

DIN EN 15841



ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2008-10-11

Entwurf**Luftbeschaffenheit –****Außenluft –****Bestimmung von Blei, Nickel, Arsen und Cadmium in der
atmosphärischen Deposition;
Deutsche Fassung prEN 15841:2008**

Air quality –

Ambient air –

Determination of lead, nickel, arsenic and cadmium in atmospheric deposition;
German version prEN 15841:2008

Qualité de l'air –

Air ambiant –

Détermination du plomb, du nickel, de l'arsenic et du cadmium dans la déposition
atmosphérique;
Version allemande prEN 15841:2008**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2008-08-11 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 info@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann
im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL,
40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 (Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevante
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 32 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL



Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15841:2008) wurde von der Arbeitsgruppe WG 20 „Messen der Massenkonzentration von Schwermetallen und Halbmetallen als Bestandteile des Staubbiederschlags“ im Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ unter Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm waren deutsche Experten der Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL beteiligt.

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

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

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

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

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

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

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

Luftbeschaffenheit — Außenluft — Bestimmung von Blei, Nickel, Arsen und Cadmium in der atmosphärischen Deposition

Qualité de l'air — Air ambiant — Détermination du plomb, du nickel, de l'arsenic et du cadmium dans la déposition atmosphérique

Air quality — Ambient air — Determination of lead, nickel, arsenic and cadmium in atmospheric deposition

ICS:

Deskriptoren

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe und Abkürzungen	5
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien und Geräte	8
6 Probenahme	10
7 Probenvorbereitung	12
8 Qualitätskontrolle	14
9 Berechnung der Ergebnisse	15
10 In Labor- und Feldversuchen bestimmte Verfahrenskenngrößen	18
11 Prüfbericht	21
Anhang A (informativ) Standardarbeitsanweisungen für die Probenahme	22
Anhang B (informativ) Abschätzung der Messunsicherheit des Verfahrens	25
Anhang C (informativ) Unsicherheitsbudget	28
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen der EG-Richtlinie	29
Literaturhinweise	30

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15841:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Deposition von Arsen (As), Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Blei (Pb) fest, das im Rahmen der Europäischen Richtlinie 96/62/EG des Rates über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität [1] sowie der 1. [2] und der 4. [3] Tochterrichtlinie eingesetzt werden kann. Diese Europäische Norm legt Leistungsanforderungen fest, denen das Verfahren entsprechen muss, um die in den Richtlinien angegebenen Ziele in Bezug auf die Qualität der Daten zu erreichen. Die Kenngrößen des Verfahrens wurden in vergleichenden Feld-Validierungsversuchen bestimmt, die an vier Orten in Europa durchgeführt wurden [4].

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

Das Verfahren ist anwendbar auf Depositionsmessungen in

- ländlichen und entlegenen Gebieten;
- industriellen Gebieten;
- städtischen Gebieten.

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

Tabelle 1 — Arbeitsbereiche für das Verfahren in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$

	Untere Grenze	Obere Grenze
Pb	0,1	65
Cd	0,01	1
As	0,05	2
Ni	0,05	25

ANMERKUNG Der angegebene Bereich beruht auf den im Feld-Validierungsversuch [4] gemessenen Werten. Bei den oberen und unteren Grenzen handelt es sich um die während der Feld-Validierungsversuche gemessenen Mindest- und Höchstwerte. Die tatsächlichen unteren Grenzen der Arbeitsbereiche hängen von der Variabilität der Labor-Blindprobe und dem Bereich der Niederschlagsmenge bei der Bulk- und der Wet-only-Probenahme ab. Das Verfahren kann sowohl auf höhere als auch auf niedrigere Depositionen angewendet werden, vorausgesetzt, die auffangbezogenen Merkmale werden nicht beeinträchtigt.

2 Normative Verweisungen

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

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

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

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

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

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1.1

Analyse

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

3.1.2

atmosphärische Deposition

Massenfluss (Masseneinheit je Flächeneinheit und Zeiteinheit), der den Eintrag jeglicher Spezies aus der Atmosphäre in das umgebende Umweltkompartiment beschreibt. Die atmosphärische Deposition ist die Summe der Depositionen der sedimentierenden Partikel, nicht sedimentierenden Partikel und Gase

3.1.3

Bergerhoff-Sammler

als Ausrüstung zum Auffangen der Bulk-Deposition sind Bergerhoff-Sammler weithalsige Gläser, die zu allen Zeiten offen exponiert sind; für die Anwendung dieser Norm besteht ein Bergerhoff-Probenahmegefäß aus einem an einem Ständer montierten Gefäß

