

DIN EN 14902



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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis
2004-06-30

Entwurf

**Luftbeschaffenheit –
Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni in der
Außenluft;
Deutsche Fassung prEN 14902:2004**

Ambient air quality –
Standard method for the measurement of Pb/Cd/As/Ni in ambient air;
German version prEN 14902:2004

Qualité de l'air –
Méthode de référence pour la mesure de Pb/Cd/As/Ni dans l'air ambiant;
Version allemande prEN 14902:2004

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf (Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

Gesamtumfang 49 Seiten

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

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 14902 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 14 „Reference method for determination of Pb/Cd/As/Ni in ambient air“ (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten ausgearbeitet, die vom Arbeitsausschuss „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt wurden. Im Vorfeld erarbeitete VDI-Richtlinien (siehe Nationaler Anhang NA) dienen in der CEN/TC 264/WG 14 als Basisdokumente.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Europäischen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

EN 12341 siehe DIN EN 12341
ENV 13005 siehe DIN V ENV 13005

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

VDI 2267 Blatt 1:1999-04, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach Filterprobenahme und Aufschluss in oxidierendem Säuregemisch.*

VDI 2267 Blatt 2:1983-02, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Blei-Massenkonzentration mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse.*

VDI 2267 Blatt 4:1987-03, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen von Blei, Cadmium und deren organischen Verbindungen als Bestandteile des Staubniederschlages mit der Atomabsorptionsspektrometrie.*

VDI 2267 Blatt 5:1997-11, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (ICP OES) nach Filterprobenahme und Aufschluss in oxidierendem Säuregemisch.*

VDI 2267 Blatt 7:1988-11, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen von Thallium und seinen organischen Verbindungen als Bestandteile des Staubniederschlages mit der Atomabsorptionsspektrometrie.*

VDI 2267 Blatt 8:2000-03, *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 9:2002-07, *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 11:1986-01, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Blei-Massenkonzentration mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse.*

VDI 2267 Blatt 14:2003-11, *Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft — Messen der Massenkonzentration von Al, As, Cd, Ca, Cr, Fe, K, Co, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, V, Zn als Bestandteile des Staubniederschlages mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (ICP OES).*

Luftbeschaffenheit — Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni in der Außenluft

Qualité de l'air — Méthode de référence pour la mesure de Pb/Cd/As/Ni dans l'air ambiant

Ambient air quality — Standard method for the measurement of Pb/Cd/As/Ni in ambient air

ICS:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe und Abkürzungen	4
4 Kurzbeschreibung	7
5 Anforderungen	8
6 Chemikalien und Gase	9
7 Geräte	10
8 Probenahme	11
9 Analyse	13
10 Qualitätskontrolle	21
11 Berechnung der Ergebnisse	23
12 In Feldtests bestimmte Verfahrenskenngrößen	26
13 Angabe der Ergebnisse	30
Anhang A (informativ) Beispiele für Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren	31
Anhang B (informativ) Typische Laborfilter-Blindwerte wie in den Feld-Validierungstests bestimmt	33
Anhang C (informativ) Analytische Interferenzen	34
Anhang D (informativ) Für die Feld-Validierungstests verwendeter Ansatz zur Berechnung der Messunsicherheit	39
Anhang E (informativ) Liste der QA / QC-Verfahren	44
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang mit EU-Richtlinien	46
Literaturhinweise	47

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14902:2004) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Air quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm beschreibt ein Referenzverfahren zur Bestimmung von partikelgebundenem Blei (Pb), Cadmium (Cd), Arsen (As) und Nickel (Ni) in der Außenluft, das im Rahmen der Europäischen Ratsrichtlinie über die Beurteilung und Kontrolle der Luftqualität [1] und der ersten [2] bzw. vierten [3] Tochterrichtlinie eingesetzt werden kann. Verfahrensanforderungen, denen das Referenzverfahren genügen muss, sind in dieser Europäischen Norm spezifiziert. Die Verfahrenskenngrößen des beschriebenen Referenzverfahrens wurden in vergleichenden und Feldvalidierungstests an vier europäischen Messorten bestimmt (siehe 12).

Diese Europäische Norm beschreibt ein Probenahmeverfahren für Pb, Cd, As und Ni als Bestandteil des PM₁₀ Aerosol, einen Mikrowellenaufschluss der Probe und die Analyse mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie oder mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

Die Norm ist anwendbar zur Messung von Blei, Cadmium, Arsen und Nickel als Teil der PM₁₀ Aerosolfraction in den in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationsbereich.

Tabelle 1 — Arbeitsbereiche des Verfahrens

	von ng/m ³	bis ng/m ³
Pb	1	4000
Cd	0,1	50
As	0,5	350
Ni	2	100

Die tatsächlichen unteren Grenzen der Arbeitsbereiche werden von der Variabilität der Laborfilterblindwerte (5.3.1) bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen unteren Grenzen der Arbeitsbereiche sind Erwartungswerte, die auf den Ergebnissen der Feld-Validierungstests basieren. Entsprechend wurden die oberen Grenzen der Arbeitsbereiche orientierend an den maximalen Tageswerten während der Feld-Validierungstests festgelegt. Das Verfahren kann auch für höhere Konzentrationen eingesetzt werden sofern die PM₁₀ Sammelcharakteristik des Probenahmegerätes nicht beeinträchtigt ist.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder

Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN 12341:1998-11, *Luftbeschaffenheit – Ermittlung der PM₁₀-Fraktion von Schwebstaub – Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmessmethode*

ENV 13005:1999-06, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen.*

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe:

3.1.1

Analyse

alle nach der Probenaufbereitung ausgeführten Tätigkeiten um die in der Probe befindliche Menge oder Konzentration der interessierenden Metalle und Halbmetalle zu bestimmen [7]

3.1.2

Blindlösung

Lösung, die von einem Labor-Blindfilter oder einem Feld-Blindfilter durch den Vorgang des Probenaufschlusses hergestellt wird

ANMERKUNG Eine Labor-Blindfilterlösung oder eine Feld-Blindfilterlösung ist gegebenenfalls weiteren Bearbeitungsschritten zu unterziehen, z.B. Verdünnung und/oder Zugabe eines internen Standard(s), wenn diese Bearbeitungsschritte auch auf die Probenlösungen angewendet werden, um Testlösungen für die Analyse zu erhalten.

3.1.3

Kalibrier-Blindlösung

eine Kalibrierlösung, die ohne Zugabe von Stammlösung oder Arbeits-Standardlösung hergestellt wird und deren Konzentration an dem interessierenden Analyt bzw. den interessierenden Analyten als Null angesehen wird

3.1.4

Kalibrierlösung

eine Lösung, die für die Kalibrierung des analytischen Instruments verwendet wird und den interessierenden Analyt(en) in geeigneter Konzentration(en) enthält und durch Verdünnung einer Stammlösung(en) oder Arbeits-Standardlösung(en) hergestellt wird

ANMERKUNG Die Technik der Matrix-Anpassung wird üblicherweise für das Herstellen von Kalibrierlösungen verwendet.

3.1.5

zertifiziertes Referenzmaterial

ein Referenzmaterial, von dem der oder die Werte eines oder mehrerer Eigenschaftsmerkmale durch ein technisch valides Verfahren zertifiziert ist bzw. sind, ergänzt durch oder rückführbar auf ein Zertifikat oder ein anderes Dokument das durch den Zertifizierer erteilt wurde [6]

3.1.6

Feld-Blindfilter

ein Feld-Blindfilter ist ein Filter, das derselben Prozedur unterzogen wird wie eine Probe mit der Ausnahme, dass keine Luft durch das Filter gezogen wird; d.h. das Filter wird zur Probenahmestelle transportiert, in das Probenahmegerät eingebaut, ausgebaut, zum Labor zurücktransportiert und in derselben Weise wie die Probe aufbereitet

3.1.7

interne Standardlösung

eine Lösung, die zur Proben-, Blind- und Kalibrierlösungen dazugegeben wird, um instrumentelle Fluktuationen während der Analyse zu korrigieren und ein geeignetes Element(e) von geeigneter Konzentration(en) enthält

3.1.8

instrumentelle Nachweisgrenze

die geringste Menge eines Analyten, die mit dem Instrument nachweisbar ist, ermittelt durch die wiederholte Messung von Reagenzien-Blindlösung

3.1.9

Labor-Blindfilter

ein Labor-Blindfilter ist ein ungebrauchtes Filter, das nur im Labor verwendet und derselben analytischen Prozedur wie eine Probe unterzogen wird. Dieses Blindfilter entstammt der für die Probenahme verwendeten Charge

3.1.10

Grenzwert

ein Wert, der auf Basis wissenschaftlicher Kenntnisse mit dem Ziel der Vermeidung, der Verhütung oder der Verminderung schädlicher Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und/oder die Umwelt als ganzes festgelegt wurde und der innerhalb einer bestimmten Frist eingehalten werden soll und dann nicht mehr überschritten werden darf

3.1.11

Matrix-Störung; nichtspektrale Störung; Matrix-Effekt

Störungen von nichtspektraler Art, die durch die Unterschiede zwischen der Matrix der Kalibrier- und der Testlösungen verursacht werden

3.1.12

Matrix-Anpassung

eine Technik, die zur Minimierung des Einflusses der Matrix-Störung auf das analytische Ergebnis verwendet wird. Diese beinhaltet die Herstellung von Kalibrierlösungen in denen die Konzentrationen von Säuren und anderen Hauptbestandteilen denen der Testlösung angepasst sind

3.1.13

Methoden-Nachweisgrenze

die kleinste Analytmenge, die mit der Methode nachweisbar ist, ermittelt durch die Analyse von Labor-Blindfiltern

3.1.14

PM10

eine Zielspezifikation zur Probenahme thorakaler Partikel (siehe EN 12341:1998)

3.1.15

PM10-Referenz-Probenahmegerät

vereinbarungsgemäß ein Probenahmegerät, das die geforderten Leistungsmerkmale zur Erfassung von solchen Partikeln besitzt, welche einen größenselektiven Einlass mit einer 50 % Abscheidecharakteristik bei 10 µm aerodynamischen Durchmesser passieren können (siehe EN 12341:1998)

3.1.16

PM10-Probenahmegerät

ein Probenahmegerät, dessen Verfahrenskenngrößen dem des Referenz-Probenahmegerät gleichwertig sind (siehe EN 12341:1998)

3.1.17

Qualitäts-Kontrolllösung

eine Lösung, die zusammen mit den Probenlösungen analysiert wird, um Informationen über die Vergleichbarkeit des Analysenverfahrens zu erhalten. Zur Kontrolle, dass die Methode zufriedenstellend umgesetzt wird, sind die Ergebnisse in einer Kontrollkarte darzustellen

