

DIN EN 16339

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

**Außenluft –
Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels
Passivsammler;
Deutsche Fassung EN 16339:2013**

Ambient air –
Method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide by
diffusive sampling;
German version EN 16339:2013

Air ambient –
Méthode pour la détermination de la concentration du dioxyde d'azote au
moyen d'échantillonneurs par diffusion;
Version allemande EN 16339:2013

Gesamtumfang 49 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16339:2013) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 11 „Ambient air quality — Diffusive samplers for the determination of gases and vapours“ (Sekretariat und Obmannschaft: Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL – benannt worden sind, erarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 13528-1, *Außenluftqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen — Anforderungen und Prüfverfahren — Teil 1: Allgemeine Anforderungen*

DIN EN 13528-2, *Außenluftqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen; Anforderungen und Prüfverfahren — Teil 2: Spezifische Anforderungen und Prüfverfahren*

DIN EN 13528-3, *Außenluftqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen — Teil 3: Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung*

DIN EN 14211, *Außenluft — Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz*

DIN EN ISO 16000-15, *Innenraumluftverunreinigungen — Teil 15: Probenahmestrategie für Stickstoffdioxid (NO₂)*

DIN EN ISO 20988, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit*

DIN ISO 5725 (alle Teile), *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*

VDI 2453 Blatt 1, *Messen gasförmiger Immissionen — Messen der Stickstoffdioxid-Konzentration — Manuelles photometrisches Basis-Verfahren (Saltzman)*

VDI 3869 Blatt 4, *Messen von Ammoniak in der Außenluft — Probenahme mit Passivsammlern — Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse*

Deutsche Fassung

**Außenluft —
Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels
Passivsammler**

Ambient air —
Method for the determination of the concentration of
nitrogen dioxide by diffusive sampling

Air ambiant —
Méthode pour la détermination de la concentration du
dioxyde d'azote au moyen d'échantillonneurs par diffusion

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 15. Juni 2013 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-CENELEC 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, 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

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Grundlage des Verfahrens	7
5 Materialien	8
6 Probenahme	12
7 Analysenverfahren.....	13
8 Berechnung der Konzentration von Stickstoffdioxid	16
9 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung	17
10 Messbericht	18
11 Leistungsanforderungen und Messunsicherheit	18
Anhang A (normativ) Beschreibung der Sammler.....	20
Anhang B (informativ) Weitere Sammler.....	25
Anhang C (informativ) Bestimmung der Aufnahmerate der Sammler	32
Anhang D (informativ) Messunsicherheit	37
Literaturhinweise	45

Vorwort

Dieses Dokument (EN 16339:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Air quality“ 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 Januar 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2014 zurückgezogen werden.

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

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

Einleitung

Die in der Europäischen Union (EU) bei der Umsetzung der EU-Gesetzgebung zur Luftqualität [1] gesammelte Erfahrung hat gezeigt, dass das Einhalten des Jahresgrenzwerts für Stickstoffdioxid (NO₂) von 40 µg/m³ im Allgemeinen problematischer ist als das Einhalten des 1-Stunden-Grenzwerts von 200 µg/m³ [2].

Die Richtlinie 2008/50/EG [1] schreibt vor, dass in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union die in dieser Richtlinie festgelegten Referenzverfahren und Kriterien Anwendung finden müssen, d. h. für die NO₂-Messung in Außenluft das in EN 14211:2012 [3] beschriebene Referenzverfahren. Es darf aber auch ein anderes Verfahren angewendet werden, vorausgesetzt, die damit erzielten Ergebnisse sind denen des Referenzverfahrens äquivalent. Die Äquivalenz muss entsprechend dem *Guide for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods* [4] belegt werden. Im GDE sind den auf Passivsammlung beruhenden Verfahren spezielle Abschnitte gewidmet.

Für die Messung von über längere Zeiträume gemittelten Konzentrationen zum Vergleich mit dem Jahresgrenzwert ist die passive Probenahme von Stickstoffdioxid eine attraktive Alternative zur ortsfesten Messung mit dem Referenzverfahren nach EN 14211. Dies hat folgende Gründe:

- geringe Größe von Passivsammlern;
- keine Stromversorgung erforderlich;
- Überwachung von Bereichen mit hoher räumlicher Dichte möglich;
- Wirtschaftlichkeit.

