

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft
Messen von Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn,
Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V und Zn als Bestandteil der
atmosphärischen Deposition nach Probenahme mit Bulk- und
Wet-only-Sammlern mittels GF-AAS, ICP-OES und ICP-MS
Determination of suspended matter in ambient air
Measurement of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, and Zn as part of the
atmospheric deposition after sampling with bulk and wet-only
collectors using GF-AAS, ICP-OES, and ICP-MS

VDI 2267

Blatt 2 / Part 2

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.

Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.

The draft of this standard has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).

The German version of this standard shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.

Inhalt	Seite
Vorbemerkung	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweise	11
3 Begriffe	11
4 Geräte und Chemikalien	12
4.1 Geräte für die Probenahme	12
4.2 Geräte für die Analyse	13
4.3 Chemikalien und Gase	14
5 Sicherheitshinweise	16
6 Probenahme	16
6.1 Probenahmeort	16
6.2 Anforderungen an die Probenahme	17
7 Probenvorbereitung	18
7.1 Volumenbestimmung	18
7.2 Vorbereitung von Wet-only- und Trichterflasche-Proben	18
7.3 Vorbereitung von Topfsammler- Proben (Bergerhoff-Verfahren)	20
7.4 Probenaufschluss	21
8 Kalibrieren	23
8.1 Überprüfen von Matrixeinflüssen	23
8.2 Standard-Kalibrierverfahren	24
8.3 Kalibrierverfahren mit internem Standard	24
8.4 Standard-Additionsverfahren	26
9 Analyse	26
9.1 GF-AAS	26
9.2 ICP-OES	29
9.3 ICP-MS	34

Contents	Page
Preliminary note	3
Introduction	3
1 Scope	7
2 Normative references	11
3 Terms and definitions	11
4 Equipment and chemicals	12
4.1 Sampling equipment	12
4.2 Equipment required for analysis	13
4.3 Chemicals and gases	14
5 Safety instructions	16
6 Sampling	16
6.1 Sampling site	16
6.2 Sampling specifications	17
7 Sample preparation	18
7.1 Volume determination	18
7.2 Preparation of wet-only and funnel- and-bottle samples	18
7.3 Preparation of collecting pot samples (Bergerhoff method)	20
7.4 Sample digestion	21
8 Calibration	23
8.1 Checks on the effects of matrices	23
8.2 Standard calibration method	24
8.3 Calibration method with an internal standard	24
8.4 Standard addition method	26
9 Analysis	26
9.1 GF-AAS	26
9.2 ICP-OES	29
9.3 ICP-MS	34

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss

Fachbereich Umweltmesstechnik

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: Analysen- und Messverfahren I

Inhalt	Seite
10 Auswertung und Berechnung des Ergebnisses	38
10.1 Auswertung nach dem Standard-Kalibrierverfahren und Kalibrierverfahren mit internem Standard	38
10.2 Auswertung nach dem Standard-Additionsverfahren	38
10.3 Berechnung der Ergebnisse.....	39
11 Verfahrenskenngrößen	41
11.1 Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Elementen nach Probenahme mit Topfsammlern (Bergerhoff-Verfahren).....	42
11.2 Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Elementen nach Probenahme mit Wet-only-Sammlern und Bulk-Sammlern des Typs Trichterflasche.....	42
11.3 Abschätzung der Messunsicherheit.....	43
12 Qualitätssicherung	54
12.1 Allgemeines	54
12.2 Überprüfung auf Blindwerte	54
12.3 Überprüfung der Kalibrierung.....	55
12.4 Qualitätskontrolllösungen	55
12.5 Überprüfung der Wiederfindungen	57
12.6 Qualitätssicherung bei Probenahme, Transport und Lagerung.....	57
Schrifttum	58

