

DIN EN 16913

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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2015-11-11

Entwurf**Außenluft –****Messverfahren zur Bestimmung von NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in $\text{PM}_{2,5}$ nach Abscheidung auf Filtern;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16913:2015**

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;

German and English version prEN 16913:2015

Air ambient –

Guide pour le mesurage des anions et des cations dans la fraction $\text{PM}_{2,5}$;

Version allemande et anglaise prEN 16913:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-09-11 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 online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst 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 im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 (Hausanschrift: VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf).

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

Gesamtumfang 91 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16913:2015) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 34 „Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung des auf Filtern abgeschiedenen Teils von 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 Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL benannt worden sind, erarbeitet.

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

Die nationale Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL 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

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 16913 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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 PM_{10} - oder $\text{PM}_{2,5}$ -Massenkonzentration 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 13274-7, *Atenschutzgeräte — Prüfverfahren — Teil 7: Bestimmung des Durchlasses von Partikelfiltern*

DIN EN ISO 14911, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie — Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911:1998)*

DIN EN 14902, *Außenluftbeschaffenheit — Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni als Bestandteil der PM_{10} -Fraktion des Schwebstaubes*

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

Air ambient — Guide pour le mesurage des anions et des cations dans la fraction $\text{PM}_{2,5}$

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

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen	7
3.1 Begriffe und Definitionen	7
3.2 Abkürzungen	8
4 Kurzbeschreibung	8
5 Geräte.....	9
5.1 Probenahmegeräte	9
5.2 Laborausstattung.....	9
6 Probenahme	10
6.1 Filtermaterial	10
6.2 Probenahmedauer	10
6.3 Feld-Probenahme und Probensammlertyp	10
6.4 Standorttypen.....	10
6.5 Filterumgebung während der Probenahme	11
7 Transport und Lagerung	11
7.1 Handhabung	11
7.2 Zeit- und Temperaturgrenzen	11
8 Analyse	11
8.1 Reagenzien	11
8.2 Entnahme von Filter-Teilproben.....	11
8.3 Probenextraktion	11
8.4 Probenvorbereitung.....	11
8.5 Analyse der Extrakte	12
9 Berechnung der Ergebnisse.....	12
9.1 Allgemeines	12
9.2 Berechnung der Massenkonzentration an Anionen und Kationen in Außenluft	12
9.3 Nachweisgrenze des Verfahrens.....	14
9.4 Wiederholpräzision.....	14
9.5 Gerätedrift.....	15
10 Qualitätskontrolle	15
10.1 Reagenzien-Blindwert	15
10.2 Überprüfung des Feld-Filterblindwerts	15
10.3 Wiederholpräzision der Analyse	15
10.4 Kalibrierung.....	15
10.5 Ionenchromatographische Analyse.....	16
10.6 Wiederholpräzision der Teilprobe.....	16
10.7 Nachweisgrenze des Verfahrens.....	16
10.8 Zertifizierte Referenzlösungen	16
10.9 Externe Qualitätsbewertung	17
11 Messunsicherheit.....	17

12	Artefakte und Störeinflüsse	18
12.1	Probenahme	18
12.2	Analyse	18
13	Datenaufzeichnung	18
Anhang A (informativ) Herstellung der Standard-Stammlösung		19
Anhang B (informativ) Unsicherheitsbudget		20
Anhang C (informativ) Reagenzien		23
Anhang D (informativ) Weitere im Validierungsprogramm eingesetzte Analyseverfahren		28
Anhang E (informativ) Probenahmeartefakte		30
Anhang F (informativ) Statistische Analyse der Anionen- und Kationen-Konzentration auf Filtern aus der Feldvalidierung		32
Literaturhinweise		45

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16913:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Einleitung

Diese Europäische Norm beschreibt die Messung bestimmter Anionen und Kationen in $PM_{2,5}$ nach Abscheidung auf Filtern.

Die Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa fordert die Messung der Konzentrationen von NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} in $PM_{2,5}$ im ländlichen Hintergrund. Anhang IV der Richtlinie enthält eine Anleitung für diese Messungen.

Die Messungen von Anionen und Kationen in Staub werden auf der Grundlage des EMEP-Programms vorgenommen, vorwiegend unter Anwendung des Filterpackverfahrens ohne Fraktionierung. Das gemeinsame Programm zur Überwachung und Evaluierung des weiträumigen Transportes von Luftverunreinigungen (EMEP, en: Cooperative programme for monitoring and evaluation of long-range transmission of air pollutants in Europe) wurde 1977 als Reaktion auf die wachsende Besorgnis hinsichtlich der Auswirkungen saurer Depositionen auf die Umwelt ins Leben gerufen. EMEP wurde unter der Schirmherrschaft der Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (en: United Nations Economic Commission for Europe, UNECE) gegründet. Heute stellt EMEP einen integralen Bestandteil der Zusammenarbeit im Rahmen des Übereinkommens über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung dar.

Die Richtlinie 2008/50/EG fordert, Messungen an ländlichen Standorten sofern möglich mit der Überwachungsstrategie und dem Messprogramm von EMEP zu koordinieren. Obwohl unterschiedliche Probenahmestrategien eingesetzt werden, wird für das Analyseverfahren ein gemeinsamer Ansatz genutzt.

Um die Übereinstimmung zwischen den bestehenden EMEP-Daten und den unter Anwendung dieser Europäischen Norm zu erzeugenden Daten so groß wie möglich zu gestalten, wurde das EMEP-Protokoll als Ausgangspunkt für diese Europäische Norm genutzt. Diese Europäische Norm unterscheidet sich vom EMEP-Protokoll insofern, als die Messung der Anionen und Kationen in der Fraktion $PM_{2,5}$ erfolgt und dass eine Reihe von Kriterien (z. B. die Auswahl des Filtermaterials) festgelegt werden.

Darüber hinaus wird auf die Harmonisierung dieser Kriterien mit der Messung von elementarem und organischem Kohlenstoff (EC/OC) sowie mit $PM_{2,5}$ -Messungen geachtet, da die Probenahme üblicherweise zusammen erfolgt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration von wasserlöslichem NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} in $\text{PM}_{2,5}$ nach Abscheidung auf Filtern fest.

Die vorliegende Europäische Norm beschreibt ein Messverfahren, das die Probenahme von Anionen und Kationen als Anteil der Partikelfraktion $\text{PM}_{2,5}$, die Probenextraktion und die Analyse der Anionen und Kationen durch Ionenchromatographie umfasst.

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 nicht mögliche Verluste während der Probenahme aufgrund von Verdampfung.

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 Verdampfungsverlusten vom Filter während der Probenahme um 0 % bis 30 % unterschätzt.

Die vorliegende Europäische Norm kann im ländlichem und im städtischem Hintergrund sowie an Straßen eingesetzt werden, die den Kriterien für Standorte nach der Richtlinie 2008/50/EG entsprechen.

