

Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz
 Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch
 Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie
 Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe
 (ISO 16017-1:2000) Deutsche Fassung EN ISO 16017-1:2000

DIN
 EN ISO 16017-1

ICS 13.040.01

Diese Norm wurde in das VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5, aufgenommen.

Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling (ISO 16017-1:2000);
 German version EN ISO 16017-1:2000

Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail — Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire —
 Partie 1: Échantillonnage par pompage (ISO 16017-1:2000);
 Version allemande EN ISO 16017-1:2000

Die Europäische Norm EN ISO 16017-1:2000 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN ISO 16017-1:2000 wurde vom Internationalen Technischen Komitee ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“, Unterkomitee (SC) 6 „Innenraumluft“, Arbeitsgruppe 5 „Flüchtige organische Verbindungen (VOC) in der Außenluft, Innenraumluft und Luft am Arbeitsplatz“, einem Gemeinschaftsgremium mit dem SC 2 „Arbeitsplatzatmosphäre“ und dem SC 3 „Außenluft“, in enger Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ und dem CEN/TC 137 „Bewertung der Belastungen am Arbeitsplatz“ im Europäischen Komitee für Normung (CEN) erstellt. Die Arbeiten erfolgten unter besonderer Mitwirkung deutscher Experten und der fachlichen Begleitung durch die nationalen Spiegelgremien der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss — und des Ausschusses Gefahrstoffe/Arbeitsschutz (AGSA) im DIN.

Technische Regelsetzung zum Innenraumluftbereich

Die vorliegende Norm beschreibt die Messung der VOC übergreifend für die Bereiche Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz. Weitergehende Details für die VOC-Messungen bei Innenraumluftmessungen werden in der DIN ISO 16000-6, die auf der vorliegenden Norm aufbaut, behandelt.

Allgemeine und stoffspezifische Aspekte für die Messplanung, die vor oder während der Messung beachtet werden sollten, sowie Messverfahren für einzelne Stoffe bzw. Stoffgruppen in der Innenraumluft sind in den einzelnen Teilen der DIN ISO 16000 sowie der VDI 4300 und VDI 4301 beschrieben. Damit stehen folgende Technische Regeln für Messungen im Innenraum zur Verfügung:

DIN ISO 16000: ISO-Normen, die als nationale Normen übernommen wurden,
 VDI 4300 und VDI 4301: Richtlinien, die im nationalen Bereich erarbeitet wurden.

Technische Regelsetzung zum Außenluftbereich

Während die vorliegende Norm zum Thema VOC-Messung eher allgemeine Informationen liefert, geben die nationalen Richtlinien der Reihen VDI 2100 und VDI 3864 konkrete Handlungsanweisungen durch Ausführungsbeispiele mit Verfahrenskenngrößen.

Technische Regelsetzung zum Bereich Arbeitsplatzatmosphäre

Eine Anleitung zur Messplanung für die Arbeitsplatzatmosphäre ist in DIN EN 689 angegeben. Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung chemischer Arbeitsstoffe in der Arbeitsplatzatmosphäre sind in DIN EN 482 festgelegt.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-1 siehe DIN ISO 5725-1

ISO 5725-2 siehe E DIN ISO 5725-2

Fortsetzung Seite 2
 und 34 Seiten EN

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss im DIN
 Deutsches Institut für Normung e. V.

Nationaler Anhang NA
(informativ)
Literaturhinweise

DIN EN 482, *Arbeitsplatzatmosphäre — Allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messung von chemischen Arbeitsstoffen; Deutsche Fassung EN 482:1994.*

DIN EN 689, *Arbeitsplatzatmosphäre — Anleitung zur Ermittlung der inhalativen Exposition gegenüber chemischen Stoffen zum Vergleich mit Grenzwerten und Messstrategie.*

DIN EN 1076, *Arbeitsplatzatmosphäre — Pumpenbetriebene Sammelröhrchen zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen — Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 1076:1997.*

DIN EN 1232, *Arbeitsplatzatmosphäre — Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen — Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 1232:1997.*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe; Deutsche Fassung ISO 5725-1:1994.*

E DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von festgelegten Messverfahren; Deutsche Fassung ISO/DIS 5725:1990.*

E DIN ISO 16000-6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern — Probenahme auf TENAX TA, thermische Desorption und Gaschromatographie/MSD bzw. FID; Deutsche Fassung ISO/DIS 16000-6:2000.*

E VDI 2100 Blatt 1:2000-02, *Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen — Grundlagen.*

E VDI 2100 Blatt 2:1999-11, *Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen — Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Aktivkohle — Lösemitlextraktion.*

E VDI 2100 Blatt 3 (im Druck), *Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen — Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Sorbenzien — Thermodesorption.*

VDI 3482 Blatt 1:1986-02, *Messen gasförmiger Immissionen — Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen — Grundlagen der gaschromatographischen Bestimmung.*