Contents	Page
10 Analysis and calculation of the result	38
10.1 Analysis using the standard calibration method and the calibration method with an internal standard	38
10.2 Analysis using the standard addition method	38
10.3 Calculation of the result.....	39
11 Performance characteristics	41
11.1 Limits of detection for the determination of elements after sampling with collecting pots (Bergerhoff method)	42
11.2 Limits of detection for the determination of elements after sampling with wet-only collectors and bulk funnel-and-bottle-type collectors.....	42
11.3 Estimating measurement uncertainty	43
12 Quality assurance	54
12.1 General information.....	54
12.2 Checks on blanks	54
12.3 Checks on calibration	55
12.4 Quality control solutions.....	55
12.5 Checks on recoveries	57
12.6 Quality assurance during sampling, transport, and storage.....	57
Bibliography	58

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi.de/richtlinien), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/2267.

Einleitung

Der Eintrag von Stoffen aus der Atmosphäre in terrestrische und aquatische Ökosysteme ist ein wichtiger Teil der Stoffbilanz. Grundsätzlich können Stoffeinträge aus der Atmosphäre durch sedimentierende und nicht sedimentierende Partikel sowie aus der Gasphase erfolgen. Die sedimentierenden Partikel können nass oder trocken sein. Grundverständnis und Terminologie zur Beschreibung atmosphärischer Depositionsvorgänge sind ausführlich in VDI 4320 Blatt 1 dargestellt.

Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen gelangen u.a. aus Feuerungsanlagen (Öl, Kohle, Abfall) sowie bei ihrer Herstellung (Verhüttung) und Verarbeitung in die Atmosphäre. Durch chemische Reaktionen, Anlagerungen und Kondensation wird dabei der überwiegende Teil als anorganische Verbindungen in Partikelform übergeführt oder an Partikel angelagert.

Je nach Partikelgröße können sie als Bestandteile des Schwebstaubs oder der atmosphärischen Deposition erfasst werden.

Die Deposition sedimentierender Partikel lässt sich näherungsweise mit geeigneten Sammlern (Probenahmesystemen) erfassen.

Die vorliegende Richtlinie beschreibt Verfahren zur Bestimmung von Metallen und Halbmetallen als Bestandteil der nassen Deposition und der Bulk-Deposition nach Probenahme mit Wet-only-Sammlern und Bulk-Sammlern. Wet-only-Sammler sind zum Auffangen sedimentierender, Wasser enthaltender nasser Partikel ausgelegt, während Bulk-Sammler zum Auffangen sämtlicher sedimentierender nasser und trockener Partikel ausgelegt sind.

Preliminary note

The content of this standard has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the standard VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this standard without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions (www.vdi.de/richtlinien) specified in the VDI Notices.

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this standard.

A catalogue of all available parts of this series of standards can be accessed on the Internet at www.vdi.de/2267.

Introduction

The discharge of compounds from the atmosphere into terrestrial and aquatic ecosystems forms an important part of the mass budget. Compounds can essentially be discharged from the atmosphere through sedimenting and non-sedimenting particles, and from the gas phase. Sedimenting particles can be wet or dry. The basic background and terminology for the description of atmospheric deposition processes are described in detail in VDI 4320 Part 1.

Metals, metalloids, and their compounds enter into the atmosphere from sources including combustion plants (oil, coal, waste) and during their production (smelting) and processing. The majority are inorganic compounds and are converted into particulate matter through chemical reactions, adsorption or condensation.

Depending on the size of the particles, these are either detected as components in airborne dust or in atmospheric deposition.

The deposition of sedimenting particles can be recorded to an approximation using suitable collectors (sampling systems).

The current standard describes methods for the determination of metals and metalloids as components in wet deposition and bulk deposition after sampling with wet-only and bulk collectors. Wet-only collectors are designed to collect sedimenting wet particles containing water, while bulk collectors are designed for the collection of all sedimenting wet and dry particles.

