

Zertifiziertes Referenzmaterial für die Schwermetallanalytik

13

JENS CORDES, BENNO STOFFELS, MIKE GERHOLD & DOMINIK WILDANGER

Zusammenfassung

Mit der Entwicklung des zertifizierten Referenzmaterials (ZRM) „ESA-Prüfstaub“ schließt das HLNUG eine seit langem bestehende Lücke in der Qualitätssicherung der Emissionsmessungen von Schwermetallen in Deutschland. Um die Qualität und Rückführbarkeit des ZRM sicherzustellen, betreibt das Dezernat I3 des HLNUG ein umfassendes Qualitätsmanagement nach ISO 17034, das im Juli 2018 von der unabhängigen Deutschen Akkreditierungsstel-

le (DAkkS) akkreditiert wurde. Unser zertifiziertes Referenzmaterial „ESA-Prüfstaub“ besteht aus mit Schwermetallen dotierter Hochfenschlacke und eignet sich z. B. zur Bestimmung von Schwermetallkonzentrationen gemäß Standardreferenzverfahren (SRM) für Proben aus Staubemissionsmessungen. Es ist damit ideal geeignet für die Qualitätskontrolle im Emissionslabor.



Abb. 1: Zertifiziertes Referenzmaterial „ESA-Prüfstaub“

Hintergrund - Schwermetalle in Emissionen

Fast alle Produktions- und Verbrennungsprozesse führen zum Ausstoß von Schwermetallen in mehr oder weniger großem Umfang. Die in den meisten Prozessen in Form von Spuren (selten als Hauptbestandteil) in den Einsatzstoffen enthaltenen Schwermetalle werden bei der Verbrennung bzw. Verarbeitung in der Regel staubförmig (selten gasförmig) zusammen mit anderen Abgasen ausgestoßen. Deshalb sind neben den Abgasen aus dem Verkehr auch in den Abgasen aus diversen stationären Anlagen wie z. B. Gießereien und Hochöfen, aber auch Kraftwerken,

Fabriken oder Müllverbrennungsanlagen Schwermetalle in verschiedenen hohen Konzentrationen zu finden. Vor allem seit den frühen 1990er Jahren sind in Deutschland die Emissionen von Schwermetallen aus stationären Anlagen in die Umwelt durch den Einsatz von speziellen Filtern oder Wäschern oder die Umstellung auf Schwermetall-freie Prozesse deutlich gesunken. Trotzdem bleibt die Überwachung solcher Abgase eine wichtige Aufgabe zum Schutz von Umwelt und Gesundheit.

Emissionsüberwachung

Die Genehmigung zum Betrieb von stationären Anlagen wird in Deutschland über das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG [1]) und die Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen (4. BImSchV [2]) geregelt. Voraussetzung für eine solche Betriebsgenehmigung durch die Behörden ist unter anderem die Einhaltung von Grenzwerten bei der Emission von Schadstoffen wie Schwermetallen. Konkrete Grenzwerte werden z. B. durch die Technische Anleitung Luft (TA Luft [3]) und verschiedene Bundes-Immissionsschutzverordnungen wie die Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen (13. BImSchV [4]) oder die Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (17. BImSchV [5]) festgelegt.

Die Kontrolle der Emissionen erfolgt nicht unmittelbar von staatlicher Seite. Stattdessen sind die Anlagenbetreiber verpflichtet, regelmäßig messtechnische Nachweise über die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe vorzulegen. Die nötigen Messungen werden von privaten Messinstituten im

Auftrag des Anlagenbetreibers durchgeführt. Man spricht in diesem Zusammenhang von Messungen im „gesetzlich geregelten Bereich“. Das Messinstitut muss für die spezielle Aufgabe des Nachweises der Grenzwerteinhalten gegenüber den Genehmigungsbehörden (in Hessen sind das die Regierungspräsidien) eine Bekanntgabe nach §29b BImSchG bzw. nach der Bekanntgabeverordnung (41. BImSchV [6]) haben. Voraussetzung für eine solche Bekanntgabe ist unter anderem der Nachweis der notwendigen Unabhängigkeit, Zuverlässigkeit und Kompetenz für die Überwachung von Emissionsgrenzwerten.

