

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 15549:2006 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 21 „Measurement method for B[a]P in ambient air“ (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss — benannt worden sind, erarbeitet.

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

ISO 5725-4 siehe DIN ISO 5725-4

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 12884, *Außenluft — Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe — Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse*

DIN ISO 16362, *Außenluft — Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie*

Luftbeschaffenheit — Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo[a]pyren in Luft

Qualité de l'air — Méthode normalisée pour la mesure de benzo[a]pyrène dans l'air ambiant

Air quality — Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in ambient air

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	7
4.1 Symbole	7
4.2 Abkürzungen	8
5 Kurzbeschreibung	9
6 Anforderungen	9
6.1 Anforderungen an den Messort	9
6.2 Anforderungen an die Probenahme	9
6.3 Analyse	9
6.4 Ofentemperatur bei HPLC	11
6.5 Peakauflösung	11
7 Reagenzien und Gase	11
7.1 Lösungsmittel	11
7.2 Gase	11
7.3 Externer Standard	11
7.4 Interner Standard	11
7.5 Surrogatstandard	12
7.6 Standardstammlösung	12
7.7 Zertifiziertes Referenzmaterial	12
8 Geräte	12
8.1 Probenahmeeinrichtung	12
8.2 Probenaufbereitung/Extraktion	12
8.3 Laborgeräte	13
9 Probenahme	13
9.1 Vorbereitung der Probenahmeeinrichtung	13
9.2 Handhabung der Filter	13
9.3 Vorbereitung der Filter	13
9.4 Probenahme	14
10 Probenvorbereitung	14
10.1 Reinigung der Laborgeräte	14
10.2 Extraktion	15
11 Analyse	15
11.1 HPLC/FLD-Analyse	15
11.2 GC/MS-Analyse	16
12 Quantifizierung	17
12.1 HPLC/FLD-Analyse	17
12.2 GC/MS-Analyse	19
12.3 Konzentration von B[a]P in Luft	21
13 Qualitätskontrolle	21
13.1 Prüfung des Reagenzienblindwerts	21
13.2 Prüfung der Kalibrierung	21
13.3 Lösungen zur Qualitätskontrolle	21
13.4 Prüfung der Wiederfindungsrate	21
13.5 Prüfung auf Störungen der chromatographischen Trennung	22
13.6 Prüfung des Laborfilterblindwerts	22

	Seite
13.7 Prüfung des Feldfilterblindwerts	22
13.8 Externe Qualitätssicherung.....	23
14 Bestimmung der Messunsicherheit.....	23
14.1 Einleitung	23
14.2 Beiträge zur Messunsicherheit	23
14.3 Empfehlungen für die Anwendung	25
15 Störungen.....	25
15.1 Chemische und physikalische Störungen	25
15.2 Störungen der chromatographischen Trennung	25
16 Berichterstattung.....	26
Anhang A (informativ) Beispiel eines Ozon-Scrubbers zur Beseitigung von Ozon bei der Probenahme von B[a]P	27
Anhang B (informativ) Extraktionsverfahren	30
Anhang C (informativ) Vorreinigung	32
Anhang D (informativ) Parameter für die Analyse (Beispiele).....	33
Anhang E (informativ) Abschätzen der Leistungsindikatoren und Unsicherheitsbeiträge	35
Anhang F (informativ) Ergebnisse der Labor- und Feldtests	44
Literaturhinweise	50

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15549:2006) 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

Dieses Dokument legt ein Messverfahren zur Bestimmung von partikelgebundenem Benzo[a]pyren (B[a]P) in Luft fest, das im Zusammenhang mit der Richtlinie 96/62/EG [1] und der Richtlinie 2004/107/EG [2] angewendet werden kann. Dieses Dokument legt Verfahrenskenngrößen und Leistungskriterien fest, die das Verfahren erfüllen muss, wenn es als Referenzverfahren eingesetzt wird. Die Verfahrenskenngrößen beruhen auf einer Probenahmedauer von 24 Stunden.

