

DIN EN 16909

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

ICS 13.040.20

**Außenluft –
Messung von auf Filtern gesammeltem elementarem Kohlenstoff (EC) und
organisch gebundenem Kohlenstoff (OC);
Deutsche Fassung EN 16909:2017**

Ambient air –

Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters;
German version EN 16909:2017

Air ambient –

Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtre;
Version allemande EN 16909:2017

Gesamtumfang 63 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16909) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 35 „EC/OC im Schwebstaub“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

EN 16909 basiert auf CEN/TR 16243:2011 „Außenluftqualität – Leitfaden zur Messung von auf Filtern abgeschiedenem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC)“, der als DIN SPEC 33964:2011-11 in das deutsche Normenwerk übernommen wurde. Das in CEN/TR 16243 dargestellte Verfahren zur EC/OC-Messung wurde in aufwändigen europäischen Feldtests validiert und dann in EN 16909 beschrieben.

Die nationale Arbeitsgruppe NA 134-04-02-09 UA „Messen von Partikeln in der Außenluft“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss fungiert als Spiegelgremium für die CEN-Arbeitsgruppe CEN/TC 264/WG 35.

Diese Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit „psi“, die in Deutschland nicht zugelassen ist. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist. Die Angabe dieser Einheit dient lediglich als Hilfe im amtlichen und geschäftlichen Verkehr (z. B. bei Einfuhr und Ausfuhr) mit solchen Staaten, die diese Einheit verwenden.

Umrechnung:

Nicht zugelassene Einheit	Zugelassene Einheit	Umrechnung
psi	Pa	1 psi = 6 894,757 Pa

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

EN 12341 siehe DIN EN 12341

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 12341, *Außenluft — Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM₁₀- oder PM_{2,5}-Massenkonzentration des Schwebstaubes*

VDI 2463 Blatt 1, *Messen von Partikeln — Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft — Grundlagen*

VDI 2463 Blatt 7, *Messen von Partikeln — Erfassung von Schwebstaub und gasförmigen chemischen Verbindungen in der Außenluft und Innenraumluft — Aktive Probeahme mittels Low-Volume-Sampler (LVS)*

VDI 2463 Blatt 8, *Messen von Partikeln — Erfassung von Schwebstaub in Außenluft und Innenraumluft — Nicht fraktionierendes Probenahmesystem für Low-Volume-Sampler (LVS)*

VDI 2463 Blatt 11, *Messen von Partikeln — Messen der Massenkonzentration (Immission) — Filterverfahren — Filterwechsler Digital DHA-80*

VDI 2465 Blatt 1, *Messen von Ruß (Immission) — Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes*

VDI 2465 Blatt 2, *Messen von Ruß (Immission) — Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes*

VDI 3491 Blatt 16, *Messen von Partikeln — Herstellen von Kohlenstoff-Aerosolen unter Verwendung eines Funken-Aerosolgenerators*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Außenluft —
Messung von auf Filtern gesammeltem elementarem
Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC)

Ambient air —
Measurement of elemental carbon (EC) and
organic carbon (OC) collected on filters

Air ambient —
Mesurage du carbone élémentaire (EC) et
du carbone organique (OC) prélevés sur filtre

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 2. Januar 2017 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, 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, 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: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich.....	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen.....	6
3.1 Begriffe und Definitionen	6
3.2 Abkürzungen und Akronyme	8
4 Kurzbeschreibung.....	8
5 Materialien und Geräte	8
5.1 Materialien	8
5.1.1 Gase.....	8
5.1.2 Standardlösung.....	8
5.1.3 Weitere Materialien	8
5.2 Geräte.....	9
5.2.1 Probenahmegeräte	9
5.2.2 Analysegeräte	9
6 Probenahme.....	9
6.1 Filtermaterial	9
6.2 Ausheizen des Filtermaterials und Handhabung.....	10
6.3 Dauer und Häufigkeit der Probenahme.....	10
6.4 Probenahme im Feld und Typ des Probenahmege­räts.....	10
6.5 Standorttypen.....	10
6.6 Filterumgebung während der Probenahme	10
7 Transport und Lagerung.....	11
7.1 Handhabung.....	11
7.2 Zeit- und Temperaturgrenzen	11
8 Analyse	11
8.1 Allgemeines.....	11
8.2 Temperatur-Protokoll.....	12
9 Artefakte und Störeinflüsse	13
9.1 Allgemeines.....	13
9.2 Probenahme.....	13
9.3 Transport und Lagerung.....	13
9.4 Analyse	13
10 Qualitätssicherung/Qualitätskontrolle (QA/QC).....	14
10.1 QA/QC für Probenahmeparameter.....	14
10.2 Bestimmung der Feldblindwerte	14
10.3 Bestimmung der Laborblindwerte	14
10.4 Kalibrierung für TC.....	15
10.5 Langzeitstabilität und Wiederholpräzision.....	15
10.6 Weitere QA/QC-Maßnahmen.....	15
10.6.1 Messung von Qualitätskontrollfiltern	15
10.6.2 Kalibriergasinjektionen.....	16

