

Messen organischer Verbindungen in Außenluft

Teil 2: Anforderungen und Prüfvorschriften für automatisch messende Geräte für Einzelmessungen von Benzol in Luft mit anreichernder Probenahme und anschließender gaschromatografischer Trennung

DIN**33963-2**

ICS 13.040.10

Deskriptoren: Luftreinhaltung, Außenluftmessung, Benzol, Meßgerät

Measurement of organic compounds in ambient air –

Part 2: Basic requirements and testing instructions for automated single cycle measuring instruments for benzene in air with concentrating sampling followed by gas chromatographic separation

Détermination de composées organiques dans l'air ambiant –

Partie 2: Exigences et essais des appareils de mesure automatiques pour les mesurages individuels du benzène dans l'air par échantillonnage en tube absorbant suivi d'une séparation chromatographique en phase gazeuse

Inhalt

	Seite
Vorwort	1
1 Anwendungsbereich	2
2 Normative Verweisungen	2
3 Anforderungen	2
3.1 Anforderungen an die Bauausführung	2
3.2 Anforderungen an die Leistung	2
4 Prüfung	2
4.1 Allgemeines	2
4.2 Prüfvoraussetzungen	2
4.3 Zusätzliche Prüfungen	3
5 Normenkonformität und Kennzeichnung	4
5.1 Normenkonformität	4
5.2 Kennzeichnende Angaben	4
Anhang A (informativ) Beispiel eines Prüfablaufes	5

Vorwort

Dieser Norm-Entwurf wurde vom Normenausschuß Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Arbeitsgruppe 4/2/1 "Messen organischer Verbindungen (I)," erarbeitet.

Automatisch arbeitende Geräte für Einzelmessungen von gasförmigem Benzol gelten als normgerecht, wenn sie zusätzlich zu den Anforderungen nach DIN 33963-1 : 1997 die Anforderungen dieser Norm erfüllen.

DIN 33963 "Messen organischer Verbindungen in Außenluft" besteht aus:

- Teil 1 Anforderungen und Prüfvorschriften für automatisch messende Geräte für Einzelmessungen von organischen Komponenten in Luft
- Teil 2 Anforderungen und Prüfvorschriften für automatisch messende Geräte für Einzelmessungen von Benzol in Luft mit anreichernder Probenahme und anschließender gaschromatografischer Trennung

Anhang A ist informativ

Fortsetzung Seite 2 bis 9

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt Anforderungen an die Bauausführung und die Leistung automatisch messender Geräte zur Bestimmung gasförmigen Benzols in Luft fest. Sie schließt Meßgeräte ein, die neben Benzol auch weitere Komponenten, wie z. B. Toluol und Xylole, messen können.

Es gilt zusätzlich DIN 33963-1.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 33963-1 : 1997-02

Messen organischer Verbindungen in Außenluft – Teil 1: Anforderungen und Prüfvorschriften für automatisch messende Geräte für Einzelmessungen von organischen Komponenten in Luft.

DIN 51401-1 : 1992-11

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) – Begriffe

VDI 2449 Blatt 1 : 1995-02

Prüfkriterien von Meßverfahren – Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission)

[1] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Verfahren der behördlichen Überwachung der Einhaltung der Grundsätze der Guten Laborpraxis (ChemVwV-GLP) vom 24. Oktober 1990, Bundesanzeiger Nr 204a, 31. 10. 1990

3 Anforderungen

3.1 Anforderungen an die Bauausführung

Zusätzlich zu den Festlegungen nach 5.1 von DIN 33963-1 : 1997-02 müssen die Festlegungen nach 3.1.1 bis 3.1.4 erfüllt sein:

3.1.1 Auf Anforderung muß das Meßgerät in der Lage sein, nach einem Meßzyklus die Ursprungsdaten auszugeben.

3.1.2 Die Temperaturbereiche für die Anreicherung, die Desorption und den Säulenofen müssen vom Hersteller spezifiziert sein. Die Einhaltung der Temperaturbereiche beim Betrieb muß über Statusinformationen nach 5.1.6 von DIN 33963-1 : 1997-02 ausgegeben werden.

3.1.3 Die Einhaltung der Konstanz des Probenahmevolumenstromes muß über Statusinformationen nach 5.1.6 von DIN 33963-1 : 1997-02 ausgegeben werden.

3.1.4 Das Meßgerät muß einen leicht zugänglichen Probeneinlaß mit Verschraubung besitzen.

3.2 Anforderungen an die Leistung

Zusätzlich zu den Festlegungen nach 5.2 von DIN 33963-1 : 1997-02 müssen die Festlegungen nach 3.2.1 bis 3.2.4 erfüllt sein:

3.2.1 Der Probenahmevolumenstrom bei der Kalibrierung und im Meßbetrieb muß innerhalb $\pm 2\%$ konstant gehalten werden.

