

**ORIENTIERENDE MESSUNGEN VON  
IMMISSIONSKONZENTRATIONEN VON  
SCHWERMETALLEN IN BRIXLEGG**



# **ORIENTIERENDE MESSUNGEN VON IMMISSIONSKONZENTRATIONEN VON SCHWERMETALLEN IN BRIXLEGG**

**Ferdinand GATTERNIG  
Andreas KRABNITZER  
Johannes STRIEDNER**

**UBA-BE-021**

Klagenfurt, September 1994

Bundesministerium für Umwelt,  
Jugend und Familie



**Impressum:**

**Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5**

**© Umweltbundesamt, Klagenfurt, September 1994**

**Alle Rechte vorbehalten  
ISBN 3-85457-197-6**

# **Inhalt**

## 1. Einleitung und Zielsetzung

## 2. Methodenuntersuchung

### 2.1. Probenmaterial

### 2.2. Aufschluß nach VDI 2268

### 2.3. offener Aufschluß mit dem VAO-Apparat

### 2.4. Druckaufschluß im HPA

### 2.5. Aufschluß des Filterkuchens nach VDI 2268

## 3. Analytische Systemparameter

## 4. Ergebnisse

## 5. Schlußfolgerungen

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Aus der Umgebung der Montanwerke Brixlegg liegt bereits eine Vielzahl von Schwermetalluntersuchungen vor, die eine Gesamtbeurteilung der Umweltsituation ermöglichen. Diese Gesamtbeurteilung wird derzeit im Rahmen der Arbeiten des "Arbeitskreises Altlastensanierung Brixlegg" vorgenommen. In diesem Gremium ist zusätzlich der Bedarf nach vorerst orientierenden Messungen der Immissionskonzentrationen von Schwermetallen für eine umfassende Beurteilung der gesundheitlichen Relevanz der Umweltsituation festgestellt worden.

Im Arbeitskreis einigte man sich darauf, bereits vorhandene, besaugte Staubfilter am Umweltbundesamt auf Schwermetalle zu analysieren, sofern sich die Proben als dafür geeignet erweisen.

Mit dem vorliegenden Bericht sind diese Untersuchungen abgeschlossen. Es galt vorerst festzustellen, ob Probemenge, Leerwerte bzw. Aufschlußeigenschaften des Filtermaterials eine für die Ziele des Arbeitskreises ausreichende Analysengenauigkeit zulassen. Die Entscheidung, ob die nun vorliegenden Meßergebnisse für die Gesamtbeurteilung der gesundheitlichen Relevanz ausreichend sind, obliegt dem Arbeitskreis bzw. dem medizinischen Sachverständigen.

Von der Landesforstdirektion Tirol konnten Staubfilter zur Verfügung gestellt werden, die im ersten Halbjahr 1994 besaugt wurden und routinemäßig zur Bestimmung der Staubkonzentration verwendet werden. Sie stammen aus automatischen Sammelgeräten (FAG, Type FH 62), die in Luftmeßcontainern im Einsatz sind.

Wie bei High Volume Samplern wird ein definiertes Luftvolumen angesaugt und die Staubpartikel an einem Filter abgeschieden. Um den Betreuungsaufwand zu minimieren und einen Langzeit-Automatikbetrieb zu gewährleisten, wird anstelle von Einzelfiltern ein langes Filterband verwendet, auf dem mittels Vorschubmechanik die einzelnen Bestäubungszonen nacheinander aufgebracht werden. Das Transportsystem für das Filterband beinhaltet auch zwei Rollen zum Abspulen des neuen und Aufwickeln des bestäubten Bandes.

In den Proben sollten die Elemente Arsen (As), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Blei (Pb) und Antimon (Sb) bestimmt werden. Dazu sollten jeweils mehrere hintereinanderliegende Bestäubungszonen zu einer Probe zusammengefaßt werden, um den Analysenaufwand in einem vertretbaren Rahmen zu halten.

