

Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren zur Elementbestimmung in Schwebstaub und Staubniederschlag

R. Lumpp, M. Klein, E. Bieber, F. Bunzel, U. Eckermann, C. Frels, W. Günther, C. Hagemann, C. Koch, A. Olschewski, C. Temme

Zusammenfassung Zwischen August 2008 und Dezember 2009 fanden mehrere Vergleichsmessungen zur Überprüfung der Eignung verschiedener Aufschlussverfahren für Stäube statt, an denen zehn Institutionen aus Deutschland beteiligt waren. Ziel dieser Untersuchungen war es, in der Praxis bewährte Aufschlussverfahren zur Elementbestimmung in Schwebstaub und Staubniederschlag zu beschreiben und ihre Eignung zur Bestimmung verschiedener Metalle und Halbmetalle zu testen. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse dieser Vergleichsuntersuchungen vorgestellt. Sie dienen u. a. als experimentelle Grundlage zur Erstellung der Richtlinie VDI 2267 Blatt 17 „Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft; Aufschlussvarianten für Staubproben zur anschließenden Bestimmung der Massenkonzentration von Al, Sb, As, Ba, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, K, Ca, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Se, Tl, V, Zn und Sn“.

Comparison of different digestion methods for elemental analysis of airborne dust and dust deposition

Abstract For the verification of the suitability of different digestion methods for elemental analysis in dust several round robin tests were carried out between August 2008 and December 2009. Ten German laboratories participated in these tests. Aim of this project was to specify practice proven digestion methods for elemental analysis in dust and dust precipitation and to test their suitability for the determination of different metals and metalloids. In this article the results of these round robin tests are presented. They serve, inter alia, as the experimental basis for Guideline VDI 2267 Part 17 "Determination of suspended matter in ambient air – Digestion variants for dust samples for the subsequent determination of the mass concentration of Al, Sb, As, Ba, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, K, Ca, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Se, Tl, V, Zn and Sn".

1 Einführung

Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen gelangen u. a. aus Feuerungsanlagen (Öl, Kohle, Abfall), dem Kfz-Verkehr sowie bei ihrer Gewinnung und Verarbeitung in die Außenluft. Durch chemische Reaktionen, Anlagerungen und Kondensation wird dabei der überwiegende Teil als anorganische Verbindungen in Partikelform übergeführt oder an Partikel angelagert. Je nach Partikelgröße werden sie als Bestandteile des Schwebstaubs oder des Staubniederschlags erfasst.

In den Normen DIN EN 14902 [1], DIN EN 15841 [2], DIN EN 14585 [5] und den Blättern der Richtlinien VDI 2267 und VDI 2268 werden vollständige Verfahren zur Bestimmung von Metallen und Halbmetallen im Schwebstaub der Außenluft, im Staubniederschlag und in emittierten Stäuben zur Überwachung von Grenz- und Zielwerten aus den Anforderungen der 39. BImSchV, der TA Luft oder der 17. BImSchV beschrieben. In der Regel sollen alle zu bestimmenden Elemente vollständig in Lösung gebracht werden, wobei sich die Auswahl des Aufschlussverfahrens und der Analysetechnik nach den zu bestimmenden Elementen richtet.

Die Arbeitsgruppe „Messen von Metallen und Halbmetallen (I)“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN (KRdL) erarbeitet VDI-Richtlinien zur Bestimmung der Massenkonzentration von Elementen in Schwebstaub und Staubniederschlag in der Außenluft. Zur Erstellung der Richtlinie VDI 2267 Blatt 17 wurden umfangreiche Laborversuche zur Effizienz von sieben in der Praxis bewährten Aufschlussverfahren an zertifizierten Referenzmaterialien und bestaubten Quarzfasern für die Bestimmung verschiedener Elemente getestet. Die nach den verwendeten Aufschlüssen erhaltenen Lösungen wurden je nach Matrix und Elementkonzentration mittels Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS), optischer Emissionsspektro-

Dr. Ralf Lumpp, Michael Klein,

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe.

Dr. Elke Bieber,

Umweltbundesamt, Außenstelle Langen.

Dipl.-Ing. Frank Bunzel,

Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht, Mainz.

Uwe Eckermann,

Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume, Itzehoe.

Dr. Claudia Frels,

Behörde für Gesundheit und Verbraucherschutz, Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg.

Dr. Werner Günther,

Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim, Hildesheim.

Cornelia Hagemann,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Christoph Koch,

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg.

Anja Olschewski,

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Nebenstelle Essen.

Dr. Christian Temme,

Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg.

Tabelle 1. Kurzbeschreibung der eingesetzten Aufschlussvarianten.