Diese Europäische Norm ist für die Messung von Anionen und Kationen in $\text{PM}_{2,5}$ -Proben im Massenkonzentrationsbereich zwischen etwa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (d. h. der Nachweisgrenze des Standardmessverfahrens (EN 12341), angegeben als dessen Unsicherheit) und 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	Mindestwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Höchstwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Cl^-	1×10^{-3}	1,4
NO_3^-	2×10^{-3}	29
SO_4^{2-}	5×10^{-2}	13
Na^+	3×10^{-3}	1,9
NH_4^+	4×10^{-2}	11
K^+	3×10^{-3}	0,49
Mg^{2+}	1×10^{-3}	0,38
Ca^{2+}	2×10^{-3}	0,72

Siehe Anhang F 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 Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

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

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)*

EN ISO 14911, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie — Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911)*

3 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen

3.1 Begriffe und Definitionen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe und Definitionen aus EN 12341 und die folgenden Begriffe und Definitionen.

ANMERKUNG Insbesondere werden in diesem Dokument folgende Begriffe aus EN 12341 verwendet: Kalibrierung, kombinierte Standardunsicherheit, Erweiterungsfaktor, erweiterte Unsicherheit, PM_x , Standardunsicherheit, (Mess-)Unsicherheit.

3.1.1

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

3.1.2

Labor-Blindfilter

unbenutztes Filter, das im Labor verbleibt und denselben Analysengang wie eine Probe durchläuft

ANMERKUNG zum Begriff Dieses Filter wird der für die Probenahme verwendeten Charge entnommen.

[QUELLE: EN 14902, Begriff 3.1.9]

3.1.3

Reagenzien-Blindwert

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

[QUELLE: EN 14902, Begriff 3.1.19]

3.2 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen.

EMEP	Gemeinsames Programm zur Überwachung und Evaluierung des weiträumigen Transportes von Luftverunreinigungen (en: Cooperative programme for monitoring and evaluation of long-range transmission of air pollutants in Europe)
CD	Leitfähigkeitsdetektor
FEP	Fluoriniertes Ethylenpropylen
HDPE	hochdichtes Polyethylen
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
ICP-MS	Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
NIST	Nationales Institut für Standards und Technologie (en: National Institute for Standards and Technology)
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy
PM	Staub
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen

4 Kurzbeschreibung

Dieses Verfahren kann zur Bestimmung von Anionen (Chlorid, Nitrat und Sulfat) und Kationen (Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium) in $PM_{2,5}$ nach Probenahme von Außenluft auf Filtern eingesetzt werden. Das Verfahren ist in zwei Hauptteile untergliedert: die Probenahme im Feld und das Analyseverfahren im Labor.

Bei der Probenahme werden Partikel, die Anionen und Kationen enthalten, gesammelt, indem ein gemessenes Luftvolumen über ein Filter gezogen wird, das zur Abscheidung der $PM_{2,5}$ -Fraktion von Schwebstaub geeignet ist. Das bestaubte Filter wird in das Labor transportiert, wo die Anionen und Kationen durch Ultraschallextraktion in deionisiertem Wasser gelöst werden. Mittels Ionenchromatographie wird der resultierende Extrakt (für alle Ionen) separat 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 durch Photometrie oder Konduktometrie analysiert werden.

5 Geräte

5.1 Probenahmegeräte

Die Leistungsanforderungen an das Probenahmegerät sind in EN 12341, einschließlich Anhang B, beschrieben.

5.2 Laborausstattung

5.2.1 Allgemeine Anforderungen

Alle Oberflächen, die mit der Probe sowie den Mess- und Kalibrierlösungen in Kontakt kommen, müssen aus einem Material bestehen, das in Hinblick auf die gemessenen Analyte 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 deionisiertem Wasser (C.2.1) zu spülen.

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

5.2.2 Allgemeine Laborgeräte

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

ANMERKUNG Jede Charge von Pipettenspitzen und Kunststoffgefäßen zum Einmalgebrauch sind auf Verunreinigungen zu prüfen. Dilutoren dürfen auch verwendet werden.

5.2.3 Geräte zur Filtration

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

Alternativ können eine Membran-Filtrationsausrüstung (PE, PP oder PTFE) und Membranfilter mit einer mittleren Porengröße von 0,45 µm verwendet werden. Jede Membranfiltercharge ist auf Verunreinigungen zu prüfen.

5.2.4 Ionenchromatographisches System

Dies besteht im Allgemeinen 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 festgelegter Trennleistung;
- Leitfähigkeitsdetektor (CD);
- Aufzeichnungsgerät, z. B. ein Computer mit Software für Datenerfassung und -auswertung;
- Vorsäulen, sofern erforderlich;
- Suppressor, sofern erforderlich.

6 Probenahme

6.1 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 oder EN 1822-1 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⁾ [6].

6.2 Probenahmedauer

Die Probenahmedauer beträgt 24 h.

Aufgrund von Verdampfungsverlusten ist die Menge an NH_4^+ , NO_3^- und Cl^- , auf dem Filter vom Anfangs- und Endzeitpunkt der 24-stündigen Probenahmedauer abhängig [6, 7, 8]. 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 gleichzeitig die Staubmasse bestimmt wird, die gleiche Filterwechselzeit einzuhalten.

ANMERKUNG Der Zeitpunkt des Filterwechsels kann je nach Aufgabenstellung variieren:

- im Falle gesetzlich geforderter Messungen ist ein Filterwechsel um Mitternacht gefordert, um Messwerte auf der Grundlage von Kalendertagen zu erhalten;
- 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.

6.3 Feld-Probenahme und Probensammlertyp

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

6.4 Standorttypen

Gemäß der Richtlinie 2008/50/EG, Anhang IV, beziehen sich die Anforderungen an die Messung von Anionen und Kationen auf „Gebiete mit ländlichem Hintergrund“. In Anhang IV heißt es darüber hinaus: „Diese Informationen sind unerlässlich, um die höheren Werte in stärker schadstoffbelasteten Gebieten (städtischer Hintergrund, industrie- und verkehrsbeeinflusste Standorte) 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 Typen von Überwachungsstandorten, einschließlich vorstädtisch, städtischer Hintergrund, an städtischen Straßen und Industriestandorten.

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.

6.5 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.

7 Transport und Lagerung

7.1 Handhabung

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

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

7.2 Zeit- und Temperaturgrenzen

Filter dürfen nicht länger als 16 d im Feld belassen werden. Der Transport sowie die Lagerung im Labor 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.

8 Analyse

8.1 Reagenzien

Alle eingesetzten Reagenzien müssen von bekannter Analysenreinheit sein (siehe Anhang C).

Deionisiertes Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25 °C verwenden, aus dem Teilchen mit einer Größe von mehr als $0,45 \mu\text{m}$ herausgefiltert wurden.

8.2 Entnahme von Filter-Teilproben

Für die Extraktion der wasserlöslichen Bestandteile aus den $\text{PM}_{2,5}$ -Proben 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 definierten Teil der bestaubten Fläche des Probenfilters zu erhalten.

