

DIN EN 14662-1



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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2022-09-29
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14662-1:2005-08

Entwurf

**Außenluft –
Verfahren zur Messung von Benzolkonzentrationen –
Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von Thermodesorption und
Gaschromatographie;
Deutsche und Englische Fassung prEN 14662-1:2022**

Ambient air quality –
Standard method for measurement of benzene concentrations –
Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography;
German and English version prEN 14662-1:2022

Qualité de l'air ambiant –
Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène –
Partie 1: Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par
chromatographie en phase gazeuse;
Version allemande et anglaise prEN 14662-1:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-07-29 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 141 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14662-1:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche/nationale Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 134-04-02-01 UA „Messen organischer Verbindungen (I)“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14662-1:2005-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Einbeziehung der Option von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen, sodass nacheinander und/oder parallel ohne Eingreifen des Anwenders im Feld eine Reihe von Proben genommen werden kann;
- b) Spezifikation der entsprechenden Anforderungen an die „Typprüfung“ für die Prüfung und Anerkennung von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen;
- c) Einbeziehung von Optionen für Gasstandard-Kalibrierungen neben der Dotierung mit Flüssigkeiten, entsprechend bewährten Praktiken;
- d) umfassende Aktualisierungen zu technischen Aspekten, einschließlich Unsicherheitsberechnungen, entsprechend den neuesten Normen.

<i>Titel de:</i>	Außenluft — Verfahren zur Messung von Benzolkonzentrationen — Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von Thermodesorption und Gaschromatographie
<i>Titel en:</i>	Ambient air quality — Standard method for measurement of benzene concentrations — Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography
<i>Titel fr:</i>	Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène — Partie 1: Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Beschreibung des Verfahrens	9
4.1 Kurzbeschreibung	9
4.2 Reagenzien und Materialien	9
4.2.1 Benzol	10
4.2.2 Lösungsmittel zur Verdünnung	10
4.2.3 Verdünnungsgas	10
4.2.4 Inertgas zur Konditionierung von Sammlern	10
4.2.5 Kalibrierstandards in Sammlern	10
4.2.6 Herstellung von Prüfgasgemischen	11
4.2.7 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Prüfgasgemischen	11
4.2.8 Herstellen von Standardlösungen für die Flüssigdotierung	11
4.2.9 Stabilität der Standardlösungen	12
4.2.10 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Standardlösungen	12
4.3 Geräte	12
4.3.1 Sammler	12
4.3.2 Sammler und Kappen	12
4.3.3 Arten von Probenahmeeinrichtungen	13
4.3.4 Sequentielle Probenahmeeinrichtungen	14
4.3.5 Rohrleitungen	15
4.3.6 Gerät zur Volumenstromkalibrierung	15
4.3.7 Gaschromatograph	15
4.3.8 Apparatur zur Thermodesorption (TD)	15
4.4 Sammlerkonditionierung und Blindprobenprüfung	16
4.4.1 Allgemeines	16
4.4.2 Anfängliche Konditionierung	16
4.4.3 Fortlaufende Konditionierung	16
4.4.4 Blindprobenprüfung	17
4.5 Einstellen des Probenahmevervolumenstroms	17
4.6 Probenahme	17
5 Probenahmeeinrichtung mit Lufteinlass/-verteiler	18
5.1 Allgemeines	18
5.2 Probenahmeort	19
5.2.1 Allgemeines	19
5.2.2 Schutzvorrichtung	19
5.2.3 Positionierung des Einlasses	19
5.3 Probenbereitstellung	19
5.3.1 Allgemeines	19
5.3.2 Aufbau	19
5.3.3 Partikelfilter	19
5.3.4 Konditionierung	20
5.4 Verteilerpumpe oder -gebläse	20

6	Typprüfung.....	20
6.1	Allgemeines	20
6.2	Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	21
6.3	Programm der Typprüfung.....	24
6.3.1	Laborprüfungen	24
6.3.2	Auswertung der Prüfergebnisse	30
7	Feldbetrieb und fortlaufende Qualitätskontrolle	31
7.1	Allgemeines	31
7.2	Häufigkeit von Kalibrierungen, Prüfungen und Wartung.....	32
7.3	Wartung der Probenahmeeinrichtung.....	32
7.4	Prüfung der Sensoren der Probenahmeeinrichtung.....	33
7.5	Kalibrierung der Sensoren der Probenahmeeinrichtung	33
7.6	Prüfung des Sammlervolumenstroms	33
7.7	Kalibrierung des Sammlervolumenstroms.....	33
7.8	Leckageprüfung der Probenahmeeinrichtung	34
7.9	Bewertung von Probenverlusten in der Probenahmeeinrichtung	34
8	Bestimmung der Messunsicherheit.....	34
8.1	Einleitung	34
8.2	Parameter der Messunsicherheit.....	34
8.2.1	Parameter und Mindestanforderungen	34
8.2.2	Unsicherheit zwischen Laboren.....	35
9	Bericht	36
10	Anwendungshinweise.....	36
	Anhang A (informativ) Sorbentienauswahl und -eigenschaften.....	37
	Anhang B (informativ) Analyse exponierter Sammler	39
B.1	Sicherheitsvorkehrungen.....	39
B.2	Thermodesorption.....	39
B.3	Bestimmung der Desorptionsausbeute.....	40
B.4	Kalibrierung.....	41
B.5	Bestimmung der Probenkonzentration	41
B.6	Bestimmung der Desorptionsausbeute.....	41
B.7	Berechnung der Massenkonzentration von Benzol.....	42
	Anhang C (informativ) Bestimmung des Durchbruchvolumens von Gasstandards	43
C.1	Reagenzien.....	43
C.2	Geräte.....	43
C.3	Bestimmung.....	43
C.4	Berechnungen.....	44
	Anhang D (informativ) Bestimmung der Durchbruchvolumina aus extrapolierten	
	Retentionsvolumina	45
D.1	Geräte.....	45
D.2	Reagenzien.....	45
D.3	Bestimmung.....	45
D.4	Auswertung der Ergebnisse.....	45
	Anhang E (informativ) Prüfung der Leistungsindikatoren und Unsicherheitsbeiträge	46
E.1	Allgemeines	46
E.2	Probenvolumen.....	46
E.2.1	Allgemeines	46
E.2.2	Kalibrierung und Messung des Probenahmevolumenstroms	47
E.2.3	Probenahmedauer	48
E.2.4	Umrechnung des Probenvolumens auf STP.....	48
E.3	Desorptionsausbeute und Wiederholpräzision der Analyse	50

E.3.1	Einleitung	50
E.3.2	Desorptionsausbeute	50
E.3.3	Wiederholpräzision der Analyse	51
E.4	Benzolmasse in der Probe	51
E.4.1	Allgemeines	51
E.4.2	Probenahmewirkungsgrad	51
E.4.3	Probenstabilität	51
E.4.4	Korrekturen der gemessenen Benzolmasse	52
E.4.5	Kombinierte Unsicherheit der gemessenen Benzolmasse	55
E.4.6	Kombinierte Unsicherheit in der als Probe genommenen Benzolmasse	55
E.5	Benzolmasse im Blindwert	55
E.6	Kombinierte Unsicherheit der Benzolkonzentration	56
E.7	Erweiterte Unsicherheit	56
E.8	Unsicherheit aus Leistungsanforderungen	56
E.8.1	Allgemeines	56
E.8.2	Analytzutritt aus der Luftprobe	56
E.8.3	Analytzutritt aus der Außenluft	58
E.8.4	Verlust von sorbiertem Analyten	58
E.9	Unsicherheit zwischen Laboren	61
E.10	Beispiel für die Berechnung der Unsicherheitsbilanz	62
Anhang F (informativ) Vergleichpräzision, Validierung und Vergleichstests		63
Anhang G (informativ) Leistungskenngrößen		64
G.1	Stand der Technik	64
G.2	Ergebnisse von Vergleichen zwischen Laboren	65
Anhang H (informativ) Probenahmeausrüstung		67
Literaturhinweise		71

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14662-1:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14662-1:2005 ersetzen.

Im Vergleich zur vorherigen Ausgabe wurden die folgenden technischen Änderungen vorgenommen:

- Einbeziehung der Option von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen, sodass nacheinander und/oder parallel ohne Eingreifen des Anwenders im Feld eine Reihe von Proben genommen werden kann;
- Spezifikation der entsprechenden Anforderungen an die „Typprüfung“ für die Prüfung und Anerkennung von Mehrfach-Probenahmeeinrichtungen;
- Einbeziehung von Optionen für Gasstandard-Kalibrierungen neben der Dotierung mit Flüssigkeiten, entsprechend bewährten Praktiken;
- umfassende Aktualisierungen zu technischen Aspekten, einschließlich Unsicherheitsberechnungen, entsprechend den neuesten Normen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument gibt eine allgemeine Anleitung zur Probenahme und Analyse von Benzol in Luft durch Probenahme mit einer Pumpe, Thermodesorption und Kapillargaschromatographie.

Dieses Dokument ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Methodik, die als Grundlage des Referenzverfahrens der Europäischen Union zur Bestimmung von Benzol in Außenluft [1] gewählt wurde, um Messergebnisse mit Grenzwerten mit jährlichem Bezug zu vergleichen.

Dieses Dokument ist anwendbar für die Messung von Benzol in einem Konzentrationsbereich von ungefähr 0,5 mg/m³ bis 50 mg/m³. Luftproben werden typischerweise über einen Zeitraum von einigen Stunden bis 7 Tagen gesammelt.

Die Obergrenze des nutzbaren Bereichs ist durch die Sorptionskapazität (das sichere Probenahmenvolumen) des Sorbens und den linearen dynamischen Bereich der Säule und des Detektors des Gaschromatographen oder durch das Probenteilungsvermögen des verwendeten Analysengeräts gegeben. Die Untergrenze des nutzbaren Bereichs hängt vom Rauschpegel des Detektors sowie den Benzolblindwerten und/oder störenden Artefakten auf dem Sorbens ab. Bei Sorbenzien aus graphitiertem Kohlenstoff liegen Artefakte typischerweise im sub-ng-Bereich, in anderen Sorbenzien, z. B. porösen Polymeren, wurden auch größere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Die Nachweisgrenze beträgt ungefähr 1/10 der unteren Grenze des Anwendungsbereichs.

Dieses Dokument gibt eine allgemeine Anleitung zur Probenahme von Benzol mit entweder einem Einzel-Sammler, der nach jedem Expositionszeitraum manuell ausgetauscht wird, oder einem Mehrfach-Sammler, mit dem mehrere Proben ohne Eingriff des Anwenders gelagert und exponiert werden können.

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 16017-1, *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)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1 Durchbruchsvolumen
Volumen einer Gas-in-Luft-Probe für eine Sorptionsröhrchen-Analyt-Kombination, das durch den vorderen Abschnitt eines Sorptionsröhrchens geleitet werden kann, bevor die eluierende Konzentration des gasförmigen Analyten 5 % der aufgegebenen Prüfkonzentration erreicht

3.2

Kalibriergasgemisch

rückführbares Gasgemisch ausreichender Stabilität und Homogenität, dessen Zusammensetzung zur Kalibrierung eines Messgerätes oder zur Validierung eines Mess- oder Gasanalyseverfahrens sachgerecht festgestellt ist

3.3

zertifiziertes Referenzmaterial

mit einem Zertifikat versehenes Referenzmaterial [3.7], von dem einer oder mehrere seiner Eigenschaftswerte durch ein Verfahren zertifiziert sind, das seine Rückführbarkeit zu einer genauen Realisierung der Einheit, in der die Eigenschaftswerte angegeben sind, herstellt und für das zu jedem zertifizierten Wert eine Unsicherheit mit festgelegtem Vertrauensniveau angegeben ist

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.2] [2]

3.4

kombinierte Standardunsicherheit

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, wenn diese Ergebnis aus den Werten einer Anzahl anderer Größen gewonnen wird. Sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Gliedern, wobei die Glieder Varianzen oder Kovarianzen dieser anderen Größen sind, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Größen variiert

[QUELLE: JCGM 100:2008, 2.3.4] [3]

3.5

Desorptionsausbeute

Verhältnis von einem Sammler desorbierter zur gesammelten Masse an Analyten

3.6

erweiterte Unsicherheit

Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden können.

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Anteil kann als Überdeckungswahrscheinlichkeit oder Vertrauensniveau des Bereiches angesehen werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Um dem durch die erweiterte Messunsicherheit gekennzeichneten Bereich ein spezielles Vertrauensniveau zuzuordnen, sind explizite oder implizite Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung erforderlich, die durch das Messergebnis und die kombinierte Standardunsicherheit charakterisiert wird. Das Vertrauensniveau, das diesem Bereich zugeordnet werden kann, kann nur in dem Maße bekannt sein, wie solche Annahmen gerechtfertigt sind.

[QUELLE: JCGM 100:2008, 2.3.5] [3]

3.7

Referenzmaterial

Material oder Stoff, von dem ein oder mehrere Eigenschaftswerte ausreichend homogen und so genau bekannt sind, dass sie zur Kalibrierung eines Messgeräts, zur Beurteilung eines Messverfahrens oder zur Zuweisung von Materialwerten verwendet werden können

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.1] [2]

3.8

Wiederholbedingung von Messungen

Wiederholbedingung

Messbedingung aus einer Menge von Bedingungen, die dasselbe Messverfahren, dieselben Bediener, dasselbe Messsystem, dieselben Betriebsbedingungen und denselben Ort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder ähnlichen Objekten während eines kurzen Zeitintervalls umfassen

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.20] [4]

3.9

Retentionsvolumen eines Sorptionsröhrchens

Elutionsvolumen am Peakmaximum eines kleinen Aliquots von gasförmigem Benzol, das mit Luft oder chromatographischem Trägergas aus dem Röhrchen eluiert wurde

3.10

sicheres Probenahmenvolumen

SSV, en: safe sampling volume

Luftvolumen, das unter vorgeschriebenen Bedingungen ohne Benzoldurchbruch sicher durch einen Sammler gesaugt werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: EN ISO 16017-1 enthält weitere Informationen.

