

Außenluftbeschaffenheit
Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen
Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von Thermodesorption
und Gaschromatographie
Deutsche Fassung prEN 14662-1:2003

DIN
EN 14662-1

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

ICS 13.040.20

Entwurf

Einsprüche bis 2003-09-30

Ambient air quality — Standard method for the measurement of benzene concentration — Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography method; German version prEN 14662-1:2003

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène — Partie 1: Échantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse; Version allemande prEN 14662-1:2003

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@vdi.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf.

Nationales Vorwort

Dieses Dokument prEN 14662-1 wurde vom Technischen Komitee „Luftbeschaffenheit“, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt worden sind.

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

EN 1076	siehe DIN EN 1076
ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
EN ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025
ISO 5725	siehe DIN ISO 5725
ISO 6142	siehe DIN ISO 6142
ISO 6144	siehe DIN ISO 6144
EN ISO 16017-1	siehe DIN EN ISO 16017-1

Fortsetzung Seite 2
und 40 Seiten prEN

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN V ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Fassung ENV 13005:1999*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999); Dreisprachige Fassung EN ISO/IEC 17025:2000*

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

DIN ISO 6142, *Gasanalyse – Herstellung von Prüfgasen – Wägeverfahren*

DIN ISO 6144, *Gasanalyse; Herstellung von Prüfgasen; Volumetrisch-statische Verfahren*

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

Außenluftbeschaffenheit – Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen - Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von Thermodesorption und Gaschromatographie

Ambient air quality – Standard method for the measurement of benzene concentration - Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography method

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

ICS :

Deskriptoren :

Dokument -Typ : Europäische Norm
Dokument-Untertyp :
Dokumentstufe : CEN-Umfrage
Dokumentsprache : D

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Beschreibung des Verfahrens	6
4.1 Kurzbeschreibung	6
4.2 Reagenzien und Materialien	6
4.2.1 Allgemeines	6
4.2.2 Benzol	6
4.2.3 Verdünnungslösemittel	7
4.2.4 Sorbenzien	7
4.2.5 Kalibrierstandards	7
4.2.6 Prüfgase	7
4.2.7 Standardsorptionsrohre, mit Prüfgasen beladen	7
4.2.8 Herstellen von Standardlösungen für die Aufgabe von Flüssigkeiten	8
4.2.9 Stabilität der Kalibriermischungen	8
4.2.10 Standardsorptionsrohre, mit Flüssigkeit beladen	8
4.3 Geräte	9
4.3.1 Sorptionsrohre	9
4.3.2 Endkappen für die Sorptionsrohre	9
4.3.3 Spritzen	9
4.3.4 Probenahmeapparatur	9
4.3.5 Schlauchleitungen	9
4.3.6 Volumenstromkalibriergerät zum Kalibrieren der Pumpe	10
4.3.7 Schutz vor Niederschlag	10
4.3.8 Stütze	10
4.3.9 Gaschromatograph	10
4.3.10 Thermodesorptionsapparat	10
4.3.11 Injektionseinrichtung zur Herstellung von Standards durch Zugabe von Flüssigkeiten	10
4.4 Konditionieren des Probenrohres	10
4.5 Kalibrieren des Probenahmeegerätes	11
4.6 Probenahme	11
4.7 Verfahren	12
4.7.1 Sicherheitsmaßnahmen	12
4.7.2 Desorption und Analyse	12
4.7.3 Kalibrieren	13
4.7.4 Bestimmen der Probenkonzentration	14
4.7.5 Bestimmen der Desorptionseffizienz	14
4.8 Berechnen der Massenkonzentration von Benzol	14
4.9 Analysenbericht	15
5 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen	15
5.1 Einleitung	15
5.2 Wichtige Unsicherheitsbeiträge und Kriterien	15
5.3 Beurteilung der Verfahrenskenngrößen	16
5.3.1 Allgemeines	16
5.3.2 Probenluftvolumen	16
5.3.3 Benzolmasse in der Probe	19
5.3.4 Substanzmasse im Probenblindwert	24
5.3.5 Unsicherheitsbeiträge zwischen den Laboratorien	25
5.4 Vereinigte Unsicherheit	25
5.5 Erweiterte Unsicherheit	25
5.6 Unsicherheit aus den Verfahrenskenngrößen	25
5.7 Unsicherheit der Jahresmittelwertes der Messergebnisse	25