VDI 3482 Blatt 6:1988-07, *Messen gasförmiger Immissionen — Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen — Probenahme durch Anreicherung — Thermische Desorption.*

VDI 3490 Blatt 2:1980-12, *Messen von Gasen — Prüfgase — Herstellungsverfahren — Übersicht.*

VDI 3864 Blatt 1:2000-03, *Messen gasförmiger Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Gaschromatografische Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen — Probenahme durch Adsorption an Aktivkohle — Desorption mit Lösemittel.*

E VDI 3864 Blatt 2:1998-12, *Messen gasförmiger Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen — Gaschromatografische Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen — Probenahme durch Adsorption — Thermische Desorption.*

VDI 4300 Blatt 1:1995-12, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Allgemeine Aspekte der Messstrategie.*

E VDI 4300 Blatt 6:2000-12, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC).*

E VDI 4300 Blatt 7:1999-10, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Luftwechselzahl in Innenräumen.*

Deutsche Fassung

Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz

Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch
Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie

Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe
(ISO 16017-1:2000)

Indoor, ambient and workplace air — Sampling and
analysis of volatile organic compounds by sorbent
tube/thermal desorption/capillary gas chromatography
— Part 1: Pumped sampling (ISO 16017-1:2000)

Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail —
Échantillonnage et analyse des composés organiques
volatils par tube à adsorption/désorption thermique/
chromatographie en phase gazeuse sur capillaire —
Partie 1: Échantillonnage par
pompage (ISO 16017-1:2000)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 2000-09-30 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 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, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



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

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe	4
4 Prinzip	4
5 Reagenzien und Materialien	5
6 Geräte	7
7 Reinigung der Sorptionsröhrchen	9
8 Kalibrierung der Pumpe	9
9 Probenahme	9
10 Verfahren	10
11 Berechnung	13
12 Störungen	14
13 Verfahrenskenngrößen	14
14 Bericht	14
15 Qualitätssicherung	14
Anhang A (normativ) Bestimmung der Durchbruchsvolumen mit Prüfgasen	26
Anhang B (normativ) Bestimmung des Durchbruchsvolumens anhand des extrapolierten Retentionsvolumens	27
Anhang C (informativ) Beschreibung der Sorbenstypen	28
Anhang D (informativ) Hinweise zur Auswahl von Sorbenzien	28
Anhang E (informativ) Hinweise für den Gebrauch von Sorbenzien	30
Anhang F (informativ) Zusammenfassung von Daten für Gesamtunsicherheit, Präzision, systematischen Fehler und Lagerung	32
Literaturhinweise	34

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 16017-1:2000 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Air quality“ in Zusammenarbeit mit dem 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 Mai 2001, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2001 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 16017-1:2000 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Änderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 16017 gibt allgemeine Hinweise für die Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der Luft. Er ist anwendbar für Außenluft, Innenraumlufte und Luft am Arbeitsplatz und für die Bewertung von Emissionen aus Materialien in kleinen Prüfkammern oder Prüfräumen.

Dieser Teil der ISO 16017 ist für eine große Bandbreite von VOC, einschließlich Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Estern, Glykolethern, Ketonen und Alkoholen, anwendbar. Eine Vielzahl an Sorbenzien¹⁾ wird für die Probenahme dieser VOC empfohlen; jedes Sorbens hat einen unterschiedlichen Anwendungsbereich. Sehr polare Verbindungen erfordern im Allgemeinen eine Derivatisierung. Verbindungen mit sehr niedrigem Siedepunkt werden — in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur — nur partiell von den Sorbenzien zurückgehalten und können nur qualitativ abgeschätzt werden. Semi-flüchtige Verbindungen werden vollständig durch die Sorbenzien zurückgehalten, können aber nur zum Teil wiedergefunden werden. Die Verbindungen, die im Rahmen dieses Teils der ISO 16017 geprüft wurden, sind in den Tabellen aufgeführt. Dieser Teil der ISO 16017 kann auch zur Bestimmung nicht aufgeführter Verbindungen angewendet werden; in diesen Fällen ist es aber ratsam, ein Kontrollröhrchen am Ende der Probenahmeapparatur mit dem gleichen oder einem stärkeren Sorbens zu verwenden.

Dieser Teil der ISO 16017 ist anwendbar für die Messung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Luft im Konzentrationsbereich von etwa $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ für jede einzelne Verbindung.

Die obere Konzentration eines Anwendungsbereiches wird durch die Sorptionskapazität des verwendeten Sorbens und durch den linearen dynamischen Bereich der Gaschromatographiesäule und des Detektors oder durch die Beschaffenheit des Probensplits in dem verwendeten analytischen Gerät festgelegt. Die Sorptionskapazität wird über das Luftdurchbruchvolumen gemessen, das das maximale Luftvolumen darstellt, welches während der Probenahme nicht überschritten werden darf.