3.1.18**Bestimmungsgrenze**

die kleinste quantifizierbare Analytmenge, die mit der Methode quantifizierbar ist, ermittelt durch Analyse von Labor-Blindfiltern

3.1.19**Reagenzien-Blindlösung**

eine Lösung, die alle bei der Analyse der Probe verwendeten Reagenzien enthält, jedoch ohne die Probe und ohne die Filtermatrix

3.1.20**Wiederholpräzision (von Messergebnissen)**

Ausmaß der Übereinstimmung von Ergebnissen aufeinander folgender Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen (z. B. im selben Labor)

3.1.21**Vergleichpräzision (von Messergebnissen)**

Ausmaß der Übereinstimmung von Messergebnissen derselben Messgröße, ausgeführt unter veränderten Messbedingungen (z. B. in verschiedenen Labors)

3.1.22**Probenlösung**

eine Lösung, die durch den Prozess des Probenaufschlusses aus der Probe hergestellt wurde

ANMERKUNG Eine Probenlösung ist gegebenenfalls weiteren Verfahrensschritten zu unterziehen, z.B. Verdünnung und/oder Zugabe von internem(n) Standard(s), um eine Testlösung, die direkt analysiert werden kann, herzustellen.

3.1.23**Probenahmeverfahren**

alle Schritte des Messverfahrens, die den Prozess des Sammelns von Luftproben beschreiben [7]

3.1.24**Probenvorbereitung**

alle Arbeitsschritte, die nach Transport und Lagerung der Probe zur Vorbereitung der Analyse durchzuführen sind, einschließlich Umwandlung der Probe in einen vermessbaren Zustand [7]

3.1.25**Probenaufschluss/Probenauflösung**

Verfahren, um eine Lösung, die die interessierenden Analyte der Probe enthält, zu erhalten. Dies kann sowohl die vollständige als auch teilweise Probenauflösung beinhalten [7]

3.1.26**Probenlösung**

eine Lösung, die durch den Prozess des Probenaufschlusses aus der Probe hergestellt wurde

3.1.27**Stamm-Standardlösung**

eine Lösung, die zur Herstellung von Kalibrierlösungen verwendet wird, die einen oder mehrere der interessierenden Analyt(e) in einer Konzentration(en) enthält, die auf nationale oder internationale Standards rückführbar ist

3.1.28**Schwebstaub**

Bezeichnung für alle von Luft umgebenen Partikel in einem gegebenen, ungestörten Luftvolumen (siehe EN 12341:1998)

3.1.29**Testlösung**

eine Blind- oder Probenlösung, die allen erforderlichen Verfahrensschritten unterzogen wurde, die nötig sind,

um sie für die Analyse einsetzbar zu machen, z. B. durch Verdünnen und/oder Zugabe von internem(n) Standard(s)

ANMERKUNG Die Blind-Testlösung ist die Blindlösung und die Proben-Testlösung ist die Probenlösung, wenn diese Lösungen keinen weiteren Verfahrensschritten vor der Analyse unterzogen werden.

3.1.30

Messunsicherheit (einer Messung)

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte (siehe ENV 13005:1999)

3.1.31

Arbeits-Standardlösung

eine Lösung, die durch Verdünnen von Stamm-Standardlösung(en) hergestellt wird und die einen oder mehrere der interessierenden Analyt(e) in einer Konzentration(en) enthält, die besser zur Herstellung der Kalibrierlösungen geeignet sind

3.2 Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie;
CRM	Zertifiziertes Referenzmaterial;
GFAAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie;
HDPE	Polyethylen hoher Dichte;
HVS	Probenahmegerät mit hohem Volumenstrom, wie in EN 12341:1998, Annex B.2, beschrieben;
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.;
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte;
LVS	Probenahmegerät mit niedrigem Volumenstrom, wie in EN 12341:1998, Annex B.1, beschrieben;
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymerisat;
PP	Polypropylen;
PTFE	Polytetrafluoroethylen;
SPM	Schwebstaub;
TFM	Tetrafluoro-methaxil-Polymer.

4 Kurzbeschreibung

Das Verfahren ist in zwei wesentliche Teile untergliedert: erstens die Probenahme im Feld und zweitens die Analyse im Labor. Während der Probenahme werden die Pb, Cd, As und Ni enthaltenden Partikel gesammelt, in dem ein definiertes Luftvolumen durch ein Filter gesaugt wird, welches in einem für den Zweck der PM10 Beprobung konzipierten Probenahmegerät eingesetzt ist. Das Probenfilter wird ins Labor transportiert und Pb, Cd, As und Ni werden mit Hilfe eines geschlossenen Mikrowellenaufschlusses unter Verwendung von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in Lösung gebracht. Die sich ergebende Lösung wird mit GFAAS oder ICP-MS analysiert.

5 Anforderungen

5.1 Anforderungen an den Standort

Die allgemeinen Anforderungen an den Aufbau der Probenahmegeräte sind in der ersten Tochtterrichtlinie [2] (für Pb) und der vierten Tochtterrichtlinie [3] (für Cd, As und Ni) gegeben und sind zu befolgen. Spezifische Anforderungen an den Standort sind von der Aufgabenstellung der Messung abhängig.

