

DIN EN 15549



Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.20

**Luftbeschaffenheit –
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo[a]pyren
in Luft;
Deutsche Fassung EN 15549:2008**

Air quality –
Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in
ambient air;
German version EN 15549:2008

Qualité de l'air –
Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzo[a]pyrène dans
l'air ambiant;
Version allemande EN 15549:2008

Gesamtumfang 53 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL



Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15549:2008) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 21 „Messmethoden für Benzo[a]pyren“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2
ISO 12884 siehe DIN ISO 12884
ISO 16362 siehe DIN ISO 16362

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 12884, *Außenluft — Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe — Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse*

DIN ISO 16362, *Außenluft — Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie*

Deutsche Fassung

Luftbeschaffenheit —
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von
Benzo[a]pyren in Luft

Air quality —
Standard method for the measurement of the concentration
of benzo[a]pyrene in ambient air

Qualité de l'air —
Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration
de benzo[a]pyrène dans l'air ambiant

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 2. Februar 2008 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 Management-Zentrum des CEN 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, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Kurzbeschreibung	8
6 Anforderungen	8
7 Reagenzien und Gase	10
8 Geräte	11
9 Probenahme	12
10 Probenvorbereitung	14
11 Analyse	15
12 Quantifizierung	17
13 Qualitätskontrolle	21
14 Bestimmung der Messunsicherheit	23
15 Störungen	25
16 Berichterstattung	26
Anhang A (informativ) Probenahmeeinrichtungen	27
Anhang B (informativ) Extraktionsverfahren (Beispiele für experimentelle Bedingungen)	30
Anhang C (informativ) Beispiel für die Vorreinigung	32
Anhang D (informativ) Parameter für die Analyse (Beispiele)	33
Anhang E (informativ) Abschätzen der Leistungsindikatoren und Unsicherheitsbeiträge	35
Anhang F (informativ) Ergebnisse der Labor- und Feldtests	44
Literaturhinweise	50

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15549:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2008, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2008 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

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

Einleitung

Die Europäische Richtlinie 2004/107/EG legt fest, dass das Referenzverfahren zur Messung von Benzo[a]pyren (BaP) in Luft auf der manuellen PM10-Probenahme nach EN 12341 oder einem äquivalenten Verfahren beruhen muss.

Diese Europäische Norm beschreibt deshalb ein Verfahren, bei dem die einzusetzenden Probenahmeeinrichtungen diese Anforderung erfüllen.

Bei der Arbeit an dieser Europäischen Norm wurde offenkundig, dass BaP unter bestimmten Umständen (bei Anwesenheit von Oxidantien wie Ozon) abgebaut werden kann. Dies kann zu BaP-Verlusten von mehr als 50 % führen. Es wurde gezeigt, dass der Abbau durch Ozon deutlich verringert werden kann, wenn ein Ozon-Denuder in die Probenahmeeinrichtung integriert wird.

Bisher wurden erst wenige Untersuchungen zur Ermittlung der Randbedingungen, unter denen diese Denuder wirksam eingesetzt werden können, durchgeführt. Folglich ist die Anwendung von Ozon-Denudern noch nicht in ausreichendem Maße validiert, um normativer Bestandteil dieser Europäischen Norm sein zu können.

Um ein vollständiges Bild der Leistungsfähigkeit von Ozon-Denudern zu gewinnen, sind weitere Erkenntnisse erforderlich über

- die Wirksamkeit bei unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen,
- die Regenerationsdauer bei hoher Feuchte,
- die maximale Belastbarkeit durch Ozon,
- das maximale Probenvolumen und die maximale Probenahmedauer,
- die Stabilität des Katalysators,
- die maximale Nutzungsdauer,
- Partikelverluste.

Beispiele für Probenahmeeinrichtungen mit Ozon-Denudern sind in Anhang A angegeben.

Bisherige experimentelle Erkenntnisse finden sich in Anhang F.

