

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft  
Messen der Konzentration des gesamten gasförmigen  
Quecksilbers nach manueller Probenahme

VDI 2267

Blatt 4 / Part 4

Determination of suspended matter in ambient air  
Measurement of the concentration of total gaseous  
mercury after manual sampling

Ausg. deutsch/englisch  
Issue German/English

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

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

*Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*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
<b>1 Anwendungsbereich</b> .....	4
<b>2 Abkürzungen</b> .....	5
<b>3 Geräte und Chemikalien</b> .....	5
3.1 Allgemeines .....	5
3.2 Geräte für die Probenahme .....	5
3.3 Geräte für die Analyse .....	7
3.4 Chemikalien und Gase .....	7
<b>4 Konditionierung der Sorptionsröhrchen mit Amalgamfallen</b> .....	10
<b>5 Probenahme</b> .....	11
<b>6 Kalibrierung</b> .....	13
6.1 Allgemeines .....	14
6.2 Kalibrierung des Spektrometers mit direktem Ausheizen der Sorptionsröhrchen .....	14
6.3 Kalibrierung des Spektrometers mit Verbrennungsofen .....	15
<b>7 Analyse des gesamten gasförmigen Quecksilbers</b> .....	17
7.1 Analyse von Sorptionsröhrchen mit Amalgamfallen mittels Doppel-Amalgamierung .....	17
7.2 Analyse von Sorptionsröhrchen durch Verbrennungsanalyse .....	19
<b>8 Berechnung von Ergebnissen</b> .....	20
<b>9 Störungen</b> .....	21
<b>10 Verfahrenskenngrößen</b> .....	22
10.1 Nachweisgrenzen .....	22
10.2 Bestimmung der Messunsicherheiten .....	23

Contents	Page
Preliminary note .....	3
Introduction .....	3
<b>1 Scope</b> .....	4
<b>2 Abbreviations</b> .....	5
<b>3 Devices and reagents</b> .....	5
3.1 General .....	5
3.2 Devices for sampling .....	5
3.3 Devices for the analysis .....	7
3.4 Reagents and gases .....	7
<b>4 Conditioning of the sorption tubes with amalgam traps</b> .....	10
<b>5 Sampling</b> .....	11
<b>6 Calibration</b> .....	13
6.1 General .....	14
6.2 Calibration of the spectrometer with direct heating of the sorption tubes .....	14
6.3 Calibration of the spectrometer with combustion furnace .....	15
<b>7 Analysis of total gaseous mercury</b> .....	17
7.1 Analysis of sorption tubes with amalgam traps by means of double amalgamation .....	17
7.2 Analysis of sorption tubes by combustion analysis .....	19
<b>8 Calculation of results</b> .....	20
<b>9 Interferences</b> .....	21
<b>10 Performance characteristics</b> .....	22
10.1 Detection limits .....	22
10.2 Determination of the measurement uncertainties .....	23

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

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

Inhalt	Seite
<b>11 Qualitätssicherung</b> .....	30
11.1 Allgemeines .....	30
11.2 Überprüfung der Kalibrierung und Gerätedrift .....	32
11.3 Qualitätssicherung bei Probenahme, Transport und Lagerung.....	33
<b>Anhang A</b> Ausführungsbeispiel für die Gas- Stopp-Technik .....	34
<b>Anhang B</b> Manuelles Verfahren zur Bestimmung des partikel- gebundenen Quecksilbers nach Filterprobenahme in der Außenluft.....	35
B1 Einleitung.....	35
B2 Probenahme .....	35
B3 Kalibrierung.....	35
B4 Analyse .....	35
B5 Berechnung von Ergebnissen.....	36
B6 Ergebnisse einer Feldkampagne an einer Hintergrundmessstation .....	36
Schrifttum .....	37

Contents	Page
<b>11 Quality assurance</b> .....	30
11.1 General .....	30
11.2 Checking calibration and device drift .....	32
11.3 Quality assurance during sampling, transport, and storage.....	33
<b>Annex A</b> Example of operation for the gas stop technology .....	34
<b>Annex B</b> Manual method for the determination of particle-bound mercury after filter sampling in outdoor air .....	35
B1 Introduction .....	35
B2 Sampling.....	35
B3 Calibration .....	35
B4 Analysis .....	35
B5 Calculation of results .....	36
B6 Results of a field campaign at a background measuring station .....	36
Bibliography .....	37

## 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](http://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 und in Bearbeitung befindlichen Blätter dieser Richtlinienreihe sowie gegebenenfalls zusätzliche Informationen sind im Internet abrufbar unter [www.vdi.de/2267](http://www.vdi.de/2267).