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

8.3 Probenextraktion

Die Filter werden in ein Probengefäß gegeben und deionisiertes Wasser (8.1) 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 min in einem Ultraschallbad zu behandeln, um vollständige Extraktion zu erreichen.

8.4 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. Zum Filtrieren der Probenlösung wird z. B. ein Spritzenfilter für den Einmalgebrauch (5.2.3) verwendet.

8.5 Analyse der Extrakte

Die Analyse von NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} ist für die Ionenchromatographie vorzugsweise nach EN ISO 10304-1 und EN ISO 14911 bzw. mit dem Verfahren nach 4.1 aus dem EMEP-Handbuch durchzuführen. Für weitere Analyseverfahren siehe Anhang D. Das Injektionssystem des Ionenchromatographen wird mit Probenlösung gespült. Anschließend wird ein geringes Volumen der Probenlösung, typischerweise weniger als 0,05 ml, in das Injektionssystem eines Ionenchromatographen aufgegeben. 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 Kalibrierstandardlösungen kalibriert, die bekannte Konzentrationen der Ionen enthalten. Um eine geeignete Kalibrierkurve zu erhalten, sind mindestens fünf Kalibrierlösungen und ein Nullstandard (Reagenzien-Blindlösung) zu verwenden. Der Konzentrationsbereich der Kalibrierstandardlösungen ist von der Konzentration der verschiedenen Ionen in der Probenlösung abhängig. Es sind Kalibrierlösungen mit Ionen-Konzentrationen herzustellen, die möglichst gleichmäßig über den erwarteten Arbeitsbereich verteilt sind.

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

ANMERKUNG 1 Es hat sich bewährt, vor der Analyse die Matrices der Proben-, der Kalibrierstandard- und der Reagenzien-Blindlösung an den Eluenten anzupassen.

Jedes weitere Analyseverfahren, das bei Anwendung des EC-Äquivalenzverfahrens [9] nachweislich gleichwertig ist, darf angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Weitere metallische und metalloide Inhaltsstoffe, einschließlich mineralischen Staubinhaltsstoffen (z. B. Al, Zn, Fe) können mithilfe der ICP-OES nach Aufschluss analysiert werden.

9 Berechnung der Ergebnisse

9.1 Allgemeines

Die folgenden Gleichungen zur Berechnung der Ergebnisse sollen auf die nach EN 12341 genommenen $\text{PM}_{2,5}$ -Proben angewendet werden.

9.2 Berechnung der Massenkonzentration an Anionen und Kationen in Außenluft

9.2.1 Allgemeines

Die nach dem Verfahren dieser Norm bestimmte Massenkonzentration an Ionen in $\text{PM}_{2,5}$ in der Außenluft kann nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\gamma_{\text{amb}} = \frac{m_{\text{ion}}}{V_{\text{amb}}} \quad (1)$$

Dabei ist

γ_{amb}	die Massenkonzentration des Ions in der Außenluft, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
V_{amb}	Probenahmevolumen, in m^3 ;
m_{ion}	die um den Labor-Filterblindwert korrigierte Masse des in der Probe gemessenen Ions, in μg .

ANMERKUNG 1 Es wird davon ausgegangen, dass die Probenahme nach EN 12341 erfolgt und dass der gesammelte Staub in dem Zustand analysiert wird, wie die Probe eingegangen ist. Daher wurde kein Term für Verluste an flüchtigem Material während der Probenahme oder für jegliche Abweichung von der Probenahme des PM_{2,5} nach dem Standardverfahren aufgenommen.

Darüber hinaus kann unter der Annahme, dass bei allen Labor-Blindfiltern die gleiche Teilprobenfläche analysiert wird, die um den Labor-Filterblindwert korrigierte Masse jedes in der Probe gemessenen Ions wie folgt berechnet werden:

$$m_{\text{ion}} = m_{\text{ion},S} - \overline{m}_{\text{ion},B} = \frac{m_{\text{ext},S} x_{\text{ext},S}}{r_S} - \frac{\langle m_{\text{ext},B_i} x_{\text{ext},B_i} \rangle}{r_B} \quad (2)$$

Dabei ist

$m_{\text{ion},S}$	die Masse des Ions in der Probe (beaufschlagtes Filter), in µg;
$\overline{m}_{\text{ion},B}$	die jeweilige durchschnittliche Masse des Ions in der Laborblindwertprobe, in µg;
$m_{\text{ext},S}$ und m_{ext,B_i}	die Masse der Extraktionslösung der Probe bzw. der Laborblindwertprobe i , in g;
$x_{\text{ext},S}$ und x_{ext,B_i}	die Massenfraktion des Ions im Staubextrakt der Probe bzw. der Laborblindwertprobe i , in µg/g;
r_S und r_B	das Verhältnis der Fläche der Filter-Teilprobe zur Gesamtfläche des beaufschlagten Filters der Probe bzw. der Laborblindwertprobe, in m ² /m ² ;
$\langle m_{\text{ext},B_i} x_{\text{ext},B_i} \rangle$	die durchschnittliche Masse des Ions in den Laborblindwert-Teilproben, in µg.

ANMERKUNG 2 Werden vor der Analyse keine Teilproben der Filter entnommen, betragen r_S und r_B ohne Unsicherheit jeweils eins und dürfen vernachlässigt werden.

Darüber hinaus kann die Massenfraktion jedes Ions im Staubextrakt wie folgt für die Probe und die Laborblindwertprobe berechnet werden:

$$x_{\text{ext},S} = \frac{I_S}{\dot{V}_{\text{cal}}} \quad \text{und} \quad x_{\text{ext},B_i} = \frac{I_{B_i}}{\dot{V}_{\text{cal}}} \quad (3)$$

Dabei ist

I_S	die Peakfläche im Ionenchromatogramm für das relevante, auf dem beaufschlagten Filter gemessene Ion, in µS · min;
I_{B_i}	die Peakfläche im Ionenchromatogramm für das relevante, in einer Laborblindwertprobe gemessene Ion, in µS · min;
$\dot{V}_{\text{cal}}$	die Steigung der mittels Ionenchromatographie ermittelten Kalibrierkurve (Empfindlichkeit), in µS · min · g/µg.

Die Berechnung für x_{ext} ist nur auf eine lineare Kalibrierfunktion anwendbar. Sollte dies nicht der Fall sein, muss die Berechnung mittels geeigneter Software durchgeführt werden.

9.2.2 Blindwertkorrektur des Ionengehalts im Filtermaterial

Der Ionengehalt in den zur Beprobung des Staubs in der Außenluft verwendeten Labor-Blindfilter kann signifikant sein. Daher ist es wichtig, für diesen Wert eine Blindwertkorrektur nach Gleichung (2) vorzunehmen. Da es nicht möglich ist, den Blindgehalt der einzelnen zur Probenahme verwendeten Filter zu messen, müssen mindestens 5 % der Labor-Blindfilter derselben Charge gemessen werden, um einen mittleren Blindwert und die Streuung dieses Werts zu erhalten.

