

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft  
Messen der Elementkonzentration nach Filterprobenahme  
Bestimmung von Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na,  
Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V und Zn mit GF-AAS, ICP-OES oder ICP-MS  
Determination of suspended matter in ambient air  
Measurement of the element concentration after sampling on filters  
Determination of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na,  
Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, and Zn by GFAAS, ICP-OES, or ICP-MS

VDI 2267  
Blatt 1 / Part 1

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 .....	2
Einleitung .....	2
<b>1 Anwendungsbereich .....</b>	<b>3</b>
<b>2 Geräte und Chemikalien .....</b>	<b>8</b>
2.1 Geräte für die Probenahme .....	8
2.2 Geräte für die Analyse .....	9
2.3 Chemikalien und Gase .....	11
<b>3 Sicherheitshinweise .....</b>	<b>13</b>
<b>4 Probenahme und Probenaufschluss .....</b>	<b>13</b>
4.1 Probenahme .....	13
4.2 Probenvorbereitung .....	13
4.3 Aufschluss des Probenfilters .....	14
4.4 Reinigung der Aufschlussgefäße .....	16
<b>5 Kalibrieren .....</b>	<b>17</b>
5.1 Überprüfen von Matrixeinflüssen .....	17
5.2 Standard-Kalibrierverfahren .....	18
5.3 Kalibrierverfahren mit internem Standard .....	18
5.4 Additionsverfahren .....	20
<b>6 Analyse .....</b>	<b>20</b>
6.1 GF-AAS .....	20
6.2 ICP-OES .....	22
6.3 ICP-MS .....	27
<b>7 Auswertung und Berechnung des Ergebnisses .....</b>	<b>30</b>
7.1 Auswertung nach dem Standard-Kalibrierverfahren und dem Kalibrierverfahren mit internem Standard .....	30
7.2 Auswertung nach dem Standard-Additionsverfahren .....	30
7.3 Berechnung der Ergebnisse .....	31
<b>8 Verfahrenskenngrößen .....</b>	<b>32</b>
8.1 Nachweisgrenzen .....	32
8.2 Abschätzung der Messunsicherheit .....	32
<b>9 Qualitätssicherung .....</b>	<b>39</b>
9.1 Allgemeines .....	39
9.2 Überprüfung der Kalibrierung .....	40
9.3 Qualitätskontrolllösungen .....	40
9.4 Überprüfung der Wiederfindung .....	41
9.5 Homogenitätsprüfung für Teilproben aus bestaubten Filtern .....	41
9.6 Qualitätssicherung bei Probenahme, Transport und Lagerung .....	42
Schrifttum .....	44

Contents	Page
Preliminary note .....	2
Introduction .....	2
<b>1 Scope .....</b>	<b>3</b>
<b>2 Equipment and chemicals .....</b>	<b>8</b>
2.1 Sampling equipment .....	8
2.2 Equipment required for analysis .....	9
2.3 Chemicals and gases .....	11
<b>3 Safety instructions .....</b>	<b>13</b>
<b>4 Sampling and sample digestion .....</b>	<b>13</b>
4.1 Sampling .....	13
4.2 Sample preparation .....	13
4.3 Digestion of the sample filter .....	14
4.4 Cleaning the digestion vessels .....	16
<b>5 Calibration .....</b>	<b>17</b>
5.1 Checks on the effects of matrices .....	17
5.2 Standard calibration method .....	18
5.3 Calibration method with an internal standard .....	18
5.4 Addition method .....	20
<b>6 Analysis .....</b>	<b>20</b>
6.1 GFAAS .....	20
6.2 ICP-OES .....	22
6.3 ICP-MS .....	27
<b>7 Analysis and calculation of the results .....</b>	<b>30</b>
7.1 Analysis using the standard calibration method and the calibration method with an internal standard .....	30
7.2 Analysis using the standard addition method .....	30
7.3 Calculation of the results .....	31
<b>8 Performance characteristics .....</b>	<b>32</b>
8.1 Limits of detection .....	32
8.2 Estimating measurement uncertainty .....	32
<b>9 Quality assurance .....</b>	<b>39</b>
9.1 General information .....	39
9.2 Assessment of calibration .....	40
9.3 Quality control solutions .....	40
9.4 Assessment of recovery .....	41
9.5 Assessment of homogeneity for partial samples taken from dust-coated filters .....	41
9.6 Quality assurance during sampling, transport, and storage .....	42
Bibliography .....	44

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

Fachbereich Umweltmesstechnik

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

## 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 Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter [www.vdi.de/2267](http://www.vdi.de/2267).

