

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 measurement of benzene concentrations — Part 5: Diffusive sampling followed by solvent desorption and gas chromatography;
German version prEN 14662-5:2003

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène — Partie 5: Echantillonnage par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse;
Version allemande prEN 14662-5:2003

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 14662-5 wurde vom Technischen Komitee „Luftbeschaffenheit“, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt worden sind.

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

EN 838	siehe DIN EN 838
EN 1076	siehe DIN EN 1076
EN 13528-2	siehe DIN EN 13528-2
EN 13528-3	siehe DIN EN 13528-3
ENV 13005	siehe DIN V ENV 13005
ISO 5725	siehe DIN ISO 5725
ISO 6141	siehe DIN ISO 6141
ISO 6144	siehe DIN ISO 6144
EN ISO 16017-2	siehe DIN EN ISO 16017-2

Fortsetzung Seite 2
und 35 Seiten prEN

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 838, *Luftbeschaffenheit am Arbeitsplatz – Diffusionssammler für die Bestimmung von Gasen und Dämpfen – Anforderungen, Prüfung, Kennzeichnung; Deutsche Fassung EN 838:1995*

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

DIN EN 13528-2, *Außenluftqualität – Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen; Anforderungen und Prüfverfahren – Teil 2: Spezifische Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 13528-2:2002*

DIN EN 13528-3, *Außenluftqualität – Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen – Teil 3: Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung; Deutsche Fassung prEN 13528-3:2001*

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

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

DIN EN ISO 16017-2, *Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie – Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern (ISO/DIS 16017-2:1999); Deutsche Fassung prEN ISO 16017-2:1999*

CEN/TC 264

Datum: 2003-04

prEN 14662-5

CEN/TC 264

Sekretariat: DIN

Außenluftbeschaffenheit – Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen - Teil 5: Diffusionsprobenahme, gefolgt von Lösemitteldesorption und Gaschromatographie

Ambient air quality – Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 5: Diffusive sampling followed by solvent desorption and gas chromatography

Qualité de l'air ambiant — Méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène — Partie 5: Échantillonnage par diffusion suivi d'une désorption au solvants et d'une chromatographie gazeuse

ICS :

Deskriptoren :

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

Inhalt

Seite

Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Verfahrensbeschreibung.....	6
4.1 Grundlagen.....	6
4.2 Reagenzien und Materialien.....	7
4.2.1 Benzol	7
4.2.2 Kohlenstoffdisulfid	7
4.2.3 Interner Standard	7
4.2.4 Aktivkohle.....	7
4.2.5 Kalibrierstandards	7
4.2.6 Prüfgase	8
4.2.7 Standardrohre, mit Prüfgasen beladen.....	8
4.2.8 Herstellen von Standardlösungen in Kohlenstoffdisulfid	8
4.2.9 Stabilität der Kalibriermischungen.....	9
4.2.10 Standards für die Desorptionseffizienz	9
4.3 Geräte	9
4.3.1 Diffusionssammler.....	10
4.3.2 Spritzen.....	10
4.3.3 Niederschlagsschutz	10
4.3.4 Stütze	10
4.3.5 Gaschromatograph.....	10
4.3.6 Autosampler.....	10
4.4 Probenahme	10
4.5 Verfahren	11
4.5.1 Sicherheitsmaßnahmen	11
4.5.2 Desorption	11
4.5.3 Analyse	12
4.5.4 Kalibrieren	12
4.5.5 Bestimmen der Probenkonzentration	12
4.5.6 Bestimmung der Desorptionseffizienz.....	12
4.5.7 Kalibrieren der Aufnahmezeit	12
4.6 Berechnungen der Massenkonzentration des Analyten	13
4.7 Bericht	13
5 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen	14
5.1 Einleitung	14
5.2 Wichtige Unsicherheitsbeiträge und Kriterien	14
5.3 Beurteilung der Verfahrenskenngrößen	15
5.3.1 Allgemeines.....	15
5.3.2 Luftprobenvolumen	15
5.3.3 Benzolmasse in der Probe	17
5.3.4 Substanzmasse im Probenblindwert	21
5.3.5 Unsicherheitsbeiträge zwischen den Laboratorien	22
5.4 Vereinigte Unsicherheit.....	22
5.5 Erweiterte Unsicherheit.....	22
5.6 Unsicherheit aus den Leistungskriterien.....	22
5.7 Unsicherheit der Jahresmittelwertes der Messergebnisse	22