3.11

Probenzufuhr

inerte Komponentengruppe zum Transport der Luft an den Einlass der Probenahmeeinrichtung oder sequentiellen Probenahmeeinrichtung, ohne die Benzolkonzentration zu beeinflussen

3.12

Sammler

mit einer bekannten Sorbensmasse gefülltes Probenahmeröhrchen zur Sorption von Benzol aus Außenluft

3.13

Probenahmeeinrichtung

Einrichtung, um einen oder mehrere Sammler über eine vorgeschriebene Probenahmedauer einem konstanten Luftstrom auszusetzen, bis das erforderliche Luftvolumen gesammelt wurde

3.14

Probenahmewirkungsgrad

Verhältnis der Massen der von einem Probenahmesystem gesammelten zur aufgegebenen Masse an Analyt

3.15

sequentielle Probenahmeeinrichtung

automatisierte Probenahmeeinrichtung, die mehrere Sammler aufnehmen und der Reihe nach über eine vorgeschriebene Dauer ohne Eingriff des Anwenders einem konstanten Luftstrom aussetzen kann, bis die erforderlichen Luftvolumen in den Sammlern gesammelt wurden

3.16

Signal-Rausch-Verhältnis

Maß zum Vergleich des Signalpegels mit dem Pegel des Hintergrundrauschens

Anmerkung 1 zum Begriff: Es ist möglich, die chromatographische Nachweisgrenze mithilfe des Signal-Rausch-Verhältnisses zu bestimmen. So kann beispielsweise der mittlere Rauschpegel über eine Strecke von zehn Halbwertsbreiten vor und nach dem Peak bestimmt werden. Das Dreifache dieses Rauschpegels wird dann als Nachweisgrenze festgelegt.

3.17

Standardunsicherheit

als Standardabweichung angegebene Unsicherheit eines Messergebnisses

[QUELLE: JCGM 100:2008, 2.3.1] [3]

3.18

Messunsicherheit

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Parameter kann beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon) oder die halbe Breite eines Bereiches sein, der ein festgelegtes Vertrauensniveau hat.

Anmerkung 2 zum Begriff: Messunsicherheit enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse einer Messreihe ermittelt und durch empirische Standardabweichungen gekennzeichnet werden. Die anderen Komponenten, die ebenfalls durch Standardabweichungen charakterisiert werden können, werden aus angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ermittelt, die sich auf Erfahrung oder andere Informationen gründen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Es wird vorausgesetzt, dass das Messergebnis der beste Schätzwert für den Wert der Messgröße ist, und dass alle Komponenten der Messunsicherheit zur Streuung beitragen, eingeschlossen diejenigen, welche von systematischen Einwirkungen herrühren, z. B. solche, die von Korrekturen und Bezugsnormen stammen [JCGM 100: 2008][3].

Es wird darauf hingewiesen, dass die Begriffe Außenluft und Grenzwert in der Richtlinie 2008/50/EG [6] festgelegt sind.

4 Beschreibung des Verfahrens

4.1 Kurzbeschreibung

Ein gemessenes Probenluftvolumen wird durch einen Sammler gesaugt. Bei Wahl geeigneter Sorbentien wird das Benzol vom Sorbens zurückgehalten und so aus dem Luftstrom entfernt. Die (in jedem Sammler) adsorbierte Substanz wird durch Wärme desorbiert und mit inertem Trägergas in einen Gaschromatograph, der mit Chromatographiesäule und geeignetem Detektor ausgerüstet ist, überführt und dort analysiert. Die Apparatur muss mit einer der folgenden Techniken kalibriert werden:

- Dotierung von Gas oder Flüssigkeit auf einen Sammler;
- Referenzmaterial im Sammler.

4.2 Reagenzien und Materialien

Für die Analyse dürfen nur Reagenzien mit anerkannter Analysenqualität verwendet werden.

Die Bestimmung der Verunreinigungen in allen bei der Vorbereitung verwendeten Materialien (Gas oder Flüssigkeit) wirkt sich auf die Unsicherheit in Bezug auf den Komponentengehalt aus. Anforderungen an die Reinheitsanalyse der bei der Vorbereitung von Kalibrierstandards für Gase verwendeten Reagenzien und Materialien werden in ISO 19229:2019 [7] beschrieben.

Es dürfen nur kalibrierte Glasgeräte und Spritzen verwendet werden, um die Rückführbarkeit des Volumens auf Primärstandards sicherzustellen.

4.2.1 Benzol

Benzol wird zur Kalibrierung benötigt, entweder durch Dotierung von Sammlern mit Gas (4.2.6 bis 4.2.7) oder Flüssigkeit (4.2.8 bis 4.2.10). Das verwendete Benzol muss eine Reinheit von mindestens 99,5 % aufweisen.

4.2.2 Lösungsmittel zur Verdünnung

Zur Herstellung von Kalibriermischungen für die Dotierung mit Flüssigkeit (4.2.8) wird ein Verdünnungslösungsmittel benötigt. Es ist zu prüfen, ob Benzolverunreinigungen im Lösungsmittel oder andere gaschromatographische Störkomponenten mit Benzol vorhanden sind und diese müssen geringer als 10 % der niedrigsten als Kalibrierstandard eingebrachten Benzolmasse sein. Zur Beurteilung der Reinheit muss das gleiche Volumen wie das Volumen des niedrigsten Kalibrierstandards eingebracht werden.

Häufig wird Methanol verwendet. Andere Lösungsmittel dürfen verwendet werden, sofern sie die gaschromatographische Analyse nicht durch Co-Elution oder Änderung des Detektorsignals stören.

4.2.3 Verdünnungsgas

Verdünnungsgas, z. B. trockene Luft oder Stickstoff, wird zur Herstellung von Prüfgasgemischen, zur Herstellung von Kalibrierstandards in Sammlern und zur Reinigung der Sammler benötigt. Der Gehalt von Benzolverunreinigungen im Gas oder anderen gaschromatographischen Störkomponenten mit Benzol muss geringer als 10 % der niedrigsten, als Kalibrierstandard eingebrachten Benzolmasse sein. Zur Beurteilung der Reinheit muss das gleiche Volumen wie das Volumen des niedrigsten Kalibrierstandards eingebracht werden.

4.2.4 Inertgas zur Konditionierung von Sammlern

Die Reinheit der zur Konditionierung von Sammlern verwendeten Inertgase, typischerweise Stickstoff oder Helium, muss so sein, dass die konditionierten Sammler den in Tabelle 1 angegebenen Anforderungen an Blindproben entsprechen.

Um das Risiko der Sorbensoxidation zu minimieren, werden Sauerstofffilter in der Inertgasversorgungsleitung empfohlen.

4.2.5 Kalibrierstandards in Sammlern

Kalibrierstandards in Sammlern werden vorzugsweise durch das Beaufschlagen der Sammler mit der erforderlichen Benzolmenge in der Gasphase aus den Prüfgasgemischen (siehe 4.2.6 und 4.2.7) hergestellt, da dieses Verfahren der Probenahmesituation in der Praxis am nächsten kommt.

ANMERKUNG 1 Die in 4.2.7 bis 4.2.10 angegebenen Bereiche der Beaufschlagung sind nicht verbindlich; sie entsprechen etwa dem in Abschnitt 1 angegebenen Anwendungsbereich.

Falls diese Herstellungsart nicht praxisgerecht ist, dürfen Kalibrierstandards mit einem Dotierungsverfahren mit flüssigem Benzol (siehe 4.2.8 bis 4.2.10) hergestellt werden, vorausgesetzt, dass die Genauigkeit des Dotierungsverfahrens entweder:

- a) durch die Anwendung von Verfahren, die vollständig auf Primärstandards der Masse rückführbare Dotierniveaus liefern, erzielt wurde oder
- b) durch den Vergleich mit Referenzmaterialien (sofern verfügbar), mit Standards auf Basis von Prüfgasgemischen oder mit Ergebnissen von Referenzmessverfahren bestätigt wurde.

ANMERKUNG 2 Siehe 4.2.10 zur Masse des im Kalibrierstandard zurückgehaltenen Lösungsmittels.

Um Matrixeffekte zu minimieren, sollten Kalibrierstandards hinsichtlich Sorbensart, Partikelgröße und Sorbensmasse eng auf die Sammler abgestimmt werden.

Für eine vollständige Kalibrierung sind Kalibrierstandards mit mindestens 5 Massenniveaus erforderlich (4.7.3) und der Massenbereich für Benzol muss den maximalen Bereich abdecken, der bei den Feldmessungen erwartet wird.

Die maximale zulässige Unsicherheit bei der Herstellung von Kalibrierstandards in Sammlern beträgt 5 % mit einem Vertrauensniveau von 95 %.

4.2.6 Herstellung von Prüfgasgemischen

Prüfgasgemische mit bekannten Benzolkonzentrationen sind mithilfe eines anerkannten Verfahrens herstellen. Die in ISO 6142 [8], ISO 6144 [9] und ISO 6145 [10] beschriebenen Verfahren sind geeignet. Falls das Verfahren nicht unter Bedingungen angewendet wird, die eine vollständige metrologische Rückführbarkeit der hergestellten Konzentrationen auf Primärnormale der Substanzmenge, Masse und/oder Volumen erlauben, müssen die Konzentrationen mithilfe eines unabhängigen Verfahrens, z. B. ISO 6143 [11] oder ISO 12963 [12], bestätigt werden.

Für die Umrechnung der Zusammensetzung des Prüfgasgemisches in die Massenkonzentration (Masse je Volumen) ist z. B. ISO 14912 [13] zu verwenden.

ANMERKUNG Prüfgasgemische können für den gesamten Bereich der in Außenluft vorkommenden Benzolkonzentrationen hergestellt oder bezogen werden. Die niedrigeren Konzentrationen ($0,5 \text{ mg/m}^3$ bis 5 mg/m^3) werden typischerweise mittels dynamischer Verfahren (ISO 6145-1) erhalten.

4.2.7 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Prüfgasgemischen

Beaufschlagte Sammler werden mittels Durchleiten eines genau bekannten Volumens des Prüfgasgemisches durch den Einlass der konditionierten Sammler, z. B. mithilfe eines konstanten Volumenstroms unter Verwendung einer Pumpe, wie in 4.5 und 4.6 beschrieben, hergestellt. Das Volumen des durchgeleiteten Prüfgases darf das sichere Probenahmevolumen des Sorbens nicht überschreiten. Nach der Beladung wird der Sammler abgetrennt und verschlossen. Um die Konsistenz des Detektorsignals sicherzustellen, sind bei jeder Sammlercharge frische Standards, die dem Konzentrationsbereich $0,5 \text{ µg/m}^3$ bis 50 µg/m^3 entsprechende Benzolniveaus in den Proben abbilden, herzustellen oder dotierte Kontrollproben zu verwenden.

ANMERKUNG Bei der Außenluftüberwachung liegen die gesammelten Benzolmassen typischerweise zwischen 5 ng und 5 µg je Sammler. Daher ermöglichen Beladungsvolumen von 1 l eines 5 µg/m^3 -Kalibrierstandards bis 10 l eines 500 µg/m^3 -Kalibrierstandards die Abdeckung der unteren und oberen Konzentrationsbereiche.

4.2.8 Herstellen von Standardlösungen für die Flüssigdotierung

Zur Herstellung von Standardlösungen wird die Gravimetrie empfohlen.

4.2.8.1 Lösung mit ungefähr 5 mg/l Benzol

Ein 100-ml-Messkolben wird gewogen und ungefähr 75 ml des Verdünnungslösungsmittels (4.2.2) werden in den Kolben gegeben. Danach werden ungefähr 500 mg Benzol in den Kolben eingewogen. Der Kolben wird mit Verdünnungslösungsmittel auf 100 ml aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen, gewogen und zum Vermischen geschüttelt.

Um eine der Anwendung angemessene Unsicherheit der zugefügten Benzolmasse sicherzustellen, muss die Unsicherheit der Wägung ($k = 2$) unter $\pm 70 \text{ µg}$ liegen.

Die Stammlösung ist auf geeignete Konzentrationen verdünnen, um Massen zu erhalten, die den bei den Außenluftmessungen erwarteten entsprechen.

ANMERKUNG Bei Außenluftmessungen liegen die gesammelten Benzolmassen typischerweise zwischen 5 ng und 5 µg je Sammler. Daher ermöglicht die Beladung mit Volumen von 1 µl flüssiger Standardlösungen innerhalb des Konzentrationsbereichs 5 µg/ml bis 5 mg/ml die Abdeckung der unteren und oberen Konzentrationsbereiche.

4.2.9 Stabilität der Standardlösungen

Frische Standardlösungen müssen wöchentlich hergestellt werden oder sogar öfter, falls Hinweise auf Qualitätsminderung vorliegen.

4.2.10 Kalibrierstandards in Sammlern durch Dotierung mit Standardlösungen

Kalibrierstandards werden durch Zugabe von 1 µl einer flüssigen Standardlösung in den Einlass der konditionierten Sammler in einem Verdünnungsgasstrom mit einer kalibrierten 1-µl-Präzisionsspritze hergestellt. Ein Sammler wird bei Umgebungstemperatur an einer geeigneten Injektionseinrichtung mit Einlasseptum angebracht, durch die das Verdünnungsgas mit 100 ml/min eingebracht wird. Die Standardlösung durch das Septum eingespritzt und es wird mindesten 5 min gespült. Der Sammler wird dann abgenommen und verschlossen. Für jede Sammlercharge werden frische Kalibrierstandards hergestellt. Die zur Kalibrierung verwendeten Sammler müssen bei Umgebungstemperatur aufbewahrt werden.

Je nach Flüchtigkeit des Verdünnungslösungsmittels und der Auswahl des Sorbens in den Sammlern ist es nicht unbedingt möglich, das Verdünnungslösungsmittel beim Beladungsvorgang selektiv zu entfernen, ohne die Retention von Benzol zu beeinträchtigen. Die Volumen der Flüssigstandardinjektion sollten 1 µl oder niedriger sein, um die Störung durch das Lösungsmittel in der nachfolgenden Analyse zu minimieren, da es in den meisten Fällen nicht möglich ist, das Lösungsmittel selektiv zu eliminieren.

ANMERKUNG Mit Anschlüssen aus PTFE oder ähnlichem werden die Sammler so an die Injektionseinrichtung angeschlossen, dass ein dichter Sitz ohne Beschädigung des Sammlerendes sichergestellt ist.

4.3 Geräte

Die nachfolgend aufgeführten Laborgeräte sind erforderlich.

4.3.1 Sammler

Die Sammler müssen mit der verwendeten Thermodesorptionsapparatur kompatibel sein (4.3.8). Sie bestehen typischerweise, aber nicht ausschließlich, aus Röhrchen aus nicht rostendem Stahl mit einem Außendurchmesser von 6,4 mm (1/4 Zoll), einem Innendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 90 mm. Es dürfen auch Sammler mit anderen Abmessungen verwendet werden, die in Anhang A angegebenen sicheren Probenahmевolumina (SSV) beruhen jedoch auf diesen Sammlerabmessungen. Ein Ende des Sammlers ist markiert, z. B. mit einem ungefähr 10 mm vom Probeneinlassende entfernten eingekerbten Ring. Die Sammler sind mit vorkonditioniertem Sorbens so befüllt, dass sich das Sorbensbett innerhalb der beheizten Zone des Desorbers befindet mit einem Abstand von mindestens 14 mm von jedem Ende, um Fehler durch diffuses Eindringen bei sehr niedrigen Pumpenvolumenströmen zu minimieren. Sammler enthalten je nach Sorbensdichte zwischen 200 mg und 1 000 mg Sorbens. Die Sorbenzien werden durch Siebe aus nicht rostendem Stahl und/oder unsilanisierte Glaswollepfropfen fixiert.