10.6.3	Kalibrierung und Überprüfungen von Temperatursensoren und optischen Systemen	16
10.6.4	Stabilität des Lasersignals	16
10.7	Anwendbarer Konzentrationsbereich.....	16
11	Berechnung der Konzentrationen von EC und OC	17
12	Datenaufzeichnung	17
13	Bestimmung der Messunsicherheit.....	18
Anhang A (informativ) Beispiel der im Logbuch anzugebenden Informationen		21
Anhang B (informativ) Beispiel einer Standardarbeitsanweisung für die Analyse von EC und OC		22
B.1	Allgemeines	22
B.2	Inbetriebnahme	22
B.3	Reinigen des Systems	23
B.4	Durchführen der Blindwertbestimmung des Geräts	23
B.5	Durchlauf mit einem externen Kalibrierstandard	23
B.6	Messen eines externen Langzeit-Kalibrierstandards.....	24
B.7	Messung einer EC/OC-Kontrollprobe und von Routineproben	26
B.8	Abschalten des Geräts.....	27
Anhang C (informativ) Verfahren zur Beurteilung von Carbonatkohlenstoff.....		28
Anhang D (informativ) Herstellung von Saccharose-Stammlösungen und Kalibrierstandards		30
Anhang E (informativ) Beispiel der Bestimmung der Messunsicherheit		31
Anhang F (informativ) Statistische Analyse der Konzentration an organischem Kohlenstoff (OC), elementarem Kohlenstoff (EC) und gesamtem Kohlenstoff (TC) auf Filtern aus der Feldvalidierung		34
F.1	Allgemeines	34
F.2	Verfahrensweise bei der Analyse.....	34
F.2.1	Allgemeines	34
F.2.2	Berechnung der Variabilität zwischen und innerhalb der Laboratorien	35
F.2.3	Berechnung der Variabilität zwischen den Probenahmegeräten	38
F.2.4	Kombinierte Standardunsicherheit	39
F.3	Bemerkungen	39
F.4	Ergebnisse.....	39
F.4.1	Datensatz 1 — Auswirkungen der Variabilität zwischen den und innerhalb der Laboratorien	40
F.4.2	Datensatz 2 — Variabilität zwischen den Probenahmegeräten.....	41
F.4.3	Datensatz 3a — Standortspezifische Einstufung.....	42
F.4.4	Datensatz 3B — Unsicherheit über den gemessenen Konzentrationsbereich	48
Anhang G (informativ) Gutes Beispiel eines Laser-Blindsignals eines Geräts für EUSAAR2		57
Literaturhinweise		58

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16909:2017) 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 September 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2017 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 wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

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, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Damit die Luftqualität über die Europäische Union hinweg einheitlich beurteilt werden kann, müssen die Mitgliedsstaaten standardisierte Messtechniken und Messverfahren anwenden. Ziel dieser Europäischen Norm ist es, eine Anleitung zu Messverfahren zu bieten, die bei der Überwachung von auf Filtern gesammeltem elementarem (EC) und organischem Kohlenstoff (OC) gemäß der Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1] einzuhalten sind. Dazu ist die chemische Speziation der Korngrößenfraktionen des Schwebstaubs von unter $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) in der Außenluft erforderlich, wie in Anhang IV beschrieben.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren stellt durch die Analysenmethode bestimmte Definitionen der Messgrößen zur Verfügung. Derzeit sind für EC- und OC-Analysen keine rückführbaren primären Referenzmaterialien verfügbar, und eine absolute wissenschaftliche Unterscheidung zwischen EC und OC ist nicht möglich.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm kann für die Messung von elementarem (EC) und organischem Kohlenstoff (OC) in Übereinstimmung mit der Anforderung gemäß der Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1] angewendet werden, um ab Juni 2010 in allen EU-Mitgliedstaaten EC und OC in Staub an Hintergrundstandorten zu messen.

Die Europäische Norm beschreibt die Analyseverfahren zur Bestimmung von EC und OC auf Quarzfaserfiltern in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und die anschließende Berechnung der Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Probenahme auf den Filtern hat für $\text{PM}_{2,5}$ nach EN 12341:2014 zu erfolgen. Beim Probenahmeprozess werden die Korngrößenfraktion des Staubs, die Retention von mittelflüchtigem Material sowie die Aufnahme von/der Verlust an flüchtigen organischen Verbindungen auf/von dem Filter zum Zeitpunkt der Probenahme bestimmt.

Das gleiche Analyseverfahren darf auch für kleinere Korngrößenfraktionen als $\text{PM}_{2,5}$ angewendet werden. Jegliche bei größeren Korngrößenfraktionen möglichen zusätzlichen Artefakte, z. B. Pyrolyse oder höhere Konzentrationen an Carbonaten, sollten bedacht werden.

Der Anwendungsbereich umfasst Standorte im ländlichen Hintergrund und im städtischen Hintergrund. Das Messverfahren kann auch auf andere Standorttypen angewandt werden, vorausgesetzt, dass der unten angegebene Messbereich nicht überschritten wird. Die Anwendung dieser Norm auf alle Standorttypen ermöglicht die Beurteilung der zusätzlichen Exposition von Menschen in städtischen Gebieten entsprechend den Zielen der Richtlinie des Rates und erreicht Kohärenz im europäischen Ansatz.

