

DIN CEN/TS 18044



ICS 13.040.20

**Außenluft –
Bestimmung der Konzentration von Levoglucosan –
Chromatographisches Verfahren;
Deutsche Fassung CEN/TS 18044:2024**

Ambient air –
Determination of the concentration of levoglucosan –
Chromatographic method;
German version CEN/TS 18044:2024

Air ambient –
Détermination de la concentration de lévoglucosan –
Méthode chromatographique;
Version allemande CEN/TS 18044:2024

Gesamtumfang 46 Seiten

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

Nationales Vorwort

Das Dokument CEN/TS 18044:2024 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss 134-04-02-01 UA „Messen von organischen Verbindungen (I) (VOC, PAH)“ im DIN-Normenausschuss VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL).

Technische Spezifikationen sind nicht Bestandteil des Deutschen Normenwerks. Eine Technische Spezifikation ist das Ergebnis einer Normungsarbeit, das wegen bestimmter Vorbehalte zum Inhalt oder wegen des gegenüber einer Norm abweichenden Aufstellungsverfahrens von DIN noch nicht als Norm herausgegeben wird.

Zur vorliegenden Technische Spezifikation wurde kein Entwurf veröffentlicht.

Erfahrungen mit dieser Technische Spezifikation sind erbeten:

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) — Normenausschuss; Postfach 10 11 39; 40002 Düsseldorf.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Deutsche Fassung

Außenluft —
Bestimmung der Konzentration von Levoglucosan —
Chromatographisches Verfahren

Ambient air —
Determination of the concentration of levoglucosan —
Chromatographic method

Air ambient —
Détermination de la concentration de lévoglucosan —
Méthode chromatographique

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 12. Mai 2024 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Kurzbeschreibung	6
6 Ausrüstung	7
6.1 Probenahme	7
6.1.1 Probenahmegerät	7
6.1.2 Partikelfilter	7
6.2 Geräte zur Probenvorbereitung	7
6.3 Geräte zur Analyse	7
6.3.1 IC-PAD	7
6.3.2 GC-MS	8
6.4 Chemikalien und Zubehör	8
7 Probenahme	9
8 Probenvorbereitung und Analyse	9
8.1 Allgemeines	9
8.2 IC-PAD-Verfahren	9
8.2.1 Probenvorbereitung	9
8.2.2 Vorbereitung des Eluenten	9
8.2.3 Analyse	9
8.2.4 Kalibrierung	9
8.3 GC-MS-Verfahren	10
8.3.1 Probenvorbereitung	10
8.3.2 Analyse	10
8.3.3 Kalibrierung	10
9 Berechnung der Ergebnisse	10
10 Messunsicherheit	11
10.1 Allgemeines	11
10.2 Auswertung nach ISO 5725-2	11
10.3 Bewertung von Labordaten nach ISO/IEC Guide 98-3	12
11 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	13
12 Störungen	14
12.1 Allgemeines	14
12.2 IC-PAD	14
12.3 GC-MS	15
13 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle	15
Anhang A (informativ) Ausführungsbeispiele für das IC-PAD-Verfahren	17
A.1 Beispiel 1	17
A.1.1 Geräte	17
A.1.2 Betriebsparameter	17
A.1.3 Chemikalien und Zubehör	18
A.1.4 Durchführung	19
A.2 Beispiel 2	22
A.2.1 Geräte	22
A.2.2 Betriebsparameter	23
A.2.3 Chemikalien und Zubehör	23
A.2.4 Durchführung	24
Anhang B (informativ) Ausführungsbeispiel für das GC-MS-Verfahren	29