	Seite
6 Anwendungshinweise	26
Anhang A (informativ) Extrapolierte Retentionsvolumina und sichere Probenahmevolumina für Benzol bei 20 °C	27
Anhang B (informativ) Bestimmung des Durchbruchsvolumens mit Prüfgasen	28
B.1 Definition	28
B.1.1 Durchbruchsvolumen	28
B.2 Geräte	28
B.3 Reagenzien.....	28
B.4 Bestimmung.....	28
B.5 Angabe des Ergebnisses.....	29
Anhang C (informativ) Bestimmung des Durchbruchsvolumens aus dem extrapolierten Retentionsvolumen	30
C.1 Definition	30
C.1.1 Retentionsvolumen für ein Sorptionsrohr	30
C.2 Geräte	30
C.3 Reagenzien.....	30
C.4 Bestimmung.....	30
C.5 Angabe des Ergebnisses.....	30
Anhang D (informativ) Beschreibung der Sorbenstypen	31
Anhang E (informativ) Hinweise zur Wahl des Sorbens.....	32
Anhang F (informativ) Hinweise zum Gebrauch der Sorbenzien.....	33
Anhang G (informativ) Abschätzen der Unsicherheit des Messergebnisses für den Jahresmittelwert	34
Anhang H (informativ) Verfahrenskenngrößen.....	38
H.1 Stand der Technik	38
H.2 Ergebnisse von Vergleichsmessungen zwischen Laboratorien	38
H.3 Vereinigte Unsicherheit	39
H.4 Erweiterte Unsicherheit	39
Literaturhinweise	40

Vorwort

Dieses Dokument prEN 14662-1:2003 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von prEN 14622 gibt allgemeine Anleitungen für die Probenahme und Analyse von Benzol in Luft durch Probenahme mit einer Pumpe, Thermodesorption und Kapillar-Gaschromatographie.

Dieser Teil von prEN 14622 ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Methode, die als Grundlage des Referenzverfahrens der Europäischen Union zur Bestimmung von Benzol in Außenluft [1] gewählt wurde, um Messergebnisse mit Grenzwerten auf Basis von Jahresmittelwerten zu vergleichen.

Dieser Teil von prEN 14622 ist anwendbar für die Bestimmung von Benzol in einem Massenkonzentrationsbereich von etwa 0,5 µg/m³ bis 50 µg/m³ in Luftproben, die typischerweise über eine Zeitspanne von 24 h genommen wurden.

Die obere Grenze des anwendbaren Bereiches wird durch die Sorptionskapazität des Sorbens und dem linearen dynamischen Bereich des Gaschromatographen und des Detektors bzw. vom Trennvermögen der verwendeten Analysengeräte angegeben. Die untere Grenze des anwendbaren Bereiches hängt vom Rauschpegel des Detektors und von den Benzolblindwerten und/oder störenden Artefakten auf dem Sorbens ab. Der Gehalt an Artefakten liegt üblicherweise um unteren Nanogrammbereich für und Sorbenzien wie Carbopack B; allerdings wurden höhere Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen in anderen Sorbenzien beobachtet.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderung).

CR 14377	2002	Air quality – Approach to uncertainty estimation for ambient air reference methods
EN 1076		Workplace atmospheres – Pumped sorbent tubes for the determination of gases and vapours – Requirements and test
EN 13005	1999	Guide to the expression of uncertainty in measurement
EN ISO 17025	2000	General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
ISO 3534-1	1993	Statistics – Vocabulary and symbols Part 1: Probability and general statistical terms
ISO 5725	1994	Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. All parts

ISO 6142	2001	Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method
ISO 6144	2002	Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Static volumetric method
ISO 6145		Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures. –Dynamic volumetric methods. All parts
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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

vereinigte Standardunsicherheit

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, das aus den Werten einer Reihe anderer Größen erhalten wird; sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Termen. Diese sind die Varianzen oder Kovarianzen dieser anderen Größen, die so gewichtet werden, wie sich das Messergebnis bei Änderung dieser Größen verändert [ENV 13005 : 1999].

3.2

Desorptionseffizienz

das Verhältnis der von einer Probenahmapparatur desorbierten Analytmasse zur vorgegebenen Masse [EN 1076 : 1997]

3.3

erweiterte Unsicherheit

Größe, die eine Spanne um ein Messergebnis angibt, von der erwartet werden kann, dass sie einen großen Teil der Verteilung der Werte umfasst, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können [ENV 13005 : 1999]

ANMERKUNG 1 Der Teil kann als Überdeckungswahrscheinlichkeit oder Vertrauensbereich der Spanne betrachtet werden.

ANMERKUNG 2 Es erfordert explizite und implizite Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung, die durch das Messergebnis und die vereinigte Standardunsicherheit charakterisiert wird, um einen bestimmten Vertrauensbereich mit der durch die erweiterte Unsicherheit bezeichneten Spanne zu verknüpfen. Der zu der Spanne gehörende Vertrauensbereich kann nur so weit bekannt sein, wie die Annahmen berechtigt sind.

ANMERKUNG 3 In ENV 13005 : 1999 wird die erweiterte Unsicherheit mit „overall uncertainty“ bezeichnet.

