

Ersatz für
DIN EN 14662-1:2005-08

**Außenluft –
Verfahren zur Messung von Benzolkonzentrationen –
Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von Thermodesorption und
Gaschromatographie;
Deutsche Fassung EN 14662-1:2023**

Ambient air quality –
Standard method for measurement of benzene concentrations –
Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography;
German version EN 14662-1:2023

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène –
Partie 1: Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une
chromatographie en phase gazeuse;
Version allemande EN 14662-1:2023

Gesamtumfang 74 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 14662-1:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 134-04-02-01 UA „Messen organischer Verbindungen (I)“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss.

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14662-1:2005-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Einbeziehung der Option von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen, sodass nacheinander und/oder parallel ohne Eingreifen des Anwenders im Feld eine Reihe von Proben genommen werden kann;
- b) Spezifikation der entsprechenden Anforderungen an die „Typprüfung“ für die Prüfung und Anerkennung von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen;
- c) Einbeziehung von Optionen für Gasstandard-Kalibrierungen neben der Dotierung mit Flüssigkeiten, entsprechend bewährten Praktiken;
- d) umfassende Aktualisierungen zu technischen Aspekten, einschließlich Unsicherheitsberechnungen, entsprechend den neuesten Normen.

Frühere Ausgaben

DIN EN 14662-1: 2005-08

Deutsche Fassung

Außenluft —
Verfahren zur Messung von Benzolkonzentrationen —
Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von
Thermodesorption und Gaschromatographie

Ambient air quality —
Standard method for measurement of benzene
concentrations —
Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption
and gas chromatography

Qualité de l'air ambiant —
Méthode normalisée pour le mesurage de la
concentration en benzène —
Partie 1: Prélèvement par pompage suivi d'une
désorption thermique et d'une chromatographie en
phase gazeuse

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 20. November 2023 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

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	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Beschreibung des Verfahrens	10
4.1 Kurzbeschreibung	10
4.2 Reagenzien und Materialien	10
4.2.1 Benzol	10
4.2.2 Lösungsmittel zur Verdünnung	10
4.2.3 Verdünnungsgas	10
4.2.4 Inertgas zur Konditionierung von Sammlern	10
4.2.5 Kalibrierstandards in Sammlern	11
4.2.6 Herstellung von Kalibriergasgemischen	11
4.2.7 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Kalibriergasgemischen	11
4.2.8 Herstellen von Standardlösungen für die Flüssigdotierung	12
4.2.9 Stabilität der Standardlösungen	12
4.2.10 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Standardlösungen	12
4.3 Geräte	12
4.3.1 Sammler	13
4.3.2 Sammler und Kappen	13
4.3.3 Arten von Probenahmeeinrichtungen	13
4.3.4 Sequentielle Probenahmeeinrichtungen	14
4.3.5 Rohrleitungen	15
4.3.6 Gerät zur Volumenstromkalibrierung	15
4.3.7 Gaschromatograph	15
4.3.8 Apparatur zur Thermodesorption (TD)	15
4.4 Sammlerkonditionierung und Blindprobenprüfung	16
4.4.1 Allgemeines	16
4.4.2 Anfängliche Konditionierung	16
4.4.3 Fortlaufende Konditionierung	17
4.4.4 Blindprobenprüfung	17
4.5 Einstellen des Probenahmeverbinderstroms	17
4.6 Probenahme	17
5 Probenahmeeinrichtung mit Lufteinlass/-verteiler	18
5.1 Allgemeines	18
5.2 Probenahmeort	19
5.2.1 Allgemeines	19
5.2.2 Schutzvorrichtung	19
5.2.3 Positionierung des Einlasses	19
5.3 Probenzufuhr	19
5.3.1 Allgemeines	19
5.3.2 Aufbau	19
5.3.3 Partikelfilter	19
5.3.4 Konditionierung	20
6 Typprüfung	20
6.1 Allgemeines	20
6.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	20
6.3 Programm der Typprüfung	24
6.3.1 Laborprüfungen	24
6.3.2 Auswertung der Prüfergebnisse	30
7 Feldbetrieb und fortlaufende Qualitätskontrolle	31

7.1	Allgemeines	31
7.2	Häufigkeit von Kalibrierungen, Prüfungen und Wartung	31
7.3	Wartung der Probenahmeeeinrichtung	32
7.4	Prüfung der Sensoren der Probenahmeeeinrichtung	32
7.5	Kalibrierung der Sensoren der Probenahmeeeinrichtung	33
7.6	Prüfung des Volumenstroms der Probenahmeeeinrichtung	33
7.7	Kalibrierung des Volumenstroms der Probenahmeeeinrichtung	33
7.8	Leckageprüfung der Probenahmeeeinrichtung	33
7.9	Probenverluste in der Probenahmeeeinrichtung	34
8	Bestimmung der Messunsicherheit	34
8.1	Allgemeines	34
8.2	Parameter, die zur Messunsicherheit beitragen	34
8.2.1	Zu bewertende Parameter und Mindestanforderungen	34
8.2.2	Unsicherheit zwischen Laboren	35
9	Bericht	35
10	Anwendungshinweise	35
Anhang A (informativ) Sorbentienauswahl und -eigenschaften		37
Anhang B (informativ) Analyse exponierter Sammler		39
B.1	Sicherheitsvorkehrungen	39
B.2	Thermodesorption	39
B.3	Bestimmung der Desorptionsausbeute	40
B.4	Kalibrierung	40
B.5	Bestimmung der Probenkonzentration	41
B.6	Berechnung der Massenkonzentration von Benzol	41
Anhang C (informativ) Bestimmung des Durchbruchvolumens von Gasstandards		42
C.1	Reagenzien	42
C.2	Geräte	42
C.3	Bestimmung	42
C.4	Berechnungen	43
Anhang D (informativ) Bestimmung der Durchbruchvolumina aus extrapolierten Retentionsvolumina		44
D.1	Geräte	44
D.2	Reagenzien	44
D.3	Bestimmung	44
D.4	Auswertung der Ergebnisse	44
Anhang E (informativ) Bewertung der Leistungsindikatoren und Unsicherheitsbeiträge		45
E.1	Allgemeines	45
E.2	Probenvolumen	45
E.2.1	Allgemeines	45
E.2.2	Kalibrierung und Messung der Volumenstromprobe	46
E.2.3	Probenahmedauer	47
E.2.4	Umrechnung des Probenvolumens auf STP	47
E.3	Desorptionsausbeute und Wiederholpräzision der Analyse	49
E.3.1	Einleitung	49
E.3.2	Desorptionsausbeute	49
E.3.3	Wiederholpräzision der Analyse	49
E.4	Benzolmasse in der Probe	50
E.4.1	Allgemeines	50
E.4.2	Probenahmewirkungsgrad	50
E.4.3	Probenstabilität	50
E.4.4	Korrekturen der gemessenen Benzolmasse	51
E.4.5	Kombinierte Unsicherheit der gemessenen Benzolmasse	53
E.4.6	Kombinierte Unsicherheit in der als Probe genommenen Benzolmasse	53
E.5	Benzolmasse im Blindwert	53
E.6	Kombinierte Unsicherheit der Benzolkonzentration	54
E.7	Erweiterte Unsicherheit	54
E.8	Unsicherheit aus Leistungsanforderungen	54

E.8.1	Allgemeines	54
E.8.2	Analytzutritt aus der Luftprobe	54
E.8.3	Analytzutritt aus der Außenluft	56
E.8.4	Verlust von sorbiertem Analyten	56
E.9	Unsicherheit zwischen Laboren	59
E.10	Beispiel für die Berechnung der Unsicherheitsbilanz	60
Anhang F (informativ)	Vergleichspräzision, Validierung und Vergleichstests	62
Anhang G (informativ)	Leistungskenngrößen	63
G.1	Stand der Technik	63
G.2	Ergebnisse von Vergleichen zwischen Laboren	64
Anhang H (informativ)	Probenahmeausrüstung	66
Anhang I (informativ)	Signifikante technische Änderungen	70
Literaturhinweise		71