4.3.2 Sammler und Kappen

Die Sammler müssen entsprechend den Anforderungen von EN ISO 16017-1 oder äquivalent verschlossen werden, z. B. mit Metallschraubkappen mit PTFE-Dichtungen.

4.3.3 Arten von Probenahmeeinrichtungen

4.3.3.1 Allgemeines

Es gibt mehrere mögliche Konfigurationen für Probenahmeeinrichtungen, die jeweils verschiedene spezifische Anforderungen erfüllen.

Bei allen nachfolgend beschriebenen Probenahmeeinrichtungen sollten Volumenstrom und Probenahmedauer so sein, dass die in Anhang A angegebenen sicheren Probenahmeholumina nicht überschritten werden.

Mögliche Konfigurationen für Probenahmeeinrichtungen werden nachfolgend aufgeführt.

4.3.3.2 Einfach-Probenahmeeinrichtung

Probenahmeeinrichtung mit einem Sammler und konstantem, kalibriertem Luftvolumenstrom im Bereich von 5 ml/min bis 200 ml/min über die erforderlichen Probenahmedauer (typischerweise wenige Stunden bis 7 Tage). Zur Volumenstromsteuerung dürfen die folgenden Möglichkeiten eingesetzt werden:

- eine Pumpe mit einstellbarem Volumenstrom;
- eine Vakuumpumpe mit kritischer Düse;
- ein mit Vakuumpumpe betriebener Massenflussregler;
- eine Vakuumpumpe mit konstantem Druckabfall über eine Flussbegrenzung.

Der Volumenstrom und die Probenahmedauer sollten so sein, dass die in Anhang A angegebenen sicheren Probenahmeholumina nicht überschritten werden.

Um die analytische Unsicherheit zu minimieren, sollten der Volumenstrom und die Probenahmedauer die Sorption von mindestens 20 ng Benzol auf dem Sammler erlauben.

ANMERKUNG Falls kein Massenflussregler verwendet wird, sind Temperatur- und Druckmessungen zur Bestimmung des Probenvolumens erforderlich.

4.3.3.3 Mehrfach-Probenahmeeinrichtung

Dieser Gerätetyp ist dem in 4.3.3.1 beschriebenen ähnlich, hat aber statt eines einzelnen Sammlers zwei oder mehr parallel angeschlossene Sammler und der Probenluftvolumenstrom wird in regelmäßigen Wechsels durch die verschiedenen Sammler geleitet, um die Gesamtprobenahmedauer und die Zeit zwischen den Austauschen zu verlängern.

4.3.3.4 Parallele Probenahmeeinrichtung

Bei dieser Geräteart handelt es sich um eine Variation der in 4.3.3.2 beschriebenen, wobei der zwei oder mehr Sammler für die gleichzeitige (d. h. parallele) Probenahme eingerichtet werden können. Dies kann sinnvoll sein, wenn Mehrfachanalysen erforderlich sind oder für eine Überprüfung des Probenahmewirkungsgrads. Dabei können verschiedene Volumenströme für die Sammler erforderlich sein. Weitere Betriebsanforderungen sind mit 4.3.3.2 identisch.

4.3.4 Sequentielle Probenahmeeinrichtungen

4.3.4.1 Allgemeines

Es gibt mehrere mögliche Konfigurationen für sequentielle Probenahmeeinrichtungen, die jeweils verschiedene spezifische Anforderungen erfüllen.

Mögliche Konfigurationen für sequentielle Probenahmeeinrichtungen werden nachfolgend aufgeführt.

4.3.4.2 Sequentielle Probenahmeeinrichtung für Einfachbeprobung

Ein automatisiertes Gerät, das mehrere Sammler aufnimmt, um nacheinander (sequentiell) Proben zu sammeln. Es muss während der gesamten Probenahmedauer (typischerweise wenige Stunden bis 7 Tage) für jeden Sammler einen konstanten, kalibrierten Luftvolumenstrom im Bereich von 5 ml/min bis 200 ml/min aufrechterhalten können.

Der erste Sammler wird ausgewählt und ein bekanntes Außenluftvolumen hindurchgesaugt, während die anderen Sammler verschlossen bleiben. Nach Ablauf der Probenahmedauer für diesen Sammler wird dieser wieder verschlossen und Luft durch den nächsten Sammler gesaugt.

Jede Prozessphase (Lagerung vor der Probenahme, Probenahme, Lagerung nach der Probenahme) wird durch die sequentielle Probenahmeeinrichtung gesteuert, um sicherzustellen, dass die Sammler über die gesamte Zeit, in der sie sich in der sequentiellen Probenahmeeinrichtung befinden, vor Artefakteintrag (z. B. Querkontamination, Exposition gegenüber Gehäuseluft oder Außenluft) und Analytverlust geschützt sind. Es muss dem Anwender möglich sein, den Volumenstrom und Probenahmedauer für jeden einzelnen Sammler einzustellen und aufzuzeichnen. Folgende weitere Informationen müssen aufgezeichnet werden: Datum und Uhrzeit der Probenahme, Schwankung des Volumenstroms und Gesamtvolumen der als Luftprobe.

Die sequentielle Probenahmeeinrichtung muss Feldblindproben aufnehmen können. Die Feldblindprobe muss wie die anderen Sammler verschlossen und gelagert werden.

4.3.4.3 Sequentielle Probenahmeeinrichtung für parallele Beprobung

Bei dieser Geräteart handelt es sich um eine Variation der in 4.3.4.2 beschriebenen, wobei zwei oder mehr Sammler für die gleichzeitige (d. h. parallele) Probenahme eingerichtet werden können. Dies kann sinnvoll sein, wenn Mehrfachanalysen erforderlich sind oder für eine Überprüfung des Probenahmewirkungsgrads. Dabei können verschiedene Volumenströme für die Sammler erforderlich sein. Weitere Betriebsanforderungen sind mit 4.3.4.2 identisch.

4.3.4.4 Weitere Funktionen

Folgendes kann auch sinnvoll sein:

- Verschiedene Sammlerdurchmesser/Sammlerlängen;
- programmierbare Sammlerauswahl;
- Onlinezugriff auf Betriebs-/Konfigurations- und Metadaten der Probenahmeeinrichtung über RS232-/Ethernet-/Drahtlos-Kommunikation;
- Verfahren zum Umgang mit Stromunterbrechungen/Neustart der Probenahme;
- automatisierte elektronische Bestätigung der Sammleridentität;
- Möglichkeit zur Miteinbeziehung von Reservesammlern.

Bei all diesen Optionen ist die Wahrung der Sammlerintegrität vor, während und nach der Probenahme wesentlich.

4.3.5 Rohrleitungen

Die Komponenten der Probenahmeeinrichtung und Probenzufuhr dürfen die Benzolmessung nicht beeinflussen.

Rohrleitungen, die zur Verbindung des nicht-probennehmenden Endes des Sammlers zur Pumpe oder zum Pumpmechanismus verwendet werden, müssen eine geeignete Länge und einen geeigneten Innendurchmesser aufweisen, um einen dichten Anschluss an die Pumpe und den Sammler oder Sammlerhalter, sofern verwendet, sicherzustellen.

Rohrleitungen, die zur Verbindung der Probenahmeeinrichtung für die Messung der Außenluft verwendet werden, müssen eine geeignete Länge und einen geeigneten Innendurchmesser aufweisen, um einen dichten Anschluss an den Einlass der Probenahmeeinrichtung sicherzustellen. Der Außenluftvolumenstrom durch diese externe Rohrleitung muss ausreichend hoch sein, sodass der Gesamtverlust der dem Probenahmesystem zugeführten Probengas kleiner als 2 % ist.

Es sollten inerte und nicht-ausgasende Materialien, z. B. PFA, PTFE, FEP, PVDF, nicht rostender Stahl (316SS), inert beschichteter nicht rostender Stahl, Borosilikatglas, verwendet werden.

4.3.6 Gerät zur Volumenstromkalibrierung

Volumenstrommessgerät, das über den gewünschten Volumenstrombereich auf ein Primärnormal des Volumenstroms rückführbar kalibriert ist (4.3.4.2). Die Unsicherheit bei der Kalibrierung des Volumenstrommessgeräts muss $\leq 2\%$ sein.

ANMERKUNG Die Verwendung eines nicht kalibrierten integralen Volumenstrommessgeräts zur Kalibrierung der Pumpenvolumenströme kann zu großen systematischen Fehlern führen.

4.3.7 Gaschromatograph

Gaschromatograph mit geeigneten Detektor zur Messung von 0,5 ng Benzol bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 5 zu 1 und Linearität für Benzol über mindestens 3 Größenordnungen.

Eine gaschromatographische Säule zur Trennung die Benzol von anderen Komponenten.

4.3.8 Apparatur zur Thermodesorption (TD)

Eine Apparatur zur zweistufigen Thermodesorption der Sammler und die Überführung des desorbierten Gases mittels Inertgasstrom in einen Gaschromatographen ist erforderlich. Eine typische Apparatur enthält einen Haltevorrichtung für die zu desorbierenden Sammler beim Erhitzen und gleichzeitigen Spülen mit inertem Trägergas. Wichtige Funktionen für die zuverlässige analytische Thermodesorption sind:

- Verschließen der Sammler vor und nach der Desorption, um Analytverlust oder Eintrag von Artefakten aus der Laborluft zu verhindern;
- robuste Dichtigkeitsprüfung jedes Sammlers vor der Desorption (eine Dichtigkeitsprüfung bei Umgebungstemperatur und ohne Durchfluss erhält die Integrität der Sammler, die die Dichtigkeitsprüfung nicht bestehen, sodass diese später geprüft und analysiert werden können);
- Spülung der Luft aus den Sammlern vor der Desorption, um eine Zersetzung des Analyten oder Sorbens zu verhindern.

Desorptionstemperatur und -dauer sowie der Volumenstrom des Trägergases sind einstellbar. Bei der zweistufigen Desorption werden vom Sammler desorbierte Analyten zunächst auf einer kleinen Sorbenskühlfalle oder einer Vorrichtung zur Kryofokussierung erneut fokussiert, bevor Benzol bei der schnellen zweiten Desorption in einem dünnen Gasstrahl dann in die Kapillarsäule des Gaschromatographen injiziert oder überführt wird, wodurch die Peakbreite minimiert und die Empfindlichkeit optimiert wird. Sowohl bei der ersten Desorption (vom Sammler) als auch der zweiten Desorption (von der fokussierenden Falle) muss das Trägergas in Gegenrichtung (Rückspülung) zum Luft-/Gasfluss bei Probenahme/Fokussierung fließen.

ANMERKUNG 1 Die Apparatur kann über weitere Funktionen wie automatische Probenröhrchenbeladung, automatische Zugabe eines gasförmigen internen Standards in das Sammlerende vor der Desorption, automatische Trockenspülung der Sammler mit Trägergasfluss durch die Sammler in Probenahmerichtung (vor der Desorption, um bei der Analyse feuchter Luftproben Störungen durch Wasser zu minimieren), Option zur Probenteilung bei der ersten Desorption (zwischen Sammler und Fokussierfalle) und Option zur quantitativen erneuten Sammlung von Split-Volumenstrom zur wiederholten Analyse und Verfahrens-/Datenvalidierung, verfügen.

Die im Trägergas enthaltene desorbierte Probe muss über eine beheizte Transferleitung zum Gaschromatographen und der Kapillarsäule transportiert werden. Sofern erforderlich, sollte an dieser Stelle eine Splitoption gegeben sein, um die dem GC-System zugeführte Masse an Benzol zu verringern.

ANMERKUNG 2 Weitere Informationen sind im informativen Anhang B enthalten.

4.4 Sammlerkonditionierung und Blindprobenprüfung

4.4.1 Allgemeines

Für die meisten Sorbenzien sind vom Hersteller vorgepackte und vorkonditionierte Sammler erhältlich.

4.4.2 Anfängliche Konditionierung

Eine Partikelgröße von 0,18 mm bis 0,60 mm (30 mesh bis 80 mesh) wird empfohlen. Für kohlenstoffbasierte Sorbenzien wird eine Mindestgröße von 0,25 mm empfohlen. Partikelgrößen über 0,18 mm bis 0,60 mm dürfen verwendet werden, aber die in Anhang A angegebenen Durchbrucheigenschaften können dann beeinflusst werden. Kleinere Partikelgrößen werden wegen Problemen mit dem Rückdruck nicht empfohlen. Jedes Sorbens sollte idealerweise unter einem Strom Inertgas vorkonditioniert werden, indem es vor dem Packen der Sammler über Nacht bei einer Temperatur von mindestens 25 °C unter dem für dieses Sorbens veröffentlichten Maximalwert erhitzt wird. Um die Rekontamination der Sorbenzien zu verhindern, müssen sie während des Abkühlens auf Raumtemperatur, der Lagerung und Beladung der Sammler in einer sauberen Atmosphäre aufbewahrt werden. Frisch gepackte Sammler müssen unbedingt für mehrere Stunden bei Temperaturen oberhalb der analytischen Desorptionsbedingungen, aber unter dem Maximalwert des Sorbens in einem Inertgasstrom (vorzugsweise Stickstoff oder Helium) von 30 ml/min bis 200 ml/min konditioniert werden. Der Inertgasstrom muss in Gegenrichtung zu der Richtung bei der Probenahme sein. Die analytischen Desorptionstemperaturen sollten möglichst unter der Temperatur der Konditionierung liegen. Alle Sammler müssen, sobald sie konditioniert sind, mit einer Kappe verschlossen werden (4.3.2) und bei Raumtemperatur in einer kontaminationssicheren Umgebung gelagert werden.

ANMERKUNG In Anhang B ist eine Beschreibung von Sorbenzien und in Anhang C eine Anleitung zu deren Auswahl angegeben. Äquivalente Sorbentien dürfen verwendet werden. Eine Anleitung zur Konditionierung von Sorbentien und analytische Desorptionsparameter sind in Anhang D enthalten.

4.4.3 Fortlaufende Konditionierung

Vor der Anwendung müssen Sammler durch Desorption bei oder gerade über der analytischen Desorptionstemperatur (siehe Anhang D) neu konditioniert werden. Je nach Sorbens liegt die

Konditionierungsdauer bei einem Trägergasfluss von 30 ml/min bis 200 ml/min zwischen 10 min und mehreren Stunden. Der Inertgasstrom muss in Gegenrichtung zur Richtung bei der Probenahme erfolgen.

Die Sammler müssen, wenn sie nicht zur Probenahme verwendet oder konditioniert werden, mit Metallschraubkappen mit PTFE-Dichtkonen (4.3.2) verschlossen und in einem luftdichten, nicht emittierenden Behälter, der keinen extremen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, gelagert werden.