## 2. Methodenuntersuchung

Es wurden folgende Aufschlußmethoden untersucht:

- offener Aufschluß mit Salpetersäure/Flußsäuregemisch nach VDI 2268;
- offener Aufschluß mit Salpetersäure/Salzsäuregemisch (2:3) im VAO - Aufschlußapparat der Fa. Paar;
- Druckaufschluß mit Salpetersäure/Salzsäuregemisch (1:2) im HPA (Hochdruckveraschungsapparat) der Fa. Paar.

### 2.1. Probenmaterial

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden Filterstreifen verwendet, die in der ersten Jahreshälfte 1994 an zwei Standorten in Brixlegg bestaubt wurden.

#### a) Brixlegg Bahnhof

Bestaubungszeit 13.1.94 - 12.4.94: Luftdurchsatz 2112 m<sup>3</sup>; 36 Bestaubungszonen. Das bestaubte Filterband wurde über die gesamte Bandlänge exakt in der Mitte durchtrennt. Ein Teil wurde einem Druckaufschluß, der zweite Teil einem Aufschluß nach VDI 2268 unterworfen.

Bestaubungszeit 12.4.94 - 17.5.94: Luftdurchsatz 836 m<sup>3</sup>; 14 Bestaubungszonen. Druckaufschluß im HPA.

#### b) Brixlegg Innweg

Bestaubungszeit 13.1.94 - 12.4.94: Luftdurchsatz 2048 m<sup>3</sup>; 32 Bestaubungszonen. Das bestaubte Filterband wurde über die gesamte Bandlänge exakt in der Mitte durchtrennt. Ein Teil wurde einem Druckaufschluß, der zweite

Teil einem offenen Aufschluß mittels VAO-Apparat der Fa. Paar unterzogen.

Bestäubungszeit 12.4.94 - 17.5.94: Luftdurchsatz 836 m<sup>3</sup>; 12 Bestäubungszonen. Druckaufschluß im HPA.

### **c) Leerfilter**

Etwa 1 g unbestäubtes Filtermaterial (entspricht einer Filterbandlänge von 12-13 Bestäubungszonen) wurde unter Druck im HPA aufgeschlossen.

## **2.2. Aufschluß nach VDI 2268 (Blatt 1 und Blatt 4)**

0,95 bis 1,2 g bestäubtes Filtermaterial (entsprechend 12-18 Bestäubungszonen) wurden mit 10 ml Reinstwasser, 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 20 ml konzentrierter Flußsäure versetzt und in PFA-Schalen bei ca. 210 °C Sandbadtemperatur eingeeengt.

Das Filtermaterial löst sich selbst nach 5 Wiederholungen dieser Behandlung nicht. Es verbleibt reichlich rußartiger Rückstand, der auch nach mehrmaligem Behandeln mit 10 ml HNO<sub>3</sub> sowie 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und anschließendem Einengen am Sandbad nicht in Lösung geht.

Dieser Aufschluß ist daher als unvollständig und ungeeignet zu betrachten. Eine Analyse des Aufschlußrückstandes wurde aus diesem Grund nicht durchgeführt.

Als Grund für das gemäß VDI - Richtlinie nicht zu erwartende Aufschlußverhalten ist eine Kunststoffvergütung des Glasfaserfilters anzusehen. Nach Abflammen von ca 1g eines unbestäubten Filterbandes konnte das Glasfasermaterial innerhalb weniger Minuten nahezu rückstandsfrei mit Flußsäure in Lösung gebracht werden.

## **2.3. offener Aufschluß mit dem VAO-Apparat (Fa. Paar)**

0,95 bis 1,3 g bestäubtes Glasfaserfiltermaterial wurden in einem für den VAO geeigneten

Aufschlußgefäß aus Quarzglas mit 6 ml konzentrierter HCL und 4 ml konzentrierter HNO<sub>3</sub> versetzt und bei 150°C Heizblocktemperatur über 8 Stunden gekocht (Vorreaktion über Nacht bei Raumtemperatur, anschließend stufenweise Temperaturerhöhung auf 150 °C).

Ähnlich dem Aufschluß nach VDI 2268 verblieb im Aufschlußgefäß neben dem in breiiger Form vorliegenden Glasfasermaterial reichlich rußartiger Rückstand, der auch nach nochmaliger Säurezugabe und Wiederholung des Aufschlußvorganges nicht in Lösung ging. Als Grund für den unvollständigen Aufschluß ist wiederum die Kunststoffvergütung anzusehen.

