

DIN EN 16913

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

ICS 13.040.20

Außenluft –

Messverfahren zur Bestimmung von NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in PM_{2,5} wie auf Filtern abgeschieden;

Deutsche Fassung EN 16913:2017

Ambient air –

Standard method for measurement of NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in PM_{2,5} as deposited on filters;

German version EN 16913:2017

Air ambient –

Méthode normalisée pour le mesurage de NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} dans la fraction PM_{2,5} telle que déposée sur des filtres;

Version allemande EN 16913:2017

Gesamtumfang 51 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16913:2017) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 34 „Standard method for measurement of NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} “ (Sekretariat: NEN, Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

Die EN 16913:2017 basiert auf dem CEN/TR 16269:2011, *Außenluft; Leitfaden zur Messung von Anionen und Kationen in $\text{PM}_{2,5}$* , der als DIN SPEC 33965:2011-12 in das deutsche Normenwerk übernommen wurde. Das in dem CEN/TR 16269:2011 dargestellte Verfahren zur Messung von Kationen und Anionen wurde in aufwändigen europäischen Feldtests validiert und dann in der EN 16913:2017 beschrieben.

Die nationale Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss fungiert als Spiegelgremium für die CEN-Arbeitsgruppe CEN/TC 264/WG 34.

Für die in diesem Dokument zitierten Europäischen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

EN 12341 siehe DIN EN 12341

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 1822-1, *Schwebstofffilter (EPA, HEPA und ULPA) — Teil 1: Klassifikation, Leistungsprüfung, Kennzeichnung*

DIN EN 12341, *Außenluft — Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM₁₀- oder PM_{2,5}-Massenkonzentration des Schwebstaubes*

DIN EN 13274-7, *Atemschutzgeräte — Prüfverfahren — Teil 7: Bestimmung des Durchlasses von Partikelfiltern*

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

DIN EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007)*

DIN EN ISO 14911, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Kationen Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ mittels Ionenchromatographie — Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911:1998)*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Außenluft —

Messverfahren zur Bestimmung von NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ ,
 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in $\text{PM}_{2,5}$ wie auf Filtern abgeschieden

Ambient air —
Standard method for measurement of
 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in
 $\text{PM}_{2,5}$ as deposited on filters

Air ambiant —
Méthode normalisée pour le mesurage de
 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} dans
la fraction $\text{PM}_{2,5}$ telle que déposée sur des filtres

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 27. Februar 2017 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 CEN-CENELEC-Management-Zentrum 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

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

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe und Definitionen	8
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Kurzbeschreibung	9
6 Geräte	9
6.1 Probenahmegeräte	9
6.2 Laborausstattung	9
6.2.1 Allgemeine Anforderungen	9
7 Probenahme	10
7.1 Filtermaterial	10
7.2 Probenahmedauer	11
7.3 Probenahme im Feld und Typ des Probenahmegeräts	11
7.4 Probenahmestandorte	11
7.5 Filterumgebung während der Probenahme	11
8 Transport und Lagerung	11
8.1 Handhabung	11
8.2 Zeit- und Temperaturgrenzen	11
9 Analyse	12
9.1 Reagenzien	12
9.2 Entnahme von Filter-Teilproben	12
9.3 Probenextraktion	12
9.4 Probenvorbereitung	12
9.5 Analyse der Extrakte	12
10 Berechnung der Ergebnisse	13
10.1 Allgemeines	13
10.2 Berechnung der Massenkonzentration an Anionen und Kationen in Außenluft	13
10.3 Nachweisgrenze des Verfahrens	14
10.4 Wiederholpräzision	15
10.5 Gerätedrift	15
11 Qualitätskontrolle	15
11.1 Reagenzien-Blindwert	15
11.2 Überprüfung des Feld-Filterblindwerts	15
11.3 Wiederholpräzision der Analyse	16
11.4 Kalibrierung	16
11.5 Ionenchromatographische Analyse	16
11.6 Wiederholpräzision der Teilproben	16
11.7 Nachweisgrenze des Verfahrens	17
11.8 Zertifizierte Referenzlösungen	17
11.9 Externe Qualitätsbewertung	17