Dieses Dokument beschreibt ein Messverfahren, das die Probenahme von B[a]P als Bestandteil der PM₁₀-Partikel, die Probenextraktion und die Analyse mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) in Kombination mit einem Fluoreszenzdetektor (FLD) oder mit Gaschromatographie in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) umfasst. Das Verfahren ist anwendbar für die Messung von B[a]P im Konzentrationsbereich von etwa 0,05 ng/m³ bis etwa 20 ng/m³.

Die untere Grenze des Anwendungsbereichs hängt vom Rauschpegel des Detektors und der Streubreite des Laborfilterblindwerts ab. Die obere Grenze wird durch relativ hohe B[a]P-Konzentrationen an quellenahen Messstellen im Winter bestimmt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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 12341:1998, *Luftbeschaffenheit — Ermittlung der PM₁₀-Fraktion von Schwebstaub — Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmessmethode*

EN 14902:2005, *Außenluftbeschaffenheit — Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni als Bestandteil der PM₁₀-Fraktion des Schwebstaubes*

ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

ISO 5725-4:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method*

ISO 8258:1991, *Shewhart control charts*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Kalibrierlösung

Lösung zur Kalibrierung des Analysengeräts, die den Analyten in geeigneter Konzentration enthält und durch Verdünnen der Standardstammlösung hergestellt wurde

3.2

zertifiziertes Referenzmaterial (CRM)

Referenzmaterial, von dem der oder die Werte eines oder mehrerer Eigenschaftsmerkmale durch ein technisch entsprechendes Verfahren zertifiziert ist bzw. sind, ergänzt durch oder rückführbar auf ein Zertifikat oder ein anderes Dokument, das durch den Zertifizierer herausgegeben wurde [ISO 5725-4]

3.3**Nachweisgrenze**

die dreifache Standardabweichung von mindestens 10 Wiederholmessungen an Laborblindfiltern

ANMERKUNG Die Nachweisgrenze wird in ng/m^3 angegeben.

3.4**Lösung des externen Standards**

Lösung des Analyten mit bekannter Konzentration

3.5**Feldblindfilter**

Filter, das genau so behandelt wird wie eine Probe mit der Ausnahme, dass keine Luft durch das Filter gesaugt wird

3.6**Lösung des internen Standards**

Lösung einer bekannten Substanz mit bekannter Konzentration, die der Probe vor der chromatographischen Analyse zugegeben wird

3.7**Laborblindfilter**

unbenutztes Filter, das nur im Labor verwendet und demselben Analysenverfahren wie eine Probe unterzogen wird

3.8**PM10**

Sollvorgabe für die Probenahme der thorakalen Partikel [EN 12341]

3.9**Reagenzienblindlösung**

Lösung, die alle bei der Analyse der Probe verwendeten Reagenzien enthält, jedoch ohne die Probe und ohne die Filtermatrix [EN 14902]

3.10**Standardstammlösung**

Lösung zur Herstellung von Kalibrierlösungen, die den Analyten in einer auf nationale oder internationale Normale rückführbaren Konzentration enthält

3.11**Surrogatstandardlösung**

Lösung einer bekannten Substanz mit bekannter Konzentration zur Dotierung von Filtern vor der Extraktion, um die Extraktionsausbeute zu prüfen

3.12**Zielwert**

die nach Möglichkeit in einem bestimmten Zeitraum zu erreichende Immissionskonzentration, die mit dem Ziel festgelegt wird, die schädlichen Einflüsse auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt insgesamt zu vermeiden, zu verhindern oder zu verringern

ANMERKUNG Diese Begriffsbestimmung stammt aus [2]. Der aktuelle Wert für B[a]P ist $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ für den Gesamtgehalt in der PM10-Fraktion, gemittelt über ein Kalenderjahr.

3.13**Mess(unsicherheit)**

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte [ENV 13005]