Damit können Passivsammler die ortsfeste Messung zur Beurteilung der Luftqualität teilweise ersetzen und ergänzen, vorausgesetzt, dass die in [1] genannten spezifischen Datenqualitätsziele erfüllt werden.

Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Norm wurde noch kein vollständiger Nachweis der Äquivalenz nach [4] geführt. In einigen Studien wurden die mit dem Chemilumineszenzverfahren und mit Passivsammlern gemessenen NO₂-Jahresmittelwerte verglichen [5], [6], [7], [8] und das Potenzial der Passivsammler aufgezeigt, das Datenqualitätsziel einer erweiterten Unsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen [1] zu erfüllen.

Mit der in dieser Norm beschriebenen Verfahrensweise können Informationen über die Luftqualität mit einer relativ hohen räumlichen Dichte gewonnen werden, die zur Standortwahl von Messstationen oder zur Validierung von Ausbreitungsmodellen verwendet werden können.

Ferner kann das Verfahren bei ionenchromatographischer Analyse zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefeldioxid (SO₂) eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist in [9], [10], [11] beschrieben.

Die vorliegende Norm wurde auf der Grundlage der Ergebnisse von in der Europäischen Union durchgeführten Untersuchungen mit etablierten Passivsammlern erarbeitet [12].

Die in dieser Norm beschriebene Verfahrensweise kann auch zur Bestimmung von NO₂ in der Innenraumluft angewendet werden. Geeignete Strategien sind in EN ISO 16000-15 beschrieben.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Probenahme von NO₂ in Außenluft mit Passivsammlern sowie der anschließenden Extraktion und Analyse mittels Kolorimetrie oder Ionenchromatographie (IC) fest. Sie kann für die Messung von NO₂ in einem Konzentrationsbereich von etwa 3 µg/m³ bis 130 µg/m³ angewendet werden. Eine Probe wird üblicherweise über einen Zeitraum von 1 Woche bis 4 Wochen genommen [13], wobei der Expositionszeitraum von der Ausführung des Sammlers und dem NO₂-Konzentrationsniveau abhängt.

Zur Bindung des in der Luft enthaltenen NO₂ mit einem Passivsammler können verschiedene Sorptionsmittel verwendet werden. In dieser Norm ist Triethanolamin als Sorbens festgelegt.

Salpetrige Säure und Peroxyacetylnitrat sind bei der Sorption durch Triethanolamin die wesentlichen chemischen Störkomponenten. Über längere Zeiträume gesehen liegen diese beiden Substanzen im Vergleich zu NO₂ im Allgemeinen jedoch in niedrigen Konzentrationen vor. Zudem können sie auch die Messung von NO₂ mit dem auf Chemilumineszenz basierenden EU-Referenzverfahren stören (siehe [2]).

Die vorliegende Norm beschreibt die Anwendung eines Sammlers des Röhrchentyps mit entweder zylindrischem oder konischem Röhrchen. Die übliche Aufnahmezeit beträgt etwa 1 cm³/min. Nur für diesen Sammlertyp wurden in der Literaturübersicht angemessene Validierungsdaten gefunden [12].

Die relative erweiterte Unsicherheit von NO₂-Messungen, die mit Passivsammlern des Röhrchentyps durchgeführt werden, kann bei Einzelmessungen unter 25 % liegen. Werden die Ergebnisse zu Jahresmittelwerten zusammengefasst, kann die relative erweiterte Unsicherheit aufgrund der Verringerung der zufälligen Einflüsse auf die Unsicherheit auf unter 15 % gesenkt werden [6].

