

Außenluftbeschaffenheit
Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen
Teil 3: Automatische Probenahme mit einer Pumpe mit gaschromatographischer
In-situ-Bestimmung
Deutsche Fassung prEN 14662-3:2003

DIN
EN 14662-3

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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2003-09-30

Entwurf

Ambient air quality — Standard method for the measurement of benzene concentration — Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatographic analysis; German version prEN 14662-3:2003

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène — Partie 3: Échantillonnage par pompage automatique avec analyse chromatographique des gaz in situ;
Version allemande prEN 14662-3:2003

Anwendungswarnvermerk

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

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

Stellungnahmen werden erbeten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument prEN 14662-3 wurde vom Technischen Komitee „Luftbeschaffenheit“, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt worden sind.

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

ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
EN ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025
ISO 5725	siehe DIN ISO 5725
ISO 6141	siehe DIN ISO 6141
ISO 6142	siehe DIN ISO 6142
ISO 6143	siehe DIN ISO 6143
ISO 6144	siehe DIN ISO 6144
ISO 9169	siehe DIN ISO 9169
EN ISO 14956	siehe DIN ISO 14956

Fortsetzung Seite 2
und 37 Seiten prEN

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

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

DIN ISO 6141, *Gasanalyse – Anforderungen an Zertifikate für Kalibriergase und Kalibriergasgemische (ISO 6141:2000)*

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

DIN ISO 6143, *Gasanalyse – Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen (ISO 6143:2001)*

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

DIN ISO 9169, *Luftbeschaffenheit – Bestimmung von Verfahrenskenngrößen von Messverfahren (ISO 9169:1994)*

DIN EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit – Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002); Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002*

CEN/TC 264

Datum: 2003-04

prEN 14662-3

CEN/TC 264

Sekretariat: DIN

Außenluftbeschaffenheit – Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen - Teil 3: Automatische Probenahme mit einer Pumpe mit gaschromatographischer In-situ-Bestimmung

Ambient air quality – Standard method for the measurement of benzene concentration - Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatographic analysis

Qualité de l'air ambiant- Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène – Partie 3 : Echantillonnage par pompage automatique avec analyse chromatographique des gaz in situ

ICS :

Deskriptoren :

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

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Kurzbeschreibung	9
6 Reagenzien und Materialien	10
6.1 Primärstandards von Benzol	10
6.2 Transfer Standard / Messbereichsgas	10
6.3 Nullluft	11
7 Geräte	11
7.1 Kalibriereinheit	11
7.2 Probeneinlass, Probenleitung und Filter	11
8 Eignungsprüfung	11
8.1 Einleitung	11
8.2 Wichtige in Laboratoriumsuntersuchungen zu bestimmende Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien	12
8.3 Beurteilung der Eignungsprüfung	12
8.4 Änderungen der Bauausführung	12
8.5 Verfahren zur Bestimmung der Verfahrenskenngrößen beim Laboriumstest	13
8.5.1 Einleitung	13
8.5.2 Prüfbedingungen	13
8.5.3 Allgemeines	13
8.5.4 Unterbringung und Umgebungsbedingungen	13
8.5.5 Kalibriergase	13
8.5.6 Linearität (Anpassung)	14
8.5.7 Kurzzeitdrift	14
8.5.8 Wiederholbarkeit	14
8.5.9 Varianz zwischen den Laboratorien	15
8.5.10 Vergleichbarkeit	15
8.5.11 Abhängigkeit vom Druck des Probengases	15
8.5.12 Abhängigkeit von der Temperatur der Umgebungsluft	16
8.5.13 Abhängigkeit von der Probenlufttemperatur	16
8.5.14 Abhängigkeit von der Spannung	17
8.5.15 Störungen	17
8.5.16 Abschätzen der vereinigten Unsicherheit	19
8.5.17 Erweiterte Unsicherheit	19
8.5.18 Unsicherheit des Messergebnisses für den Jahresmittelwert	19
8.6 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen beim Feldtest	20
8.6.1 Einleitung	20
8.6.2 Wichtige, im Feld bestimmte Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien	20
8.6.3 Wahl der Messstelle im Feld	20
8.6.4 Betriebsanforderungen	20
8.6.5 Langzeitdrift	21
8.6.6 Dauer des unbeaufsichtigten Betriebs	21
8.6.7 Datenabdeckung	21
8.6.8 Berechnung der Gesamtunsicherheit und Eignungsprüfung	22