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Symbole

a	Steigung der Kalibrierfunktion;
A_C	Peakfläche oder Peakhöhe für B[a]P oder das charakteristische Ion von B[a]P im Chromatogramm der Kalibrierlösung;
A_E	Peakfläche oder Peakhöhe für B[a]P oder das charakteristische Ion von B[a]P im Chromatogramm des Probenextrakts;
A_{IS}	Peakfläche oder Peakhöhe für den internen Standard oder sein charakteristisches Ion im Chromatogramm der Kalibrierlösung;
A_{ISE}	Peakfläche oder Peakhöhe für den internen Standard oder sein charakteristisches Ion im Chromatogramm des Probenextrakts;
b	Achsenabschnitt der linearen Kalibrierfunktion;
C	Konzentration von B[a]P in der Luft;
D_C	Nachweisgrenze in ng/m ³ ;
D_M	Nachweisgrenze in ng;
f	Responsefaktor von B[a]P;
$\bar{m}$	Mittelwert der Laborfilterblindwerte in ng;
m_C	Masse von B[a]P in der Kalibrierlösung;
m_{CRM}	zertifizierte Masse im CRM;
m_E	Masse von B[a]P im Probenextrakt;
m_F	Masse von B[a]P auf der Filterprobe;
m_i	einzelner Filterblindwert in ng;
m_{IS}	Masse von internem Standard in der Kalibrierlösung;
m_{ISE}	Masse von internem Standard im Probenextrakt;
m_{reg}	Masse von B[a]P, berechnet aus der Regressionsgleichung beim Niveau des Kalibrierstandards;
m_{SSE}	Masse des Surrogatstandards im Probenextrakt;
m_{SSF}	Masse des dem Filter zugegebenen Surrogatstandards;
n	Anzahl der analysierten Filter;
R	Wiederfindungsrate für B[a]P;
R_S	Peakauflösung;

S_{lib}	Standardabweichung der Laborfilterblindwerte in ng;
$s(m_E)$	Standardabweichung der Ergebnisse der wiederholten Massenbestimmungen;
t	Probenahmedauer;
$t_{n-1;0,95}$	Studentfaktor für n Messungen und einen 95-%-Vertrauensbereich;
t_{R1}	ist die Retentionszeit für Peak 1;
t_{R2}	ist die Retentionszeit für Peak 2;
$u(\varphi)$	Standardunsicherheit der Volumenstrommessung;
u_{cal}	auf die Kalibrierung des zur Bestimmung von φ verwendeten Volumenstrommessgeräts zurückgehende Unsicherheit;
u_{meas}	Unsicherheit einer einzelnen Volumenstrommessung;
V_E	Volumen des Extrakts;
V	Volumen der Luftprobe;
V_n	tägliches Nennprobenvolumen in ng/m ³ ;
w_1	Peakbreite von Peak 1;
w_2	Peakbreite von Peak 2;
φ_{sam}	Probenvolumenstrom;
φ_1	Probenvolumenstrom zu Beginn der 24-Stunden-Zeitspanne in m ³ /min;
φ_2	Probenvolumenstrom am Ende der 24-Stunden-Zeitspanne in m ³ /min;
X_a	gemessene B[a]P-Konzentration von in mg/kg;
X_{ca}	zertifizierte B[a]P-Konzentration von in mg/kg.

4.2 Abkürzungen

B[a]P	Benzo[a]pyren
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial
FLD	Fluoreszenzdetektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektrometrie

5 Kurzbeschreibung

Das Verfahren ist in zwei wesentliche Teile gegliedert, nämlich die Probenahme im Feld und die Analyse im Labor. Während der Probenahme werden die Partikel, an die B[a]P gebunden ist, auf einem Filter gesammelt, indem ein definiertes Luftvolumen durch einen PM10-Einlass, der mit einem Ozon-Scrubber und dem Filter verbunden ist, gesaugt wird. Die Probenahmedauer beträgt 24 Stunden. Das Filter wird ins Labor transportiert. B[a]P wird mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Der Extrakt wird gegebenenfalls gereinigt. Die entstehende Lösung wird mit HPLC/FLD oder GC/MS analysiert.

6 Anforderungen

6.1 Anforderungen an den Messort

Die spezifischen Anforderungen an den Messort hängen von den jeweiligen Messzielen ab. Die in [2] genannten Angaben zum Standort der Probenahmegeräte sind zu befolgen.

6.2 Anforderungen an die Probenahme

6.2.1 Probenahmeeinrichtung

Die Probenahme ist mit einem PM10-Einlass, der mit einem Ozon-Scrubber verbunden ist, durchzuführen. Die gesamte Probenahmeeinrichtung muss die Anforderungen der EN 12341 erfüllen. Dies kann durch Vergleichsmessungen dieser Einrichtung mit einem PM10-Referenzprobenahmegerät belegt werden.