3.1.4

Bulk-Sammler

Ausrüstung zum Auffangen der Bulk-Deposition. Bulk-Sammler sind zu jeder Zeit offen exponiert; für die Anwendung dieser Norm besteht ein Bulk-Probenahmegerät aus einer Kombination aus Trichter und Flasche. Es bestehen zwei Verfahren für den Bulk-Sammler: das „mit Bulk-Flasche-Verfahren“ (nur die in der Flasche aufgefangene Flüssigkeit wird analysiert) und das „mit Bulk-Trichter-Flasche-Verfahren“ (es werden die in der Flasche aufgefangene Flüssigkeit und die auf dem Trichter aufgefangenen Feststoffe analysiert)

3.1.5

Bulk-Deposition

die Summe der Depositionen der sedimentierenden nassen und trockenen Partikel. Die Bulk-Deposition stellt einen Teil der atmosphärischen Deposition dar

3.1.6

Nachweisgrenze (DL), instrumentell

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

3.1.7

Nachweisgrenze (DL), Verfahren

geringste nach dem gesamten Messverfahren nachweisbare Menge eines Analyts, die durch wiederholte Messungen einer Feld-Blindprobe ermittelt wird

3.1.8

trockene Deposition

Summe der Depositionen der sedimentierenden trockenen Partikel, nicht sedimentierenden Partikel und Gase. Die trockene Deposition umfasst die folgenden Prozesse: atmosphärische turbulente Diffusion, Adsorption, Absorption, Impaktion und Sedimentation. Der Prozess der trockenen Deposition wird durch die Art der darunterliegenden Oberfläche und die Oberflächenbedingungen beeinflusst. Die trockene Deposition ist Teil der atmosphärischen Deposition (3.1.2)

3.1.9

erweiterte (Mess-)Unsicherheit

Größe, die ein das Ergebnis einer Messung umgebendes Intervall definiert, von dem erwartet werden kann, dass es einen großen Anteil der Werteverteilung umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden kann

3.1.10

Feld-Blindprobe

eine künstliche Probe (z. B. destilliertes Wasser), die unter Anwendung desselben Verfahrens entnommen wurde wie die Niederschlagsprobe, mit der Ausnahme, dass sie nicht der Außenluft oder dem Niederschlag ausgesetzt wurde. Sie wird zum Probenahmeort gebracht, in die Probenahmeeinheit gegeben, ins Laboratorium zurückgebracht und auf die gleiche Weise wie die Depositionsprobe aufgearbeitet

3.1.11

Labor-Blindprobe

eine künstliche Probe (z. B. destilliertes Wasser), die unter Anwendung desselben Verfahrens wie die Niederschlagsprobe entnommen und im Laboratorium auf die gleiche Weise wie die Depositionsprobe aufgearbeitet wurde

3.1.12

Niederschlag

Regen, Schnee, Schneeregen, Nieselregen, Graupel und Hagel

3.1.13

Reagenzien-Blindlösung

eine künstliche Probe (z. B. destilliertes Wasser), die unter Anwendung der analytischen Messschritte verarbeitet wurde

3.1.14

Wiederholpräzision

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

3.1.15

Vergleichpräzision

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

3.1.16

Probenaufschluss

Probenauflösungsverfahren, das dazu dient, eine den interessierenden Analyten enthaltende Lösung zu gewinnen. Dies kann die vollständige Auflösung der Probe umfassen

3.1.17

Probenvorbereitung

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

3.1.18

Standardarbeitsanweisung

SOP (en: standard operating procedure)

schriftlicher Satz von Verfahrensweisen, der die Einzelheiten eines Verfahrens, einer Analyse oder einer Tätigkeit beschreibt, wobei die Techniken und Vorgehensweisen ausführlich dargelegt werden, und das als Verfahren für die Durchführung bestimmter routinemäßig oder wiederholt ausgeführter Aufgaben anerkannt ist

3.1.19

Standardunsicherheit

Unsicherheit der Messergebnisse, angegeben als Standardabweichung

3.1.20

Unsicherheit (einer Messung)

Messunsicherheit

dem Ergebnis einer Messung zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messung vernünftigerweise zugeschrieben werden können

3.1.21

nasse Deposition

Summe der Depositionen der sedimentierenden nassen Partikel und Tröpfchen. Nasse Partikel und Tröpfchen in der Atmosphäre waschen Gase und Partikel aus der Atmosphäre aus. Die nasse Deposition ist Teil der atmosphärischen Deposition (3.1.2)