Nr.	Bezeichnung	Kurzbeschreibung	Quelle
1	Offen mit Flusssäure	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂ ; 2 ml + 5 ml + 2 ml; 130 °C (an Heizplatte) zur Trockene; Aufnahme mit 1% HNO ₃	[4] VDI 2267 Bl. 5 (Variante A)
2	Offen mit Flusssäure und Perchlorsäure	HF/HNO ₃ /HClO ₄ ; 2 ml + 6 ml + 1 ml; mehrstufiges Temperaturprogramm bis 200 °C (an Heizblock) gerade zur Trockene; mit H ₂ O auf 50 ml auffüllen	[5] VDI 2267 Bl. 1 (Variante B)
3	Offen, IFA 6015	HNO ₃ (65 %)/HCl (25 %); 10 ml (Mischungsverhältnis 2 : 1); 2 h Kochen unter Rückfluss; mit 10 ml H ₂ O auf 20 ml auffüllen	[6] IFA-Arbeitsmappe 6015 [7] DFG, Analytische Methoden
4	Mikrowelle, DIN 14902	HNO ₃ /H ₂ O ₂ ; 8 ml + 2 ml; mehrstufiges Temperaturprogramm bis 220 °C (im Aufschlussgefäß). Auffüllen auf 50 ml mit H ₂ O	[1] DIN EN 14902 (2005)
5	Mikrowelle, DIN 14902 modifiziert ($T_{\max} = 200$ °C)	HNO ₃ /H ₂ O ₂ ; 8 ml + 2 ml; mehrstufiges Temperaturprogramm bis 200 °C (im Aufschlussgefäß). Auffüllen auf 50 ml mit H ₂ O	[1] DIN EN 14902 (2005)
6	Mikrowelle mit Flusssäure	HNO ₃ /HF/H ₂ O ₂ ; 8 ml + 2 ml + 2 ml; mehrstufiges Temperaturprogramm bis 200 °C (im Aufschlussgefäß). Eindampfen zur Trockene; Aufnahme mit 1% HNO ₃	[8] VDI 2267 Bl. 16 (Variante B)
7	Thermischer Druckaufschluss mit Flusssäure	HNO ₃ /HF/H ₂ O ₂ ; 5 ml + 1 ml + 2 ml; mehrstufiges Temperaturprogramm bis 220 °C (im Aufschlussblock). Eindampfen zur Trockene; Aufnahme mit 1% HNO ₃	[9] VDI 2267 Bl. 17

metrie (ICP-OES) und/oder induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) analysiert. Die Messverfahren und Analysentechniken sind in den Blättern der Richtlinie VDI 2267 ausführlich beschrieben.

2 Kurzbeschreibung der eingesetzten Aufschlussvarianten

In **Tabelle 1** sind die im Rahmen der Vergleichsuntersuchungen eingesetzten Aufschlussvarianten beschrieben. Die angegebenen Volumina beziehen sich auf die Aufschlüsse von jeweils 20 mg der Referenzstäube und bestaubten Quarzfaserteilfiltern mit 33 mm Durchmesser. Die ausführlichen Beschreibungen können den zitierten DIN-Normen und VDI-Richtlinien entnommen werden.

3 Versuchsdurchführung

Zur Bewertung verschiedener Aufschlussvarianten und Analysemethoden wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Vergleich verschiedener Labore bzw. verschiedener Analysemethoden anhand der Analyse einer unbekannt Standardlösung.
- Vergleich der Analysemethoden und Aufschlussverfahren anhand der zertifizierten Referenzmaterialien NIST 1648a und IRMM BCR-058.
- Homogenitätstest zur Überprüfung der Eignung des Filtermaterials.
- Direkter Vergleich an Realproben von Schwebstaub PM₁₀.

4 Auswertgrundlagen

4.1 Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen anhand der Analyse einer Standardlösung nach DIN ISO 5725-2 und ISO 21748

Nach ISO 21748 [10] stellt die Vergleichsstandardabweichung, die in Ringversuchen ermittelt wurde, eine valide Basis zur Bestimmung der Messunsicherheit dar. Für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereichs kann

die Vergleichsstandardabweichung direkt als kombinierte Messunsicherheit nach Gl. (1) übernommen werden.

$$u_c = s_R \quad (1)$$

mit

u_c kombinierte Messunsicherheit

s_R Ringversuchs-Vergleichsstandardabweichung

Die Ringversuchs-Vergleichsstandardabweichung s_R wird nach DIN ISO 5725-2 [11] berechnet gemäß

$$s_R^2 = s_L^2 + s_T^2 \quad (2)$$

mit

s_R^2 Schätzwert für die Vergleichsvarianz

s_L^2 Schätzwert für die Varianz zwischen den Laboratorien

s_T^2 Schätzwert für die Wiederholvarianz, berechnet aus den Ergebnissen aller Laboratorien

Im Rahmen des Leitfadens zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (DIN V ENV 13005 (GUM) [12]) gilt international als vereinbart, dass als Unsicherheit des Mittelwerts einer Messreihe mit n Messungen der mittlere Fehler des Mittelwerts gemäß Gl. (3) angegeben wird.

$$u_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

mit

$u_{\bar{x}}$ Unsicherheit des Mittelwerts

s Wiederholstandardabweichung von n Messungen

Die Unsicherheit $u_{\bar{x}}$ des Mittelwerts wird dann berechnet nach:

$$U_{\bar{x}} = 2u_{\bar{x}} \quad (4)$$

4.2 Auswertung nach dem z-score-Verfahren

Die Bewertung der Leistungsfähigkeit der teilnehmenden Labore erfolgt gemäß ISO Guide 43 Anhang A [13] nach dem z-score-Verfahren gemäß Gl. (5):

Tabelle 2. Kenngrößen des Ringvergleichs zur Bestimmung von Elementen in einer Standardlösung.