	Seite
6 Anwendungshinweise	23
Anhang A (informativ) Hersteller von Diffusionssammlern für organische Gase^A) auf der Basis von Aktivkohle	24
Anhang B (informativ) Besondere Information für Sammler vom Typ A	25
Anhang C (informativ) Besondere Information für Sammler vom Typ B	27
Anhang D (informativ) Abschätzung der Unsicherheit des Messergebnisses für den Jahresmittelwert	29
Anhang E (informativ) Verfahrenskenngrößen.....	33
E.1 Stand der Technik.....	33
E.2 Ergebnisse von Vergleichsmessungen zwischen Laboratorien.....	33
E.3 Vereinigte Unsicherheit.....	34
E.4 Erweiterte Unsicherheit.....	34
Literaturhinweise.....	35

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14662-5:2003-04) 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 steht im Einklang mit dem grundlegenden Verfahren, das als Grundlage für Referenzverfahren der Europäischen Union zur Bestimmung von Benzol in Außenluft gewählt wurde [i], um Messergebnisse mit Grenzwerten auf Jahresbasis vergleichen zu können.

Dieser Teil von prEN 14662 gibt allgemeine Hinweise für die Probenahme und Analyse von Benzol in Luft mit Hilfe der Diffusionsprobenahme, Lösemitteldesorption und Kapillar-Gaschromatographie.

Dieser Teil von prEN 14662 ist gültig für die Bestimmung von Benzol im Konzentrationsbereich von 0,5 µg/m³ bis 50 µg/m³ in einer Luftprobe, die üblicherweise über mehrere Tage oder Wochen gesammelt wurde. Eine Vielzahl von Geräten mit unterschiedlichen Anwendungsbereichen, besonders im Hinblick auf die optimale Expositionsdauer, wird für die Probenahme von Benzol empfohlen.

Die obere Grenze des nutzbaren Konzentrationsbereiches wird bestimmt durch die Sorptionskapazität der Aktivkohle und je nach der Verdünnung der analysierten Probe durch den linearen dynamischen Bereich der gaschromatographischen Säule und des Detektors oder durch die Kapazität der verwendeten analytischen Geräte. Die untere Grenze ist vom Geräuschpegel des Detektors und den Blindwerten an Benzol und/oder störenden Artefakten in den Probenahmegeräten oder im Kohlenstoffdisulfid abhängig.

Andere Sorbenzien als Aktivkohle können verwendet werden, wenn nachgewiesen wird, dass die Verfahrenskenngrößen äquivalent sind.

Andere Desorptionslösemittel als Kohlenstoffdisulfid können verwendet werden, wenn nachgewiesen wird, dass die Verfahrenskenngrößen äquivalent sind.

2 Normative Verweisungen

Diese folgende 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 Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN 838	1996	Workplace atmospheres - Diffusive samplers for the determination of gases and vapours - Requirements and test methods
EN 1076		Workplace atmospheres – Pumped sorbent tubes for the determination of gases and vapours – Requirements and test methods
EN 13528-2		Ambient air quality – Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours – Requirements and test methods – Part 2: Specific requirements and test methods
EN 13528-3		Ambient air quality – Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours – Part 3: Guide for selection, installation and maintenance

EN 13005	1999	Guide to the expression of uncertainty in measurements
CR 14377	2002	Air quality – Approach to uncertainty estimation for ambient air reference methods
ISO 5725		Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (all parts)
ISO 6141	1984	Gas analysis - Calibration gas mixtures - Certificate of mixture preparation
ISO 6145		Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Dynamic volumetric methods(all parts)
ISO 6349	1979	Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Permeation method
ISO 16017-2	2002	Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube / thermal Desorption / capillary gas chromatography – Part 2: Diffusive sampling

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

vereinigte Standardunsicherheit

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

3.2

Desorptionseffizienz

das Verhältnis der von einer Probenahmapparatur desorbierten Analytmasse zur vorgegebenen Masse [EN 838:1995]

3.3

Diffusionssammler

ein Gerät, das Gasproben aus der Atmosphäre entnimmt, wobei die Geschwindigkeit durch einen physikalischen Vorgang wie Gasdiffusion durch eine statische Luftschicht oder ein poröses Material und/oder Permeation durch eine Membran bestimmt wird. Hierbei wird eine aktive Luftbewegung durch das Gerät ausgeschlossen.