ANMERKUNG: Damit ist ein konstantes Probenahmevolumen bei allen Analysen sichergestellt.

3.2.2 Die Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens, ermittelt aus den Meßwerten der Grundkalibrierung, darf den Wert 5 beim Kalibriergas 3 nicht unterschreiten.

3.2.3 Die Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens, ermittelt aus Parallelbestimmungen im Feld, darf den Wert 5 im Konzentrationsbereich 8 bis $12\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht unterschreiten.

3.2.4 Die Linearität der Kalibriergeraden nach VDI 2449 Blatt 1 muß kleiner sein als der Tabellenwert $F_{I-2, N-I, 0,95}$. In diesem speziellen Fall – jeweils 15 Messungen ($J = 15$) für jedes der sechs Konzentrationsniveaus ($I = 6$) – muß PG kleiner sein als der Tabellenwert $F_{4, 84, 0,95} = 2,95$.

$$PG = \frac{\frac{1}{4} \cdot \sum_{i=1}^6 J_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\frac{1}{84} \cdot \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^{15} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2} < 2,95 \quad (1)$$

4 Prüfung

4.1 Allgemeines

4.1.1 Die einzelnen Prüfungen werden nacheinander im Laboratorium einschließlich Klimakammer und im Feld (Betriebsprüfung unter Einsatzbedingungen) durchgeführt.

4.1.2 Die Probe muß am definierten Probeneinlaß übergeben werden.

4.1.3 Zur Auswertung und zum Vergleich der ermittelten Kenngrößen mit den Anforderungen wird der Meßwert des zweiten Meßzyklus nach der Prüf- oder Kalibriergasumschaltung verwendet.

4.1.4 Bei Meßgeräten mit mehreren Anreicherungs-systemen ist die Grundkalibrierung im Labor so durchzuführen, daß alle Anreicherungs-systeme beteiligt sind. Sind in einem Meßgerät mehr Anreicherungs-systeme vorhanden als in der Kalibrierung zu erfassen sind, so muß bei der gegebenen Zahl an Anreicherungs-systemen jedes System mindestens einmal an der Kalibrierung teilnehmen. Im übrigen ist auf gleichgewichtete Nutzung der Anreicherungs-systeme zu achten.

Liegen in einem Meßgerät mehrere Anreicherungs-systeme vor und wird jedes System im Zusammenhang mit der nachfolgenden Analytik als ein einheitliches Meßverfahren aufgefaßt, so ist für jedes Meßverfahren der gesamte Prüfumfang der Norm durchzuführen.

4.1.5 Die Funktionskontrolle ist täglich durchzuführen. Bei Meßgeräten mit mehreren Anreicherungs-systemen ist die Funktionskontrolle im Feld so durchzuführen, daß alle Anreicherungs-systeme gleichgewichtet beteiligt sind. Sind in einem Meßgerät mehr Anreicherungs-systeme vorhanden als bei gleichgewichteter Prüfung in der Prüfdauer zu erfassen sind, so müssen nach einem Stichprobenverfahren die zu prüfenden Anreicherungs-systeme ausgewählt werden.

4.1.6 Bei Meßgeräten, die eine Bezugssubstanz nach DIN 51401-1 : 1983-12 (interner Standard) nutzen, genügt die Funktionskontrolle mit Nullgas.

4.2 Prüfvoraussetzungen

4.2.1 Die Bezugszeitspanne wird zu 30 min festgelegt.

4.2.2 Der Bezugswert BW von Benzol für die einzelnen Prüfungen wird zu $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ festgesetzt.

4.2.3 Für einzelne Prüfungen nach 4.3 werden Prüfmische benötigt, deren Zusammensetzung in den Tabellen 1 und 2 gezeigt wird. Wenn keine Erkenntnisse über andere, in der Probe enthaltene Störkomponenten vorliegen, reicht es aus, das Prüfgemisch 2 zu untersuchen.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Prüfgemisches 1

Substanz	Massenkonzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Benzol	10
Toluol	50
Cyclohexan 2,3-Dimethylpentan Ethanol n-Heptan n-Hexan n-Propanol Propanol-2 Tetrachlormethan 1,1,1-Trichlorethan Trichlorethen	Jeweils ≈ 25

Tabelle 2: Zusammensetzung des Prüfgemisches 2

Substanz	Massenkonzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Cyclohexan 2,3-Dimethylpentan 2,4-Dimethylpentan 3-Ethylpentan n-Heptan Methylcyclopentan 2-Methylhexan Propanol-2 Tetrachlormethan Trichlorethen 2,2,3-Trimethylbutan	Jeweils ≈ 25

4.2.4 Für die Kalibrierung werden Kalibriergase benötigt, deren Massenkonzentrationen in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Tabelle 3: Kalibriergaskonzentrationen

Nummer des Kalibriergases	Massenkonzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
0	0
1	1
2	5
3	10
4	150
5	300

4.3 Zusätzliche Prüfungen

Zusätzlich zu den Prüfungen nach Abschnitt 6 von DIN 33963-1 : 1997-02 werden im Laboratorium bzw. in der Klimakammer die Prüfungen nach 4.3.1 bis 4.3.10 vorgenommen.