12	Messunsicherheit	18
13	Artefakte und Störeinflüsse	19
13.1	Probenahme	19
13.2	Analyse	19
14	Datenaufzeichnung	20
Anhang A (informativ) Statistische Analyse der Anionen- und Kationen-Konzentrationen auf		
	Filtern aus der Feldvalidierung	21
A.1	Allgemeines	21
A.2	Verfahrensweise bei der Analyse	21
A.2.1	Allgemeines	21
A.2.2	Berechnung der Variabilität zwischen den und innerhalb der Laboratorien	22
A.2.3	Berechnung der Variabilität zwischen den Probenahmegeräten	25
A.2.4	Kombinierte Standardunsicherheit	26
A.3	Bemerkungen	26
A.4	Ergebnisse	26
A.4.1	Datensatz 1 – Variabilität zwischen den und innerhalb der Laboratorien	26
A.4.2	Datensatz 2 — Variabilität zwischen den Probenahmegeräten	28
A.4.3	Datensatz 3 — Unsicherheit über den Bereich der gemessenen Konzentrationen	28
A.4.4	Nachweisgrenze	32
A.4.5	Feld-Blindwertproben	33
Anhang B (informativ) Unsicherheitsbudget		
Anhang C (informativ) Reagenzien		
C.1	Allgemeines	37
C.2	Bestimmung von Anionen durch Ionenchromatographie	37
C.2.1	Entionisiertes Wasser, mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens 18 MΩcm bei 25 °C, gefiltert, um Partikel größer als 0,45 µm auszuschließen.	37
C.2.2	An das ionenchromatographische System angepasster Eluent	37
C.2.3	Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Standard-Stammlösungen, beispielsweise jeweils ρ = 1 000 mg/l	38
C.2.4	Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Standardlösungen	38
C.2.5	Gemischte Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Kalibrierlösungen	38
C.2.6	Zertifiziertes Referenzmaterial (Lösung)	38
C.2.7	Reagenzien-Blindlösung	38
C.3	Bestimmung von Kationen durch Ionenchromatographie	38
C.3.1	Entionisiertes Wasser, mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens 18 MΩcm bei 25 °C, gefiltert, um Partikel größer als 0,45 µm auszuschließen.	38
C.3.2	An das ionenchromatographische System angepasster Eluent	38
C.3.3	Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Standard-Stammlösungen, ...	39
C.3.4	Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Standardlösungen	39
C.3.5	Gemischte Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Kalibrierlösungen	39
C.3.6	Zertifiziertes Referenzmaterial (Lösung)	39
C.3.7	Reagenzien-Blindlösung	39
C.4	Kationenbestimmung durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	39
C.4.1	Entionisiertes Wasser, mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens 18 MΩcm bei 25 °C, gefiltert, um Partikel größer als 0,45 µm auszuschließen.	39
C.4.2	Salpetersäure, ρ (HNO ₃) = 1,4 g/ml	39
C.4.3	Element-Standard-Stammlösungen von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium, beispielsweise jeweils ρ = 1 000 mg/l	39
C.4.4	Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Standardlösungen	40
C.4.5	Gemischte Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Kalibrierlösungen	40
C.4.6	Reagenzien-Blindlösung	40
C.5	Ammonium-Bestimmung durch Photometrie	40

C.5.1	Entionisiertes Wasser, mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens 18 MΩcm bei 25 °C, gefiltert, um Partikel größer als 0,45 µm auszuschließen.	40
C.5.2	Phenol C ₆ H ₅ OH	40
C.5.3	Natrium-Nitroprussid [Na ₂ Fe(NO)(CN) ₅ * 2H ₂ O].....	40
C.5.4	Natriumhydroxid NaOH.....	40
C.5.5	Natriumhypochloritlösung, 6 % bis 14 % aktives Chlor, NaOCl.....	40
C.5.6	Ammoniumchlorid NH ₄ Cl	40
C.5.7	Ortho-Toluidin CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	40
C.5.8	Reagens A.....	40
C.5.9	Reagens B.....	41
C.5.10	Ammonium-Standard-Stammlösung, 1 000 mg NH ₄ /l	41
C.5.11	Ammonium-Standardlösung, 4 mg NH ₄ /l	41
Anhang D (informativ) Weitere im Validierungsprogramm eingesetzte Analyseverfahren.....		42
D.1	Optisches Emissionsspektrometriesystem mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	42
D.2	Konduktometrie.....	42
D.3	Photometrie.....	43
D.3.1	Geräte.....	43
D.3.2	Erstellung der Kalibrierkurve	43
D.3.3	Analyseverfahren	43
Anhang E (informativ) Herstellung der Standard-Stammlösung.....		44
Anhang F (informativ) Probenahmeartefakte		45
F.1	Allgemeines	45
F.2	Ammoniumnitrat.....	45
F.3	Chlorid	46
Literaturhinweise.....		47

