sammler sind nur während nasser Niederschlagsereignisse offen.

3.2 Abkürzungen

CRM	zertifiziertes Referenzmaterial
CVAAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
CVAFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie
EMEP	Programm über die Zusammenarbeit bei der Messung und Bewertung der weiträumigen Übertragung von luftverunreinigenden Stoffen in Europa (European Monitoring and Evaluation Programme)
WMO/GAW	Weltorganisation für Meteorologie/Globale Überwachung der Atmosphäre

4 Kurzbeschreibung der Bestimmung der Quecksilberdeposition

Die atmosphärische Deposition ist definiert als die Summe der Depositionen von sedimentierenden Partikeln, nicht sedimentierenden Partikeln und Gasen. Die atmosphärische Gesamtd deposition ist die Summe der trockenen Deposition und der nassen Deposition. Die Bulk-Deposition ist der sedimentierende Teil der atmosphärischen Deposition.

Es gibt kein Verfahren zur Bestimmung der atmosphärischen Gesamtd deposition in einer Messung. Die Bestimmung der trockenen Deposition erfordert mikrometeorologische Verfahren, die den turbulenten Transport in der Atmosphäre einbeziehen. Die nasse Deposition und die Bulk-Deposition können jedoch näherungsweise mit geeigneten Sammlern (Probenahmesystemen) erfasst werden.

Die vorliegende Norm beschreibt Verfahren zur Bestimmung der nassen Deposition und Bulk-Deposition von Quecksilber mithilfe von Wet-only- und Bulk-Sammlern.

Der Wet-only-Sammler ist dafür ausgelegt, nur sedimentierende, Wasser enthaltende nasse Partikeln aufzufangen, während der Bulk-Sammler dafür ausgelegt ist, sämtliche sedimentierenden nassen und trockenen Partikeln aufzufangen. Da der Depositionsvorgang jedoch durch verschiedene Faktoren beeinflusst wird, z. B. Windgeschwindigkeit, Temperatur, Vegetation und Art der Oberfläche usw., fängt der Wet-only-Sammler nicht alle sedimentierenden nassen Partikeln auf, während einige sedimentierende trockene Partikeln, nicht sedimentierende Partikeln und Gase aufgef angen werden. Entsprechend fängt der Bulk-Sammler nicht alle sedimentierenden Partikeln auf, während einige nicht sedimentierende Partikeln und Gase aufgef angen werden.

Das Verfahren ist in zwei Hauptteile aufgeteilt:

- a) Probenahme von Niederschlag auf dem Messfeld;
- b) Quecksilberanalyse im Labor.

Die Niederschlagsprobe wird mit Salzsäure stabilisiert und im Sammelgefäß ins Labor überführt. Das in der Niederschlagsprobe vorhandene Quecksilber wird mit Bromchlorid oxidiert. Anschließend wird das Quecksilber mittels CVAAS- oder CVAFS-Detektion analysiert.

5 Anforderungen an die Wahl des Standortes für die Bestimmung der Quecksilberdeposition

Folgende Anforderungen sollten, so weit praktikabel, eingehalten werden (Abschnitt III.II der Richtlinie 2004/107/EG [10]):

- a) Der für die Probenahme und die Messungen ausgewählte Standort muss für ein größeres Gebiet repräsentativ sein. Die Größe dieses Gebiets wird auf der Grundlage der Standortcharakteristik (städtisch, industriell oder ländlich) und der Variabilität der Luft- und Niederschlagsbeschaffenheit bestimmt.
- b) Der Sammler sollte, so weit möglich, nicht in Gebieten mit starkem Wind exponiert werden, wie z. B. Küsten, Klippen und Hügelspitzen, er sollte jedoch auch nicht durch hohe Bäume oder Gebäude abgeschirmt sein. Die Luftströmung am Sammler sollte ungestört sein und nicht durch Hindernisse in der Nähe des Probenahmegerätes beeinträchtigt werden. Die Kriterien sind von der Standortcharakteristik abhängig:
 - 1) Ländliche Standorte: Oberhalb von 30° vom Rand des Niederschlagssammlers sollten sich keine Hindernisse wie z. B. Bäume befinden, auch sollten keine Gebäude, Hecken oder topographischen Merkmale vorliegen, die Auf- oder Abwinde verursachen könnten. Siehe EMEP-Handbuch [1] für Details.
 - 2) Städtische und industrielle Standorte: Es sollte versucht werden, die gleichen Anforderungen zu erfüllen, zumindest jedoch einige Meter Entfernung von Gebäuden, Bäumen und sonstigen Hindernissen einzuhalten.
- c) Für die Depositionsmessungen in ländlichen Hintergrundgebieten sollten, so weit praktikabel und hier nicht anders gefordert, die EMEP-Anforderungen und -Kriterien angewandt werden.