Bilder

Bild C.1	— Schematische Darstellung des Aufbaus zur Bestimmung des Durchbruchsvolumens	43
Bild E.1	— Maximale Abweichung aufgrund von AIFABS	56
Bild E.2	— Maximale Abweichung aufgrund von LORA	58
Bild E.3	— Linearer Abbau des Analyten und Höchstanzahl von Probenahmetagen	59
Bild H.1	— Einzelprobenahmeeinrichtung	66
Bild H.2	— Einzelprobenahmeeinrichtung — 2 oder mehr Sammler	67
Bild H.3	— Sequentieller Sammler für Einfachbeprobung	68
Bild H.4	— Sequentieller Sammler für Parallelbeprobung	69

Tabellen

Tabelle 1	— Anforderungen an die Probenahmeausrüstung	22
Tabelle 2	— Anforderungen an die Analyse	24
Tabelle 3	— Berechnung der Messunsicherheit	30
Tabelle 4	— Erforderliche Häufigkeit von Kalibrierung, Prüfungen und Wartung	32
Tabelle 5	— Unsicherheitsparameter und Mindestanforderungen	34
Tabelle A.1	— Extrapolierte Retentionsvolumina und sichere Probenahmevolumina für Benzol bei 20 °C	37
Tabelle A.2	— Orientierungshilfe zur Sorbenswahl	37
Tabelle A.3	— Orientierungshilfe zur Sorbensanwendung	38
Tabelle E.1	— Orientierungshilfe für Prüfungen zur Sorbensselektivität	52
Tabelle E.2	— Unsicherheitsbeitrag zur Vergleichspräzisionsprüfung zum Ausschluss von AIFABS	55
Tabelle E.3	— Unsicherheitsbeitrag zur Vergleichspräzisionsprüfung zur LORA-Evaluierung	57
Tabelle E.4	— Beispiel für die Unsicherheitsbilanz	60
Tabelle G.1	— Unsicherheitsdaten aus der Literatur	63
Tabelle G.2	— Ergebnisse von Vergleichen zwischen Laboren	64

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 14662-1:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2024, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2024 zurückgezogen werden.

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.

Dieses Dokument ersetzt EN 14662-1:2005.

Im Vergleich zur vorherigen Ausgabe wurden die folgenden technischen Änderungen vorgenommen:

- Einbeziehung der Option von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen, sodass nacheinander und/oder parallel ohne Eingreifen des Anwenders im Feld eine Reihe von Proben genommen werden kann;
- Spezifikation der entsprechenden Anforderungen an die „Typprüfung“ für die Prüfung und Anerkennung von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen;
- Einbeziehung von Optionen für Gasstandard-Kalibrierungen neben der Dotierung mit Flüssigkeiten, entsprechend bewährten Praktiken;
- umfassende Aktualisierungen zu technischen Aspekten, einschließlich Unsicherheitsberechnungen, entsprechend den neuesten Normen.

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 Europäische Norm 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.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument gibt eine allgemeine Anleitung zur Probenahme und Analyse von Benzol in Luft durch Probenahme mit einer Pumpe, Thermodesorption und Kapillargaschromatographie.

Dieses Dokument ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Methodik, die als Grundlage des Referenzverfahrens der Europäischen Union zur Bestimmung von Benzol in Außenluft [1] gewählt wurde, um Messergebnisse mit Grenzwerten mit einem einjährigen Bezugszeitraum zu vergleichen.

Dieses Dokument ist anwendbar für die Messung von Benzol in einem Konzentrationsbereich von ungefähr $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Luftproben werden typischerweise über einen Zeitraum von einigen Stunden bis 7 Tagen gesammelt.

Die Obergrenze des nutzbaren Bereichs ist durch die Sorptionskapazität (das sichere Probenahmenvolumen) des Sorbens und den linearen dynamischen Bereich der Säule und des Detektors des Gaschromatographen oder durch das Probeteilungsvermögen des verwendeten Analysengeräts gegeben. Die Untergrenze des nutzbaren Bereichs hängt vom Rauschpegel des Detektors sowie den Benzolblindwerten und/oder störenden Artefakten auf dem Sorbens ab. Bei Sorbenzien aus graphitiertem Kohlenstoff liegen Artefakte typischerweise im sub-ng-Bereich, in anderen Sorbenzien, z. B. porösen Polymeren, wurden auch größere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Die Nachweisgrenze beträgt ungefähr 1/10 der unteren Grenze des Konzentrationsbereichs.

Dieses Dokument gibt eine allgemeine Anleitung zur Probenahme von Benzol mit entweder einer Einzelprobeneinrichtung, die nach jedem Expositionszeitraum manuell ausgetauscht wird, oder einer sequentiellen Probeneinrichtung, mit der mehrere Proben ohne Eingriff des Anwenders gelagert und exponiert werden können. Es gibt verschiedene Analysenverfahren und eine geeignete Vorgehensweise zur Analyse von Proben und Blindproben und zur Berechnung von Benzolkonzentrationen wird in Anhang B beschrieben.

ANMERKUNG Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren kann unter der Bedingung dokumentierter Validierungsprüfungen zur Bestimmung anderer Verbindungen neben Benzol angewandt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 16017-1, *Innenraumlufte, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz — Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie — Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16017-1)*

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

Durchbruchsvolumen

Volumen einer Gas-in-Luft-Probe für eine Sorptionsröhrchen-Analyt-Kombination, das durch den vorderen Abschnitt eines Sorptionsröhrchens geleitet werden kann, bevor die eluierende Konzentration des gasförmigen Analyten 5 % der aufgegebenen Prüfkonzentration erreicht

3.2

Kalibriergasgemisch

rückführbares Gasgemisch ausreichender Stabilität und Homogenität, dessen Zusammensetzung zur Kalibrierung eines Messgerätes oder zur Validierung eines Mess- oder Gasanalyseverfahrens sachgerecht festgestellt ist

3.3

zertifiziertes Referenzmaterial CRM

Referenzmaterial, das durch ein messtechnisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en) charakterisiert und durch ein Zertifikat begleitet wird, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, die zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der messtechnischen Rückführung angegeben werden

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.2] [2]

3.4

kombinierte Standardunsicherheit

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, wenn diese Ergebnis aus den Werten einer Anzahl anderer Größen gewonnen wird. Sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Gliedern, wobei die Glieder Varianzen oder Kovarianzen dieser anderen Größen sind, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Größen variiert

[QUELLE: JCGM 100:2008, 2.3.4] [3]

3.5

zuständige Behörde

Organisation, die die Anforderungen von EU-Richtlinien umsetzt und Anlagen, die die Anforderungen der geltenden Europäischen Normen einhalten müssen, beaufsichtigt

Anmerkung 1 zum Begriff: In Bezug auf die Überwachung der Beschaffenheit der Außenluft handelt es sich um eine Behörde, die eine oder mehrere der in Artikel 3 der Richtlinie 2008/50/EG aufgeführten Aufgaben ausführt.

3.6

zuständige Stelle

Organisation, die der zuständigen Behörde im Mitgliedstaat gegenüber ihre Kompetenz für eine spezifische Aufgabe nachweisen kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die die erforderlichen Prüfungen durchführende zuständige Stelle sollte nachweisen können, dass sie konform zu den Anforderungen international anerkannter Normen für Prüflaboratorien arbeitet.

Anmerkung 2 zum Begriff: EN ISO/IEC 17025 ist die international anerkannte gültige harmonisierte Norm.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die formelle Akkreditierung nach EN ISO/IEC 17025 durch ein Mitglied der Europäischen Akkreditierungsorganisation ist ein Konformitätsnachweis.

3.7

Desorptionsausbeute

Verhältnis der Masse des von einem Sammler desorbierten Analyten zur gesammelten Masse

3.8

erweiterte Unsicherheit

Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden können.

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Anteil kann als Überdeckungswahrscheinlichkeit oder Vertrauensniveau des Bereiches angesehen werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Um dem durch die erweiterte Messunsicherheit gekennzeichneten Bereich ein spezielles Vertrauensniveau zuzuordnen, sind explizite oder implizite Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung erforderlich, die durch das Messergebnis und die kombinierte Standardunsicherheit (3.4) charakterisiert wird. Das Vertrauensniveau, das diesem Bereich zugeordnet werden kann, kann nur in dem Maße bekannt sein, wie solche Annahmen gerechtfertigt sind.