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16913:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2017 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

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

Einleitung

Diese Europäische Norm beschreibt ein Verfahren zur Messung bestimmter Anionen und Kationen in $PM_{2,5}$, wie auf Filtern abgeschieden.

Die EU-Richtlinie 2008/50/EG [1] über Luftqualität und saubere Luft für Europa verlangt Messungen der Konzentration von NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} in $PM_{2,5}$ an Standorten mit ländlichem Hintergrund. In Anhang IV der Richtlinie sind Hinweise zu diesen Messungen gegeben.

Messungen von partikelgebundenen Anionen und Kationen in PM werden im Rahmen des EMEP-Programms durchgeführt, hauptsächlich mit Filterpacks, die nur begrenzte Selektivität im Hinblick auf die Teilchengröße aufweisen. Das Programm über die Zusammenarbeit bei der Messung und Bewertung des weiträumigen Transportes von Luftverunreinigungen in Europa (en: Cooperative programme for monitoring and evaluation of long-range transmission of air pollutants in Europe, EMEP) wurde 1977 eingeführt, um der zunehmenden Besorgnis über Umweltauswirkungen Rechnung zu tragen, die durch sauren Regen verursacht werden. Das EMEP-Programm wurde unter der Schirmherrschaft der Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (en: United Nations Economic Commission for Europe, UNECE) eingerichtet. Heute ist EMEP ein wesentlicher Bestandteil der Zusammenarbeit im Rahmen des Übereinkommens über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung.

Die Richtlinie 2008/50/EG fordert gegebenenfalls mit der Monitoringstrategie und dem Messprogramm von EMEP abgestimmte Messungen an ländlichen Standorten. Trotz der verschiedenen Probenahmeverfahren wird das Analyseverfahren als gemeinsamer Ansatz genutzt.

Damit eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen vorhandenen EMEP-Daten und den durch Verwendung dieser Europäischen Norm zu ermittelnden Daten eingehalten wird, wurde das EMEP-Verfahren als Ausgangspunkt für diese Norm herangezogen. Diese Norm unterscheidet sich insofern vom EMEP-Verfahren, dass Messungen von Anionen und Kationen in $PM_{2,5}$ erfolgen und eine Anzahl an kritischen Parametern (z. B. Auswahl des Filtermaterials) festgelegt wird.

Besondere Beachtung gilt der Harmonisierung dieser kritischen Parameter mit Messungen von elementarem Kohlenstoff/organischem Kohlenstoff (EC/OC) sowie mit $PM_{2,5}$ -Messungen, da die Probenahme üblicherweise gleichzeitig erfolgt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration von wasserlöslichem NO_3^- (Nitrat), SO_4^{2-} (Sulfat), Cl^- (Chlorid), NH_4^+ (Ammonium), Na^+ (Natrium), K^+ (Kalium), Mg^{2+} (Magnesium) und Ca^{2+} (Calcium) in $\text{PM}_{2,5}$, wie auf Filtern abgeschieden, fest.

Die vorliegende Europäische Norm beschreibt die Analyseverfahren zur Bestimmung von Anionen und Kationen als Anteil der Partikelfraktion $\text{PM}_{2,5}$, die Probenextraktion und die Analyse der Anionen und Kationen durch Ionenchromatographie. Die Probenahme auf den Filtern für $\text{PM}_{2,5}$ erfolgt nach EN 12341.

ANMERKUNG 1 Alternativ können die Kationen, mit Ausnahme von Ammonium, mithilfe der optischen Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert werden. Ammonium kann auch durch Photometrie oder Konduktometrie analysiert werden.