ANMERKUNG 1 Eine Anleitung zur Durchführung solcher Vergleichsmessungen ist in [3] gegeben.

ANMERKUNG 2 Der Abbau von B[a]P durch Ozon führt im Mittel zu Verlusten von etwa 20 % (siehe Anhang F). An Probenahmestellen, an denen die jährliche mittlere B[a]P-Konzentration, gemessen ohne Ozon-Scrubber, kleiner als $0,5 \text{ ng/m}^3$ ist, können die Messungen weiterhin ohne Ozon-Scrubber durchgeführt werden, da in diesem Falle der korrigierte Wert deutlich unter dem Zielwert läge.

6.2.2 Ozon-Scrubber

In Anhang A ist ein Beispiel für einen Ozon-Scrubber und für die Prüfung seiner Wirksamkeit angegeben.

Die Wirksamkeit des Ozon-Scrubbers wird im Labor geprüft, indem Ozon in hoher Konzentration (z. B. $250 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) in die Probenahmeeinrichtung dosiert wird und die Ozon-Konzentration in der Abluft der Pumpe gemessen wird. Die Ozon-Konzentration in der Abluft muss kleiner als 5 % der Konzentration im Einlass sein.

Diese Prüfung ist so häufig durchzuführen, dass sichergestellt ist, dass der Wirkungsgrad 95 % beträgt.

6.3 Analyse

6.3.1 Wiederfindungsrate

Bei Anwendung des Verfahrens mit internem oder externem Standard zur Quantifizierung ist die Wiederfindungsrate so zu prüfen, dass Blindwertfilter mit einer bekannten Menge an B[a]P dotiert und wie üblich aufbereitet werden. Die Wiederfindungsrate muss zwischen 90 % und 110 % liegen, andernfalls ist das Verfahren mit Surrogatstandard anzuwenden. Die Prüfung der Wiederfindungsrate muss so häufig erfolgen, dass sichergestellt ist, dass die Wahrscheinlichkeit für eine korrekte Extraktion 95 % beträgt.

Bei Anwendung des Verfahrens mit Surrogatstandard ist diese Prüfung der Wiederfindungsrate nicht erforderlich. Die Wiederfindungsrate für den Surrogatstandard bei im Feld genommenen Proben darf nicht kleiner als 50 % sein.

ANMERKUNG Wenn die Wiederfindungsrate für den Surrogatstandard dauerhaft kleiner als 70 % ist, deutet dies auf Probleme bei der Probenaufbereitung hin, die beseitigt werden sollten.

Die Prüfung der Wiederfindungsrate von B[a]P in zertifiziertem Referenzmaterial (z. B. NIST 1649a) erfolgt unter Verwendung von Gleichung (1).

$$R = \frac{X_a}{X_{ca}} \cdot 100 \quad (1)$$

Dabei ist

R die Wiederfindungsrate für B[a]P;

X_a die gemessene B[a]P-Konzentration in mg/kg;

X_{ca} die zertifizierte B[a]P-Konzentration in mg/kg.

Die Wiederfindungsrate muss größer als 90 % sein.

ANMERKUNG Ein zertifiziertes Referenzmaterial, das dieselbe Matrix aufweist wie in Außenluft gesammelte PM10-Partikel, ist zurzeit nicht verfügbar. Störungen bei im Feld genommenen Proben, z. B. chemische Reaktionen von B[a]P während der Extraktion, können z. B. erkannt werden durch

- Wiederholung des Extraktionsschritts mit einem anderen Verfahren und Vergleich der Ergebnisse;
- Vergleich des Verhältnisses von B[a]P zu anderen PAH wie z. B. Benzo[k]fluoranthren: niedrige Verhältnisse deuten auf Probleme bei der Probenaufbereitung hin.

6.3.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze muss kleiner als 0,05 ng/m³ sein.