Der anwendbare Konzentrationsbereich des empfohlenen Verfahrens wird durch die optische Korrektur und das für die EC- und OC-Analyse angewendete Gerät beschränkt. Dieses Verfahren wurde im Laboratorium für $0,2 \mu\text{g C}_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $1,8 \mu\text{g C}_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ bis $38 \mu\text{g C}_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $49 \mu\text{g C}_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ sowie in Labor- und Feldversuchen bis $16 \mu\text{g C}_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $45 \mu\text{g C}_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ validiert.

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 12341:2014, *Außenluft — Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM_{10} - oder $\text{PM}_{2,5}$ -Massenkonzentration des Schwebstaubes*

3 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe und Abkürzungen.

3.1 Begriffe und Definitionen

3.1.1

gesamter Kohlenstoff

TC

(en: total carbon)

Gesamtmenge an Kohlenstoff in einer Staubprobe, einschließlich EC, OC und IC

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Menge des während des festgelegten thermischen Desorptions- und Oxidationsprozesses aus einer Staubprobe freigesetzten TC kann sich von der anderer Analyseverfahren unterscheiden.

3.1.2**anorganischer Kohlenstoff****IC**

(en: inorganic carbon)

zur mineralischen Spezies gehörige Fraktion des Kohlenstoffs, einschließlich Carbonaten und weiterer Spezies

3.1.3**Carbonatkohlenstoff****CC**

(en: carbonate carbon)

zu einer Carbonatverbindung gehörige Fraktion des Kohlenstoffs

Anmerkung 1 zum Begriff: Carbonatkohlenstoff (vorwiegend CaCO_3 und MgCO_3) gilt als die einzige anorganische Kohlenstofffraktion, die innerhalb des im thermischen Protokoll (Temperatur-Protokoll) angewendeten Temperaturbereichs freigesetzt wird.

3.1.4**elementarer Kohlenstoff****EC**

(en: elemental carbon)

Fraktion des gesamten Kohlenstoffs in einer Staubprobe, die durch ihre Nichtflüchtigkeit und chemische Stabilität entsprechend dem festgelegten thermo-optischen Protokoll charakterisiert ist

Anmerkung 1 zum Begriff: EC wird bei erhöhten Temperaturen durch Oxidation aus der Probe freigesetzt.

3.1.5**organischer Kohlenstoff****OC**

(en: organic carbon)

Fraktion des gesamten Kohlenstoffs in einer Staubprobe, die im nichtoxidierenden Teil des festgelegten thermo-optischen Protokolls der Verflüchtigung oder Pyrolyse unterliegt

3.1.6**pyrolytischer Kohlenstoff****PC**

(en: pyrolytic carbon)

durch Pyrolyse in elementaren Kohlenstoff umgewandelte Fraktion des organischen Kohlenstoffs, die anschließend mithilfe des festgelegten thermo-optischen Protokolls korrigiert wird

3.1.7**Probenahmeartefakt**

Ab-(Ad-)sorption gasförmiger Spezies in/an ein Staub-Probenahmesubstrat (positives Probenahmeartefakt) und Verflüchtigung partikelförmiger Spezies von einem Staub-Probenahmesubstrat (negatives Probenahmeartefakt)

3.1.8**PM_x**

Schwebstaub in der Luft, der einen gröÙenselektiven Lufteinlass passiert, der bei einem aerodynamischen Durchmesser von x µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist

3.2 Abkürzungen und Akronyme

PM	Staub
AQD	Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1]
C _{EC}	als elementarer Kohlenstoff (EC) bestimmter Kohlenstoff
C _{OC}	als organischer Kohlenstoff (OC) bestimmter Kohlenstoff
EUSAAR2	thermo-optisches Protokoll für EC/OC, entwickelt für <u>E</u> uropean <u>S</u> upersites for <u>A</u> tmospheric <u>A</u> erosol <u>R</u> esearch
NIOSH	Nationales US-amerikanisches Institut für Arbeitssicherheit (en: US-National Institute for Occupational Safety and Health)
IMPROVE	US-Interagency Monitoring of Protected Visual Environments
TOT	thermo-optische Transmission

4 Kurzbeschreibung

Das Verfahren zur Messung von EC und OC in auf Filtern gesammelten Staubproben aus der Außenluft beruht auf der Verflüchtigung und Oxidation von kohlenstoffhaltigen Staubbestandteilen, der quantitativen Bestimmung des freigesetzten Kohlenstoffs, mit optischer Korrektur für den PC (thermo-optisches Verfahren). Bei dem beschriebenen allgemeinen Verfahren handelt es sich um eine thermo-optische Transmissions(TOT)-Methode.

5 Materialien und Geräte

5.1 Materialien

5.1.1 Gase

- Helium mit mindestens 99,999 % (Volumenanteil in %),
- Helium/Sauerstoff-Gemisch (im Verhältnis 98:2) mit maximal 0,001 % Verunreinigungen (Volumenanteil in %),
- Helium/Methan-Gemisch für die interne Kalibrierung (z. B. 95:5), grade zero.

5.1.2 Standardlösung

Kohlenstoffhaltige Standardlösungen (typischerweise Saccharose) mit genau bestimmter Konzentration im Bereich von z. B. 0,4 µg C/µl bis 5 µg C/µl. Es sind Kalibrierstandardlösungen herzustellen, die den Konzentrationsbereich der zu analysierenden Proben abdecken.