In der Nähe von industriellen Quellen beinhaltet die Bulk-Deposition in etwa die atmosphärische Deposition. In Hintergrundgebieten mit hohem Niederschlag ergeben die Messungen der Bulk-Depositionen und der nassen Depositionen vergleichbare Ergebnisse.

Zur Umsetzung der Anforderungen der Europäischen Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft in Europa sowie der Europäischen Richtlinie 2004/107/EG (4. Tochterrichtlinie) wurde die Europäische Norm DIN EN 15841 erarbeitet, die drei Verfahren zur Bestimmung der Deposition von Arsen (As), Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Blei (Pb) festlegt.

Je nach Aufgabenstellung sind die Depositionen weiterer Metalle und Halbmetalle zu bestimmen. Relevante Elemente gehen z.B. aus den Anforderungen des europäischen Mess- und Auswertungsprogramms der Vereinten Nationen (EMEP [1]), der 17. BImSchV oder der TA Luft hervor.

Typische Depositionen von Elementen in Hintergrundgebieten nach Probenahme gemäß Richtlinie VDI 4320 Blatt 1 mit Wet-only- und Bulk-Sammlern des Typs Trichterflasche sind in Tabelle 1 aufgeführt. Typische Elementdepositionen im städtischen Hintergrund und an einem industriell geprägten Standort nach Probenahme gemäß Richtlinie VDI 4320 Blatt 2 (Bergerhoff-Verfahren) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

In the vicinity of industrial sources, bulk deposition is approximately the same as atmospheric deposition. Measurements of bulk deposition and wet deposition are comparable in remote areas with high precipitation.

The European standard DIN EN 15841, which defines three methods for the determination of the deposition of arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), and lead (Pb), was produced to implement the requirements of the European Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe and the European Directive 2004/107/EC (4th daughter directive).

Depending on the problem, the deposition of other metals and metalloids is to be determined. For example, relevant elements are given in the requirements of the United Nations European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP [1]), the 17. BImSchV (Federal Immission Control Ordinance) or the TA Luft (Technical Instructions on Air Quality Control).

Table 1 lists typical depositions of elements in remote background areas after sampling based on standard VDI 4320 Part 1 with wet-only and bulk funnel-and-bottle-type collectors. Table 2 lists typical depositions of elements in urban areas and sites affected by industry after sampling based on standard VDI 4320 Part 2 (Bergerhoff method).

Tabelle 1. Typische Depositionsbereiche von Elementen an der Hintergrundstation Neuglobsow nach Probenahme mit Wet-only- und Trichterflasche-Sammlern, ermittelt im Rahmen einer Vergleichsmessung von Oktober 2014 bis März 2015

Elemente		Deposition in µg/(m ² ·d)	
		Wet-only	Bulk (Trichterflasche)
Aluminium	Al	–	5 bis 50
Arsen	As	0,05 bis 0,2	0,05 bis 0,2
Barium	Ba	–	0,5 bis 5
Calcium	Ca	–	100 bis 2000
Cadmium	Cd	0,01 bis 0,05	0,01 bis 0,05
Kobalt	Co	0,005 bis 0,05	0,01 bis 0,1
Chrom	Cr	0,05 bis 0,5	0,05 bis 0,5
Kupfer	Cu	–	0,05 bis 5
Eisen	Fe	1 bis 20	10 bis 50
Kalium	K	–	50 bis 500
Magnesium	Mg	–	50 bis 500
Mangan	Mn	0,5 bis 5	1 bis 20
Natrium	Na	–	100 bis 5000

Tabelle 1. Typische Depositionsbereiche von Elementen an der Hintergrundstation Neuglobsow nach Probenahme mit Wet-only- und Trichterflasche-Sammlern, ermittelt im Rahmen einer Vergleichsmessung von Oktober 2014 bis März 2015 (Fortsetzung)