Element	Vorgabe in ng/ml	\bar{x} in ng/ml	Median in ng/ml	$u_{\bar{x}}$ in %	$U_{\bar{x}}$ in %	s_r in %	s_L in %	$s_R = u_c$ in %	U_c in %	Analysenverfahren
Al	1000	991	973	2,45	4,90	1,67	6,78	6,98	14	ICP-MS/ICP-OES
As	2,0	2,1	2,1	1,02	2,05	3,30	2,03	3,88	8	ICP-MS/AAS
Ba	10,0	10,0	10,1	1,41	2,83	4,54	2,36	5,11	10	ICP-MS/ICP-OES
Ca	1000	1014	1012	2,40	4,79	2,86	5,40	6,11	12	ICP-MS/ICP-OES
Cd	2,0	2,0	2,0	1,86	3,72	1,66	3,74	4,09	8	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Co	2,0	2,0	2,0	1,56	3,11	1,11	4,09	4,24	8	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Cr	10,0	10,0	10,0	0,46	0,91	1,07	1,16	1,58	3	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Cu	10,0	9,8	9,9	0,76	1,52	1,75	1,95	2,62	5	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Fe	1000	990	1009	1,30	2,61	1,20	3,04	3,27	7	ICP-MS/ICP-OES/AAS
K	1000	950	960	2,70	5,41	2,45	5,98	6,46	13	ICP-MS/ICP-OES
Mg	1000	966	971	2,65	5,31	1,50	6,58	6,75	13	ICP-MS/ICP-OES
Mn	10,0	10,1	10,0	0,76	1,52	1,28	2,26	2,60	5	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Na	1000	966	943	3,07	6,14	1,70	7,38	7,57	15	ICP-MS/ICP-OES
Ni	10,0	9,7	9,8	0,92	1,85	1,77	2,41	2,99	6	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Pb	10,0	9,9	9,9	0,80	1,61	1,75	2,24	2,85	6	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Sb	10,0	9,9	9,8	1,37	2,73	3,42	3,07	4,59	9	ICP-MS/AAS
Se	2,0	2,0	2,0	1,38	2,76	4,55	2,10	5,01	10	ICP-MS/AAS
Sn	10,0	10,0	10,2	3,31	6,61	4,04	5,23	6,61	13	ICP-MS/AAS
Tl	2,0	2,0	2,0	1,48	2,97	2,28	3,26	3,98	8	ICP-MS/AAS
V	10,0	9,8	9,9	0,73	1,45	0,78	1,91	2,06	4	ICP-MS/ICP-OES/AAS
Zn	100	99	99	0,75	1,49	1,33	2,34	2,69	5	ICP-MS/ICP-OES/AAS

$$z = \frac{(x_{jk} - \bar{X}_k)}{s} \quad (5)$$

mit

x_{jk} Einzelmittelwert

\bar{X}_k Gesamtmittelwert ausreißerbereinigt (Sollwert)

s Standardabweichung ausreißerbereinigt

Bei der score-Auswertung werden alle Einzelwerte – auch die Ausreißer nach Grubbs-Test – berücksichtigt. Die für die Berechnung notwendige Vergleichsstandardabweichung und der Gesamtmittelwert (Sollwert) sind jedoch ausreißerbereinigt.

Beurteilung der Einzelergebnisse:

$|z| \leq 1$ gut (Analysenmethode/Aufschlüsse gleichwertig)

$1 < |z| \leq 2$ zufriedenstellend (Analysenmethode/Aufschlüsse gleichwertig)

$2 < |z| \leq 3$ fragwürdig (Analysenmethode und/oder Aufschluss evtl. unterschiedlich)

$3 \leq |z|$ äußerst fragwürdig (Analysenmethode und/oder Aufschluss unterschiedlich)

5 Ergebnisse der Labor-Vergleichsanalysen einer Standardlösung

Um die Leistungsfähigkeit der teilnehmenden Labore bzw. der verschiedenen Analysenmethoden zu überprüfen, wurde eine Analysenlösung mit folgenden Elementkonzentrationen zur Analyse an die Teilnehmer versendet:

Cd, Co, As, Se, Tl 2 ng/ml

Pb, Ni, Cr, Mn, Cu, Ba, V, Sn, Sb 10 ng/ml

Zn 100 ng/ml

Al, Fe, Ca, Mg, Na, K 1 000 ng/ml

In den Laboren wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die Konzentrationen der einzelnen Elemente in der Analysenlösung waren den Teilnehmern des Ringvergleichs nicht bekannt.

5.1 Ringversuchsauswertung nach DIN ISO 5725-2 und ISO 21748

An den Messungen nahmen neun Labore teil. Drei Labore setzten GFAAS (graphite furnace atomic absorption spectrometry), ein Labor ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), vier Labore ICP-MS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) und zwei Labore ICP-OES und ICP-MS zur Analyse ein. In **Tabelle 2** sind die ermittelten Kenngrößen nach Auswertung des Laborvergleichs dargestellt.

Die Mittelwerte \bar{X} und die Mediane wurden aus den Einzelmittelwerten der Dreifachbestimmungen der Teilnehmer berechnet. Mittels Grubbs-Test wurden keine Ausreißer erkannt. Die Mittelwerte und Mediane sind nahezu identisch, die Einzelwerte sind homogen verteilt. Die erweiterten Unsicherheiten $U_{\bar{x}}$ der Mittelwerte betragen in der Regel $< 5\%$. Bei allen Elementen sind die vorgegebenen Konzentrationen in der erweiterten Unsicherheit des Mittelwerts eingeschlossen.