ANMERKUNG Das Verfahren wurde noch nicht an Bergbaustandorten oder Standorten mit beträchtlichem Aufkommen an Partikeln geprüft, die Zinnober (HgS) enthalten. An derartigen Standorten kann das Verfahren unter der Voraussetzung angewendet werden, dass die Aufschlusseigenschaften nicht beeinträchtigt sind.

6 Chemikalien

6.1 Konzentrierte Salzsäure, 30%ige HCl oder 36%ige bis 38%ige HCl (gefordert ist ein niedriger Quecksilber-Blindwert, z. B. Suprapur®¹⁾-Qualität).

WARNUNG Konzentrierte Salzsäure wirkt korrodierend, und Chlorwasserstoffdämpfe stellen ein Reizmittel dar. Jegliche Exposition durch Haut- oder Augenkontakt sowie durch Einatmen der Dämpfe ist zu vermeiden. Die Arbeiten sind unter einem Abzug durchzuführen. Bei der Arbeit mit konzentrierter oder verdünnter Salzsäure ist eine angemessene persönliche Schutzausrüstung zu tragen (einschließlich geeigneter Handschuhe, Schutzbrille oder geeignetem Gesichtsschutz usw.).

¹⁾ Suprapur® ist ein Beispiel für ein geeignetes kommerziell erhältliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN.

6.2 Konzentrierte Salzsäure, 37%ige HCl (z. B. analysenrein) für Reinigungszwecke.

6.3 Reinstwasser, entionisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C . Das Wasser sollte hinsichtlich des Hg-Gehalts überwacht werden, besonders nach dem Austausch von Ionenaustauscherfiltern.

6.4 Salzsäure, 2%ige HCl für Reinigungszwecke, hergestellt aus konzentrierter Salzsäure (6.2) durch Verdünnen mit Reinstwasser (6.3).

6.5 Salzsäure, 2%ige HCl zum Ansäuern der Niederschlagsproben, hergestellt aus konzentrierter Salzsäure (6.1) durch Verdünnen mit Reinstwasser (6.3).

6.6 Kaliumbromat (KBrO_3), z. B. analysenrein; gegebenenfalls ist es über Nacht bei $(240 \pm 20)^\circ\text{C}$ aufzuheizen, um Quecksilber auszutreiben.

WARNUNG Kaliumbromat kann Krebs verursachen.

6.7 Kaliumbromid (KBr), z. B. Suprapur®-Qualität; gegebenenfalls ist es über Nacht bei $(240 \pm 20)^\circ\text{C}$ aufzuheizen, um Quecksilber auszutreiben.

6.8 Brommonochloridlösung (BrCl)

1,10 g KBrO_3 (6.6) und 1,5 g KBr (6.7) sind zu 20 ml Reinstwasser (6.3) hinzuzufügen und unter vorsichtigem Umschütteln und gegebenenfalls Erhitzen zu lösen. Anschließend werden sehr langsam unter Rühren 80 ml HCl (6.1) hinzugefügt.

Zur Vermeidung von Kontamination, ist die Lösung in einer quecksilberfreien Umgebung aufzubewahren.

WARNUNG Es muss mit großer Sorgfalt unter einem Abzug gearbeitet werden. Es ist eine Schutzbrille zu verwenden. Es entstehen große Mengen an Säuredämpfen und gasförmigen freien Halogenen, die aus der Lösung entweichen.

6.9 Brommonochloridlösung (BrCl), 0,5 % V/V für Reinigungszwecke, hergestellt aus Brommonochloridlösung (BrCl) (6.8) durch Verdünnen mit Reinstwasser (6.3).

6.10 Hydroxylammoniumhydrochloridlösung

12,0 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ sind in 100 ml Wasser (6.3) zu lösen. Diese Chemikalie kann hohe Quecksilberkonzentrationen enthalten. Durch die Zugabe von 0,1 g Chelex®100-Ionenaustauscherharz kann der Quecksilbergehalt verringert werden. Blindwertproben müssen sorgfältig überprüft werden.

ANMERKUNG Anstelle von Hydroxylammoniumhydrochloridlösung darf Ascorbinsäure verwendet werden. Ascorbinsäurelösung muss wöchentlich neu durch Auflösen von 10 g L-Ascorbinsäure in 100 ml Wasser (6.3) hergestellt werden.

7 Probenahme

7.1 Probenahmeausrüstung — Allgemeine Anforderungen

Es sind Probenahmegeräte mit einer definierten horizontalen Öffnung zu verwenden, entweder eine Kombination aus Trichter und Flasche (siehe Anhang A.1 und A.3) oder ein Topfsammler (siehe Anhang A.2). Probenahmegeräte können Bulk-Sammler sein, die zu jeder Zeit geöffnet sind, oder Wet-only-Sammler, die nur bei Niederschlag (3.1.14) geöffnet sind.