Diese Europäische Norm kann zur Messung von Anionen und Kationen entsprechend den Anforderungen der Richtlinie 2008/50/EG angewendet werden. Das Verfahren berücksichtigt keine Verluste während der Probenahme aufgrund von Verflüchtigung.

ANMERKUNG 2 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ sind Teil der flüchtigen Fraktion von $\text{PM}_{2,5}$, und die unter Anwendung dieser Norm bestimmten Konzentrationen können als Mindestwerte für die Konzentrationen dieser Ionen in $\text{PM}_{2,5}$ angesetzt werden. Die Konzentrationen an NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ werden üblicherweise aufgrund von Verlusten vom Filter während der Probenahme um bis zu 30 % unterschätzt.

Die vorliegende Europäische Norm darf an Standorten mit ländlichem und städtischem Hintergrund sowie an Straßen eingesetzt werden, die den Standortkriterien nach der Richtlinie 2008/50/EG entsprechen.

Diese Europäische Norm ist für die Messung von Anionen und Kationen in $\text{PM}_{2,5}$ im Massenkonzentrationsbereich von $\text{PM}_{2,5}$ zwischen etwa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (d. h. der Nachweisgrenze des Standardmessverfahrens (EN 12341), angegeben als dessen Unsicherheit) bis zu $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anwendbar.

Der auf Validierungsmessungen im Feld beruhende validierte Bereich der Anionen- und Kationen-Konzentrationen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 — Validierter Bereich der Anionen und Kationen

Komponente	Minimum $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Maximum $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Cl^-	0,001	1,4
NO_3^-	0,002	29
SO_4^{2-}	0,05	13
Na^+	0,003	1,9
NH_4^+	0,04	11
K^+	0,003	0,49
Mg^{2+}	0,001	0,38
Ca^{2+}	0,002	0,72

Siehe Anhang A für die statistische Analyse der Validierungsmessungen im Feld.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 12341:2014 *Außenluft — Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM_{10} - oder $PM_{2,5}$ -Massenkonzentration des Schwebstaubes*

3 Begriffe und Definitionen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 12341:2014 und die folgenden Begriffe.

ANMERKUNG Insbesondere werden in diesem Dokument folgende Begriffe nach EN 12341 verwendet: Kalibrierung, kombinierte Standardunsicherheit, Erweiterungsfaktor, erweiterte Messunsicherheit, $PM_{x'}$, Standardunsicherheit, (Mess-)Unsicherheit.

3.1
Feld-Blindfilter
Filter, das demselben Verfahren unterzogen wird wie eine Probe, einschließlich des Transports zum und vom Messort, der Lagerung am Messort und der Analyse, das jedoch nicht zur Probenahme von Luft eingesetzt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Dieses Filter wird der für die Probenahme verwendeten Charge entnommen.

3.2
Labor-Blindfilter
unbenutztes Filter, das im Laboratorium verbleibt und denselben Analysengang wie eine Probe durchläuft

Anmerkung 1 zum Begriff: Dieses Filter wird der für die Probenahme verwendeten Charge entnommen.

3.3
Reagenzien-Blindwert
Lösung, die alle bei der Analyse der Probe verwendeten Reagenzien enthält, jedoch ohne die Probe und ohne die Filtermatrix

4 Symbole und Abkürzungen

Für dieses Dokument gelten die folgenden Abkürzungen.

EMEP	Programm über die Zusammenarbeit bei der Messung und Bewertung des weiträumigen Transportes von Luftverunreinigungen in Europa (en: Cooperative programme for monitoring and evaluation of long-range transmission of air pollutants in Europe)
CD	Leitfähigkeitsdetektor (en: Conductivity Detector)
FEP	Fluoriertes Ethylenpropylen
HDPE	hochdichtes Polyethylen
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (en: High Performance Liquid Chromatography)

ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (en: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (en: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
NIST	Nationales Institut für Standards und Technologie (en: National Institute for Standards and Technology)
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy
PM	Staub der Partikelfraktion (en: particulate matter)
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen

5 Kurzbeschreibung

Dieses Verfahren kann zur Bestimmung von Anionen (Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-}) und Kationen (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+}) in $\text{PM}_{2,5}$ in Außenluft auf Filtern abgeschieden eingesetzt werden. Das Verfahren ist in zwei Hauptteile untergliedert: die Probenahme im Feld und das Analyseverfahren im Laboratorium.