Die bekanntgegebenen Messinstitute müssen qualitätsgesichert nach ISO 17025 [7] arbeiten und sich diese Qualitätssicherung in Form einer Akkreditierung durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) von unabhängiger Seite bestätigen lassen. Neben vielen anderen Maßnahmen gehört zum qualitätsgesicherten Arbeiten in einem Emissionslabor der Einsatz von zertifiziertem Referenzmaterial (ZRM).

Zertifiziertes Referenzmaterial

Damit verschiedenste Arbeitsabläufe wie die Untersuchung von Umweltproben oder auch die Herstellung von Produkten in genau definierter und gleichbleibender Qualität durchgeführt werden können, bedarf es einer umfassenden Qualitätssicherung. Ein

wichtiges Mittel ist dabei der Einsatz von zertifiziertem Referenzmaterial (ZRM) zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit von Messgeräten. Ein ZRM zeichnet sich dadurch aus, dass bestimmte Eigenschaften des Materials genau bekannt sind und eine Messung

an dem ZRM deshalb einen genau definierten Wert ergeben muss, andernfalls kann man von einem Defekt am Messgerät oder einem anderen Fehler bei der Messung ausgehen.

Anforderungen an die Herstellung von zertifizierten Referenzmaterialien sind in der Norm ISO 17034 [8] genannt; diese erweitert die bekannte „Standard“-Qualitätssicherungsnorm ISO 9001 [9] bzw. die Labornorm ISO 17025 um konkrete Vorgaben zur Herstellung von Referenzmaterialien und zur Ermittlung der zertifizierten Eigenschaften. Für die Zertifizierung ist eine vollständige metrologische Rückführbarkeit der Werte nötig. Dies bedeutet, dass zwischen dem zertifizierten Wert des Materials und den nationalen und internationalen Standards (z. B. für Massen und Volumina, auf denen die Analysen aufbauen) eine lückenlose Nachverfolgbarkeit gewährleistet sein muss.

Für Schwermetallanalysen in Emissionen waren bislang nur zertifizierte Referenzmaterialien erhältlich,

die z. B. aus verarbeiteter Flugasche bestehen. Dabei handelt es sich um Staub aus Verbrennungsprozessen, wie er etwa im Abgas von Kohlekraftwerken zu finden ist. Obwohl dieser Staub für diese spezielle Art von Anlagen gut geeignet ist zur Qualitätskontrolle, hat er gewisse Nachteile. Zum einen ist die Homogenität des in großen Mengen gewonnenen Materials meist relativ schlecht, was sich in hohen relativen Unsicherheiten von bis zu $\pm 10\%$ der zertifizierten Werte und einer hohen erforderlichen Mindestmenge an ZRM-Probe (in der Regel mindestens 50 mg) niederschlägt. Zum anderen gibt es oft nicht für alle für Emissionsmessungen relevanten Schwermetalle zertifizierte Werte, oder die zertifizierten Konzentrationen unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen, was die Verwendung im Labor schnell umständlich macht. Außerdem handelt es sich bei Flugasche um ein Material, das sich beim Flusssäureaufschluss leicht und problemlos zersetzt. Da dies für Proben aus anderen Quellen nicht unbedingt zutrifft, sind solche ZRM nur eingeschränkt für die Qualitätskontrolle im Emissionslabor geeignet.