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/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

zertifiziertes Referenzmaterial

Referenzmaterial, das durch ein metrologisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaften charakterisiert und durch ein Zertifikat begleitet wird, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, deren zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der metrologischen Rückverfolgbarkeit angegeben werden

[QUELLE: ISO Guide 35:2006]

3.2

kombinierte Standardunsicherheit

Standardmessunsicherheit, die man erhält, indem man die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

[QUELLE: JGCM 200:2012]

3.3

Desorptionsausbeute

Verhältnis der von der Sammeleinrichtung desorbierten Masse der Analysensubstanz zu der auf die Sammeleinrichtung aufgetragenen Masse

[QUELLE: EN 13528-2:2002]

3.4

Passivsammler

Vorrichtung, die in der Lage ist, Proben von Gasen oder Dämpfen aus der Atmosphäre zu nehmen, wobei die Aufnahme rate durch physikalische Prozesse wie Gasphasendiffusion durch eine ruhende Luftschicht oder ein poröses Material und/oder Permeation durch eine Membran geregelt wird, jedoch nicht durch aktive Bewegung der Luft durch den Sammler

[QUELLE: EN 13528-1:2002]

Anmerkung 1 zum Begriff: Aktiv bezieht sich üblicherweise auf die durch eine Pumpe hervorgerufene Luftbewegung.

3.5

Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge

Rate, mit der der Passivsammler ein bestimmtes Gas oder einen bestimmten Dampf aus der Atmosphäre aufnimmt.

[QUELLE: EN 13528-1:2002]

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Aufnahmerate wird üblicherweise in $\text{pg}/(\text{nmol}/\text{mol})/\text{min}$ oder cm^3/min angegeben.

Anmerkung 2 zum Begriff: $\text{pg}/(\text{nmol}/\text{mol})/\text{min}$ ist äquivalent zu $\text{ng}/(\mu\text{mol}/\text{mol})/\text{min}$.

3.6

erweiterte Messunsicherheit

Produkt aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer als eins ist

[QUELLE: JGCM 200:2012]

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße des Modells der Messung ab sowie von der gewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

3.7

Feld-Blindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Charge wie die für die NO_2 -Messung verwendeten Sammler, der ungeöffnet zum Messort genommen und nach beendeter Probenahme mit den exponierten Sammlern zurück transportiert wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Blindprobe wird nur Für Zwecke der Qualitätslenkung verwendet.

Anmerkung 2 zum Begriff: Eine Transport-Blindprobe ist eine spezielle Feld-Blindprobe Eine Transport-Blindprobe wird an den Messort gebracht, bleibt ungeöffnet und wird unmittelbar nach Platzierung oder Abholung der Passivsammler ins Laboratorium zurück gebracht. Mit Transport-Blindproben kann die mögliche Verunreinigung der Sammler während des Transports überprüft werden, wenn die Feld-Blindproben ein unangemessen hohes Niveau an Nitrit aufweisen.

3.8

Labor-Blindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Sammlercharge wie die für die NO_2 -Messung verwendeten Sammler, der in einem Kühlschrank aufbewahrt wird, während die Probenahme mit den exponierten Sammlern erfolgt

3.9

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 an ähnlichen Objekten während eines kurzen Zeitintervalls umfassen

[QUELLE: JGCM 200:2012]

3.10

Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit, ausgedrückt als eine Standardabweichung

[QUELLE: JGCM 200:2012]

3.11

Messunsicherheit

nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Bezüglich der Anmerkungen zu dieser Definition wird auf das bezogene Dokument JGCM 200:2012 verwiesen.

[QUELLE: JGCM 200:2012]

4 Grundlage des Verfahrens

Der Passivsammler wird über einen gemessenen Zeitraum an der Luft exponiert. NO_2 diffundiert durch die Diffusionsstrecke des Sammlers und wird durch Reaktion mit Triethanolamin (TEA) als Nitrit gesammelt. TEA ist auf einem geeigneten Träger aufgebracht. Praxistaugliche Träger (siehe Anhang A) sind:

- mehrere (2 oder 3) hintereinander angeordnete kreisförmige Netze aus nichtrostendem Stahl mit kleiner Maschenweite;
- ein zylindrisches Netz aus nichtrostendem Stahl mit kleiner Maschenweite;
- ein Zellulosefaserfilter.

Für die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Triethanolamin wurden verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen, Einzelheiten finden sich in [14].

Die Aufnahmezeit durch Diffusionsvorgänge wird entweder numerisch anhand des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes berechnet (siehe EN 13528-3), oder über eine Kalibrierung durch Exposition in Standardatmosphären und/oder durch Feldvergleich von Passivsammlermessungen mit Messungen nach dem EU-Referenzverfahren (EN 14211) ermittelt. Der letztgenannte Ansatz wurde in [5], [6], [7], [18] beschrieben.