3.4

Wiederholbedingungen

Bedingungen, unter denen innerhalb kurzer Zeit mit demselben Verfahren auf dasselbe Prüfobjekt im selben Laboratorium vom selben Anwender mit demselben Gerät unabhängige Versuchsergebnisse erhalten werden [ISO 3534-1:1993]

3.5

Probenahmeeffizienz

Verhältnis der von einem Probenahmegerät gesammelten Masse eines Analyten zur vorgegebenen Masse

3.6

Standardunsicherheit

Unsicherheit eines Messergebnisses, ausgedrückt als Standardabweichung [ENV 13005 : 1999]

3.7

Unsicherheit (der Messung)

mit dem Messergebnis verknüpfter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise dem Messobjekt zugeordnet werden können

ANMERKUNG 1 Der Parameter kann zum Beispiel eine Standardabweichung (oder ein Vielfaches davon) oder die halbe Breite eines Intervalls mit vorgegebenem Vertrauensbereich sein.

ANMERKUNG 2 Die Messunsicherheit umfasst im Allgemeinen viele Komponenten. Einige können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse einer Messreihe hergeleitet und durch eine experimentelle Standardabweichung charakterisiert werden. Die anderen Komponenten können auch durch Standardabweichungen charakterisiert werden, die aus angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die aus der Erfahrung oder anderen Informationen stammen, hergeleitet werden.

ANMERKUNG 3 Es gilt als vereinbart, dass ein Messergebnis der beste Schätzwert eines Wertes des Messobjektes ist und dass alle Beiträge zur Messunsicherheit, einschließlich solcher aus systematischen Effekten, wie Beiträge aus Korrekturen und Referenzstandards, dieser Streuung unterworfen sind.

Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Ausdrücke „Außenluft“ und „Grenzwert“ in der Direktive 96/62/EU [2] definiert sind.

4 Beschreibung des Verfahrens

4.1 Kurzbeschreibung

Ein abgemessenes Probenluftvolumen wird durch ein Sorptionsrohr gesaugt [EN 16017-1]. Bei Wahl geeigneter Sorbenzien wird das Benzol vom Sorbens zurückgehalten und so aus dem Luftstrom entfernt. Das gesammelte Gas (auf jedem Rohr) wird durch Wärme desorbiert und mit Hilfe ein inerten Trägergases in einen Gaschromatographen überführt, der mit einer Kapillarsäule und einem Flammenionisationsdetektor oder einem anderen geeigneten Detektor ausgerüstet ist, und dort analysiert. Die Analyse wird durch Zugabe von Flüssigkeit oder Gas auf ein Sorptionsrohr kalibriert.

4.2 Reagenzien und Materialien

4.2.1 Allgemeines

Zur Analyse dürfen nur Reagenzien bekannter Reinheit verwendet werden.

Nur kalibrierte Glasbehälter und Spritzen dürfen verwendet werden, damit die Rückführbarkeit des Volumens auf Primärstandards sicher gestellt ist.

4.2.2 Benzol

Benzol wird als Reagens zum Kalibrieren benötigt, entweder zur Aufgabe von Flüssigkeit (4.2.8 bis 4.2.10) oder Gas (4.2.5 bis 4.2.7) auf Sorptionsrohre. Das verwendete Benzol muss mindestens eine Reinheit von 99,5 % aufweisen.

4.2.3 Verdünnungslösemittel

Zum Herstellen von Kalibriermischungen für die Aufgabe von Lösung (4.2.8) wird ein Verdünnungslösemittel benötigt.

ANMERKUNG Häufig wird Methanol verwendet. Andere Lösemittel können verwendet werden, wenn sie nicht bei der gaschromatographischen Analyse durch Ko-elution oder durch Ändern der Detektorempfindlichkeit stören.

4.2.4 Sorbenzien

Eine Partikelgröße von 0,18 mm bis 0,25 mm (60 mesh bis 80 mesh) wird empfohlen. Partikelgrößen über 0,18 mm bis 0,25 mm dürfen verwendet werden; allerdings können die Durchbruchseigenschaften nach Anhang A beeinflusst werden. Kleinere Partikelgrößen werden wegen Problemen mit dem Rückdruck nicht empfohlen. Vor dem Packen der Rohre sollte jedes Sorbens durch Ausheizen über Nacht unter Inertgas auf mindestens 25 °C unter die veröffentlichte Maximaltemperatur für dieses Sorbens vorkonditioniert werden. Um Rekontamination der Sorbenzien zu vermeiden, müssen diese beim Abkühlen auf Raumtemperatur, bei der Lagerung und beim Packen der Rohre unter reiner Atmosphäre gehalten werden. Die analytischen Desorptionstemperaturen sollten möglichst unter der Temperatur für die Konditionierung liegen. Für die meisten Sorbenzien sind vom Hersteller vorgepackte Rohre im Handel erhältlich und benötigen daher nur eine Konditionierung.