Falls die Sammler länger als drei Monate gelagert wurden, müssen sie vor der Verwendung auf jeden Fall neu konditioniert werden.

4.4.4 Blindprobenprüfung

Mindestens 10 % der Sammler (mindestens 3 Stück) müssen unter Routineanalyseparametern analysiert werden, um sicherzustellen, dass der Thermodesorptionsblindwert klein genug ist. Falls der Blindwert inakzeptabel ist, muss die Sammlercharge unter den gleichen oder strengeren Bedingungen neu konditioniert werden. Falls der Blindwert weiterhin inakzeptabel ist, muss das Sorbens ausgetauscht werden. Sobald eine Probe analysiert ist, darf der Sammler sofort zur Sammlung einer weiteren Probe wiederverwendet werden. Falls die Sammler vor der Wiederverwendung über einen längeren Zeitraum ungenutzt bleiben oder falls die Probenahme eines anderen Analyten beabsichtigt ist, wird empfohlen, die Thermodesorptionsblindprobe erneut zu prüfen.

4.5 Einstellen des Probenahmevervolumenstroms

Der Volumenstrom der Probenahmeeinrichtung wird mit einer repräsentativen, zwischengeschalteten Sammleranordnung mittels eines geeigneten externen kalibrierten Messgeräts (4.3.6) kalibriert.

Der Volumenstrom wird als Mittelwert von mindestens drei aufeinander folgenden Messungen bestimmt. Die Unsicherheit des gemessenen Volumenstroms muss $\leq 2,5 \%$ sein.

Der Ausgang des kalibrierten Volumenstrommessgeräts sollte bei Atmosphärendruck liegen, um eine korrekte Betriebsweise sicherzustellen.

4.6 Probenahme

Der/Die Sammler werden vorschriftsgemäß in die Probenahmeeinrichtung eingesetzt, wobei auf die korrekte Ausrichtung des/der Sammler zum Volumenstrom zu achten ist. Das Gerät wird eingeschaltet und der Volumenstrom gemessen und/oder der Volumenstrom so eingestellt, dass das erforderliche Probenvolumen in der verfügbaren Zeit gesammelt wird (siehe 4.3.3.2).

Der Probenahmewirkungsgrad liegt bei 100 % (quantitativ), sofern das sichere Probenahmevervolumen der Sorbenzien nicht überschritten wird. Falls diese Kapazität überschritten wird, erfolgt ein Benzoldurchbruch aus der Sammleranordnung. Das Durchbruchvolumen kann durch Probenahme aus einer Standard-Atmosphäre, bei gleichzeitiger Messung der ausströmenden Luft mit einem Flammenionisationsdetektor oder einem äquivalenten Detektor, gemessen werden (ein geeignetes Verfahren wird in Anhang C beschrieben). Alternativ darf, bei relativ hydrophoben Sorbentien, anstelle der direkten Bestimmung des Durchbruchvolumens auch das mathematisch abgeleitete Retentionsvolumen bestimmt werden. Das Retentionsvolumen wird chromatographisch bei höheren Temperaturen und Extrapolation auf Raumtemperatur bestimmt. Ein geeignetes Verfahren wird in Anhang D beschrieben.

Das sichere Probenahmevervolumen von Sorbenzien variiert mit der Außenlufttemperatur (z. B. bei porösen Polymeren vermindert es sich für jeden Temperaturanstieg von 10 °C um einen Faktor von ungefähr 2). Um einen angemessenen Sicherheitsspielraum einzuräumen, ist das sichere Probenahmevervolumen (SSV) so definiert, dass es nicht mehr als 70 % des 5 %-Durchbruchvolumen (siehe Anhang C.1.1) oder 50 % des Retentionsvolumens (siehe Anhang C.1) entspricht. Anhang A zeigt typische Werte von Retentionsvolumen

und sicheren Probenahmeverfahren. Diese Werte wurden mit dem chromatographischen Verfahren (Anhang D) bestimmt.

ANMERKUNG Die sicheren Probenahmeverfahren in Anhang A wurden mit dem chromatographischen Verfahren (Anhang D) bestimmt. Messungen mit dem direkten Verfahren (Anhang C) [14] deuten darauf hin, dass es sich, außer unter Bedingungen mit hohen Konzentrationen oder sehr hoher Feuchtigkeit, beim chromatographischen Verfahren um einen zuverlässigen Nachweis der tatsächlichen Durchbruchkapazität handelt. Diese Messungen [14] deuten darauf hin, dass die Durchbruchvolumina bei hoher Feuchtigkeit (80 %) für poröse Polymere ungefähr um den Faktor 2 niedriger sind und dieser Effekt könnte für manche Arten von Kohlenstoffsorbenzien erheblich größer sein.

Falls es sich um eine wichtige Probe handelt und die Möglichkeit einer Überladung und/oder eines Probendurchbruchs besteht, sollte eine zweite Probe bei geringerem Volumenstrom genommen werden.

Die Dauer jeder Probenahme für jede Probe wird notiert. Der Volumenstrom wird wie unter 4.5 beschrieben am Ende des unbeaufsichtigten Betriebs erneut messen. Der Volumenstrom zu Beginn und Ende der Probenahmedauer muss Anforderung 5 in Tabelle 1 entsprechen.

Bei Probenahmeverrichtungen mit Volumenstrommessung müssen die Durchschnittstemperatur und der Druck der Probenluft bekannt sein, um auf Normbedingungen bezogene Konzentrationen anzugeben. Diese Informationen dürfen aus Messungen am Ort der Messung mit einem rückverfolgbar kalibrierten Thermometer und Barometer gewonnen werden. Alternativ dürfen Angaben einer nahe gelegenen Wetterstation genutzt werden. Für weitere Informationen siehe EN ISO 16017-1 [5].

Am Ende der Probenahmedauer (einzelner Sammler oder Sammlerreihen) muss die Sammleranordnung abgetrennt und beide Enden jedes Sammlers mit Dichtungskappen verschlossen werden (4.3.2). Diese Kappen sind sicher festzuziehen, ohne dabei die Sammlerenden zu verformen. Die Sammler sollten eindeutig gekennzeichnet werden. Zur Kennzeichnung der Sammler sollten keine lösungsmittelhaltigen Farben oder Marker oder Klebeetiketten verwendet werden.

Verschlossene Sammler müssen wie in 4.4 beschrieben kontaminationssicher gelagert werden.

Feldblindproben sollten unter Verwendung von Sammlern hergestellt werden, die mit den zur Probenahme verwendeten identisch sind und sollten auch, mit Ausnahme der Probenahmedauer, dem gleichen Verfahren unterzogen werden. Sie werden als Blindproben gekennzeichnet. Bei sequentiellen Sammlern muss mindestens eine Feldblindprobe installiert werden; während der gesamten Expositionszeit darf jedoch kein Gasstrom durchgesaugt werden. Als zusätzlicher Vergleich muss neben der Probenahmeverrichtung eine zusätzliche, vollständig mit einer Kappe verschlossene Blindprobe aufbewahrt werden. Die Ergebnisse dieser Blindproben müssen den unter 6.2 angegebenen Kriterien entsprechen.

Ein geeignetes Verfahren zur Analyse von Proben und Blindproben und zur Berechnung von Benzolwerten wird in Anhang B beschrieben.

5 Probenahmeverrichtung mit Lufteinlass/-verteiler

5.1 Allgemeines

Je nach System darf eine zugehörige Probenahmeleitung gewählt werden. Alternativ kann die Probenahme über einen gemeinsamen Probeneinlass erfolgen, an den weitere Systeme und Einrichtungen angeschlossen sein dürfen. Die Bedingungen und die Art der Probenzufuhr wirken sich auf die Messunsicherheit aus; um diese Auswirkungen auf die erweiterte Messunsicherheit zu minimieren, werden in den folgenden Unterabschnitten Anforderungen an die Probenahmeausrüstung aufgeführt.

ANMERKUNG In Anhang H sind verschiedene Ausführungen der Probenahmeverrichtung schematisch dargestellt.

5.2 Probenahmeort

5.2.1 Allgemeines

Richtlinien und Kriterien für die kleinräumige Auswahl von Probenahmestellen sind in Anhang III von Richtlinie 2008/50/EG [6] und der Ergänzung (EU) 2015/1480 [15] enthalten.

5.2.2 Schutzvorrichtung

Um eine Kontamination mit z. B. Partikeln, Wassertröpfchen, Insekten zu vermeiden, muss der Lufteinlass mit einer Schutzvorrichtung ausgestattet sein. Der Probeneinlass ist üblicherweise nach unten gerichtet.

ANMERKUNG EN 13528-3 [16] beschreibt verschiedene Schutzvorrichtungen für Passivsammler, die auch für Sammler mit Pumpe geeignet sein können.

5.2.3 Positionierung des Einlasses

Falls die Probenahmeeinrichtung eigenständig im Freien eingesetzt wird, muss sie mit einer Vorrichtung ausgestattet sein, die die Probenahmeeinrichtung und Sammler in geeigneter Höhe und mit ausreichendem Abstand zu Hindernissen positionieren kann, um eine ungestörte Probenahme sicherzustellen.

5.3 Probenbereitstellung

5.3.1 Allgemeines

Probenbereitstellung beschreibt den Mechanismus, durch den Außenluft zum Sammler transportiert wird. Dies kann von einem einfachen, vor Wasser- und Staubeintritt geschützten Sammler bis zu einer Probenverteilereinrichtung für mehrere Schadstoffe reichen, mit der der Sammler über eine Leitung verbunden ist.

Die Probenahmeeinrichtung selbst darf über Leitungen und Mechanismen für den Transport der Luft zum Sammler verfügen, diese werden jedoch getrennt zur Probenzufuhr betrachtet.

5.3.2 Aufbau

Die Probenbereitstellung beinhaltet einen Probeneinlass und darf über folgende Komponenten verfügen:

- eine Probenahmeleitung oder einen Verteiler;
- einen zwischen Probenahmeleitung oder Verteiler und Sammler platzierten Partikelfilter;
- bei Verwendung eines Probengasverteilers über eine zusätzliche Pumpe.

Der Probeneinlass muss so konstruiert sein, dass Kondensation und Eintritt von Regenwasser in die Probenahmeleitung oder den Verteiler vermieden wird. Probenahmeleitung oder Verteiler müssen so kurz wie möglich sein und der Luftvolumenstrom ausreichend hoch, sodass die Verweilzeit minimiert wird. Das Material des Probeneinlasses sowie der Probenahmeleitung oder des Verteilers kann die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Diese müssen chemisch inert gegenüber Benzol sein. Der Einfluss der Verweilzeit im Probeneinlass auf die gemessenen Konzentrationen muss $\leq 2,0$ % sein (siehe Anhang D [EN 14662-3] [17]).

5.3.3 Partikelfilter

Zum Schutz des Sorbens im Sammler vor Kontamination darf ein Partikelfilter verwendet werden. Ein zusätzlicher Partikelfilter darf zum Schutz der Probenvolumenstromsteuerung vor Partikelablagerungen verwendet werden. Der Einfluss des Partikelfilters auf die gemessenen Benzolkonzentrationen muss $\leq 2,0$ % sein.

Das Material eines zum Schutz des Sammlers verwendeten Partikelfilters und seines Gehäuses muss gegenüber Benzol chemisch inert sein. Der Partikelfilter muss zur Inspektion und zum regelmäßigen Austausch zugänglich sein.

ANMERKUNG 1 Eine Porengröße des Filters von 5 µm erfüllt für gewöhnlich diese Anforderung.

ANMERKUNG 2 Geeignete Materialien für das Filtergehäuse sind z. B. PTFE, nicht rostender Stahl oder Borosilikatglas.

Der Filter muss je nach Staubbelastung an der Probenahmestelle (wie unter 9.7 angegeben) regelmäßig gewechselt werden. Das Filtergehäuse muss mindestens einmal jährlich gereinigt oder ausgetauscht werden.

ANMERKUNG 3 Eine Überladung des Filters kann zu Benzolverlust durch Adsorption auf dem Partikelmaterial führen und den Druckverlust in der Probenahmeleitung erhöhen.

5.3.4 Konditionierung

Die Probenbereitstellung und der Partikelfilter müssen nach der Erstinstallation und/oder einem Austausch mindestens 30 min bei maximaler Volumenstrom des Sammlers konditioniert werden.

ANMERKUNG Die Konditionierung während des Feldbetriebs gilt als Teil der normalen Wartung. Folglich müssen die während der Konditionierung gemessenen Konzentrationen nicht in die Berechnung der Datenerfassung und Jahresmittelwerte einbezogen werden.

5.4 Verteilerpumpe oder -gebläse

Bei Verwendung eines Probengasverteilers ist eine zusätzliche Pumpe oder ein Gebläse erforderlich, um Außenluft durch den Probengasverteiler zu befördern, siehe 5.3. Der Einlass der Pumpe oder des Gebläses muss sich am Ende des Probengasverteilers befinden. Die Leistung der Pumpe oder des Gebläses muss ausreichend hoch, um die Versorgung der mit dem Verteiler verbundenen Systeme mit der erforderlichen Luftmenge sicherzustellen. Zur Kontrolle der Funktion der Pumpe oder des Gebläses wird die Installation eines Volumenstromalarms empfohlen. Ein Beispiel für einen Probengasverteiler ist in Anhang H angegeben.

6 Typprüfung

6.1 Allgemeines

Die Typprüfung einer Probenahmeeinrichtung nach Abschnitt 6 und nachfolgende QA/QC- und Prüfverfahren nach Abschnitt 7 liefern den Nachweis dafür, dass die in geltenden EU-Richtlinien festgelegten Anforderungen hinsichtlich Datenqualitätszielen erfüllt werden können. Die Typprüfungen müssen von einer zuständigen Stelle durchgeführt werden. Die Typprüfungen müssen von oder im Auftrag der zuständigen Behörde des jeweiligen Mitgliedsstaates erteilt werden.

Die Typprüfung basiert auf der Bewertung der in einer vorgeschriebenen Reihe von Prüfungen ermittelten Leistungskenngrößen. In dieser Europäischen Norm werden die Prüfverfahren zur Bestimmung der Werte der Leistungskenngrößen für mindestens zwei identische Probenahmeeinrichtungen im Labor und ebenfalls zwei im Feld beschrieben. Die Bewertung der Typprüfung einer Probenahmeeinrichtung liefert deren Beitrag zur erweiterten Unsicherheit der Messung.

Für die Typprüfung darf nur ein Sorbens verwendet werden.

Das Probenahmeverfahren darf die erweiterte Unsicherheit nicht über das durch Anhang I der Richtlinie 2008/50/EG [6] festgelegte Niveau hinaus vergrößern.