Aufnahmeraten und ihre Berechnung sind für verschiedene Passivsammler in Anhang C aufgeführt.

ANMERKUNG 1 Die Grundlagen zur Passivsammlung sowie Hinweise zur möglichen Sättigung des Sorptionsmittels, zum Einfluss von Störgrößen und der Luftanströmgeschwindigkeit finden sich in EN 13528-3. Diese Norm erläutert die Abhängigkeit der Aufnahmezeit von der Konzentration der Komponenten und der Probenahmedauer.

Das im Sammler gebildete Nitrit wird anschließend extrahiert. Der Extrakt wird analysiert mit:

- Kolorimetrie nach Derivatisierung des Nitrits entsprechend dem Griess-Saltzman-Verfahren [15];
- Ionenchromatographie [16].

Die Derivatisierung nach Griess-Saltzman erfolgt durch Reaktion von Nitrit mit einem Gemisch aus Sulfanilamid und N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-Dihydrochlorid in verdünnter Phosphorsäure (siehe Tabelle 1). Die Extinktion des gebildeten Azofarbstoffs wird bei etwa 540 nm gemessen.

ANMERKUNG 2 Bei kolorimetrischer Analyse wird die Derivatisierungslösung direkt für die Desorption verwendet.

ANMERKUNG 3 Mit der Ionenchromatographie kann gleichzeitig auch Schwefeldioxid bestimmt werden [9], [10], [11].

Das Analysensystem wird mit wässrigen Nitrit-Lösungen bekannter Konzentration kalibriert.

ANMERKUNG 4 Ein Beispiel für einen in Europa handelsüblichen Sammler mit einem Sorptionsmittel ohne Triethanolamin ist im Anhang B.2 angegeben (Plakettyp A mit einer Aufnahmezeit von etwa $12 \text{ cm}^3/\text{min}$).

5 Materialien

5.1 Probenahme

5.1.1 Passivsammler

5.1.1.1 Beschreibung

Beschreibungen des Sammlers vom Röhrchentyp mit zylindrischen oder konischen Röhrchen finden sich in Anhang A. Die Beschreibungen gelten für Sammlerausführungen mit erwiesener Praxistauglichkeit.

ANMERKUNG 1 Ein radialer Sammler mit einer Aufnahme­rate von etwa 70 cm³/min findet breite Anwendung in der EU. Da für diesen Sammler nur eingeschränkte Validierungsdaten vorliegen, wird er im informativen Anhang B.1 beschrieben.

ANMERKUNG 2 Es gibt einen NO₂-Passivsammler des Plakettentyps mit Triethanolamin als Adsorbens. Zu diesem Sammler liegen nur eingeschränkte Validierungsdaten vor. Er wird im Anhang B.3 beschrieben (Plakettentyp B mit einer Aufnahme­rate von etwa 12 cm³/min).

Der Sammler kann über eine Turbulenzbarriere oder eine Schutzvorrichtung (5.1.2) verfügen, um Einflüsse von Turbulenzen auf dem Diffusionsweg während der Probennahme zu verhindern.

Ist eine Turbulenzbarriere oder Schutzvorrichtung Bestandteil des Passivsammlers, dann ist die Leistungsfähigkeit des Sammlers einschließlich der Turbulenzbarriere oder Schutzvorrichtung zu validieren.

5.1.1.2 Präparation

Die Präparation des Sammlers besteht aus der Beschichtung des Trägers mit Triethanolamin, gelöst in Wasser, Methanol oder Aceton. Dieser Lösung kann zur Vereinfachung der Beschichtung ein Benetzungsmittel zugefügt werden. Zur Beschichtung ist eines der in Anhang A festgelegten Verfahren anzuwenden.

Die Präparationsverfahren stammen von Sammlern des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen. Im Anhang A sind drei Präparationsverfahren angegeben, die sich als praxistauglich erwiesen haben. Bei Anwendung eines anderen Verfahrens muss dessen Eignung ausreichend belegt sein.