## Einleitung

Metalle, Halbmetalle und ihre Verbindungen gelangen u. a. aus Feuerungsanlagen (Öl, Kohle, Abfall) sowie bei ihrer Herstellung (Verhüttung) und Verarbeitung in die Außenluft.

Durch chemische Reaktionen, Anlagerung oder Kondensation wird dabei der überwiegende Teil als anorganische Verbindung in Partikelform übergeführt oder an Staubpartikeln angelagert. Je nach Partikelgröße werden sie als Bestandteile des Schwebstaubs oder als Staubniederschlag erfasst, wobei als Schwebstaub in erster Näherung atmosphärische Aerosole mit aerodynamischen Durchmessern  $< 30 \mu\text{m}$  bezeichnet werden (siehe VDI 2463 Blatt 1).

Verbindliche Grenzwerte für Schwebstaub der Fraktion  $\text{PM}_{10}$  sowie für Pb, Cd, As und Ni als Bestandteil des  $\text{PM}_{10}$ -Aerosols wurden mit Umsetzung der EU-Tochterrichtlinien 1999/30/EG und 2004/107/EG in nationales Recht vorgegeben. Je nach Aufgabenstellung sind die Massenkonzentrationen weiterer Metalle und Halbmetalle im Schwebstaub verschiedener Aerosolfractionen der Außenluft zu bestimmen. Relevante Elemente gehen z. B. aus den Anforderungen der 13. BImSchV, 17. BImSchV, 39. BImSchV oder der TA Luft hervor.

Typische Massenkonzentrationen in der Außenluft als Bestandteil der  $\text{PM}_{10}$ -Aerosolfraction sind in Tabelle 1 dargestellt.

## 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 can be accessed on the Internet at [www.vdi.de/2267](http://www.vdi.de/2267).

## Introduction

Metals, metalloids and their compounds are released into ambient air from, e.g., combustion plants (oil, coal, waste) and during their manufacture (smelting) and processing.

Most are inorganic compounds and are converted into particulate matter through chemical reactions, adsorption or condensation, or are taken up by dust particles. Depending on the size of the particles, they are either detected as components in airborne dust or as dustfall, whereby, in the first approximation, atmospheric aerosols with aerodynamic diameters  $< 30 \mu\text{m}$  are called airborne dust (see VDI 2463 Part 1).

The adoption of the EU Daughter Directives 1999/30/EC and 2004/107/EC into German National Law has resulted in binding thresholds being set for airborne dust in the  $\text{PM}_{10}$  fraction, as well as for Pb, Cd, As and Ni as components in the  $\text{PM}_{10}$  aerosol. Depending on the definition of the task, the mass concentrations of other metals and metalloids in the airborne dust shall also be determined in a variety of aerosol fractions in ambient air. Relevant elements are, for example, given in the requirements of the 13<sup>th</sup>, 17<sup>th</sup> and 39<sup>th</sup> Ordinances on the Implementation of the Federal Immission Control Act (BImSchV) or in the Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft).

Table 1 shows typical mass concentrations in ambient air in the  $\text{PM}_{10}$  aerosol fraction.

Tabelle 1. Typische Massenkonzentrationsbereiche von Metallen und Halbmetallen als Bestandteil der PM<sub>10</sub>-Aerosolfraktion