#### 2.4. Druckaufschluß im HPA (Fa. Paar)

0,93 bis 1,25 g bestaubtes Glasfaserfiltermaterial wurde in 70-ml-Quarzaufschlußgefäße eingewogen, mit 6 ml HCl (32%) und 3 ml HNO<sub>3</sub> (68%) versetzt und einem Druckaufschluß unterworfen.

Aufschlußparameter:

Schritt	Starttemp. (°C)	Zeit (min)	Endtemp. (°C)
1	50	15	110
2	110	30	110
3	110	15	230
4	230	150	230

Gegendruck: 80 bar

Der Aufschluß ergibt einen gelborangen, klaren Überstand und ein stark aufgequollenes, hochviskoses Glasfasersediment. Rußähnliche Rückstände konnten in keiner der HPA-Aufschlußlösungen beobachtet werden.

Die Aufschlußlösung samt Glasfaserrückstand (Filterkuchen) wurde mit ca.30-40 ml Reinstwasser versetzt, suspendiert und über ein Faltenfilter mit ca. 1% (v/v) Königswasser (HCl:HNO<sub>3</sub> = 2:1) in einen 100-ml-Maßkolben filtriert. Bedingt durch die stark Quellung des Filterkuchens erfordert das Ausspülen des Filterkuchens aus dem Aufschlußgefäß (trotz Ausklopfens) eine beträchtliche Menge Reinstwasser. Deshalb konnte der Rückstand im Filter nicht ausreichend nachgewaschen werden. Aus diesem Grund wurde zu Kontrollzwecken der Filterkuchen nochmals mit verd. Königswasser (siehe oben) gewaschen und die Waschlösung ebenfalls analysiert.

## 2.5. Aufschluß des Filterkuchens nach VDI 2268

Um die Vollständigkeit des Druckaufschlusses (siehe Punkt 3.4.) zu überprüfen, wurde der Filterkuchen nach dem letzten Waschvorgang bei Raumtemperatur getrocknet und einem weiteren Aufschluß entsprechend VDI 2268 unterworfen. Wie erwartet, wurde beim Druckaufschluß der Kunststoffanteil des Filtermaterials vollständig mineralisiert. Der Filterkuchen löst sich jetzt deshalb beim Behandeln mit Flußsäure binnen weniger Minuten rückstandsfrei.

## 3. Analytische Systemparameter

Die nachfolgende Analytik mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) konzentriert sich ausschließlich auf den Druckaufschluß im HPA, da dieser als einziges der beschriebenen Aufschlußverfahren eine kohlenstofffreie Lösung (vollständiger Aufschluß aller organischen Probenanteile und Ruß) lieferte.

Sämtliche Analysen wurden auf einem Graphitrohr-AAS-Gerät der Fa. Perkin Elmer, Type 5100 Zeeman, durchgeführt.

### a) Arsen:

Meßverfahren:	GFAAS
Strahlungsquelle:	EDL System 2 (Perkin Elmer)
Probenmodifikation:	9 µg Pd + 6 µg Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> je Injektion
Probenvolumen:	10 µl Aufschlußlösung je Injektion (Verdünnungsstufen: 1:2 bis 1:10)
Probenvorbehandlung:	1300°C
Atomisierung:	2300 °C
Auswertung:	Kalibrationsmethode, lineare Auswertung, Meßbereich: 2 - 30 µg As/l)
Nachweisgrenze:	1 µg As/l

**b) Cadmium:**

Meßverfahren: GFAAS  
Strahlungsquelle: EDL System 2 (Perkin Elmer)  
Probenmodifikation:  $120 \mu\text{g PO}_4^{3-} + 6 \mu\text{g Mg(NO}_3)_2$  je Injektion  
Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$  Aufschlußlösung je Injektion (Verdünnungsstufen: pur bis 1:50)  
Probenvorbehandlung:  $850^\circ\text{C}$   
Atomisierung:  $1600^\circ\text{C}$   
Auswertung: Kalibrationsmethode, lineare Auswertung, Meßbereich:  $0.1 - 2.0 \mu\text{g Cd/l}$   
Nachweisgrenze:  $0,02 \mu\text{g Cd/l}$