Weitere Untersuchungen, insbesondere die Durchführung von BaP-Vergleichsmessungen mit und ohne Ozon-Denuder, werden dringend empfohlen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Messverfahren zur Bestimmung von partikelgebundenem Benzo[a]pyren (BaP) in Luft fest, das im Zusammenhang mit der Richtlinie 96/62/EG [1] und der Richtlinie 2004/107/EG [2] angewendet werden kann. Dieses Dokument legt Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien für das Messverfahren fest, wenn es als Referenzverfahren eingesetzt wird. Die Verfahrenskenngrößen beruhen auf einer Probenahmedauer von 24 h.

Dieses Dokument beschreibt ein Messverfahren, das die Probenahme von BaP als Bestandteil der PM10-Partikel, die Probenextraktion und die Analyse mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) in Kombination mit einem Fluoreszenzdetektor (FLD) oder mit Gaschromatographie in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) umfasst. Das Verfahren ist anwendbar für die Messung von BaP im Konzentrationsbereich von etwa $0,04 \text{ ng/m}^3$ bis etwa 20 ng/m^3 .

Die untere Grenze des Anwendungsbereichs hängt vom Rauschpegel des Detektors und der Streubreite des Laborfilterblindwerts ab.

ANMERKUNG Falls die BaP-Konzentration den Kalibrierbereich übersteigt, kann der Extrakt verdünnt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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 12341:1998, *Luftbeschaffenheit — Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub — Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmessmethode*

ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

ISO 8258, *Shewhart control charts (including ISO 8258:1993 Technical Corrigendum 1)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Kalibrierlösung

Lösung zur Kalibrierung des Analysengeräts, die den Analyten in geeigneter Konzentration enthält und durch Verdünnen der Standardstammlösung hergestellt wurde

3.2

zertifiziertes Referenzmaterial

CRM

Referenzmaterial, von dem der oder die Werte eines oder mehrerer Eigenschaftsmerkmale durch ein technisch entsprechendes Verfahren zertifiziert ist bzw. sind, ergänzt durch oder rückführbar auf ein Zertifikat oder ein anderes Dokument, das durch den Zertifizierer herausgegeben wurde

3.3

Lösung des externen Standards

Lösung des Analyten mit bekannter Konzentration

3.4

Feldblindfilter

Filter, das genauso behandelt wird wie eine Probe mit der Ausnahme, dass keine Luft durch das Filter gesaugt wird

3.5

Lösung des internen Standards

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

3.6

Laborblindfilter

unbenutztes Filter, das nur im Labor verwendet und demselben Analysenverfahren wie eine Probe unterzogen wird

3.7

PM₁₀

Sollvorgabe für die Probenahme der thorakalen Partikel

[EN 12341:1998]

3.8

Reagenzienblindlösung

Lösung, die alle bei der Analyse der Probe verwendeten Reagenzien enthält, jedoch ohne die Probe und ohne die Filtermatrix

[EN 14902:2005] [27]

3.9

Standardstammlösung

Lösung zur Herstellung von Kalibrierlösungen, die den Analyten in einer auf nationale oder internationale Normale rückführbaren Konzentration enthält

3.10

Surrogatstandardlösung

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

3.11

Zielwert

die nach Möglichkeit in einem bestimmten Zeitraum zu erreichende Immissionskonzentration, die mit dem Ziel festgelegt wird, die schädlichen Einflüsse auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt insgesamt zu vermeiden, zu verhindern oder zu verringern

ANMERKUNG Diese Begriffsbestimmung stammt aus [2]. Der aktuelle Wert für BaP ist 1 ng/m^3 für den Gesamtgehalt in der PM₁₀-Fraktion, gemittelt über ein Kalenderjahr.