Element		Massenkonzentration in ng/m <sup>3</sup>	
		ländliches Gebiet	städtisches Gebiet
Aluminium	Al	10 bis 500	10 bis 1000
Arsen	As	0,01 bis 1,0	0,1 bis 2,5
Barium	Ba	bis 5	10 bis 50
Calcium	Ca	10 bis 500	10 bis 3000
Cadmium	Cd	0,01 bis 0,3	0,1 bis 1
Kobalt	Co	0,08 bis 0,14	0,1 bis 0,5
Chrom	Cr	0,5 bis 3	1 bis 10
Kupfer	Cu	2 bis 10	5 bis 100
Eisen	Fe	10 bis 500	1000 bis 10000
Kalium	K	10 bis 250	10 bis 1000
Magnesium	Mg	5 bis 200	50 bis 500
Mangan	Mn	5 bis 10	10 bis 100
Natrium	Na	10 bis 500	50 bis 2000
Nickel	Ni	0,1 bis 5	1 bis 10
Blei	Pb	0,1 bis 10	2 bis 50
Antimon	Sb	0,01 bis 1,5	2 bis 50
Selen	Se	bis 2	bis 3
Zinn	Sn	bis 1	5 bis 20
Thallium	Tl	bis 0,1	bis 0,1
Vanadium	V	1 bis 5	1 bis 5
Zink	Zn	5 bis 50	10 bis 300

## 1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie beschreibt ein Probenahmeverfahren für Metalle und Halbmetalle als Bestandteil des PM<sub>10</sub>-Aerosols, einen Mikrowellendruckaufschluss der Probe in oxidierendem Säuregemisch und die Analyse mittels Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS), mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Das Verfahren kann zur Bestimmung von partikelgebundenem Pb, Cd, Ni und As im Rahmen der Europäischen Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa eingesetzt werden. Darüber hinaus kann dieses Verfahren zur Bestimmung weiterer partikelgebundener Elemente in verschiedenen Schwebstaubfraktionen eingesetzt werden. Zur Bestimmung von partikelgebundenem Pb, Cd, Ni und As sowie weiterer Schwermetalle als Bestandteil des PM<sub>10</sub>-Aerosols hat sich der Einsatz der

Table 1. Typical mass concentration ranges for metals and metalloids in the PM<sub>10</sub> aerosol fraction

Element		Mass concentration in ng/m <sup>3</sup>	
		rural area	urban area
Aluminium	Al	10 to 500	10 to 1000
Arsenic	As	0,01 to 1,0	0,1 to 2,5
Barium	Ba	to 5	10 to 50
Calcium	Ca	10 to 500	10 to 3000
Cadmium	Cd	0,01 to 0,3	0,1 to 1
Cobalt	Co	0,08 to 0,14	0,1 to 0,5
Chromium	Cr	0,5 to 3	1 to 10
Copper	Cu	2 to 10	5 to 100
Iron	Fe	10 to 500	1000 to 10000
Potassium	K	10 to 250	10 to 1000
Magnesium	Mg	5 to 200	50 to 500
Manganese	Mn	5 to 10	10 to 100
Sodium	Na	10 to 500	50 to 2000
Nickel	Ni	0,1 to 5	1 to 10
Lead	Pb	0,1 to 10	2 to 50
Antimony	Sb	0,01 to 1,5	2 to 50
Selenium	Se	to 2	to 3
Tin	Sn	to 1	5 to 20
Thallium	Tl	to 0,1	to 0,1
Vanadium	V	1 to 5	1 to 5
Zinc	Zn	5 to 50	10 to 300

## 1 Scope

This standard describes a sampling procedure for metals and metalloids in PM<sub>10</sub> aerosol, microwave-assisted pressure digestion of the sample in an oxidising acid mixture and analysis using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or inductively coupled optical emission spectrometry (ICP-OES).

The method can be used to determine Pb, Cd, Ni and As, bound to particles, within the framework of the European Council Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe.

In addition, this method can be used to determine further elements, also bound to particles, in a variety of airborne dust fractions. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) have proven reliable and sensitive analytical methods for

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und der Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) als nachweisempfindliche Analysemethoden bewährt. Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wird vorwiegend zur Analyse von Alkali-, Erdalkalimetallen sowie Fe, Mn, Al und Zn eingesetzt.