4.3.1 Bei der Grundkalibrierung nach 6.2.4 von DIN 33963-1 : 1997-02 (siehe Bild 1) sind die Meßwerte zeitlich lückenlos zu erzeugen. Bei der Erstellung der Kalibrierfunktion ist der jeweils zweite Meßwert der Kalibrier-gase zu berücksichtigen.

4.3.2 Die Linearität wird gemäß VDI 2449 Blatt 1 ermittelt aus dem Verhältnis

Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden
Abweichung der Meßwerte von ihrem Gruppenmittelwert

nach der Gleichung (2):

$$PG = \frac{\frac{1}{I-2} \cdot \sum_{i=1}^I J_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\frac{1}{N-I} \cdot \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2} \quad (2)$$

Dabei ist

- I Anzahl der Zustände (Laufvariable: $i = 1$ bis I)
- J Anzahl der Messungen am Zustand c_i (Laufvariable: $j = 1$ bis J)
- N Gesamtzahl der Messungen $N = I \times J$ (Laufvariable: $n = 1$ bis N)
- PG Prüfgröße für statistischen Test
- $y_{i,j}$ Meßwert einer einzelnen Messung am Punkt j
- $\bar{y}_i$ Mittelwert der Meßwerte $y_{i,j}$ am Punkt j
- $\hat{y}_i$ Erwartungswert des Meßwertes am Zustand c_i auf der Basis der Kalibrierfunktion

4.3.3 Zu 5.1.9 von DIN 33963-1 : 1997-02 wird geprüft, ob die meßgasführenden Teile aus solchen Werkstoffen gefertigt sind, die erfahrungsgemäß bezüglich der Meßaufgabe wechselwirksam sind, d. h., daß die Meßwerte für Benzol im Rahmen der Prüfungen dieser Norm nicht beeinflußt werden. Wenn die jeweils ersten Meßwerte des Kalibrier-gases 0 aus der Prüfung nach 4.3.1 alle nicht größer sind als $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ist nachgewiesen, daß die Werkstoffe wechselwirkungsarm sind.

4.3.4 Durch simulierten Ausfall von Verbrauchsmitteln und/oder elektrischem Strom ist zu prüfen, ob das Gerät unbeschädigt bleibt und nach Wiederverfügbarkeit der Betriebsmittel wieder innerhalb einer Bezugszeitspanne meßbereit wird. Beim zweiten Meßzyklus dürfen die Meßwerte der Kalibrier-gase 0 und 3 um nicht mehr als jeweils $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ von den bei der Grundkalibration ermittelten Meßwerten abweichen. Die funktionsgerechte Ausgabe der Statusinformationen (siehe 3.1.2 und 3.2.1) ist festzustellen und anzugeben.

4.3.5 Es ist die Ausgabe von Ursprungsdaten auf einen Datenträger zu veranlassen. Dieser Ursprungsdatensatz muß vom Datenträger wieder in das Gerät eingelesen werden und durch Verarbeitung der Daten mit dem Original-Parametersatz auf Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Meßer-gabe (Chromatogramm) überprüft werden.

4.3.6 Die Temperaturabhängigkeit nach 5.2.1.9 und 5.2.1.10 von DIN 33963-1 : 1997-02 wird mit Kalibrier-gasen 0 und $\beta = 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geprüft. Jede Messung ist dreimal durchzuführen.

4.3.7 Die Störeinflüsse durch die Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf wird im Laboratorium durch Zudosieren von Wasserdampf (20 %, 50 % und 80 % relative Feuchte) zu den Kalibrier-gasen 0 und 3 geprüft. Jede Messung ist dreimal durchzuführen. Die mittlere Abweichung zum Meßwert, der bei 50 % relativer Luftfeuchte bestimmt wurde, ist anzugeben (siehe 5.2.1.11 von DIN 33963-1 : 1997-02).

4.3.8 Die Störeinflüsse durch die Querempfindlichkeit gegenüber Ozon wird im Laboratorium durch Zudosieren von Ozon ($\beta(\text{O}_3) \approx 360 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zu den Kalibrier-gasen 0 und 3 geprüft. Jede Messung ist dreimal durchzuführen. Die mittlere Abweichung zum Meßwert bei $\beta(\text{O}_3) = 0$ ist anzugeben (siehe 5.2.1.16 von DIN 33963-1 : 1997-02).