5.1.1.3 Triethanolamin (TEA)

Reinheit $\geq 99\%$.

TEA hat je nach Reinheit einen Schmelzpunkt von etwa 20 °C. Bei volumetrischer Abmessung von TEA sollte dessen Temperatur ausreichend oberhalb des Schmelzpunktes liegen. Alternativ kann gravimetrisch gearbeitet werden.

5.1.1.4 Aceton

Zur Herstellung der TEA-Beschichtungslösungen, Reinheit $\geq 99,9\%$.

5.1.1.5 Reinstwasser

Zur Herstellung der TEA-Beschichtungslösungen; Leitfähigkeit $\leq 0,1\ \mu\text{S}/\text{cm}$.

5.1.1.6 Benetzungsmittel

Für die Herstellung von TEA-Beschichtungslösungen kann ein Benetzungsmittel, z. B. BRIJ 35®¹⁾ [15], [16], verwendet werden. Es darf keine signifikanten Nitritverunreinigungen enthalten.

1) BRIJ 35® ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses Produkts durch CEN.

5.1.1.7 Lagerung und Haltbarkeit der Sammler

Nach der Präparation sind die Sammler verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen 0 °C und 4 °C, im Dunkeln zu lagern, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren. Die Sammler bleiben bis zu einem Jahr [16] stabil, wenn sie nach dem optimalen, in A.1.3 beschriebenen Verfahren vorbereitet und unter den oben genannten Bedingungen gelagert werden. Die Sammler des Röhrchentyps sind so zu lagern, dass keine Sorptionslösung auf die Röhrchenwandung gelangt, z. B. senkrecht, mit dem TEA-Träger unten.

Werden die Sammler länger als 3 Monate gelagert, sind regelmäßig Teilmengen davon zu analysieren, um zu prüfen, dass sich keine Blindwerte bilden.

5.1.2 Schutzvorrichtung

Schutzabdeckung oder Schutzgehäuse gegen

- das Eindringen von groben Partikeln oder Wassertropfen in den Sammler während der Probenahme;
- direkte Sonneneinstrahlung;
- hohe Windgeschwindigkeiten.

ANMERKUNG 1 EN 13528-3 gibt allgemeine Empfehlungen zum Aufbau von Schutzvorrichtungen.

ANMERKUNG 2 Schutzvorrichtungen sind in Anhang A für Sammler des Röhrchentyps und in Anhang B für die übrigen Sammler beschrieben.

Schutzvorrichtungen sollten durchgängig verwendet werden, wenn an einem bestimmten Ort über einen längeren Zeitraum gemessen wird, oder wenn eine Messkampagne mit mehreren Messstandorten durchgeführt wird, um eine einheitliche Sammelcharakteristik sicherzustellen.

5.1.3 Haltevorrichtung

Zur Positionierung des Sammlers in geeigneter Höhe und geeignetem Abstand von Hindernissen, um eine ungestörte Probenahme sicherzustellen.

5.1.4 Bedienungsanleitung

Der Hersteller muss eine Bedienungsanleitung für die Handhabung des Sammlers zur Verfügung stellen. Diese ist zu befolgen, um die korrekte Handhabung des Sammlers sicherzustellen.

5.2 Analyse

5.2.1 Allgemeines

Für die Analyse sind ausschließlich Reagenzien mit bekannter, für die Anwendung geeigneter Reinheit zu verwenden.

Es sind ausschließlich kalibrierte volumetrische Glasgeräte, Pipetten und Spritzen zu verwenden, sodass eine Rückverfolgbarkeit des Volumens auf Primärnormale sichergestellt ist. Volumetrische Glasgeräte müssen mit Reinstwasser (siehe 5.2.2.1) gereinigt werden.

5.2.2 Reagenzien

5.2.2.1 Reinstwasser

Zur Herstellung von Reagenzien, Kalibrierlösungen und Eluenten; Leitfähigkeit $\leq 0,1 \mu\text{S/cm}$.

5.2.2.2 Natriumnitrit

Zur Herstellung von Kalibrierstandards und Prüflösungen (siehe 7.2 und 9.1).