**c) Nickel:**

Meßverfahren: GFAAS  
Strahlungsquelle: Hohlkathodenlampe (Perkin Elmer)  
Probenmodifikation: keine  
Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$  Aufschlußlösung je Injektion (Verdünnungsstufen: 1:2 bis 1:20)  
Probenvorbehandlung:  $1450^\circ\text{C}$   
Atomisierung:  $2600^\circ\text{C}$   
Auswertung: Kalibrationsmethode, lineare Auswertung, Meßbereich:  $4 - 20 \mu\text{g Ni/l}$   
Nachweisgrenze:  $1 \mu\text{g Ni/l}$

**d) Blei:**

Meßverfahren: GFAAS  
Strahlungsquelle: EDL System 2 (Perkin Elmer)  
Probenmodifikation:  $120 \mu\text{g PO}_4^{3-} + 6 \mu\text{g Mg(NO}_3)_2$  je Injektion  
Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$  Aufschlußlösung je Injektion (Verdünnungsstufen: 1:2 bis 1:400)

Probenvorbehandlung: 850°C

Atomisierung: 1800 °C

Auswertung: Kalibrationsmethode, lineare Auswertung, Meßbereich: 2 - 20 µg Pb/l)

Nachweisgrenze: 0,9 µg Pb/l

**e) Antimon:**

Meßverfahren: GFAAS

Strahlungsquelle: EDL System 2 (Perkin Elmer)

Probenmodifikation: 9 µg Pd + 6 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> je Injektion

Probenvolumen: 10 µl Aufschlußlösung je Injektion (Verdünnungsstufen: 1:2 bis 1:10)

Probenvorbehandlung: 1300°C

Atomisierung: 2300 °C

Auswertung: Kalibrationsmethode, lineare Auswertung, Meßbereich: 5 - 40 µg Sb/l)

Nachweisgrenze: 2 µg Sb/l

## 4. Ergebnisse

### Arsen (As)

Standort, Zeitintervall	Schwermetallkonzentration (Angaben in µg/Bestaubungsintervall)					
	HPA- Aufschluß	Anteil (%)	Wasch- lösung	Anteil (%)	Filterrück- stand	Anteil (%)
Brixlegg Bahnhof (13.1-12.4) *	35,5	95,2	0,3	0,8	1,5	4,0
Brixlegg Bahnhof (12.4-17.5)	26,9	95,4	0,2	0,7	1,1	3,9
Brixlegg Innweg (13.1-12.4)*	42,4	-	-	-	-	-
Brixlegg Innweg (12.4-17.5)	36,1	95,0	1,2	3,2	0,7	1,8
Leerwert Filter I (Ew = 0,94 g)	12,3	97,6	0,2	1,6	0,1	0,8
Leerwert Filter II (Ew =1.02 g)	19,2	-	-	-	-	-

### Cadmium (Cd)

Standort, Zeitintervall	Schwermetallkonzentration (Angaben in µg/Bestaubungsintervall)					
	HPA- Aufschluß	Anteil (%)	Wasch- lösung	Anteil (%)	Filterrück- stand	Anteil (%)
Brixlegg Bahnhof (13.1-12.4) *	5,69	98,3	0,05	0,9	0,05	0,9
Brixlegg Bahnhof (12.4-17.5)	5,06	98,6	0,04	0,8	0,03	0,6
Brixlegg Innweg (13.1-12.4)*	10,1	-	-	-	-	-
Brixlegg Innweg (12.4-17.5)	10,3	96,9	0,3	2,8	0,03	0,3
Leerwert Filter I (Ew = 0,94 g)	0,54	94,7	0,01	1,8	0,02	3,5
Leerwert Filter II (Ew =1.02 g)	0,82	-	-	-	-	-