3.12

(Mess)unsicherheit

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

[ENV 13005:1999]

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Symbole

a Steigung der Kalibrierfunktion;

A_C Peakfläche oder Peakhöhe für BaP oder dessen charakteristisches Ion im Chromatogramm der Kalibrierlösung;

A_E Peakfläche oder Peakhöhe für BaP oder dessen charakteristisches Ion im Chromatogramm des Probenextrakts;

A_{IS}	Peakfläche oder Peakhöhe für den internen Standard oder sein charakteristisches Ion im Chromatogramm der Kalibrierlösung;
A_{ISE}	Peakfläche oder Peakhöhe für den internen Standard oder sein charakteristisches Ion im Chromatogramm des Probenextrakts;
b	Achsenabschnitt der linearen Kalibrierfunktion;
C	Konzentration von BaP in der Luft in ng/m^3 ;
D_C	Nachweisgrenze in ng/m^3 ;
D_M	absolute Nachweisgrenze für die Probe in ng;
f	Responsefaktor von BaP;
$\bar{m}$	Mittelwert der Laborfilterblindwerte in ng;
m_c	Masse von BaP in der Kalibrierlösung in ng;
m_{CRM}	zertifizierte Masse im CRM in ng;
m_E	Masse von BaP im Probenextrakt in ng;
m_F	Masse von BaP auf der Filterprobe in ng;
m_i	einzelner Filterblindwert in ng;
m_{IS}	Masse von internem Standard in der Kalibrierlösung in ng;
m_{ISE}	Masse von internem Standard im Probenextrakt in ng;
m_{reg}	Masse von BaP, berechnet aus der Regressionsgleichung beim Niveau des Kalibrierstandards, in ng;
m_{SSE}	Masse des Surrogatstandards im Probenextrakt in ng;
m_{SSF}	Masse des dem Filter zugegebenen Surrogatstandards in ng;
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung;
n	Anzahl der analysierten Filter;
R	Wiederfindungsrate für BaP in %;
R_S	Peakaufösung;
S_{lib}	Standardabweichung der Laborfilterblindwerte in ng;
$s(m_E)$	Standardabweichung der Ergebnisse der wiederholten Massenbestimmungen in ng;
t	Probenahmedauer in h;
$t_{n-1;0,95}$	Studentfaktor für n Messungen und einen 95%-Vertrauensbereich;
t_{R1}	Retentionszeit für Peak 1 in min;
t_{R2}	Retentionszeit für Peak 2 in min;
V_E	Volumen des Extrakts in ml;
V	Volumen der Luftprobe in m^3 ;
V_n	tägliches Nennprobenvolumen in m^3 ;
w_1	Peakbreite von Peak 1 in min;
w_2	Peakbreite von Peak 2 in min;
X_a	gemessener BaP-Massenanteil in mg/kg;
X_{ca}	zertifizierter BaP-Massenanteil in mg/kg.

4.2 Abkürzungen

BaP	Benzo[a]pyren
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial
DAD	Diodenarraydetektor
FLD	Fluoreszenzdetektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektrometrie

5 Kurzbeschreibung

Das Verfahren ist in zwei wesentliche Teile gegliedert, nämlich die Probenahme im Feld und die Analyse im Labor. Bei der Probenahme werden Partikel auf einem Filter gesammelt; hierfür wird ein definiertes Luftvolumen mit einem Probenahmegerät nach EN 12341 oder gleichwertig als Probe genommen.

Die Probenahmedauer beträgt 24 h. Das Filter wird ins Labor transportiert. BaP wird mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Der Extrakt wird gegebenenfalls gereinigt. Die entstehende Lösung wird mit HPLC/FLD oder GC/MS analysiert.

6 Anforderungen

6.1 Anforderungen an den Messort

Die spezifischen Anforderungen an den Messort hängen von den jeweiligen Messzielen ab. Für Messungen im Zusammenhang mit der Richtlinie 2004/107/EG sind die in [2] genannten Angaben zum Standort der Probenahmegeräte zu befolgen.

6.2 Anforderungen an die Probenahme

Die Probenahme muss einer Probenahme nach EN 12341 gleichwertig sein (siehe [2]).

ANMERKUNG 1 Die Gleichwertigkeit kann durch Vergleichsmessungen der Probenahmeeinrichtung mit einem PM10-Referenzprobenahmegerät belegt werden. Eine Anleitung zur Durchführung solcher Vergleichsmessungen ist in [3] gegeben.