5.2 Anforderungen an die Probenahme

Die Probenahme ist mit einem PM10-Probenahmegerät, das den Anforderungen der EN 12341:1998 entspricht, durchzuführen. In der Regel beträgt die Probenahmedauer 24 h. Niedrigere Konzentrationen können jedoch längere Probenahmezeiten erfordern, wohingegen höhere Konzentrationen kürzere erfordern können.

ANMERKUNG Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren wurde unter Einsatz von LVS-PM10-Referenz-Probenahmegeräten mit einem Volumenstrom von 2,3 m³/h (wie in Anhang B.1 der EN 12341:1998 beschrieben) validiert. Daher sind alle Spezifikationen (z.B. Verfahrenskenngrößen, Gesamtunsicherheit) für diesen Typ des Probenahmegerätes angegeben.

5.3 Anforderung an die Analytik

5.3.1 Methoden-Nachweisgrenze

Die Methoden-Nachweisgrenze, welche auf Laborfilter-Blindwerten basiert, muss kleiner oder gleich 10 % des Grenzwertes für Pb und kleiner oder gleich 10 % der Bewertungsschwelle für Cd, As und Ni entsprechend den Angaben in der ersten und vierten Tochtterrichtlinie [2, 3] sein. Das Verfahren zur Berechnung der Methoden-Nachweisgrenze ist in 11.5 angegeben.

ANMERKUNG Wenn es erforderlich ist, Messungen bei den niedrigeren Konzentrationen innerhalb des Arbeitsbereiches des Verfahrens, wie angegeben in Tabelle 1, durchzuführen, sind niedrigere Methoden-Nachweisgrenzen erforderlich (siehe Tabelle 7).

5.3.2 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsraten der Methode sind, nach dem in 10.3 beschriebenen Verfahren zu bestimmen und müssen die in Tabelle 2 angegebenen Anforderungen erfüllen.

Tabelle 2 — Anforderungen an die Wiederfindungsraten

	Bereich der Wiederfindungsraten [%]
Pb	90 – 110
Cd	90 – 110
As	85 – 115
Ni	85 - 115

ANMERKUNG Im Validierungs-Programm [12] wurden 10-mg-Portionen des CRM 1 (siehe 6 und 12.3) für die Überprüfung der Wiederfindungsraten verwendet. Der annehmbare Bereich der in Tabelle 2 angegebenen Wiederfindungsraten basiert auf den Ergebnissen dieses Validierungs-Programms.

5.3.3 Anforderung an die Homogenität von Teilproben

Die relative Standardabweichung des Bleigehaltes von Teilproben ist mit der in 9.5 beschriebenen Vorgehensweise zu bestimmen und darf 5 % nicht übersteigen.

6 Chemikalien und Gase

6.1 Wasser, hochrein, destilliert oder deionisiert, elektrische Leitfähigkeit kleiner als $0,056 \mu\text{S/cm}$ ($\cong$ spezifischer Widerstand größer als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C).

6.2 Salpetersäure (HNO_3), konzentriert, ρ ungefähr $1,42 \text{ g/ml}$, Massengehalt ungefähr 70 %, hohe Reinheit [Konzentration gemäß Hersteller- oder Lieferantenangabe $< 0,005 \text{ mg/l}$ für As, Cd, Ni und Pb (typische Konzentrationen sind im Allgemeinen 10fach geringer)], sub-boiled vor Gebrauch, falls erforderlich.

WARNUNG Konzentrierte Salpetersäure ist korrosiv und oxidierend, und Salpetersäuredämpfe sind Reiz erregend. Direkter Kontakt mit der Haut und den Augen oder Inhalation der Dämpfe ist zu vermeiden. Geeignete Personenschutz-ausrüstung (einschließlich geeigneter Handschuhe, Gesichtsschutz oder Sicherheitsbrille, usw.) ist bei der Arbeit mit konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure zu benutzen.

6.3 Salpetersäure für Reinigungszwecke, ungefähr 800 ml hochreines Wasser (6.1) sind in einen 1 Liter Maßkolben zu geben. Es sind vorsichtig 100 ml konzentrierte Salpetersäure (6.2) dem Kolben zuzugeben und durch Verwirbeln zu vermischen. Nach Abkühlung ist mit Wasser auf 1 Liter aufzufüllen und gründlich zu mischen.

6.4 Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Massengehalt ungefähr 30 %; hohe Reinheit [Konzentration gemäß Hersteller- oder Lieferantenangabe $< 0,005 \text{ mg/l}$ für As, Cd, Ni und Pb (typische Konzentrationen sind im Allgemeinen 10fach geringer)]

WARNUNG Wasserstoffperoxid ist korrosiv und oxidierend. Direkter Kontakt mit der Haut und den Augen ist zu vermeiden. Geeignete Personenschutz-ausrüstung (einschließlich geeigneter Handschuhe, Gesichtsschutz oder Sicherheitsbrille, usw.) ist bei der Arbeit mit Wasserstoffperoxid zu benutzen.

6.5 Stamm-Standardlösungen, Einzelement oder Multielement. Es sind kommerziell erhältliche Standardlösungen mit zertifizierten Konzentrationen, die auf nationale Standards rückführbar sind, zu verwenden. Das vom Hersteller angegebene Verfallsdatum oder die empfohlene Haltbarkeit ist zu beachten.

6.6 Arbeits-Standardlösung, falls gewünscht ist eine Arbeits-Standardlösung durch geeignete Verdünnung von Stamm-Standardlösungen (siehe 6.5) herzustellen, die den bzw. die interessierenden Analyte(n) in (einer) Konzentration(en) enthält, die besser zur Herstellung der Kalibrierlösung geeignet ist.