Bei der Probenahme werden Partikel, die Anionen und Kationen enthalten, gesammelt, indem ein gemessenes Luftvolumen über ein Filter gezogen wird, das zur Abscheidung der $\text{PM}_{2,5}$ -Fraktion von Schwebstaub geeignet ist. Das bestaubte Filter wird in das Laboratorium transportiert, wo die Anionen und Kationen durch Ultraschallextraktion in entionisiertem Wasser gelöst werden. Mittels Ionenchromatographie wird die Extraktionslösung getrennt auf Anionen und Kationen analysiert.

ANMERKUNG Alternativ können Kationen, mit der Ausnahme von Ammonium, mithilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert werden. Ammonium kann auch mittels Photometrie oder Konduktometrie analysiert werden.

6 Geräte

6.1 Probenahmegeräte

Die Leistungsanforderungen an das Probenahmegerät sind in EN 12341 sowie dem darin enthaltenen Anhang B beschrieben.

6.2 Laborausstattung

6.2.1 Allgemeine Anforderungen

Alle Oberflächen, die mit den Probenfiltern, der Probenlösung sowie den Kalibrierlösungen in Kontakt kommen, müssen aus einem Material bestehen, das im Bezug auf die gemessenen Analyten inert ist. Hochdichtes Polyethylen (HDPE) stellt üblicherweise ein geeignetes Material dar. Dennoch ist das Material immer auf den spezifischen Zweck hin zu prüfen, z. B. können für die Lagerung von Standardlösungen oder die Bestimmung von Elementen im Ultraspurenbereich Fluorkohlenstoffpolymer-Materialien wie z. B. Perfluoralkoxy (PFA) oder Hexafluorethylenpropen (FEP) von Vorteil sein. Werden Kationen analysiert, dürfen keine Glaswaren benutzt werden.

Vor dem Einsatz sind alle Laborgeräte gründlich zu waschen und mit entionisiertem Wasser zu spülen.

ANMERKUNG Verunreinigte Laborgeräte können vor dem normalen Reinigungsprozess mit heißem Leitungswasser und einem alkalischen Reinigungsmittel gereinigt werden.

6.2.2 Allgemeine Laborgeräte

Übliche Laborgeräte wie Messkolben, Pipetten, Dispenser, PE-Gefäße zur Probenextraktion, Aufbewahrungsflaschen (PE) für Standardlösungen und Reagenzgläser.

6.2.3 Geräte zur Filtration

Es werden Spritzenfilter (z. B. Celluloseacetat oder Nylon, Porengröße 0,45 µm) zusammen mit medizinischen Einmalspritzen verwendet.

Alternativ können eine Membran-Filtrationseinheit (PE, PP oder PTFE) und Membranfilter mit einer mittleren Porengröße von 0,45 µm verwendet werden.

6.2.4 Ionenchromatographisches System

Im Allgemeinen besteht dieses aus den folgenden Komponenten:

- Eluenten-Vorratsbehälter und Entgasungseinheit;
- metallfreie Pumpe für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC);
- Probeninjektionssystem einschließlich einer Probenschleife mit geeignetem Volumen (z. B. 0,02 ml) oder einem Autosampler;
- Trennsäule mit spezifizierter Trennleistung;
- Leitfähigkeitsdetektor (CD);
- Aufzeichnungsgerät, z. B. ein Computer mit Software für Datenerfassung und -auswertung;
- Vorsäulen, sofern erforderlich;
- Suppressor, sofern erforderlich.

7 Probenahme

7.1 Filtermaterial

Für die Probenahme sind Quarzfaserfilter zu verwenden.

Es wird empfohlen, Filter eines Herstellers zu verwenden, der den Abscheidegrad des Filtermaterials unter Anwendung genormter Verfahren wie z. B. nach EN 13274-7 [10] oder EN 1822-1 [9] bestimmt hat.