Elemente		Deposition in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Wet-only	Bulk (Trichterflasche)
Nickel	Ni	0,05 bis 5	0,05 bis 5
Blei	Pb	0,25 bis 1	0,5 bis 1,5
Antimon	Sb	0,02 bis 0,1	0,02 bis 0,1
Selen	Se	0,02 bis 0,5	0,02 bis 1
Zinn	Sn	–	0,01 bis 0,05
Thallium	Tl	0,001 bis 0,025	0,01 bis 0,05
Vanadium	V	0,05 bis 0,5	0,05 bis 0,5
Zink	Zn	–	1 bis 15

Table 1. Typical ranges for the deposition of elements at the remote Neuglobsow background station after sampling with wet-only and funnel-and-bottle collectors, determined during comparative measurements made from October 2014 to March 2015

Elements		Deposition in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Wet-only	Bulk (funnel-and-bottle collector)
Aluminium	Al	–	5 to 50
Arsenic	As	0,05 to 0,2	0,05 to 0,2
Barium	Ba	–	0,5 to 5
Calcium	Ca	–	100 to 2000
Cadmium	Cd	0,01 to 0,05	0,01 to 0,05
Cobalt	Co	0,005 to 0,05	0,01 to 0,1
Chromium	Cr	0,05 to 0,5	0,05 to 0,5
Copper	Cu	–	0,05 to 5
Iron	Fe	1 to 20	10 to 50
Potassium	K	–	50 to 500
Magnesium	Mg	–	50 to 500
Manganese	Mn	0,5 to 5	1 to 20
Sodium	Na	–	100 to 5000
Nickel	Ni	0,05 to 5	0,05 to 5
Lead	Pb	0,25 to 1	0,5 to 1,5
Antimony	Sb	0,02 to 0,1	0,02 to 0,1
Selenium	Se	0,02 to 0,5	0,02 to 1
Tin	Sn	–	0,01 to 0,05
Thallium	Tl	0,001 to 0,025	0,01 to 0,05
Vanadium	V	0,05 to 0,5	0,05 to 0,5
Zinc	Zn	–	1 to 15

Tabelle 2. Typische Depositionsbereiche von Elementen im städtischen Hintergrund (Karlsruhe) und an einem industriell geprägten Standort (Bottrop), ermittelt mit dem Bergerhoff-Verfahren im Rahmen einer Vergleichsmessung in den Jahren 2014 und 2015 aus den Medianen der Teilnehmer

Elemente		Deposition (Bergerhoff-Verfahren) in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Städtischer Hintergrund Karlsruhe Januar bis September 2014	Industriestandort Bottrop Juni bis November 2015
Aluminium	Al	100 bis 2500	1000 bis 2000
Arsen	As	0,1 bis 1	1 bis 2
Barium	Ba	3 bis 20	20 bis 30
Calcium	Ca	500 bis 2000	2000 bis 4000
Cadmium	Cd	0,05 bis 0,1	0,1 bis 0,5
Kobalt	Co	0,1 bis 1	0,5 bis 1
Chrom	Cr	1 bis 10	5 bis 15
Kupfer	Cu	5 bis 10	10 bis 20
Eisen	Fe	100 bis 1500	1500 bis 3500
Kalium	K	100 bis 1000	500 bis 1000
Magnesium	Mg	100 bis 500	400 bis 800
Mangan	Mn	5 bis 100	30 bis 100
Natrium	Na	100 bis 1000	500 bis 1500
Nickel	Ni	0,5 bis 5	5 bis 10
Blei	Pb	1 bis 10	10 bis 20
Antimon	Sb	0,4 bis 1	1 bis 1,5
Selen	Se	0,1 bis 1	0,5 bis 1,5
Zinn	Sn	0,5 bis 1,5	1 bis 3
Thallium	Tl	0,01 bis 0,05	0,1 bis 0,3
Vanadium	V	0,5 bis 5	5 bis 10
Zink	Zn	10 bis 50	100 bis 150