9.3 Nachweisgrenze des Verfahrens

Die Nachweisgrenze des Verfahrens, m_{MDL} , angegeben in μg , ist als dreifache Standardabweichung der Labor-Blindfilterwerte definiert:

$$m_{MDL} = 3 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{m}_{blk} - m_{blk,i})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Dabei ist

$m_{blk,i}$ die Masse, angegeben in μg Anionen bzw. Kationen, des i -ten Labor-Blindfilters in einem Satz von n Filtern;

$\bar{m}_{blk}$ der Mittelwert, angegeben in μg , aus n Messungen von m_{blk} ;

Zur Berechnung von m_{MDL} wird empfohlen, mindestens zehn Filter zu analysieren.

ANMERKUNG Diese Berechnung kann dazu benutzt werden, die Nachweisgrenze des Verfahrens als Massenkonzentration zu bestimmen, indem m_{MDL} durch den Nennwert des Volumens der Außenluft geteilt wird, das üblicherweise über den Zeitraum der Probenahme gezogen wird.

9.4 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision ist die Übereinstimmung aufeinanderfolgender und unter den gleichen Messbedingungen vorgenommener Messungen derselben Messgröße. Quantitativ kann dies als die relative Standardabweichung eines Satzes von Wiederholungsmessungen angegeben werden; damit gilt:

$$\sigma_r = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{I} - I_i)^2}{n-1}} \quad (5)$$

Dabei ist

σ_r die relative Standardabweichung eines Satzes von n Messungen;

I_i die Peakfläche im Ionenchromatogramm für das relevante, aus Messung i erzeugte Ion;

$\bar{I}$ der Mittelwert aus n Messungen von I_i .

Für die Berechnung von σ_r wird empfohlen, mindestens zehn Filter zu analysieren.

9.5 Gerätedrift

Die Gerätedrift des Ionenchromatographen, $\Delta \dot{V}_{\text{cal}}$, über eine Zeit, t , ergibt sich aus:

$$\Delta \dot{V}_{\text{cal}} = \frac{\dot{V}_{\text{cal},t=0} - \dot{V}_{\text{cal},t=t}}{\dot{V}_{\text{cal},t=0}} \quad (6)$$

Dabei ist

$\dot{V}_{\text{cal},t=0}$ die gemessene Empfindlichkeit des Geräts zum Zeitpunkt $t = 0$;

$\dot{V}_{\text{cal},t=t}$ die gemessene Empfindlichkeit des Geräts zum Zeitpunkt t .

Um diese Größe in Prozent anzugeben, muss der Wert $100 \Delta \dot{V}_{\text{cal}}$ berechnet werden.

10 Qualitätskontrolle

10.1 Reagenzien-Blindwert

Ein Reagenzien-Blindwert ist als Teil des normalen Labor-QS/QC-Programms mindestens einmal je Probensatz zu analysieren. Die Reagenzien-Blindwerte liegen üblicherweise unterhalb der Nachweisgrenzen, die für die Labor-Blindfilter berechnet wurden (siehe 9.3). Überschreiten die Reagenzien-Blindwerte die Nachweisgrenzen, sind die Kontaminationsquellen zu identifizieren und das Verfahren entsprechend zu korrigieren.

ANMERKUNG Alternativ kann die Nachweisgrenze des Verfahrens nach DIN 32645 aus der Kalibrierkurve bestimmt werden.

10.2 Überprüfung des Feld-Filterblindwerts

Der Feld-Filterblindwert wird nur zur Qualitätssicherung verwendet. Sofern der Feld-Filterblindwert den durchschnittlichen Labor-Filterblindwert signifikant überschreitet, sind die Gründe zu untersuchen und Korrekturmaßnahmen einzuleiten.

10.3 Wiederholpräzision der Analyse

Die relative Standardabweichung, σ_r , des gemessenen analytischen Response aus 10 Wiederholungsmessungen bestimmt in der Mitte des Arbeitsbereichs muss den nachfolgenden Grenzwerten entsprechen:

- Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} : $\sigma_r < 5 \%$;
- NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} : $\sigma_r < 5 \%$.

Diese Überprüfung muss mindestens einmal jährlich oder bei jeder signifikanten Änderung an der Geräteausstattung durchgeführt werden.

10.4 Kalibrierung

Das aus den fünf Kalibrierlösungen zuzüglich der Nullpunktlösung abgeleitete Kalibrierverhältnis muss einen R^2 -Koeffizienten von $\geq 0,99$ aufweisen.

Der Kalibrierbereich muss den Großteil der gemessenen Probenkonzentration abdecken und idealerweise sollten die Probenkonzentrationen in der Mitte des Kalibrierbereichs liegen.

10.5 Ionenchromatographische Analyse

Die Ionenchromatographie muss in der Lage ist, den interessierenden Peak erfolgreich zu trennen, indem sichergestellt wird, dass die Peakauflösung für aufeinanderfolgende Peaks größer als 1 ist. Die Peakauflösung wird damit wie folgt berechnet:

$$R = 2 \frac{t_2 - t_1}{w_1 + w_2} \quad (8)$$

Dabei ist

- R die Peakauflösung;
- t_1 die Retentionszeit des ersten Peaks, in s;
- t_2 die Retentionszeit des zweiten Peaks, in s;
- w_1 die Peakbreite des ersten Peaks auf der Zeitachse, in s;
- w_2 die Peakbreite des zweiten Peaks auf der Zeitachse, in s.

ANMERKUNG Die Peakbreiten werden an der Basislinie bestimmt und berechnet, indem gleichschenklige Dreiecke über die Gaußschen Peakformen gelegt werden.

10.6 Wiederholpräzision der Teilprobe

Werden Teilproben analysiert, müssen die relativen Standardabweichungen, σ_r , der Messungen einzelner Extraktionen von Teilproben desselben Filters als Maß der Wiederholpräzision, die folgende Grenzen einhalten:

- Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} : $\sigma_r < 10 \%$;
- NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} : $\sigma_r < 10 \%$.

Diese Überprüfung muss mindestens einmal jährlich oder bei jeder signifikanten Änderung der Geräteausstattung durchgeführt werden.

10.7 Nachweisgrenze des Verfahrens

Die Anforderungen an die Nachweisgrenzen des Verfahrens, beruhend auf den Labor-Filterblindwerten, sind vom Bereich der gemessenen Konzentrationen abhängig. Für Messungen im ländlichen Hintergrund müssen die Nachweisgrenzen des Verfahrens m_{MDL} die nachfolgenden Grenzen einhalten:

- Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} : $m_{\text{MDL}} < 5 \mu\text{g}/\text{Filter}$ (für 47-mm-Filter);
- NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} : $m_{\text{MDL}} < 2 \mu\text{g}/\text{Filter}$ (für 47-mm-Filter).