## Einleitung

Quecksilber liegt in der Außenluft sowohl gasförmig als elementares Quecksilber, in Form gasförmiger Quecksilberverbindungen sowie gebunden an Staubpartikeln vor. Das elementare gasförmige Quecksilber ist nahezu wasserunlöslich. Dadurch wird es weiträumig verteilt und verbleibt über lange Zeiträume in der Erdatmosphäre.

Die mittlere Hintergrundkonzentration des gesamten gasförmigen Quecksilbers (TGM) in der Außenluft auf der Nordhalbkugel liegt bei  $1,7 \text{ ng/m}^3$  [1]. Das bestätigen unter anderem die Messungen des Umweltbundesamts an der Hintergrundmessstation Waldhof in den Jahren 2009 bis 2011. Der Tagesmedian variierte zwischen  $1,4 \text{ ng/m}^3$  und  $2,0 \text{ ng/m}^3$  TGM, der Dreijahresmedian betrug  $1,6 \text{ ng/m}^3$ . Die mittlere Konzentration des partikelgebundenen Quecksilbers ( $\text{PBM}_{2,5}$ ) an der UBA-Hintergrundmessstation Waldhof lag im Messzeitraum 2009 bis 2011 bei ca.  $7 \text{ pg/m}^3$  und hat damit einen Anteil von  $< 1 \%$  am gesamten Quecksilber in der Außenluft [2].

Im Einflussbereich von Quecksilberemittenten können an einzelnen Tagen auch Konzentrationen von deutlich über  $100 \text{ ng/m}^3$  gemessen werden.

Der gasförmige Anteil besteht zum größten Teil aus elementarem Quecksilber. Daneben können in geringen Mengen auch Methylquecksilberchlorid (MMC), Dimethylquecksilber (DMM) und Quecksilber(II)chlorid (MC) als flüchtige Quecksilberverbindungen vorliegen [3 bis 5].

Mit der Umsetzung der EU-Richtlinie 2004/107/EG in nationales Recht (39. BImSchV) wurden Messungen von Quecksilber in der Außenluft verbind-

## 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](http://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 and those in preparation as well as further information, if applicable, can be accessed on the Internet at [www.vdi.de/2267](http://www.vdi.de/2267).

## Introduction

Mercury is present in the outdoor air both in gaseous form as elemental mercury, in the form of gaseous mercury compounds and bound to dust particles. The elemental gaseous mercury is almost insoluble in water. As a result, it is distributed over a wide area and remains in the earth's atmosphere for long periods of time.

The mean background concentration of total gaseous mercury (TGM) in outdoor air in the northern hemisphere is  $1,7 \text{ ng/m}^3$  [1]. This is confirmed, among other things, by the measurements of the Federal Environment Agency at the Waldhof background measuring station in the years 2009 to 2011. The daily median varied between  $1,4 \text{ ng/m}^3$  and  $2,0 \text{ ng/m}^3$  TGM, the three-year median was  $1,6 \text{ ng/m}^3$ . The mean concentration of particle-bound mercury ( $\text{PBM}_{2,5}$ ) at the UBA background monitoring station Waldhof was approx.  $7 \text{ pg/m}^3$  in the measurement period 2009 to 2011 and thus has a share of  $< 1 \%$  of the total mercury in outdoor air [2].

In the sphere of influence of mercury emitters, concentrations of well over  $100 \text{ ng/m}^3$  can be measured on individual days.

The gaseous part consists for the most part of elemental mercury. In addition, methylmercury chloride (MMC), dimethylmercury (DMM), and mercury(II) chloride (MC) can also be present in small quantities as volatile mercury compounds [3 to 5].

With the implementation of the EU Directive 2004/107/EC into national law (39<sup>th</sup> BImSchV), measurements of mercury in outdoor air became

lich. Referenzmethode für die Messung des gesamten gasförmigen Quecksilbers in der Luft sind die in der DIN EN 15852 beschriebenen automatisierten Verfahren.