ANMERKUNG Eine Beschreibung von Sorbenzien findet sich in Anhang D; eine Anleitung zur Auswahl von Sorbenzien zeigt Anhang E. Äquivalente Sorbenzien können verwendet werden. Eine Anleitung zum Konditionieren des Sorbens und analytische Desorptionsparameter gibt Anhang F wieder.

4.2.5 Kalibrierstandards

Kalibrierstandards werden vorzugsweise durch Beladen der benötigten Menge an Benzol aus Prüfgasen auf die Sorptionsrohre (siehe 4.2.6 und 4.2.7) hergestellt, da diese Vorgehensweise der Probenahme in der Praxis am nächsten kommt.

ANMERKUNG Die in 4.2.7, 4.2.8 und 4.2.10 aufgeführten Beladungsbereiche sind nicht zwingend; sie sind dem Anwendungsbereich für eine 10- μ l-Probe angenähert. Für besondere Anwendungen, bei denen größere Volumina zur Bestimmung kleinerer Konzentrationen verwendet werden, können andere Beladungsbereiche geeigneter sein.

Sollte diese Vorgehensweise nicht praktikabel sein, können die Standards durch Beladen mit einer Flüssigkeit (siehe 4.2.8 bis 4.2.10) hergestellt werden, wenn die Genauigkeit der Zugabetechnik entweder

- a) durch Anwendung von Verfahren nachgewiesen wurde, die Zugabemengen ergeben, die vollständig auf Primärstandards der Masse und/oder des Volumens rückführbar sind, oder
- b) durch Vergleich mit Referenzmaterialien (falls verfügbar), durch Standards, die aus Prüfgasen hergestellt wurden oder durch Vergleich mit Referenzmessverfahren bestätigt wurde.

4.2.6 Prüfgase

Prüfgase mit bekannten Benzolkonzentrationen werden nach einem anerkannten Verfahren hergestellt. Geeignet sind die Verfahren, die in ISO 6142, ISO 6144 und ISO 6145 beschrieben sind. Wenn das Verfahren nicht unter Bedingungen angewandt wird, die die vollständige Rückführbarkeit der erzeugten Konzentrationen auf Primärstandards von Masse und/oder Volumen erlauben, müssen die Konzentrationen mit einem unabhängigen Verfahren überprüft werden.

4.2.7 Standardsorptionsrohre, mit Prüfgasen beladen

Beladene Sorptionsrohre werden hergestellt, indem ein genau bekanntes Volumen des Prüfgases z.B. mit einer Pumpe durch das Sorptionsrohr geleitet wird. Das Volumen des gesammelten Prüfgases darf das Durchbruchvolumen des Sorbens nicht überschreiten. Nach dem Beladen wird das Rohr abgenommen und

verschlossen. Für jede Probenahmeserie sind neue Standards herzustellen, deren Benzolgehalte einem Konzentrationsbereich von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entsprechen.

4.2.8 Herstellen von Standardlösungen für die Aufgabe von Flüssigkeiten

4.2.8.1 Lösung mit einer Benzolkonzentration von ungefähr $100 \mu\text{g}/\text{m}\ell$

Ein $100\text{-m}\ell$ -Messkolben wird ausgewogen, dann werden ungefähr $75 \text{ m}\ell$ Verdünnungslösemittel (4.2.3) in den $100\text{-m}\ell$ -Messkolben zugegeben. Danach werden ungefähr 10 mg Benzol in den Kolben eingewogen. Mit Verdünnungslösemittel wird auf $100 \text{ m}\ell$ aufgefüllt. Der Kolben wird dann verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

ANMERKUNG 1 Um sicherzustellen, dass die Unsicherheit der eingewogenen Benzolmasse dem Anwendungsbereich angepasst ist, sollte die Wägeunsicherheit der verwendeten Apparatur ($k=2$) weniger als $\pm 70 \mu\text{g}$ betragen.

ANMERKUNG 2 Auf der Volumetrie beruhende Herstellverfahren können angewandt werden, wenn sie bezüglich der Benzolkonzentration äquivalente Unsicherheiten ergeben.