5.1.3 Weitere Materialien

- Präzisions-Filterschneidwerkzeug mit bekannter Fläche;
- Quarzschiffchen für die Filterstanzproben;
- Pinzette aus nichtrostendem Stahl zur Probenhandhabung;
- saubere Schneidfläche (z. B. Aluminiumfolie (unbeschichtet) oder Quarzfaserfilter);
- Analysespritze oder Pipette zur Kalibrierung unter Anwendung von Standardlösungen, mit einem Volumen von z. B. 10 µl.

5.2 Geräte

5.2.1 Probenahmegeräte

Die Anforderungen an die Leistung des Probenahmegeräts sind in EN 12341:2014 beschrieben.

5.2.2 Analysegeräte

5.2.2.1 Allgemeines

Ein thermo-optisches Analysegerät, das die Unterscheidung von EC und OC auf der Grundlage der Verflüchtigung und Oxidation von partikelförmigem Kohlenstoff sowie die optische Korrektur der Pyrolyse unter Anwendung der Lichttransmission der Probe ermöglicht.

5.2.2.2 Anforderungen an die Leistung des Analysegeräts

Thermo-optisches EC- und OC-Analysegerät:

- die untere Nachweisgrenze des Geräts muss besser sein als $0,2 \mu\text{g C/cm}^2$ des Filters;
- die Genauigkeit der TC-Messungen mit einem externen Standard (z. B. Saccharoselösung) muss über einen Arbeitstag $\pm 10 \%$ oder $\pm 0,5 \mu\text{g C/cm}^2$ betragen (je nachdem, welcher Wert höher ist) (siehe 10.4).

6 Probenahme

6.1 Filtermaterial

Es sind Quarzfaserfilter ohne Bindemittel einzusetzen.

Die Filter sollten aus großen Chargen nominell identischer Filter entnommen werden. Die Filter sollten eindeutig identifizierbar sein, und es sollten Aufzeichnungen geführt werden, die die Identifizierung jedes Filters im Hinblick auf den Hersteller, das Kaufdatum und, wenn möglich, die Chargen- und Verpackungsnummern des Herstellers ermöglichen.

ANMERKUNG 1 Jegliche Unreinheiten des Filters können die Analyse beeinflussen und das Gerät möglicherweise beschädigen.

Vor Beginn der Feldmessungen sind die Filterchargen unter Nutzung des für die Feldproben anzuwendenden Messverfahrens auf Blindwertkonzentrationen an EC und OC hin zu überprüfen.

ANMERKUNG 2 Typischerweise wird nur OC in nachweisbaren Mengen vorhanden sein.

Diese Überprüfung muss Folgendes abdecken:

- die durchschnittliche Höhe der Blindwerte und
- die Variabilität der Blindwerte.

Der durchschnittliche OC-Gehalt der Laborblindwertproben darf nicht über $2 \mu\text{g C/cm}^2$ liegen, und die Standardabweichung des OC-Gehalts darf nicht mehr als $1 \mu\text{g C/cm}^2$ betragen. Auf den Labor-Blindfiltern dürfen keine EC-Konzentrationen gemessen werden, die über die untere Nachweisgrenze hinausgehen. Die Gründe für hohe Blindwerte sollten untersucht werden, und angemessene Maßnahmen zu deren Beseitigung müssen eingeleitet werden (siehe 6.2). Zur Variabilität der Blindwerte können z. B. das oberste und das unterste Filter im Kunststoffbehälter des Herstellers beitragen, die deshalb ausgeschlossen werden sollten.

Die Einzelheiten zur Überprüfung des Filtermaterials werden in dieser Europäischen Norm nicht weiter festgelegt. Das angewendete Verfahren und die Ergebnisse sind aufzuzeichnen. Sofern die Beurteilung Grund zur Sorge gibt (wie nachfolgend und in Abschnitt 10 weiter diskutiert), sind entweder die Filter auszuheizen (siehe nachfolgende Angaben), oder es sind alternative Filterchargen zu beziehen. Weitergehende Anforderungen an die Überprüfungen des Filtermaterials sind in Abschnitt 10 enthalten.

6.2 Ausheizen des Filtermaterials und Handhabung

Das Ausheizen des Filters zur Reduzierung des OC-Gehaltes, z. B. zur Erfüllung der Anforderungen von 6.1, ist erlaubt. Falls ein Ausheizen erfolgt, muss der Blindwert des Filters nach 6.1 bestimmt werden. Werden die Filter ausgeheizt, sind sie für mindestens 1 h im Bereich von 400 °C bis 850 °C zu erhitzen.

ANMERKUNG Der Hauptgrund, die Filter nicht auszuheizen, besteht darin, die Nutzung derselben Filter für andere Zwecke, z. B. die Bestimmung der PM_{2,5}-Masse, zu ermöglichen, da das Erhitzen die Handhabung der Filter und die Ergebnisse der Wägung beeinflussen kann.