Der Anionen- und Kationen-Gehalt des Filters sollte so gering wie möglich sein, da höhere Filterblindwerte üblicherweise zu einer höheren Streuung der Blindwerte führen.

Markenbezogene Einschränkungen sind nicht möglich, da markenspezifische Qualitäten sich fast zwangsläufig mit der Zeit ändern. Derzeit wird aufgrund der hohen Na⁺-Blindwerte und der Unsicherheit hinsichtlich der zulässigen Schwankung des Gehalts an wasserlöslichem Na⁺ je Charge vom Einsatz des Whatman® QMA¹⁾ abgeraten. Empfohlen werden Pallflex® Tissuequartz¹⁾ und Munktell® MK360¹⁾ [2].

1) Whatman® QMA, Pallflex® Tissuequartz and Munktell® MK360 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch CEN.

7.2 Probenahmedauer

Die Probenahmedauer beträgt 24 h. Im Falle gesetzlich geforderter Messungen ist ein Filterwechsel um Mitternacht gefordert, um Messwerte auf der Grundlage von Kalendertagen zu erhalten.

Aufgrund von Verflüchtungsverlusten ist die Masse an NH_4^+ , NO_3^- und Cl^- auf dem Filter vom Anfangs- und Endzeitpunkt der 24-stündigen Probenahmedauer abhängig [2, 3, 4]. Der Einfluss der Temperaturschwankungen im Tagesverlauf ist am geringsten, wenn der Filterwechsel bei relativ hohen Temperaturen (nachmittags) erfolgt, und am höchsten bei niedrigeren Temperaturen (früh am Morgen). Deshalb ist es wichtig, an Standorten, an denen auch die Staubmassenkonzentration bestimmt wird, zumindest die gleiche Filterwechselzeit einzuhalten.

ANMERKUNG Der Zeitpunkt des Filterwechsels kann je nach Aufgabenstellung unterschiedlich sein:

- Im Falle manueller Messungen, wie sie häufig im Zusammenhang mit EMEP auftreten, ist es am besten, die Messungen mit weiteren Messreihen zu synchronisieren, vorzugsweise zu einem festen Zeitpunkt am Morgen, d. h. um 8:00 Uhr.
- Im Falle von Staubmessungen als Teil einer wissenschaftlichen Studie ist es am besten, die Filter früh am Morgen, direkt nach dem erwartungsgemäß kältesten Zeitpunkt des Tages, auszuwechseln.

7.3 Probenahme im Feld und Typ des Probenahmegeräts

Das Probenahmegerät muss EN 12341 entsprechen. Es ist bekannt, dass das Probenahmeverfahren die Korngrößenfraktion des Staubs, das Rückhaltevermögen für mittelflüchtige Bestandteile sowie die Sorption von anorganischen Gasen an das Filter während der Probenahme bestimmen.

7.4 Probenahmestandorte

Gemäß der Richtlinie 2008/50/EG, Anhang IV, beziehen sich die Anforderungen an die Messung von Anionen und Kationen auf „Gebiete im ländlichem Hintergrund“. In Anhang IV heißt es darüber hinaus: „Diese Informationen sind unerlässlich, um die höheren Werte in stärker schadstoffbelasteten Gebieten (Stadtgebiete, Industriegebiete, Verkehrszonen) beurteilen zu können“. Daher gilt in Hinsicht auf die Einheitlichkeit und Vergleichbarkeit der Verfahren diese Europäische Norm für den Einsatz an ländlichen Standorten sowie auch weiteren Messstellen einschließlich Messstellen im vorstädtischen und im städtischen Hintergrund, an städtischen Straßenabschnitten und an Industriestandorten.

7.5 Filterumgebung während der Probenahme

Das Probenahmegerät kann sich entweder im Innenraum oder im Freien befinden. Derzeit sind keine spezifischen über die in EN 12341 hinausgehenden Anforderungen an die Temperaturregelung vorgegeben.

8 Transport und Lagerung

8.1 Handhabung

Filter sind mit sauberen Pinzetten zu handhaben und von Kontaminationsquellen fernzuhalten.