B.1	Geräte	29
B.2	GC/MS-Betriebsparameter	29
B.3	Chemikalien	29
B.4	Durchführung	30
B.4.1	Kalibrierstandards	30
B.4.2	Probenvorbereitung	30
Anhang C (informativ)	Berechnung der Messunsicherheit aus den Ergebnissen eines Laborvergleichs	33
C.1	Allgemeines	33
C.2	Berechnungen nach ISO 5725-2	33
C.3	Berechnung der Unsicherheitsparameter nach ISO 13528 (Q/Hampel-Verfahren)	34
C.4	Vergleich der beiden Berechnungsverfahren	35
Anhang D (informativ)	Mögliche Anforderungen an die Unsicherheit der einzelnen Schritte bei Aufarbeitung und Analyse für eine Gesamtunsicherheit von 40 %	39
Anhang E (informativ)	Berechnung der Nachweisgrenze aus der Kalibrierfunktion	41
Anhang F (informativ)	Illustrative Chromatogramme	42
Literaturhinweise		44

Bilder

Bild 1 — Bildung von Levoglucosan aus β -D-Glucose	5
Bild A.1 — Detektoreinstellungen (Screenshot)	18
Bild A.2 — Chromatogramm einer Kalibrierlösung (Levoglucosan etwa 800 ng/g)	21
Bild A.3 — Chromatogramm einer Außenluftprobe (Levoglucosan 110 ng/m ³)	22
Bild A.4 — Chromatogramm einer Außenluftprobe (Levoglucosan 2 200 ng/m ³)	22
Bild A.5 — Gradient-Elution (Screenshot)	25
Bild A.6 — Chromatogramm von STD1 (Screenshot)	27
Bild B.1 — Chromatogramm eines Extrakts einer realen Probe nach Derivatisierung	31
Bild C.1 — Levoglucosan-Ergebnisse für Probe 1	36
Bild C.2 — Levoglucosan-Ergebnisse für Probe 2	37
Bild C.3 — Levoglucosan-Ergebnisse für Probe 3	38
Bild F.1 — Überlagerung der Chromatogramme der einzelnen Standards bei einer Konzentration von jeweils 5 μ g/ml (Hamilton RCX-30, 250 $\times$ 4,6 mm, 7 μ m, NaOH 0,2 M, 0,7 ml/min, 25 °C)	42
Bild F.2 — Überlagerung der Chromatogramme der einzelnen Standards bei einer Konzentration von jeweils 5 μ g/ml (Metrohm Carb 2, 250 $\times$ 4,0 mm, 5 μ m, NaOH 0,1 M, 0,4 ml/min, 25 °C)	43

Tabellen

Tabelle A.1 — Nachweisgrenzen	21
Tabelle A.2 — Standardkonzentrationen	24
Tabelle A.3 — Nachweisgrenze (LoD) der Verbindungen	26
Tabelle A.4 — Retentionszeiten der Verbindungen	27
Tabelle B.1 — Kalibrierlösungen	30
Tabelle B.2 — Ionen für die Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen	32
Tabelle B.3 — Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Anhydromonosaccharide	32
Tabelle C.1 — Berechnung der Unsicherheitsparameter nach ISO 5725-2	33
Tabelle C.2 — Vergleich der GC-MS- und IC-PAD-Ergebnisse in μ g/Filterstück ($\pm S_R$)	34
Tabelle C.3 — Robuste Ergebnisse nach dem Q/Hampel-Verfahren	35
Tabelle C.4 — Vergleich der Ergebnisse für Levoglucosan, berechnet nach ISO 5725-2 und ISO 13528 (Q/Hampel-Verfahren)	36
Tabelle D.1 — Liste der Unsicherheitsanforderungen für einzelne Aufarbeitungs- und Analyseschritte	39

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 18044:2024) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