Das Natriumnitrit muss eine Reinheit von mindestens 99,5 % aufweisen. Es ist vor der Herstellung der Lösung zu trocknen, indem eine kleine Menge auf eine Unterlage (z. B. eine Petrischale) gegeben und in einem Trockenschrank (5.2.3.4) bei $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$ vollständig getrocknet wird. Dafür reichen 1 h bis 2 h aus. Vor dem Wägen muss das getrocknete Natriumnitrit in einer trockenen Atmosphäre, z. B. in einem Exsikkator (siehe 5.2.3.6), auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Um eine Kontaminierung bei der Handhabung zu vermeiden, sind Handschuhe zu tragen und beim Wiegen ist ein Glasgefäß zu verwenden.

Es können auch handelsübliche zertifizierte Standards (Nitrit-Konzentration üblicherweise 1 g/l) verwendet werden, um mögliche Fehler durch ungenaue Standardherstellung auszuschließen.

5.2.2.3 Phosphorsäure (PA)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; 85 %ige Lösung in Wasser (Dichte $1,70\text{ g/cm}^3$). Es darf nur Säure mit hoher Reinheit verwendet werden.

ANMERKUNG Handelsübliche Bezeichnungen für geeignete Reinheitsgrade sind „AR“, „p.a.“ und „zur Spurenanalyse“.

5.2.2.4 Sulfanilamid (SA)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; Reinheit $\geq 99\%$ (siehe Tabelle 1).

5.2.2.5 Sulfanilsäure (SAc)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; Reinheit $\geq 99\%$ (siehe Tabelle 1).

5.2.2.6 N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-Dihydrochlorid (NEDD)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; Reinheit $\geq 98\%$.

5.2.2.7 Kolorimetrisches Reagens

Die Zusammensetzungen des kolorimetrischen Reagens sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 — Übliche Zusammensetzung der Reagenzien^a

Sammlertyp	Reagens A	Reagens B	Reagensmischung
Röhrchentyp mit zylindrischem Röhrchen	10 g SA werden in 300 ml Wasser gelöst. 25 ml PA werden zugegeben. Mit Wasser wird auf 500 ml aufgefüllt.	70 mg NEDD werden in 300 ml Wasser gelöst. Mit Wasser wird auf 500 ml aufgefüllt.	Gleiche Volumina des Reagens A und B
Röhrchentyp mit konischem Röhrchen	10 g SAc und 25 ml PA werden in 500 ml Wasser gelöst. 500 ml Wasser werden zugegeben und die Lösung wird zum Sieden erhitzt.	72,8 mg NEDD werden in 100 ml Wasser gelöst.	Nach Abkühlen der Lösung A auf Raumtemperatur werden die beiden Lösungen vermischt. Das kolorimetrische Reagens ist nach 24 h fertig.
^a Die aufgeführten Zusammensetzungen haben sich in den Validierungsstudien für die beiden Sammlertypen als geeignet erwiesen.			

Es ist sicherzustellen, dass der pH-Wert der analysierten Lösung unter 2 bleibt [18], [19], wenn:

- das Mengenverhältnis der Reagenzien verändert wird;
- die zu analysierende Probe verdünnt wird; es darf nur mit dem kolorimetrischen Reagens verdünnt werden.

5.2.2.8 Natriumcarbonat

Wasserfrei, Reinheit $\geq 99,8$ %. Zur Herstellung des Eluenten für die Ionenchromatographie.

5.2.2.9 Natriumhydrogencarbonat

Reinheit $\geq 99,0$ %. Zur Herstellung des Eluenten für die Ionenchromatographie.

5.2.2.10 Eluent für die Ionenchromatographie

Die Zusammensetzung des Eluenten hängt von der verwendeten Trennsäule ab. Der Eluent ist im Allgemeinen eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

5.2.3 Geräte

5.2.3.1 Kolorimeter

Messwellenlänge im Bereich von 500 nm bis 600 nm. Die Volumina der Messküvetten müssen an die Volumina der für die Derivatisierung verwendeten Reagensmischungen (siehe Tabelle 2) angepasst sein.

5.2.3.2 Ionenchromatograph

Mit Anionensäule und Leitfähigkeitsdetektor; die Säule muss eine ausreichende Trennung von Chlorid und Nitrit ermöglichen.