Geeignete Analysetechniken mit ihren typischen unteren Arbeitsbereichsgrenzen zur Bestimmung von Elementen im Schwebstaub (PM<sub>10</sub>) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Geeignete Analysetechniken mit ihren typischen unteren Arbeitsbereichsgrenzen bei der Bestimmung von Elementen im Schwebstaub (PM<sub>10</sub>)

Element		Typische untere Arbeitsbereichsgrenzen für Elemente in der Messlösung		
		GF-AAS in µg/l	ICP-MS in µg/l	ICP-OES in µg/l
Aluminium	Al	–	5	50
Arsen	As	2	0,1	100
Barium	Ba	–	1	5
Calcium	Ca	–	50	50
Cadmium	Cd	0,1	0,1	10
Kobalt	Co	1	0,1	10
Chrom	Cr	0,5	0,5	10
Kupfer	Cu	0,5	0,5	10
Eisen	Fe	–	10	20
Kalium	K	–	50	50
Magnesium	Mg	–	10	50
Mangan	Mn	0,5	0,5	10
Natrium	Na	–	10	50
Nickel	Ni	1	1	10
Blei	Pb	1	0,5	50
Antimon	Sb	2	0,1	100
Selen	Se	–	0,1	100
Zinn	Sn	2	1	100
Thallium	Tl	2	0,1	–
Vanadium	V	2	0,2	10
Zink	Zn	–	1	10

Werden Teilproben der bestaubten Filter aufgeschlossen und analysiert, ist die Homogenität der Staubverteilung auf den Filtern nachzuweisen. Untersuchungen zur Wiederfindung der Elemente an Stäuben mit zertifizierten Elementgehalten haben

the determination of Pb, Cd, Ni and As that are bound to particles in the PM<sub>10</sub> aerosol, as well as for other heavy metals. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) is mainly used for analysing alkali metals and alkaline earth metals, as well as Fe, Mn, Al, and Zn.

Table 2 gives an overview of suitable analytical techniques and the typical lower limits of their working ranges for the determination of elements in airborne dust (PM<sub>10</sub>).

Table 2. Suitable analytical techniques and the typical lower limits of their working ranges for the determination of elements in airborne dust (PM<sub>10</sub>)

Element		Typical lower limits of the working ranges for the elements in the sample solution		
		GFAAS in µg/l	ICP-MS in µg/l	ICP-OES in µg/l
Aluminium	Al	–	5	50
Arsenic	As	2	0,1	100
Barium	Ba	–	1	5
Calcium	Ca	–	50	50
Cadmium	Cd	0,1	0,1	10
Cobalt	Co	1	0,1	10
Chromium	Cr	0,5	0,5	10
Copper	Cu	0,5	0,5	10
Iron	Fe	–	10	20
Potassium	K	–	50	50
Magnesium	Mg	–	10	50
Manganese	Mn	0,5	0,5	10
Sodium	Na	–	10	50
Nickel	Ni	1	1	10
Lead	Pb	1	0,5	50
Antimony	Sb	2	0,1	100
Selenium	Se	–	0,1	100
Zin	Sn	2	1	100
Thallium	Tl	2	0,1	–
Vanadium	V	2	0,2	10
Zinc	Zn	–	1	10

The homogeneity of the distribution of the dust on the filters shall be demonstrated in cases where partial samples of the dust-coated filters are digested and analysed. Experiments on recovery for dusts with certified elemental contents have shown that

gezeigt, dass der in Abschnitt 4.3 beschriebene Aufschluss (gemäß DIN EN 14902), insbesondere bei silikatisch gebundenen Elementen, zu Minderbefunden führen kann. Bei einem Ringvergleich, an dem Mitglieder der Arbeitsgruppe teilnahmen, wurde die Effizienz verschiedener Aufschlussvarianten sowohl an zertifizierten Referenzmaterialien als auch an bestaubten Quarzfaserfiltern für die Bestimmung verschiedener Elemente getestet.

In Tabelle 3 sind die Wiederfindungen für verschiedene Elemente in dem zertifizierten Referenzmaterial (NIST 1648a) in Abhängigkeit von der Aufschlussvariante aufgeführt.

the digestion method used here (pursuant to DIN EN 14902) can produce lower results, in particular for elements bound as silicates. The efficiency of different digestion variants for the determination of a variety of elements was tested both on certified reference materials and on quartz fibre filters coated with dust in an interlaboratory comparison, in which members of the research group participated.

Table 3 gives the recoveries for different elements in the certified reference material (NIST 1648a “Urban Particulate Matter”) for each digestion variant that was tested.