6.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Die in den Labor- und Feldtests zu ermittelnden Leistungskenngrößen sowie die zugehörigen Leistungskriterien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 1 gilt für die im Anwendungsbereich dieser Europäischen Norm normativ festgelegten Bereiche. Werden Typprüfungen von Messgeräten mit anderen Zertifizierungsbereichen durchgeführt, dann müssen die in absoluten Einheiten wie nmol/mol/K angegebenen Leistungskriterien angepasst werden. Alle in relativen Einheiten (z. B. %) angegebenen Kriterien bleiben gleich.

Die Bestimmung der Werte für die in Tabelle 1 angegebenen Leistungskenngrößen müssen bei Labor- und Feldtests nach den in 6.3 und Anhang E beschriebenen Verfahren von einer zuständigen Stelle durchgeführt werden.

Tabelle 1 — Anforderungen an Probenahmeausrüstung

	Konstruktions-/Leistungs- kenngröße	Anforderung	Unter- abschnitt	Labor/ Feld
1	Konstruktion der Probenahmeeinrichtung	Die Probenahmeeinrichtung muss so konstruiert sein, dass alle für die Messung relevanten Komponenten geprüft und kalibriert werden können. Die Bedienungsanleitung der Probenahmeeinrichtung muss Anweisungen zur Durchführung dieser Aufgabe enthalten. Der Einfluss des Probeneinlasses auf die gemessenen Konzentrationen muss $\leq 2,0$ % sein.	4.3	L
2	Konstruktion des Einlasses	Wie in Abschnitt 5 beschrieben	5	L
3	Nennvolumenstrom	Von 5 ml/min bis 200 ml/min bei Umgebungsbedingungen wählbar	6.3.1.3	L/F
4	Probenvolumen	Probenvolumen ≥ 5 l	6.3.1.4	L
5	Konstanz des Probenvolumenstroms	$\leq 2,0$ % Probenahmedauer (gemittelter Volumenstrom) $\leq 5,0$ % Volumenstrom (unmittelbarer Volumenstrom)	6.3.1.3	L/F
6	Homogenität des Volumenstroms durch sequentielle oder parallele Probenröhrchen	Korrekte Messung des Probevolumens	6.3.1.5	L
7	Dichtigkeit der Probenahmeeinrichtung	$\varphi_L \leq 2,0$ % des Probenvolumenstroms Die Anweisungen des Herstellers sind zu befolgen. Die Unversehrtheit der zum Verschluss der Proben verwendeten Komponenten sind vor jedem Einsatz prüfen. Bei parallelen Systemen ist zu prüfen, dass der Wert für die gemessene Menge an beiden Röhrchen übereinstimmt.	6.3.1.6 6.3.1.7	L/F
8	Probenahmedauer des Einzel-Sammlers	Auswählbar	6.3.1.8	L
9	Messunsicherheit (Vertrauensniveau von 95 %) der Messung der Probenahmedauer	≤ 5 min	6.3.1.9	L

	Konstruktions-/Leistungs- kenngröße	Anforderung	Unter- abschnitt	Labor/ Feld
10	Aufzeichnung der Betriebsparameter	Messsysteme mit sequentiellen Sammlern müssen über Statussignale Betriebszustände zu mindestens folgenden Parametern übermitteln können: — Volumenstrom (unmittelbar und gemittelt); — Druckabfall über das Röhrchen, sofern erforderlich; — Probenahmedauer und Probenvolumen.	6.3.1.10	L
11	Auswirkungen eines Ausfalls der Netzspannung	Messgeräteparameter müssen gegen Verlust abgesichert sein. Beim Wiedereinschalten der Netzspannung muss die Probenahmeeinrichtung den Betrieb automatisch wiederaufnehmen.	6.3.1.11	L
12	Dichtigkeit der Lagersysteme der Sammler	Bei sequentiellen Probenahmeeinrichtungen dürfen die mit dem System verbundenen Sammler im Stand-by-Modus keine Kontamination aus der Probenahmeeinrichtung absorbieren. Bei der Lagerung von Sammlern vor der Exposition muss sichergestellt sein, dass keine Kontamination des Sorbens durch die Außenluft möglich ist. Bei der Lagerung von Sammlern nach der Exposition muss sichergestellt sein, dass keine Kontamination des Sorbens durch die Außenluft möglich ist. Die Röhrchen müssen so verschlossen sein, dass ein Ausgasen der sorbierten Probe nicht möglich ist. Dies wird durch QA/QC-Verfahren verifiziert. Die auf einem Blindproben-Sammler gemessene Benzolmasse muss kleiner als 4 % der an einem exponierten Sammler gemessenen Masse sein. < 4 % Abweichung von der Spangaskonzentration	6.3.1.7	L/F

Der Luftvolumenstrom und das gesamte durch den Sammler geleitete Probenvolumen müssen so sein, dass das Durchbruchsvolumen nicht beeinträchtigt wird und innerhalb der Herstellerspezifikationen liegt.

Tabelle 2 — Anforderungen an die Analyse

Unsicherheitsparameter	Symbol	Unterabschnitt	Mindestanforderung
<i>Benzolmasse in der Probe</i>	m_{sam}		
Probenahmewirkungsgrad	E	Anhang E	$\geq 99 \%$
Stabilität des Analyten	A	$\pm 4 \%$	Kein signifikanter Unterschied zwischen den Analyseergebnissen der Proben vor und nach der Lagerung
<i>gemessene Benzolmasse</i>	m_{meas}		
Benzolmasse in Kalibrierstandards	m_{CS}	Anhang B	Relative Unsicherheit $\leq \pm 3 \%$
Desorptionsausbeute	D	Anhang B	$\geq 98 \%$
Abweichung von der Linearität der Kalibrierfunktion	F	Anhang E	Relative Residuen über den Kalibrierbereich $\leq \pm 5 \%$
Drift der Messwerte zwischen Kalibrierungen	d	Anhang E	$\leq \pm 5 \%$
Wiederholpräzision der Analyse	w_{anal}	Anhang E	$\leq \pm 3 \%$
Auflösung	R	Anhang E	Auflösungsfaktor ≥ 1
Signal-Rausch-Verhältnis	S	3.14	> 10 (basierend auf dem Signal des niedrigsten Kalibrierstandards)
<i>Benzolmasse in einem frisch konditionierten Röhrchen unter Analysebedingungen</i>	m_{bl}	Anhang B	$\leq 2 \text{ ng}$ mit einer Unsicherheit von $\leq \pm 1 \text{ ng}$ Das Vorhandensein von Benzolverunreinigungen in Feldblindproben muss unter 10 % der niedrigsten gemessenen Benzolmasse liegen.

6.3 Programm der Typprüfung

6.3.1 Laborprüfungen

6.3.1.1 Konstruktion der Probenahmeeinrichtung

Probenahmeeinrichtungen bestehen typischerweise aus den folgenden Elementen, die in Anhang H schematisch dargestellt werden:

- Verbindungsleitungen zwischen Einlass und Partikelfilter, beschrieben in 5.3.2;
- Sammlerhalter;
- Volumenstromsteuerungssystem, durch Leistungsspezifikationen in 6.3.1.3 vorgegeben;
- Sammlerwechsler (für sequentielle Sammler);

— Lagereinrichtung für Sammler (für sequentielle Sammler).

Die Probenahmeeinrichtung muss so konstruiert sein, dass alle für die Sicherstellung ihrer korrekten Funktion wichtigen Sensoren geprüft und kalibriert werden können. Ihre Betriebsanleitung muss Anweisungen zum Zugriff auf die Sensoren und deren Prüfung sowie Angaben zu eventuell hierfür erforderlichen Werkzeugen enthalten.

6.3.1.2 Konstruktion des Einlasses

Die Konstruktion des Einlasses wird in Abschnitt 5 beschrieben.

6.3.1.3 Volumenstromsteuerungssystem

Das Durchflusssystem zur Probensammlung muss den für ein bekanntes Probenvolumen zur Berechnung der Benzolkonzentration erforderlichen Volumenstrom zur Verfügung stellen.

Das als Probe genommene Luftvolumen muss auf Normbedingungen bei 20 °C und 101,3 kPa umgerechnet werden. Die Messung des Volumenstroms muss druck- und temperaturabhängig sein.

Die Qualität der zur Temperatur- und Druckmessung verwendeten Sensoren muss den in Tabelle 4 angegebenen Anforderungen entsprechen.

Der Volumenstrom durch den Einlass muss auf benutzerdefinierte Werte zwischen 5 ml/min und 200 ml/min regelbar sein.

Der unmittelbare Wert des Volumenstroms muss über mindestens 30 min einmal je Minute aufgezeichnet werden.

Der mittlere Volumenstrom muss durch stündliche Aufzeichnung der Werte über einen Zeitraum von 7 Tagen berechnet werden.

Der relative Unterschied zwischen dem unmittelbaren und gemittelten Volumenstrom muss die Leistungsanforderung in Tabelle 1 erfüllen.

Der Volumenstrom wird zu Beginn des Labortests (bei 20 °C) und zu Beginn der Feldtests mit einem Volumenstrommessgerät mit Aufzeichnungsfunktion, mit Ablesewerten, die auf international anerkannter Standards rückführbar sind, mit einer Unsicherheit von $\leq 1,0 \%$ kalibriert. Die Kalibrierung des Volumenstroms wird dann am Ende des Feldtests evaluiert.

Die Messungen müssen mit einem Referenz-Volumenstrommessgerät mit einer relativen erweiterten Unsicherheit (95 % Vertrauensniveau) von $\leq 1,0 \%$ des gesteuerten Volumenstroms durchgeführt werden.

ANMERKUNG 1 In der Praxis haben sich Piston Provers und Massenflussmesser bewährt.

Anwender müssen prüfen, ob der vom Hersteller für den ordnungsgemäßen Betrieb des Volumenstrommessgeräts festgelegte Temperaturbereich für ihre eigenen Praxisbedingungen angemessen ist.

Volumenstrommessgeräte müssen ausreichend Zeit für die Konditionierung auf die tatsächlichen Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt werden, haben.

Falls der mit dem Volumenstrommessgerät erfasste Volumenstrom um mehr als 5 % von dem für dessen ordnungsgemäßen Betrieb erforderlichen Wert abweicht, muss der Volumenstromregler entsprechend den Herstellerangaben neu kalibriert und eingestellt werden.

Es ist zu prüfen, ob die Bedingungen in 4.5 und 4.6 für jede Sammlerposition erfüllt werden.

Die Temperatur des Sammlers während der Exposition darf den Wirkungsgrad der Probensammlung nicht beeinflussen.

ANMERKUNG 2 In der Praxis würde dies durch die Minimierung des Temperaturunterschieds zwischen Umgebungs- und Sammlertemperatur erzielt.

6.3.1.4 Probenvolumen

Die Probenahmeeinrichtung muss so konfiguriert werden, dass mindestens 5 l Luft als Probe gesammelt werden.

6.3.1.5 Homogenität des Volumenstroms durch sequentielle oder parallele Probenröhrchen

Bei Probenahmeeinrichtungen, die sequentielle Wechsellorrichtungen verwenden oder parallel Proben nehmen, müssen die in Tabelle 1 genannten Anforderungen an unmittelbaren und gemittelten Volumenstrom für jeden Konfigurationswechsel im Normalbetrieb nachgewiesen werden.

6.3.1.6 Dichtigkeit der Probenahmeeinrichtung

6.3.1.6.1 Allgemeines

Die Dichtigkeit (Leckrate) des Durchflusses des Sammlers muss geprüft werden. Die Prüfstelle muss sicherstellen, dass die Unversehrtheit jeder Probeleitung, die in der Leckageprüfung behandelt wird, gegeben ist. Falls aus technischen Gründen nicht das vollständige System geprüft werden kann, kann die Leckrate für jedes Element des Durchflusses einzeln bestimmt werden.

Sobald der Sammler für den Normalbetrieb eingerichtet ist, sollte darauf geachtet werden, die Leckagefreiheit der Verbindung zwischen der Probenahmeleitung und dem Probeneinlass sicherzustellen.

Diese Prüfung erfordert die Verwendung eines volumetrischen Volumenstrommessgerätes.

Die Leckrate muss die Leistungsanforderung in Tabelle 1 erfüllen.

ANMERKUNG 2 Es kann eine vom Hersteller für den Sammler vorgesehene Leckageprüfung durchgeführt werden, vorausgesetzt, dass diese Prüfung so streng ist wie die nachfolgend beschriebene Leckageprüfung.

6.3.1.6.2 Volumetrisches Verfahren

Beim volumetrischen Verfahren wird der Volumenstrom durch den Probeneinlass der Probenahmeeinrichtung gemessen und mit dem direkt hinter dem Sammler gemessenen Volumenstrom verglichen.

Die Leckrate in Prozent wird nach der Gleichung (2) ermittelt:

$$Q_l = \frac{V_o - V_i}{V_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Dabei ist

Q_l die Leckrate in Prozent;

V_o der hinter dem Sammler gemessene Volumenstrom;

V_i der am Einlass der Probenahmeeinrichtung gemessene Volumenstrom.

Die Leckrate in Prozent muss mit dem in Tabelle 1 angegebenen Wert verglichen werden.

6.3.1.7 Lagerung von Sammlern in der sequentiellen Probenahmeeinrichtung

6.3.1.7.1 Allgemeines

Es ist wichtig, dass die in der Probenahmeeinrichtung gelagerten Sammler vor oder nach der Exposition nicht durch ihre Umgebung oder die Atmosphäre, in der die Proben genommen werden, beeinflusst werden.

- Konditionierte (vor der Exposition) Sammler und Sammler mit Probe (nach der Exposition) müssen innerhalb der Probenahmeeinrichtung so gelagert werden, dass der Eintritt in der Luft befindlicher Verunreinigungen aus der Probenluft oder der Umgebung ausgeschlossen ist.
- Sammler müssen so gelagert werden, dass der Verlust gesammelten Benzols nach der Exposition verhindert wird.

Diese Leistungsaspekte sequentieller Probenahmeeinrichtungen müssen folgendermaßen geprüft werden:

6.3.1.7.2 Ausschluss von Analytzutritt aus der genommenen Luftprobe

Genügend konditionierte Sammler zur vollständigen Beladung der sequentiellen Probenahmeeinrichtung sowie zwei zusätzliche Sammler werden vorbereitet. Diese werden auf übliche Weise in die vorgesehenen Plätze der sequentiellen Probenahmeeinrichtung eingesetzt und dazu verwendet, bei normalen Volumenströmen (typischerweise 20 ml/min) für 24 h eine stabile ($\pm 3\%$) hochkonzentrierte Benzol-Prüfatmosphäre (typischerweise 1 mg/m³) zu beproben. Die beiden zusätzlichen Sammler werden mit Kappe verschlossen und während dieses Experiments entweder innerhalb oder direkt neben der sequentiellen Probenahmeeinrichtung als Laborblindproben positioniert. Um sicherzustellen, dass das Benzol in den Sammlern stabil bleibt, muss für die Prüfung ein geeignetes Sorbens verwendet werden.