4.2.8.2 Lösung mit einer Benzolkonzentration von ungefähr $50 \mu\text{g}/\text{m}\ell$

$30 \text{ m}\ell$ Verdünnungslösemittel werden in einen ausgewogenen $100\text{-m}\ell$ -Messkolben gegeben. $50 \text{ m}\ell$ der Lösung 4.2.8.1 werden eingewogen. Mit Verdünnungslösemittel wird auf $100 \text{ m}\ell$ aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.8.3 Lösung mit einer Benzolkonzentration von ungefähr $10 \mu\text{g}/\text{m}\ell$

$50 \text{ m}\ell$ Verdünnungslösemittel werden in einen ausgewogenen $100\text{-m}\ell$ -Messkolben gegeben. $20 \text{ m}\ell$ der Lösung 4.2.8.2 werden eingewogen. Mit Verdünnungslösemittel wird auf $100 \text{ m}\ell$ aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.8.4 Lösung mit einer Benzolkonzentration von ungefähr $5 \mu\text{g}/\text{m}\ell$

$50 \text{ m}\ell$ Verdünnungslösemittel werden in einen ausgewogenen $100\text{-m}\ell$ -Messkolben gegeben. $10 \text{ m}\ell$ der Lösung 4.2.8.2 werden eingewogen. Mit Verdünnungslösemittel wird auf $100 \text{ m}\ell$ aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.8.5 Lösung mit einer Benzolkonzentration von ungefähr $1 \mu\text{g}/\text{m}\ell$

$50 \text{ m}\ell$ Verdünnungslösemittel werden in einen ausgewogenen $100\text{-m}\ell$ -Messkolben gegeben. $10 \text{ m}\ell$ der Lösung 4.2.8.3 werden eingewogen. Mit Verdünnungslösemittel wird auf $100 \text{ m}\ell$ aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.9 Stabilität der Kalibriermischungen

Frische Standards sollten wöchentlich, bei Anzeichen von Zersetzung häufiger angesetzt werden.

4.2.10 Standardsorptionsrohre, mit Flüssigkeit beladen

Beladene Sorptionsrohre werden hergestellt, indem Aliquots von Kalibrierlösungen auf saubere Sorptionsrohre folgendermaßen injiziert werden: Ein Sorptionsrohr wird an ein T-Stück, dessen eines Ende mit einem Septum versehen ist, oder an die Injektionseinheit des Gaschromatographen angeschlossen, durch das ein inertes Spülgas mit einem Volumenstrom von $100 \text{ m}\ell/\text{min}$ geleitet wird. Dann wird ein $5\text{-}\mu\ell$ -Aliquot einer geeigneten Kalibrierlösung durch das Septum injiziert und 5 min gespült. Das Rohr wird dann abgenommen und verschlossen. Für jede Probenahmeserie sind frische Standards herzustellen.

ANMERKUNG Bei Methanol wurde festgestellt, dass bei Tenax als Sorbens ein Spülgasstrom von 100 ml/min und eine Spüldauer von 5 min geeignet sind, den größten Teil des Verdünnungslösemittels aus dem Rohr zu entfernen. Wenn andere Verdünnungslösemittel und Sorbenzien verwendet werden, sind die Bedingungen experimentell zu überprüfen.

4.3 Geräte

Übliche Laboratoriumsgeräte sowie

4.3.1 Sorptionsrohre

Die Rohre müssen zur verwendeten Thermodesorptionsapparatur (4.3.10) passen. Üblicherweise - aber nicht ausschließlich - sind es Rohre aus nicht rostendem Edelstahl mit Außendurchmesser von 6,3 mm (¼ inch), Innendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 89 mm. Rohre anderer Abmessungen können verwendet werden, allerdings beruhen die sicheren Probenahmevolumina (SSV) in Anhang A auf diesen Rohrabmessungen. Ein Ende des Rohres ist z.B. mit einem eingeritzten Ring etwa 10 mm vom Probeneinlass markiert. Die Rohre werden mit vorkonditioniertem Sorbens (4.2.4) so gefüllt, dass sich das Sorbensbett in der beheizten Zone des Desorbers befindet und zur Minimierung von Fehlern, die durch Diffusionsvorgänge bei sehr niedrigen Volumenströmen durch die Pumpe hervorgerufen werden, von jedem Ende mindestens 14 mm entfernt ist. Die Rohre enthalten je nach Dichte des Sorbens 200 mg bis 1000 mg Sorbens - typischerweise etwa 250 mg poröses Polymer. Die Sorbenzien werden durch Siebe aus nicht rostendem Stahl und/oder unsilanisierten Glaswollepfropfen fixiert.

4.3.2 Endkappen für die Sorptionsrohre

Die Rohre müssen entsprechend den Anforderungen aus EN 1076 oder äquivalent verschlossen werden, z.B. mit metallenen Schraubkappen mit PTFE-Dichtungen.

4.3.3 Spritzen

Eine Präzisions-Flüssigkeitsspritze mit 10 µl Nennvolumen, ablesbar auf 0,1 µl.