Die untere Nachweisgrenze eines Anwendungsbereiches hängt von dem Rauschverhalten des Detektors und von den Blindwerten der zu bestimmenden Verbindungen und/oder den störenden Artefakten auf den Sorptionsröhrchen ab. Artefakte liegen typischerweise unterhalb des Nanogrammbereiches für gut gereinigtes Tenax GR¹⁾ und für auf Kohlenstoff basierende Sorbenzien vom Typ Carboxpack¹⁾/Carbotrap¹⁾ sowie für Kohlenstoff-Molekularsieve, wie Spherocharb, und Molekularsieve oder für reine Holzkohle. Die Artefakte bewegen sich im unteren Nanogrammbereich für Tenax TA¹⁾ und im Bereich von 5 ng bis 50 ng für andere poröse Polymere, wie z. B. vom Typ Chromosorb¹⁾ und Porapak¹⁾. Die Empfindlichkeit für die letztgenannte Sorbenziengruppe wird auf Grund der diesen Stoffen eigenen hohen Blindwerte im Allgemeinen auf Werte bis zu $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 10 l Probenvolumen begrenzt.

Das in diesem Teil der ISO 16017 festgelegte Verfahren ist vergleichbar mit einem, das auf Basis personenbezogener Probenahmepumpen mit geringen Durchflüssen arbeitet. Es gibt ein über die Zeit gemitteltes Ergebnis an und kann nicht zur Messung augenblicklicher oder kurzzeitiger Konzentrationsänderungen verwendet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil des vorliegenden Teils der ISO 16017 sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf diesem Teil der ISO 16017 basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neueste Ausgabe der im Folgenden genannten Normen angewendet werden kann. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

¹⁾ Die in Anhang C und an anderer Stelle in diesem Teil der ISO 16017 aufgeführten Sorbenzien weisen die allgemein bekannten Leistungsdaten auf, die in dieser Internationalen Norm festgelegt sind. Jedes mit einem Handelsnamen belegte Sorbens oder Produkt ist eindeutig und hat nur einen Hersteller; die Produkte sind jedoch durch viele unterschiedliche Lieferanten überall verfügbar. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils der ISO 16017 und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu gleichen Ergebnissen führen.

ISO 5725-1:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions.*

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.*

ISO 6141:2000, *Gas analysis — Calibration gas mixtures — Certificate of mixture preparation.*

ISO 6145-1:1986, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 1: Methods of calibration.*

ISO 6145-3:1986, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 3: Periodic injections into a flowing gas stream.*

ISO 6145-4:1986, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 4: Continuous injection method.*

ISO/DIS 6145-5:-²⁾, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 5: Capillary gas devices.*

ISO 6145-6:-²⁾, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 6: Sonic orifices.*

ISO 6349:1979, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method.*

EN 1076:1997, *Arbeitsplatzatmosphäre — Pumpenbetriebene Sammelröhrchen zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen — Anforderungen und Prüfverfahren.*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Teils der ISO 16017 gelten die folgenden Begriffe:

3.1

Durchbruchsvolumen

Volumen eines Prüfgases, das durch das Sorptionsröhrchen geleitet werden kann, bevor die Konzentration des eluierten Gases 5 % der verwendeten Prüfgaskonzentration erreicht

ANMERKUNG 1 Das Durchbruchsvolumen hängt von der Art des Gases und dem Sorbenstyp ab.

ANMERKUNG 2 Siehe Literaturhinweis [4].

3.2

Retentionsvolumen

Volumen an Luft oder einem Chromatographie-Trägergas, das zur Elution von VOC aus einem Sorptionsröhrchen bis zum jeweiligen Peakmaximum nötig ist

4 Prinzip

Das Probengas wird durch ein (oder mehrere in Reihe geschaltete) Sorptionsröhrchen gesaugt und das Volumen bestimmt. Ein geeignetes Sorbens (oder Sorbenzien) wird vorab für die zu bestimmende Verbindung oder Mischung ausgewählt. Die flüchtigen organischen Verbindungen werden — vorausgesetzt, dass die geeigneten Sorbenzien ausgewählt wurden — durch das Sorptionsröhrchen zurückgehalten und damit aus dem Luftstrom entfernt. Das gesammelte Probengut (auf jedem Röhrchen) wird thermisch desorbiert und mit Hilfe eines inerten Trägergases in einen mit einer Kapillarsäule und einem Flammenionisationsdetektor oder anderen geeigneten Detektor ausgerüsteten Gaschromatographen überführt und anschließend analysiert. Die analytische Kalibrierung erfolgt durch Dotierung flüssiger oder gasförmiger Kalibrierstandards auf das Sorptionsröhrchen.

²⁾ Im Drucklegungsverfahren.

5 Reagenzien und Materialien

Für die Analyse sind nur Reagenzien von bekanntem analytischen Reinheitsgrad zu verwenden. Mischungen von Kalibrierlösungen sollten wöchentlich frisch hergestellt werden; falls Anzeichen für eine Veränderung vorliegen, z. B. Kondensationsreaktionen zwischen Alkoholen und Ketonen, sind die Lösungen häufiger anzusetzen.