Table 2. Typical ranges for the deposition of elements in an urban area (Karlsruhe) and a site affected by industry (Bottrop), determined from the median values obtained by the participants when using the Bergerhoff method during comparative measurements made from 2014 to 2015

Elements		Deposition (Bergerhoff method) in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Urban area Karlsruhe January to September 2014	Industrial site Bottrop June to November 2015
Aluminium	Al	100 to 2500	1000 to 2000
Arsenic	As	0,1 to 1	1 to 2
Barium	Ba	3 to 20	20 to 30
Calcium	Ca	500 to 2000	2000 to 4000
Cadmium	Cd	0,05 to 0,1	0,1 to 0,5
Cobalt	Co	0,1 to 1	0,5 to 1
Chromium	Cr	1 to 10	5 to 15
Copper	Cu	5 to 10	10 to 20
Iron	Fe	100 to 1500	1500 to 3500

Table 2. Typical ranges for the deposition of elements in an urban area (Karlsruhe) and a site affected by industry (Bottrop), determined from the median values obtained by the participants when using the Bergerhoff method during comparative measurements made from 2014 to 2015 (continued)

Elements		Deposition (Bergerhoff method) in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	
		Urban area Karlsruhe January to September 2014	Industrial site Bottrop June to November 2015
Potassium	K	100 to 1000	500 to 1000
Magnesium	Mg	100 to 500	400 to 800
Manganese	Mn	5 to 100	30 to 100
Sodium	Na	100 to 1000	500 to 1500
Nickel	Ni	0,5 to 5	5 to 10
Lead	Pb	1 to 10	10 to 20
Antimony	Sb	0,4 to 1	1 to 1,5
Selenium	Se	0,1 to 1	0,5 to 1,5
Tin	Sn	0,5 to 1,5	1 to 3
Thallium	Tl	0,01 to 0,05	0,1 to 0,3
Vanadium	V	0,5 to 5	5 to 10
Zinc	Zn	10 to 50	100 to 150

1 Anwendungsbereich

Die hier beschriebenen Verfahren dienen der Elementbestimmung nach Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern (z.B. gemäß DIN EN 15841 oder VDI 4320 Blatt 1 und Blatt 3 mithilfe der Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS), der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) und der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).

Anmerkung: Für die Elemente Arsen und Antimon lässt sich auch die Hydridtechnik (HG-AAS) einsetzen. Diese Analysetechnik wird in dieser Richtlinie nicht behandelt.

Die Verfahren können insbesondere für folgende Zwecke eingesetzt werden:

- Messverfahren zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in atmosphärischer Deposition gemäß DIN EN 15841
- Hintergrundmessungen zur Untersuchung der Deposition weiträumig transportierter Luftverunreinigungen (z.B. räumliche Verteilung und zeitliche Tendenzen)
- Elemente in Staubbiederschlag gemäß TA Luft, gemäß Luftreinhalte-Verordnung der Schweiz (LRV) oder gemäß Messkonzept zum Immissionsschutzgesetz-Luft in Österreich

1 Scope

The methods described here are used to determine elements after sampling with bulk and wet-only collectors (e.g., based on DIN EN 15841 or VDI 4320 Part 1 and Part 3, using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Note: The hydride technique (HG-AAS) can also be used for the elements arsenic and antimony. This analytical method is not entered into in this standard.

The methods can be used for the following purposes, in particular:

- measuring methods for the determination of arsenic, cadmium, lead, and nickel in atmospheric deposition in accordance with DIN EN 15841
- background measurements for the investigation of the deposition of air pollutants transported over large distances (e.g., spatial distribution and tendencies over time)
- elements in dustfall pursuant to the TA Luft (Technical Instructions on Air Quality Control), the Swiss Clean Air Act (LRV) or in line with the measurement concept for the Austrian Immission Control Act – Air

- Elemente in Staubniederschlag im Umfeld von Industrieanlagen (anlagenbezogene Messungen)
- Bestimmung von Elementen in Staubniederschlag an verkehrsbelasteten Standorten und im städtischen Hintergrund (z.B. räumliche Verteilung und zeitliche Tendenzen)

Nach Probenahme mit Trichterflaschesystemen werden die Proben in den Probenahme flaschen in das Labor gebracht. Die Probenlösungen werden in den Probenahme flaschen angesäuert, um die an Partikel gebundenen oder an den Wänden des Behälters adsorbierten Metalle zu lösen. Die Lösungen werden anschließend, abhängig von den zu erwartenden Elementkonzentrationen, mit geeigneten Analysetechniken analysiert.