[QUELLE: JCGM 100:2008, 2.3.5] [3]

3.9

Referenzmaterial

RM

Material, das im Hinblick auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en) ausreichend homogen und stabil ist und hergestellt wurde, um für dessen vorgesehene Verwendung in einem Messverfahren geeignet zu sein

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.1] [2]

3.10

Wiederholbedingung von Messungen

Wiederholbedingung

Messbedingung aus einer Menge von Bedingungen, die dasselbe Messverfahren, dieselben Bediener, dasselbe Messsystem, dieselben Betriebsbedingungen und denselben Ort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder ähnlichen Objekten während eines kurzen Zeitintervalls umfassen

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.20] [4]

3.11

Retentionsvolumen eines Sorptionsröhrchens

Elutionsvolumen am Peakmaximum eines kleinen Aliquots von gasförmigem Benzol, das mit Luft oder chromatographischem Trägergas aus dem Röhrchen eluiert wurde

3.12

sicheres Probenahmenvolumen

SSV, en: safe sampling volume

Luftvolumen, das unter vorgeschriebenen Bedingungen ohne Benzoldurchbruch sicher durch einen Sammler gesaugt werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: EN ISO 16017-1 enthält weitere Informationen.

3.13

Probenzufuhr

inerte Komponentengruppe zum Transport der Luft an den Einlass der Probenahmeeinrichtung (3.15) oder sequentiellen Probenahmeeinrichtung (3.17), ohne die Benzolkonzentration zu beeinflussen

3.14

Sammler

mit einer bekannten Sorbensmasse gefülltes Probenahmeröhrchen zur Sorption von Benzol aus Außenluft

3.15

Probenahmeeinrichtung

Einrichtung, um einen oder mehrere Sammler (3.14) über eine vorgeschriebene Probenahmedauer einem konstanten Luftstrom auszusetzen, bis das erforderliche Luftvolumen gesammelt wurde

3.16

Probenahmewirkungsgrad

Verhältnis der Masse der von einem Sammler (3.14) gesammelten zur aufgegebenen Masse an Analyt

3.17

sequentielle Probenahmeeinrichtung

automatisierte Probenahmeeinrichtung, die mehrere Sammler (3.14) aufnehmen und der Reihe nach über eine vorgeschriebene Dauer ohne Eingriff des Anwenders einem konstanten Luftstrom aussetzen kann, bis die erforderlichen Luftvolumen in den Sammlern gesammelt wurden

3.18

Signal-Rausch-Verhältnis

Maß zum Vergleich des Signalpegels mit dem Pegel des Hintergrundrauschens

Anmerkung 1 zum Begriff: Es ist auch möglich, die chromatographische Nachweisgrenze mithilfe des Signal-Rausch-Verhältnisses abzuschätzen. So kann beispielsweise der mittlere Rauschpegel über eine Strecke von zehn Halbwertsbreiten vor und nach dem Peak geschätzt werden. Das Dreifache dieses Rauschpegels wird dann als Nachweisgrenze festgelegt [5].

3.19

Standardunsicherheit

als Standardabweichung angegebene Unsicherheit eines Messergebnisses

[QUELLE: JCGM 100:2008, 2.3.1] [3]

3.20

Messunsicherheit

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Parameter kann beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon) oder die halbe Breite eines Bereiches sein, der ein festgelegtes Vertrauensniveau hat.

Anmerkung 2 zum Begriff: Messunsicherheit enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse einer Messreihe ermittelt und durch empirische Standardabweichungen gekennzeichnet werden. Die anderen Komponenten, die ebenfalls durch Standardabweichungen charakterisiert werden können, werden aus angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ermittelt, die sich auf Erfahrung oder andere Informationen gründen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Es wird vorausgesetzt, dass das Messergebnis der beste Schätzwert für den Wert der Messgröße ist, und dass alle Komponenten der Messunsicherheit zur Streuung beitragen, eingeschlossen diejenigen, welche von systematischen Einwirkungen herrühren, z. B. solche, die von Korrekturen und Bezugsnormen stammen.

[QUELLE: JCGM 100: 2008, 2.2.3] [3].

Es wird darauf hingewiesen, dass die Begriffe Außenluft und Grenzwert in der Richtlinie 2008/50/EG [1] festgelegt sind.

4 Beschreibung des Verfahrens

4.1 Kurzbeschreibung

Ein gemessenes Probenluftvolumen wird durch einen Sammler (3.14) gesaugt. Bei der Wahl geeigneter Sorbentien wird das Benzol vom Sorbens zurückgehalten und so aus dem Luftstrom entfernt. Das (in jedem Sammler) adsorbierte Gas wird durch Wärme desorbiert und mit inertem Trägergas in einen Gaschromatograph, der mit Chromatographiesäule und geeignetem Detektor ausgerüstet ist, überführt und dort analysiert. Die Apparatur muss mit einer der folgenden Techniken kalibriert werden:

- Dotierung von Gas oder Flüssigkeit auf einen Sammler;
- Referenzmaterial (3.9) im Sammler.

4.2 Reagenzien und Materialien

Die Bestimmung der Verunreinigungen in allen bei der Vorbereitung verwendeten Materialien (Gas oder Flüssigkeit) wirkt sich auf die Unsicherheit (3.20) in Bezug auf den Komponentengehalt aus. Anforderungen an die Reinheitsanalyse der bei der Vorbereitung von Kalibrierstandards für Gase verwendeten Reagenzien und Materialien werden in ISO 19229:2019 [7] beschrieben.

Es dürfen nur kalibrierte Glasgeräte und Spritzen verwendet werden, um die Rückführbarkeit des Volumens auf Primärstandards sicherzustellen.

4.2.1 Benzol

Benzol wird zur Kalibrierung benötigt, entweder durch Dotierung von Sammlern (3.14) mit Gas (4.2.6 bis 4.2.7) oder Flüssigkeit (4.2.8 bis 4.2.10). Das verwendete Benzol muss eine Reinheit von mindestens 99,5 % aufweisen.

4.2.2 Lösungsmittel zur Verdünnung

Zur Herstellung von Kalibriermischungen für die Dotierung mit Flüssigkeit (4.2.8) ist ein Verdünnungslösungsmittel erforderlich. Es ist zu prüfen, ob Benzolverunreinigungen im Lösungsmittel oder andere gaschromatographische Störkomponenten mit Benzol vorhanden sind und diese müssen geringer als 10 % der niedrigsten als Kalibrierstandard eingebrachten Benzolmasse sein. Zur Beurteilung der Reinheit muss das gleiche Volumen wie das Volumen des niedrigsten Kalibrierstandards eingebracht werden.

Häufig wird Methanol verwendet. Andere Lösungsmittel dürfen verwendet werden, sofern sie die gaschromatographische Analyse nicht durch Co-Elution oder Änderung des Detektorsignals stören.

4.2.3 Verdünnungsgas

Verdünnungsgas, z. B. trockene Luft oder Stickstoff, ist zur Herstellung von Kalibriergasgemischen (3.2), zur Herstellung von Kalibrierstandards in Sammlern (3.14) und zur Reinigung der Sammler erforderlich. Der Gehalt von Benzolverunreinigungen im Gas oder anderen gaschromatographischen Störkomponenten mit Benzol muss geringer als 10 % der niedrigsten, als Kalibrierstandard eingebrachten Benzolmasse sein. Zur Beurteilung der Reinheit muss das gleiche Volumen wie das Volumen des niedrigsten Kalibrierstandards eingebracht werden.

4.2.4 Inertgas zur Konditionierung von Sammlern

Die Reinheit der zur Konditionierung von Sammlern (3.14) verwendeten Inertgase, typischerweise Stickstoff oder Helium, muss so sein, dass die konditionierten Sammler den in Tabelle 1 angegebenen Anforderungen an Blindproben entsprechen.