Tabelle 3. Vergleich der Wiederfindungen bei der Bestimmung von Elementen im zertifizierten Referenzmaterial NIST 1648a mit unterschiedlichen Aufschlussvarianten

Element		Wiederfindungen in NIST 1648a in %								
		Aufschlussvarianten <sup>a)</sup>							Min.	Max.
		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
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

– Element wurde nicht bestimmt oder die Daten waren inkonsistent

<sup>a)</sup> **Aufschlussvarianten:**

- 1 offener Aufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2 offener Aufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>
- 3 Aufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HCl unter Rückfluss
- 4 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 220 °C gemäß DIN EN 14902
- 5 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 200 °C
- 6 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 200 °C
- 7 thermischer Druckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Table 3. 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 %								
		Digestion variants <sup>a)</sup>							Min	Max
		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

– element not determined or inconsistent data

<sup>a)</sup> **Digestion variants:**

- 1 open digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2 open digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>
- 3 digestion using HNO<sub>3</sub>/HCl under reflux
- 4 microwave-assisted pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 220 °C pursuant to DIN EN 14902
- 5 microwave-assisted pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 200 °C
- 6 microwave-assisted pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 200 °C
- 7 thermal pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Bei der Verwendung des NIST 1648a, das erhebliche Anteile silikatisch gebundener Bestandteile enthält, wurde bewusst auf ein Material zurückgegriffen, das eine im Vergleich zu realen Proben schwierige Matrix darstellt, da auf diese Weise die Wiederfindung auch im Extremfall überprüft werden kann.

Bei den zum Teil silikatisch gebundenen Elementen wie Natrium, Kalium und Aluminium sowie bei Chrom treten bei Aufschlüssen ohne Flusssäure und hohen Temperaturen deutliche Minderbefunde auf. Wird Salpetersäure als alleinige Aufschlusssäure verwendet, resultieren Minderbefunde bei Antimon aufgrund der Bildung der unlöslichen Metantimon-säure.

Erfahrungsgemäß sind die Matrices realer PM<sub>10</sub>-Schwebstaubproben in Mitteleuropa in aller Regel unkritischer als der NIST 1648a.

A conscious decision was made when selecting NIST 1648a, which contains a substantial proportion of components bound as silicates, to choose a material that constitutes a difficult matrix compared to real samples, as this also allows recovery to be tested in an extreme case.

The use of digestion variants without hydrofluoric acid and high temperatures produces clearly lower results for elements like sodium, potassium and aluminium, as well as chromium, which are partially bound as silicates. Lower results are obtained for antimony due to the production of the insoluble metantimonic acid in cases where nitric acid is used exclusively as the digestion acid.

Based on experience, the matrices for real PM<sub>10</sub> airborne dust samples in Central Europe are generally uncritically than NIST 1648a.

In Tabelle 4 sind die relativen Wiederfindungen der verschiedenen Aufschlüsse bei der Bestimmung von Elementen in Schwebstaub PM<sub>10</sub> an einer Messstelle in Baden-Württemberg aufgeführt.

In der Richtlinie VDI 2267 Blatt 3 sind die Wiederfindungsversuche und die verschiedenen Aufschlussvarianten ausführlich beschrieben.

Aus Tabelle 3 wird deutlich, dass ein vollständiger Aufschluss aller Elemente im Referenzmaterial NIST 1648a nur mit der Aufschlussvariante 6 und der Aufschlussvariante 7 (mit Flußsäure und bei hohen Temperaturen) erreicht wird.

Table 4 shows the relative recoveries for the different digestion samples for the determination of elements in PM<sub>10</sub> airborne dust at a measuring station in Baden-Württemberg.

Detailed descriptions of the recovery experiments and the different digestion variants are provided in VDI 2267 Part 3.

Table 3 makes clear that full digestion of all elements in the reference material NIST 1648a is only achieved with the digestion variant 6 and the digestion variant 7 (with hydrofluoric acid and at high temperatures).