5.1 Flüchtige organischer Verbindungen werden für Kalibrierzwecke benötigt, wobei die Dotierung auf die Sorptionsröhrchen entweder mit flüssigen (5.7 bis 5.8) oder gasförmigen Kalibrierstandards (5.4 bis 5.6) erfolgt.

5.2 Lösemittel (zur Verdünnung) werden für die Herstellung von Kalibrierlösungen der VOC-Gemische zur Dotierung mit einer Lösung (5.7) benötigt. Das Lösemittel sollte einen Reinheitsgrad aufweisen, der für die Chromatographie geeignet ist. Es muss frei von Verbindungen sein, die mit der zu bestimmenden Verbindung (oder Verbindungen) (5.1) co-eluieren.

ANMERKUNG Methanol wird häufig verwendet. Alternativ können Lösemittel, z. B. Ethylacetat oder Cyclohexan, zur Verdünnung verwendet werden, sofern eine Reaktion oder chromatographische Co-Eluierung ausgeschlossen ist.

5.3 Sorbenzien, mit einer empfohlenen Partikelgröße von 0,18 mm bis 0,25 mm (60 mesh bis 80 mesh). Jedes Sorbens sollte unter einem Inertgasstrom und Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 25 °C unterhalb der angegebenen Maximaltemperatur für dieses Sorbens über Nacht (gleichzusetzen mit 16 h) vorgereinigt werden, bevor es in die Röhrchen eingefüllt wird. Zur Vermeidung einer erneuten Kontamination während der Abkühlung auf Raumtemperatur, der Lagerung und des Einfüllens in die Sorptionsröhrchen müssen die Sorbenzien in einer sauberen Umgebungsluft verbleiben. Die analytischen Desorptionstemperaturen sollten möglichst unterhalb der Temperaturen gehalten werden, die für die Reinigung verwendet werden. Kommerziell fertig vorgepackte Sorptionsröhrchen sind für die meisten Sorbenzien erhältlich und bedürfen nur noch der Reinigung.

ANMERKUNG 1 Sorbenzien mit einer Partikelgröße von mehr als 0,18 mm bis zu 0,25 mm dürfen Verwendung finden, jedoch können die in Tabellen 1 bis 6 beschriebenen Kenngrößen für das Durchbruchverhalten dann abweichen. Sorbenzien mit kleineren Partikelgrößen sind wegen des Druckwiderstandes nicht empfehlenswert.

ANMERKUNG 2 Die Beschreibung der Sorbenzien erfolgt in Anhang C. Hinweise zur Auswahl von Sorbenzien befinden sich in Anhang D. Gleichwertige Sorbenzien dürfen verwendet werden. Hinweise zur Reinigung der Sorbenzien und die Parameter für die analytische Desorption sind in Anhang E aufgeführt.

5.4 Kalibrierstandards werden vorzugsweise hergestellt, indem die benötigten Massen der zu untersuchenden Verbindungen als Prüfgase auf die Sorptionsröhrchen aufgegeben werden (5.5 und 5.6). Dieses Verfahren gibt die praktische Probenahmesituation am besten wieder.

Falls dieses Herstellungsverfahren nicht praktikabel ist, dürfen die Kalibrierstandards durch Dotierung mit einer Lösung hergestellt werden (5.7 und 5.8); Voraussetzung ist, dass die Genauigkeit des Dotierverfahrens

- a) entweder durch ein Verfahren festgelegt ist, bei dem sich die dotierten Massen voll auf die Primärstandards Masse und/oder Volumen zurückführen lassen, oder
- b) bestätigt wird durch den Vergleich mit Referenzmaterialien (falls verfügbar) oder mit Kalibrierstandards, die mit Prüfgasen hergestellt wurden, oder mit den Resultaten von Referenzmessverfahren.

ANMERKUNG Die in 5.6, 5.7 und 5.8 aufgeführten Bereiche für die Beladung sind nicht normativ; sie sind annähernd gleich dem in Abschnitt 1 genannten Anwendungsbereich für die 2-I-Probe. Für besondere Anwendungsfälle, bei denen zur Messung geringer Konzentrationen größere Probenvolumen gezogen werden, können andere Bereiche für die Beladung geeigneter sein.

5.5 Prüfgase mit bekannten Konzentrationen der zu untersuchenden Verbindung(en) werden durch ein anerkanntes Verfahren hergestellt. Geeignet sind die in der ISO 6141, den entsprechenden Teilen der ISO 6145 und ISO 6349 beschriebenen Verfahren. Falls bei dem Herstellungsverfahren zur Einstellung der jeweiligen Konzentrationen die volle Rückverfolgbarkeit auf die Primärstandards Masse und/oder Volumen nicht sichergestellt ist oder falls die chemische Inertheit des Herstellungssystems nicht zugesichert werden kann, sind die Konzentrationen durch ein unabhängiges Messverfahren zu bestätigen.