Die sequentielle Probenahmeeinrichtung muss so programmiert werden, dass sie für identische Zeiträume identische Luftvolumina durch die Hälfte der installierten Sammler, idealerweise durch jeden zweiten Sammler, saugt. Es sollte keine Luft durch die andere Hälfte der Sammler gesaugt werden. Diese nicht exponierten Sammler werden als Prüfblindproben verwendet.

ANMERKUNG 1 Die für die Prüfatmosphäre festgelegte, relativ hohe Benzolkonzentration gleicht aus, dass diese Prüfung beschleunigt über 24 h anstelle der maximalen Dauer eines Feldeinsatzes durchgeführt wird.

ANMERKUNG 2 Zum Beispiel erlaubt die Probenahme einer Prüfatmosphäre von 1 mg/m³ Benzol über 24 h bei 20 ml/min eine Sammlung von 28,8 µg Benzol aus 28,8 l Luft. Dadurch kann in einem kurzen Zeitraum ausreichend Benzol adsorbiert werden. Die Gesamtmasse ist gleichmäßig zwischen der Anzahl verwendeter Sammler aufzuteilen.

ANMERKUNG 3 Blindwerte von ± 2 ng würden auf eine Bestimmungsgrenze von ungefähr 11,5 ng (d. h. $10 \cdot 2 \text{ ng} / \sqrt{3}$) hindeuten. Falls das Karussell über 28 Probenröhrchen (Probenahme über 4 Wochen) verfügt, würden 12 ng Benzol ungefähr 1 % der in jedem Röhrchen gesammelten Masse entsprechen (d. h. $28,8 \text{ µg} / 28 \text{ Röhrchen} = 1\,028 \text{ ng} \rightarrow 11,5 / 1\,028 \cdot 100 = 1,1\%$). Dies stimmt mit den vorgeschlagenen Annahmekriterien überein, bei denen Blindproben unter 1 % dessen liegen sollten, was in den exponierten Sammlern gesammelt wurde.

Am Ende der Prüfung werden alle Sammler (Blindproben und exponierte) aus der sequentiellen Probenahmeeinrichtung entnommen, sofort mit für die Langzeitlagerung vorgesehenen Kappen verschlossen und in einer sauberen Umgebung oder einem Lagerbehälter aufbewahrt. Sie müssen gemeinsam und innerhalb der Zeitgrenzen der Norm in einer einzelnen, zufälligen Folge analysiert werden.

Der ausreichende Ausschluss von Analytzutritt aus der Probenluft ist dann nachgewiesen, wenn kein signifikanter Unterschied zwischen dem bei den nicht exponierten Blindprobensammlern aus dem sequentiellen Sammler und dem bei den Laborblindproben ermittelten Benzolwert besteht. Er ist zudem nachgewiesen, wenn der bei den nicht exponierten Sammlern (Blindproben) aus der Probenahmeeinrichtung festgestellte Benzolwert unter 1 % des bei den exponierten Sammlern ermittelten Werts liegt.

6.3.1.7.3 Parallele Prüfung von a) dem Ausschluss von Analytzutritt aus der die sequentielle Probenahmeeinrichtung umgebenden Luft und b) dem Verlust sorbierten Analyts

Es müssen genügend konditionierte Sammler zur vollen Beladung der sequentiellen Probenahmeeinrichtung sowie vier weitere vorbereitet werden. Alle bis auf zwei dieser Sammler werden mit einem geeigneten Verfahren mit 1 µg Benzol dotiert (siehe 4.2).

In einer verschließbaren Kammer, die für den Betrieb der sequentiellen Probenahmeeinrichtung für die vom Hersteller empfohlene Höchstdauer des Feldeinsatzes geeignet ist, wird eine Atmosphäre mit relativ hoher Toluolkonzentration (50 – 100 µg/m³) sicher hergestellt. Die Kammer muss mit einem Gebläse ausgestattet sein, um während des Experiments eine kontinuierliche Durchmischung der Kammerluft sicherzustellen.

ANMERKUNG Falls keine für diesen Zweck gebaute Kammer verfügbar ist, kann ein großer Schrank oder ein kleiner Raum verwendet werden, vorausgesetzt, dass der Bereich am Ende der Prüfung sicher gelüftet werden kann.

Die Luft in der Kammer muss während der Prüfung in regelmäßigen Abständen mit einem geeigneten, unabhängigen Verfahren gemessen werden um nachzuweisen, dass die höchste, niedrigste und zeitlich gewichtete mittlere Konzentration um die Probenahmeeinrichtung stabil innerhalb von ±20 % liegt.

Die dotierten Sammler werden in die Probenahmeeinrichtung eingesetzt und diese wird so programmiert, dass sie für die vom Hersteller empfohlene Höchstdauer des Feldeinsatzes in Betrieb ist. Der Lufteinlass wird mit einer sauberen Umgebungsatmosphäre (beispielsweise einem Nullluftgenerator oder sauberer ländlicher Außenluft) außerhalb der Kammer verbunden. Die Sammler werden nacheinander über den geeigneten Zeitraum der sauberen Luft ausgesetzt, jedoch ohne Luftstrom durch die Sammler. Zwei zusätzliche verschlossene und dotierte Sammler sowie zwei verschlossene, konditionierte Sammler werden innerhalb oder neben der sequentiellen Probenahmeeinrichtung als Prüf- und Blindproben positioniert.

Nach Ablauf seiner Expositionsdauer wird jeder Sammler aus der Probenahmeeinrichtung entnommen und verschlossen. Aus der sequentiellen Probenahmeeinrichtung entnommene, verschlossene Sammler werden in einer sauberen Umgebung gelagert. Wenn die gesamte sequentielle Probenahmedauer abgeschlossen ist, wird der letzte exponierte Sammler zusammen mit den versiegelten Prüf- und Blindproben entnommen.

Alle Sammler (dotiert exponiert, verschlossene dotierte Prüf- und verschlossene Blindproben) werden gemeinsam und innerhalb von 7 Tagen ab Prüfungsende in einer einzelnen, zufälligen Folge analysiert.

Der ausreichende Ausschluss von Analytzutritt aus der Atmosphäre um den sequentiellen Sammler ist dann nachgewiesen, wenn kein signifikanter Unterschied zwischen dem bei den dotierten Sammlern aus der sequentiellen Probenahmeeinrichtung festgestellten und dem bei den verschlossenen Laborblind- oder Prüfproben festgestellten Toluolwert besteht. Der ausreichende Ausschluss ist zudem dann bestätigt, wenn zwischen dem an den dotierten Sammlern festgestellten Toluolwert und der Zeitdauer, für die die Sammler in der sequentiellen Probenahmeeinrichtung installiert waren, kein Trend erkennbar ist.

Die Verhinderung von Analytverlust während der Installation der sequentiellen Probenahmeeinrichtung ist dann nachgewiesen, wenn kein signifikanter Unterschied zwischen dem Benzolwert der dotierten, aus der sequentielle Probenahmeeinrichtung entnommenen Sammler und dem der dotierten, versiegelten Prüfproben besteht. Die ausreichende Verhinderung von Analytverlust ist zudem dann bestätigt, wenn kein signifikanter Zusammenhang zwischen den gemessenen Benzolwerten und der Zeitdauer, für die jeder Sammler in der sequentiellen Probenahmeeinrichtung installiert waren, erkennbar ist.

6.3.1.8 Probenahmedauer für einzelne Röhrchen

Die Probenahmedauer für einen einzelnen Sammler muss durch den Anwender einstellbar sein und im Bericht angegeben werden.

6.3.1.9 Messunsicherheit der Probenahmedauer

Die Probenahmedauer ist über einen Zyklus von 168 h durch Vergleich mit einem Zeitmessgerät mit Anzeigewerten, die auf international anerkannte Standards rückführbar sind und eine Unsicherheit von ≤ 10 s aufweisen, im Labor zu prüfen. Die Genauigkeit der programmierten Start- und Endzeiten der Probenahme sind zu bewerten. Die Genauigkeit dieser Probenahmedauer muss innerhalb 1 min sein.

Bei Einrichtungen mit einzelnen Sammlern darf die Probenahmedauer reduziert werden, um den Wechsel des Sammlers zu berücksichtigen. Bei sequentiellen Sammlern darf die automatische Wechselzeit ebenfalls erheblich reduziert werden. Die Wechselzeiten sind im Bericht anzugeben. Das Gerät muss einen Alarm auslösen, falls die Probenahmedauer für einen Sammler unter der erforderlichen Probenahmedauer liegt.

Die Langzeitgenauigkeit der Sammleruhr muss über einen Zeitraum von 28 Tagen unter 5 min liegen.

Der Sammler muss für jeden einzelnen Sammler Informationen zu Start- und Endzeiten sowie zur Probenahmedauer liefern können.

6.3.1.10 Aufzeichnung der Betriebsparameter

Der Sammler muss mindestens folgende Parameter aufzeichnen und übertragen können:

- Volumenstrom (Maximal- und Minimalwert während der Probenahme und Mittelwert über die Probenahmedauer);
- Probenahmedauer und Probenvolumen.

Optional dürfen auch weitere Betriebsparameter aufgezeichnet werden, u. a.:

- Umgebungsfeuchte;
- Umgebungstemperatur;
- Umgebungsdruck;
- Temperatur des Sammlers;
- Start- und Abschlussdatum/-uhrzeit (die Genauigkeit der Sammleruhr ist anzugeben).

Zudem muss zur Unterstützung bei der Fehlerdiagnose der Betriebsstatus aufgezeichnet werden. Der Sammler muss diese Daten entweder direkt auf einen Computer/ein externes Gerät zur Datenprotokollierung/-speicherung oder über Fernkommunikation übertragen können.

6.3.1.11 Auswirkungen des Ausfalls der Netzspannung

Der Speicher der Probenahmeeinrichtung muss vor den Auswirkungen eines Stromausfalls geschützt sein. Alle vor dem Stromausfall erfassten historischen Betriebsdaten einschließlich bis zu dem aktuell geladenen Sammler müssen in einem nichtflüchtigen Speicher gesichert werden.

Die Probenahmeeinrichtung muss über eine Backup-Echtzeituhr verfügen, die während eines längeren Stromausfalls die Zeitnahme für mindestens 28 Tage aufrecht erhalten kann. Diese Zeitangabe muss verwendet werden, wenn der Sammler wieder mit Strom versorgt wird.

Wenn die Stromversorgung wiederhergestellt ist, muss die Probenahmeeinrichtung angemessen reagieren:

- Falls die Stromversorgung innerhalb der aktuellen Probenahmedauer wiederhergestellt wird, muss die Probenahmeeinrichtung mit der Probenahme am aktuellen Sammler fortfahren.

- Falls die Stromversorgung nach Ablauf der aktuellen Probenahmedauer wiederhergestellt wird, muss die Probenahmeeinrichtung mit der Probenahme an einem neuen Sammler beginnen.

In beiden Fällen müssen die gemessenen Parameter und die Dauer der Stromunterbrechung und Wiederherstellung für sämtliche betroffenen Sammler aufgezeichnet werden.

ANMERKUNG Falls die Probenahmeeinrichtung für eine längere Zeitdauer über 28 Tage nicht betriebsfähig ist, sind die Auswirkungen dieses Umstands auf die Sammler zu berücksichtigen.

6.3.2 Auswertung der Prüfergebnisse

Die in den oben genannten Prüfungen bewerteten individuellen maximalen Unsicherheitsbeiträge werden nach Tabelle 3 kombiniert.

Tabelle 3 — Berechnung der Messunsicherheit

Quelle der Messunsicherheit	Wert	Einheit	Verteilung	u (%)	u ²
Analytzutritt aus der Luftprobe (AIFABS)	±4	%	Höchstwert (Rechteck)	2,31	5,33
Volumenstromkalibrierung	1 (1σ)	%	normal	1,00	1,00
Probenvolumenstrom	2 (1σ)	%	Normalverteilung	2,00	4,00
Probenvolumenstromdrift	±5	%	Höchstwert (Rechteck)	2,89	8,33
Probenahmedauer	±0,1	%	Höchstwert (Rechteck)	0,06	0,00
Umrechnung auf STP	4,1 (1σ) $\cong \sqrt{\frac{\left(\frac{15}{293,16}\right)^2 + \left(\frac{5}{101,133}\right)^2}{3}}$	%	1σ normal Maximale Abweichungen (ΔT 15 K, ΔP 5 kPa)	4,10	16,81
Kalibrierstandard	3 (1σ)	%	Normalverteilung	3,00	9,00
Desorptionsausbeute	±2	%	(> 95-98%) Höchstwert (Rechteck)	1,15	1,33
Abweichung von der Linearität	±5	%	Höchstwert (Rechteck)	2,89	8,33
Drift	±5	%	Höchstwert (Rechteck)	2,89	8,33
Lagerbeständigkeit	±4	%	Höchstwert (Rechteck)	2,31	5,33
Analytzutritt aus der Umgebungsluft (AISA)	±4	%	Höchstwert (Rechteck)	2,31	5,33
Verlust an sorbierten Analyt (LORA)	±4	%	Höchstwert (Rechteck)	2,31	5,33

Quelle der Messunsicherheit	Wert	Einheit	Verteilung	u (%)	u ²
Blindwert	±4	%	Höchstwert (Rechteck)	2,31	5,33
Wiederholpräzision der Analyse ^a	1,5 (1σ)	%	Normalverteilung	1,5	2,25
Selektivität	±2,5	%	Höchstwert (Rechteck)	1,44	2,08
Kombinierte Varianz					88,15
Kombinierte Unsicherheit %					9,39
Erweiterte Unsicherheit %					18,78
^a EUR 30239EN S. 33 Tabelle A.2					

Beispielwerte für drei Begriffe sind in dieser Unsicherheitsbilanz enthalten:

- Analytzutritt aus der Luftprobe (6.3.1.7.1)
- Analytzutritt aus der Außenluft (6.3.1.7.2 a)
- Verlust an sorbiertem Analyt (6.3.1.7.2 b)

Diese Werte werden anhand experimentelle Daten als Höchstbeiträge geschätzt. Informationen zur Ableitung dieser Werte und Verfahren zur Evaluierung bei der Typprüfung sind in Anhang E aufgeführt.

7 Feldbetrieb und fortlaufende Qualitätskontrolle

7.1 Allgemeines

Qualitätskontrolle ist wesentlich um sicherzustellen, dass die Unsicherheiten der Messwerte für Benzol in der Außenluft während ausgedehnter Messzeiträume im Feld innerhalb der vorgegebenen Grenzen bleiben. Dies erfordert die Einhaltung der Wartungs-, Prüf- und Kalibrierverfahren für alle Aspekte des Systems, die wesentlich für das Erzielen genauer und rückverfolgbarer Luftqualitätsdaten sind. In diesem Unterabschnitt werden Verfahren zur Wartung, Prüfung und Kalibrierung der Probenahmeeinrichtungen aufgeführt. Diese Verfahren gelten als für den Erhalt des erforderlichen Qualitätsniveaus nötiges Minimum.