4.3.4 Probenahmeapparatur

Ein Probenahmegerät, das einen vorgegebenen Volumenstrom von 5 ml/min bis 50 ml/min mit einer Unsicherheit innerhalb von ±5 % während der erforderlichen Probenahmedauer (üblicherweise 24 h) einhalten kann. Daher können folgende Geräte verwendet werden:

- Pumpe mit einstellbarem Volumenstrom
- Vakuumpumpe mit kritischer Düse
- Massenflussregler, der von einer Vakuumpumpe betrieben wird
- Vakuumpumpe mit konstantem Druckabfall über eine Flussbegrenzung

ANMERKUNG Die Probenahmepumpe muss ggf. den jeweiligen Sicherheitsvorschriften entsprechen.

4.3.5 Schlauchleitungen

Kunststoff- oder Gummischlauch mit geeignetem Durchmesser; zur dichten Verbindung von Pumpe und Probenrohr oder ggf. Rohrhalter. Zur Befestigung des Probenrohres und der Verbindungsleitung sollten Klammern vorgehalten werden.

Vor dem Sorptionsrohr dürfen keine Kunststoff- oder Gummischläuche verwendet werden. Derartiges Schlauchmaterial kann zu Kontaminationen führen.

4.3.6 Volumenstromkalibriergerät zum Kalibrieren der Pumpe

Der Durchflussmesser muss im gewünschten Volumenstrombereich (4.3.4) rückführbar gegen einen primären Flusstandard kalibriert sein.

ANMERKUNG Die Verwendung eines unkalibrierten integrierenden Volumenstrommessgerätes für die Kalibrierung der Pumpendurchflüsse kann zu großen systematischen Fehlern führen.

4.3.7 Schutz vor Niederschlag

Eine Schutzabdeckung, die verhindert, dass während der Probenahme Partikel oder Wassertropfen in das Sorptionsrohr gelangen.

ANMERKUNG In EN 13526-3 werden verschiedene Schilde für Passivsammler beschrieben, die auch für aktive Probenahme geeignet sein können.

4.3.8 Stütze

Ein Gerät, das die Probenahmeapparatur und das Sorptionsrohr in geeigneter Höhe und Entfernung von Hindernissen positioniert, um eine ungestörte Probenahme sicherzustellen.

4.3.9 Gaschromatograph

Ein Gaschromatograph mit Flammenionisations- oder Photoionisationsdetektor, massenspektrometrischem oder anderem geeigneten Detektor, der eine injizierte Masse von 0,5 ng Benzol mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von mindestens 5 : 1 anzeigen kann.

Eine gaschromatographische Säule, die Benzol von anderen Komponenten abtrennen kann.

4.3.10 Thermodesorptionsapparat

Ein Gerät für die zweistufige Thermodesorption der Sorptionsrohre und für den Transfer des desorbierten Gases mittels Inertgasstrom in einen Gaschromatographen ist erforderlich. Ein typisches Gerät enthält einen Mechanismus zum Halten der zu desorbierenden Rohre beim Heizen und gleichzeitigen Spülen mit Inertgas. Desorptionstemperatur und -zeit sowie Trägergasfluss sind einstellbar. Das Gerät sollte auch zusätzliche Merkmale aufweisen wie automatisches Laden der Probenrohre, Dichtheitsprüfung, Kältefalle in der Übergabeleitung zum Konzentrieren der desorbierten Probe (4.7.2). Die desorbierte Probe, die sich im Spülgas befindet, wird über eine geheizte Übergabeleitung in den Gaschromatographen und die Kapillarsäule geleitet.

4.3.11 Injektionseinrichtung zur Herstellung von Standards durch Zugabe von Flüssigkeiten

Ein üblicher gaschromatographischer Injektor kann zur Herstellung von Probenrohrstandards verwendet werden. Er kann eingebaut oder separat angebaut sein. Die Trägergasleitung zum Injektor sollte beibehalten werden. Der Ausgang des Injektors sollte ggf. an das Probenrohr angepasst werden. Dies kann bequem durch eine Druckkupplung mit O-Ringdichtung geschehen.

4.4 Konditionieren des Probenrohres

Vor dem ersten Gebrauch müssen die Rohre rekonditioniert werden, indem sie bei einer Temperatur gleich oder gerade über der analytischen Desorptionstemperatur (siehe Anhang F) desorbiert werden. Eine typische Konditionierzeit beträgt 10 min bei einem Trägergasstrom von mindestens 100 ml/min. Das Trägergas sollte in umgekehrter Richtung wie bei der Probenahme fließen. Die Rohre sollten danach mit den üblichen Analysenparametern analysiert werden, um sicherzustellen, dass der Blindwert der Thermodesorption niedrig genug ist. Wenn der Blindwert nicht annehmbar ist, sollten die Rohre nochmals nach demselben Verfahren rekonditioniert werden. Nach einer Probenanalyse kann das Rohr für eine weitere Probenahme sofort wieder

verwendet werden. Es ist jedoch ratsam, den Blindwert der Thermodesorption zu überprüfen, wenn das Rohr vor der Wiederverwendung längere Zeit gelagert wurde oder wenn die Probenahme für einen anderen Analyten erfolgen soll. Außer bei der Probenahme oder Konditionierung sollten die Rohre mit metallenen Schraubkappen mit kombinierter PTFE-Dichtung verschlossen und im luftdichten Behälter gelagert werden.