### Nickel (Ni)

Standort, Zeitintervall	Schwermetallkonzentration (Angaben in µg/Bestaubungsintervall)					
	HPA- Aufschluß	Anteil (%)	Wasch- lösung	Anteil (%)	Filterrück- stand	Anteil (%)
Brixlegg Bahnhof (13.1-12.4) *	13,3	97,9	0,15	1,1	0,13	1,0
Brixlegg Bahnhof (12.4-17.5)	10,2	97,0	0,1	1,0	0,22	2,1
Brixlegg Innweg (13.1-12.4)*	17,7	-	-	-	-	-
Brixlegg Innweg (12.4-17.5)	16,5	96,0	0,56	3,3	0,13	0,8
Leerwert Filter I (Ew = 0,94 g)	0,93	90,3	0,05	4,9	0,05	4,9
Leerwert Filter II (Ew =1.02 g)	1,43	-	-	-	-	-

**Blei (Pb)**

Standort, Zeitintervall	Schwermetallkonzentration (Angaben in µg/Bestaubungsintervall)					
	HPA-Aufschluß	Anteil (%)	Waschlösung	Anteil (%)	Filterrückstand	Anteil (%)
Brixlegg Bahnhof (13.1-12.4) *	239	98,5	1,9	0,8	1,7	0,7
Brixlegg Bahnhof (12.4-17.5)	227	98,6	1,6	0,7	1,6	0,7
Brixlegg Innweg (13.1-12.4)*	540	-	-	-	-	-
Brixlegg Innweg (12.4-17.5)	446	96,9	12,3	2,7	1,8	0,4
Leerwert Filter I (Ew = 0,94 g)	14,2	97,3	0,3	2,1	0,1	0,7
Leerwert Filter II (Ew =1.02 g)	19,2	-	-	-	-	-

**Antimon (Sb)**

Standort, Zeitintervall	Schwermetallkonzentration (Angaben in µg/Bestaubungsintervall)					
	HPA-Aufschluß	Anteil (%)	Waschlösung	Anteil (%)	Filterrückstand	Anteil (%)
Brixlegg Bahnhof (13.1-12.4) *	6,35	84,1	0,05	0,7	1,15	15,2
Brixlegg Bahnhof (12.4-17.5)	3,86	79,6	<0,05	0,0	0,94	19,4
Brixlegg Innweg (13.1-12.4)*	6,6	-	-	-	-	-
Brixlegg Innweg (12.4-17.5)	6,18	96,0	0,21	3,3	0,05	0,8
Leerwert Filter I (Ew = 0,94 g)	0,06	30,0	<0,05	0,0	0,14	70,0
Leerwert Filter II (Ew =1.02 g)	0,09	-	-	-	-	-

Legende: Die mit \* gekennzeichneten Ergebnisse in der Spalte "HPA-Aufschluß" sind mit dem Faktor 2 zu multiplizieren, da der Filterstreifen vor dem Aufschluß halbiert wurde (siehe Punkt 2.1.a).

Die Ergebnisse lassen sich mit Hilfe des angegebenen Luftdurchsatzes (Punkt 2.1.) auf Immissionskonzentrationen umrechnen. Die folgende Tabelle zeigt diese Werte für die Parameter Cd, Ni und Pb. Bei As erlauben die hohen Filterleerwerte und bei Sb die ungeeigneten Aufschlußbedingungen (siehe dazu Punkt 5.) keine zuverlässigen Angaben von Analyseergebnissen.

Eine Fehlerbetrachtung läßt sich angesichts der geringen Anzahl an Meßwerten nur als grobe Schätzung durchführen. Da diese Messungen in Analogie zu ähnlichen, bereits durchgeführten

Analysenserien stehen, darf diesen Angaben jedoch großes Vertrauen geschenkt werden. Bei den Analysen selbst ist mit einer mittleren Meßunsicherheit von 5% zu rechnen. Eine ähnliche Größe ist für die Aufschlüsse anzusetzen, wie auch die Ergebnisse über die Vollständigkeit der Hochdruckaufschlüsse belegen. Aufgrund der hohen Leerwerte muß ein Fehler von 10% in Kauf genommen werden. Die Meßwertunsicherheit der Daten in der nachstehenden Tabelle bewegt sich daher in der Größenordnung von 15 bis 20%. Wenn Leerwerte bei den einzelnen Filterbandchargen häufig mitanalysiert werden und der Streubereich sich dabei als gering erweist, können entsprechende Wertekorrekturen durchgeführt werden, der Gesamtfehler kann dadurch erheblich minimiert werden. Für eine endgültige Bewertung ist schließlich eine Quantifizierung der Probenahmeunsicherheit durch geeignete Versuche vorzunehmen (siehe auch Punkt 5.)