Die Anforderungen an Qualitätsprüfungen und Kalibrierungen wurden auf Grundlage der Identifizierung von Quellen, die zur Messunsicherheit von Benzol im Allgemeinen beitragen, festgelegt.

Die Probenahmeeinrichtung muss in der gleichen Konfiguration wie für die Probenahme geprüft und kalibriert werden.

Es wird empfohlen, dass die benannte Stelle, die die Maßnahmen zur fortlaufenden Qualitätskontrolle durchführt, nach einer relevanten, international anerkannten Norm akkreditiert ist. EN ISO/IEC 17025 [18] ist eine relevante, international anerkannte Norm.

7.2 Häufigkeit von Kalibrierungen, Prüfungen und Wartung

Die Prüfungen und Kalibrierungen mit ihren Häufigkeiten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es werden zudem Kriterien für die Einstellung, Kalibrierung oder Wartung der verwendeten Ausrüstung angegeben.

Tabelle 4 — Erforderliche Häufigkeit von Kalibrierung, Prüfungen und Wartung

Kalibrierung, Prüfungen und Wartung	Unterabschnitt	Häufigkeit	Labor/Feld	Eingreiskriterien	Unsicherheitsanforderungen an Transferstandards
Regelmäßige Wartung der Sammlerkomponenten	7.3	Nach Vorgaben des Herstellers	L/F		
Prüfung der Temperatur- und Drucksensoren im Sammler (wenn vorhanden)	7.4	Alle 3 Monate ^b	F	$\pm 3 \text{ K}$ $\pm 1 \text{ kPa}$	
Kalibrierung der Temperatur- und Drucksensoren im Sammler (wenn vorhanden)	7.5	Jährlich	L/F		$\leq 1,5 \text{ K}$ $\leq 0,5 \text{ kPa}$
Prüfung des Volumenstroms der Probenahmeeinrichtung	7.6	Alle 3 Monate ^b	F	5 % ^a	$\leq 2 \%$
Kalibrierung des Volumenstroms der Probenahmeeinrichtung	7.7	Jährlich	L/F		$\leq 1 \%$
Prüfung der Unversehrtheit der Probenahmeeinrichtung	7.8	Jährlich	L/F		
Probenahmeverluste in der gesamten Sammler-/Probenahmeeinrichtung	7.9	Jährlich	F	2 %	
Feldblindprobe	X.X	Mindestens alle 3 Monate	F	$\leq 5 \text{ ng}$	$\leq \pm 1 \text{ ng}$ oder unter 10 % der gesammelten Masse, je nachdem, welcher Wert niedriger ist.
^a Mit Bezug auf Nennwerte. ^b Die Prüfhäufigkeit darf verringert werden, wenn ausreichend Erfahrung vorhanden ist, die nachweist, dass die Abweichungen der Sensorsignale und Volumenströme innerhalb der festgelegten Anforderungen bleiben. Kalibrierungen müssen jährlich durchgeführt werden.					

7.3 Wartung der Probenahmeeinrichtung

Entsprechend den Herstellerangaben müssen Probenahmeeinrichtungen gereinigt und gewartet und Verbrauchsmaterialien ersetzt werden.

7.4 Prüfung der Sensoren der Probenahmeeinrichtung

Wenn Temperatur- und Drucksensoren für die Steuerung der ordnungsgemäßen Gerätefunktion wesentlich sind, müssen diese mithilfe geeigneter Transferstandards mit auf (inter)national anerkannte Standards rückführbaren Anzeigewerten geprüft werden. Diese Prüfungen müssen vor der Prüfung des Volumenstroms erfolgen.

Falls die unter Verwendung der Transferstandards erhaltenen Sensorwerte um mehr als die in Tabelle 4 angegebenen Kriterien abweichen, müssen die Sensoren unter Verwendung rückführbarer Standards rekali­briert und nach 7.5 eingestellt werden.

Bei Temperatursensoren darf es sich um Sensoren handeln, die die tatsächliche Temperatur z. B. der Außenluft und der Filtereinsätze angeben.

7.5 Kalibrierung der Sensoren der Probenahmeeinrichtung

Wenn Temperatur- und Drucksensoren für die Steuerung der ordnungsgemäßen Gerätefunktion wesentlich sind, müssen diese mindestens jährlich mithilfe geeigneter Transferstandards mit auf (inter)national anerkannte Standards rückführbaren Anzeigewerten kalibriert werden. Diese Transferstandards müssen die folgenden Unsicherheitsspezifikationen (Vertrauensniveau 95 %) erfüllen:

- Temperatur: 1,5 K;
- Druck: 0,5 kPa.

7.6 Prüfung des Sammlervolumenstroms

Prüfungen des unmittelbaren Volumenstroms müssen mit geeigneten Volumenstrommessgeräten mit auf (inter)national anerkannte Standards rückführbaren Ablesewerten erfolgen. Die relative Unsicherheit des Volumenstrommessgerätes (Vertrauensniveau 95 %) muss unter Laborbedingungen $\leq 2\%$ sein.

Während der Volumenstromprüfung müssen sämtliche Sensoren in Betrieb sein. Mit den Ablesewerten der Sensoren erfolgt die Umrechnung des Volumenstroms auf die Umgebungsbedingungen von Temperatur und Druck.

ANMERKUNG Piston Prover und Massenflussmessgeräte haben sich in der Praxis bewährt.

Anwender sollten prüfen, ob der vom Hersteller für den ordnungsgemäßen Betrieb des Volumenstrommessgeräts festgelegte Temperaturbereich für ihre eigenen Praxisbedingungen geeignet ist.

Volumenstrommessgeräte sollte ausreichend Zeit für den Angleich an die tatsächlichen Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt werden, gegeben werden.

Falls der mit dem Volumenstrommessgerät erfasste Volumenstrom um mehr als 5 % vom für dessen ordnungsgemäßen Betrieb erforderlichen Wert abweicht, muss der Durchflussregler unter Verwendung rückführbarer Standards rekali­briert und nach 7.7 eingestellt werden.

7.7 Kalibrierung des Sammlervolumenstroms

Die Kalibrierung muss jährlich mit geeigneten Volumenstrommessgeräten mit auf (inter)national anerkannte Standards rückführbaren Ablesewerten erfolgen. Die relative Unsicherheit des Volumenstrommessgerätes (Vertrauensniveau 95 %) muss unter Laborbedingungen $\leq 1,0\%$ sein. Während der Kalibrierung müssen sämtliche Sensoren in Betrieb sein.

7.8 Leckageprüfung der Probenahmeeinrichtung

Die Dichtigkeit der Probenahmeeinrichtung muss jährlich, wie unter 6.3.1.6 beschrieben, geprüft werden.

Falls die Prüfung eine Leckrate von $> 2 \%$ ergibt, muss die Probenahmeeinrichtung gewartet und erneut auf Lecks geprüft werden.

7.9 Bewertung von Probenverlusten in der Probenahmeeinrichtung

Die Bewertung von Probenverlusten muss als Teil des Normalbetriebs der Probenahmeeinrichtung unter Verwendung der unter 6.3.1.7 beschriebenen Verfahren geprüft werden. Es müssen je Charge geladener Sammler mindestens ein nicht exponierter, nicht mit Kappe verschlossener Sammler und eine verschlossene Blindprobe verwendet werden.

Falls die Ergebnisse des nicht exponierten, nicht mit Kappe verschlossenen Sammlers um mehr als 5 % von der Blindprobe abweichen, muss die Probenahmeeinrichtung gewartet und erneut auf Lecks geprüft werden.

8 Bestimmung der Messunsicherheit

8.1 Einleitung

Die Messung der Benzolkonzentration in der Außenluft muss die durch Richtlinie 2008/50/EG [6] vorgeschriebene Anforderung an die maximale Unsicherheit der Messwerte erfüllen. Hierzu muss die Messunsicherheit mit in JCGM 100 [3], ISO 5725 [19] oder gleichwertigen Dokumenten beschriebenen Verfahren bewertet werden. In der Praxis dürfen Eingangsdaten zur Bewertung der Unsicherheit aus verschiedenen experimentellen Quellen bezogen werden, z. B. Validierungsstudien (mit Laborprüfungen, Feldtests und/oder Vergleiche zwischen Laboren) oder QA/QC-Verfahren (einschließlich Wiederholmessungen von Blind- und Prüfproben und zertifizierten Referenzmaterialien sowie Kalibrierverfahren).

In dieser Norm beruht die Bewertung der Unsicherheit auf den Ergebnissen von Laborprüfungen, die zur Bestimmung der Leistungskenngrößen des verwendeten Verfahrens genutzt werden. Die Berechnung der Unsicherheit basiert auf Gleichung (1) die, allgemein ausgedrückt, das betrachtete Messproblem beschreibt.

Diese Informationen werden durch Ergebnisse von Untersuchungen vervollständigt, die unterstützend zur Validierung des Standardverfahrens durchgeführt wurden.

Das Ziel dieses Ansatzes besteht nicht darin, Evaluierungen auf der Grundlage von QA/QC-Verfahren, Feldstudien oder Vergleichen zwischen Laboren auszuschließen, solange diese Evaluierungen im Einklang mit JCGM 100 [3] und/oder ISO 5725 [19] sind.

8.2 Parameter der Messunsicherheit

8.2.1 Parameter und Mindestanforderungen

Auf Grundlage von Gleichung (1) wurden die in Tabelle 1 angegebenen Parameter als zur Unsicherheit von mittels Probenahme mit Pumpe und anschließender Probenanalyse durch Thermodesorption und Gaschromatographie gemessenen Benzolkonzentrationen beitragend identifiziert.

Für jeden dieser Parameter sind Mindestanforderungen angegeben; diese dienen als Grundlage für fortlaufende QA/QC-Programme: Wenn auf diesen Mindestanforderungen beruhende Unsicherheiten berechnet, kombiniert nach den in Anhang E angegebenen Regeln erweitert werden, erfüllen die Unsicherheiten der gemessenen Konzentrationen die Anforderung der Richtlinie 2008/50/EG [6].

Tabelle 5 — Unsicherheitsparameter und Mindestanforderungen

Unsicherheitsparameter	Symbol	Ab-schnitt	Mindestanforderung
<i>Probenvolumen</i>	V_{sam}	E.2	Probenvolumen ≥ 5 l
Probenvolumenstrom – Kalibrierung und Messung	ϕ	E.2.1	Relative Unsicherheit $\leq \pm 2,5$ %
Probenvolumenstrom – Änderung bei der Probenahme	$\Delta\phi$	E.2.1	Relative Differenz zwischen Volumenstrom vor und nach Probenahme $\leq \pm 5$ %
Probenahmedauer	T	E.2.2	Relative Unsicherheit $\leq \pm 0,1$ %
Umrechnung auf Normtemperatur und -druck		E.2.3	Relative Unsicherheit $\leq \pm 4$ %
<i>Desorptionsausbeute</i>	D	E.3.1	≥ 98 % am Grenzwert mit einer relativen Unsicherheit von $\leq \pm 3$ %
<i>Benzolmasse in der Probe</i>	m_{sam}	E.4	
Probenahmewirkungsgrad	E	E.4.1	≥ 99 %
Stabilität des Analyten	A	E.4.3	Kein signifikanter Unterschied zwischen den Analyseergebnissen von Proben vor und nach der Lagerung
<i>gemessene Benzolmasse</i>	m_{meas}	E.4.4	
Benzolmasse in Kalibrierstandards	m_{CS}	E.4.4.2	Relative Unsicherheit $\leq \pm 3$ %
Abweichung von der Linearität der Kalibrierfunktion	F	E.4.4.3	Relative Residuen über den Kalibrierbereich $\leq \pm 5$ %
Wiederholpräzision der Analyse	w_{anal}	E.3.2	$\leq \pm 3$ %
Selektivität	R	E.4.4.6	$\leq \pm 2,5$ %
<i>Benzolmasse in der Feldblindprobe</i>	m_{bl}	E.5	≤ 5 ng mit einer Unsicherheit von $\leq \pm 1$ ng oder unter 10 % der gesammelten Masse. Ja nach dem, welcher Wert niedriger ist.

8.2.2 Unsicherheit zwischen Laboren

Die in Abschnitt 8 beschriebenen Verfahren sind nicht restriktiv und bieten daher die Möglichkeit für abweichende Ansätze und Ergebnisse zwischen verschiedenen Analyselaboren.

Vergleiche zwischen Laboren gelten als wichtiger Beitrag zur Bestimmung der Verfahrensunsicherheit [20].

ANMERKUNG VDI 2444 [21] ist ein Beispiel für die Anwendung von Vergleichspräzisionswerten aus einem Vergleich zwischen Laboren zur Bestimmung der Verfahrensunsicherheit in einer Norm.

Vergleichsstudien zur Messung von Benzol unter Verwendung automatischer On-line-Analysatoren am JRC haben über die Jahre konvergente Ergebnisse der Vergleichspräzisionswerte zwischen Laboren mit den von der Richtlinie 2008/50/EG festgelegten Unsicherheitswerten [6; 22] geliefert.

Vergleichspräzisionswerte im Zusammenhang mit Vergleichen zwischen Laboren können unter bestimmten Bedingungen die Verfahrensunsicherheit abbilden und zur Verifizierung des für die Unsicherheitsprüfung beschriebenen Verfahrens verwendet werden (siehe Anhang E).

9 Bericht

Alle Ergebnisse der Typprüfung im Labor und im Feld müssen in einem Bericht angegeben werden. Der Bericht muss mindestens die unter 6.3 beschriebenen Elemente enthalten.

10 Anwendungshinweise

Es ist ein angemessenes Maß an Qualitätskontrolle entsprechend einer relevanten harmonisierten Norm anzuwenden. Zusätzlich zu den in dieser Norm beschriebenen internen Qualitätskontrollverfahren (Prüfungen zu Reinheit, Blindproben und Desorptionsausbeute) muss das Labor externe Verfahren zur Qualitätskontrolle (Verwendung von Referenzmaterialien, Teilnahme an Ringversuchen) anwenden. Das Durchbruchsvolumen muss geprüft oder die Sammler nach 100 thermischen Zyklen neu gepackt werden.

Laboratorien müssen zur Kalibrierung von Messgeräten und zur fortlaufenden Qualitätskontrolle zertifizierte Referenzmaterialien oder stabile, rückführbare Standards verwenden. Mit den zertifizierten Referenzmaterialien muss regelmäßig die Kalibrierfunktion verifiziert und die Desorptionsausbeute geprüft werden.