ANMERKUNG 2 Bei Anwesenheit von Ozon kann BaP abgebaut werden, was unter bestimmten Umständen zu BaP-Verlusten von mehr als 50 % führen kann. Wenn ein signifikanter Einfluss zu erwarten ist, kann das PM10-Probenahmegerät mit einem Ozon-Denuder ausgestattet werden (siehe Anhang A). Die bisherigen experimentellen Erkenntnisse sind in Anhang F dargestellt. Die Anwendung eines Ozon-Denuders ist noch nicht in ausreichendem Maße validiert, um normativer Bestandteil dieser Europäischen Norm sein zu können.

ANMERKUNG 3 Beispiele für Probenahmeeinrichtungen mit und ohne Ozon-Denuder werden in Anhang A vorgestellt.

6.3 Analyse

6.3.1 Wiederfindungsrate

Bei Anwendung des Verfahrens mit internem oder externem Standard zur Quantifizierung ist die Wiederfindungsrate regelmäßig so zu prüfen, dass Laborblindfilter mit einer bekannten Menge an BaP dotiert und wie üblich aufbereitet werden. Die Wiederfindungsrate muss zwischen 80 % und 120 % liegen, andernfalls ist das Verfahren mit Surrogatstandard anzuwenden. Die Prüfung der Wiederfindungsrate muss so häufig erfolgen, dass sichergestellt ist, dass die Wahrscheinlichkeit für eine korrekte Messung 95 % beträgt (siehe 12.1.1).

Bei Anwendung des Verfahrens mit Surrogatstandard (siehe 12.1.3) ist diese Prüfung der Wiederfindungsrate nicht erforderlich. Die Wiederfindungsrate für den Surrogatstandard bei im Feld genommenen Proben darf nicht kleiner als 50 % sein, andernfalls ist die Probe zu verwerfen.

ANMERKUNG 1 Wenn die Wiederfindungsrate für den Surrogatstandard dauerhaft kleiner als 70 % ist, deutet dies auf Probleme bei der Probenaufbereitung hin, die beseitigt werden sollten.

Die Prüfung der Wiederfindungsrate des Verfahrens für BaP in zertifiziertem Referenzmaterial (z. B. NIST 1649a) erfolgt unter Verwendung von Gleichung (1).

$$R = \frac{X_a}{X_{ca}} \cdot 100 \quad (1)$$

Dabei ist

- R die Wiederfindungsrate für BaP, in %;
- X_a der gemessene BaP-Massenanteil, in mg/kg;
- X_{ca} der zertifizierte BaP-Massenanteil, in mg/kg.

Die Wiederfindungsrate muss zwischen 80 % und 120 % liegen.

ANMERKUNG 2 Ein zertifiziertes Referenzmaterial, das dieselbe Matrix aufweist wie in Außenluft gesammelte PM10-Partikel, ist zurzeit nicht verfügbar. Störungen bei im Feld genommenen Proben, z. B. chemische Reaktionen von BaP während der Extraktion, können z. B. erkannt werden durch

- Wiederholung des Extraktionsschritts mit einem anderen Verfahren und Vergleich der Ergebnisse;
- Vergleich des Verhältnisses von BaP zu mindestens einem stabileren und schwerflüchtigen PAH, z. B. Benzo[e]pyren: Abweichungen (geringere Verhältnisse) zu früheren Messungen am selben Messort in derselben Jahreszeit deuten auf Probleme bei der Probenaufbereitung hin. Mit einem geänderten Probenaufbereitungsverfahren (anderes Extraktionslösungsmittel, anderes Reinigungsverfahren) kann der Befund bestätigt werden.

6.3.2 Nachweisgrenze

6.3.2.1 Allgemeines

Die Nachweisgrenze muss kleiner als 0,04 ng/m³ sein.

6.3.2.2 Ermittlung aus Laborfilterblindwerten

Die Nachweisgrenze wird aus der Standardabweichung von mindestens 10 Laborfilterblindwerten mit Gleichung (2) bestimmt.

$$S_{\text{ifb}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{m} - m_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

Dabei ist

- S_{ifb} die Standardabweichung der Laborfilterblindwerte, in ng;
- $\bar{m}$ der Mittelwert der Laborfilterblindwerte, in ng;
- m_i der einzelne Filterblindwert, in ng;
- n die Anzahl der analysierten Filter.