3.1.22

Wet-only-Sammler

Ausrüstung zum Auffangen der nassen Deposition, typischerweise eine Kombination aus Trichter und Flasche; Wet-only-Sammler sind nur während nasser Niederschlagsereignisse offen

3.2 Abkürzungen

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

4 Kurzbeschreibung

Die atmosphärische Deposition (3.1.2) ist die Summe der Depositionen der sedimentierenden Partikel, nicht sedimentierenden Partikel und Gase. Die atmosphärische Gesamtdeposition ist die Summe der trockenen Deposition (3.1.8) und der nassen Deposition (3.1.21). Die Bulk-Deposition (3.1.5) stellt einen Teil der atmosphärischen Deposition dar.

Es existiert kein Verfahren zur Bestimmung der gesamten atmosphärischen Deposition mit einer Messung. Die Bestimmung der trockenen Deposition erfordert mikrometeorologische Messungen unter Berücksichtigung der turbulenten atmosphärischen Transportvorgänge. Die nasse und die Bulk-Deposition können jedoch unter Anwendung der geeigneten Sammler abgeschätzt werden.

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

Der Wet-only-Sammler ist dafür ausgelegt, nur sedimentierende, Wasser enthaltende, nasse Partikel aufzufangen, während der Bulk-Sammler dafür ausgelegt ist, sämtliche sedimentierenden nassen und trockenen Partikel aufzufangen. Da der Depositionsvorgang jedoch durch verschiedene Faktoren, wie beispielsweise Windgeschwindigkeit, Temperatur, Vegetation und Art der Oberfläche beeinflusst wird, fängt der Wet-only-Sammler nicht alle sedimentierenden nassen Partikel auf, während einige sedimentierende trockene Partikel, nicht sedimentierende Partikel und Gase aufgefangen werden. Ähnlich fängt der Bulk-Sammler nicht alle sedimentierenden Partikel auf, während einige nicht sedimentierende Partikel und Gase aufgefangen werden.

Die Probe wird im Auffanggefäß ins Laboratorium überführt. Arsen, Cadmium, Nickel und Blei werden durch Ansäuern in Lösung gebracht, und die Lösung wird unter Anwendung der ICP-MS oder GF-AAS analysiert.

5 Reagenzien und Geräte

5.1 Reagenzien

5.1.1 Hochreines Wasser, destilliert oder deionisiert

Es wird empfohlen, das verwendete Wasser von einem Wasseraufbereitungssystem zu beziehen, das hochreines Wasser liefert, dessen spezifischer Widerstand bei 25 °C $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr beträgt.

5.1.2 Salpetersäure (HNO_3), konzentriert

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

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

5.1.3 Salpetersäure für Reinigungszwecke

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

5.1.4 Salpetersäure mit einem Volumenanteil von 1 % für Filterzwecke

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

5.2 Probenahmeausrüstung

5.2.1 Einleitung

Abhängig von der Standortcharakteristik (6.1) können drei verschiedene Arten von Sammlern eingesetzt werden, um die atmosphärische Deposition von Arsen, Cadmium, Nickel und Blei zu messen: Wet-only- (3.1.22), Bulk- (3.1.4) und Bergerhoff-Sammler (3.1.3). Hierbei handelt es sich entweder um Kombinationen aus Flasche und Trichter oder um offene Gläser.

5.2.2 Allgemeine Anforderungen an die Probenahmeausrüstung

Sammler müssen einen zylindrischen vertikalen Querschnitt von ausreichender Höhe aufweisen, um Verluste bei der Probenahme durch Verspritzen zu vermeiden, siehe Anhang A für Abbildungen von beim Feldversuch eingesetzten Probenahmegeräten.

Die Trichterfläche und die Flaschengröße sind an die erwartete Niederschlagsmenge anzupassen, die während des Probenahmezeitraums aufgefangen wird. Mit anderen Worten: der Durchmesser des Trichters und das Volumen des Sammlers müssen eine angemessene Größe aufweisen, um den gesamten über den gewählten Probenahmezeitraum anfallenden Niederschlag aufzufangen. Typische Probenahmezeiträume schwanken zwischen einer Woche und einem Monat. Die Trichterfläche muss groß genug sein, um ausreichend Probenmaterial für die chemische Analyse bei einer Mindestniederschlagshöhe von 1 mm je Woche zu bieten.