10.8 Zertifizierte Referenzlösungen

Um eine kontinuierliche Validierung des Analyseschrittes des Standardverfahrens sicher zu stellen, sind geeignete zertifizierte Referenzlösungen zu analysieren, die unabhängig von den Kalibrierstandards hergestellt werden. Wenn die bestimmten Konzentrationen nicht innerhalb von 10 % des angegebenen Werts liegen, muss die Quelle des Problems identifiziert und das Problem gelöst werden. Eine Analyse dieser Referenzlösungen ist durchzuführen, wenn neue Kalibrierstandards hergestellt wurden, sowie nach jeder Kalibrierung (alle 20 bis 30 Proben).

10.9 Externe Qualitätsbewertung

Anwenden dieser Europäischen Norm, die regelmäßig Analysen von Anionen und Kationen in Staub durchführen, wird empfohlen, dass sie an relevanten externen Ringversuchen teilnehmen.

11 Messunsicherheit

Die Gleichungen (1), (2) und (3) können kombiniert werden und ergeben dann:

$$\gamma_{\text{amb}} = \left(\frac{m_{\text{ext},S} I_S}{r_S} - \frac{< m_{\text{ext},B_i} I_{B_i} >}{r_B} \right) \cdot \frac{1}{\dot{V}_{\text{cal}} \cdot V_{\text{amb}}} \quad (9)$$

Ein einzelnes Labor kann unter Durchführung eines vollständigen ISO-GUM-Ansatzes [5] nach Gleichung (9) eine Unsicherheitsbewertung für den Einzelwert erfolgen. Unter der Annahme, dass die Masse der Extraktionslösung m_{ext,B_i} für jede Laborblindwertprobe i nominell gleich ist (gleich $m_{\text{ext},B}$), ergibt sich eine kombinierte relative Standardunsicherheit der gemessenen Massenkonzentration in der Außenluft, $\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}}$, von:

$$\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}} = \sqrt{\frac{r_B^2 \left(I_S^2 u^2(m_{\text{ext},S}) + m_{\text{ext},S}^2 u^2(I_S) + (m_{\text{ext},S} I_S)^2 \frac{u^2(r_S)}{r_S^2} \right) + \bar{I}_B^2 \left(\bar{I}_B^2 u^2(m_{\text{ext},B}) + m_{\text{ext},B}^2 u^2(\bar{I}_B) + (m_{\text{ext},B} \bar{I}_B)^2 \frac{u^2(r_B)}{r_B^2} \right)}{(r_B m_{\text{ext},S} I_S - r_S m_{\text{ext},B} \bar{I}_B)^2} + \frac{u^2(\dot{V}_{\text{cal}})}{\dot{V}_{\text{cal}}^2} + \frac{u^2(V_{\text{amb}})}{V_{\text{amb}}^2}} \quad (10)$$

Dabei ist

$u(x_i)$ die abgeschätzte Standardunsicherheit für jede Eingangsgröße x_i nach Gleichung (10).

Werden vor der Analyse keine Filter-Teilproben entnommen, gilt: $r_S = r_B = 1$ und $u(r_S) = u(r_B) = 0$.

Sofern die Fläche der Teilproben ($r_S = r_B = r$) und die Massen der Extraktionslösungen ($m_{\text{ext},S} = m_{\text{ext},B} = m_{\text{ext}}$) für beaufschlagte Filter und Labor-Blindfilter gleich sind, vereinfacht sich Gleichung (10) wie folgt:

$$\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}} = \sqrt{\frac{\left(I_S^2 \frac{u^2(m_{\text{ext}})}{m_{\text{ext}}^2} + u^2(I_S) + I_S^2 \frac{u^2(r)}{r^2} \right) + \left(\bar{I}_B^2 \frac{u^2(m_{\text{ext}})}{m_{\text{ext}}^2} + u^2(\bar{I}_B) + \bar{I}_B^2 \frac{u^2(r)}{r^2} \right)}{(I_S - \bar{I}_B)^2} + \frac{u^2(\dot{V}_{\text{cal}})}{\dot{V}_{\text{cal}}^2} + \frac{u^2(V_{\text{amb}})}{V_{\text{amb}}^2}} \quad (11)$$

und im Falle $\bar{I}_B \ll I_S$, kann Gleichung (11) wie folgt weiter angenähert werden:

$$\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}} = \sqrt{\frac{u^2(m_{\text{ext}})}{m_{\text{ext}}^2} + \frac{u^2(I_S)}{I_S^2} + \frac{u^2(r)}{r^2} + \frac{u^2(\bar{I}_B)}{I_S^2} + \frac{u^2(\dot{V}_{\text{cal}})}{\dot{V}_{\text{cal}}^2} + \frac{u^2(V_{\text{amb}})}{V_{\text{amb}}^2}} \quad (12)$$

Die relative erweiterte Unsicherheit, U_r , des Messergebnisses wird dann wie folgt berechnet:

$$U_r = k \frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}} \quad (13)$$

Dabei ist

k der Erweiterungsfaktor, bei dem 95-%-Vertrauensniveau; k wird üblicherweise mit 2 angesetzt.

Für ein Beispiel eines Unsicherheitsbudgets siehe Anhang B.

Alternativ kann die Messunsicherheit mithilfe des direkten Ansatzes nach EN ISO 20988 bestimmt werden (d. h. auf der Grundlage von zeitlich und örtlich parallelen Messungen).

12 Artefakte und Störeinflüsse

12.1 Probenahme

Gemäß dem EMEP-Protokoll können die genauesten Messungen der Anionen und Kationen mit „Denuder-Filterpack-Systemen“ erhalten werden. Durch den Einsatz von automatisierten Online-Analysegeräten kann den Einfluss von Probenahmeartefakten auf die Genauigkeit der Daten ebenfalls minimiert werden. Siehe Anhang E für Probenahmeartefakte.

12.2 Analyse

Die Quarzfaserfilter verschiedener Hersteller haben in der Regel zufriedenstellende Blindwerte. Die Konzentrationen aller zu bestimmenden Komponenten liegen im Allgemeinen unter $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Da der durchschnittliche Labor-Blindwert vom Probenergebnis abgezogen wird, ist die kombinierte Messunsicherheit von der Standardabweichung der Blindwertproben und nicht von dem Blindwert selbst (Gleichung (12)) abhängig. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen bleiben alle Komponenten üblicherweise unter $40 \text{ ng}/\text{m}^3$ [6].

Jede Verbindung mit einer ähnlichen Retentionszeit wie das zu bestimmende Ion kann die Ionenchromatographie stören. Mit Ausnahme von NO_2^- enthalten Filterextrakte üblicherweise keine derartigen Verbindungen. Bei einigen Systemen kann ein negativer Wasserpeak zu Beginn des Chromatogramms die Cl^- -Bestimmung stören. Dies kann durch Zugabe einer geringen Menge an konzentriertem Eluenten zu allen Proben und Kalibrierstandards vermieden werden.

ANMERKUNG An Küsten oder marinen Standorten kann eine Störung zwischen Natrium und Ammonium auftreten, daher ist die Chromatographiesäule entsprechend auszuwählen.