Die kleinste nachweisbare Masse an BaP wird mit Gleichung (3) berechnet.

$$D_M = t_{n-1;0,95} \cdot S_{Ifb} \quad (3)$$

Dabei ist

- D_M die kleinste nachweisbare Masse an BaP, in ng;
 $t_{n-1;0,95}$ der Studentfaktor für n Messungen und einen 95-%-Vertrauensbereich;
 S_{Ifb} die Standardabweichung der Laborfilterblindwerte, in ng.

6.3.2.3 Ermittlung aus dem Signal-Rausch-Verhältnis

Hierzu wird eine chromatographische Analyse ohne Injektion einer Lösung mit denselben chromatographischen Parametern wie bei der Kalibrierung und der Bestimmung von BaP durchgeführt. Die Nachweisgrenze wird berechnet als das Dreifache des mittleren Rauschens bei der Retentionszeit von BaP $\pm$ das 10fache der Peakbreite bei halber Peakhöhe bei der niedrigsten Kalibrierkonzentration.

6.3.2.4 Berechnung der Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze, angegeben in ng/m^3 , wird durch Berücksichtigung des täglichen Nennprobenvolumens nach Gleichung (4) berechnet.

$$D_C = \frac{D_M}{V_n} \quad (4)$$

Dabei ist

- D_C die Nachweisgrenze, in ng/m^3 ;
 D_M die kleinste nachweisbare Masse an BaP, in ng;
 V_n das tägliche Nennprobenvolumen, in m^3 .

Für das tägliche Nennprobenvolumen ist der für die Probenahme übliche Wert zu verwenden.

ANMERKUNG Dieses Volumen beträgt z. B. etwa $1\,630\text{ m}^3$ für den Gerätetyp, der im Feldtest verwendet wurde (siehe F.2), oder etwa 64 m^3 bei Teilstücken mit 50 mm Durchmesser von denjenigen Filtern, die in diesem Gerätetyp benutzt werden.

6.4 Ofentemperatur bei HPLC

Die Temperatur des HPLC-Säulenofens ist auf mindestens $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant zu halten.

7 Reagenzien und Gase

7.1 Lösungsmittel

Lösungsmittel hoher Reinheit (siehe 13.1), z. B. Toluol, Cyclohexan, Dichlormethan, Acetonitril und Wasser.

7.2 Gase

Helium (Reinheit 99,999 %) als Trägergas für GC/MS und zur Entgasung von Lösungsmitteln beim HPLC-Verfahren.

7.3 Externer Standard

BaP, z. B. eine Verdünnung der Standardstammlösung (7.6).

7.4 Interner Standard

- Methylierter oder halogener PAH, z. B. 6-Methylchrysen (für HPLC/FLD);
- deuterierter oder mit Kohlenstoff-13 markierter PAH, z. B. Perylen-d12 (für GC/MS).

Es ist sicherzustellen, dass die Standards weniger als 1 % (relativ) natives BaP enthalten.

7.5 Surrogatstandard

- Methylierter oder halogener PAH, z. B. 7-Methylbenzo[a]pyren (für HPLC/FLD);
- deuterierter oder mit Kohlenstoff-13 markierter 5-Ring PAH, z. B. BaP-d12 (für GC/MS).

Es ist sicherzustellen, dass die Standards weniger als 1 % (relativ) natives BaP enthalten.

7.6 Standardstammlösung

Verdünnung einer Lösung von BaP mit einer auf einen international anerkannten Standard, z. B. NIST 1647e, rückführbaren Konzentration.

7.7 Zertifiziertes Referenzmaterial

Referenzmaterial mit einer zertifizierten BaP-Konzentration, in einer Matrix ähnlich der von PM10-Partikeln, z. B. NIST 1649a.