	Seite
9 Verfahren	22
9.1 Einleitung	22
9.2 Vorsichtsmaßnahmen	23
9.3 Eignungsbeurteilung	23
9.3.1 Probenfluss	23
9.3.2 Kalibrieren und Linearitätsprüfung	23
9.3.3 Berechnen der Massenkonzentration an Benzol	24
9.3.4 Wiederholbarkeit	24
9.3.5 Nachweisgrenze	24
9.3.6 Ortsspezifische Bedingungen	25
9.3.7 Anforderungen an den unbeaufsichtigten Betrieb in einem Messnetz	25
9.4 Erstinstallation	25
10 Weitergehende Qualitätskontrolle	26
10.1 Prüfung von Null und Transferstandard	26
10.2 Häufigkeit von Prüfungen und Kalibrierungen	26
11 Berichte und Dokumentation	26
11.1 Dokumentation der Eignungsprüfung	26
11.2 Dokumentation des Zustands des Analysators und des Messortes	27
11.3 Dokumentation der Messungen	27
11.4 Berichte über die Daten der Luftbeschaffenheit	27
Anhang A (informativ) Abschätzen der Unsicherheit des Messergebnisses für den Jahresmittelwert	28
Anhang B (informativ) Beispiel von Ergebnissen einer Interkalibrierung	31
Anhang C (informativ) Beispiel typischer Ergebnisse einer Eignungsprüfung	34
Anhang D	36
Literaturhinweise	37

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14662-3:2003) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von prEN 14662 ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Methode, die als Grundlage des Referenzverfahrens der Europäischen Union zur Bestimmung von Benzol in Außenluft [i] gewählt wurde, um Messergebnisse mit Grenzwerten auf Basis von Jahresmittelwerten zu vergleichen.

Diese Norm gibt Anleitungen für die Messung mit eignungsgeprüften automatischen Gaschromatographen. Die Verwendung automatischer Geräte gibt diesem Teil, verglichen mit den anderen, einen anderen Aufbau einschließlich Verfahrenskenngrößen, die erforderlich sind, durch Eignungsprüfungen einen geeigneten Gaschromatographen auszuwählen.

Außerdem werden die Anforderungen für die Verwendung im Feld festgelegt.

Die Norm ist anwendbar für Messungen von gasförmigem Benzol in Luft im Konzentrationsbereich von 0,5 µg/m³ bis 50 µg/m³ (normalisiert auf 101,3 kPa und 293 K).

2 Normative Verweisungen

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

ISO 5725	1994	Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. All parts
ISO 6141	1984	Gas analysis – Calibration gas mixtures – Certificate of mixture preparation
ISO 6142	2001	Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method
ISO 6143	2001	Gas analysis – Determination of the composition of calibration gas mixtures – Comparison methods
ISO 6144	2002	Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Static volumetric method
ISO 6145		Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures. –Dynamic volumetric methods. All parts
ISO 7504 ISO/DIS 7504	1984 2000	Gas analysis – Vocabulary
ISO 9169	1994	Air quality – Determination of performance characteristics of measurement methods

ISO/FDIS 14956	2002	Air quality – Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty
CR 14377	2002	Air quality – Approach to uncertainty estimation for ambient air reference methods
ISO/IEC 17025	2000	General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
ENV 13005	1999	Guide to the expression of uncertainty in measurement

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Außenluft

troposphärische Außenluft

3.2

Umgebungstemperatur

Temperatur am Probeneinlass außerhalb der Messstation

3.3

Verfügbarkeit des Analysators

der Anteil der gesamten Zeitdauer, für den gültige Messwerte von Außenluftkonzentrationen zur Verfügung stehen

3.4

Kalibrierung

Vergleich des Analysatorsignals mit einer bekannten Konzentration bei bekannter Unsicherheit

3.5

Zertifizierungsbereich

der Konzentrationsbereich, für den ein Analysator eignungsgeprüft ist

3.6

vereinigte erweiterte Unsicherheit

das Rechenergebnis der Vereinigung der Unsicherheiten, die aus allen Verfahrenskenngrößen, die in dieser Norm festgelegt sind, nach dem in dieser Norm vorgeschriebenen Verfahren errechnet wurden; dieses berechnete Ergebnis wird als Unsicherheit der Messung betrachtet, die mit einem Faktor von 2 erweitert und somit als 95%-Vertrauensbereich ausgedrückt wird