6.3 Dauer und Häufigkeit der Probenahme

Für die Anwendung dieser Norm ist keine spezifische Probenahmedauer oder -häufigkeit erforderlich. Im Falle des Einsatzes in Kombination mit der Probenahme nach EN 12341:2014 und der AQD muss die Probenahme von Mitternacht bis Mitternacht erfolgen [13]. Ein automatischer Filterwechsler (üblicherweise mit 14 Filtern und einem Feld-Blindfilter) ist zulässig. Weitere Probenahmedauern dürfen je nach Erfordernis für die Messaufgabe gewählt werden.

Für den Fall von Messungen zur Bestimmung des Jahresdurchschnitts der EC- und OC-Konzentrationen kann die Überwachungshäufigkeit gemäß der 4. Tochterrichtlinie 2004/107/EG zu orientierenden Konzentrationsmessungen angewendet werden.

6.4 Probenahme im Feld und Typ des Probenahmegeräts

Das Probenahmegerät muss EN 12341:2014 entsprechen. Bekanntlich bestimmt der Probenahmeprozess die Korngrößenfraktion des Staubs, die Retention mittelflüchtiger Substanzen und die Anhaftung flüchtiger organischer Verbindungen am Filter zum Zeitpunkt der Probenahme.

6.5 Standorttypen

Gemäß der Richtlinie 2008/50/EG, Anhang IV, und entsprechend den dort festgelegten Anforderungen an EC- und OC-Messungen gilt diese Norm für Gebiete im ländlichen Hintergrund. In Anhang IV heißt es darüber hinaus: „Diese Informationen sind unerlässlich, um die höheren Werte in stärker schadstoffbelasteten Gebieten (Stadtgebiete, Industriegebiete, Verkehrszonen) beurteilen zu können.“ Daher gilt in Hinsicht auf die Einheitlichkeit und Vergleichbarkeit der Verfahren diese Norm auch für den Einsatz an weiteren Typen von Messstandorten, einschließlich vorstädtischer Standorte, städtischem Hintergrund, Verkehrsmessstellen und Industriestandorten, vorausgesetzt, dass der Messbereich dieses Verfahrens nicht überschritten wird.

6.6 Filterumgebung während der Probenahme

Das Probenahmegerät kann sich entweder im Innenraum oder im Freien befinden. Es sind keine spezifischen, über die in EN 12341:2014 hinausgehenden Anforderungen an die Temperaturregelung angegeben.

7 Transport und Lagerung

7.1 Handhabung

Filter sind mit sauberen Pinzetten und sauberem Schneidwerkzeug zu handhaben und von Verunreinigungsquellen (z. B. Zigarettenrauch und Dämpfen von organischen Lösemitteln – einschließlich lösemittelhaltigen Stiften) fernzuhalten.

Der Transport der Filter muss in einem sauberen Behälter erfolgen. Die Lagerung nach der Probenahme muss in einzelnen Behältern erfolgen.

7.2 Zeit- und Temperaturgrenzen

Filter dürfen nicht länger als 16 Tage im Feld belassen werden. Der Transport sowie jegliche Lagerung im Laboratorium müssen bei Temperaturen unter 23 °C erfolgen. Innerhalb von 28 Tagen nach der Probenahme müssen die Filter entweder analysiert oder in eine Lagerung bei Temperaturen unter 5 °C überführt werden. Unter diesen Bedingungen können die Filter für eine längere Zeitdauer gelagert werden.

ANMERKUNG OC-Konzentrationen können sich in Abhängigkeit von der Handhabung ändern. Dies kann zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der PM_{2,5}-Konzentrationen führen, wenn diese von 2 Filtern stammen, für die die Probenahme auf die gleiche Weise erfolgt ist, die jedoch unterschiedlich gehandhabt wurden, da dies zu unterschiedlichen Änderungen beim OC geführt haben kann.

8 Analyse

8.1 Allgemeines

Um den Gehalt an EC und OC in einer auf einem Quarzfaserfilter gewonnenen Aerosolprobe quantitativ zu bestimmen, werden die thermische Verflüchtigung und die Oxidation bei definierten Temperaturen eingesetzt. Die Änderung der optischen Transmission durch die Probe wird zur Korrektur der Pyrolyse von OC eingesetzt, die während der Temperaturschritte in inertem Trägergas auftritt. Der CC kann die Bestimmung von EC und OC beeinflussen (siehe 9.4). Diese Norm verwendet das thermo-optische Transmissionsprotokoll EUSAAR2 [6], dessen Grundprinzipien nachfolgend beschrieben sind.