13 Datenaufzeichnung

Die folgenden Angaben sind zu dokumentieren:

- Konzentration an Anionen und Kationen, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (in Bezug auf Umgebungstemperatur und -druck);
- Typ und Identifizierung des Standorts;
- Datum der Probenahme mit Anfangs- und Endzeitpunkt;
- Zusätzliche Informationen, z. B. Equilibrierung bei der Bestimmung der Staubmassenkonzentration;
- Analysendatum;
- Umgebungsdruck während der Probenahme;
- Ort, Zeit und Bedingungen des Transports und der Lagerung;
- entsprechende Konzentrationen der Laborblindwertproben, in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$;
- entsprechende Konzentrationen der Feldblindwertproben, in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Weitere Angaben können hinzugefügt werden.

Anhang A (informativ)

Herstellung der Standard-Stammlösung

Standard-Stammlösungen, z. B. 1 000 mg (des Ions)/Liter, können in Form zertifizierter Lösungen von verschiedenen Herstellern bezogen oder aus Salzen oder Oxiden hergestellt werden, die nach den Tabellen A.1 und A.2 auf die vorgeschriebene Weise getrocknet, aufgelöst und auf 1 000 ml aufgefüllt werden.

Tabelle A.1 — Herstellung von Anionen-Standard-Stammlösungen

Salz	Gewicht g	Trocknungstemperatur °C	Trocknungsdauer h
NaCl	1,648 5	150	1
NaNO ₃	1,370 9	105	2
Na ₂ SO ₄	1,478 8	105	24

Die angegebene Salzmenge ergibt 1 000 mg Anionen je Liter.

Tabelle A.2 — Herstellung von Kationen-Standard-Stammlösungen

Salz	Gewicht g	Trocknungstemperatur °C	Trocknungsdauer h
NH ₄ Cl	2,965 4	105	1
NaCl	2,542 1	150	2
KCl	1,906 7	105	1
CaCO ₃	2,497 1	180	1
MgO	1,658 1	—	

Die angegebene Salzmenge ergibt 1 000 mg Kationen je Liter.

CaCO₃ sollte zu ungefähr 600 ml Wasser hinzugegeben werden. Anschließend konzentrierte Salzsäure (HCl) langsam hinzugeben, bis sich die gesamten Feststoffe aufgelöst haben, und mit Wasser auf 1 000 ml auffüllen. MgO sollte vor dem Auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml in 10 ml konzentrierter Salpetersäure aufgelöst werden. Die weiteren Salze sollten direkt in Wasser aufgelöst werden. Diese Stammlösungen sind für mindestens 1 Jahr stabil.

Anhang B (informativ)

Unsicherheitsbudget

Ein einzelnes Labor kann bei Durchführung des vollständigen ISO-GUM-Ansatzes [5] nach Gleichung (9) in Abschnitt 11 eine Unsicherheitsbewertung für den Einzelwert vornehmen.

Im allgemeinen Fall, dass:

- die Masse der Extraktionslösung für beaufschlagte Filter und Labor-Blindfilter nominell gleich ist;
- die Fläche der analysierten Teilprobe für beaufschlagte Filter und Labor-Blindfilter nominell gleich ist;
- die Massenfraktion des Ions im Staubextrakt für die Labor-Blindfilter im Vergleich zur Massenfraktion des Ions im Staubextrakt für das beaufschlagte Filter (d. h. die Probe) klein ist (d. h. mindestens 10-mal geringer),

kann die kombinierte relative Standardunsicherheit der gemessenen Massenkonzentration an einem Ion in der Außenluft nach Gleichung (12) von Abschnitt 11 wie folgt abgeschätzt werden:

$$\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}} = \sqrt{\frac{u^2(I_S)}{I_S^2} + \frac{u^2(\bar{I}_B)}{I_S^2} + \frac{u^2(\dot{V}_{\text{cal}})}{\dot{V}_{\text{cal}}^2} + \frac{u^2(m_{\text{ext}})}{m_{\text{ext}}^2} + \frac{u^2(r)}{r^2} + \frac{u^2(V_{\text{amb}})}{V_{\text{amb}}^2}} \quad (\text{B.1})$$

Gleichung (B.1) kann wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 S_i^2 \frac{\sigma^2(x_i)}{D_i^2}} \quad (\text{B.2})$$

Dabei sind

x_i die Variablen $I_S, \bar{I}_B, \dot{V}_{\text{cal}}, m_{\text{ext}}, r, V_{\text{amb}}$ (auch in Tabelle B.1 aufgelistet);

$\sigma(x_i)$ die Unsicherheiten der Variablen x_i , sodass $u(x_i) = \frac{\sigma(x_i)}{D_i}$;

D_i die Divisoren, die die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Unsicherheit bestimmen;

S_i die Empfindlichkeitskoeffizienten $\frac{1}{I_S}, \frac{1}{\bar{I}_B}, \frac{1}{\dot{V}_{\text{cal}}}, \frac{1}{m_{\text{ext}}}, \frac{1}{r}, \frac{1}{V_{\text{amb}}}$.

Ein Beispiel für die Zahlenwerte ist in Tabelle B.1 dargestellt.

Tabelle B.1 — Beispiel für ein Unsicherheitsbudget auf der Grundlage der Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit für eine Messung der Ionen in Staub nach dem Verfahren dieser Norm

Symbol	Variable	Einheit	Wert (x_i)	Unsicherheit $\sigma(x_i)$	(Empfindlichkeitskoeffizient) ⁻¹ (S_i) ⁻¹	Wahrscheinlichkeitsverteilung	Divisor (dimensionslos)	$\frac{\sigma(x_i)}{S_i D_i}$ (dimensionslos)
I_S	Peakfläche im Ionenchromatogramm für das relevante, auf dem beprobten Filter gemessene, Ion	$\mu\text{S} \cdot \text{min}$	1,00	0,05	1,00	Normal	1	0,050
$\bar{I}_B$	Durchschnittliche Peakfläche im Ionenchromatogramm für das relevante, an einer gegebenen Reihe von Blindwertfiltern gemessene, Ion	$\mu\text{S} \cdot \text{min}$	0,006	0,002	1,00	Normal	1	0,002
$\dot{V}_{\text{cal}}$	Steigung der Kalibrierkurve	$\mu\text{S} \cdot \text{min} / \mu\text{g}$	0,600	0,009	0,600	Normal	1	0,015
m_{ext}	Masse der Extraktionslösung	g	10,00	0,01	10,00	Normal	1	0,001
r	Verhältnis der Fläche der Filter-Teilprobe zur Gesamtfläche des beaufschlagten Filters	1	0,15	0,01	0,15	Rechteck	$\sqrt{3}$	0,038
V_{amb}	Beprobtes Volumen der Außenluft	M^3	55	2,9	55	Rechteck	$\sqrt{3}$	0,031
	Quadratsumme	1						0,005
$\frac{u_c(\gamma_{\text{amb}})}{\gamma_{\text{amb}}}$	Kombinierte relative Unsicherheit der Massenkonzentration an Ionen in Außenluft	1						0,07
γ_{amb}	Massenkonzentration an Ionen in Außenluft	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,01	0,14				