Die Messunsicherheiten u_c bei der Bestimmung der Elemente in Standardlösungen liegen zwischen 2 und 8 %, die erweiterten Messunsicherheiten U_c zwischen 4 und 15 %. Die Norm DIN EN 14902 [1] standardisiert ein Verfahren zur Bestimmung von partikelgebundenem Blei, Cadmium, Arsen und Nickel in der Außenluft, das im Rahmen der Europäischen Ratsrichtlinie über die Beurteilung und Kontrolle der Luftqualität und der ersten bzw. vierten Tochterraichtlinie eingesetzt werden kann. Für die Elemente As, Cd, Ni und Pb liegen die erweiterten Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Elemente in Lösung unter 10 %.

5.2 Ringversuchsauswertung nach dem z-score-Verfahren

Die z-score-Auswertung zeigt die Leistungsfähigkeit der einzelnen Labore für jedes bestimmte Element (**Tabelle 3**).

Tabelle 3. z-score der Teilnehmer bei der Analyse der Standardlösung.

	Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	1	2	7	8	9
	Analyse	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	GAAS	GAAS
z-score	Al				0,3	1,8		0,3	0,6	0,5		
z-score	As	1,1	0,3	2,01	0,1	0,4	0,004				0,3	1,2
z-score	Ba	0,2	0,4		1,3	1,3		0,6				
z-score	Ca				0,8	1,1		0,5	1,3	0,03		
z-score	Cd	0,1	0,2	0,5	0,4	0,1	0,6		2,7	1,03	0,2	0,02
z-score	Co	1,2	0,8	0,6	0,05	0,3	0,3			0,98		1,8
z-score	Cr	1,5	0,02	0,1	1,3	0,4	1,5		1,2	0,04		0,6
z-score	Cu	1,3	1,1	1,5	0,1	0,1	0,7			0,01	0,97	1,1
z-score	Fe				0,7	0,7		1,6	0,96	0,5		0,7
z-score	K				1,1	0,9		0,98	0,2	0,99		
z-score	Mg				0,1	1,4		0,6	1,2	0,3		
z-score	Mn	1,2	1,3	1,2	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8		1,0
z-score	Na				0,4	0,95		1,3	0,3	1,1		
z-score	Ni	1,3	0,8	1,2	0,03	0,3	0,6		0,9	0,6	0,1	1,9
z-score	Pb	0,1	0,1	0,1	1,1	0,6	1,7		1,5	1,4	0,3	0,5
z-score	Sb	0,7	0,1	1,2	0,2	0,9	0,5					1,7
z-score	Se	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6					1,9
z-score	Sn	0,2			0,9							1,1
z-score	Tl	1,02	1,04		0,6	0,6	0,7					1,3
z-score	V	1,1	0,8	1,1	0,1	0,6	0,2			0,6		1,8
z-score	Zn	0,9	0,7	0,5	0,4	1,8	0,6	0,96	1,4	0,2		0,8

Insgesamt wurden nur zwei Einzelergebnisse mit dem Warnwert z-score > 2 ermittelt. Der z-score von 2,7 beim Element Cadmium ist dabei ein deutliches Zeichen, dass die ICP-OES zur Bestimmung niedriger Cadmiumkonzentrationen nur bedingt geeignet ist. Für die Bestimmung von Arsen in solch geringen Konzentrationen ist die ICP-OES ebenfalls nicht geeignet. Die Maximalabweichungen von Einzelwerten zu den Mittelwerten betragen bei Cadmium 16 % und bei Arsen 6 %. Bei Nichtberücksichtigung der mit der ICP-OES ermittelten Ergebnisse beträgt die Maximalabweichung der Einzelwerte zum Mittelwert für Cadmium 4 %.

Zwischen den Ergebnissen der einzelnen Laboratorien ist kein Unterschied feststellbar.

6 Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren für Staubniederschläge und emittierte Stäube

Bei dieser Vergleichsmessung wurden Referenzmaterialien mit den verschiedenen Aufschlussverfahren aufgeschlossen und die jeweiligen Aufschlusslösungen von drei verschiedenen Laboren analysiert. Zur Überprüfung der Eignung von Aufschlussverfahren zur Bestimmung von Elementen in Staubniederschlägen wurde das zertifizierte Referenzmaterial NIST 1648a „Urban Particulate Matter“ herangezogen, das erhebliche Anteile silikatisch gebundener Bestandteile aufweist. Auf diese Weise kann anhand der Wiederfindungen die Eignung des Aufschlussverfahrens für Staubniederschlagsproben bei anlagenbezogenen Messungen überprüft werden. In Tabelle 4 sind die Wiederfindungen der zertifizierten Elemente in NIST 1648a aufgeführt.

Zur Überprüfung der Eignung der verschiedenen Aufschlussverfahren zur Bestimmung von Elementen in emittierten Stäuben von Sondermüll- und Müllverbrennungsanlagen wurde das zertifizierte Referenzmaterial IRMM BCR – 038 „Fly Ash From Pulverised Coal“ herangezogen, das in

DIN EN 14385 [3] zur Überprüfung der Aufschlussgüte empfohlen wird. In Tabelle 5 sind die Wiederfindungen der zertifizierten Elemente in IRMM BCR-038 aufgeführt.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass alle Aufschlussvarianten zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in Staubniederschlägen gemäß DIN EN 15841 [2] grundsätzlich geeignet sind. In DIN EN 15841 [2] wird der Aufschluss und die Analyse von Staubniederschlagsproben gemäß der Norm DIN EN 14902 [1] beschrieben, wobei zu beachten ist, dass für Nickel in NIST 1648a bei Aufschlussvariante 3 mit etwa 15 % und bei den Aufschlussvarianten 4 und 5 mit etwa 10 % Minderbefunden gerechnet werden muss.