4.5 Kalibrieren des Probenahmegerätes

Das Probenahmegerät wird mit einem repräsentativen Probenrohr gegen ein geeignetes externes kalibriertes Messgerät (4.3.4) kalibriert.

Der Volumenstrom wird aus dem Mittelwert von mindestens drei aufeinander folgenden Messungen bestimmt

Ein Ende des kalibrierten Volumenstrommessgerätes sollte beim atmosphärischen Druck liegen, um richtige Betriebsweise sicherzustellen.

4.6 Probenahme

Ein für die Probenahme von Benzol geeignetes Sorptionsrohr wird gewählt. Eine Anleitung für geeignete Sorbenzien gibt Anhang A.

Das Probenahmegerät wird mit dem Probenrohr oder der Rohreinheit mit Kunststoff- oder Gummischlauch verbunden. Dann wird das Gerät eingeschaltet und der Volumenstrom gemessen und/oder so eingestellt, dass das empfohlene Probenvolumen in der zur Verfügung stehenden Zeit genommen wird. Das normale Probenluftvolumen beträgt für Benzol 10 l.

ANMERKUNG 1 Wenn die Probenahmekapazität des Sorbens nicht überschritten wird, beträgt die Probenahmeeffizienz 100 % (quantitativ). Wenn die Kapazität überschritten wird, bricht Gas durch das Rohr durch. Das Durchbruchsvolumen kann durch Probenahme aus einem Prüfgas bestimmt werden, wobei die austretende Luft mit einem Flammenionisationsdetektor oder äquivalenten Detektor kontrolliert wird (ein geeignetes Verfahren ist in Anhang B beschrieben). Alternativ kann für relativ hydrophobe Sorbenzien statt der direkten Messung des Durchbruchsvolumens das mathematisch verbundene Retentionsvolumen bestimmt werden. Das Retentionsvolumen wird chromatographisch bei höheren Temperaturen und durch Extrapolation auf Raumtemperatur bestimmt. Ein geeignetes Verfahren ist in Anhang C beschrieben.

Das Durchbruchsvolumen poröser Polymere hängt von der Umgebungstemperatur ab; es vermindert sich bei einer Temperaturerhöhung um jeweils 10 °C ungefähr um den Faktor 2. Es hängt ebenso vom Durchfluss ab, indem es bei Durchflüssen unter 5 ml/min und über 500 ml/min wesentlich verringert wird. Für einen geeigneten Sicherheitsbereich wird ein sicheres Probenahmenvolumen (SSV) als das Volumen definiert, das kleiner ist als 70 % des 5%-Durchbruchsvolumens (siehe Anhang B.1.1) oder 50 % des Retentionsvolumens (siehe Anhang C.1). Anhang A zeigt typische Werte von Retentionsvolumina und sicheren Probenahmenvolumina. Diese Werte wurden mit dem chromatographischen Verfahren bestimmt (Anhang C).

ANMERKUNG 2 Die sicheren Probenahmenvolumina in Anhang A wurden mit dem chromatographischen Verfahren bestimmt (Anhang C). Messungen nach dem direkten Verfahren (Anhang B) [3] zeigen, dass das chromatographische Verfahren die wahre Durchbruchskapazität verlässlich anzeigt, außer bei hohen Konzentrationen oder sehr großer Feuchte. Diese Messungen [3] zeigen, dass die Durchbruchsvolumina bei hoher Feuchte (80 %) für poröse Polymere ungefähr um den Faktor 2 niedriger sind.

ANMERKUNG 3 Da dieses Verfahren die Thermodesorption nutzt, kann eine Probe normalerweise nur einmal analysiert werden, außer wenn das Thermodesorptionsgerät es zulässt, die Probe nach der Analyse wieder zu sorbieren. Bei einer wichtigen Probe und der Möglichkeit der Überladung und/oder des Probendurchbruchs sollte eine zweite Probe bei geringerem Volumenstrom genommen werden.

Die Zeiten, der Volumenstrom, die Lufttemperatur und der Luftdruck werden notiert, wenn die Pumpe angeschaltet wird. Am Ende der Probenahmedauer wird der Volumenstrom oder die Anzeige notiert; dann wird die Pumpe abgeschaltet und die Zeit, die Temperatur und der Luftdruck werden notiert. Wenn die Konzentration unter spezifischen Bedingungen angegeben werden soll (4.8), sind die Temperatur und der Luftdruck während der Probenahme zu messen.