3.7

bekannt gegebenes Laboratorium

ein Laboratorium, das von den zuständigen Behörden eines Mitgliedsstaates für eine bestimmte Aufgabe (Eignungsprüfung und/oder QA/QC-Aktivitäten im Feld) bekannt gegeben wurde

ANMERKUNG Es wird empfohlen, dass das bekannt gegebene Laboratorium nach EN ISO 17025 für die spezielle Aufgabe akkreditiert ist

3.8

Nachweisgrenze

die niedrigste Konzentration in der Außenluft, die vom Instrument gemessen werden kann und kein Signal der Größe Null gibt

3.9

unabhängige Messung

eine Einzelmessung, die nicht von einer vorhergehenden Messung beeinflusst ist

3.10**Einzelmessung**

eine Messung, die über eine Zeitspanne gemittelt wird, die gleich der Responsezeit des Analysengerätes ist

3.11**Einflussgröße**

eine Größe, die das Messergebnis beeinflusst

3.12**Störung**

Signal des Analysengerätes auf Störkomponenten

3.13**Störkomponente**

eine einzelne gasförmige Komponente in der Probenluft außer Benzol, die das Ausgangssignal des Analysengerätes beeinflusst

3.14**Internationaler (Mess)Standard**

ein durch internationale Übereinkunft anerkannter Standard, der international als Grundlage dafür dient, Werte der betreffenden Größe anderen Standards zuzuweisen

3.15**Anpassung**

Abweichung des Mittelwerts einer Reihe von Messungen bei derselben Konzentration von der linearen Regressionsgerade

3.16**Grenzwert**

der Grenzwert (z.B. Jahresmittelwert), wie von der EU-Gesetzgebung festgelegt

3.17**Linearität**

die Möglichkeit, eine Datenreihe durch eine Regressionsgerade zu modellieren

3.18**Langzeitdrift**

der Unterschied zwischen Nullpunkts- oder Messbereichsanzeigen über die Zeitspanne der unbeaufsichtigten Arbeit

3.19**Messgröße**

Spezielle Größe, die gemessen werden soll. In dieser Europäischen Norm ist sie Benzol in Luft

3.20**Messstation**

eine Anlage im Gelände, in der ein automatischer Benzolanalysator so installiert wurde, dass seine Leistung und Arbeit den vorgeschriebenen Anforderungen genügt

3.21**Parallelmessung**

zwei Messungen verschiedener Analysatoren, die vom selben Verteiler die Probe nehmen und zur selben Zeit beginnen und enden.

3.22**Verfahrenskenngröße**

ein dem Gerät zugeschriebener Parameter, der die Leistung definiert, z.B. Linearität

3.23

Leistungskriterium

der begrenzende quantitative numerische Wert einer Verfahrenskenngröße, dessen Übereinstimmung geprüft wird

3.24

Zeitspanne unbeaufsichtigter Arbeit

die Zeitspanne, in der die Drift innerhalb des Leistungskriteriums für Langzeitdrift liegt und keine Wartung erforderlich ist

3.25

Wiederholbarkeit (von Messergebnissen)

Übereinstimmung zwischen den Messergebnissen aufeinander folgender Messungen derselben Messgröße unter gleichen Messbedingungen [ii]

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen des Laboratoriums genannt und schließen ein:

- dasselbe Messverfahren;
- denselben Analysator, unter denselben Bedingungen verwendet;
- denselben Messort
- Wiederholung innerhalb kurzer Zeit
- denselben Beobachter

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholbarkeit als Wert mit einem 95%-igen Vertrauensbereich ausgedrückt.

3.26

Ansprechzeit

die Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt, zu dem eine Änderung der Probenkonzentration am Einlass des Analysators auftritt, und dem Zeitpunkt, zu dem am Ausgang ein Niveau erreicht wird, das 90 % der stabilen Ausgangsanzeige entspricht.

ANMERKUNG Für die in dieser Norm beschriebenen Analysatoren, die Messungen über eine bestimmte Zeitspanne integrieren, beträgt die Ansprechzeit mindestens einen Messzyklus.