Aus den Tabellen 4 und 5 wird deutlich, dass nur mit den Aufschlussvarianten 6 und 7 bei hohen Temperaturen und Zusatz von Flusssäure für alle Elemente Wiederfindungen > 90 % erzielt werden. Sie sind sowohl als Aufschluss für Staubniederschläge als auch für emittierte Stäube einsetzbar.

Aufschlussvariante 1 (offen mit Flusssäure) führt zu einer Wiederfindung für Chrom von 26 % und Wiederfindungen zwischen 80 und 90 % bei den in NIST 1648a silikatisch gebundenen Elementen Aluminium und Magnesium.

Aufschlussvariante 2 (offen mit Flusssäure und Perchlorsäure) führt bei NIST 1648a zu höheren Wiederfindungen bei Chrom (51 %), sonst aber zu den gleichen Ergebnissen wie Aufschlussvariante 1. Bei Anwendung der ICP-OES und ICP-MS sollten die Aufschlusslösungen bis zur Trockene eingedampft werden, da es sonst zu deutlichen Matrixproblemen durch die Perchlorsäure in der Analysenlösung kommen kann.

Aufschlussvariante 3 (Salpetersäure/Salzsäure unter Rückfluss, IFA) führt zu niedrigen Wiederfindungen für Chrom und Wiederfindungen zwischen 40 und 60 % bei den in NIST 1648a überwiegend silikatisch gebundenen Elementen Al, K, Na und Mg sowie zu einer Wiederfindung von 80 % bei

Tabelle 4. Vergleich der Wiederfindungen bei der Bestimmung von Elementen im zertifizierten Referenzmaterial NIST 1648a mit unterschiedlichen Aufschlussvarianten.

Vergleich der Wiederfindungen in NIST 1648a bei Verwendung verschiedener Aufschlussvarianten in %										
		Aufschlussvariante*)								
Element		1	2	3	4	5	6	7	Min	Max
Aluminium	Al	85	–**)	40	56	54	95	94	40	95
Antimon	Sb	80	94	92	51	61	94	94	51	94
Arsen	As	97	100	93	97	99	100	104	93	104
Blei	Pb	97	90	93	88	94	95	96	88	97
Cadmium	Cd	95	92	96	95	95	95	95	92	96
Chrom	Cr	26	51	21	42	37	92	89	21	92
Eisen	Fe	93	–**)	80	87	88	96	96	80	96
Kalium	K	91	–**)	42	51	54	93	90	42	93
Kalzium	Ca	96	–**)	94	96	96	99	94	94	99
Kobalt	Co	92	79	77	78	84	94	93	77	94
Kupfer	Cu	97	96	92	89	90	94	95	89	97
Magnesium	Mg	82	–**)	92	91	83	94	91	82	94
Mangan	Mn	99	98	93	92	94	97	98	92	99
Natrium	Na	97	–**)	57	52	49	99	95	49	99
Nickel	Ni	94	94	84	88	91	99	100	84	100
Selen	Se	87	93	76	101	96	91	97	76	101
Vanadium	V	96	106	85	82	86	98	101	82	106
Zink	Zn	96	–**)	87	93	89	94	96	87	96

*) Aufschlussvariante:

1 Offener Aufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂2 Offener Aufschluss mit HNO₃/HF/HClO₄3 Aufschluss mit HNO₃/HCl unter Rückfluss4 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 220 °C gemäß DIN EN 14902 [1]5 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 200 °C6 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂ bei 200 °C7 Druckaufschluss (PicoTrace) mit HNO₃/HF/H₂O₂

**) Element wurde nicht bestimmt

Tabelle 5. Vergleich der Wiederfindungen bei der Bestimmung von Elementen im zertifizierten Referenzmaterial IRMM BCR038 mit unterschiedlichen Aufschlussvarianten.

Vergleich der Wiederfindungen in IRMM BCR038 bei Verwendung verschiedener Aufschlussvarianten										
		Aufschlussvariante*)								
Element		1	2	3	4	5	6	7	Min	Max
Arsen		102 %	107 %	89 %	98 %	101 %	104 %	103 %	89 %	107 %
Blei		95 %	92 %	68 %	61 %	61 %	96 %	96 %	61 %	96 %
Cadmium		97 %	84 %	73 %	62 %	65 %	97 %	100 %	62 %	100 %
Chrom		85 %	72 %	51 %	71 %	65 %	94 %	90 %	51 %	94 %
Eisen		96 %	–**)	63 %	65 %	62 %	98 %	93 %	62 %	98 %
Kobalt		100 %	89 %	63 %	61 %	62 %	102 %	106 %	61 %	106 %
Kupfer		97 %	107 %	69 %	69 %	65 %	101 %	100 %	65 %	107 %
Mangan		95 %	102 %	71 %	67 %	68 %	97 %	98 %	67 %	102 %
Natrium		102 %	–**)	70 %	64 %	59 %	106 %	101 %	59 %	106 %
Nickel***)		(92 %)	(98 %)	(62 %)	(64 %)	(65 %)	(97 %)	(98 %)	(65 %)	(107 %)
Vanadium***)		(104 %)	(100 %)	(87 %)	(75 %)	(77 %)	(104 %)	(100 %)	(75 %)	(104 %)
Zink		94 %	–**)	56 %	59 %	55 %	99 %	100 %	55 %	100 %

*) Aufschlussvariante:

1 Offener Aufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂2 Offener Aufschluss mit HNO₃/HF/HClO₄3 Aufschluss mit HNO₃/HCl unter Rückfluss4 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 220 °C gemäß DIN EN 14902 [1]5 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 200 °C6 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂ bei 200 °C7 Druckaufschluss (PicoTrace) mit HNO₃/HF/H₂O₂

**) Element wurde nicht bestimmt

***) Klammerwerte sind indikativ und nicht zertifiziert.

den Elementen Kobalt und Selen. Nachteil der Aufschlussvariante 3 sind mögliche Matrixprobleme bei der Messung mit ICP-MS durch Salzsäure in der Analysenlösung.