5.2.3.3 Probenschüttler

Zur Extraktion des Nitrits vom Träger. Rüttelschale oder Vortex-Schüttler haben sich als geeignet erwiesen.

5.2.3.4 Trockenschrank

Zum Trocknen der Bestandteile von Passivsammlern vor deren Zusammenbau. Es sind ausschließlich elektrisch beheizte Trockenschränke zu verwenden, keine gasbeheizten, da bei der Gasverbrennung Stickstoffoxide gebildet werden.

5.2.3.5 Waage

Laborwaage mit einer Auflösung $\leq 0,1$ mg.

5.2.3.6 Exsikkator

Luftdichte Kammer aus Glas, die eine Substanz mit hoher Wasseraffinität, z. B. Calciumchlorid oder Silicagel, enthält.

6 Probenahme

6.1 Kalibrierung der Aufnahme­rate

Hinweise zu den Aufnahme­raten und (möglichen) Einflüssen von Konzentrations- und Umgebungsfaktoren sind in Anhang C gegeben. Diese Hinweise decken die üblichen Praxisbedingungen ab, unter denen die Sammler eingesetzt werden. Falls ein Sammler außerhalb des vom Hersteller festgelegten Anwendungsbereichs eingesetzt wird, sind die Aufnahme­rate und deren Unsicherheit experimentell zu bestimmen, und zwar, soweit möglich, durch eine Kombination von Labor- und Feldversuchen. Hinweise zu experimentellen Ansätzen und zur Auswertung der Ergebnisse finden sich in [4].

6.2 Kriterien der Standortwahl

Bei Messungen entsprechend den Anforderungen der Richtlinie 2008/50/EG müssen die Kriterien dieser Richtlinie bezüglich der Standortwahl für ortsfeste Messungen erfüllt werden.

Hinweise zur Standortwahl finden sich auch in [18]. Weitere Hinweise zur Festlegung geeigneter Standorte für Passivsammler finden sich in [20] und [21].

6.3 Schutzmaßnahmen

Um eine Kontamination während des Transports zu verhindern, sind die Sammler in geeigneten Kunststoffbehältern und/oder verschließbaren Kunststoffbeuteln zum Probenahmeort hin und von dort zurück zu transportieren.

Während der Probenahme ist der Sammler vor Umgebungseinflüssen, die seine Leistungsfähigkeit beeinträchtigen könnten, zu schützen, z. B. durch eine Schutzvorrichtung (siehe 5.1.2).

Es ist eine für den jeweiligen Sammler geeignete Schutzvorrichtung zu verwenden.

Eine Schutzabdeckung oder ein Schutzbehälter kann ein fester Bestandteil des Sammlers sein und damit dessen Aufnahme­rate beeinflussen (siehe Anhang A).

6.4 Exposition

Sammler müssen so gehandhabt werden, dass eine Kontamination des Sammlers oder des wieder verwendbaren Zubehörs, z. B. Kappen, vermieden wird. Herstellerangaben, z. B. zum Öffnen und Schließen der Sammler, sind zu befolgen.

Der Sammler ist am Standort unter Verwendung der Haltevorrichtung (5.1.3) zu installieren, und die Schutzabdeckung (5.1.2) ist, sofern erforderlich, anzubringen.

Der zulässige Probenahmezeitraum kann je nach Ausführung des Sammlers, z. B. aufgrund der Ausrüstung mit einer Membran, variieren. Unterschiedliche Ausführungen haben unterschiedliche Aufnahme­raten. Die Expositions­dauer muss deshalb so gewählt werden, dass die aufgenommene Nitrit-Masse innerhalb der vom Hersteller angegebenen minimalen und maximalen Kapazität liegt.

ANMERKUNG Die maximale Massenaufnahme an Nitrit in einem Sammler kann einfach abgeschätzt werden, indem die Probenahmedauer mit der erwarteten maximalen NO_2 -Konzentration und der Nenaufnahme­rate multipliziert wird.