6.7 Matrix-Modifier, z.B. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, oder, falls erforderlich, eine Kombination von diesen für die GFAAS Analyse

6.8 Argon, flüssig oder in der Druckgasflasche, mit einer Reinheit geeignet für den Gebrauch bei der AAS- oder ICP-MS-Analyse

6.9 Zertifiziertes Referenzmaterial (CRM), mit einer Probenmatrix, die so repräsentativ wie möglich für PM10-Außenluftstaub ist, z.B. NIST 1648 "Urban Particulate Matter"¹⁾

¹⁾ "NIST 1648 "Urban Particulate Matter" vom *National Institute of Standards & Technology*, USA, ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN."

7 Geräte

7.1 Probenahmeausrüstung

7.1.1 PM10-Probenahmegerät, entsprechend den Anforderungen der EN 12341:1998. Es können sowohl HVS als auch LVS eingesetzt werden, des Weiteren können die Probenahmegeräte als Einzelfiltergeräte oder Filterwechsler ausgeführt sein.

ANMERKUNG Zur Minimierung von Probenkontamination sollten alle Teile des Filterhalters, die in Kontakt mit dem Filter kommen, aus einem Material mit geringem Metallgehalt wie z.B. PTFE, Glas, Quartz usw. gefertigt sein.

7.1.2 Fettmittel, falls erforderlich, geeignet zum Fetten der Impaktionsplatte des Probenahmegerätes.

7.1.3 Filter, mit einem für das Probenahmegerät (7.1.1) geeigneten Durchmesser, mit einer Abscheideeffizienz von mindestens 99,5 % bei einem aerodynamischen Durchmesser von 0,3 µm. Für jede neue Filtercharge ist durch Prüfung zu bestätigen, dass die Variabilität des Filter-Blindwertes ausreichend niedrig ist, um die Anforderungen an den Methoden-Blindwert in 5.3.1 zu erfüllen.

ANMERKUNG 1 Es wird empfohlen, die verwendeten Filter von einem Hersteller zu beziehen, der die Abscheideeffizienz des Filtermaterials gemäß den Standard-Methoden wie z.B. [8] oder [10] bestimmt hat.

ANMERKUNG 2 Der Metallgehalt der Filter sollte so gering wie möglich sein, da in der Regel höhere Filter-Blindwerte zu einer höheren Blindwert-Variabilität führen.

ANMERKUNG 3 Quarzfaserfilter und Membranfilter (Zellulosenitrat oder -Zelluloseacetat) haben sich in den Feld-Validierungstests als geeignet gezeigt (siehe Anhang B). Weitere Informationen können [14] entnommen werden.

ANMERKUNG 4 Bei der Auswahl der Filter sollte der Anwender den anfänglichen Druckabfall über das Filter und seinen Anstieg während der Staubsammlung berücksichtigen und sicherstellen, dass sich kein übermäßiger Druckabfall während der Probenahme entwickelt. Dieser ist abhängig vom Filtertyp und den Möglichkeiten des Probenahmegerätes einen sich ergebenden Druckabfall auszugleichen. Quarzfaserfilter haben sich in den meisten Fällen trotz ihrer schwachen mechanischen Eignung als geeignet erwiesen.

7.1.4 Volumenstrommessgerät, mit einer Messunsicherheit, die ausreichend ist, um die Volumenstromrate des Probenahmegerätes (7.1.1) auf $\pm 5 \%$ zu messen. Die Kalibrierung des Volumenstrommessgerätes muss auf (inter)nationale Standards rückführbar sein.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, ein Volumenstrommessgerät einzusetzen, welches den Volumenstroms auf $\pm 2 \%$ oder besser messen kann.

7.2 Laborgeräte

Übliche Laborgeräte und:

7.2.1 Mikrowellen-Aufschlusssystem, konzipiert für einen Probenaufschluss in geschlossenen Gefäßen im Labor, mit Leistungsregulierung, ausgestattet mit einem Temperaturkontrollsystem, das geeignet ist die Temperatur aufzunehmen und automatisch die Mikrowellenausgangsleistung anzupassen. Der Mikrowellenofenraum muss korrosionsgeschützt und gut belüftet sein, diese gesamte Elektronik muss zur Sicherstellung des sicheren Betriebs gegen Korrosion geschützt sein.

ANMERKUNG Ein Leckdetektions- oder Druckkontrollsystem ist sehr nützlich, da es einen gewissen Schutz gegen möglichen Probenverlust auf Grund eines übermäßigen Druckaufbaus und teilweise Öffnung der Probengefäße bietet.

WARNUNG Den Sicherheitsempfehlungen des Herstellers ist zu folgen.

7.2.2 Probengefäße, konzipiert für den Hochdruck-Mikrowellenaufschluss, mit einem System zum kontrollierten Druckablass, geeignet für eine Betriebstemperatur von 220 °C und einen Druck von mindestens 50 bar und mit einem internen Volumen von wenigstens 50 ml, z.B. Gefäße mit einer Innenauskleidung und

einem Schutzmantel aus mikrowellen-transparentem und chemisch resistenten Material (üblicherweise ein Fluorkohlenstoffpolymer wie TFM oder PFA).