Die Aufschlussvarianten 4 (DIN EN 14902 [1]) und 5 (DIN EN 14902 [1] mit $T_{\max} = 200 \text{ °C}$) liefern gleichwertige Ergebnisse. Die Wiederfindungen bei der Analyse von NIST 1648a betragen für Chrom etwa 40 %, für die überwiegend silikatisch gebundenen Elemente Aluminium, Kalium, Natrium und Magnesium 50 bis 60 % und bei den Elementen Kobalt und Vanadium 80 bis 90 %. Minderbefunde bei Antimon resultieren wahrscheinlich aus der Bildung der schwerlöslichen Antimon- mit Salpetersäure.

7 Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren Schwebstaub PM₁₀

Erfahrungsgemäß sind die Matrices realer Schwebstäube PM₁₀ in Mitteleuropa in vielen Fällen unkritischer als der zertifizierte Staub NIST 1648a. Um die Aufschlussqualität der verschiedenen Aufschlussvarianten an Realproben vergleichen zu können, wurden Teilfilter einer Schwebstaubprobe PM₁₀ von verschiedenen Laboren aufgeschlossen und analysiert. Voraussetzung war die homogene Verteilung des Schwebstaubs PM₁₀ auf dem bestaubten Filter. Gemäß DIN EN 14902 [1] darf bei der Bestimmung von Pb, Cd, Ni und As an Teilfiltern die Streuung durch Inhomogenität nicht mehr als 5 % betragen.

7.1 Vorversuch zur Homogenitätsuntersuchung an bestaubtem Filtermaterial

Zum Homogenitätstest wurden aus einem bestaubten Quarzfilter (Durchmesser der Bestäubungsfläche 141 mm), nach PM₁₀-Probenahme mit einem HiVol-Staubsammler, zehn Teilfilter mit einem Durchmesser von 33 mm ausgestanzt.

Die Teilfilter wurden mit Aufschlussvariante 1 (offener Aufschluss mit HF, HNO₃ und H₂O₂) von einem Labor aufgeschlossen und mittels ICP-MS und ICP-OES analysiert. In **Tabelle 6** sind die Ergebnisse des Homogenitätstests aufgeführt.

Für Selen und Thallium liegen die Standardabweichungen bei 30 %, da die ermittelten Werte für diese Elemente an oder unter den Nachweisgrenzen des Analysenverfahrens liegen. Bei den anderen Elementen betragen die Standardabweichungen bei der Bestimmung von zehn Teilfiltern in der Regel < 5 % und liegen somit im Bereich der Vergleichsstandardabweichungen s_R der Laborvergleichsuntersuchungen (vgl. Tabelle 2) von Standardlösungen.

Die ermittelten Standardabweichungen s beim Homogenitätsversuch enthalten sowohl die Streubeiträge s_{homogen} der Teilfilter durch Inhomogenität als auch die Wiederholstreuung s_r der Mehrfachbestimmungen. Es gilt:

Tabelle 6. Ergebnisse des Homogenitätstests eines bestaubten PM₁₀ HiVol-Quarzfilters.

Analyse	Element	Mittelwert in ng/Filter	s in ng/Filter	s rel. in %
ICP-OES	Al	16740	234	1,40
ICP-MS	As	20	1,0	5,28
ICP-MS	Ba	591	19	3,14
ICP-OES	Ba	651	12	1,86
ICP-OES	Ca	62969	2085	3,31
ICP-MS	Cd	15	0,5	3,24
ICP-MS	Co	5,1	0,3	5,22
ICP-MS	Cr	178	13	7,37
ICP-MS	Cu	591	23	3,88
ICP-OES	Fe	23893	647	2,71
ICP-OES	K	14640	319	2,18
ICP-OES	Mg	10449	368	3,52
ICP-MS	Mn	460	12	2,57
ICP-OES	Mn	459	10	2,13
ICP-OES	Na	34472	1002	2,91
ICP-MS	Ni	228	10	4,55
ICP-MS	Pb	463	23	4,94
ICP-MS	Sb	72	3,0	4,21
ICP-MS	Se	9,2	2,8	30
ICP-MS	Sn	79	4,4	5,60
ICP-MS	Tl	0,5	0,16	30
ICP-MS	V	48	1,3	2,74
ICP-MS	Zn	1854	175	9,43
ICP-OES	Zn	1762	59	3,38

$$s^2 = s_{\text{homogen}}^2 + s_r^2 \quad (6)$$

s_{homogen} kann durch Umformen von Gl. (6) durch $s_{\text{homogen}} = (s^2 - s_r^2)^{1/2}$ abgeschätzt werden. Bei Anwendung dieser Gleichung für die Bestimmung von Blei (ICP-MS) und Eisen (ICP-OES) ergeben sich für die Homogenität der Bestäubung beim Einsetzen der Werte für s_{rel} und s_r aus den Tabellen 2 und 6

für Pb: $s_{\text{homogen}} = ((4,94\%)^2 - (1,75\%)^2)^{1/2} = 4,6 \%$

für Fe: $s_{\text{homogen}} = ((2,71\%)^2 - (1,20\%)^2)^{1/2} = 2,4 \%$.