Tabelle 4. Vergleich der Wiederfindungen bei der Bestimmung von Elementen im Schwebstaub (PM<sub>10</sub>) mit unterschiedlichen Aufschlussvarianten

Element		Wiederfindungen von Elementen in PM <sub>10</sub> in %								Min.	Max.
		Aufschlussvarianten <sup>a)</sup>									
		1	2	3	4	5	6	7			
Aluminium	Al	103	80	57	72	87	105	89	57	105	
Arsen	As	100	100	101	87	94	100	100	87	101	
Barium	Ba	101	88	93	89	96	101	97	88	101	
Calcium	Ca	98	90	99	94	105	100	100	90	105	
Cadmium	Cd	100	102	101	97	99	98	106	97	106	
Kobalt	Co	100	97	97	97	96	95	102	95	102	
Chrom	Cr	68	101	62	84	87	101	101	62	101	
Kupfer	Cu	99	95	96	93	94	100	98	93	100	
Eisen	Fe	99	100	97	91	96	100	100	91	100	
Kalium	K	102	75	107	106	–	102	95	75	107	
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	
Blei	Pb	102	107	92	95	98	99	102	92	107	
Antimon	Sb	100	95	91	84	75	99	102	75	102	
Selen	Se	100	110	77	82	61	99	102	61	110	
Zinn	Sn	100	99	109	100	–	100	–	99	109	
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	

– Element wurde nicht bestimmt oder die Daten waren inkonsistent

a) **Aufschlussvarianten:**

- 1 offener Aufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2 offener Aufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>
- 3 Aufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HCl unter Rückfluss
- 4 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 220 °C gemäß DIN EN 14902
- 5 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 200 °C
- 6 Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 200 °C
- 7 thermischer Druckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Table 4. Comparison of recoveries using different digestion variants for the determination of elements in airborne dust (PM<sub>10</sub>)

Element		Recoveries of elements in PM <sub>10</sub> in %								
		Digestion variants <sup>a)</sup>							Min	Max
		1	2	3	4	5	6	7		
Aluminium	Al	103	80	57	72	87	105	89	57	105
Arsenic	As	100	100	101	87	94	100	100	87	101
Barium	Ba	101	88	93	89	96	101	97	88	101
Calcium	Ca	98	90	99	94	105	100	100	90	105
Cadmium	Cd	100	102	101	97	99	98	106	97	106
Cobalt	Co	100	97	97	97	96	95	102	95	102
Chromium	Cr	68	101	62	84	87	101	101	62	101
Copper	Cu	99	95	96	93	94	100	98	93	100
Iron	Fe	99	100	97	91	96	100	100	91	100
Potassium	K	102	75	107	106	-	102	95	75	107
Magnesium	Mg	99	106	92	94	102	101	98	92	106
Manganese	Mn	98	97	95	90	95	100	101	90	101
Sodium	Na	107	-	76	90	96	99	102	76	107
Nickel	Ni	100	94	-	99	95	100	99	94	100
Lead	Pb	102	107	92	95	98	99	102	92	107
Antimony	Sb	100	95	91	84	75	99	102	75	102
Selenium	Se	100	110	77	82	61	99	102	61	110
Tin	Sn	100	99	109	100	-	100	-	99	109
Thallium	Tl	100	107	106	101	93	99	103	93	107
Vanadium	V	100	-	101	97	95	99	102	95	102
Zinc	Zn	101	95	102	-	96	99	102	95	102

- element not determined or inconsistent data

<sup>a)</sup> Digestion variants:

- 1 open digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2 open digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>
- 3 digestion using HNO<sub>3</sub>/HCl under reflux
- 4 microwave-assisted pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 220 °C pursuant to DIN EN 14902
- 5 microwave-assisted pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 200 °C
- 6 microwave-assisted pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 200 °C
- 7 thermal pressure digestion using HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Zur Ermittlung der relativen Wiederfindungen wurden PM<sub>10</sub>-Schwebstaubfilter mit den verschiedenen Aufschlussvarianten aufgeschlossen und die partikelgebundenen Elementkonzentrationen bestimmt. Als Sollwerte wurden die Mittelwerte der mit der Aufschlussvariante 6 und Aufschlussvariante 7 bestimmten Elementkonzentrationen zugrunde gelegt.

The relative recoveries were determined through digestion of PM<sub>10</sub> airborne dust filters using the different digestion variants and the determination of the concentrations of elements bound to particles. The mean values for the element concentrations obtained with digestion variant 6 and digestion variant 7 were used as the nominal values.