Nach Probenahme mit Topfsammlern wird in der Regel der Staubniederschlag bestimmt. Zur Ermittlung der Elementgehalte in Staubniederschlagsproben wird der Trockenrückstand mit einem oxidierenden Säuregemisch aufgeschlossen. Die Aufschlusslösungen werden anschließend, abhängig von den zu erwartenden Elementkonzentrationen, mit geeigneten Analysetechniken analysiert.

In Tabelle 3 sind die typischen unteren Arbeitsbereichsgrenzen bei Einsatz der Analysetechnik ICP-MS zur Bestimmung der Deposition von Elementen zusammengestellt. Die Arbeitsbereichsgrenzen beziehen sich auf Elementkonzentrationen in den angesäuerten Probenlösungen (Trichterflaschesysteme) bzw. in den Messlösungen nach Säureaufschluss (Bergerhoff-Verfahren).

In DIN EN 15841 wird der Aufschluss und die Analyse von Staubniederschlagsproben gemäß DIN EN 14902 vorgeschlagen. Untersuchungen der Wiederfindung an Stäuben mit zertifizierten Elementgehalten haben gezeigt, dass bei der Bestimmung von Elementen in Staubniederschlägen der Aufschluss gemäß DIN EN 14902 ohne Verwendung von Flusssäure, insbesondere bei silikatisch gebundenen Elementen, zu Minderbefunden führen kann.

Bei einem Ringvergleich der Arbeitsgruppe wurde die Effizienz verschiedener Aufschlussvarianten an zertifizierten Referenzmaterialien für die Bestimmung verschiedener Elemente getestet [2].

In VDI 2267 Blatt 3 sind Aufschlussvarianten mit ihrer jeweiligen Eignung ausführlich beschrieben.

In Tabelle 4 sind die Wiederfindungen für Elemente in dem zertifizierten Referenzmaterial NIST 1648a „Urban Particulate Matter“ in Abhängigkeit von der eingesetzten Aufschlussvariante aufgeführt.

- elements in dustfall in the surroundings of industrial plants (plant-related measurements)
- determination of elements in dustfall at sites with heavy traffic and in urban areas (e.g., spatial distribution and tendencies over time)

The samples are taken to the laboratory after sampling with funnel-and-bottle systems. The sample solutions are acidified in the sampling bottles to dissolve the metals bound to particles or adsorbed on the walls of the container. The solutions are then analysed using suitable analytical methods, dependent on the expected concentration of elements.

The dustfall is generally determined after sampling with collecting pots. The dry residue is digested with an oxidising acid mixture to determine the elemental contents in dustfall samples. The digestion solutions are then analysed using suitable analytical methods, based on the expected concentrations of elements.

Table 3 gives an overview of the typical lower limits of the working range when using the analytical method ICP-MS for the determination of the deposition of elements. The limits of the working range refer to the concentrations of the elements in the acidified sample solutions (funnel-and-bottle systems) and/or in the solutions for measurement after digestion with acid (Bergerhoff method).

DIN EN 15841 proposes that the digestion and analysis of dustfall samples is carried out pursuant to DIN EN 14902. Experiments on element recovery from dusts with certified elemental contents have shown that the digestion method pursuant to DIN EN 14902, without using hydrofluoric acid, can produce lower results when determining elements in dustfall, in particular for elements bound as silicates.