Herstellung

Die Herstellung des zertifizierten Referenzmaterials „ESA-Prüfstaub“ im Dezernat I3 des HLNUG beginnt mit handelsüblichem Strahlmittel aus gemahlener Hochofenschlacke. Dieses wird zunächst noch deutlich feiner gemahlen und anschließend gesiebt, um einen Staub mit definierter Korngröße zu erhalten. Da die meisten für Emissionsmessungen interessanten Schwermetalle in der Hochofenschlacke nur in Spuren zu finden sind, müssen sie künstlich zugefügt werden. Dazu wird der Staub mit Wasser aufgeschlämmt, die Schwermetalle werden dann in gelöster Form zugegeben. Die entstehende Mischung wird anschließend unter ständigem Rühren langsam eingedampft, bis schließlich wieder ein Feststoff übrigbleibt. Bei diesem Prozess lagern sich die Schwermetalle gleichmäßig an den Staubpartikeln ab. Anschließend wird der Rohstaub noch über mehrere Stunden bei 900 °C geglüht, um die verwendeten leichtlöslichen Schwermetallsalze in schwerer in Wasser lösliche Oxide umzuwandeln und an der Partikeloberfläche zu binden. Beim Glühen „verklumpt“ das Rohprodukt und muss daher anschließend noch einmal gemahlen und gesiebt werden, um wieder einen Staub mit definierter Korngröße zu erhalten.

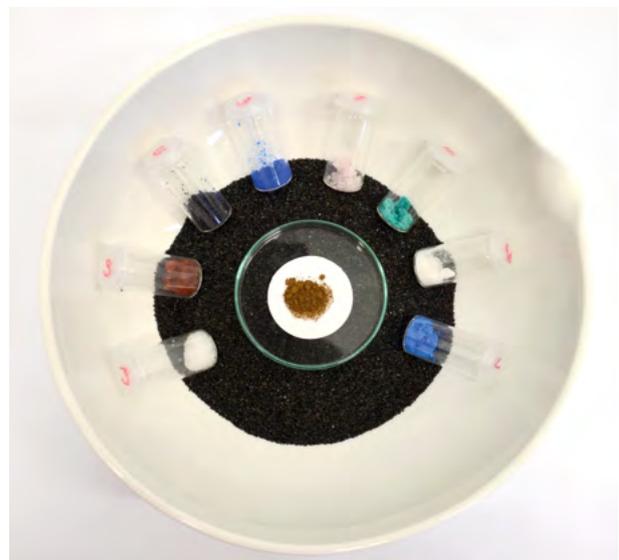


Abb. 2: Zertifiziertes Referenzmaterial „ESA-Prüfstaub“ (auf dem Filterpapier in der Mitte), Ausgangsmaterial Hochofenschlacke (dunkles Granulat darunter) und Schwermetallsalze (in Schnapdeckelgläsern am Rand)

Ein äußerst wichtiger Schritt ist die anschließende Homogenisierung des Staubes. Durch stundenlanges Mischen des Staubes wird sichergestellt, dass der Staub am Ende so gut durchmischt ist, dass man bei einer Messung einer beliebigen Portion immer die gleichen Schwermetallkonzentrationen findet. Nach der Abfüllung in kleine Behälter wird die Homogenität in einem aufwändigen Analytikprogramm gemäß ISO 13528 [10] überprüft. Die zertifizierten Konzentrationen werden durch eine Ringanalyse unter Beteiligung einer Reihe von akkreditierten

Laboratorien der Bundesländer (Umweltlandesämter und andere staatliche Einrichtungen) ermittelt. Die Konzentrationen der Schwermetalle im ZRM des HLNUG sind auf diese Weise metrologisch rückgeführt. Das Material ist erfahrungsgemäß äußerst stabil, an der Zusammensetzung des geglühten Staubes konnte bislang noch keine Veränderung beobachtet werden. Zur Kontrolle werden trotzdem regelmäßig Stabilitätstests durchgeführt, um Veränderungen am ZRM sicher ausschließen zu können.

Zertifizierte Werte

Das ZRM „ESA-Prüfstaub“ enthält die Schwermetalle Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Blei (Pb) und Vanadium (V) in Konzentrationen von jeweils 1000 mg/kg bis 10 000 mg/kg bzw. einem Massenanteil von jeweils 0,1 % bis 1 %. Derzeit kann das Dezernat I3 des HLNUG vier verschiedene ZRM anbieten, die sich in ihrer Zusammensetzung bezüglich der genannten Schwermetalle unterscheiden. Die zertifizierten Konzentrationen der einzelnen Schwer-

metalle in den vier Stäuben können mit einer erweiterten Unsicherheit von 1,6 % bis 4,9 % angegeben werden. Diese Werte beziehen sich auf eine Probenmenge von mindestens 10 mg. Eine Liste der erhältlichen Stäube und ihrer Schwermetall-Konzentrationen ist auf der Website des Dezernats I3 unter crm.hlnug.de zu finden. Zusammen mit dem ZRM erhalten Kunden ein Zertifikat mit Angaben der Konzentration und der zugehörigen Unsicherheit für jedes einzelne Element.