Die Anforderungen der DIN EN 14902 [1] an die Homogenität des Filtermaterials sind somit erfüllt.

7.2 Wiederfindung ausgewählter Elemente in Schwebstaubproben PM₁₀

Die Probenahme des Schwebstaubs PM₁₀ erfolgte mit einem Digital DHA-80 auf Quarzfaserfilter Pall Tissuquartz® 2500 QAT-UP an einer verkehrsbeeinflussten Messstelle in Baden-Württemberg. Aus drei bestaubten Filtern sowie drei Blindfiltern wurden je zehn Teilfilter mit 33 mm Durchmesser ausgestanzt, an die Teilnehmer versandt und dort mit den verschiedenen Aufschlussvarianten aufgeschlossen.

Die Aufschlüsse und Messungen wurden von sieben Laboren durchgeführt. Die Analyse der verschiedenen Elemente erfolgte mittels ICP-MS bzw. ICP-OES.

Aufgrund der Ergebnisse der Wiederfindungsversuche an den zertifizierten Referenzmaterialien (vgl. Tabellen 4 und 5), wurden zur Ermittlung der relativen Wiederfindungen der Elemente in Schwebstaub mit den verschiedenen Aufschlussvarianten die ausreißerbereinigten Mittelwerte der Aufschlussvarianten 6 und 7 als Sollwerte (100 %) für die Wiederfindungen herangezogen. In **Tabelle 7** sind die Er-

Tabelle 7. Relative Wiederfindungen ausgewählter Elemente in Schwebstaub PM₁₀ in Abhängigkeit von der Aufschlussvariante.

Vergleich der Wiederfindungen ausgewählter Elemente in PM ₁₀ bei Verwendung verschiedener Aufschlussvarianten in %										
Element	Aufschlussvariante*)	Aufschlussvariante*)							Min	Max
		1	2	3	4	5	6	7		
Aluminium	Al	103	80	57	72	87	105	89	57	105
Antimon	Sb	100	95	91	84	75	99	102	75	102
Arsen	As	100	100	101	87	94	100	100	87	101
Barium	Ba	101	88	93	89	96	101	97	88	101
Blei	Pb	102	107	92	95	98	99	102	92	107
Cadmium	Cd	100	102	101	97	99	98	106	97	106
Chrom	Cr	68	101	62	84	87	101	101	62	101
Eisen	Fe	99	100	97	91	96	100	100	91	100
Kalium	K	102	75	107	106	–**)	102	95	75	107
Kalzium	Ca	98	90	99	94	105	100	100	90	105
Kobalt	Co	100	97	97	97	96	95	102	95	102
Kupfer	Cu	99	95	96	93	94	100	98	93	100
Magnesium	Mg	99	106	92	94	102	101	98	92	106
Mangan	Mn	98	97	95	90	95	100	101	90	101
Natrium	Na	107	–**)	76	90	96	99	102	76	107
Nickel	Ni	100	94	–**)	99	95	100	99	94	100
Selen	Se	100	110	77	82	61	99	102	61	110
Thallium	Tl	100	107	106	101	93	99	103	93	107
Vanadium	V	100	–**)	101	97	95	99	102	95	102
Zink	Zn	101	95	102	–**)	96	99	102	95	102
Zinn	Sn	100	99	109	100	–**)	100	–**)	99	109

*) Aufschlussvariante:

1 Offener Aufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂

2 Offener Aufschluss mit HNO₃/HF/HClO₄

3 Aufschluss mit HNO₃/HCl unter Rückfluss

4 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 220 °C gemäß DIN EN 14902 [1]

5 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 200 °C

6 Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂ bei 200 °C

7 Druckaufschluss (PicoTrace) mit HNO₃/HF/H₂O₂

**) Element wurde nicht bestimmt

gebnisse für die verschiedenen Aufschlussvarianten für Schwebstaubproben PM₁₀ dargestellt.

Anhand der ermittelten Wiederfindungen wird deutlich, dass der vollständige Aufschluss dieser Elemente in Schwebstaub PM₁₀ von einer Verkehrsmessstation in Baden-Württemberg wesentlich unkritischer ist als der Aufschluss der zertifizierten Stäube NIST 1648a und IRMM BCR-038.

Alle hier eingesetzten Aufschlussvarianten liefern vergleichbare Ergebnisse bei der Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in Schwebstaub PM₁₀ gemäß DIN EN 14902 [1].

Für den vollständigen Aufschluss der meisten hier bestimmten Elemente ist der Zusatz von Flusssäure nicht notwendig. Aufschlussvariante 1 (offen mit Flusssäure) führt bei den realen Schwebstaubproben außer bei Chrom (68 %) im Vergleich mit den Aufschlussvarianten 6 und 7 zu vergleichbaren Wiederfindungen.

Aufschlussvariante 2 (offen, Flusssäure und Perchlorsäure) führt im Vergleich zu den Aufschlussvarianten 6 und 7 zu einer vergleichbaren Wiederfindung bei Chrom. Bei den Elementen Aluminium, Barium und Kalium werden nur Wiederfindungen < 90 % erreicht.