7.2.3 Maßkolben, aus Borosilikatglas, Quarz, Polyethylen oder Fluorkohlenstoffpolymer.

ANMERKUNG Lösungen mit Schwermetallgehalten im Ultra-Spurenbereich werden im Allgemeinen in gründlich gereinigten Gefäßen aus Polyethylen (LDPE, HDPE) oder Fluorkohlenstoffpolymer (z.B. PFA, PTFE) aufbewahrt.

7.2.4 Stanzwerkzeug, falls erforderlich, geeignet zum Herstellen von Teilproben eines Filters im Falle eines HVS.

7.2.5 Transportbehälter, geeignet für den Transport von Filtern zum Probenahmeort und zurück ins Labor, hergestellt aus inertem Material mit geringem Metallgehalt wie z.B. HDPE, PP, Polycarbonat, PTFE, Glass oder Quarz.

Entweder

7.2.6 Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer, ausgestattet mit Hohlkathodenlampen oder elektrodenlosen Entladungslampen für die interessierenden Elemente, im Stande zur gleichzeitigen Ausführung einer Untergrundkorrektur an der Messwellenlänge mit einer Kontinuumsquelle wie z.B. einer Deuteriumlampe (siehe 5.1.5 of [11]) oder mit einem Zeeman Untergrundkorrektursystem.

Oder

7.2.7 Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, Quadropolinstrument geeignet zum Erfassen des Massenbereiches von 5 amu bis 250 amu mit einer mit einer Mindestauflösung von 1 amu Peakbreite bei 5 % Peakhöhe, ausgestattet mit einem Datensystem, das die Korrektur isobarer Interferenzen und die Anwendung der interner Standardtechnik erlaubt.

ANMERKUNG Der Einsatz alternativer ICP-MS-Instrumentkonfigurationen, z.B. hochauflösende Massenspektrometer, Quadropolmassenspektrometer ausgestattet mit Reaktions- oder Kollisionszellen, Kaltplasmasysteme usw., kann spektrale Interferenzen reduzieren.

8 Probenahme

8.1 Vorbereitung des Probenahmegerätes

8.1.1 Die minimalen Anforderungen an Spannung und Leistung für das Probenahmegerät (7.1.1) sind der Bedienungsanleitung des Herstellers zu entnehmen. Es ist sicherzustellen, dass am Probenahmeort eine ausreichende Stromversorgung gegeben ist.

8.1.2 Der Einlass des Probenahmegerätes, das Ansaugrohr, der Filterwechselmechanismus, die Filterkassette und alle anderen Teile des Probenahmegerätes, die in Kontakt mit dem Filter kommen, sind vor Gebrauch zu säubern. Gleichfalls sind eingefettete Teile wie die Impaktionsplatte vor dem Einsatz zu überprüfen, gegebenenfalls zu reinigen und wieder zu fetten

8.2 Handhabung der Filter

Kleine Filter sind zur Vermeidung von Kontamination und Beschädigung mit einer metallfreien, ungezackten und stumpfen Pinzette zu handhaben. Für große Filter ist diese Vorgehensweise eventuell nicht praktikabel, dann sind diese mit Handschuhen aus geeignetem Material (z.B. ungepuderte Vinylhandschuhe) nur durch anfassen an den äußeren Ecken des Filters vorsichtig zu handhaben.

8.3 Vorbereitung der Filter

8.3.1 Das oberste und das unterste Filter einer Charge sind zu verwerfen, wenn diese z.B. während des Verpackens und/oder des Transportes kontaminiert worden sein könnten.

8.3.2 Vor Gebrauch ist jedes Filter auf kleine Löcher und andere Fehler, wie Reste, loses Material, Flecken und Ungleichmäßigkeiten zu untersuchen. Hierfür kann z.B. ein beleuchtetes Vergrößerungsglas oder eine Prüfung vor einer flächigen Lichtquelle hilfreich sein. Filter deren Unversehrtheit fraglich ist, sind nicht zu verwenden.

8.3.3 Jedem Filter ist eine eindeutige Kennung zuzuweisen und zur Lagerung und für den Transport in einen beschrifteten und verschlossenen Behälter (7.2.5) zu legen.

ANMERKUNG Falls das Filter selbst mit einem Filterkode bezeichnet werden soll, ist die Bezeichnung nicht auf einem Filterbereich vorzunehmen, der analysiert werden soll.

8.3.4 Es ist ein Filterprotokollbuch (z.B. in einem Protokollbuch) anzulegen in dem der Gebrauch jedes einzelnen Filters dokumentiert wird. Die Losnummer der verwendeten Filter ist im Filterprotokoll einzutragen. Falls das verwendete Probenahmegerät ein automatischer Filterwechsler ist, der für einen vorgegebenen Zeitraum kontinuierlich betrieben wird, ist die erforderliche Anzahl von Filtern in eine beschriftete Filterkartusche zu legen und fertig für den Transport ins Feld zu verschließen. Welches Filter an welche Position in der Kartusche gelegt wurde ist zu dokumentieren.

8.3.5 Labor-Blindfilter (siehe 3.1.9) sind regelmäßig im Rahmen der Vorbereitung der Filterchargen zu nehmen, so dass die Anzahl der Labor-Blindfilter mindestens 5 % der Anzahl der Filter beträgt, die für die Probenahme im Feld verwendet werden.

8.4 Durchführung der Probenahme

8.4.1 Das Probenahmegerät (7.1.1) ist im Feld nach den Angaben des Herstellers und unter Einhaltung der Anforderungen an den Standort nach 5.1 aufzustellen.