Es werden einige Hinweise zur Abschätzung der Standardunsicherheiten dieser Komponenten angegeben:

- $u(I_S)$ kann auf der Grundlage der Wiederholpräzision der mit dem Ionenchromatographen bei den geeigneten gemessenen Konzentrationsniveaus durchgeführten Messungen abgeschätzt werden;
- $u(\bar{I}_B)$ kann aus der Standardabweichung der Messungen an einer Reihe von Blindwertfiltern abgeschätzt werden;

- $u(V_{\text{cal}})$ kann auf der Grundlage der Berechnung über die gewichtete Regression abgeschätzt werden, wird jedoch annähernd der Wiederholpräzision des Geräteresponse in der Kalibrierbereichsmittle entsprechen, die als Quadrat der Unsicherheit der Werte der Kalibrierstandards bei dieser Konzentration bestimmt wurde (unter Berücksichtigung der Unsicherheit der gravimetrischen Herstellung und der Reinheit der eingesetzten Salze);
- $u(m_{\text{ext}})$ kann aus der Unsicherheit wiederholter Wägevorgänge und der Kalibrierung der Analysenwaage abgeschätzt werden;
- $u(r)$ ist ein Maß der Unsicherheit des Verhältnisses der Fläche der Teilprobe (sofern entnommen) zur Fläche des beprobten Filters. Dies kann auch eine Unsicherheitskomponente umfassen, durch die anerkannt wird, dass eine Teilprobe möglicherweise nicht repräsentativ für das Filter als Ganzes ist;
- $u(V_{\text{amb}})$ ist in EN 12341 mit maximal 5,3 % festgelegt (einschließlich der Kalibrierung der Volumenströme, der Drift im Volumenstrom der Probe während der Messung usw.).

Die erwarteten relativen erweiterten Unsicherheiten für dieses Verfahren mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ bei einem 95-%-Vertrauensniveau liegen im Bereich von 10 % bis 20 %.

Für weitere Einzelheiten zur Berechnung der Unsicherheit in diesem Kontext siehe [10].

Anhang C (informativ)

Reagenzien

C.1 Allgemeines

Für die Bestimmung von Ionen und Elementen im Spuren- und Ultraspurenbereich sind Reagenzien geeigneter Reinheit zu verwenden: die Konzentrationen der Analyten oder der Störsubstanzen in den Reagenzien und im Wasser sollten im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar sein. Es sind Reagenzien von bekannter Analysenreinheit zu verwenden.

Moderne hochentwickelte ionenchromatographische Systeme setzen elektrochemische Prinzipien um, um Eluenten online zu erzeugen sowie die Hintergrundleitfähigkeit der Eluenten und das Signalrauschen zu unterdrücken. Diese Systeme benötigen zusätzlich zu den Kartuschen für den Eluenten-Generator, die vom Hersteller erworben werden können, lediglich deionisiertes Wasser.

Bei anderen Systemen kommen im Labor hergestellte Lösungen zum Einsatz. Die zur Herstellung der Lösungen (z. B. Eluenten- und Suppressor-Regenerationslösungen) eingesetzten Chemikalien und Konzentrationen werden üblicherweise von den Herstellern der verschiedenen ionenchromatographischen Systeme angegeben. In diesem Anhang werden Beispiele für Reagenzien aufgeführt, die für die Bestimmung der Konzentration an Anionen und Kationen durch Ionenchromatographie verwendet werden.

In jedem Fall sollten Arbeitsstandards genutzt werden, um die Empfindlichkeit des Geräts für jedes Ion zum Zeitpunkt der Analyse zu bestimmen. Weiterhin wird empfohlen, zertifizierte Standards einzusetzen, um die Genauigkeit der Gerätekalibrierung zu überprüfen.

C.2 Bestimmung von Anionen durch Ionenchromatographie

C.2.1 Deionisiertes Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mehr als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C , aus dem Teilchen größer $0,45 \mu\text{m}$ herausfiltriert wurden

C.2.2 An das ionenchromatographische System angepasster Eluent

Das deionisierte Wasser für die Eluentenherstellung entgasen. Die Eluenten sind jeden dritten Tagen frisch herzustellen.

Die Auswahl der Eluenten ist von der gewählten Säule und dem gewählten Detektor (z. B. Ultraviolett- oder Leitfähigkeitsdetektor) abhängig. Für Hinweise den Lieferanten der Säulen konsultieren.

Häufig eingesetzte Eluenten sind z. B.:

- Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Eluenten;
- Natriumhydroxid-Eluenten;
- Kaliumhydroxid-Eluenten.

Automatische Eluenten-Generatoren (z. B. für KOH-Eluenten) können eingesetzt werden. Alternativ hat sich die Herstellung der Eluenten durch Verdünnen von Eluentenkonzentraten mit entgastem deionisiertem Wasser bewährt.

C.2.3 Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Standard-Stammlösungen, beispielweise jeweils

$$\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$$

Einzelne Anionen- und gemischte Anionen-Stammlösungen mit geeigneter und geforderter Spezifikation können in Form zertifizierter Lösungen bei verschiedenen Herstellern erworben werden. Diese Lösungen sind mehrere Monate stabil.

C.2.4 Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Standardlösungen

Geeignete einzelne Anionen- und gemischte Anionen-Standardlösungen sind durch Verdünnen der Standard-Stammlösungen (C.2.3) mit deionisiertem Wasser (C.2.1) herzustellen. Diese Standardlösungen sind in geschlossenen Flaschen aufzubewahren, die zuvor auf nachweisbare Kontaminationen geprüft wurden.

Die Konzentrationen der verschiedenen Anionen in der Probenlösung können erheblich voneinander abweichen. Werden gemischte Standardlösungen hergestellt, sollten sie Anionen in Konzentrationen enthalten, die geeignet sind, Kalibrierlösungen herzustellen, die den Bereich der jeweils zu erwartenden Anionenkonzentrationen in den Probenlösungen abdecken.

C.2.5 Gemischte Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Kalibrierlösungen

Gemischte Kalibrierlösungen werden am Einsatztag durch Verdünnen der einzelnen oder gemischten Anionen-Standardlösungen (C.2.4) mit deionisiertem Wasser hergestellt. Kalibrierlösungen sollten den in den zu analysierenden Proben erwarteten Konzentrationsbereich möglichst gleichmäßig abdecken.

C.2.6 Zertifiziertes Referenzmaterial (Lösung)

Zertifizierte Referenzlösungen sind von verschiedenen Herstellern beziehbar. Es sind Referenzlösungen zu verwenden, deren Ionen-Konzentrationen im Bereich der für die Proben erwarteten Konzentrationen liegen.

C.2.7 Reagenzien-Blindlösung

Es ist deionisiertes Wasser (C.2.1) verwenden.