Ein allgemeines Schema eines thermo-optischen Analysegeräts ist in Bild 1 dargestellt. Die Filterstanzprobe wird in den Ofen des Geräts gegeben, der mit Helium gespült wird. In der He-Betriebsart (inertes Trägergas) wird die Ofentemperatur schrittweise auf ein erstes Maximum von 650 °C erhöht. OC verflüchtigt sich entweder vom Filter oder verkohlt in/auf dem Filter und bildet pyrolytischen Kohlenstoff (PC). In der He/O₂-Betriebsart (oxidatives Trägergas, 2 % O₂ in He) wird der Quarzofen des Geräts auf 500 °C abgekühlt, und eine zweite Temperaturrampe wird initialisiert. Die abschließende Temperatur in der He/O₂-Betriebsart beträgt 850 °C. In der He/O₂-Betriebsart werden EC und PC von der Filterstanzprobe oxidativ freigesetzt. Alle während der Betriebsart He und der Betriebsart He/O₂ durch die Filterstanzprobe gebildeten Gase werden in einen Mangandioxidofen überführt, in dem die organischen Dämpfe zu gasförmigem Kohlenstoffdioxid (CO₂) oxidieren. CO₂ kann entweder direkt nachgewiesen (NDIR-Detektor) oder anschließend mit gasförmigem Wasserstoff (H₂) gemischt und zusammen mit dem Helium durch einen erhitzten Nickelskatalysator geführt werden, der das CO₂ zu Methan (CH₄) reduziert. Das CH₄ wird dann mithilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) gemessen. Zur Kalibrierung werden interne (z. B. Methan) und externe (z. B. Saccharoselösung) Kohlenstoffstandards genutzt.

Das Lasertransmissionssignal (Wellenlänge zwischen 630 nm und 680 nm) muss zur Korrektur des in der He-Betriebsart durch Pyrolyse aus OC gebildeten PC verwendet werden. Ein Nicht-Korrigieren der Pyrolyse führt zu einem Minderbefund des OC und einer entsprechenden Überschätzung des EC. Die Korrektur erfolgt durch kontinuierliche Überwachung der Lichttransmission durch die Filterstanzprobe. Bei der Pyrolyse (d. h. bei der Bildung von PC) nimmt die Transmission ab, während sie bei der Oxidation von EC und/oder

PC zunimmt. Damit bestimmt die Korrektur die Menge des in der He/O₂-Betriebsart oxidierten Kohlenstoffs, der erforderlich ist, um die Transmission wieder auf den Ausgangswert zu bringen, der vorlag, bevor die Pyrolyse begonnen hat. Dazu ist der Splitpunkt als der Zeitpunkt definiert, zu dem die Transmission wieder den Ausgangswert erreicht. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass entweder der PC vor dem ursprünglich auf dem Filter vorhandenen EC oxidiert oder die Lichttransmission je Masseinheit PC und EC gleich ist. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Annahmen zutreffen, weshalb es für die Bestimmung des Splitpunkts zwischen EC und OC zu einer methodisch bedingten Unsicherheit kommt.

ANMERKUNG Für die Validierungsprüfung in dieser Norm wurde ein Laserübertragungssignal mit einer Wellenlänge von etwa 658 nm verwendet.

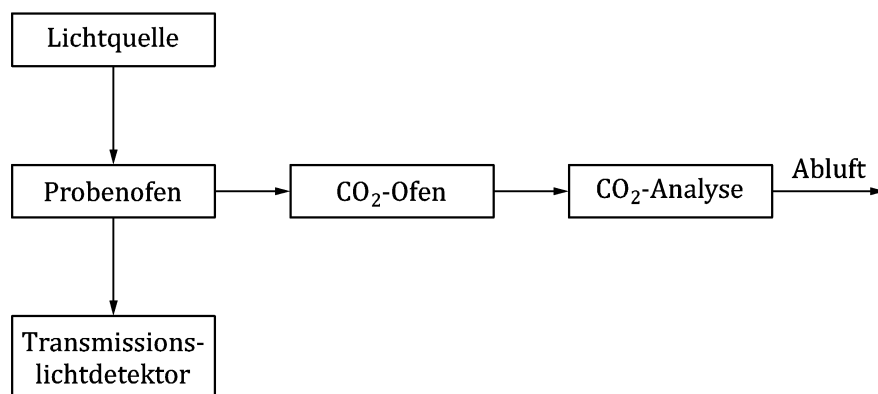


Bild 1 — Einfaches Schema eines thermo-optischen Analysegeräts

8.2 Temperatur-Protokoll

Für diese Norm wird das Temperatur-Protokoll EUSAAR2 [6] mit Pyrolysekorrektur auf Basis der Transmission verwendet. Das Temperaturprofil des Gerätes muss regelmäßig wie in 10.6.3 angegeben kalibriert werden.

Die analytischen Parameter für dieses Protokoll sind nachfolgend aufgelistet (Tabelle 1). Die gerätebezogenen Parameter sind in einem Logbuch aufzuzeichnen (z. B. wie in Anhang A beschrieben). Ausführliche Beispielbeschreibungen der einzelnen Analysenschritte sind in Anhang B angegeben.

Tabelle 1 — Temperaturschritte und Schrittdauern für EUSAAR2

Betriebsart	Schritt	T in °C, Dauer in s
He	He 1	200, 120
	He 2	300, 150
	He 3	450, 180
	He 4	650, 180
He/O ₂ ^a	He	Kein Erhitzen, 30
	He/O ₂ 1	500, 120
	He/O ₂ 2	550, 120
	He/O ₂ 3	700, 70
	He/O ₂ 4	850, 80

^a Es muss ein Gemisch aus 2 % O₂ in He verwendet werden.