8.4.2 Vor dem Einsatz des Probenahmegerätes und mindestens alle 3 Monate oder jede zwanzigste Probe ist nach den Angaben des Herstellers ein Lecktest durchzuführen und mit dem kalibrierten Volumenstrommessgerät (7.1.4) der Volumenstrom zu überprüfen. Ist die Abweichung größer als 5 % vom Sollwert, ist der Volumestrom auf den für die Kalibrierung des PM10-Einlasses geforderten Wert anzupassen.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, einen Lecktest und eine Volumenstrom-Kalibrierung im Labor durchzuführen, um Probleme mit dem Probenahmegerät frühzeitig erkennen zu können.

8.4.3 Feld-Blindfilter (siehe 3.1.6) sind regelmäßig an jedem Messstandort zu nehmen (mindestens einmal auf je 20 für die Probenahme verwendete Filter).

8.4.4 Zu Beginn des Probenahmezeitraums ist entweder ein unbeaufsichtigtes Filter (für Einzelfiltergeräte) oder eine Kartusche von unbeaufsichtigten Filtern (für automatische Filterwchsler) in das Probenahmegerät einzusetzen. Das Probenahmegerät ist nach den Angaben des Herstellers zu programmieren, der Zeitgeber zu starten und Angaben zur Startzeit, zum Volumenstrom und dem/den Filterkode(s) im Filterprotokoll zu protokollieren.

8.4.5 Am Ende des Probenahmezeitraums ist das Filter aus dem Probenahmegerät zu entnehmen, in den eindeutig bezeichneten Transportbehälter zurückzulegen und für den Transport ins Labor zu verschließen (für Einzelfiltergeräte). Bei automatischen Filterwchslern ist die Kartusche mit den gebrauchten Filtern zu entnehmen und für den Transport ins Labor vorzubereiten.

ANMERKUNG Wenn Filter für die Lagerung (zum einfacheren Transport) gefaltet werden, wird es erforderlich sein, das gesamte Filter zu analysieren, da die Faltung die Partikelverteilung auf der Filteroberfläche beeinflussen kann.

8.4.6 Im Filterprotokoll sind alle Details jeder Probe einschließlich der Endzeit, des Volumenstromes, des Probenluftvolumens, in m³, irgendwelche mechanischen oder elektrischen Ausfälle, die meteorologischen Bedingungen während des Probenahmezeitraums und alle weiteren Daten, die für die spätere Auswertung der Probenahme wichtig sein könnten, festzuhalten.

8.4.7 Der Einlass des Probenahmegerätes, das Ansaugrohr, der Filterwechselmechanismus, die Filterkassetten und alle weiteren Teile des Probenahmegerätes, die mit dem Filter in Kontakt kommen, sind regelmäßig (mindestens einmal im Monat) zu reinigen. In gleicher Weise sind die eingefetteten Teile wie die Impaktionsplatte regelmäßig zu überprüfen. Wenn erforderlich sind diese zu reinigen und wieder zu fetten.

9 Analyse

9.1 Reinigung von Laborgeräten

9.1.1 Reinigung der Mikrowellenaufschlussgefäße

Die Mikrowellenaufschlussgefäße sind vor dem Einsatz nach dem gleichen Verfahren, das für den Probenaufschluss (siehe 9.2) gebraucht wird nur durch Zugabe von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in die Gefäße, zu reinigen. Danach sind die Gefäße dreimal mit hochreinem Wasser (6.1) zu spülen. Kürzere Reinigungszeiten oder alternative Reinigungsverfahren können eingesetzt werden, wenn ihre Effizienz nachgewiesen werden kann und die Anforderungen an die Methoden-Nachweisgrenze (5.3.1) erfüllt werden.

9.1.2 Reinigung von Laborgerät

Alles Laborgerät (wie Messkolben, Autosampler, Tubes, usw.) ist vor Gebrauch sorgfältig nach dem folgenden Verfahren zu reinigen:

- Die Laborgerät ist in Salpetersäure (6.3) zumindest über Nacht, vorzugsweise für einige Tage, stehen zu lassen,
- dreimal mit Salpetersäure (6.3) zu spülen,
- dreimal mit hochreinem Wasser (6.1) zu spülen,
- trocknen zu lassen (bei unter 50 °C) und in einem vor Staub geschützten Bereich zu lagern.

Alternative Reinigungsverfahren können angewendet werden, wenn gezeigt werden kann, dass sie geeignet sind und die Anforderungen an die Methoden-Nachweisgrenze (5.3.1) erfüllt werden.

ANMERKUNG Es ist empfehlenswert, einen Satz Laborgerät nur für die Untersuchung von in dieser Norm spezifizierten Proben zurückzuhalten.

9.2 Probenaufschluss

9.2.1 Soll das ganze Filter analysiert werden, ist er in ein gekennzeichnetes Mikrowellenprobengefäß zu überführen. Wenn ein vollständiges Eintauchen des Filters in die Aufschlusslösung erforderlich ist, ist das Filter zuvor zu falten oder mit einer Keramikscher (aus Aluminiumoxid) oder einem alternativen Schneidwerkzeug, das die Probe nicht kontaminiert, in kleine Teile zu zerschneiden.