Um das Risiko der Sorbensoxidation zu minimieren, werden Sauerstofffilter in der Inertgasversorgungsleitung empfohlen.

4.2.5 Kalibrierstandards in Sammlern

Kalibrierstandards in Sammlern (3.14) werden vorzugsweise durch das Beaufschlagen der Sammler mit der erforderlichen Benzolmenge in der Gasphase aus den Kalibriergasgemischen (3.2) (siehe 4.2.6 und 4.2.7) hergestellt, da dieses Verfahren der Probenahmesituation in der Praxis am nächsten kommt.

ANMERKUNG 1 Die in 4.2.7 bis 4.2.10 angegebenen Bereiche der Beaufschlagung sind nicht verbindlich; sie entsprechen etwa dem in Abschnitt 1 angegebenen Anwendungsbereich.

Falls diese Herstellungsart nicht praxisgerecht ist, dürfen Kalibrierstandards mit einem Dotierungsverfahren mit flüssigem Benzol (siehe 4.2.8 bis 4.2.10) hergestellt werden, vorausgesetzt, dass die Genauigkeit des Dotierungsverfahrens entweder:

- a) durch die Anwendung von Verfahren, die vollständig auf Primärstandards der Masse rückführbare Dotier-niveaus liefern, erzielt wurde oder
- b) durch den Vergleich mit Referenzmaterialien (3.9) (sofern verfügbar), mit Standards auf Basis von Kalibriergasgemischen oder mit Ergebnissen von Referenzmessverfahren bestätigt wurde.

ANMERKUNG 2 Siehe 4.2.10 zur Masse des im Kalibrierstandard zurückgehaltenen Lösungsmittels.

Um Matrixeffekte zu minimieren, sollten Kalibrierstandards hinsichtlich Sorbensart, Partikelgröße und Sorbensmasse eng auf die Sammler abgestimmt werden.

Für eine vollständige Kalibrierung sind Kalibrierstandards mit mindestens 5 Massenniveaus erforderlich (4.7.3) und der Massenbereich für Benzol muss den maximalen Bereich abdecken, der bei den Feldmessungen erwartet wird.

Die maximale zulässige Unsicherheit (3.20) bei der Herstellung von Kalibrierstandards in Sammlern beträgt 5 % mit einem Vertrauensniveau von 95 %.

4.2.6 Herstellung von Kalibriergasgemischen

Kalibriergasgemische (3.2) mit bekannten Benzolkonzentrationen sind mithilfe eines anerkannten Verfahrens herzustellen. Die in EN ISO 6142-1 [8], EN ISO 6144 [9] und EN ISO 6145-1 [10] beschriebenen Verfahren sind geeignet. Falls das Verfahren nicht unter Bedingungen angewendet wird, die eine vollständige metrologische Rückführbarkeit der hergestellten Konzentrationen auf Primärnormale der Substanzmenge, Masse und/oder Volumen erlauben, müssen die Konzentrationen mithilfe eines unabhängigen Verfahrens, z. B. EN ISO 6143 [11] oder ISO 12963 [12], bestätigt werden.

Für die Umrechnung der Zusammensetzung des Kalibriergasgemisches in die Massenkonzentration (Masse je Volumen) ist z. B. EN ISO 14912 [13] zu verwenden.

ANMERKUNG Kalibriergasgemische können für den gesamten Bereich der in Außenluft vorkommenden Benzolkonzentrationen hergestellt oder bezogen werden. Die niedrigeren Konzentrationen ($0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) werden typischerweise mittels dynamischer Verfahren (ISO 6145-1) erhalten.

4.2.7 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Kalibriergasgemischen

Beaufschlagte Sammler (3.14) werden mittels Durchleiten eines genau bekannten Volumens des Kalibriergasgemisches (3.2) durch den Einlass der konditionierten Sammler, z. B. mithilfe eines konstanten Volumenstroms unter Verwendung einer Pumpe, wie in 4.5 und 4.6 beschrieben, hergestellt. Das Volumen des entnommenen Kalibriergases darf das sichere Probenahmenvolumen (3.12) des Sorbens nicht überschreiten. Nach der Beladung wird der Sammler abgetrennt und verschlossen. Um die Konsistenz des Detektorsignals sicherzustellen, sind bei jeder Sammlercharge frische Standards, die dem Konzentrationsbereich $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entsprechende Benzolniveaus in den Proben abbilden, herzustellen oder dotierte Kontrollproben zu verwenden.

ANMERKUNG Bei der Außenluftüberwachung liegen die gesammelten Benzolmassen typischerweise zwischen 5 ng und 5 µg je Sammler. Daher ermöglichen Beladungsvolumen von 1 l eines 5 µg/m³-Kalibrierstandards bis 10 l eines 500 µg/m³-Kalibrierstandards die Abdeckung der unteren und oberen Konzentrationsbereiche.

4.2.8 Herstellen von Standardlösungen für die Flüssigdotierung

4.2.8.1 Allgemeines

Zur Herstellung von Standardlösungen wird die Gravimetrie empfohlen.

4.2.8.2 Lösung mit ungefähr 5 mg/ml Benzol

Ein 100-ml-Messkolben wird gewogen und ungefähr 75 ml des Verdünnungslösungsmittels (4.2.2) werden in den Kolben gegeben. Danach werden ungefähr 500 mg Benzol in den Kolben eingewogen. Der Kolben wird mit Verdünnungslösungsmittel auf 100 ml aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen, gewogen und zum Vermischen geschüttelt.

Um eine der Anwendung angemessene Unsicherheit (3.20) der zugefügten Benzolmasse sicherzustellen, muss die Unsicherheit der Wägung ($k = 2$) unter ± 70 µg liegen.

Diese Stammlösung ist auf geeignete Konzentrationen zu verdünnen, um Massen zu erhalten, die den bei den Außenluftmessungen erwarteten entsprechen.

ANMERKUNG Bei Außenluftmessungen liegen die gesammelten Benzolmassen typischerweise zwischen 5 ng und 5 µg je Sammler (3.14). Daher ermöglicht die Beladung mit Volumen von 1 µl flüssiger Standardlösungen innerhalb des Konzentrationsbereichs 5 µg/ml bis 5 mg/ml die Abdeckung der unteren und oberen Konzentrationsbereiche.

4.2.9 Stabilität der Standardlösungen

Frische Standardlösungen müssen wöchentlich hergestellt werden oder sogar öfter, falls Hinweise auf Qualitätsminderung vorliegen.

4.2.10 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Standardlösungen

Kalibrierstandards werden durch Zugabe von 1 µl einer flüssigen Standardlösung in den Einlass der konditionierten Sammler (3.14) in einen Verdünnungsgasstrom mit einer kalibrierten 1-µl-Präzisionsspritze hergestellt. Ein Sammler wird bei Umgebungstemperatur an einer geeigneten Injektionseinrichtung mit Einlassseptum angebracht, durch die das Verdünnungsgas mit 100 ml/min eingebracht wird. Die Standardlösung wird durch das Septum eingespritzt und es wird mindestens 5 min gespült. Der Sammler wird dann abgenommen und verschlossen. Für jede Sammlercharge werden frische Kalibrierstandards hergestellt. Die zur Kalibrierung verwendeten Sammler müssen bei Umgebungstemperatur aufbewahrt werden.

Je nach Flüchtigkeit des Verdünnungslösungsmittels und der Auswahl des Sorbens in den Sammlern ist es nicht unbedingt möglich, das Verdünnungslösungsmittel beim Beladungsvorgang selektiv zu entfernen, ohne die Retention von Benzol zu beeinträchtigen. Die Volumen der Flüssigstandardinjektion sollten 1 µl oder niedriger sein, um die Störung durch das Lösungsmittel in der nachfolgenden Analyse zu minimieren, da es in den meisten Fällen nicht möglich ist, das Lösungsmittel selektiv zu eliminieren.

ANMERKUNG Mit Anschlüssen aus PTFE oder ähnlichem werden die Sammler so an die Injektionseinrichtung angeschlossen, dass ein dichter Sitz ohne Beschädigung des Sammlerendes sichergestellt ist.

4.3 Geräte

Die nachfolgend aufgeführten Laborgeräte sind erforderlich.

4.3.1 Sammler

Die Sammler (3.14) müssen mit der verwendeten Thermodesorptionsapparatur kompatibel sein (4.3.8). Sie bestehen typischerweise, aber nicht ausschließlich, aus Röhrchen aus nicht rostendem Stahl mit einem Außendurchmesser von 6,4 mm (1/4 Zoll), einem Innendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 90 mm. Es dürfen auch Sammler mit anderen Abmessungen verwendet werden, die in Anhang A angegebenen sicheren Probenahmevolumina (SSV) (3.12) beruhen jedoch auf diesen Sammlerabmessungen. Ein Ende des Sammlers ist markiert, z. B. mit einem ungefähr 10 mm vom Probeneinlassende entfernten eingekerbten Ring. Die Sammler sind mit vorkonditioniertem Sorbens so befüllt, dass sich das Sorbensbett innerhalb der beheizten Zone des Desorbers befindet mit einem Abstand von mindestens 14 mm von jedem Ende, um Fehler durch diffuses Eindringen bei sehr niedrigen Pumpenvolumenströmen zu minimieren. Sammler enthalten je nach Sorbensdichte zwischen 200 mg und 1 000 mg Sorbens. Die Sorbenzien werden durch Siebe aus nicht rostendem Stahl und/oder unsilanisierte Glaswollepfropfen zurückgehalten.

4.3.2 Sammler und Kappen

Die Sammler (3.14) müssen entsprechend den Anforderungen von EN ISO 16017-1 oder äquivalent verschlossen werden, z. B. mit Metallschraubkappen mit PTFE-Dichtungen.

4.3.3 Arten von Probenahmeeinrichtungen

4.3.3.1 Allgemeines

Es gibt mehrere mögliche Konfigurationen für Probenahmeeinrichtungen (3.15), die jeweils verschiedene spezifische Anforderungen erfüllen.

Bei allen nachfolgend beschriebenen Probenahmeeinrichtungen sollten Volumenstrom und Probenahmedauer so sein, dass die in Anhang A angegebenen sicheren Probenahmevolumina (3.12) nicht überschritten werden.

Mögliche Konfigurationen für Probenahmeeinrichtungen werden nachfolgend aufgeführt.

4.3.3.2 Einzelprobenahmeeinrichtung

Probenahmeeinrichtung (3.15) mit einem Sammler (3.14), der fähig ist, einen konstanten, kalibrierten Luftvolumenstrom im Bereich von 5 ml/min bis 200 ml/min über die erforderlichen Probenahmedauer (typischerweise wenige Stunden bis 7 Tage) aufrecht zu erhalten. Zur Volumenstromsteuerung dürfen die folgenden Möglichkeiten eingesetzt werden:

- eine Pumpe mit einstellbarem Volumenstrom;
- eine Vakuumpumpe mit kritischer Düse;
- ein mit Vakuumpumpe betriebener Massenflussregler;
- eine Vakuumpumpe mit konstantem Druckabfall über eine Flussbegrenzung.

Der Volumenstrom und die Probenahmedauer sollten so sein, dass die in Anhang A angegebenen sicheren Probenahmevolumina (3.12) nicht überschritten werden.

Um die analytische Unsicherheit (3.20) zu minimieren, sollten der Volumenstrom und die Probenahmedauer die Sorption von mindestens 20 ng Benzol auf dem Sammler erlauben.

ANMERKUNG Falls kein Massenflussregler im System verwendet wird, sind Temperatur- und Druckmessungen zur Bestimmung des Probenvolumens erforderlich.

4.3.3.3 Mehrfachprobenahmeeinrichtung

Dieser Gerätetyp ist dem in 4.3.3.2 beschriebenen ähnlich, hat aber statt eines einzelnen Sammlers (3.14) zwei oder mehr parallel angeschlossene Sammler und der Probenluftvolumenstrom wird in regelmäßigen Wechseln durch die verschiedenen Sammler geleitet, um die Gesamtprobenahmedauer und die Zeit zwischen den Austauschen zu verlängern.

4.3.3.4 Parallele Probenahmeeinrichtung

Bei dieser Geräteart handelt es sich um eine Variation der in 4.3.3.3 beschriebenen, bei der zwei oder mehr Sammler (3.14) für die gleichzeitige (d. h. parallele) Probenahme eingerichtet werden können. Dies kann sinnvoll sein, wenn Mehrfachanalysen erforderlich sind oder für eine Überprüfung des Probenahmewirkungsgrads (3.16). Dabei können verschiedene Volumenströme für die Sammler erforderlich sein. Weitere Betriebsanforderungen sind mit 4.3.3.2 identisch.

4.3.4 Sequentielle Probenahmeeinrichtungen

4.3.4.1 Allgemeines

Es gibt mehrere mögliche Konfigurationen für sequentielle Probenahmeeinrichtungen (3.17), die jeweils verschiedene spezifische Anforderungen erfüllen.

Mögliche Konfigurationen für sequentielle Probenahmeeinrichtungen werden nachfolgend aufgeführt.

4.3.4.2 Sequentielle Probenahmeeinrichtung für Einfachbeprobung

Ein automatisiertes Gerät, das mehrere Sammler (3.14) aufnimmt, um nacheinander (sequentiell) Proben zu sammeln. Es muss während der gesamten Probenahmedauer (typischerweise wenige Stunden bis 7 Tage) für jeden Sammler einen konstanten, kalibrierten Luftvolumenstrom im Bereich von 5 ml/min bis 200 ml/min aufrechterhalten können.

Der erste Sammler wird ausgewählt und ein bekanntes Außenluftvolumen hindurchgesaugt, während die anderen Sammler verschlossen bleiben. Nach Ablauf der Probenahmedauer für diesen Sammler wird dieser wieder verschlossen und Luft durch den nächsten Sammler gesaugt.

Jede Prozessphase (Probenahme, Lagerung vor und nach der Probenahme) wird durch die sequentielle Probenahmeeinrichtung gesteuert, um sicherzustellen, dass die Sammler über die gesamte Zeit, in der sie sich in der sequentiellen Probenahmeeinrichtung (3.17) befinden, vor Artefakteintrag (z. B. Querkontamination, Exposition gegenüber Gehäuseluft oder Außenluft) und Analytverlust geschützt sind. Es muss den anwendenden Personen möglich sein, den Volumenstrom und Probenahmedauer für jeden einzelnen Sammler einzustellen und aufzuzeichnen. Folgende weitere Informationen müssen aufgezeichnet werden: Datum und Uhrzeit der Probenahme, Schwankung des Volumenstroms und Gesamtvolumen der Luftprobe bei 20 °C und 101,3 kPa).

Die sequentielle Probenahmeeinrichtung muss Feldblindproben, wie in 4.6 beschrieben, aufnehmen können. Die Feldblindprobe muss wie die anderen Sammler verschlossen und gelagert werden.

4.3.4.3 Sequentielle Probenahmeeinrichtung für parallele Beprobung

Bei dieser Geräteart handelt es sich um eine Variation der in 4.3.4.2 beschriebenen, wobei zwei oder mehr Sammler (3.14) für die gleichzeitige (d. h. parallele) Probenahme eingerichtet werden können. Dies kann sinnvoll sein, wenn Mehrfachanalysen erforderlich sind oder für eine Überprüfung des Probenahmewirkungsgrads (3.16). Dabei können verschiedene Volumenströme für die Sammler erforderlich sein. Weitere Betriebsanforderungen sind mit 4.3.4.2 identisch.

4.3.4.4 Weitere Funktionen

Folgendes ist auch sinnvoll:

- Verschiedene Sammlerdurchmesser/Sammlerlängen;
- programmierbare Sammlerauswahl;
- Onlinezugriff auf Betriebs- und Konfigurationsparameter der Probenahmeeinrichtung (3.15) über RS232-/Ethernet-/Drahtlos-Kommunikation;
- Verfahren zum Umgang mit Stromunterbrechungen/Neustart der Probenahme;
- automatisierte elektronische Bestätigung der Sammleridentität;
- Möglichkeit zur Miteinbeziehung von Reservesammlern.

Bei all diesen Optionen ist die Wahrung der Integrität der Sammler (3.14) vor, während und nach der Probenahme wesentlich.

4.3.5 Rohrleitungen

Die Komponenten der Probenahmeeinrichtung (3.15) und Probenzufuhr (3.13) dürfen die Benzolmessung nicht beeinflussen.

Rohrleitungen, die zur Verbindung des Auslasses des Sammlers (3.14) mit der Pumpe oder dem Pumpmechanismus verwendet werden, müssen eine geeignete Länge und einen geeigneten Innendurchmesser aufweisen, um einen dichten Anschluss an die Pumpe und den Sammler oder Sammlerhalter, sofern verwendet, sicherzustellen.

Rohrleitungen, die zur Verbindung der Probenahmeeinrichtung für die Messung der Außenluft verwendet werden, müssen eine geeignete Länge und einen geeigneten Innendurchmesser aufweisen, um einen dichten Anschluss an den Einlass der Probenahmeeinrichtung sicherzustellen. Der Außenluftvolumenstrom durch diese externe Rohrleitung muss ausreichend hoch sein, sodass der Gesamtverlust der dem Probenahmesystem zugeführten Probengas kleiner als 2 % ist.

Es sollten inerte und nicht-ausgasende Materialien, z. B. PFA, PTFE, FEP, PVDF, nicht rostender Stahl (316SS), inert beschichteter nicht rostender Stahl, Borosilikatglas, verwendet werden.

4.3.6 Gerät zur Volumenstromkalibrierung

Volumenstrommessgerät, das über den gewünschten Volumenstrombereich auf ein Primärnormal des Volumenstroms rückführbar kalibriert ist (4.3.4.2). Die Unsicherheit (3.20) bei der Kalibrierung des Volumenstrommessgeräts muss $\leq 2\%$ für Prüfungen des Volumenstroms und $\leq 1\%$ für Kalibrierungen des Volumenstroms sein.

ANMERKUNG Die Verwendung eines nicht kalibrierten integralen Volumenstrommessgeräts zur Kalibrierung der Pumpenvolumenströme könnte zu großen systematischen Fehlern führen.

4.3.7 Gaschromatograph

Gaschromatograph mit geeignetem Detektor, der zur Messung von 0,5 ng Benzol bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 5 zu 1 und Linearität für Benzol über mindestens 3 Größenordnungen fähig ist.

Eine gaschromatographische Säule zur Trennung des Benzols von anderen Komponenten.

4.3.8 Apparatur zur Thermodesorption (TD)

Eine Apparatur zur zweistufigen Thermodesorption der Sammler (3.14) und die Überführung des desorbierten Gases mittels Inertgasstrom in einen Gaschromatographen ist erforderlich. Eine typische Apparatur enthält eine Haltevorrichtung für die zu desorbierenden Sammler beim Erhitzen und gleichzeitigen Spülen mit inertem Trägergas. Wichtige Funktionen für die zuverlässige analytische Thermodesorption sind:

- a) Verschließen der Sammler vor und nach der Desorption, um Analytverlust oder Eintrag von Artefakten aus der Laborluft zu verhindern;
- b) robuste Dichtigkeitsprüfung jedes Sammlers vor der Desorption (eine Dichtigkeitsprüfung bei Umgebungstemperatur und ohne Durchfluss erhält die Integrität der Sammler, die die Dichtigkeitsprüfung nicht bestehen, sodass diese später geprüft und analysiert werden können);
- c) Spülung der Luft aus den Sammlern vor der Desorption, um eine Zersetzung des Analyten oder Sorbens zu verhindern.

Desorptionstemperatur und -dauer sowie der Volumenstrom des Trägergases sind einstellbar. Bei der zweistufigen Desorption werden vom Sammler desorbierte Analyten zunächst auf einer kleinen Sorbenskühlfalle oder einer Vorrichtung zur Kryofokussierung erneut fokussiert, bevor Benzol bei der schnellen zweiten Desorption in einem dünnen Gasstrahl dann in die Kapillarsäule des Gaschromatographen injiziert oder überführt wird, wodurch die Peakbreite minimiert und die Empfindlichkeit optimiert wird. Sowohl bei der ersten Desorption (vom Sammler) als auch der zweiten Desorption (von der fokussierenden Falle) muss das Trägergas in Gegenrichtung (Rückspülung) zum Luft-/Gasfluss bei Probenahme/Fokussierung fließen.

ANMERKUNG 1 Die Apparatur kann über weitere Funktionen wie automatische Probenröhrchenbeladung, automatische Zugabe eines gasförmigen internen Standards in das Sammlerende vor der Desorption, automatische Trockenspülung der Sammler mit Trägergasfluss durch die Sammler in Probenahmerichtung (vor der Desorption, um bei der Analyse feuchter Luftproben Störungen durch Wasser zu minimieren), Option zur Probenteilung bei der ersten Desorption (zwischen Sammler und Fokussierfalle) und Option zur quantitativen erneuten Sammlung von Split-Volumenstrom zur wiederholten Analyse und Verfahrens-/Datenvalidierung, verfügen.

Die im Trägergas enthaltene desorbierte Probe muss über eine beheizte Transferleitung zum Gaschromatographen und der Kapillarsäule transportiert werden. Sofern erforderlich, sollte an dieser Stelle eine Splitoption gegeben sein, um die dem GC-System zugeführte Masse an Benzol zu verringern.

ANMERKUNG 2 Weitere Informationen sind im Anhang B enthalten.

4.4 Sammlerkonditionierung und Blindprobenprüfung

4.4.1 Allgemeines

Für die meisten Sorbenzien sind vom Hersteller vorgepackte und vorkonditionierte Sammler (3.14) erhältlich.

4.4.2 Anfängliche Konditionierung

Eine Partikelgröße von 0,18 mm bis 0,60 mm (30 mesh bis 80 mesh) wird empfohlen. Für kohlenstoffbasierte Sorbenzien wird eine Mindestgröße von 0,25 mm empfohlen. Partikelgrößen über 0,18 mm bis 0,60 mm dürfen verwendet werden, aber die in Anhang A angegebenen Durchbruchseigenschaften können dann beeinflusst werden. Kleinere Partikelgrößen werden wegen Problemen mit dem Rückdruck nicht empfohlen. Jedes Sorbens sollte idealerweise unter einem Strom Inertgas vorkonditioniert werden, indem es vor dem Packen der Sammler (3.14) über Nacht bei einer Temperatur von mindestens 25 °C unter dem für dieses Sorbens veröffentlichten Maximalwert erhitzt wird. Um die Rekontamination der Sorbenzien zu verhindern, müssen sie während des Abkühlens auf Raumtemperatur, der Lagerung und Beladung der Sammler in einer sauberen Atmosphäre aufbewahrt werden. Frisch gepackte Sammler müssen unbedingt für mehrere Stunden bei Temperaturen oberhalb der analytischen Desorptionsbedingungen, aber unter dem Maximalwert des Sorbens in einem Inertgasstrom (vorzugsweise Stickstoff oder Helium) von 30 ml/min bis 200 ml/min konditioniert werden. Der Inertgasstrom muss in Gegenrichtung zu der Richtung bei der Probenahme sein. Die analytischen Desorptionstemperaturen sollten möglichst unter der Temperatur der Konditionierung liegen. Alle Sammler müssen, sobald sie konditioniert sind, mit einer Kappe verschlossen werden (4.3.2) und bei Raumtemperatur in einer kontaminationssicheren Umgebung gelagert werden.

ANMERKUNG In Anhang B ist eine Beschreibung von Sorbenzien und in Anhang C eine Anleitung zu deren Auswahl angegeben. Äquivalente Sorbentien dürfen verwendet werden. Eine Anleitung zur Konditionierung von Sorbentien und analytische Desorptionsparameter sind in Anhang D enthalten.

4.4.3 Fortlaufende Konditionierung

Vor der Anwendung müssen Sammler (3.14) durch Desorption bei oder gerade über der analytischen Desorptionstemperatur (siehe Anhang D) neu konditioniert werden. Je nach Sorbens liegt die Konditionierungsdauer bei einem Trägergasfluss von 30 ml/min bis 200 ml/min zwischen 10 min und mehreren Stunden. Der Inertgasstrom muss in Gegenrichtung zur Richtung bei der Probenahme erfolgen.

Die Sammler müssen, wenn sie nicht zur Probenahme verwendet oder konditioniert werden, mit Metallschraubkappen mit PTFE-Dichtkonen (4.3.2) verschlossen und in einem luftdichten, nicht emittierenden Behälter, der keinen extremen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, gelagert werden.

Falls die Sammler länger als drei Monate gelagert wurden, müssen sie vor der Verwendung auf jeden Fall neu konditioniert werden.

4.4.4 Blindprobenprüfung

Mindestens 10 % der Sammler (3.14) (mindestens 3 Stück) müssen unter Routineanalyseparametern analysiert werden, um sicherzustellen, dass der Thermodesorptionsblindwert klein genug ist. Falls der Blindwert inakzeptabel ist, muss die Sammlercharge unter den gleichen oder strengeren Bedingungen neu konditioniert werden. Falls der Blindwert weiterhin inakzeptabel ist, muss das Sorbens ausgetauscht werden. Sobald eine Probe analysiert ist, darf der Sammler sofort zur Sammlung einer weiteren Probe wiederverwendet werden. Falls die Sammler vor der Wiederverwendung über einen längeren Zeitraum ungenutzt bleiben oder falls die Probenahme eines anderen Analyten beabsichtigt ist, wird empfohlen, die Thermodesorptionsblindprobe erneut zu prüfen. Die maximale Masse an Benzol in den Blindproben muss der Anforderung in Tabelle 2 entsprechen.

4.5 Einstellen des Probenahmevervolumenstroms

Der Volumenstrom der Probenahmeeinrichtung (3.15) wird mit einer repräsentativen Anordnung der Sammler (3.14) mittels eines geeigneten externen kalibrierten Messgeräts (4.3.6) kalibriert.

Der Volumenstrom wird als Mittelwert von mindestens drei aufeinander folgenden Messungen bestimmt. Die Unsicherheit (3.20) des gemessenen Volumenstroms muss $\leq 2,5 \%$ sein.

Der Ausgang des kalibrierten Volumenstrommessgeräts sollte bei Atmosphärendruck liegen, um eine korrekte Betriebsweise sicherzustellen.

4.6 Probenahme

Der/Die Sammler (3.14) werden in die Probenahmeeinrichtung (3.15) eingesetzt, wobei die korrekte Ausrichtung des/der Sammler zum Volumenstrom sicherzustellen ist. Das Gerät wird eingeschaltet und der Volumenstrom gemessen und/oder der Volumenstrom so eingestellt, dass das erforderliche Probenvolumen in der verfügbaren Zeit gesammelt wird (siehe 4.3.3.2).

Der Probenahmewirkungsgrad (3.16) liegt bei 100 % (quantitativ), sofern das sichere Probenahmevervolumen (3.12) der Sorbenzien nicht überschritten wird. Falls diese Kapazität überschritten wird, erfolgt ein Benzoldurchbruch aus der Sammleranordnung. Das Durchbruchvolumen (3.1) darf durch Probenahme aus einer Standard-Atmosphäre, bei gleichzeitiger Messung der ausströmenden Luft mit einem Flammenionisationsdetektor oder einem äquivalenten Detektor, gemessen werden (ein geeignetes Verfahren wird in Anhang C beschrieben). Alternativ darf, bei relativ hydrophoben Sorbentien, anstelle der direkten Bestimmung des Durchbruchvolumens auch das mathematisch abgeleitete Retentionsvolumen bestimmt werden. Das Retentionsvolumen wird chromatographisch bei höheren Temperaturen und Extrapolation auf Raumtemperatur bestimmt. Ein geeignetes Verfahren wird in Anhang D beschrieben.

Das sichere Probenahmevervolumen von Sorbenzien variiert mit der Außenlufttemperatur (z. B. bei porösen Polymeren vermindert es sich für jeden Temperaturanstieg von 10 °C um einen Faktor von ungefähr 2). Um einen angemessenen Sicherheitsspielraum einzuräumen, ist das sichere Probenahmevervolumen (SSV) so festgelegt, dass es nicht mehr als 70 % des 5 %-Durchbruchsvolumen (siehe Anhang C.1.1) oder 50 % des Retentionsvolumens (siehe C.1) entspricht. Anhang A zeigt typische Werte von Retentionsvolumen und sicheren Probenahmevervolumen. Diese Werte wurden mit dem chromatographischen Verfahren (Anhang D) bestimmt.

ANMERKUNG Die sicheren Probenahmevervolumen in Anhang A wurden mit dem chromatographischen Verfahren (Anhang D) bestimmt. Messungen mit dem direkten Verfahren (Anhang C) [14] deuten darauf hin, dass es sich, außer unter Bedingungen mit hohen Konzentrationen oder sehr hoher Feuchtigkeit, beim chromatographischen Verfahren um einen zuverlässigen Nachweis der tatsächlichen Durchbruchskapazität handelt. Diese Messungen [14] deuten darauf hin, dass die Durchbruchsvolumina bei hoher Feuchtigkeit (80 %) für poröse Polymere ungefähr um den Faktor 2 niedriger sind und dieser Effekt könnte für manche Arten von Kohlenstoffsorbenzien erheblich größer sein.

Falls es sich um eine wichtige Probe handelt und die Möglichkeit einer Überladung und/oder eines Proben-durchbruchs besteht, sollte eine zweite Probe bei geringerem Volumenstrom genommen werden.

Die Dauer jeder Probenahme für jede Probe wird notiert. Der Volumenstrom wird wie in 4.5 beschrieben am Ende des unbeaufsichtigten Betriebs erneut gemessen. Der Probenvolumenstrom muss die Anforderung 5 in Tabelle 1 erfüllen. Falls eine kontinuierliche Volumenstrommessung nicht möglich ist, ist der Probenvolumenstrom zu Beginn und am Ende der Probenahmedauer aufzuzeichnen.

Bei Probenahmeeinrichtungen mit Volumenstrommessung müssen die Durchschnittstemperatur und der Druck der Probenluft bekannt sein, um auf Normbedingungen bezogene Konzentrationen anzugeben. Für weitere Informationen siehe EN ISO 16017-1.

Am Ende der Probenahmedauer (einzelner Sammler oder Sammlerreihen) muss die Sammleranordnung abgetrennt und beide Enden jedes Sammlers müssen mit Dichtungskappen verschlossen werden (4.3.2). Diese Kappen sind sicher festzuziehen, ohne dabei die Sammlerenden zu verformen. Die Sammler sollten eindeutig gekennzeichnet werden. Zur Kennzeichnung der Sammler sollten keine lösungsmittelhaltigen Farben oder Marker oder Klebeetiketten verwendet werden.

Verschlossene Sammler müssen wie in 4.4 beschrieben kontaminationssicher gelagert werden.

Feldblindproben sollten unter Verwendung von Sammlern hergestellt werden, die mit den zur Probenahme verwendeten identisch sind und sollten auch, mit Ausnahme der Probenahmedauer, dem gleichen Verfahren unterzogen werden. Diese sind als Blindproben zu kennzeichnen. Bei sequentiellen Probenahmeeinrichtungen (3.17) muss mindestens eine Feldblindprobe installiert werden; während der gesamten Expositions-dauer darf jedoch kein Gasstrom durchgesaugt werden. Als zusätzlicher Vergleich muss neben der Probenahmeeinrichtung eine zusätzliche, vollständig mit einer Kappe verschlossene Blindprobe aufbewahrt werden. Die Ergebnisse dieser Blindproben müssen den in Tabelle 1 in 6.2 angegebenen Kriterien entsprechen.

Es gibt verschiedene Analyseverfahren und eine geeignete Vorgehensweise zur Analyse von Proben und Blindproben und zur Berechnung von Benzolwerten wird in Anhang B beschrieben.

5 Probenahmeeinrichtung mit Lufteinlass/-verteiler

5.1 Allgemeines

Je nach System darf eine zugehörige Probenahmeleitung gewählt werden. Alternativ kann die Probenahme über einen gemeinsamen Probeneinlass erfolgen, an den weitere Systeme und Einrichtungen angeschlossen sein dürfen. Die Bedingungen und die Art der Probenzufuhr (3.13) wirken sich auf die Messunsicherheit (3.20) aus; um diese Auswirkungen auf die erweiterte Messunsicherheit (3.8) zu minimieren, werden in den folgenden Unterabschnitten Anforderungen an die Probenahmeausrüstung aufgeführt.

ANMERKUNG In Anhang H sind verschiedene Ausführungen der Probenahmeeinrichtung schematisch dargestellt.

5.2 Probenahmeort

5.2.1 Allgemeines

Eine Anleitung und Kriterien für die kleinräumige Auswahl von Probenahmestellen sind in Anhang III von Richtlinie 2008/50/EG [1] und der Ergänzung (EU) 2015/1480 [15] enthalten.

5.2.2 Schutzvorrichtung

Um eine Kontamination mit z. B. Partikeln, Wassertröpfchen, Insekten zu vermeiden, muss der Lufteinlass mit einer Schutzvorrichtung ausgestattet sein. Der Probeneinlass ist üblicherweise nach unten gerichtet.

ANMERKUNG EN 13528-3 [16] beschreibt verschiedene Schutzvorrichtungen für Passivsammler, die auch für Sammler mit Pumpe geeignet sein können.

5.2.3 Positionierung des Einlasses

Falls die Probenahmeeinrichtung (3.15) in einem alleinstehenden Gehäuse im Freien eingesetzt wird, muss sie mit einer Vorrichtung ausgestattet sein, die Probenahmeeinrichtung und Sammler (3.14) in geeigneter Höhe und mit ausreichendem Abstand zu Hindernissen positionieren kann, um eine ungestörte Probenahme sicherzustellen.

5.3 Probenzufuhr

5.3.1 Allgemeines

Probenzufuhr (3.13) beschreibt den Mechanismus, durch den Außenluft zum Sammler (3.14) transportiert wird. Dies kann von einem einfachen, vor Wasser- und Staubeintritt geschützten Sammler bis zu einer Probenverteilerereinrichtung für mehrere Schadstoffe reichen, mit der der Sammler über eine zusätzliche Leitung verbunden ist.

Die Probenahmeeinrichtung (3.15) selbst darf über Leitungen und Mechanismen für den Transport der Luft zum Sammler verfügen, diese werden jedoch getrennt zur Probenzufuhr betrachtet.

5.3.2 Aufbau

Die Probenzufuhr (3.13) muss einen Probeneinlass beinhalten und darf über folgende Komponenten verfügen:

- eine Probenahmeleitung oder einen Verteiler;
- einen zwischen Probenahmeleitung oder Verteiler und Sammler (3.14) platzierten Partikelfilter;
- bei Verwendung eines Probengasverteilers über eine zusätzliche Pumpe.

Der Probeneinlass muss so konstruiert sein, dass Kondensation und Eintritt von Regenwasser in die Probenahmeleitung oder den Verteiler vermieden wird. Probenahmeleitung oder Verteiler müssen so kurz wie möglich sein und der Luftvolumenstrom ausreichend hoch, sodass die Verweilzeit minimiert wird. Das Material des Probeneinlasses sowie der Probenahmeleitung oder des Verteilers kann die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Diese müssen chemisch inert gegenüber Benzol sein. Der Einfluss der Verweilzeit im Probeneinlass auf die gemessenen Konzentrationen muss $\leq 2,0 \%$ sein (siehe Anhang D [EN 14662-3] [17]).

5.3.3 Partikelfilter

Zum Schutz des Sorbens im Sammler (3.14) vor Kontamination darf ein Partikelfilter verwendet werden. Ein zusätzlicher Partikelfilter darf zum Schutz der Probenvolumenstromsteuerung vor Partikelablagerungen verwendet werden. Der Einfluss des Partikelfilters auf die gemessenen Benzolkonzentrationen muss $\leq 2,0 \%$ sein.

Das Material eines zum Schutz des Sammlers verwendeten Partikelfilters und seines Gehäuses muss gegenüber Benzol chemisch inert sein. Der Partikelfilter muss zur Inspektion und zum regelmäßigen Austausch zugänglich sein.

ANMERKUNG 1 Eine Porengröße des Filters von 5 µm erfüllt für gewöhnlich diese Anforderung.

ANMERKUNG 2 Geeignete Materialien für das Filtergehäuse sind z. B. PTFE, nicht rostender Stahl oder Borosilikatglas.

Der Filter muss je nach Staubbelastung an der Probenahmestelle (wie in 9.7 angegeben) regelmäßig gewechselt werden. Das Filtergehäuse muss mindestens einmal jährlich gereinigt oder ausgetauscht werden.

ANMERKUNG 3 Eine Überladung des Filters kann zu Benzolverlust durch Adsorption auf dem Partikelmaterial führen und den Druckverlust in der Probenahmeleitung erhöhen.

5.3.4 Konditionierung

Die Probenzufuhr (3.13) und der Partikelfilter müssen nach der Erstinstallation und/oder einem Austausch mindestens 30 min bei maximalem Volumenstrom des Sammlers konditioniert werden.

ANMERKUNG Die Konditionierung während des Feldbetriebs gilt als Teil der normalen Wartung.

Bei Verwendung eines Probengasverteilers ist eine zusätzliche Pumpe oder ein Gebläse erforderlich, um Außenluft durch den Probengasverteiler zu befördern, siehe 5.3. Der Einlass der Pumpe oder des Gebläses muss sich am Ende des Probengasverteilers befinden. Die Leistung der Pumpe oder des Gebläses muss ausreichend hoch sein, um die Versorgung der mit dem Verteiler verbundenen Systeme mit der erforderlichen Luftmenge sicherzustellen. Zur Kontrolle der Funktion der Pumpe oder des Gebläses wird die Installation eines Volumenstromalarms empfohlen. Ein Beispiel für einen Probengasverteiler ist in Anhang H angegeben.

6 Typprüfung

6.1 Allgemeines

Die Typprüfung einer Probenahmeeinrichtung (3.15) nach Abschnitt 6 und nachfolgende QA/QC- und Prüfverfahren nach Abschnitt 7 liefern den Nachweis dafür, dass die in EU-Richtlinien festgelegten Anforderungen hinsichtlich Datenqualitätszielen erfüllt werden können. Die Typprüfungen müssen von einer zuständigen Stelle (3.6) durchgeführt werden. Die Typprüfungen müssen von oder im Auftrag der zuständigen Behörde (3.5) des jeweiligen Mitgliedsstaates erteilt werden.

Die Typprüfung basiert auf der Bewertung der in einer vorgeschriebenen Reihe von Prüfungen ermittelten Leistungskenngrößen. In diesem Dokument werden die Prüfverfahren zur Bestimmung der Werte der Leistungskenngrößen für mindestens zwei identische Probenahmeeinrichtungen im Labor und ebenfalls zwei im Feld beschrieben. Die Bewertung der Typprüfung einer Probenahmeeinrichtung liefert deren Beitrag zur erweiterten Unsicherheit (3.8) der Messung.

Für die Typprüfung darf nur ein Sorbens verwendet werden.

Das Probenahmeverfahren darf die erweiterte Unsicherheit (3.20) nicht über das durch Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG [1] festgelegte Niveau hinaus vergrößern.

6.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Die in den Labor- und Feldtests zu ermittelnden Leistungskenngrößen sowie die zugehörigen Leistungskriterien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 1 gilt für die im Anwendungsbereich dieser Norm festgelegten Bereiche.

Die Bestimmung der Werte für die in Tabelle 1 angegebenen Leistungskenngrößen müssen bei Labor- und Feldtests nach den in 6.3 und Anhang E beschriebenen Verfahren von einer zuständigen Stelle (3.6) durchgeführt werden.