8 Geräte

8.1 Probenahmeeinrichtung

8.1.1 PM10-Probenahmegerät

Die Probenahme muss einer Probenahme nach EN 12341 gleichwertig sein (siehe [2]).

8.1.2 Fettmittel, falls erforderlich, zum Fetten der Impaktionsplatte des Probenahmegeräts (siehe Herstellerangaben).

8.1.3 Quarzfaser- oder Glasfaserfilter, mit einem für das Probenahmegerät (8.1.1) geeigneten Durchmesser, mit einem Abscheidegrad von mindestens 99,5 % bei einem aerodynamischen Durchmesser von 0,3 µm. Dieses Kriterium muss auch nach Filtervorbehandlung entsprechend Anmerkung 1 in 13.6 erfüllt werden.

Die Reinheit der Filter ist nach 13.7 zu prüfen.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, die Filter von einem Hersteller zu beziehen, der den Abscheidegrad des Filtermaterials nach Standardverfahren wie z. B. EN 13274-7 [4] oder EN 1822-1 [5] bestimmt.

8.1.4 Volumenstrommessgerät, mit einer Messunsicherheit, die ausreichend ist, um den Volumenstrom des Probenahmegeräts (8.1.1) auf ± 5 % zu messen. Die Kalibrierung des Volumenstrommessgeräts muss auf international anerkannte Standards rückführbar sein.

8.2 Probenaufbereitung/Extraktion

Die folgende Apparatur ist erforderlich:

- Rundkolben mit Rückflusskühler oder
- Soxhlet-Apparatur oder
- Mikrowellenaufschlussgerät oder
- Apparatur zur beschleunigten Lösungsmittlextraktion oder
- Ultraschallbad.

Beispiele und Einzelheiten zu den Verfahren sind in Anhang B angegeben.

8.3 Laborgeräte

8.3.1 HPLC/FLD-Gerät

Flüssigkeitschromatograph, ausgerüstet mit einem Injektionssystem, einer für die PAH-Analyse geeigneten Umkehrphasensäule, einem Ofen mit Temperaturregelung, einem Pumpensystem und einem FLD (siehe auch D.1). Weiterhin ist eine Einrichtung zur Lösungsmittelentgasung (intern oder extern) erforderlich.

ANMERKUNG Falls die BaP-Konzentration im Extrakt hoch genug ist, kann ein DAD verwendet werden (siehe 15.2).

8.3.2 GC/MS-Gerät

Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Split/Splitless-Injektor oder einem Säuleninjektor, einer zur PAH-Analyse geeigneten Kapillarsäule und einem massenselektiven Detektor (siehe auch D.2).

9 Probenahme

9.1 Vorbereitung der Probenahmeeinrichtung

Die Mindestanforderungen bezüglich elektrischer Spannung und Leistung für das Probenahmegerät sind den Herstellerangaben zu entnehmen und es ist sicherzustellen, dass am Probenahmeort eine ausreichende Stromversorgung gegeben ist.

Der Einlass des Probenahmegeräts, das Ansaugrohr und alle anderen Teile des Probenahmegeräts, wie z. B. der Filterwechselmechanismus und die Filterkassetten, die in Kontakt mit dem Filter kommen können, sind vor Gebrauch entsprechend den Herstellerangaben zu reinigen. Eingefettete Teile wie die Impaktionsplatten sind ebenfalls vor dem Einsatz zu überprüfen, gegebenenfalls zu reinigen und erneut zu fetten.

Bevor das Probenahmegerät im Feld aufgestellt wird, sind ein Dichtigkeitstest und eine Volumenstromkalibrierung durchzuführen, um Probleme mit dem Probenahmegerät frühzeitig erkennen zu können.

9.2 Handhabung der Filter

Kleine Filter sind zur Vermeidung von Kontamination und Beschädigung mit einer stumpfen Pinzette zu handhaben. Für große Filter ist diese Vorgehensweise möglicherweise nicht zweckmäßig. In diesem Fall sind die Filter mit Handschuhen aus geeignetem Material nur durch Anfassen an den äußeren Kanten vorsichtig zu handhaben.