9 Artefakte und Störeinflüsse

9.1 Allgemeines

Generell können Artefakte und Störeinflüsse während aller Schritte der Messung von EC und OC auftreten. Die wichtigsten Artefakte und Störeinflüsse sind:

- Verlust an mittelflüchtigen Bestandteilen aus der Probe während der Probenahme;
- zusätzliche Aufnahme von OC während der Probenahme;
- chemische Reaktionen während der Probenahme, die zu Verlusten und/oder der Zunahme an OC führen;
- Zunahme oder Verluste während Transport oder Lagerung;
- Pyrolyse des OC während der Analyse;
- als OC und/oder EC nachgewiesene Carbonate in der Probe;
- während der Analyse auftretende katalytische und sonstige Reaktionen, die das Splitverhältnis OC vs. EC beeinflussen.

Die ersten vier dieser Vorgänge treten grundsätzlich bei der Messung von Staub auf und sind in diesem Zusammenhang zu sehen. Es sollte darauf geachtet werden, die vorstehend genannten Artefakte soweit wie möglich und sinnvoll zu verringern.

9.2 Probenahme

Alle Probenahmeartefakte werden als methodisch bedingt angesehen und sind Teil der EC- und OC-Werte nach dieser Norm. Probenahmeartefakte sind hauptsächlich für OC zu erwarten. Sie können signifikant sein (Chow et al. [12]).

9.3 Transport und Lagerung

Sowohl positive (OC-Aufnahme der Filter während Transport und Lagerung) als auch negative (OC-Verluste während Transport und Lagerung bei erhöhten Temperaturen) Artefakte können auftreten (Karanasiou et al. [15]).

Die Feld- und Laborblindwerte (siehe Abschnitt 10) weisen im Allgemeinen darauf hin, dass eine bestimmte Menge an organischer Substanz an das Quarzfaserfilter gebunden wird und sich aufgrund von anderen Mechanismen als der aktiven Probenahme auf einem Filter ansammeln kann. Um positive Artefakte zu verringern, sind die Proben entfernt von Verunreinigungsquellen, z. B. organischen Flüssigkeiten oder Aerosolen, aufzubewahren und zu handhaben.

9.4 Analyse

Bekannte Faktoren, die die Analyse beeinflussen, sind im Folgenden zusammengefasst:

- Carbonatkohlenstoff (CC) stört die Bestimmung des organischen und/oder elementaren Kohlenstoffs. Sofern die der Analyse unterzogene Filterstanzprobe nach Ende der Analyse weiterhin gefärbt ist, besteht der Verdacht auf einen signifikanten Gehalt an anorganischem Material (Boden/Erdrustenmaterial), weshalb Störeinflüsse durch anorganischen Kohlenstoff möglich sind.

- Mögliche Verfahren zur Feststellung von Carbonatkohlenstoff sind in Anhang C angegeben. Derzeit sind keine Empfehlungen möglich, wie oft die Anwesenheit von CC zu überprüfen ist. Die Entscheidung hinsichtlich der Häufigkeit und des Zeitpunkts der CC-Überprüfung liegt beim verantwortlichen Personal. Die Ergebnisse der Analyse dürfen nicht von den EC- und/oder OC-Messwerten abgezogen werden, sondern sind aufzuzeichnen, um eine Abschätzung möglicher Störeinflüsse zu ermöglichen.
- Lichtabsorbierender organischer Kohlenstoff kann die Laserkorrektur beeinflussen, da diese Spezies während der He-Betriebsart vom Filter entfernt oder pyrolysiert werden, was zu Änderungen der Transmission führt.
- Für bestimmte Elemente (z. B. Na und K), die entweder als Verunreinigungen des Filters oder als Teil des abgeschiedenen Materials vorliegen können, hat sich gezeigt, dass sie die Oxidation von EC bei tieferen Temperaturen katalysieren und auf diese Weise die thermische Freisetzung des EC beeinflussen. Dieser Störeinfluss kann durch die Auswahl von Filtern mit geringem Gehalt an Alkalimetallen verringert werden.
- Sauerstoff abgebende Spezies in den Proben können die Analyse von EC und OC stören. Filter, die nach der Analyse weiterhin gefärbt sind, können ein Hinweis auf das Vorliegen von Fe_xO_y als eine solche Spezies sein.

10 Qualitätssicherung/Qualitätskontrolle (QA/QC)

10.1 QA/QC für Probenahmeparameter

Maßnahmen für die Qualitätskontrolle der Parameter, wie Probenvolumen, Korngrößenfraktion und Verluste an mittelflüchtigen Bestandteilen, sind in Übereinstimmung mit den relevanten Verfahren nach EN 12341:2014 sowie weiteren, in den Abschnitten 7 und 8 beschriebenen, Verfahren vorzunehmen.

10.2 Bestimmung der Feldblindwerte

Alle 14 Proben muss mindestens eine Feldblindwertprobe analysiert werden; d.h. ein Filter, das mit den beprobten nominell identisch ist und auf dieselbe Weise wie diese vorbereitet, zum Messort transportiert, im Probenahmegerät gelagert sowie vom Messort zurücktransportiert wird. Alle Einzelheiten zu Transport und Lagerung der Blindfilter am Messort sind aufzuzeichnen.

Die Feldblindwertproben sind auf die gleiche Weise wie reale Proben auf EC und OC zu analysieren. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen der realen Proben aufzuzeichnen.

Grundsätzlich werden die Konzentrationen der Feldblindwertproben nicht subtrahiert.