5.6 Kalibrier-Sorptionsröhrchen, beladen durch Dotierung mit Prüfgasen, werden hergestellt, indem ein genau bekanntes Volumen des Prüfgases durch das Sorptionsröhrchen, z. B. mit Hilfe einer Pumpe, gezogen wird. Das gesammelte Volumen darf das Durchbruchvolumen der Sorbenzienkombination für die zu untersuchenden Verbindungen nicht überschreiten. Nach der Beladung wird das Röhrchen abgetrennt und verschlossen. Mit jeder Probencharge werden neue Kalibrier-Sorptionsröhrchen hergestellt. Die Prüfgase werden mit einer Konzentration von 10 mg/m^3 und einer von $100 \mu\text{g/m}^3$ hergestellt. Wenn Kalibrier-Sorptionsröhrchen für Arbeitsplatzmessungen eingesetzt werden, erfolgt eine Beladung mit 100 ml, 200 ml, 400 ml, 1 l, 2 l oder 4 l des Prüfgases mit einer Konzentration von 10 mg/m^3 . Für Außen- und Innenraumluftmessungen werden die Sorptionsröhrchen mit 100 ml, 200 ml, 400 ml, 1 l, 2 l, 4 l oder 10 l des Prüfgases mit einer Konzentration von $100 \mu\text{g/m}^3$ beladen.

5.7 Lösungen für die Dotierung mit Lösungen

5.7.1 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 10 mg/ml jeder flüssigen Komponente

Ungefähr 1 g der zu untersuchenden Verbindung oder Verbindungen wird genau in einem 100-ml-Messkolben eingewogen, wobei mit der Verbindung, die die geringste Flüchtigkeit aufweist, begonnen wird. Mit dem Lösemittel (5.2) wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

5.7.2 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml der flüssigen Komponenten

50 ml Lösemittel werden in einen 100-ml-Messkolben eingefüllt und 10 ml der in 5.7.1 beschriebenen Lösung zugegeben. Mit dem Lösemittel wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

5.7.3 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr $100 \mu\text{g/ml}$ jeder flüssigen Komponente

Ungefähr 10 mg der zu untersuchenden Verbindung oder Verbindungen werden genau in einem 100-ml-Messkolben eingewogen, wobei mit der Verbindung begonnen wird, die die geringste Flüchtigkeit aufweist. Mit dem Lösemittel (5.2) wird auf 100 ml aufgefüllt, der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

5.7.4 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr $10 \mu\text{g/ml}$ der flüssigen Komponenten

50 ml Lösemittel werden in einen 100-ml-Messkolben eingefüllt und 10 ml der in 5.7.3. beschriebenen Lösung hinzugegeben. Mit dem Lösemittel wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

5.7.5 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml der gasförmigen Komponenten

Für Gase, z. B. Ethylenoxid, kann eine Kalibrierlösung mit hoher Konzentration wie folgt hergestellt werden. Unter Atmosphärendruck wird das Gas aus einer Gasflasche, die reines Gas enthält, in einen kleinen Gasballon aus Kunststoff eingefüllt. Eine gasdichte 1-ml-Spritze wird mit 1 ml reinen Gases gefüllt und das Ventil der Spritze geschlossen. 2 ml Lösemittel (zur Verdünnung) werden in einen 2-ml-Kolben mit Septum gegeben. Der Kolben wird mit der Septumkappe verschlossen und die Spitze der Spritzennadel durch die Septumkappe in das Lösemittel geführt. Das Ventil wird geöffnet und der Kolben etwas zurückgezogen, um das Lösemittel in die Spritze zu ziehen. Auf Grund des Lösens des Gases im Lösemittel wird ein Vakuum erzeugt, und die Spritze füllt sich mit der Lösung. Die Lösung wird in den Kolben zurückgedrückt. Die Spritze wird zweimal mit dem Lösemittel gespült und die jeweilige Waschlösung in den Kolben zurückgegeben. Die Masse des eingebrachten Gases wird durch die Gasgesetze berechnet, d. h. 1 Mol des Gases unter Normbedingungen (273,15 K und 1013,25 hPa) hat ein Volumen von 22,4 l; die Werte sind im Hinblick auf jegliche Abweichungen zum idealen Verhalten der speziellen reinen Gasverbindung zu korrigieren.