Bei Messungen im Umfeld von Industriebetrieben und Verbrennungsanlagen oder für Messkampagnen in der Fläche besteht oftmals nicht die Möglichkeit, automatisierte Verfahren einzusetzen, da hierfür Messcontainer installiert werden müssen. In solchen Fällen können die in dieser Richtlinie beschriebenen Verfahren mit manueller Probenahme eingesetzt werden.

In der Richtlinienreihe VDI 2267 werden Methoden zur Bestimmung der Immissionskonzentration von Metallen und Halbmetallen beschrieben. Hierzu gehört auch das in dieser Richtlinie behandelte Metall Quecksilber. Aufgrund chemischer Reaktionen, Anlagerung oder Kondensation wird der überwiegende Teil der in den weiteren Blättern der Richtlinienreihe VDI 2267 behandelten Metalle und Halbmetalle als anorganische Verbindung in Partikelform überführt oder an Staubpartikeln angelagert, was der Richtlinienreihe auch ihren Titel „Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft“ gibt. Obgleich dies für Quecksilber mit einem partikelgebundenen Anteil von nur wenigen Prozent (siehe oben sowie Anhang B) so nicht gilt, wird diese Richtlinie dennoch aus systematischen Erwägungen in der Richtlinienreihe VDI 2267 veröffentlicht.

Diese Richtlinie ersetzt die Richtlinien VDI 2267 Blatt 8:2000-03 und Blatt 9:2002-07.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie beschreibt ein manuelles Verfahren zur Bestimmung der Konzentration des gesamten gasförmigen Quecksilbers. Eine Unterscheidung in elementares, anorganisch oder organisch gebundenes Quecksilber erfolgt nicht. Wegen der niedrigen Konzentrationen von TGM wird eine anreichernde Probenahme verwendet. Zur Bestimmung des gesamten gasförmigen Quecksilbers (TGM) wird die Luft durch Glasröhrchen mit einer Amalgamfalle oder Glasröhrchen mit einem Mischkatalysator als Sorbens gesaugt. Das partikelgebundene Quecksilber wird durch einen vorgeschalteten Filter zurückgehalten. Die analytische Bestimmung erfolgt durch thermische Desorption des Quecksilbers, Amalgamierung und anschließender Analyse mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS).

Das Verfahren ist zur Bestimmung von Wochen- bis Monatsmittelwerten geeignet.

mandatory. The reference method for measuring total gaseous mercury in air is the automated procedures described in DIN EN 15852.

In the case of measurements in the vicinity of industrial plants and incineration plants or for measurement campaigns in the area, it is often not possible to use automated procedures because measurement containers have to be installed for this purpose. In such cases, the methods described in this standard can be used with manual sampling.

The series of standards VDI 2267 describes methods for determining the immission concentration of metals and semimetals. This also includes the metal mercury, which is dealt with in this standard. Due to chemical reactions, accumulation or condensation, the majority of the metals and semimetals dealt with in the other parts of the standard series VDI 2267 are converted into particle form as inorganic compounds or accumulated on dust particles, which also gives the standard series its title “Determination of suspended matter in ambient air”. Although this does not apply to mercury with a particle-bound share of only a few percent (see above and Annex B), this standard is nevertheless published in the series of standards VDI 2267 for systematic reasons.

This standard replaces the standards VDI 2267 Part 8:2000-03 and Part 9:2002-07.

## 1 Scope

This standard describes a manual procedure for determining the concentration of total gaseous mercury. No distinction is made between elemental, inorganically, or organically bound mercury. Because of the low concentrations of TGM, a preconcentration sampling is used. For the determination of total gaseous mercury (TGM), air is sucked through glass tubes with an amalgam trap or glass tubes with a mixed catalyst as sorbent. The particle bound mercury is retained by an upstream filter. The analytical determination is carried out by thermal desorption of the mercury, amalgamation, and subsequent analysis by atomic absorption spectrometry (AAS) or atomic fluorescence spectrometry (AFS).

The method is suitable for determining weekly to monthly averages.

Ergänzend wird in Anhang B ein manuelles Verfahren zur Bestimmung des partikelgebundenen Quecksilbers nach Filterprobenahme in der Außenluft beschrieben.

In addition, a manual method for the determination of particle-bound mercury after filter sampling in outdoor air is described in Annex B.