ANMERKUNG 1 Aktiv bezieht sich üblicherweise auf die Bewegung der Luft mit einer Pumpe.

ANMERKUNG 2 Diese Definition unterscheidet sich von der in EN 838:1995 durch den Zusatz „oder ein poröses Material“.

3.4

Diffusionsaufnahme

die Geschwindigkeit mit der der Diffusionssammler ein spezifische Gas aus der Atmosphäre sammelt, ausgedrückt in Picogramm je Parts per billion¹⁾ je Minute (pg ppb⁻¹ min⁻¹) oder Kubikzentimeter je Minute (cm³ min⁻¹)

ANMERKUNG 1 pg ppb⁻¹ min⁻¹ ist äquivalent zu ng ppm⁻¹ min⁻¹.

ANMERKUNG 2 Diese Definition unterscheidet sich von der in EN 838:1995 durch den Zusatz „Picogramm je Parts per billion“ statt „Nanogramm je Parts per million“. Die Ausdrücke sind numerisch dieselben, aber Außenluftkonzentrationen liegen üblicherweise im ppb-Bereich.

¹⁾ ppb ist ein Volumenanteil $\phi = 10^{-9}$, ppm ein Volumenanteil $\phi = 10^{-6}$

3.5

Erweiterte Unsicherheit

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

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

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

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

3.6

Wiederholbedingungen

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

3.7

Standardunsicherheit

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

3.8

Unsicherheit (der Messung)

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

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

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

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

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

4 Verfahrensbeschreibung

4.1 Grundlagen

Ein Diffusionssammler wird für eine bestimmte Zeitdauer der Luft ausgesetzt [EN 16017-2]. Die Probenahmerate wird vorher durch Kalibrieren mit einem Prüfgas (4.5.7) bestimmt. Das gasförmige Benzol diffundiert in das Rohr und wird auf dem Sorbens gesammelt. Das gesammelte Gas wird mit einem Lösemittel, üblicherweise Kohlenstoffdisulfid) desorbiert und in einem Gaschromatographen und Flammenionisationsdetektor,

Massenspektrometer oder einem anderen geeigneten Detektor analysiert. Die Analyse wird kalibriert durch Aufgabe von Gas auf ein Sorptionsrohr oder durch Kalibrierlösungen mit bekannten Mengen an Benzol in Kohlenstoffdisulfid.

Angaben über mögliche Sättigung des Sorbens, den Einfluss von Konzentrationsschwankungen und der Geschwindigkeit an der Oberfläche gibt EN 13528-3. Hier wird auch die Abhängigkeit der effektiven Aufnahme von der Konzentration der Luftverunreinigungen und der Dauer der Diffusionsprobenahme für nicht-ideale Sorbenzien erklärt, die zu den unterschiedlichen Werten in den Anhängen B und C führt. Die Theorie der Leistungsfähigkeit von Diffusionssammlern gibt ebenfalls EN 13528-3.

4.2 Reagenzien und Materialien

Für die Analyse dürfen nur Reagenzien bekannter Reinheit, die für die Anwendung geeignet sind, verwendet werden.

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

4.2.1 Benzol

Benzol wird benötigt als Reagens für die Kalibrierung, um Prüfgase (3,2,5) oder Standardlösungen (3,2,6) herzustellen. Es wird auch zur Bestimmung der Desorptionseffizienz (4.2.10) gebraucht.

Das verwendete Benzol sollte eine Reinheit von mindestens 99,5 % besitzen.

4.2.2 Kohlenstoffdisulfid

Das zur Desorption des Benzols von der Aktivkohle verwendete Kohlenstoffdisulfid muss frei von Verbindungen sein, die bei der Analyse der Benzolproben stören.

Das verwendete Kohlenstoffdisulfid muss Benzolkonzentrationen unter 0,1 µg/ml aufweisen.

4.2.3 Interner Standard

Ein interner Standard kann zur Korrektur von kleinen Volumenschwankungen des analysierten Kohlenstoffdisulfids verwendet werden. Er darf Benzol nicht stören und nicht von der Aktivkohle aus der Elutionslösung entfernt werden. Der interne Standard darf höchstens 0,1 % Benzol enthalten. Der interne Standard wird dem Kohlenstoffdisulfid vor der Herstellung der Kalibrierlösungen (4.2.8) oder vor der Desorption der Proben (4.6) bzw. der Kalibrierstandards (4.2.5) zugefügt.

4.2.4 Aktivkohle

Eine Partikelgröße von 0,35 mm bis 0,85 mm wird empfohlen. Vor dem Packen der Rohre muss die Aktivkohle unter Inertgas, z.B. hoch reinem Stickstoff, 1 h bei ungefähr 600 °C ausgeheizt werden. Um Rekontamination der Aktivkohle zu vermeiden, muss diese beim Abkühlen auf Raumtemperatur, bei der Lagerung und beim Packen in die Rohre unter reiner Atmosphäre gehalten werden. Vom Hersteller vorgepackte Rohre mit vorkonditionierter Aktivkohle sind im Handel erhältlich und benötigen keine weitere Konditionierung.

4.2.5 Kalibrierstandards

Kalibrierstandards werden vorzugsweise durch Exponieren der Diffusionssammler derselben Charge, wie die für die Probenahme verwendeten, für eine geeignete Zeitspanne in einem Benzolprüfgas (4.2.6) hergestellt, da dies den praktischen Bedingungen bei der Probenahme am nächsten kommt.

Die Konzentrationen der desorbierten Lösungen von den Sammlern kann dann direkt mit den Lösungen aus der Desorption der Kalibrierstandards verglichen werden, d.h. ohne nötige Korrektur bezüglich der Desorptionseffizienz (4.5.6), aber unter Berücksichtigung unterschiedlicher Expositionszeiten von Kalibrierstandards und Proben.

Wenn dieses Verfahren zur Herstellung von Kalibrierstandards nicht praktikabel ist, können Kalibrierlösungen in Kohlenstoffdisulfid bereitete werden (4.2.8), um die Konzentrationen der desorbierten Lösungen (4.5.2) mit denen von Kalibrierstandards in der gaschromatographischen Analyse zu vergleichen.

In diesem Fall müssen geeignete Korrekturen bezüglich der Desorptionseffizienz und der Expositionszeit gemacht werden.

ANMERKUNG Die Verwendung eines internen Standards als Ersatz für die Korrektur der Desorptionseffizienz ist nicht erlaubt. Die Desorptionseffizienz sollte direkt mit Benzol bestimmt werden.

Der interne Standard kann auch nach dem Lösemittel jeder Probe zugefügt werden, um Schwankungen des Volumens an Kohlenstoffdisulfid auszugleichen, die von der Desorptionswärme herrühren.

4.2.6 Prüfgase

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

4.2.7 Standardrohre, mit Prüfgasen beladen

Beladene Diffusionssammler werden hergestellt, indem sie eine genau bekannte Zeitspanne einem Prüfgas (4.2.6) ausgesetzt werden. Nach dem Beladen werden die Rohre abgenommen und verschlossen.

Prüfgase mit Benzolkonzentrationen im Bereich von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werden hergestellt. Durch Exposition dieser Prüfgase für 1 Woche bis 4 Wochen werden Aktivkohlestandards mit $0,1 \mu\text{g}$, $0,25 \mu\text{g}$, $0,5 \mu\text{g}$, $1 \mu\text{g}$, $2,5 \mu\text{g}$, $5 \mu\text{g}$ und $10 \mu\text{g}$ hergestellt.

ANMERKUNG 1 Die angegebenen Beladungsmengen sind nicht bindend und dem Anwendungsbereich nach Abschnitt 1 angenähert. Bei speziellen Anwendungen mit anderen Volumina können anderen Beladungsbereiche geeigneter sein.

ANMERKUNG 2 Dieses Verfahren beruht auf der Annahme, dass die Masse gesammelten Benzols in einer vorgegebenen Zeit aus einer bekannten Diffusionsrate berechnet werden kann, z.B. aus Diffusionskoeffizienten (4.5.7).