Vertrieb

Der Vertrieb der Referenzmaterialien wird über eine durch das Dezernat I3 selbst entwickelte Datenbank organisiert. Angebote, Lieferscheine, Zertifikate und die E-Mail-Kommunikation mit den Kunden werden automatisch über die Datenbank generiert. Außerdem liegen sämtliche Daten maschinenlesbar vor, sodass z. B. die Empfänger-Adressen für jeden Bestellvorgang leicht und ohne Übertragungsfehler auf die Etiketten für den Paketversand übertragen werden können. Durch die effiziente Organisation des Vertriebs können Bestellwünsche, die z. B. über unsere Website crm.hlnug.de eingehen, in der Regel innerhalb von einer Woche abgeschlossen werden.

Die langfristige Rückverfolgbarkeit des Verbleibs aller verschickten Referenzmaterialproben – eine weitere wichtige Anforderung der ISO 17034 – wird ebenfalls über die Datenbank sichergestellt. Jeder einzelne Behälter hat eine eindeutige Seriennummer, die vor dem Versand dem Vorgang zugeordnet wird. So kann z. B. im Falle eines Rückrufs oder einer Verlängerung der Verwendbarkeitsdauer nachvollzogen werden, welcher Kunde welches Material und welchen Behälter erhalten hat.

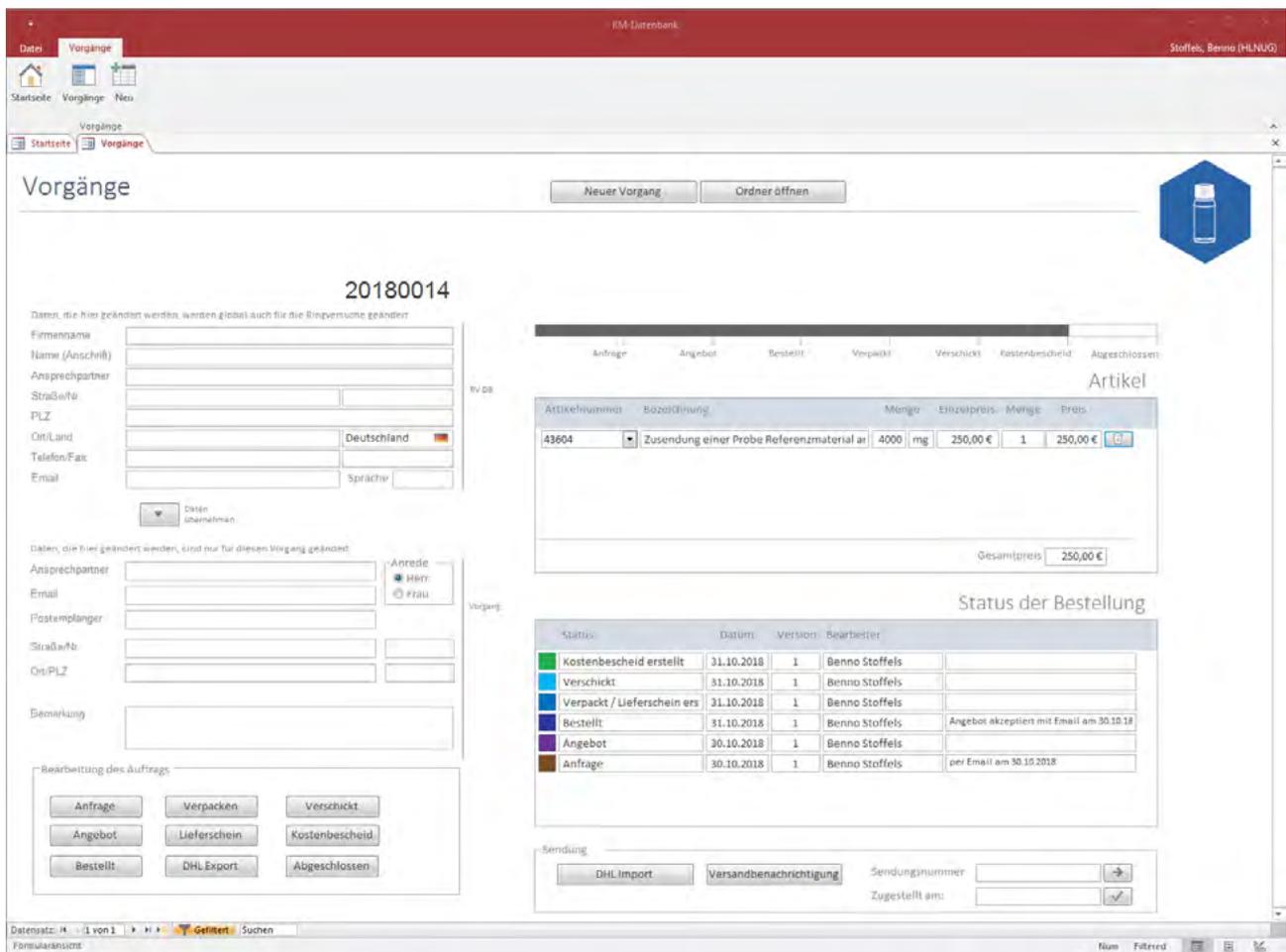


Abb. 3: Screenshot der ZRM-Datenbank (ohne Kundendaten)

Akkreditierung durch die DAkks

Die qualitätsgesicherte Herstellung des bereits seit Jahren für die Durchführung von Staub-Emissionsringversuchen produzierten Staubs erfüllte schon seit geraumer Zeit fast alle Anforderungen des ISO Guide 34 und der im Jahr 2016 erschienenen Norm ISO 17034, welche den ISO Guide 34 seither ersetzt. Für die Akkreditierung als Hersteller von zertifiziertem Referenzmaterial mussten im Wesentlichen noch einige Vorgänge formalisiert und die Dokumentation der einzelnen Verfahrensschritte erweitert werden.

Die Akkreditierung wurde im Dezember 2016 bei der Deutschen Akkreditierungsstelle (DAkks) beantragt. Nach einer mehrmonatigen Prüfung der Antragsunterlagen durch die DAkks fanden nur etwas mehr als ein Jahr später, im Januar und Februar 2018, die obligatorischen Begutachtungen vor Ort durch drei Auditoren der DAkks statt. Im Juli 2018 wurde dem Dezernat I3 schließlich die Kompetenz gemäß ISO 17034 bestätigt, zertifizierte Referenzmaterialien im Bereich „Schwermetalle in Stäuben“ herzustellen.

Anwendungen

Das ZRM "ESA-Prüfstaub" ist ideal geeignet für die Qualitätskontrolle im Emissionslabor. Es eignet sich z. B. zur Simulation von Proben aus Staubemissionsmessungen nach EN 13284-1 [11] für die Bestimmung von Elementkonzentrationen nach Flusssäureaufschluss gemäß EN 14385 [12]. Während für die meisten Messverfahren der Einsatz von ZRM schlicht eine sinnvolle Maßnahme zur Qualitätssicherung der Analysenergebnisse ist, schreibt die Norm EN 14385 die Verwendung von ZRM bei der Analyse verpflichtend vor. Bei dieser Norm handelt es sich um das Standardreferenzverfahren (SRM), also die verbindlich anzuwendende Methode bei Emissionsmessungen im gesetzlich geregelten Bereich. Die Überwachung von Emissionsgrenzwerten für Schwermetalle kann also ohne geeignetes ZRM gar nicht durchgeführt werden.

Das Normverfahren sieht vor, dass neben den Staubproben aus dem Abgas auch Proben des ZRM einem sogenannten Flusssäureaufschluss unterworfen werden. Bei dieser Prozedur wird das gesamte Probenmaterial, also der Staub einschließlich aller Schwermetallbestandteile und sogar der Filter, mit dem die Staubprobe gesammelt wurde, in einer Mischung aus hoch konzentrierter Flusssäure und Salpetersäure bei hoher Temperatur vollständig aufgelöst. Die entstehende Lösung kann anschließend mit geeigneten Analysegeräten auf ihren Schwermetallgehalt hin untersucht werden. Da die Schwermetallkonzentrationen im ZRM genau bekannt sind, lässt sich am

Messergebnis für das ZRM erkennen, ob das gesamte Verfahren aus Aufschluss und Analyse einwandfrei funktioniert. Stimmt der Wert für die ZRM-Probe, kann man davon ausgehen, dass die Messergebnisse aus den Emissionsproben ebenfalls korrekt sind – vorausgesetzt, das ZRM lässt sich nicht leichter aufschließen als die Emissionsproben.

Diese Aussage trifft allerdings nur auf alle Verfahrensschritte ab Ankunft der Probe im Labor zu. Eine bedeutende Fehlerquelle bei der messtechnischen Ermittlung von Schwermetallemissionen ist jedoch der Prozess der Probenahme, also die Abscheidung der Staubpartikel aus dem Abgas auf einem Filter. In den Staubringversuchen an der Emissions-Simulations-Anlage (ESA) des HLNUG [13] wird deshalb das ZRM „ESA-Prüfstaub“ (daher der Name) als Grundlage für ein simuliertes staubhaltiges Abgas verwendet. Durch ihre erfolgreiche Teilnahme an diesen Ringversuchen können Messinstitute nachweisen, dass sie das Gesamtverfahren einschließlich Probenahme sicher beherrschen und tatsächlich in der Lage sind, korrekte Messwerte für die Schwermetallkonzentrationen in Abgasen anzugeben.

Obwohl das ZRM „ESA-Prüfstaub“ für den Aufschluss und die Analyse von Emissionsproben gemäß EN 14385 entwickelt wurde, ist eine vergleichbare Anwendung in anderen Analytikverfahren grundsätzlich ebenfalls denkbar.

Literatur

1. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I, 2013, S. 1274) Im Internet: www.gesetze-im-internet.de/bimschg
2. Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 31. Mai 2017 (BGBl. I S. 1440) Im Internet: www.gesetze-im-internet.de/bimschv_4_2013
3. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) in der Fassung der Bekanntmachung vom 30. Juli 2002 (GMBI. 2002, Heft 25–29, S. 511–605). Im Internet: www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1/dokumente/taluft_stand_200207241.pdf
4. Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen – 13. BImSchV) vom 2. Mai 2013 (BGBl. I, S. 1021, 1023, 3754), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 19. Dezember 2017 (BGBl. I, S. 4007) geändert worden ist. Im Internet: www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013
5. Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV) vom 2. Mai 2013 (BGBl. I, S. 1021, 1044, 3754). Im Internet: www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013
6. Einundvierzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Bekanntgabeverordnung – 41. BImSchV) vom 2. Mai 2013 (BGBl. I, 2013, S. 973) Im Internet: www.gesetze-im-internet.de/bimschv_41
7. DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017.
8. DIN EN ISO 17034:2017-04: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Referenzmaterialherstellern (ISO 17034:2016); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 17034:2016.
9. DIN EN ISO 9001:2015-11: Qualitätsmanagementsysteme - Anforderungen (ISO 9001:2015); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 9001:2015.
10. DIN ISO 13528:2009-01: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528:2005); Text Deutsch und Englisch.
11. DIN EN 13284-1:2018-02: Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen – Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren; Deutsche Fassung EN 13284-1:2017.
12. DIN EN 14385:2004-05: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti und V; Deutsche Fassung EN 14385:2004.
13. CORDES, J., STOFFELS, B. & WILDANGER, D. (2015): Die neuen Emissionsringversuche des HLUg – größer, schneller, besser. – Jahresbericht 2014 des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie: 99–104, Wiesbaden. Im Internet: www.hlnug.de/?id=13369