Aufschlussvariante 3 (Salpetersäure/Salzsäure unter Rückfluss, IFA) führt zu einer Wiederfindung für Chrom von 62 %

und Wiederfindungen zwischen 50 und 80 % bei den Elementen Aluminium, Natrium und Selen.

Die Aufschlussvarianten 4 (DIN EN 14902 [1]) und 5 (DIN EN 14902 [1] mit T_{max} = 200°C) liefern nahezu gleichwertige Ergebnisse. Die Wiederfindungen betragen für Chrom etwa 85 %, für die Elemente Aluminium und Selen 60 bis 90 %.

Auffällig ist, dass gegenüber allen anderen Aufschlussvarianten Minderbefunde bei Antimon durch Bildung von Antimonsäure auftreten.

8 Diskussion

Ziel dieser Vergleichsuntersuchungen war es, in der Praxis bewährte Aufschlussverfahren zur Elementbestimmung in Schwebstaub, Staubniederschlag und emittierten Stäuben auf ihre Eignung zur Bestimmung verschiedener Metalle und Halbmetalle zu testen.

Zur Überprüfung der Eignung verschiedener Aufschlussverfahren zur Bestimmung von Elementen in Staubniederschlägen wurde das zertifizierte Referenzmaterial NIST 1648a „Urban Particulate Matter“ herangezogen, das erhebliche Anteile silikatisch gebundener Bestandteile aufweist. Auf diese Weise sollte anhand der Wiederfindungen die Eignung des Aufschlussverfahrens für Staubniederschlagspro-

ben bei anlagenbezogenen Messungen überprüft werden. Die Vergleichsuntersuchungen am zertifizierten Referenzmaterial zeigen, dass alle hier getesteten Aufschlussvarianten grundsätzlich zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in Staubbiederschlägen gemäß DIN EN 15841 [2] geeignet sind. Dabei ist zu beachten, dass für Nickel in NIST 1648a bei Aufschlussvariante 3 (Salpetersäure/Salzsäure unter Rückfluss) mit etwa 15 % und bei den Aufschlussvarianten 4 und 5 (Mikrowellenaufschluss mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) etwa 10 % Minderbefunden gerechnet werden muss. Der vollständige Aufschluss von Chrom und silikatisch gebundenen Elementen ist nur bei hohen Temperaturen und Zusatz von Flusssäure möglich.

Zur Bestimmung von Elementen in emittierten Stäuben von Sondermüll- und Müllverbrennungsanlagen gemäß DIN EN 14385 [3] wurde das zertifizierte Referenzmaterial IRMM BCR-038 „Fly Ash From Pulverised Coal“ herangezogen. Die Vergleichsuntersuchungen verdeutlichen, dass nur

mit den Aufschlussvarianten 6 und 7 bei hohen Temperaturen und unter Zusatz von Flusssäure für alle Elemente Wiederfindungen > 90 % erzielt werden können.

Die Vergleichsuntersuchungen an realen Schwebstaubproben hingegen zeigen, dass der vollständige Aufschluss dieser Elemente in Schwebstaub PM_{10} von einer Verkehrsmessstation in Baden-Württemberg wesentlich unkritischer ist als der Aufschluss der zertifizierten Stäube NIST 1648a und IRMM BCR-038. Für den vollständigen Aufschluss der meisten im Rahmen dieser Vergleichsuntersuchung bestimmten Elemente ist der Zusatz von Flusssäure beim Aufschluss der Schwebstaubproben nicht notwendig.

Alle eingesetzten Aufschlussvarianten liefern vergleichbare Ergebnisse bei der Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in Schwebstaub PM_{10} gemäß DIN EN 14902 [4] in Schwebstaub PM_{10} an einer Verkehrsmessstation in Baden-Württemberg.

Literatur

- [1] DIN EN 14902: Außenluftbeschaffenheit – Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni als Bestandteil der PM_{10} -Fraktion des Schwebstaubes. Berlin: Beuth 2005.
- [2] DIN EN 15841: Luftbeschaffenheit – Messverfahren zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in atmosphärischer Deposition. Berlin: Beuth 2009.
- [3] DIN EN 14385: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V. Berlin: Beuth 2004.
- [4] VDI 2267 Blatt 5: Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft – Messen der Massenkonzentration von Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) nach Filterprobenahme und Aufschluß in oxidierendem Säuregemisch. Berlin: Beuth 1997.
- [5] VDI 2267 Blatt 1: Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft – Messen der Massenkonzentration von As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach Filterprobenahme und Aufschluß in oxidierendem Säuregemisch. Berlin: Beuth 1999.
- [6] Aufarbeitsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube (Kennzahl 6015). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin. Berlin. Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6015
- [7] DFG, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen Band 1: Spezielle Vorbemerkungen, Abschnitt 4 „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“, 15. Lfg. Weinheim: Verlag Chemie 2005.
- [8] 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 Staubbiederschläges mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Berlin: Beuth 2007.
- [9] VDI 2267 Blatt 17 (Entwurf): Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft – Aufschlussvarianten für Staubproben zur anschließenden Bestimmung der Massenkonzentration von As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn. In Vorbereitung.
- [10] ISO 21748: Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit. Berlin: Beuth 2010.
- [11] 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. Berlin: Beuth 2002.
- [12] DIN V ENV 13005: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen. Berlin: Beuth 1999.
- [13] ISO Guide 43 Annex A: Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. Genf: International Standard Organization 1996.