ANMERKUNG 3 Sammler können in kürzerer Zeit beladen werden, wenn sie entsprechend höheren Konzentrationen ausgesetzt sind. Jedoch sollte eine Sammelrate gebraucht werden, die mit der Expositionsdauer vereinbar ist.

Je nach ihrer Stabilität werden neue Standards in geeigneten Zeitabständen hergestellt.

Bei Lagertemperaturen unter -18°C sind Standards mit etwa $5 \mu\text{g}$ Benzol mindestens zwei Monate lang stabil.

4.2.8 Herstellen von Standardlösungen in Kohlenstoffdisulfid

Eine Reihe von Benzolkalibrierlösungen (mindestens 5) in Kohlenstoffdisulfid im Konzentrationsbereich, der Außenluftkonzentrationen von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entspricht, wird hergestellt. Nachstehend wird ein Beispiel für die Herstellung einer geeigneten Reihe von Kalibrierlösungen gegeben.

4.2.8.1 Lösung mit ungefähr $1 \text{ mg}/\text{m}^3$

Ungefähr 100 mg Benzol werden auf einer Waage mit einer Auflösung von $\leq 0,1 \text{ mg}$ genau in einen 100-m^3 -Messkolben eingewogen. Mit Kohlenstoffdisulfid (4.2.2) wird auf 100 m^3 aufgefüllt. Der Kolben wird dann verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

ANMERKUNG 1 Um sicherzustellen, dass die Unsicherheit der eingewogenen Benzolmasse dem Anwendungsbereich angepasst ist, sollte die Wägeunsicherheit der Apparatur ($k=2$) kleiner als $\pm 0,1 \text{ mg}$ betragen.

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

4.2.8.2 Lösung mit ungefähr 0,1 mg/ml

Ungefähr 10 mg Benzol werden auf einer Waage mit einer Auflösung von 10 µg genau in einen 100-ml-Messkolben eingewogen. Mit Kohlenstoffdisulfid (4.2.2) wird auf 100 ml aufgefüllt. Der Kolben wird dann verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.8.3 Lösungen mit ungefähr 10 µg/ml, 25 µg/ml und 50 µg/ml

Jeweils 50 ml Kohlenstoffdisulfid werden in 100-ml-Messkolben gegeben, dann werden 1 ml, 2,5 ml oder 5 ml der Lösung 4.2.8.1 zugegeben. Mit Kohlenstoffdisulfid wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.8.4 Lösungen mit ungefähr 1 µg/ml, 2,5 µg/ml und 5 µg/ml

Jeweils 50 ml Kohlenstoffdisulfid werden in 100-ml-Messkolben gegeben, dann werden 1 ml, 2,5 ml oder 5 ml der Lösung 4.2.8.4 zugegeben. Mit Kohlenstoffdisulfid wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.8.5 Lösung mit ungefähr 0,1 µg/ml, 0,25 µg/ml und 0,5 µg/ml

50 ml Kohlenstoffdisulfid werden in 100-ml-Messkolben gegeben, dann werden 1 ml, 2,5 ml oder 5 ml der Lösung 4.2.8.3) zugegeben. Mit Kohlenstoffdisulfid wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen, gewogen und durch Schütteln gemischt.

4.2.9 Stabilität der Kalibrieremischungen

Die Lagerdauer für Kalibrierlösungen hängt von ihrem Verwendungszweck ab. In den oben genannten Beispielen sind die Kalibrierlösungen 4.2.8.1 und 4.2.8.2 bei Lagerung in dunklen Glasflaschen mit geeigneten Kappen bei 4 °C mindestens ein Jahr stabil.

Üblicherweise sollten die Lösungen 4.2.8.3 bis 4.2.8.5 monatlich, bei Anzeichen von Zersetzung oder Verdampfung häufiger, neu hergestellt werden.

4.2.10 Standards für die Desorptionseffizienz

Standards werden hergestellt, indem die Sammler eine genau bekannte Zeitspanne einem Prüfgas ausgesetzt werden. Nach der Exposition werden die Sammler abgenommen und verschlossen.

Wenn die Herstellung von Prüfgasen nicht praktikabel ist, können die Standards durch Aufgabe von Flüssigkeit hergestellt werden. Dabei muss die Genauigkeit der Aufgabetechnik nachgewiesen sein durch Verfahren, die Aufgabemengen ergeben, die auf Primärstandards von Masse und/oder Volumen rückführbar sind oder durch ein unabhängiges Verfahren bestätigt werden.

Das üblicherweise von den Herstellern empfohlene Verfahren ist: Folgen Sie den Anleitungen des Herstellers. Sie ändern sich beträchtlich mit der Art des Sammlers, einige Beispiele sind in den Anhängen B und C aufgeführt. Grundsätzlich werden die Sorptionsrohre beladen, indem Aliquots von Kalibrierlösungen (4.2.8) mit genau bekannter Masse oder Volumen in drei oder mehr Niveaus auf saubere Sorptionsrohre injiziert werden. Dann wird das Rohr verschlossen und zum Äquilibrieren liegen gelassen.

4.3 Geräte

Übliche Laboratoriumsgeräte und

4.3.1 Diffusionssammler

Eine Reihe Diffusionssammler für die Lösemitteldesorption sind im Handel erhältlich. Informationen über handelsübliche Geräte gibt Anhang A. Leistungsdaten von zwei typischen Sammlerarten stehen in Anhang B und C.

Wenn nötig muss die Desorptionseffizienz (D) für jede Sammlercharge mit einem der Verfahren nach 4.5.7 geprüft werden.

Einige Diffusionssammler besitzen eine Sicherheitsschicht, die zur Prüfung der Überladung der Sorptionsschicht dienen kann.

4.3.2 Spritzen

Eine Präzisions-Flüssigkeitsspritze mit 10 $\mu\ell$ Nennvolumen, ablesbar auf 0,1 $\mu\ell$. Das Volumen der zur Verfügung gestellten Flüssigkeit muss gravimetrisch kalibriert werden.

4.3.3 Niederschlagsschutz

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

4.3.4 Stütze

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

4.3.5 Gaschromatograph

Ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID), Photoionisationsdetektor, massenspektrometrischem oder anderem geeigneten Detektor, der eine injizierte Masse von 0,5 ng Benzol mit einem Signal/Rauschverhältnis von mindestens 5 : 1 anzeigen kann.

Eine gaschromatographische Säule, die die zu bestimmenden Analyten von anderen Komponenten abtrennen kann. Beispiele geeigneter Säulen sind Fused-silica-Säulen, Länge 50 m, Innendurchmesser 0,22 mm, mit Dickfilmbelegung von chemisch gebundenen Phasen von Methyl-, Phenylmethyl- oder Cyanopropyl-phenyl-methylsiloxan. Die typische Filmdicke liegt im Bereich von 0,5 μm bis 2,0 μm . Typische Arbeitsbedingungen für diese Säulen bestehen aus einem Temperaturprogramm von 50 °C auf 200 °C mit 5 K/min bei einem Trägergasvolumenstrom von 0,7 $\text{m}\ell/\text{min}$ bis 0,8 $\text{m}\ell/\text{min}$.

4.3.6 Autosampler

Diese sind im Handel erhältlich mit flüssigkeitsgekühlten Probentellern, geeignet für die Analyse flüchtiger Lösemittel.

4.4 Probenahme

Ein Diffusionssammler wird ausgewählt, der für die zu sammelnde Verbindung oder Mischung geeignet ist. Hinweise auf die Verfügbarkeit geeigneter Sammler gibt 4.3.1. Die Anhänge B und C zeigen die Aufnahmeraten durch Diffusion von zwei typischen Geräten.

Der Sammler wird an geeigneter Stelle mit der Unterstützung (4.3.4) montiert, und der Niederschlagsschutz (4.3.3) wird angebracht. Die Angaben des Herstellers bezüglich besonderer Probenahmeanweisungen für die Probenahmedauer sind zu beachten. Diese hängen stark vom Typ des Sammlers ab; einige Beispiele werden in den Anhängen B und C gegeben. Generell wird jede Schutzhülle entfernt, bevor der Diffusionssammler der Atmosphäre ausgesetzt wird, und am Ende wird er wieder verschlossen.