Der Transport der Filter muss in einem sauberen Behälter erfolgen. Die Proben müssen einzeln in sauberen Behältern gelagert werden.

8.2 Zeit- und Temperaturgrenzen

Filter dürfen nicht länger als 16 d im Feld belassen werden. Der Transport sowie die Lagerung im Laboratorium müssen bei Temperaturen unter 23 °C erfolgen. Innerhalb von 28 d nach der Probenahme müssen die Filter entweder analysiert oder bei Temperaturen unter 5 °C gelagert werden. Unter diesen Bedingungen können die Filter für eine längere Zeitdauer gelagert werden.

9 Analyse

9.1 Reagenzien

Es sind ausschließlich Reagenzien mit bekannter Analysenreinheit zu verwenden (siehe Anhang C).

Es ist entionisiertes Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens 18 MΩcm bei 25 °C zu verwenden, gefiltert um Partikel größer als 0,45 µm auszuschließen.

9.2 Entnahme von Filter-Teilproben

Für die Extraktion der wasserlöslichen Inhaltsstoffe in PM_{2,5} kann sowohl das gesamte Filter als auch eine Teilprobe verwendet werden, die für das gesamte Filter repräsentativ ist. Die Teilprobe kann mithilfe eines geeigneten Schneidwerkzeugs ausgestanzt werden, um einen genau festgelegten Teil der bestaubten Fläche des Probenfilters zu erhalten.

Sofern Teilproben zu analysieren sind, ist jeweils mindestens eine Homogenitätsüberprüfung für jeden Typ von Probenahmegerät und für jeden Typ von Probenahmestandort (z. B. industriell, städtisch, Verkehr, ländlich) durchzuführen.

9.3 Probenextraktion

Die Filter werden in ein Probengefäß gegeben und entionisiertes Wasser (9.1) wird hinzugefügt.

Das Extraktionsvolumen muss ausreichen, um die Probe vollständig zu bedecken, typischerweise mindestens 10 ml für 47-mm-Filter.

Die Probengefäße sind für (30 ± 5) min in einem Ultraschallbad zu behandeln, um eine vollständige Extraktion zu erreichen. Die Extraktion sollte bei Raumtemperatur (ohne Heizen oder Kühlen) erfolgen.

9.4 Probenvorbereitung

Sofern zu erwarten ist, dass sich Filtermaterial im Extrakt befindet, sind die Extrakte vor der Analyse zu filtrieren oder zu zentrifugieren, um Probleme mit dem Analysengerät zu vermeiden.

ANMERKUNG Zum Filtrieren der Probenlösung wird z. B. ein Spritzenfilter für den Einmalgebrauch (6.2.3) verwendet.

9.5 Analyse der Extrakte

Die Analyse von NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ ist für die Ionenchromatographie nach EN ISO 10304-1 [11] und EN ISO 14911 [12] bzw. mit dem Verfahren nach 4.1 aus dem EMEP-Handbuch durchzuführen [5]. Weitere Analyseverfahren sind in Anhang D enthalten.

Das Injektionssystem des Ionenchromatographen wird mit Probenlösung gespült. Anschließend wird ein geringes Volumen der Probenlösung, typischerweise weniger als 0,05 ml, in das Injektionssystem des Ionenchromatographen gegeben. Die Probe wird mit einem Eluenten gemischt und durch die Trenn- und die Nachweiseinheit des Ionenchromatographen gepumpt, d. h. durch eine Vorsäule, eine Trennsäule, einen Suppressor und einen Detektor.

Die Matrices der Proben-, der Kalibrierstandard- und der Reagenzien-Blindlösung sind aneinander anzupassen.

Der Ionenchromatograph wird mit Standardlösungen kalibriert, die bekannte Konzentrationen der Ionen enthalten. Um eine geeignete Kalibrierkurve zu erhalten, sind mindestens fünf Kalibrierlösungen und ein Nullstandard (Reagenzien-Blindlösung) zu verwenden. Es sind Kalibrierlösungen mit Ionenkonzentrationen herzustellen, die möglichst gleichmäßig über den erwarteten Arbeitsbereich verteilt sind.

Beispiele zur Herstellung von Standardlösungen können Anhang C und Anhang E entnommen werden.