9.3 Vorbereitung der Filter

Filter, die z. B. während des Verpackens und/oder Transports sichtbar kontaminiert worden sind, dürfen nicht verwendet werden.

Vor Gebrauch ist jedes Filter auf kleine Löcher und andere Fehler wie Reste, loses Material, Versetzungen und Inhomogenitäten zu untersuchen, z. B. mit einem beleuchteten Vergrößerungsglas oder vor einer flächigen Lichtquelle. Filter, deren Unversehrtheit fraglich ist, dürfen nicht verwendet werden.

Jedem Filter ist eine eindeutige Kennung zuzuordnen; zur Lagerung und für den Transport zum Messort ist es in einen beschrifteten und verschlossenen Behälter zu legen.

ANMERKUNG Der Behälter sollte aus einem geeigneten Material gefertigt sein (z. B. Glas, PTFE).

Muss das Filter zur Kennzeichnung markiert werden, so darf dies nicht an einer Stelle des Filters erfolgen, der analysiert wird.

Es ist ein Filterprotokoll (z. B. ein Protokollbuch/Datei) anzulegen, in dem der Gebrauch jedes einzelnen Filters dokumentiert wird. Die Filternummern sind im Filterprotokoll einzutragen. Falls das verwendete Probenahmegerät ein automatischer Filterwechsler ist, der für eine vorgegebene Zeitspanne kontinuierlich betrieben wird, ist eine beschriftete Filterkartusche mit der erforderlichen Anzahl von Filtern zu bestücken und für den Transport zum Probenahmeort dicht zu verschließen. Es ist zu dokumentieren, welches Filter an welche Position in der Kartusche gelegt wurde.

Laborblindfilter sind genauso zu handhaben wie echte Proben, sie dürfen aber nicht transportiert werden und es darf auch keine Luft durch sie hindurchgesaugt werden. Jede Filtercharge ist vor Verwendung durch Analyse eines Filters zu überprüfen (siehe 13.6).

Feldblindfilter sind bereitzustellen und möglichst genauso zu behandeln wie echte Proben. Sie sind zur Probenahmestelle zu transportieren, in das Probenahmegerät einzulegen (ohne die Pumpe anzustellen), wieder zu entnehmen und ins Labor zurückzutransportieren und in der gleichen Weise aufzubereiten wie echte Proben. Mindestens eines von jeweils 20 Filtern ist als Feldblindfilter zu analysieren. Falls der Feldfilterblindwert den mittleren Laborfilterblindwert signifikant übersteigt, sind die Quellen der Kontamination zu ermitteln und zu beseitigen. Sofern die Ergebnisse von echten Proben signifikant von dem Feldfilterblindwert bestimmt werden, sind die Proben möglichst noch einmal zu analysieren.

9.4 Probenahme und Probenaufbewahrung

Das Probenahmegerät ist im Feld entsprechend den Angaben des Herstellers und unter Einhaltung der Anforderungen an den Standort (siehe 6.1) aufzustellen. Vor dem Einsatz des Probenahmegeräts und mindestens alle 3 Monate ist unter Berücksichtigung der Herstellerangaben eine Dichtigkeitsprüfung durchzuführen und mit dem kalibrierten Volumenstrommessgerät der Volumenstrom zu überprüfen. Ist die Abweichung vom Sollwert größer als nach Herstellerangaben zulässig, ist das Probenahmegerät durch entsprechende Einstellung des Volumenstromes zu kalibrieren.

Feldblindfilter sind regelmäßig an jedem Messstandort einzusetzen (mindestens einen je 20 Probenfilter, siehe 9.3)

Zu Beginn der Probenahme ist entweder ein unbeaufschlagtes Filter (bei Einzelfiltergeräten) oder eine Kartusche mit unbeaufschlagten Filtern (bei automatischen Filterwischlern) in das Probenahmegerät einzusetzen. Das Probenahmegerät ist nach den Angaben des Herstellers zu programmieren, der Zeitgeber zu starten und die Startzeit zu protokollieren.