5.7.6 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr $10 \mu\text{g/ml}$ der gasförmigen Komponenten

Für Gase, z. B. Ethylenoxid, kann eine Kalibrierlösung mit geringer Konzentration wie folgt hergestellt werden. Unter Atmosphärendruck wird das Gas aus einer Gasflasche in einen kleinen Gasballon aus Kunststoff eingefüllt. Eine gasdichte 10- μl -Spritze wird mit 10 μl reinen Gases gefüllt und das Ventil der Spritze geschlossen. 2 ml Lösemittel werden in einen 2-ml-Kolben mit Septum gegeben. Der Kolben wird mit der Septumkappe verschlossen und die Spitze der Spritzennadel durch die Septumkappe in das Lösemittel geführt. Das Ventil wird geöffnet und der Kolben etwas zurückgezogen, um das Lösemittel in die Spritze zu ziehen. Auf Grund des Lösens des Gases im Lösemittel wird ein Vakuum erzeugt, und die

Spritze füllt sich mit der Lösung. Die Lösung wird in den Kolben zurückgedrückt. Die Spritze wird zweimal mit dem Lösemittel gespült und die jeweilige Waschlösung in den Kolben zurückgegeben. Die Masse des eingebrachten Gases wird durch die Gasgesetze berechnet, d. h. 1 Mol des Gases unter Normbedingungen hat ein Volumen von 22,4 l; die Werte sind im Hinblick auf jegliche Abweichungen zum idealen Verhalten der speziellen reinen Gasverbindung zu korrigieren.

5.8 Kalibrier-Sorptionsröhrchen, beladen durch Dotierung mit Lösungen

Kalibrier-Sorptionsröhrchen werden beladen, indem aliquote Anteile der Kalibrierlösungen in das noch unbeladene Sorptionsröhrchen wie folgt injiziert werden. Das Sorptionsröhrchen wird an die Injektionseinheit eines Gaschromatographen (6.10) angeschlossen, durch die das Spülgas und ein 1- μ l- bis 4- μ l-Aliquot der betreffenden Kalibrierlösung strömt, das durch das Septum aufgegeben wurde. Nach einer angemessenen Zeit wird das Sorptionsröhrchen abgeklemmt und verschlossen. Die Kalibrier-Sorptionsröhrchen werden mit jeder Probencharge neu hergestellt. Für die Untersuchung der Luft am Arbeitsplatz werden die Kalibrier-Sorptionsröhrchen mit 1 μ l bis 5 μ l der in 5.7.1, 5.7.2 oder 5.7.5 beschriebenen Lösungen beladen. Bei Außen- und Innenraumluftproben erfolgt die Beladung der Kalibrier-Sorptionsröhrchen mit 1 μ l bis 5 μ l der in 5.7.3, 5.7.4 oder 5.7.6 beschriebenen Lösungen.

ANMERKUNG Bei Verwendung von Methanol haben sich ein Spülgasdurchfluss von 100 ml/min und eine Spülzeit von 5 min als geeignet erwiesen, um den größten Teil des zur Verdünnung eingesetzten Lösemittels aus dem Sorptionsröhrchen zu entfernen. Falls andere Lösemittel eingesetzt werden, sollten die Bedingungen experimentell ermittelt werden.

6 Geräte

Normale Laborgeräte und Folgendes:

6.1 Sorptionsröhrchen müssen zu dem verwendeten Thermo-Desorptionsgerät (6.9) passen.

Sie werden üblicherweise, aber nicht zwingend, aus Edelstahlrohren — 6,3 mm (1/4 Inch) äußerer Durchmesser, 5 mm innerer Durchmesser und 90 mm lang — hergestellt. Sorptionsröhrchen mit anderen Abmessungen dürfen eingesetzt werden, jedoch basieren die Sicherheits-Probenahmenvolumen (SSV), die in den Tabellen 1 bis 6 Verwendung finden, auf diesen Abmessungen. Für zu untersuchende labile Verbindungen, wie Schwefel enthaltende Verbindungen, sollten mit Glas ausgekleidete oder Glasröhrchen (üblicherweise 4 mm innerer Durchmesser) eingesetzt werden. Das eine Ende des Röhrchens ist z. B. durch einen eingekerbten Ring im Abstand von ungefähr 10 mm vom Probeneinlass markiert. Die Röhrchen werden mit einem oder mehreren vorgereinigten Sorbenzien (5.3) gepackt, sodass sich das Sorptionsbett innerhalb der Desorptionseiszone befindet und ein Abstand von mindestens 14 mm zu jedem Ende vorhanden ist. Hierdurch werden Fehler auf Grund von Diffusionsvorgängen bei sehr geringen Volumenströmen minimiert. Die Sorptionsröhrchen enthalten je nach Dichte des Sorbens zwischen 200 mg und 1 000 mg Sorbens — üblicherweise etwa 250 mg an porösem Polymer oder 500 mg an Kohlenstoff-Molekularsieb oder graphitisiertem Kohlenstoff. Die Sorbenzien werden durch ein Edelstahlgewebe und/oder nicht silanisierte Glaswollpfropfen zurückgehalten. Falls mehr als ein Sorbens in einem einzelnen Sorptionsröhrchen verwendet wird, sollten die Sorbenzien nach steigender Adsorptionsstärke angeordnet und durch nichtsilanisierte Glaswolle separiert werden. Das Sorbens mit der geringsten Adsorptionsfähigkeit befindet sich an dem Ende des Röhrchens, das mit der Probeneingangsmarkierung versehen ist.