The efficiency of different digestion variants for the determination of a variety of elements was tested on certified reference materials in an interlaboratory comparison, in which members of the research group participated [2].

VDI 2267 Part 3 gives a detailed description of digestion variants and their individual suitability.

Table 4 gives the recoveries for elements in the certified reference material NIST 1648a “Urban Particulate Matter” for each digestion variant that was tested.

Tabelle 3. Typische untere Arbeitsbereichsgrenzen bei der Bestimmung von Elementen mit der ICP-MS

Element	Typische untere Arbeitsbereichsgrenze für das Element in der Messlösung in µg/l
Al	5
As	0,1
Ba	0,2
Ca	15
Cd	0,01
Co	0,01
Cr	0,5
Cu	0,2
Fe	1
K	10
Mg	1
Mn	0,2
Na	5
Ni	0,2
Pb	0,05
Sb	0,05
Se	1
Sn	0,5
Tl	0,05
V	0,1
Zn	1

Table 3. Typical lower limits of the working ranges for the determination of elements using ICP-MS

Element	Typical lower limit of the working range for the element in the sample solution in µg/l
Al	5
As	0,1
Ba	0,2
Ca	15
Cd	0,01
Co	0,01
Cr	0,5
Cu	0,2
Fe	1
K	10
Mg	1
Mn	0,2
Na	5
Ni	0,2
Pb	0,05
Sb	0,05
Se	1
Sn	0,5
Tl	0,05
V	0,1
Zn	1

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

Element		Wiederfindungen in NIST 1648a in %							min.	max.
		Aufschlussvarianten ^{a)}								
		1	2	3	4	5	6	7		
Aluminium	Al	85	–	40	56	54	95	94	40	95
Arsen	As	97	100	93	97	99	100	104	93	104
Calcium	Ca	96	–	94	96	96	99	94	94	99
Cadmium	Cd	95	92	96	95	95	95	95	92	96
Kobalt	Co	92	79	77	78	84	94	93	77	94
Chrom	Cr	26	51	21	42	37	92	89	21	92
Kupfer	Cu	97	96	92	89	90	94	95	89	97
Eisen	Fe	93	–	80	87	88	96	96	80	96
Kalium	K	91	–	42	51	54	93	90	42	93
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
Blei	Pb	97	90	93	88	94	95	96	88	97

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

Element		Wiederfindungen in NIST 1648a in %								min.	max.
		Aufschlussvarianten ^{a)}									
		1	2	3	4	5	6	7			
Antimon	Sb	80	94	92	51	61	94	94	51	94	
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	

^{a)} Aufschlussvarianten:

- 1 offener Aufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂
- 2 offener Aufschluss mit HNO₃/HF/HClO₄
- 3 Aufschluss mit HNO₃/HCl unter Rückfluss
- 4 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 220 °C gemäß DIN EN 14902
- 5 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ bei 200 °C
- 6 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂ bei 200 °C
- 7 thermischer Druckaufschluss mit HNO₃/HF/H₂O₂

Anmerkung: Die Elementgehalte von Barium, Zinn und Thallium sind im Zertifikat von NIST 1648a nicht angegeben.

Table 4. Comparison of recoveries using different digestion variants for the determination of elements in the certified reference material NIST 1648a