Wenn andererseits nur ein Teil des Filters analysiert werden soll, ist vom Filter mit dem Stanzwerkzeug (7.2.4) oder durch das Schneiden in Streifen wie in [14] beschrieben, eine Teilprobe zu nehmen. Es ist darauf zu achten, die Teilprobe nicht mit Abrieb von dem Stanzwerkzeug oder der Unterlage unter der Stanze zu kontaminieren. Die Teilprobe ist in das Aufschlussgefäß zu überführen.

ANMERKUNG Die Analyse einer Teilprobe des Filters kann aufgrund der durch das Mikrowellenaufschlussgefäß begrenzten Materialmenge erforderlich sein.

9.2.2 Geeignete Volumina von Salpetersäure (6.2) und Wasserperoxid (6.4) sind vorsichtig in jedes Gefäß zu geben (z.B. 8 ml beziehungsweise 2 ml für ein 50 ml Gefäß bei einem Filter von 50 mm Durchmesser) und mit einem Deckel zu verschließen. Die Probengefäße sind gleichmäßig verteilt in den Rotor des

Mikrowellenaufschlussgerätes zu stellen und nach den Angaben des Herstellers zu verschließen. Alternative Aufschlusslösungen, für die nachgewiesen wurde, dass die Anforderungen an die Wiederfindungsraten in 5.3.2 erfüllt werden, können auch benutzt werden.

ANMERKUNG 1 Unvollständiges Eintauchen des Filters in die Aufschlussssäuren kann insbesondere dann zu einem Problem führen, wenn das Filter durch das Aufschlussverfahren nicht vollständig aufgelöst werden kann. In diesen Fällen kann es notwendig sein das Aufschlussvolumen zu vergrößern und die Dauer des Mikrowellenaufschlussprogramms zu verlängern.

ANMERKUNG 2 Der Probenaufschluss mit HF/HNO₃ wurde in Labortests [12] untersucht und für geeignet befunden.

9.2.3 Das Gerät ist so zu programmieren, dass ungefähr 180 °C innerhalb von 20 min erreicht werden, die Temperatur ist langsam auf ungefähr 220 °C zu erhöhen und danach ist die Temperatur mindestens 20 min zu halten. Die Anstiegs- und Haltezeiten sind von den verwendeten Geräten und Gefäßen abhängig und dürfen angepasst werden, für Beispiele siehe Anhang A. Alternative Verfahren, für die nachgewiesen wurde, dass die Anforderungen an die Wiederfindungsraten in 5.3.2 erfüllt werden, können auch benutzt werden.

9.2.4 Nach dem Aufschlussschritt sind die Gefäße auf Raumtemperatur abzukühlen. Die abgekühlten Gefäße sind vorsichtig unter einem Abzug zu öffnen und die Probenlösung in beschriftete Maßkolben, die etwas hochreines Wasser enthalten, zu überführen (6.1). Der Deckel und die Seiten der einzelnen Aufschlussgefäße sowie das Filter, falls es nicht aufgeschlossen wurde, sind dreimal mit hochreinem Wasser zu spülen und die Spüllösung in den Maßkolben zu überführen. Es ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu schütteln.

ANMERKUNG Falls erforderlich ist die Lösung zum Abtrennung von nicht aufgeschlossenem Filter- oder Probenmaterial oder Probe zu filtrieren oder zu zentrifugieren.

WARNUNG Unter Druck stehende Gefäße können gefährlich sein. Die Gefäße sind gemäß den Herstellerangaben zu handhaben.

9.2.5 Zum Aufschluss der Labor-Blindfilter (8.3.5) und der Feld-Blindfilter (8.4.3) ist nach den in 9.2.1 bis 9.2.4 beschriebenen Verfahrensschritten vorzugehen. Ebenso ist die Reagenzien-Blindlösung herzustellen indem Aufschlussgefäße ohne Filter die in 9.2.2 bis 9.2.4 beschriebenen Verfahrensschritte durchlaufen.

9.3 GFAAS-Analyse

9.3.1 Methodenentwicklung

9.3.1.1 Allgemeines

Es ist eine Methode zu entwickeln und zu validieren, die für die Analyse der nach 9.2 hergestellten Probenlösungen mit dem verfügbaren GFAAS-Gerät geeignet ist. Als Ausgangspunkt für den Prozess der Methodenentwicklung sind die vom Gerätehersteller gegebenen Grundeinstellungen zu verwenden. Einzubeziehen sind Anleitungen zur GFAAS-Methodenentwicklung, in der Standardliteratur, in Handbüchern von Geräteherstellern und in entsprechenden Internationalen, Europäischen oder nationalen Normen.

ANMERKUNG 1 Für allgemeine Richtlinien zur GFAAS siehe [5].

ANMERKUNG 2 Informationen zu den Methoden, die von den an den Feld-Validierungstests beteiligten Labors verwendet wurden, sind im Feld-Validierungstest-Report [12] enthalten.

Die entwickelte Methode ist durch den Aufschluss und die Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial zu testen. Die analytische Wiederfindung ist mit dem in 10.3 beschriebenen Verfahren zu berechnen und es ist zu überprüfen, ob die in 5.3.2 spezifizierten Anforderungen erfüllt werden. Es ist ebenfalls sehr wichtig, mögliche Interferenzen (siehe C.1) zu berücksichtigen.

9.3.1.2 Analysen-Wellenlänge

Geeignete Wellenlängen zur Bestimmung von Pb, Cd, As und Ni sind in der folgenden Tabelle angegeben: