

DIN EN 15853



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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2008-11-08

Entwurf

**Außenluftbeschaffenheit –
Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition;
Deutsche Fassung prEN 15853:2008**

Ambient air quality –
Standard method for the determination of mercury deposition;
German version prEN 15853:2008

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour la détermination des dépôts de mercure;
Version allemande prEN 15853:2008

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2008-09-08 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: Peter-Müller-Str. 1, 40468 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 38 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL



Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15853:2008) wurde von der Arbeitsgruppe WG 25 „Messverfahren für Quecksilber in der Außenluft und Deposition“ 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:

EN ISO 17852	siehe	DIN EN ISO 17852
EN ISO 20988	siehe	DIN EN ISO 20988
EN 1483	siehe	DIN EN 1483
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*

Außenluftbeschaffenheit — Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition

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

Ambient air quality — Standard method for the determination of mercury 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 der Messungen von Quecksilberdepositionen	7
5 Anforderungen an die Wahl des Standortes für Messungen 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 Auswertung	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) Beurteilung in Abhängigkeit von der Messunsicherheit der Zielvorgabe bei einzelnen Labors	34
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen von EG-Richtlinien	35
Literaturhinweise	36

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15853:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

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* und EN 1483 *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie*), es gibt aber kein Standardverfahren für die Quecksilberbestimmung in Niederschlag, obwohl derzeit OSPAR/EMEP-Referenzverfahren für Quecksilber in Niederschlag zur Verfügung stehen.

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 muss. Die Leistungsdaten 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, sowie auf Wohn- und Industriegebiete.

Das Verfahren ermöglicht die Probenahme von Depositionen mit zylindrischen Auffanggefäßen und die Analyse mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CVAAS) oder Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CVAFS) nach bestehenden, schriftlich belegten 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 Standardverfahrens

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

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

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

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

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

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

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

ISO 5725-2, *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

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Begriffe

3.1

Außenluft

Luft in der Troposphäre, ausgenommen die Luft am Arbeitsplatz
[96/62/EG]

3.2

atmosphärische Deposition

Massenstromdichte (Masseneinheit je Flächeneinheit und Zeiteinheit), die den Übergang jeglicher Atmosphärenbestandteile aus der Atmosphäre in angrenzende Umweltkompartimente beschreibt

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

3.3

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.

3.4

Bulk-Deposition

Summe der Depositionen von sedimentierenden nassen und trockenen Partikeln

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

3.5

kombinierte Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, die mit den einzelnen Standardmessunsicherheiten erhalten wird, die mit den Eingangsgrößen in einem Messmodell im Zusammenhang stehen
[ISO/IEC Guide 99 (VIM)]

3.6

Erweiterungsfaktor

Zahl, die größer ist als eine Zahl, mit der eine kombinierte Standardmessunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten
[ISO/IEC Guide 99 (VIM)]

3.7

Nachweisgrenze (DL), instrumentell

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

3.8

Nachweisgrenze (DL), Verfahren

geringste im Anschluss an das gesamte Messverfahren nachweisbare Menge eines Analyts, die durch wiederholte Messungen einer Feld-Blindprobe ermittelt wird

3.9

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.

3.10

erweiterte Standardmessunsicherheit

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 Standardmessunsicherheit 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 Standardmessunsicherheit die mit einem Erweiterungsfaktor $k = 2$ multiplizierte kombinierte Standardmessunsicherheit, wodurch sich ein Intervall mit einem Vertrauensniveau von 95 % ergibt.

3.11

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.

3.12

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

3.13

Messunsicherheit

nichtnegative, die Verteilung der Werte von Messgrößen charakterisierende Kenngröße, die auf den verwendeten Angaben beruhend auf einen Messwert zurückzuführen sind

ANMERKUNG 1 Die Messunsicherheit umfasst Komponenten, die auf systematische Einflüsse zurückzuführen sind, beispielsweise Komponenten, die mit Korrekturen und den zugeordneten Größenwerten von Messnormalen und der definitorischen Unsicherheit zusammenhängen. Manchmal werden abgeschätzte systematische Effekte nicht korrigiert, sondern stattdessen werden zugehörige Komponenten der Messunsicherheit einbezogen.

ANMERKUNG 2 Die Kenngröße kann z. B. eine Standardabweichung, die als Standardmessunsicherheit bezeichnet wird (oder ein bestimmtes Vielfaches davon), oder die halbe Weite eines Intervalls mit einer festgesetzten Überdeckungswahrscheinlichkeit sein.

[ISO/IEC Guide 99 (VIM)]

3.14

Niederschlag

Regen, Schnee, Schneeregen, Nieselregen, Graupel und Hagel

3.15

Reagenzien-Blindlösung

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

3.16

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.

3.17

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 Messungen von Quecksilberdepositionen

Die atmosphärische Deposition ist definiert als die Summe der Depositionen von sedimentierenden Partikeln, nicht sedimentierenden Partikeln und Gasen. Die atmosphärische Gesamtdosition 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 Gesamtdosition 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 mit Hilfe von Wet-only- 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 beeinflusst wird, z. B. Windgeschwindigkeit, Temperatur, Vegetation und Art der Oberfläche usw., fängt der Wet-only-Sammler nicht alle sedimentierenden nassen Partikel auf, während einige sedimentierende trockene Partikel, nicht sedimentierende Partikel und Gase aufgefangen werden. Entsprechend fängt der Bulk-Sammler nicht alle sedimentierenden Partikel auf, während einige nicht sedimentierende Partikel und Gase aufgefangen werden.

Das Verfahren ist in zwei Hauptteile aufgeteilt:

- 1) Probenahme von Niederschlag auf dem Messfeld;
- 2) 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 Messungen der Quecksilberdeposition

Die Anforderungen an die Wahl des Standortes für die Überwachung der Quecksilberdeposition haben sich nach Abschnitt II von Anhang III der Richtlinie 2004/107/EG [10] zu richten, die für Depositionsmessungen in ländlichen Gebieten mit den Leitlinien im EMEP-Handbuch [1] harmonisiert wurden.

Die für die Messungen der Quecksilberdeposition ausgewählten Standorte müssen für das jeweilige Gebiet repräsentativ sein, d. h. die an diesem Ort gesammelten Niederschlagsproben müssen für die Niederschläge in dem betreffenden Gebiet repräsentativ sein. Die Größe dieses Gebiets wird von den Standortmerkmalen (Wohn-, Industrie-, ländliches Gebiet, Hintergrundstation), Variabilität der Luft- und Niederschlagsbeschaffenheit und der gewünschten räumlichen Auflösung in den Depositionsgebieten bestimmt. Der Sammler bzw. das Probenahmegerät darf nicht abgeschirmt oder von irgendwelchen Hindernissen blockiert sein, die die Luftströmung in der Nähe des Sammlers beeinträchtigen. Die Kriterien für die Wahl des Standortes hängen von den Standortmerkmalen ab:

- Hintergrundstationen: Der Aufstellungsort des Sammlers muss den EMEP-Anforderungen für den Standort von Niederschlagsmessgeräten [2] entsprechen. Es darf keine Hindernisse (wie z. B. Bäume) geben, die im Winkel von 30° über dem Rand des Niederschlagssammlers ragen; Gebäude, Hecken oder topographische Besonderheiten, die für Aufwinde oder Abwinde sorgen könnten, sind ebenfalls zu vermeiden. Bei der Aufstellung des Sammlers wird die Berücksichtigung der im Verlauf von Niederschlagsereignissen vorherrschenden Windrichtungen empfohlen;
- Wohn- und Industriegebiet: normalerweise im Abstand von einigen Metern von Gebäuden, Bäumen oder sonstigen Hindernissen entfernt.

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-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.).

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 $(240 \pm 20)^\circ\text{C}$ vorzuwärmen, um Quecksilber auszutreiben.

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

6.8 Brommonochloridlösung (BrCl)

1,10 g KBrO_3 (6.6) und 1,5 g KBr (6.7) werden zu 20 ml Reinstwasser (6.3) hinzugefügt. Zur Lösung werden sehr langsam unter Rühren 80 ml HCl (6.1) hinzugefügt.

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

6.9 Hydroxylammoniumhydrochloridlösung

12,0 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ sind in 100 ml Wasser (6.3) zu lösen. Diese Chemikalie enthält manchmal hohe Quecksilberkonzentrationen. 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

Anzuwenden sind Probenahmegeräte mit einer definierten horizontalen Öffnung, 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 Niederschlag sammeln, oder Wet-only-Sammler, die nur bei Ereignissen mit nassem Niederschlag sammeln.

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 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 Niederschlagsmenge zwischen 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 Mindestniederschlagshöhe darf nicht geringer als 1,0 mm sein.

Die Quecksilberdeposition wird in besonderen Niederschlagssammlern gesammelt, die nur für die Messungen der Quecksilberdeposition benutzt werden. Probenahmegefäße (z. B. Trichter, Flaschen, Töpfe) müssen für den beabsichtigten Verwendungszweck reserviert sein, entweder für Messungen in Hintergrundstationen/ländlichen Gebieten oder in Wohngebieten/Industrie- bzw. Gewerbegebieten. 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 Probensammler leicht zu reinigen sein.

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

ANMERKUNG Eine Kontamination der Proben kann besonders bei langen Probenahmeperioden durch Insekten, Vogelkot oder sonstiges Material in den Probenahmegefäßen hervorgerufen werden. Das ist eine wesentlichste 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 einer Trichter-Flasche-Kombination von Sammlern 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 aus einer Trichter-Flasche-Kombination bestehender 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 könnte, 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 könnte bei Bulk-Sammlern ein extra großes und tiefes zylindrisches Gefäß zur Probenahme von Schnee benutzt werden. In Abhängigkeit von klimatischen Bedingungen kann es 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 Sammlertypen

7.2.1 Bulk-Sammler

7.2.1.1 Kombination aus Trichter und Flasche

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

Wenn ein Vogelring erforderlich ist, sollte dieser mit einem geeigneten inerten Werkstoff, z. B. Polyethylen, beschichtet sein. Um zu verhindern, dass Insekten, Blätter usw. in die Sammelflasche gelangen, darf ein Sieb aus Polycarbonat eingesetzt werden. Das Sieb darf den Trichterhals nicht blockieren.

Bulk-Sammler vom Typ Trichter/Flasche-Kombination können an allen Standorttypen eingesetzt werden.

7.2.1.2 Topfsammler

Für die Probenahme kann eine Probenahmeausrüstung angewendet werden wie sie in Anhang A.2 beschrieben ist. Wenn ein Vogelring erforderlich ist, muss er mit einem geeigneten inerten Werkstoff, z. B. Polyethylen, beschichtet sein.

Bulk-Sammler vom Typ Topfsammler können an allen Standorttypen eingesetzt werden.

7.2.2 Wet-only-Sammler

Für die Probenahme kann eine Probenahmeausrüstung angewendet werden wie sie in Anhang A.3 beschrieben ist.

Wet-only-Sammler sind mit einem Deckel ausgestattet, der sich nach Auslösung durch einen Niederschlagssensor automatisch öffnet. Die Empfindlichkeit des Sensors könnte sich auf die Sammel-effizienz auswirken. Eine Niederschlagsmenge von 0,05 mm/h muss ausreichen, damit der Mechanismus zum Öffnen des Deckels ausgelöst wird.