Das Probenrohr wird abgebaut, und beide Enden werden mit Druckdichtungen verschlossen. Diese Dichtungen müssen fest angezogen werden. Die Rohre müssen eindeutig bezeichnet werden. Zur Markierung sollten keine lösemittelhaltigen Farben und Marker oder Klebeetiketten verwendet werden.

Wenn die Proben nicht innerhalb von 8 h analysiert werden, sind sie in einem sauberen, unbeschichteten und verschlossenen Metall- oder Glasbehälter zu lagern.

Feldblindwerte sollten mit Rohren, die denen für die Probenahme gleichen, hergestellt werden, indem sie denselben Verfahrensschritten mit Ausnahme der tatsächlichen Probenahme unterworfen wird. Sie werden als Blindwerte bezeichnet.

4.7 Verfahren

4.7.1 Sicherheitsmaßnahmen

Dieser Teil von prEN 14662 gibt nicht vor, alle Sicherheitsaspekte anzusprechen, die mit ihrer Anwendung verbunden sind. Es liegt in der Verantwortlichkeit des Anwenders dieser Norm, geeignete Gesundheits- und Sicherheitsvorkehrungen zu treffen und vor Gebrauch die Anwendbarkeit gesetzlicher Einschränkungen zu ermitteln.

4.7.2 Desorption und Analyse

Das Sorptionsrohr wird in ein passendes Thermodesorptionsgerät eingebaut. Zur Vermeidung chromatographischer Artefakte aus der thermischen Oxidation des Sorbens oder der gaschromatographischen stationären Phase wird die Luft aus dem Rohr gespült. Das Rohr wird dann erhitzt, um die organischen Gase zu verdrängen. Diese werden mit einem Trägergasstrom in den Gaschromatographen geleitet. Hierbei sollte der Gasstrom dem bei der Probenahme entgegengesetzt sein, d.h. das markierte Ende des Rohres sollte sich am Einlass der chromatographischen Säule befinden. Für eine optimale Desorptionseffizienz sollte der Gasstrom durch das Rohr normalerweise 30 ml/min bis 50 ml/min betragen.

ANMERKUNG 1 Für die oben beschriebene Spülung ist es üblicherweise notwendig, das zehnfache Rohrvolumen (d.h. 20 ml bis 30 ml) an Inertgas zu verwenden, um das Luftvolumen (2 ml bis 3 ml) im Rohr vollständig zu verdrängen. Wenn jedoch stark hydrophile Sorbenzien benötigt werden, kann es nötig sein, ein größeres Spülvolumen zu verwenden, um sorbierte Luft und Wasser, das die Kältefalle durch Eisbildung blockieren kann, zu entfernen. Während der Spülung sollte darauf geachtet werden, das Rohr so wenig wie möglich zu heizen.

Die desorbierte Probe nimmt ein Gasvolumen von einigen Millilitern ein, so dass vor der Kapillar-GC-Analyse eine Vorkonzentration unentbehrlich ist. Dies kann durch Verwenden einer kleinen, gekühlten zweiten Sorbensfalle erreicht werden, die bei kleinen Volumenströmen (< 5 ml/min) schnell genug desorbiert werden kann, um Bandenverbreiterung zu minimieren und für Kapillar-GC geeignete Peaks zu bilden. Alternativ kann eine zweite leere oder eine mit inertem Material wie Glasperlen gefüllte Falle verwendet werden, um die Probe vorzukonzentrieren; solche Fallen benötigen jedoch üblicherweise eine Kühlung auf unter -100 °C. Auch kann die desorbierte Probe direkt in den Gaschromatographen geleitet werden (einstufige Desorption), wo sie refokussiert werden muss. Dies erfordert üblicherweise Säulen mit großem Phasenverhältnis (z.B. 5 µm Filmdicke, 0,2 mm bis 0,32 mm Innendurchmesser) und eine Starttemperatur unterhalb der Außentemperatur.

ANMERKUNG 2 Wenn eine zweite Kältefalle mit Sorbens nicht zur Verfügung steht und zur Kapillar-Cryofokussierung Temperaturen unter 0 °C angewandt werden, sollte das Wasser vor der Desorption vollständig aus dem Probenrohr entfernt werden, um Eisbildung zu verhindern, die die Kapillare blockiert und die Thermodesorption beendet.

ANMERKUNG 3 Wenn eine zweite Kältefalle mit Sorbens nicht zur Verfügung steht und optimale Desorptionsflüsse für das Probenrohr von 30 ml/min bis 50 ml/min angewandt werden, ist für hoch auflösende Kapillarsäulen üblicherweise ein Mindest-Splitverhältnis von 30:1 bis 50:1 erforderlich. Deshalb begrenzt die einstufige Thermodesorption die Empfindlichkeit.