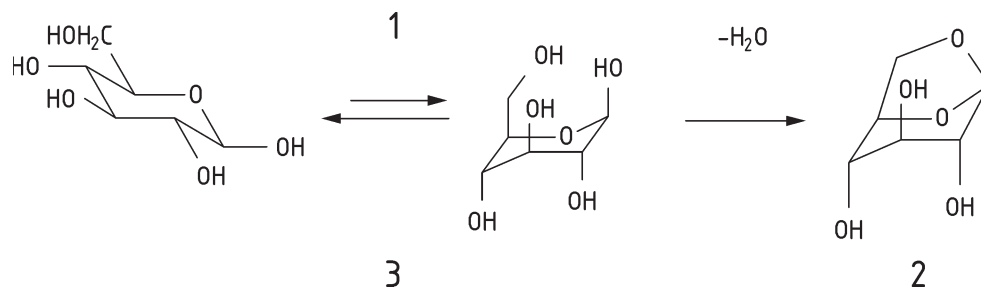
Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Emissionen aus der Verbrennung von Biomasse (z. B. Holzfeuerungen) tragen zur Luftverschmutzung durch Feinstaub (PM_{10} , $PM_{2,5}$) bei. Bei einer Inversionswetterlage im Winter kann der Anteil der Biomasseverbrennung an der Partikelbelastung auf bis zu 50 % des PM_{10} -Tagesmittelwerts ansteigen. Da Levoglucosan bei der Pyrolyse von cellulosehaltigem Material entsteht, ist es ein geeigneter Tracer für die Biomasseverbrennung [1 bis 4].

Levoglucosan bildet sich folgendermaßen aus Cellulose: Das Cellulosepolymer wird thermisch in Oligomere aufgespalten. Die Konformationsänderung von β -D-Glucoseeinheiten mit anschließender Dehydratisierung führt zu Levoglucosan, wie in Bild 1 gezeigt.



Legende

- 1 Konformationsänderung
- 2 Levoglucosan
- 3 β -D-Glucose

Bild 1 — Bildung von Levoglucosan aus β -D-Glucose

Gleichermaßen können Galactose- und Mannoseeinheiten, die ebenfalls in Hemicellulose enthalten sind, in Galactosan und Mannosan umgewandelt werden.

Untersuchungen mit Holzfeuerungen im Labormaßstab sowie Abschätzungen aus Immissionsmessungen können herangezogen werden, um den Anteil der Biomasseverbrennung an der Feinstaubbelastung anhand der Levoglucosan-Konzentration abzuschätzen. Konversionsfaktoren von 8 bis 20 wurden ermittelt, die zur Berechnung der auf die Holzverbrennung zurückzuführende PM_{10} -Konzentration aus der Levoglucosan-Konzentration verwendet werden können.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein chromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Levoglucosan in wässrigen oder organischen Extrakten von nach EN 12341:2023 [5] gesammelten Filterproben fest. Das Verfahren wurde für Konzentrationen von etwa 10 ng/m³ bis etwa 3 000 ng/m³ bei einer Probenahmedauer von 24 h geprüft. Das Verfahren ist auch zur Bestimmung von Galactosan und Mannosan geeignet.

Je nach verwendetem Analytikinstrumentarium können auch die Kohlenhydrate Inositol, Glycerol, Threitol/Erythritol, Xylitol, Arabitol, Sorbitol, Mannitol, Threalose, Mannose, Glucose, Galactose und Fructose bestimmt werden. In diesem Dokument werden jedoch keine Leistungskenngrößen für diese Verbindungen angegeben.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Lösung des internen Standards

Lösung einer bekannten Substanz mit bekannter Konzentration, die der Probe vor der chromatographischen Analyse zugegeben wird

[QUELLE: EN 15549:2008, 3.5 [6]]

3.2

Surrogatstandardlösung

Lösung einer bekannten Substanz mit bekannter Konzentration zur Dotierung von Filtern vor der Extraktion, um die Wiederfindungsrate zu prüfen

[QUELLE: EN 15549:2008, 3.10]

4 Symbole und Abkürzungen

GC-MS	Gaschromatographie – Massenspektrometrie
HPLC-MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (en: high performance liquid chromatography) – Massenspektrometrie
IC-PAD	Ionenchromatographie – gepulste amperometrische Detektion (en: pulsed amperometric detection)
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid

5 Kurzbeschreibung

Feinstaubproben werden nach EN 12341:2023 auf Filtern gesammelt. Teilproben werden mit Wasser (für die IC-PAD-Analyse) oder mit einem organischen Lösemittel (z. B. Methanol oder Methanol-Dichlormethan-

Mischungen für die GC-MS-Analyse) extrahiert. Nach einer verfahrensspezifischen Probenvorbereitung wird der Extrakt mit IC-PAD oder nach Silylierung mit GC-MS analysiert.

ANMERKUNG Levoglucosan kann auch mit HPLC-MS [7; 8; 9] analysiert werden. Dieses Verfahren ist nicht validiert.

6 Ausrüstung

6.1 Probenahme

6.1.1 Probenahmegerät

Ein mit einem partikelselektiven Probenahmekopf (z. B. für PM₁₀ und PM_{2,5}), einem Filterhalter und einer volumengeregelten Pumpe ausgestatteter Partikelsammler. Geeignete Sammler sind in EN 12341:2023 festgelegt. High-Volume-Sammler (Probenahmenvolumen 700 m³/d, Filterdurchmesser 150 mm) und Low-Volume-Sammler (Probenahmenvolumen 55 m³/d, Filterdurchmesser 47 mm) dürfen verwendet werden (siehe [5]).

6.1.2 Partikelfilter

Quarzfaser- oder Glasfaserfilter mit einem für das Probenahmegerät geeigneten Durchmesser und einem Abscheidewirkungsgrad von mindestens 99,5 % bei einem aerodynamischen Durchmesser von 0,3 µm.

6.2 Geräte zur Probenvorbereitung

Die folgende Ausrüstung ist erforderlich:

- Filterstanze mit Unterlage (optional);
- Extraktionsgefäße: z. B. konische Polypropylen-Zentrifugenröhrchen mit auslaufsicheren Kappen (für IC-PAD); Glas-Zentrifugenröhrchen mit PTFE-Kappen (für GC-MS);
- Apparatur zur beschleunigten Lösemittlextraktion, Laborschüttler, Ultraschallbad oder Soxhlet-Extraktionseinrichtung;
- Zentrifuge (optional);
- Filtrationseinrichtung.

6.3 Geräte zur Analyse

6.3.1 IC-PAD

Flüssigkeitschromatograph mit:

- Pumpe;
- Autosampler (optional);
- Vakuumentgaser oder Eluenten unter N₂-Durchleitung;
- Vorsäule (optional);
- Kohlenhydratsäule;
- gepulster amperometrischer Detektor (mit Goldelektrode).

6.3.2 GC-MS

GC-MS-System mit:

- Autosampler (optional);
- Split/Splitless-Injektor;
- Säule: z. B. 95 % Dimethyl-, 5 % Diphenylpolysiloxan, 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke;
- massenselektivem Detektor.

6.4 Chemikalien und Zubehör

Reinsubstanzen (mit CAS-Nummer):

- Levoglucosan (498-07-7).

Reale Proben können die folgenden Komponenten enthalten; eine ausreichende chromatographische Trennung von Levoglucosan und diesen Komponenten muss sichergestellt sein:

- D(-)-Fructose (57-48-7);
- D(+)-Glucose (50-99-7);
- Mannosan (14168-65-1);
- Galactosan (644-76-8).

Die folgenden Komponenten sind zur Prüfung der Trennleistung der verwendeten Analysensäule je nach chromatographischen Bedingungen geeignet:

- D(+)-Arabitol (488-82-4) oder L(-)-Arabitol (7643-75-6);
- Sedoheptulosan (469-90-9);
- Mannosan (14168-65-1);
- D-Mannitol (69-65-8).

Interner Standard (erforderlich für GC-MS, optional für IC-PAD), z. B.:

- D-Threitol (2418-52-2);
- Methyl-β-Arabinopyranosid;
- Sedoheptulosan.

Der interne Standard für GC-MS muss silyliert sein. Der Kontakt mit protischen Lösemitteln (Wasser, Methanol usw.) muss vermieden werden.

Surrogatstandard (erforderlich für GC-MS):

- Deuterierte oder C13-markierte Anhydrozucker (z. B. Levoglucosan, Sedoheptulosan);
- Sedoheptulosan.

7 Probenahme

Partikel aus der Außenluft werden mit den in 6.1.1 festgelegten Geräte auf Filtern gesammelt. Die Proben dürfen maximal 3 Wochen bei Raumtemperatur gelagert werden [7]. Eine gekühlte Lagerung wird empfohlen. Längere Zeiträume (bis zu 12 Monaten) erfordern eine Lagerung bei $\leq -10^\circ\text{C}$.

8 Probenvorbereitung und Analyse

8.1 Allgemeines

Aufbereitung und Analyse unterscheiden sich je nach gewähltem Analyseverfahren. Nachfolgend werden die Aufbereitungs- und Analyseschritte für die Verfahren IC-PAD (siehe 8.2) und GC-MS (siehe 8.3) getrennt beschrieben. Anhang A und Anhang B enthalten ausführlichere Beschreibungen.

8.2 IC-PAD-Verfahren

8.2.1 Probenvorbereitung

Der Filter oder eine aliquote Teilfläche wird in das Extraktionsgefäß gegeben und mit einem definierten Volumen ultrareinen Wassers versetzt. Die Extraktion wird mit einem Laborschüttler oder in einem Ultraschallbad durchgeführt. Der Extrakt wird bei Bedarf zentrifugiert oder gefiltert.

8.2.2 Vorbereitung des Eluenten

Der Eluent wird durch Zugabe von 50%iger carbonatfreier Natronlauge zu entgastem Reinstwasser hergestellt. Die chromatographische Trennung kann durch Zugabe von Natriumacetat verbessert werden. Die Konzentrationen von NaOH und gegebenenfalls Natriumacetat zur Erreichung der optimalen Trennleistung müssen experimentell ermittelt werden.

Die maximal zulässigen Eluentkonzentrationen sind von der Säule abhängig. Die Herstellerangaben sind zu beachten. Die Retentionszeit erhöht sich im Allgemeinen bei niedrigen Eluentkonzentrationen. Niedrige Eluentkonzentrationen können Carbonat-Ionen nicht mehr von der Säule verdrängen, was schneller zu einer Verringerung der Säulenkapazität führt. Ebenso kann eine zu niedrige Eluentkonzentration die elektrochemische Reaktion an der Goldelektrode des Detektors beeinflussen und zu Ablagerungen führen.

Die Trennleistung einer mit Carbonat verunreinigten Säule kann durch Konditionierung mit einer höher konzentrierten Natronlauge, der Natriumacetat zugesetzt wurde, verbessert werden.

Es muss sichergestellt sein, dass bei der Herstellung des Eluenten kein Kohlendioxid aus der Umgebungsluft von der Natronlauge aufgenommen wird. Mit Entgasen unter N_2 -Durchleitung kann dies verhindert werden.

8.2.3 Analyse

Das Gerät wird entsprechend den Herstellerangaben eingerichtet und betrieben.

Ein Aliquot der Lösung wird mit IC-PAD analysiert. Anhang A enthält Anwendungsbeispiele.

8.2.4 Kalibrierung

Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan werden durch Lösen der Substanzen in Wasser hergestellt. Die Peakflächen der Analyten müssen eine lineare Beziehung zur zugegebenen Menge des Analyten aufweisen.

8.3 GC-MS-Verfahren

8.3.1 Probenvorbereitung

Eine bekannte Menge der Surrogatstandardlösung wird auf den Filter oder das Filterstück gegeben und der Filter wird getrocknet. Der getrocknete Filter wird mit Methanol oder einer Methanol-Dichlormethanmischung z. B. in einem Ultraschallbad insgesamt 30 min extrahiert (oder mit ASE- oder Soxhlet-Extraktion). Der Extrakt wird auf ein kleines Volumen eingengt, in ein kleines Fläschchen überführt und zur Trockene eingedampft.

ANMERKUNG 1 Feuchtigkeit kann die nachfolgende Silylierungsreaktion stören.

Ein Silylierungsreagens wird zugegeben, das Fläschchen verschlossen und bei Raumtemperatur z. B. zwei Stunden aufbewahrt.

ANMERKUNG 2 Das am häufigsten verwendete Silylierungsreagens ist eine Mischung aus BSTFA und TMCS (Trimethyl-chlorsilan) und/oder Pyridin. Aceton oder andere nicht-protische Lösemittel können ebenfalls verwendet werden.

Anschließend wird dem Extrakt vor der Analyse eine bekannte Menge der Lösung des silylierten internen Standards zugegeben.

8.3.2 Analyse

Das Gerät wird entsprechend den Herstellerangaben eingerichtet und betrieben.

Proben müssen innerhalb von 24 Stunden nach der Derivatisierung analysiert werden, da sich die Stabilität der Derivate durch Feuchtigkeit und Nebenreaktionen ändern kann. Ein Aliquot der Lösung wird mittels GC-MS analysiert.

Anhang B enthält Beispiele für ein GC-Temperaturprogramm und eine Liste der Ionen der Verbindungen.

8.3.3 Kalibrierung

Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan werden durch Lösen der Substanzen in Methanol oder einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan hergestellt. Gleiche Mengen der Lösung des internen Standards werden zugegeben. Das Lösemittel wird abgedampft und die Derivatisierung z. B. mit BSTFA/Pyridin wie in 8.3.1 beschrieben durchgeführt.

Der Quotient der Peakflächen der Analyten und des internen Standards muss eine lineare Beziehung zur zugegebenen Menge des Analyten aufweisen.

9 Berechnung der Ergebnisse

Die Peakflächen der Substanzen (für IC-PAD) oder der Quotient der Peakflächen des internen Standards und der Substanzen (für GC-MS) der Proben werden von der Analysensoftware unter Verwendung der entsprechenden Kalibrierfunktion in Konzentrationen der Lösungen, angegeben in ng/g oder ng/ml, umgerechnet. Die Konzentration der gemessenen Komponente in der Außenluft (z. B. in ng/m³) wird aus diesen Werten und dem Probenahmevolumen berechnet (Gleichung (1)).

$$C_x = \frac{c_x \cdot v_x}{V_s \cdot R_x} \quad (1)$$

Dabei ist

C_x die Konzentration der Substanz x in Außenluft in ng/m³;

c_x die Konzentration der Substanz x in der Lösung nach Aufarbeitung in ng/l;

v_x das Volumen der Aufarbeitungslösung in l;

V_s das Probenahmenvolumen in m^3 ;

R_x der Aufarbeitungs- oder Extraktionswirkungsgrad der Substanz x .

ANMERKUNG R_x ist ungefähr eins. Wenn eine Quantifizierung mittels eines Surrogatstandards vorgenommen wird, entspricht R_x der Wiederfindung des Surrogatstandards.

10 Messunsicherheit

10.1 Allgemeines

Die Messunsicherheit kann anhand der Ergebnisse einer Laborvergleichsuntersuchung nach ISO 5725-2 [10] (siehe 10.2) oder aus Labordaten nach ISO/IEC Guide 98-3 [11] (siehe 10.3) ermittelt werden.

10.2 Auswertung nach ISO 5725-2

Die folgenden Parameter werden in einer Vergleichsuntersuchung ermittelt. Die Standardabweichung innerhalb eines Labors wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$s_{ni} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (c_{ij} - \bar{c}_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

Dabei ist

s_{ni} die Standardabweichung innerhalb des Labors i ;

c_{ij} die Konzentration von Messung j durch das Labor i ;

$\bar{c}_i$ der Mittelwert der Konzentration für das Labor i .

Die einzelnen für jeweils ein Labor ermittelten Standardabweichungen nach Gleichung (2) können zur laborinterne Standardabweichung nach Gleichung (3) zusammengefasst werden:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p s_{ni}^2}{p}} \quad (3)$$

Dabei ist

s_r die Wiederholstandardabweichung;

p die Anzahl der teilnehmenden Labore.

Die Standardabweichung zwischen Laboren wird aus den Konzentrationsmittelwerten der einzelnen Labore nach Gleichung (4) berechnet:

$$s_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{c}_i - \bar{c})^2}{p}} \quad (4)$$

Dabei ist

s_L die Standardabweichung zwischen Laboren;

$\bar{c}$ der Mittelwert aller Labore.

Die Vergleichstandardabweichung nach Gleichung (5) ergibt sich aus der quadratischen Fehlerfortpflanzung der laborinternen Standardabweichung und der Standardabweichung zwischen Laboren:

$$s_R = \sqrt{s_F^2 + s_L^2} \quad (5)$$

Dabei ist

s_R die Vergleichstandardabweichung.

Die erweiterte Messunsicherheit wird nach Gleichung (6) berechnet:

$$U = k_{95} \cdot s_R \quad (6)$$

Dabei ist

k_{95} der Erweiterungsfaktor für einen Vertrauensbereich von 95 %.

Der Laborvergleich hat gezeigt, dass die erweiterte Messunsicherheit (95-%-Vertrauensbereich) zwischen etwa 30 % und etwa 65 % liegt. Eine ausführliche Ergebnisdarstellung ist in Anhang D angegeben.

10.3 Bewertung von Labordaten nach ISO/IEC Guide 98-3

Nach Gleichung (1) kann die Unsicherheit der Konzentration der Substanz x entsprechend den Regeln von ISO/IEC Guide 98-3 geschätzt werden:

$$u_{c_x}^2 = \left(\frac{v_x}{V_s \cdot R_x} \right)^2 \cdot u_{c_x}^2 + \left(\frac{c_x}{V_s \cdot R_x} \right)^2 \cdot u_{v_x}^2 + \left(\frac{c_x \cdot v_x}{V_s^2 \cdot R_x} \right)^2 \cdot u_{V_s}^2 + \left(\frac{c_x \cdot v_x}{V_s \cdot R_x^2} \right)^2 \cdot u_{R_s}^2 \quad (7)$$

oder in relativer Form (Gleichung (8)):

$$\frac{u_{c_x}^2}{c_x^2} = \frac{u_{v_x}^2}{v_x^2} + \frac{u_{V_s}^2}{V_s^2} + \frac{u_{R_x}^2}{R_x^2} \quad (8)$$

Weiterhin ist c_x durch Gleichung (9) definiert:

$$c_x = c_{st} \cdot \frac{I_x}{I_{st}} \quad (9)$$

Dabei ist

c_{st} die Konzentration der Substanz x in der Standardlösung in ng/l;

I_x die Peakfläche der Substanz x in der Aufarbeitungslösung in beliebigen Einheiten;

I_{st} die Peakfläche der Substanz x in der Standardlösung in beliebigen Einheiten.

Diese Beschreibungen gelten für das Verfahren mit externem Standard. Beim Verfahren des internen Standards ist I_x das Verhältnis der Peakfläche von Substanz x zur Peakfläche des internen Standards und I_{st} das Verhältnis der Peakfläche von Substanz x in der Standardlösung zur Peakfläche des internen Standards in der Standardlösung. Die Konzentrationen des internen Standards müssen in beiden Lösungen gleich sein.

Die Kombination von Gleichung (1) und Gleichung (9) ergibt Gleichung (10):