Sorbenzien mit sehr unterschiedlichen maximalen Desorptionstemperaturen ($> 50^{\circ}\text{C}$) dürfen nicht zusammen in ein einzelnes Röhrchen gepackt werden; anderenfalls ist es unmöglich, das (die) stabilere (stabileren) Sorbenz(ien) ausreichend zu reinigen oder zu desorbieren, ohne eine Zersetzung des (der) weniger stabilen Sorbenz(ien) zu verursachen.

6.2 Sorptionsröhrchenendkappen

Die Sorptionsröhrchen müssen gemäß den in 5.6 der EN 1076:1997 festgelegten Anforderungen oder gemäß gleichwertiger Anforderungen, z. B. mit PTFE-beschichteten Metallschraubkappen, verschlossen werden.

6.3 Verbindungen zwischen Sorptionsröhrchen

Zwei Sorptionsröhrchen dürfen während der Probenahme mit PTFE-beschichteten Metallschraubkappen-Kupplungen miteinander in Reihe verbunden werden.

6.4 Spritzen

Präzisionsspritze für 10 µl Flüssigkeit, ablesbar auf 0,1 µl Flüssigkeit; gasdichte 10-µl-Präzisionsspritze, ablesbar auf 0,1 µl; gasdichte 1-ml-Präzisionsspritze, ablesbar auf 0,01 ml.

6.5 Probenahmepumpe

Die Pumpe sollte die Anforderungen der EN 1232 [10] oder gleichwertige Anforderungen erfüllen. Die Probenahmepumpe muss die jeweiligen Sicherheitsbestimmungen erfüllen.

6.6 Plastik- oder Gummiverbindungen von etwa 90 cm Länge und geeignetem Durchmesser, um eine leckfreie Verbindung sowohl zur Pumpe als auch zum Sorptionsröhrchen oder, falls verwendet, zum Röhrchenhalter sicherzustellen. Clips zur Halterung der Sorptionsröhrchen und Verbindungen sollten vorhanden sein.

Plastik- oder Gummiverbindungen vor dem Sorptionsröhrchen dürfen nicht verwendet werden. Die Verwendung solcher Verbindungen kann Kontaminationen oder Adsorptionen bereits gesammelter VOC hervorrufen.

6.7 Seifenblasen-Durchfluss-Messgerät oder andere geeignete Geräte zur Kalibrierung der Pumpe

Das Durchflussmessgerät muss nachweisbar in Bezug auf einen Primärflusstandard kalibriert sein.

ANMERKUNG Der Gebrauch eines nicht kalibrierten integralen Durchflussmessgerätes für die Kalibrierung von Pumpenvolumenströmen kann systematische Fehler von mehreren zehn Prozent hervorrufen.

6.8 Gaschromatograph, mit einem Flammen-Ionisationsdetektor, Photoionisations-Detektor, Massenspektrometer oder einem anderen geeigneten Detektor, der in der Lage ist, eine Injektion von 0,5 ng Toluol mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von zumindest 5 zu 1 zu detektieren.

Die Kapillar-Gaschromatographie-Säule muss die zu bestimmenden Verbindungen von anderen Verbindungen trennen.

6.9 Thermo-Desorptionsgerät für die zweistufige Desorption der Sorptionsröhrchen und die Überführung der desorbierten Gase mit Hilfe eines Inertgasstromes in einen Gaschromatographen.

Ein typisches Gerät verfügt über einen Mechanismus, um die zu desorbierenden Sorptionsröhrchen zu halten, während sie aufgeheizt und gleichzeitig mit einem inerten Trägergasstrom gespült werden. Die Desorptionszeit und -temperatur ist einstellbar wie auch der Trägergasfluss. Das Gerät sollte über Zusatzfunktionen, wie automatische Probenbeladung, Dichtheitsprüfung, und zur Konzentration der desorbierten Probe eine Kühlfalle in der Transferline (10.2) verfügen. Die desorbierte Probe, die in dem Trägergas enthalten ist, wird über eine beheizte Transferline auf die Kapillarsäule eines Gaschromatographen dosiert.

6.10 Injektionseinrichtung zur Herstellung von Kalibrier-Sorptionsröhrchen durch Dotierung mit Lösungen.

Ein konventioneller Einspritzblock eines Gaschromatographen kann zur Herstellung der Kalibrier-Sorptionsröhrchen verwendet werden. Dies kann im In-situ-Verfahren oder separat angeschlossen erfolgen. Die Trägergasleitung zu dem Injektor sollte abgeklemmt werden. Die Rückseite des Injektionsblockes sollte, falls notwendig, angepasst werden, um das Sorptionsröhrchen aufzunehmen. Dies kann bequem mit Hilfe einer Quetschkupplung mit einem O-Dichtring erfolgen.