In den Fällen, in denen die Feldblindwertproben subtrahiert werden, sollte eine ausführliche Begründung dafür geliefert werden.

ANMERKUNG Typische Feldblindwerte liegen bei bis zu $4 \mu\text{g OC}/\text{cm}^2$.

10.3 Bestimmung der Laborblindwerte

Die Analyse der Laborblindwertproben verfolgt zwei Ziele:

- Überprüfung daraufhin, dass die eingesetzten Filterchargen beim Kauf einen geringen EC- und OC-Gehalt aufweisen und
- Überprüfung daraufhin, dass die Laborumgebung und die angewendeten Laborverfahren nicht zu signifikanten OC- und/oder EC-Verunreinigungen führen, die entweder aus den auf den Blindfiltern gesammelten Materialien oder aus Verunreinigungen des Gerätes stammen.

Diese Ziele werden im Allgemeinen gleichzeitig verfolgt.

Die Anforderung für eine erste Beurteilung, ob ein spezifischer Filtertyp für die EC- und OC-Messung geeignet ist, wird in 6.1 beschrieben.

Zusätzlich zu den in 6.1 angeführten Filterüberprüfungen werden Laborverfahren und -umgebung durch die Analyse von Laborblindwertproben überprüft. Es wird empfohlen, mindestens einmal jede Arbeitswoche oder sobald sehr hohe Feldblindwertkonzentrationen auftreten, Laborblindwertproben zu analysieren.

Die Einzelheiten der Verfahren hinsichtlich der Laborblindwertproben sind dem verantwortlichen Personal überlassen. Die Verfahren sind zusammen mit den Analysedaten für die Laborblindwertproben aufzuzeichnen.

10.4 Kalibrierung für TC

Da für atmosphärischen EC und OC keine rückführbaren primären Referenzmaterialien verfügbar sind, ist die Kalibrierung derzeit auf TC begrenzt.

Die Grundkalibrierung des Analysensystems kann auf der Grundlage von TC-Werten vorgenommen werden, die von Blindfilterproben stammen, die mit Kalibrierlösungen reiner organischer Verbindungen, wie z. B. Saccharose, aufgestockt sind. Weitere Informationen sind in Anhang B und dem Benutzerhandbuch des Analysegeräts enthalten. Das Gerät ist regelmäßig für TC zu kalibrieren, mindestens alle 12 Monate und nach jeglicher größeren Wartung oder Änderung des Systems.

Die Kalibrierung ist mindestens an jedem Messtag (z. B. durch Analyse eines Kontrollfilters (siehe 10.6.1) und/oder eines mit Saccharose aufgestockten Filters) mit einer Menge an TC zu überprüfen, die relevant für die Mengen in den analysierten Feldproben ist. Die Ergebnisse müssen innerhalb von $\pm 10\%$ oder $\pm 0,5 \mu\text{g C/cm}^2$ des erwarteten Wertes liegen, je nachdem, welcher Wert höher ist. Ist dies nicht der Fall, müssen die Gründe untersucht werden (siehe Anhang B) und das Ergebnis der Untersuchung ist zusammen mit den weiteren Analysedaten aufzuzeichnen.

10.5 Langzeitstabilität und Wiederholpräzision

Die Langzeitstabilität des Analysensystems ist auf der Grundlage von Messungen von Kontrollfiltern (siehe 10.6.1) und Kalibrierungen mit aufgestockten Filtern zu bestimmen. Eine Differenz der TC- und OC-Langzeitstabilität von 10% oder $\pm 0,5 \mu\text{g C/cm}^2$ (je nachdem, welcher Wert höher ist) gegenüber dem anfänglichen Mittelwert der ersten zehn Messungen kann als ausreichend angesehen werden. Eine Differenz der EC-Langzeitstabilität von 15% oder $\pm 0,5 \mu\text{g C/cm}^2$ (je nachdem, welcher Wert höher ist) gegenüber dem anfänglichen Mittelwert der ersten zehn Messungen kann als ausreichend angesehen werden.

Die Wiederholpräzision wird als relative Standardabweichung von zehn während eines Tages durchgeführten Messungen des Kontrollfilters berechnet. Eine Differenz der Wiederholpräzision von 5% oder $\pm 0,5 \mu\text{g C/cm}^2$ (je nachdem, welcher Wert höher ist) ist annehmbar. Die Wiederholpräzision des Gerätes ist regelmäßig zu ermitteln, mindestens alle 12 Monate und nach jeglicher größeren Wartung oder Änderung des Systems.

10.6 Weitere QA/QC-Maßnahmen

10.6.1 Messung von Qualitätskontrollfiltern

Bei einem sogenannten „Kontrollfilter“ handelt es sich um ein Filter, mit dem mithilfe eines Probenahmeegerätes mit hohen Volumenströmen (en: high-volume sampler, HVS) Außenluft, typischerweise 24 h lang, beprobt wurde. Es werden zehn Stanzproben dieses Filters analysiert, sodass als standortspezifische Referenzwerte ein mittlerer TC-Wert und ein mittleres EC/TC-Verhältnis bestimmt werden. Diese zehn Filterstanzproben sind auch zur Überprüfung der Homogenität der Filterbeaufschlagung zu verwenden.