Um die Anforderungen der EU-Luftqualitätsrahmenrichtlinie 2008/50/EG [6] zu erfüllen, muss die Anwendung dieser Norm nachweisen, dass die Arbeit entsprechend den Anforderungen einer geltenden, harmonisierten Norm erfolgt.

ANMERKUNG EN ISO/IEC 17025 [18] ist die geltende, international anerkannte harmonisierte Norm.

Anhang A (informativ)

Sorbentienauswahl und -eigenschaften

Tabelle A.1 — Extrapolierte Retentionsvolumina und sichere Probenahmeholumina für Benzol bei 20 °C

	Retentions- volumen (l)	Sicheres Probenahme- volumen (SSV) (l)	Empfohlene Desorptions- temperatur (°C)	Teilchen- größe (mesh)
Carbograph™ 1, TD 300 mg		40	275 ¹	40/60
Carbopack™ B, 300 mg		40	325 ¹	60/80
Carbopack™ X, 300 mg		>> 100	375 ²	40/60
Carbotrap™		40	325 ³	20/40
Carbograph™ 5 TD		>> 100		40/60
Tenax TA	13	6,2		35/60
ANMERKUNG 1 Bei sämtlichen Sorbentien handelt es sich um Materialien auf Basis von graphitisiertem Kohlenstoff.				
ANMERKUNG 2 Das sichere Probenahmeholumen wird durch die Probenahme bei erhöhter Temperatur erheblich beeinflusst.				
¹ EN 16017-1 [5]				
² Martin, N. A., et al. (2003) Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin Elmer-type pumped and diffusive samplers. Atmospheric Environment 37, 871-879 [23].				
³ Foley, P., et al. (2001) Environmental Science & Technology. Vol 35, N° 8, 1671-1679 [24]				

Tabelle A.2 — Orientierungshilfe zur Sorbenswahl¹

Sorbens im Probenahmeröhrchen	Maximaltemperatur (°C)	Spezifische Oberfläche (m²/g)
Carbograph™ -1	> 400	100
Carbograph™ -4	> 400	210
Carbograph™ -5		
Carbopack™ X	> 400	240
Carbotrap™ B	> 400	100

- ¹ Carbograph™ ist der Handelsname oder das Warenzeichen eines von Alltech Associated gelieferten Produkts. Carbopack™ und Carbotrap™ sind die Handelsnamen oder Warenzeichen von Supelco Inc., gelieferten Produkten. Diese Angabe dient nur der Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und stellt keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

Tabelle A.3 — Orientierungshilfe zur Sorbensanwendung

Sorbens im Probenahme-röhrchen	Maximal-temperatur	Hydrophob (Ja/Nein)	Temperatur und Volumenstrom zur Konditionierung	Temperatur und Mindestvolumen-strom zur Desorption
Carbograph™ TD-1	> 400 °C	Ja	350 °C und 100 ml/min	325 °C und 30 ml/min
Carbopack™ B	> 400 °C	Ja	350 °C und 100 ml/min	325 °C und 30 ml/min
Carbopack™ X ^a	> 400 °C	Ja	400 °C und 100 ml/min	400 °C und 30 ml/min
Carbotrap™ B	> 400 °C	Ja	350 °C und 100 ml/min	325 °C und 30 ml/min
^a Zeigt Wassersorption. Das sichere Probenahmenvolumen sollte bei einer Probenahme mit hoher (> 90 %) relativer Feuchte um den Faktor 10 reduziert werden.				

Anhang B (informativ)

Analyse exponierter Sammler

B.1 Sicherheitsvorkehrungen

Dieses Dokument erhebt nicht den Anspruch, auf alle mit seiner Anwendung gegebenenfalls vorhandenen Sicherheitsbelange einzugehen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, zuvor angemessene Arbeitsschutzvorkehrungen zu treffen und die Anwendung einschränkender Vorschriften festzustellen.

B.2 Thermodesorption

Jeder Sammler wird unverschlossen (manuell oder automatisch, je nach verwendetem System) im Trägergasstrom des Thermodesorbers platziert und eine Leckageprüfung wird durchgeführt. Anschließend wird die Luft aus dem Sammler gespült. Danach wird der Sammler erhitzt, um das Benzol und sorbierte organische Gase zu desorbieren, die dann mit dem Trägergasstrom zur Fokussierfalle geleitet werden. Für einen optimalen Desorptionsgrad sollte der Volumenstrom durch den Sammler typischerweise 30 ml/min bis 50 ml/min betragen.

Für die beschriebene Luftausspülung ist üblicherweise das 10-Fache des Röhrchenvolumens an Inertgas (d. h. 20 ml bis 30 ml) erforderlich, um das Luftvolumen (2 ml bis 3 ml) vollständig zu verdrängen. Bei stark hydrophilen Sorbentien können größere Volumina zur Entfernung sorbierter Luft und sorbierten Wassers und zur Verhinderung von der Fokussierfalle blockierender Eisbildung erforderlich sein. Siehe auch vierter Absatz unten. Während der Spüldauer die Röhrchenerhitzung minimiert werden.

Da die desorbierte Probe ein Volumen von mehreren Millilitern Gas aufweist, ist eine Vorkonzentrierung vor der Kapillar-GC-Analyse erforderlich. Diese kann mittels einer kleinen sekundären, von –30 bis +25 °C geregelten Sorbensfalle erfolgen, die bei niedrigen Volumenströmen (< 5 ml/min) ausreichend schnell desorbiert werden kann, um Bandenverbreiterung zu minimieren und mit der kapillarsäulenkompatible Peaks zu erzielen. Alternativ darf zur Vorkonzentrierung der Probe ein Kryofokussiergerät verwendet werden, dies erfordert jedoch ein Herunterkühlen auf unter –100 °C.

Wenn zur Vorkonzentrierung von Analyten in einer Kapillar- oder Narrow-Bore-Falle (Innendurchmesser < 1 mm) Temperaturen kleiner 0 °C verwendet werden, sollte Wasser vor der Desorption aus dem Probenröhrchen entfernt werden, um eine Blockierung des Volumenstroms durch Eisbildung und damit den Abbruch des Thermodesorptionsprozesses zu verhindern.

Zur Minimierung von Artefakten sollte die Desorptionstemperatur auf den niedrigsten, für die quantitative Wiederfindung von Benzol und anderer interessierender Verbindungen erforderlichen Wert eingestellt werden (weitere Informationen zu Prüfungen der Thermodesorptionswiederfindung siehe unten).

Typische Thermodesorptionsparameter hängen stark von der Sorbenswahl ab und sind:

Desorptionstemperatur des Sammlers	180 °C bis 325 °C
Desorptionsdauer des Sammlers	5 min bis 15 min
Desorptionsvolumenstrom des Sammlers	30 ml/min bis 50 ml/min
Fokussiertemperatur	25 °C bis 180 °C

Desorptionstemperatur der Fokussierfalle	150 °C bis 350 °C
Gegebenenfalls Sorbens der Fokussierfalle	Typischerweise dasselbe wie im Sammler, 25 mg bis 100 mg
Splitverhältnisse	Die Splitverhältnisse zwischen Sammler und Sekundärfalle sowie zwischen Sekundärfalle und Analysensäule (sofern zutreffend) sollten je nach Volumen der Luftprobe, der erwarteten Konzentration in der Luft und der Empfindlichkeit des verwendeten GC-Detektors gewählt werden (siehe Herstellerangaben).

Die Temperatur des Probenstrompfads (Transferleitung) ist hoch genug einzustellen, um eine Analytkondensation zu vermeiden, aber nicht so hoch, dass die Messung beeinträchtigt wird. Typischerweise sollte die Temperatur mindestens 80 °C betragen. Die Verbindung zwischen dem Thermodesorber und dem GC sollte so beschaffen sein, dass Bandenverbreiterung minimiert wird.

Der Gaschromatograph wird für die Analyse von Benzol vorbereitet. Verschiedene chromatographische Säulen können für die Analyse verwendet werden. Die Auswahl hängt stark davon ab, welche die chromatographische Analyse möglicherweise störenden Verbindungen gegebenenfalls vorhanden sind und ob weitere Luftinhaltsstoffe von Interesse sind.

Die Übereinstimmung der Retentionszeit auf einer einzigen Säule gilt nicht als Identitätsnachweis.

B.3 Bestimmung der Desorptionsausbeute

Eine Desorptionsausbeute von nahe 100 % für Benzol sollte angestrebt werden. Sie kann auf zwei Wegen geprüft werden:

Die erste Möglichkeit besteht darin, das chromatographische Signal eines Kalibrierstandards in einem Sammler (4.2.5) mit dem durch die direkte Injektion einer bekannten Masse des Prüfgasgemisches oder der flüssigen Standardlösung in den Gaschromatographen erhaltenen zu vergleichen (siehe auch EN ISO 16017 [5]). Eine Kalibrierkurve (mit 5 Kalibrierpunkten) wird aufgestellt, in der das chromatographische Signal für Benzol gegen die Masse des injizierten Prüfgasgemisches oder der flüssigen Standardlösung aufgetragen wird. Die Desorptionsausbeute ist der Quotient des Signals eines über einen Kalibrierstandard mit einer bekannten Benzolmasse dotierten Sammlers (4.2.5) und dem des direkt injizierten entsprechenden Prüfgasgemisches oder der flüssigen Standardlösung. Wenn die Desorptionsausbeute kleiner als 98 % ist, sind die Desorptionsparameter entsprechend zu ändern. Einschränkungen dieses ersten Ansatzes sind, dass das GC-System rekonfiguriert werden muss und es schwierig ist, beim Wechsel zwischen Thermodesorption und konventionellem GC-Flüssigkeitsinjektor alle Systembedingungen (Splitverhältnisse, interne Volumenströme und Drücke, GC-Retentionszeiten usw.) genau nachzubilden.

Falls der Thermodesorber über die Option der quantitativen erneuten Durchleitung des Split-Volumenstroms durch ein frisch konditioniertes Sorptionsröhrchens (4.6, vierter Absatz) verfügt, kann die Desorptionsausbeute alternativ einfach durch Wiederholung der TD-GC-Analyse eines Kalibrierstandards in einem Sammler ermittelt werden. Falls das Benzolsignal bei der erneuten Analyse der erneut gesammelten Probe unter dem erwarteten Wert liegt (in Bezug auf das Splitverhältnis und/oder auf die Wiederfindung anderer Verbindungen im Standard), deutet dies auf eine schlechte Desorptionsausbeute für Benzol hin.

B.4 Kalibrierung

Alle Kalibrierstandards oder das Referenzmaterial im Sorptionsröhrchen (4.2.5) sind mittels Thermodesorption und Gaschromatographie zu analysieren.

Vor Beginn der Analyse sollte eine vollständige Kalibrierung unter Verwendung jedes Standards durchgeführt und eine Kalibrierkurve erstellt werden. Bei jeder zehnten Probe der Charge und am Ende der Charge sollte eine Einpunktkalibrierung durchgeführt werden. Falls die Drift bei diesen Einpunkt-Kalibrierstandards $\geq \pm 5$ % des Wertes ist, sollte eine vollständige Kalibrierung vorgenommen werden.

Aus den Signalen der Kalibrierstandards für Benzol und den entsprechenden Benzolmassen in den Kalibrierstandards im Sorptionssammler ist eine Kalibrierfunktion zu erstellen. Je nach Linearität der Detektorsignale können verschiedene Funktionen, wie z. B. lineare, exponentielle oder polynomische, geeignet sein. Eine gewichtete Regression kann notwendig sein, um eine angemessene Güte der Funktionsanpassung über den gesamten Konzentrationsbereich zu erhalten.

Die Güte der Anpassung der Kalibrierfunktion muss durch Prüfung der Residuen bestimmt werden, die für jedes Konzentrationsniveau der Kalibrierstandards als Differenz der aus der Kalibrierfunktion berechneten und der tatsächlichen Benzolmasse im Standard berechnet werden. Die unter E.4.4.3 angegebenen Anforderungen müssen erfüllt werden.

Die Kalibrierung ist in regelmäßigen Zeitabständen zu wiederholen. Diese Intervalle dürfen unterschiedlich groß sein; sie hängen von der Drift der Signale des verwendeten Detektors ab. Das Kalibrierintervall ist auf Grundlage der Bestimmung der Detektorsignaldrift festzulegen. Die Signaldrift zwischen Kalibrierungen muss $< \pm 5$ % sein.

B.5 Bestimmung der Probenkonzentration

Die Proben und Blindproben sind wie unter 4.2 für die Kalibrierstandards beschrieben zu analysieren. Aus der wird anhand der Kalibrierkurve die Masse des Analyten in der desorbierten Probe bestimmt.

B.6 Bestimmung der Desorptionsausbeute

Bei der Benzolanalyse mit Thermodesorption dürfen die Bedingungen für gewöhnlich so eingestellt werden, dass eine Desorptionsausbeute von 100 % erreicht wird. Die Desorptionsausbeute darf auf zwei verschiedene Weisen geprüft werden. Die erste Option besteht darin, das chromatographische Signal eines Sorbenskalibrierstandards im Sammler (4.2.5) mit dem durch die direkte Injektion von Aliquots der Standardlösung oder der Atmosphäre in den Gaschromatographen erzielten zu vergleichen. Somit ist ein zweite Kalibrierkurve aus Peakfläche gegen Analytmasse wie unter (4.2.5), jedoch unter Verwendung der Lösungen (4.2.8) oder (4.2.10), zu erstellen. Diese Kalibrierung sollte der unter (4.2.5) entsprechen oder nahezu entsprechen. Die Desorptionsausbeute ist das Signal eines Kalibrierstandards im Sammler geteilt durch das direkt injizierten entsprechenden Flüssigstandards. Wenn die Desorptionsausbeute kleiner als 98 % ist, sind die Desorptionsparameter entsprechend zu ändern. Einschränkungen dieses ersten Ansatzes sind, dass das GC-System rekonfiguriert werden muss und es schwierig ist, beim Wechsel zwischen Thermodesorption und konventionellem GC-Flüssigkeitsinjektor alle Systembedingungen (Splitverhältnisse, interne Volumenströme und Drücke, GC-Retentionszeiten usw.) genau nachzubilden. Falls der Thermodesorber über die Option der quantitativen erneuten Durchleitung des Split-Volumenstroms durch ein konditioniertes Sorptionsröhrchen und Wiederholung der Analyse verfügt (4.6, vierter Absatz), kann die Desorptionsausbeute alternativ einfach durch eine Folge von Wiederholanalysen eines einzelnen Standards ermittelt werden. Falls eine Komponente mit fortschreitender Folge einen niedrigeren als den erwarteten Wert aufweist (in Bezug auf das Splitverhältnis und/oder auf die Wiederfindung anderer Verbindungen), deutet dies auf eine schlechte Desorptionsausbeute für diese Verbindungen hin.