C.3 Bestimmung von Kationen durch Ionenchromatographie

C.3.1 Deionisiertes Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mehr als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C , aus dem Teilchen größer $0,45 \mu\text{m}$ herausfiltriert wurden

C.3.2 An das ionenchromatographische System angepasster Eluent

Das deionisierte Wasser für die Eluentenherstellung entgasen. Die Eluenten sind jeden dritten Tag frisch herzustellen.

Die Auswahl der Eluenten ist von der gewählten Säule abhängig. Für Hinweise den Lieferanten der Säule konsultieren.

Häufig eingesetzte Eluenten sind z. B.:

- DL-2,3-Diaminopropionsäure/Salzsäure-Eluenten (mit Suppressorverfahren);
- Methansulfonsäure-Eluenten (mit Suppressorverfahren);
- Salpetersäure-Eluenten (mit Suppressorverfahren);
- Weinsäure/Pyridin-2,6-Dicarbonsäure-Eluenten (ohne Suppressorverfahren).

Automatische Eluenten-Generatoren (z. B. für Methansulfonsäure-Eluenten) können eingesetzt werden. Alternativ hat sich die Herstellung der Eluenten durch Verdünnen von Eluentenkonzentraten in entgastem deionisiertem Wasser bewährt.

C.3.3 Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Standard-Stammlösungen, beispielweise jeweils $\rho = 1\,000\text{ mg/l}$

Einzelne Kationen-Stammlösungen mit angemessener und erforderlicher Spezifikation können in Form zertifizierter Lösungen bei verschiedenen Herstellern erworben werden. Diese Lösungen sind mehrere Monate stabil.

C.3.4 Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Standardlösungen

Geeignete einzelne Kationen- und gemischte Kationen-Standardlösungen können durch Verdünnen der Standard-Stammlösungen (C.3.3) mit deionisiertem Wasser (C.3.1) hergestellt werden. 100 μl Salpetersäure (1 mol/l) je 100 ml Kationen-Standardlösung hinzufügen. Die Standardlösungen sind in geschlossenen Flaschen aufzubewahren, die zuvor auf nachweisbare Kontaminationen überprüft wurden.

Die Konzentrationen der verschiedenen Kationen in der Probenlösung können erheblich voneinander abweichen. Werden gemischte Standardlösungen hergestellt, sollten sie Kationen in Konzentrationen enthalten, die geeignet sind, Kalibrierlösungen herzustellen, die den Bereich der jeweils zu erwartenden Kationenkonzentrationen in den Probenlösungen abdecken.

C.3.5 Gemischte Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Kalibrierlösungen

Gemischte Kationen-Kalibrierlösungen werden am Einsatztag durch Verdünnen der einzelnen oder gemischten Kationen-Standardlösungen (C.3.4) mit deionisiertem Wasser hergestellt. 20 μl Salpetersäure (1 mol/l) je 20 ml Kalibrierlösung hinzufügen. Kalibrierlösungen sollten den in den zu analysierenden Proben erwarteten Konzentrationsbereich möglichst gleichmäßig abdecken.

C.3.6 Zertifiziertes Referenzmaterial (Lösung)

Zertifizierte Referenzlösungen sind von verschiedenen Herstellern beziehbar. Es sind Referenzlösungen zu verwenden, deren Ionen-Konzentrationen im Bereich der für die Proben erwarteten Konzentrationen liegen.

C.3.7 Reagenzien-Blindlösung

Für die Herstellung der Reagenzien-Blindlösung 20 μl Salpetersäure (1 mol/l) je 20 ml deionisiertes Wasser (C.3.1) verwenden.

C.4 Kationenbestimmung durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

C.4.1 Deionisiertes Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mehr als $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, aus dem Teilchen größer $0,45\text{ }\mu\text{m}$ herausfiltriert wurden

C.4.2 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4\text{ g/ml}$

C.4.3 Element-Standard-Stammlösungen von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium, beispielweise jeweils $\rho = 1\,000\text{ mg/l}$

Sowohl Einzel-Element- als auch Mehr-Element-Stammlösungen mit geeigneter und geforderter Spezifikation unter Angabe der verwendeten Säure und des eingesetzten Verfahrens können in Form zertifizierter Lösungen bei verschiedenen Herstellern erworben werden.

Diese Lösungen sind mehrere Monate stabil.

C.4.4 Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Standardlösungen

In Abhängigkeit von den erwarteten Konzentrationen durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser (C.4.1) geeignete einzelne Kationen- oder gemischte Standardlösungen aus der Standard-Stammlösung (C.4.3) herstellen. 0,5 ml Salpetersäure (C.4.2) je 100 ml Kalibrierlösung hinzufügen.

Die Standardlösungen sind in Polyethylenflaschen aufbewahren.

C.4.5 Gemischte Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Kalibrierlösungen

Gemischte Kationen-Kalibrierlösungen werden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser aus den einzelnen oder gemischten Kationen-Standardlösungen (C.4.1) hergestellt. 100 µl Salpetersäure (C.4.2) je 20 ml Kalibrierlösung hinzufügen. In Abhängigkeit von den in der Probenlösung erwarteten Kationen-Konzentrationen die Standardlösung(en) (C.4.4) nutzen, um mindestens 5 gemischte Kalibrierlösungen herstellen, deren Kationen-Konzentrationen möglichst gleichmäßig über den erwarteten Arbeitsbereich verteilt sind.

Die Kalibrierlösungen sind arbeitstäglich herzustellen.

C.4.6 Reagenzien-Blindlösung

Für die Herstellung der Reagenzien-Blindlösung 0,5 ml Salpetersäure (C.4.2) je 100 ml deionisiertes Wasser (C.4.1) hinzufügen. Die Reagenzien-Blindlösung in einem Polyethylen- oder Polypropylen-Gefäß aufbewahren. Vor der Analyse sicherstellen, dass die Säurematrix und die Konzentration der Reagenzien-Blindlösung dieselbe ist wie in den Standard- und Probenlösungen.

C.5 Ammonium-Bestimmung durch Photometrie

C.5.1 Deionisiertes Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von mehr als 18 MΩ · cm bei 25 °C, aus dem Teilchen größer 0,45 µm herausfiltriert wurden

C.5.2 Phenol C₆H₅OH

C.5.3 Natrium-Nitroprussid [Na₂Fe(NO)(CN)₅, 2H₂O]

C.5.4 Natriumhydroxid NaOH

C.5.5 Natriumhypochloritlösung, 6 % bis 14 % aktives Chlor, NaOCl

Eine Natriumhypochloritlösung mit etwa 3,5 % aktivem Chlor durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser herstellen.

C.5.6 Ammoniumchlorid NH₄Cl

C.5.7 Ortho-Toluidin CH₃C₆H₄NH₂

C.5.8 Reagens A

3,5 g Phenol und 0,04 g Natrium-Nitroprussid in einem 100-ml-Messkolben in deionisiertem Wasser auflösen und mit deionisiertem Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Lösung gekühlt im Dunklen aufbewahren. Wenn die Lösung sich grünlich verfärbt, muss sie verworfen und eine neue Lösung hergestellt werden.