Standort, Zeitintervall	Immissionskonzentrationen (Angaben in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	Cd	Ni	Pb
Brixlegg Bahnhof (13.1-12.4)	0,0054	0,013	0,23
Brixlegg Bahnhof (12.4-17.5)	0,0061	0,012	0,27
Brixlegg Innweg (13.1-12.4)	0,0099	0,017	0,53
Brixlegg Innweg (12.4-17.5)	0,0123	0,020	0,53

Die Immissionswerte sind nicht um die Leerwerte korrigiert !

## 5. Schlußfolgerungen

Die Qualität des Filtermaterials (Kombination aus Glasfasern und Kunststoff) engt die Möglichkeiten im Bereich der Probenvorbereitung stark ein. Der normgerechte Aufschluß von Glasfaserfiltern mittels Flußsäure kann daher nicht durchgeführt werden. Die Kontaktaufnahme mit dem Filterhersteller (Fa. Schleicher & Schuell, Deutschland) hat bestätigt, daß erhebliche Anteile des Filters aus Acrylatkunststoff bestehen. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, daß auch ein rein oxidierender Aufschluß, bei dem der Glasfaseranteil ungelöst bleibt, die Schwermetalle quantitativ in Lösung bringt. Probleme entstehen lediglich bei Antimon; es ist jedoch bekannt, daß Antimon aus Aufschlüssen mit oxidierenden Säuren meist nur unvollständig analytisch erfaßbar ist. Auf die Analyse von Antimon sollte daher bei solchen Immissionsmessungen gänzlich verzichtet werden.

Auch das Problem der unerwartet hohen Leerwerte konnte im Gespräch mit der Herstellerfirma

beleuchtet werden. Das Filtermaterial wird mit "Naturprodukten" (insbesondere Borosilikatglas) und keineswegs mit chemisch reinem d.h. spurenanalytisch einwandfreiem Material hergestellt. Daraus resultieren teilweise extrem hohe Filterleerwerte. Unsere Untersuchungen decken sich dabei gut mit jenen, die im Auftrag von Schleicher & Schuell durchgeführt wurden (typische Kontaminationswerte für Cd: 0,3-0,5 µg/g, für Blei: 7-10 µg/g, für Ni: ca. 1 µg/g). Die hohen Arsenleerwerte sind keineswegs außergewöhnlich, da Arsen in der Glasindustrie als Läuterungsmittel verwendet wird.

Ein Umstieg auf Quarzglas anstelle des Borosilikatglases würde die Kontaminationsproblematik größtenteils lösen, jedoch konnten die Anforderungen hinsichtlich Luftdurchlässigkeit, Abscheiderate und Reißfestigkeit nicht erfüllt werden. Nach einer geeigneten kontaminationsarmen (Glas)faser wird intensiv gesucht.

Die Leerwertproblematik erhöht natürlich die Meßunsicherheit. Das bedeutet, daß die Parameter Cd, Ni und Pb aus Filterstreifen von automatischen Staubkonzentrationsmeßgeräten prinzipiell ohne großen Zusatzaufwand analysiert werden können, die Genauigkeit der Messungen ist jedoch wegen der Leerwerte begrenzt. Um das Handling bei den Aufschlüssen nicht zu erschweren, sollte eine Probe maximal 10 Bestäubungszonen umfassen.

In dieser Untersuchung konnte der Einfluß des Staubsammelgerätes nicht berücksichtigt werden. Es wäre zum Beispiel zu klären, ob es durch das Aufspulen des bestaubten Filterbandes zu gegenseitigen Kontaminationen über die Bandunterseite kommt. Um Vergleiche zu herkömmlichen Immissionskonzentrationsmessungen anstellen zu können, wäre es notwendig, das automatische Meßgerät und einen High Volume Sampler über einige Zeit parallel an einem Standort zu betreiben.