3.27

Vergleichbarkeit unter Feldbedingungen

Übereinstimmung zwischen den Messergebnissen von Parallelmessungen mit zwei Messgeräten in Außenluft unter gleichen Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden Vergleichsbedingungen im Feld genannt und schließen ein:

- dasselbe Messverfahren;
- zwei identische Analysatoren, unter denselben Bedingungen verwendet;
- an derselben Messstation
- die Zeitspanne unbeaufsichtigter Arbeit

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichbarkeit unter Feldbedingungen als Wert mit einem 95%-igen Vertrauensbereich ausgedrückt.

3.28

Probenluft

Außenluft, die durch den Probeneingang vom Probenahmesystem gesammelt wurde

3.29

Probeneinlass

der Eingang eines Gerätes am Anfang des Probenahmesystems, in dem die Außenluft gesammelt wird

3.30

Kurzzeitdrift

der Unterschied zwischen Messergebnissen am Nullpunkt oder Messbereichsendwert am Anfang und am Ende einer 24-stündigen Periode

3.31**Sorbens**

Materialien, die Benzol aus Probenluft mit nahezu 100 % Effizienz sammeln und bei Erhitzen in einem Trägergasstrom, z.B. Stickstoff, wieder freisetzen können

3.32**Standardunsicherheit**

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

3.33**Umgebungslufttemperatur**

Lufttemperatur direkt um das Analysengerät (Temperatur in der Messstation oder im Laboratorium)

3.34**Transferstandard**

ein Arbeitsstandard, der routinemäßig zum Kalibrieren und Prüfen von Messinstrumenten verwendet wird und auf einen Referenzstandard zurückgeführt und von Ort zu Ort bewegt (transferiert) werden kann

3.35**Eignungsprüfung**

Entscheidung einer bekannt gegebenen Stelle, dass ein Analysentyp die in dieser Europäischen Norm festgesetzten Anforderungen erfüllt (vergleichbar mit der „Typprüfung“ nach OIML [iii])

3.36**Eignungsprüfungsuntersuchung**

Prüfung eines Analysengerätes desselben Typs, der von einem Hersteller an eine bekannt gegebene Stelle eingereicht wurde; diese Prüfung schließt die Untersuchung ein, die für die Eignungsprüfung nötig ist (vergleichbar mit der „Typprüfung“ nach OIML [iii])

3.37**Unsicherheit**

ein mit dem Messergebnis verbundener Parameter, der die Streuung der Werte charakterisiert, die vernünftigerweise dem Messobjekt zugeordnet werden kann

4 Symbole und Abkürzungen

b_j	Empfindlichkeitskoeffizient von c für die Einflussgröße x_j an der Stelle $C = c_{\text{test}}$
C	Messgröße
c	Messwert der Messgröße
c_{test}	Wert der Messgröße, bei der die geforderte Unsicherheit gegeben ist
$\bar{c}$	Mittelwert von Einzelmessungen der Messgröße
$D(y_i)$	Drift des Messwertes bei einer Eingangsgröße Y_i an der Stelle $C = c_{\text{test}}$
i	Index der Eingangsgröße Y
j	Index der Einflussgröße X
k	Bedeckungsfaktor
n	Gesamtanzahl der Eingangsgrößen, letzte Zahl

m	Gesamtanzahl der Einflussgrößen
P	Prozentwert
p	Index der Verfahrenskenngröße
$p_{\max}$	Maximalzahl der betrachteten Verfahrenskenngrößen
$s(x_j)$	Standardabweichung von x_j bei $C = C_{\text{test}}$
$t_{0,95}$	95-%-Perzentil der t -Verteilung
U_c	vereinigte erweiterte Unsicherheit von c bei $C = C_{\text{test}}$, ausgedrückt als 95-%-Vertrauensbereich
u_c	vereinigte Standardunsicherheit von c bei $C = C_{\text{test}}$
$u_I[c(y_j)]$	partielle Standardunsicherheit von c durch die Wiederholbarkeit der Eingangsgröße Y_j bei y_j , entsprechend $C = C_{\text{test}}$
$u_R[c(y_j)]$	partielle Standardunsicherheit von c durch die Vergleichbarkeit der Eingangsgröße Y_j bei y_j , entsprechend $C = C_{\text{test}}$
$u(y_i)$	Standardunsicherheit der Eingangsgröße Y_i
w_i	Gewichtsfaktor der Eingangsgröße Y_i ; erste Ableitung $\frac{\partial f(y_1, \dots, y_n)}{\partial Y_i}$
β_1	Steigung der Kalibrierfunktion
β_0	Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion

5 Kurzbeschreibung

Ein abgemessenes Probenluftvolumen wird durch ein Sorptionsrohr gesaugt oder gedrückt. Bei Wahl geeigneter Sorbenzien wird das Benzol vom Sorbens zurückgehalten und so aus dem Luftstrom entfernt. Das gesammelte Gas (auf jedem Rohr) wird durch Wärme desorbiert, mit Hilfe eines inerten Trägergases in einen Gaschromatographen überführt, der mit einer Kapillarsäule und einem Flammenionisationsdetektor oder einem anderen geeigneten Detektor ausgerüstet ist, und dort analysiert. Vor dem Eintritt in die Säule wird die Probe entweder in einer Kältefalle (Cryo-Trap) mit nachfolgender Heizung oder auf einer Vorsäule konzentriert, wo höher siedende Kohlenwasserstoffe von der Vorsäule durch Rückspülung entfernt werden.

Verwendet werden zwei Arten von Geräten. Ein Typ ist mit einer einzigen Probenfalle ausgerüstet, der andere mit zwei oder mehreren Fallen. Das erste Gerät nimmt nur in einem Teil jedes Zyklus eine Probe, während das zweite Gerät kontinuierlich misst, wie in Bild 1 und Bild 2 gezeigt wird. Typische Zykluszeiten liegen zwischen 15 min und 1 h.

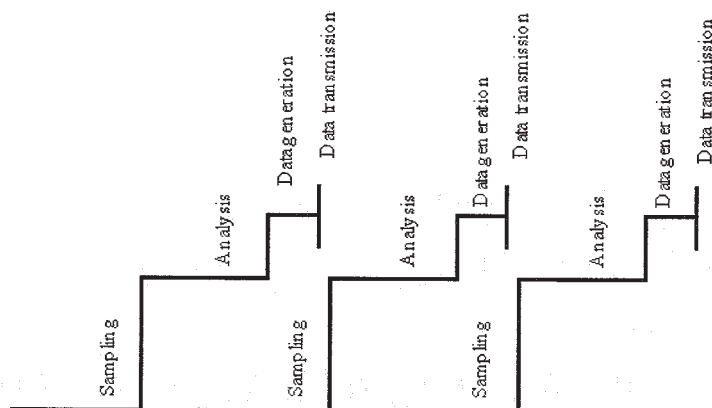


Bild 1 – Probenahme mit einer einzigen Falle

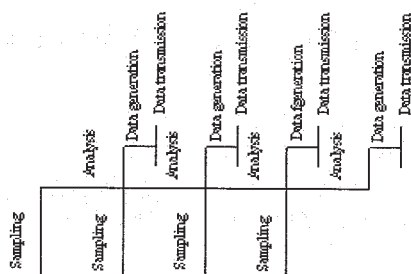


Bild 2 – Probenahme mit mehreren Fallen

6 Reagenzien und Materialien

6.1 Primärstandards von Benzol

Prüfgase mit bekannten Benzolkonzentrationen werden nach anerkannten Verfahren wie in ISO 6141, ISO 6142, ISO 6144, ISO 6145 hergestellt. Wenn das Verfahren nicht unter Bedingungen angewandt wird, die die vollständige Rückführbarkeit der erzeugten Konzentrationen auf Primärstandards von Masse und/oder Volumen erlauben oder wenn die chemische Reaktionsträgheit des Herstellsystems nicht sichergestellt werden kann, müssen die Konzentrationen mit einem unabhängigen Verfahren bestätigt werden.

6.2 Transfer Standard / Messbereichsgas

Ein Transferstandard wird für die Qualitätskontrolle zur Prüfung der regelgerechten Funktion des Analysators und zur Korrektur der Drift benötigt. Die Konzentration muss bekannt sein, jedoch brauchen sie nur auf die Prüfgase 6.1 zurückgeführt werden. Die Benzolkonzentration sollte ungefähr bei 70 % bis 90 % des zertifizierten Bereichs liegen. Transferstandards müssen während der Verwendungsdauer stabil sein.

Verfahren zur Herstellung von Transferstandards zeigt Tabelle 1.