Element		Recoveries in NIST 1648a in %								min.	max.
		Digestion variants ^{a)}									
		1	2	3	4	5	6	7			
Aluminium	Al	85	-	40	56	54	95	94	40	95	
Arsenic	As	97	100	93	97	99	100	104	93	104	
Calcium	Ca	96	-	94	96	96	99	94	94	99	
Cadmium	Cd	95	92	96	95	95	95	95	92	96	
Cobalt	Co	92	79	77	78	84	94	93	77	94	
Chromium	Cr	26	51	21	42	37	92	89	21	92	
Copper	Cu	97	96	92	89	90	94	95	89	97	
Iron	Fe	93	-	80	87	88	96	96	80	96	
Potassium	K	91	-	42	51	54	93	90	42	93	
Magnesium	Mg	82	-	92	91	83	94	91	82	94	
Manganese	Mn	99	98	93	92	94	97	98	92	99	
Sodium	Na	97	-	57	52	49	99	95	49	99	
Nickel	Ni	94	94	84	88	91	99	100	84	100	
Lead	Pb	97	90	93	88	94	95	96	88	97	
Antimony	Sb	80	94	92	51	61	94	94	51	94	
Selenium	Se	87	93	76	101	96	91	97	76	101	
Vanadium	V	96	106	85	82	86	98	101	82	106	
Zinc	Zn	96	-	87	93	89	94	96	87	96	

^{a)} Digestion variants:

- 1 open digestion using HNO₃/HF/H₂O₂
- 2 open digestion using HNO₃/HF/HClO₄
- 3 digestion using HNO₃/HCl under reflux
- 4 microwave-assisted pressure digestion using HNO₃/H₂O₂ at 220 °C pursuant to DIN EN 14902
- 5 microwave-assisted pressure digestion using HNO₃/H₂O₂ at 200 °C
- 6 microwave-assisted pressure digestion using HNO₃/HF/H₂O₂ at 200 °C
- 7 thermal pressure digestion using HNO₃/HF/H₂O₂

Note: The elemental contents for barium, tin, and thallium are not given in the NIST 1648a certificate.

Dieses Referenzmaterial wird auch in den Normen zur Bestimmung von Elementen im Schwebstaub und in der atmosphärischen Deposition (Normen DIN EN 14902 und DIN EN 15841) zur Überprüfung der Aufschlussgüte verwendet.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass alle Aufschlussvarianten zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in Staubniederschlägen gemäß DIN EN 15841 grundsätzlich geeignet sind.

Zu beachten ist, dass bei der Bestimmung von Nickel im Referenzmaterial NIST 1648a bei der Aufschlussvariante 3 mit etwa 15 % und bei den Aufschlussvarianten 4 und 5 mit etwa 10 % Minderbefunden gerechnet werden muss.

Aus Tabelle 4 wird deutlich, dass nur mit den Aufschlussvarianten 6 und 7 bei hohen Temperaturen und Zusatz von Flusssäure für alle Elemente Wiederfindungen > 90 % erzielt werden.

Wird Salpetersäure als alleinige Aufschlussäure verwendet (Aufschlussvarianten 4 und 5), resultieren außerdem Minderbefunde bei Antimon aufgrund der Bildung der unlöslichen meta-Antimonsäure.

2 Normative Verweise

Das folgende zitierte Dokument ist für die Anwendung dieser Richtlinie erforderlich:

VDI 4320 Blatt 1:2010-01 Messung atmosphärischer Depositionen; Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern; Grundlagen

This reference material is also used to assess the efficiency of the digestion in the standards for the determination of elements in airborne dust and in atmospheric deposition (standards DIN EN 14902 and DIN EN 15841).

Table 4 shows that all digestion variants are essentially suitable for the determination of arsenic, cadmium, lead, and nickel in dustfall pursuant to DIN EN 15841.

It is to be noted that lower results are to be expected when determining nickel in the reference material NIST 1648a using digestion variant 3, at around 15%, and at around 10 % when using digestion variants 4 and 5.

Table 4 makes clear that recoveries of > 90 % are only achieved for all elements with digestion variants 6 and 7 at high temperatures and under the addition of hydrofluoric acid.

Lower results are also obtained for antimony if nitric acid is used as the sole digestion acid (digestion variants 4 and 5) due to the production of the insoluble meta-antimonic acid.

2 Normative references

The following referenced document is indispensable for the application of this standard:

VDI 4320 Part 1 1:2010-01 Measurement of atmospheric depositions; Sampling with bulk- and wet only collectors; General principles