7 Reinigung der Sorptionsröhrchen

Vor dem Gebrauch sollten die Sorptionsröhrchen bei oder geringfügig oberhalb der analytischen Desorptionstemperatur (siehe Anhang E) erneut gereinigt werden; als besonders geeignet hat sich eine Zeit von 10 min und ein Trägergasdurchfluss von 100 ml/min erwiesen. Das Trägergas sollte in entgegengesetzter Richtung zu der, die während der Probenahme vorliegt, strömen. Die Sorptionsröhrchen sollten dann unter Verwendung routinemäßiger Analysenparameter analysiert werden. Damit soll sichergestellt werden, dass die Blindwerte bei der thermischen Desorption ausreichend klein sind. Falls der Blindwert inakzeptabel hoch ist, sollten die Sorptionsröhrchen durch Wiederholung des Verfahrens erneut gereinigt werden. Nachdem eine Probe analysiert ist, darf das Sorptionsröhrchen zur Sammlung einer weiteren Probe sofort wiederverwendet werden. Es ist jedoch ratsam, den Blindwert der thermischen Desorption zu prüfen, wenn die Röhrchen für längere Zeit vor ihrer Wiederverwendung nicht eingesetzt wurden oder wenn die Probenahme einer anderen Verbindung beabsichtigt ist. Sorptionsröhrchen sollten mit Metallschraubkappen, die einen PTFE-Dichtkonus aufweisen, verschlossen und — wenn sie nicht für die Probenahme oder Reinigung verwendet werden — in einem luftdichten Behälter aufbewahrt werden.

ANMERKUNG Der Blindwert des Sorptionsröhrchens ist akzeptabel, wenn die Peaks der Störkomponenten nicht mehr als 10 % der typischen Flächen der zu untersuchenden Verbindungen ausmachen.

8 Kalibrierung der Pumpe

Die Kalibrierung der Pumpe wird mit einer repräsentativen Anordnung von Sorptionsröhrchen in Reihe durchgeführt, wobei ein geeignetes extern kalibriertes Gasvolumenmessgerät verwendet wird.

Das eine Ende des Gasvolumenmessgerätes sollte gegen Atmosphärendruck arbeiten, um die richtige Funktion sicherzustellen.

9 Probenahme

Ein für die zu beprobende Verbindung oder für das Gemisch geeignetes Sorptionsröhrchen (oder eine Röhrchenkombination) ist auszuwählen. Hinweise auf geeignete Sorbenzien sind in Anhang D aufgeführt.

Falls mehr als ein Sorptionsröhrchen verwendet wird, sind die Sorptionsröhrchen mit Verbindungsstücken aneinander zu setzen (6.3).

Die Pumpe ist mit einem Plastik- oder Gummischlauch so an das Sorptionsröhrchen oder die Röhrchen-einheit anzuschließen, dass sich das Sorptionsröhrchen mit dem stärksten Adsorbens am nächsten zur Pumpe befindet.

Bei der personenbezogenen Probenahme sollte zur Minimierung der Kanalbildung die Sorptionsröhrchenanordnung vertikal zur Atemzone angebracht sein. Die Pumpe ist so anzubringen, dass möglichst große Bewegungsfreiheit und Komfort gewährleistet sind. Bei stationärer Probenahme ist ein geeigneter Probenahmeort auszuwählen.

Die Pumpe wird eingeschaltet und der Durchfluss so justiert, dass das Probenahmenvolumen in der zur Verfügung stehenden Zeit gezogen werden kann. Das empfohlene Probenluftvolumen für die flüchtigen organischen Verbindungen, die in dieser Internationalen Norm beschrieben sind, liegt zwischen 1 l und 10 l. Falls zu vermuten ist, dass die Probenmasse 1 mg (d. h. 1 mg auf jedem Röhrchen) übersteigen wird, muss das Probenvolumen entsprechend reduziert werden. Anderenfalls können Überladungen auftreten.

ANMERKUNG 1 Die Probenahmeeffektivität beträgt 100 % (quantitativ), vorausgesetzt, dass die Probenahmekapazität des Sorptionsröhrchens nicht überschritten wird. Falls die Kapazität überschritten wird, tritt bei der Sorptionsröhrchen-Anordnung ein Probendurchbruch auf. Das Durchbruchvolumen kann mit Hilfe eines Prüfgases gemessen werden, wobei gleichzeitig die austretende Luft mit einem Flammen-Ionisations- oder gleichwertigen Detektor gemessen wird (ein geeignetes Verfahren ist in Anhang A beschrieben). An Stelle der direkten Bestimmung des Durchbruchvolumens kann alternativ das entsprechende Rückhaltevolumen mathematisch ermittelt werden. Das Rückhaltevolumen wird chromatographisch bei erhöhten Temperaturen und nachfolgender Extrapolation auf Raumtemperatur bestimmt. Ein geeignetes Verfahren ist in Anhang B beschrieben.