Wird eine Kombination aus Trichter und Flasche eingesetzt, muss der Trichter einen zylindrischen vertikalen Abschnitt von ausreichender Höhe aufweisen, damit durch Verspritzen verursachte Probenahmeverluste vermieden werden. Wird ein Topfsammler eingesetzt, muss er ausreichend hoch sein, um derartige Probenahmeverluste zu vermeiden.

Die Sammlermaße müssen in Hinblick auf die erwartete Niederschlagsmenge ausgewählt werden, die in der vorgesehenen Probenahmeperiode aufgefangen wird. Typische Probenahmeperioden variieren zwischen einer Woche und einem Monat. Die Trichterfläche muss groß genug sein, damit, bei einer Mindestniederschlagshöhe von 1 mm je Woche, eine ausreichende Probemenge für die chemische Analyse zur Verfügung steht.

Zu empfehlen sind kurze Probenahmezeiträume (1 Woche) und/oder parallele Probenahme mit zwei oder drei Sammlern.

Die Sammeleffizienz von Trichter-Flasche-Kombinationen lässt sich durch den Vergleich der aufgefangenen Niederschlagsmenge mit der Niederschlagsmenge überprüfen, die mit einem meteorologischen Standard-Regenmesser bestimmt wurde. Die Differenz der Niederschlagsmengen, ermittelt mit dem Standard-Regenmesser und dem angewendeten Sammler, sollte bei Niederschlagshöhen zwischen 1 mm und 2,5 mm nicht größer als 20 % und bei Niederschlagshöhen über 2,5 mm nicht größer als 10 % sein [9]. Die Überprüfung der Sammeleffizienz ist besonders wichtig, wenn ein Wet-only-Sammler eingesetzt wird.

Die Quecksilberdeposition wird in besonderen Niederschlagssammlern gesammelt, die nur für die Bestimmung der Quecksilberdeposition benutzt werden. Sämtliche Teile des Niederschlagssammlers, die mit der Probe in Berührung kommen, müssen aus Werkstoffen bestehen, die den Quecksilbergehalt der Probe nicht verändern (z. B. Glas, Fluorkohlenwasserstoffpolymere). Außerdem müssen sämtliche Teile der Proben-sammler leicht zu reinigen sein.

Damit die Probe bei starken Regenfällen nicht kontaminiert wird, muss sich die Oberkante des Trichters 1,5 m bis 2,0 m über dem Boden befinden.

ANMERKUNG Eine Kontamination der Proben kann besonders bei langen Probenahmeperioden durch Insekten, Vogelkot oder sonstiges Material in den Probenahmegefäßen erfolgen. Das ist eine wesentliche Beeinträchtigung bei der Bulk-Probenahme.

Bei ausgedehnten Probenahmeperioden, besonders dann, wenn während der Dauer der atmosphärischen Exposition zum Konservieren der Proben HCl eingesetzt wird, ist es notwendig, die Diffusion von Hg^0 in die gesammelte Niederschlagsprobe zu verhindern, da die Oxidation von Hg^0 zu wasserlöslichen Hg-Formen zum Quecksilbergehalt der Probe beitragen könnte. Bei einem Trichter-Flasche-Sammler lässt sich das bequem durch die Verwendung eines Kapillarröhrchens zwischen Trichter und Flasche bewerkstelligen.

Außerdem ist es notwendig, die Probenflaschen vor Licht zu schützen, um eine photoinduzierte Reduktion des Quecksilbers in der Niederschlagsprobe zu vermeiden.

Wird ein Trichter-Flasche-Sammler mit Kapillarröhrchen verwendet, wird vor der Exposition HCl (6.1 oder 6.5) in die Probenahmeflasche gegeben, um die Probe zu stabilisieren (siehe 7.3). Wird für die Probenahme ein Topfsammler verwendet, darf keine Säure hinzugefügt werden.

Sammler müssen für alle Jahreszeiten und klimatischen Bedingungen geeignet sein. Deshalb sollte, besonders bei Wet-only-Sammlern, eine Heizung eingebaut werden, um während des Winters Schnee zu schmelzen und die Bildung von Eis in Trichter und Flasche zu verhindern. Andererseits sollte bei Bulk-Sammlern ein extra großes und tiefes zylindrisches Gefäß zur Probenahme von Schnee benutzt werden. Es kann von Nutzen sein, die Proben an Orten, an denen während des Sommers hohe Temperaturen zu erwarten sind, zu kühlen.

7.2 Probenahmeausrüstung — Besondere Anforderungen an unterschiedliche Sammler-typen

7.2.1 Bulk-Sammler: Kombination aus Trichter und Flasche

Für die Probenahme kann eine Probenahmeausrüstung angewendet werden, wie sie in Anhang A.1 beschrieben ist.