Die Probenahmedauer beträgt 24 h.

Am Ende der Probenahme ist das Filter aus dem Probenahmegerät zu entnehmen, in den eindeutig bezeichneten Transportbehälter zurückzulegen und dieser für den Transport ins Labor zu verschließen (bei Einzelfiltergeräten). Bei automatischen Filterwischlern ist die Kartusche mit den beaufschlagten Filtern zu entnehmen und für den Transport ins Labor vorzubereiten.

Wenn Filter für die Lagerung (zum einfacheren Transport) gefaltet werden, ist es erforderlich, das gesamte Filter zu analysieren, da die Faltung die Partikelverteilung auf der Filteroberfläche beeinflussen kann. In diesem Fall ist der markierte Teil des Filters (siehe 9.3) vor der Extraktion auszuschneiden.

Die Filter dürfen nicht später als 2 Monate nach der Probenahme extrahiert werden. Sie sind im Dunkeln in einem geschlossenen Gefäß bei einer Temperatur unter 20 °C aufzubewahren.

ANMERKUNG Während eines Zeitraums von bis zu einem Monat genommene Einzelproben können als Sammelprobe zusammengefasst und analysiert werden [2]. Filterteilstücke identischer Größe der Tagesproben werden zusammen extrahiert. Wird der BaP-Gehalt dieser Sammelextrakte durch die Summe der zugehörigen Probenluftvolumina geteilt, ergibt sich der Mittelwert für diesen Zeitraum. Die Mindestzeiterfassung für den Probenahmezeitraum muss 33 % sein.

Im Filterprotokoll sind alle Details jeder Probe einschließlich des Endzeitpunkts der Probenahme, des Volumenstroms, des Probenluftvolumens in Kubikmeter, mechanische oder elektrische Störungen während der Probenahmedauer und alle weiteren Daten, die für die spätere Auswertung der Probenahme wichtig sein könnten, festzuhalten.

Die Impaktionsplatte des Einlasses ist gegebenenfalls entsprechend den Herstellerangaben zu reinigen und zu fetten. Der PM10-Probenahmekopf ist mindestens einmal alle 6 Monate entsprechend den Herstellerangaben gründlich zu reinigen.

10 Probenvorbereitung

10.1 Reinigung der Laborgeräte

Die Extraktionsvorrichtung und die Laborgeräte sind so zu reinigen, dass Blindwerte vermieden werden oder niedriger sind als die Masse, die einer Konzentration von 0,04 ng/m³ nach üblicher Aufarbeitung entspricht.

ANMERKUNG Bei einem Probenahmevolumen von 100 m³ und einem Endvolumen des Extrakts von 1 ml sollte der Blindwert z. B. niedriger als 4 ng sein.

10.2 Extraktion

Für die folgenden Verfahren wurde belegt, dass sie die Anforderungen nach 6.3.1 erfüllen:

- Rückflussextraktion;
- Soxhletextraktion;
- Beschleunigte Lösungsmittelextraktion;
- Ultraschallextraktion;
- Mikrowellenextraktion.

Die Verfahren sind in Anhang B beschrieben.

Jedes Extraktionsverfahren liefert eine Lösung von BaP und anderen Substanzen in einem organischen Lösungsmittel. Mit GC/MS kann der Extrakt direkt analysiert werden, sofern er auf ein bekanntes Volumen eingengt wird und keine weitere Reinigung erforderlich ist. Für HPLC/FLD ist der Extrakt sorgfältig bis zur Trockne einzugen und mit einem bekannten Volumen an Acetonitril aufzunehmen. Gegebenenfalls ist der Extrakt vor dem Einengen auf mindestens 10 % des Endvolumens zu reinigen (siehe z. B. Anhang C). Falls die Lösungen nicht sofort analysiert werden, sind sie im Dunkeln und bei einer Temperatur von weniger als 6 °C zu lagern, um den Abbau der Verbindungen und das Verdunsten des Lösungsmittels zu vermeiden. Die maximal zulässige Lagerdauer beträgt 1 Monat.