Sammler für Feld-Blindproben sind mit den für die Probenahme verwendeten Sammlern identisch und werden den gleichen Verfahrensschritten unterzogen, nur dass sie dabei verschlossen bleiben. Die Anzahl an Blindproben muss $\geq 10\%$ von der Anzahl der exponierten Sammler sein. Werden gleichzeitig mehr als 30 Sammler exponiert, sind drei Feld-Blindproben ausreichend.

Nach der Exposition sind die Sammler zu verschließen und wie nachfolgend beschrieben zu lagern.

6.5 Lagerung nach der Probenahme

Nach der Probenahme sind die Proben verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen 0 °C und 4 °C, im Dunkeln zu lagern, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren.

Obwohl die Proben bei Lagerung unter den genannten Bedingungen bis zu vier Monate stabil bleiben können [11], wird dringend empfohlen, die Analysen schnellstmöglich nach der Exposition durchzuführen.

6.6 Zusatzinformationen

Für die Umrechnung der Messergebnisse auf Normalbedingungen können die mittleren Lufttemperaturen und Luftdrücke während der Probenahme erforderlich sein. Diese Daten können durch Messungen oder von örtlichen Wetterstationen erhalten werden.

Angaben zur mittleren Temperatur, relativen Feuchte und Windgeschwindigkeit können auch erforderlich sein, um zu überprüfen, ob der Sammler unter den Bedingungen verwendet wurde, für die er validiert wurde, oder als Parameter für die Berechnung der tatsächlichen Aufnahmerate im Probenahmezeitraum.

7 Analysenverfahren

7.1 Sicherheitsvorkehrungen

Diese Norm beansprucht nicht, sämtliche mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, angemessene Gesundheits- und Arbeitsschutzmaßnahmen einzuleiten und ggf. zutreffende gesetzliche Auflagen zu erfüllen.

7.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt durch Analyse einer Reihe von Lösungen von Nitrit in der Reagensmischung bei der Kolorimetrie oder in Wasser oder Eluent bei der Ionenchromatographie.

Eine vollständige Kalibrierung muss mit mindestens sechs Kalibrierstandards durchgeführt werden.

Für die Ionenchromatographie wird empfohlen, Nitritkonzentrationen von 0,0 µg/ml, 0,1 µg/ml, 0,2 µg/ml, 0,4 µg/ml, 0,8 µg/ml, 1,5 µg/ml und 2,0 µg/ml in den Kalibrierstandards zu verwenden.

Für die Kolorimetrie wird empfohlen, Nitritkonzentrationen von 0,0 µg/ml, 0,1 µg/ml, 0,2 µg/ml, 0,4 µg/ml, 0,6 µg/ml, 0,8 µg/ml und 1,0 µg/ml in den Kalibrierstandards zu verwenden. Höhere Konzentrationen werden aufgrund möglicher Probleme mit der Linearität nicht empfohlen [22].

Die Nitritkonzentrationen müssen auf Primärnormale rückführbar sein. Die Unsicherheit der Nitritkonzentration muss so niedrig sein, dass die resultierende erweiterte Unsicherheit aller verdünnter Nitritstandards $\leq 2\%$ ist. Alle potentiellen Unsicherheitsquellen sind in die Berechnung einzubeziehen (z. B. Verunreinigungen, Volumina der Glasgeräte, Unsicherheit der Nitritkonzentration in einer zertifizierten Natriumnitritlösung).

Standardstammlösungen von 1 000 µg/ml können als zertifizierte Lösungen von verschiedenen Herstellern bezogen werden oder selbst hergestellt werden, indem 0,749 9 g von im Trockenschrank getrocknetem Natriumnitrit in 0,5 l Reinstwasser gelöst werden.

Eine vollständige Kalibrierung muss durchgeführt werden beim Erstaufbau des Analysensystems, bei einer signifikanten Änderung am Analysensystem, beim Wechsel von Reagenzien oder des Natriumnitritstandards, in regelmäßigen Zeitabständen und jedes Mal, wenn die Ergebnisse einer Qualitätsprüfung (siehe 4.9) eine Drift oder eine Abweichung von den festgelegten Grenzen erkennen lassen.

Werden Matrixeffekte beobachtet, müssen Kalibrierstandards in Passivsammlern mit TEA hergestellt werden.