Die Berechnung der Nachweisgrenze (angegeben in ng/m³) erfolgt durch Bezug der absoluten Nachweisgrenze (angegeben in ng) auf das tägliche Nennprobenahmevolumen. Die absolute Nachweisgrenze wird aus der Standardabweichung von Laborfilterblindwerten mit Gleichung (2) bestimmt.

$$S_{f\text{fb}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{m} - m_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

Dabei ist

$S_{f\text{fb}}$ die Standardabweichung der Laborfilterblindwerte in ng;

$\bar{m}$ der Mittelwert der Laborfilterblindwerte in ng;

m_i der einzelne Filterblindwert in ng;

n die Anzahl der analysierten Filter.

Die absolute Nachweisgrenze für B[a]P wird mit Gleichung (3) berechnet.

$$D_M = t_{n-1;0,95} \cdot S_{f\text{fb}} \quad (3)$$

Dabei ist

D_M die Nachweisgrenze in ng;

$t_{n-1;0,95}$ der Studentfaktor für n Messungen und einen 95-%-Vertrauensbereich.

Die Nachweisgrenze, angegeben in ng/m³, wird durch Berücksichtigung des täglichen Nennprobenahmevolumens nach Gleichung (4) berechnet.

$$D_C = \frac{D_M}{V_n} \quad (4)$$

Dabei ist

D_C die Nachweisgrenze in ng/m³;

V_n das tägliche Nennprobenahmevolumen in m³.

Für das tägliche Nennprobenahmevolumen ist der bei der Probenahme üblicherweise erzielte Wert zu verwenden.

ANMERKUNG Dieses Volumen ist etwa 1630 m³ bei Andersen-Probenahmegeräten oder etwa 64 m³ bei Teilstücken von Andersen-Filterproben mit 50 mm Durchmesser.

6.4 Ofentemperatur bei HPLC

Die Temperatur des HPLC-Säulenofens ist auf mindestens ± 1 °C konstant zu halten.

6.5 Peakauflösung

Bei der HPLC-Analyse muss die Auflösung des B[a]P-Peaks und des nächstgelegenen Peaks $> 1,2$ sein (siehe 13.5.1). Bei der GC/MS-Analyse können aus der Peakauflösung herrührende Probleme normalerweise ausgeschlossen werden. Für eine Substanz mit hoher Signalintensität bei $m/e = 252$ muss die Peakauflösung > 1 sein.

7 Reagenzien und Gase

7.1 Lösungsmittel

Lösungsmittel hoher Reinheit (vgl. 13.1), z. B. Toluol, Cyclohexan, Dichlormethan, Acetonitril und Wasser.

7.2 Gase

Helium (Reinheit 99,999 %) als Trägergas für GC/MS und zur Entgasung von Lösungsmitteln beim HPLC-Verfahren.

7.3 Externer Standard

B[a]P, z. B. eine Verdünnung der Standardstammlösung (7.6).

7.4 Interner Standard

- Methylierter oder halogener PAH, z. B. 6-Methylchrysen (für HPLC/FLD);
- deuterierter oder mit Kohlenstoff-13 markierter PAH, z. B. Perylen-d12 (für GC/MS).

Es ist sicherzustellen, dass die Standards weniger als 1 % (relativ) natives B[a]P enthalten.

7.5 Surrogatstandard

- Methylierter oder halogener PAH, z. B. 7-Methylbenzo[a]pyren (für HPLC/FLD);
- deuterierter oder mit Kohlenstoff-13 markierter 5-Ring PAH, z. B. B[a]P -d12 (für GC/MS).

Es ist sicherzustellen, dass die Standards weniger als 1 % (relativ) natives B[a]P enthalten.

7.6 Standardstammlösung

Verdünnung einer Lösung von B[a]P mit einer auf einen international anerkannten Standard, z. B. NIST 1647d, rückführbaren Konzentration.

7.7 Zertifiziertes Referenzmaterial

Referenzmaterial mit einer zertifizierten B[a]P-Konzentration, in einer Matrix ähnlich der von PM10-Partikeln, z. B. NIST 1649a.

8 Geräte

8.1 Probenahmeeinrichtung

8.1.1 PM10-Sammler, dessen Einlass mit einem Ozon-Scrubber (vgl. 6.2.1) verbunden ist.

8.1.2 Fettmittel, falls erforderlich, zum Fetten der Impaktionsplatte des Probenahmegeräts.

8.1.3 Quarzfaser- oder Glasfaserfilter, mit einem für das Probenahmegerät (8.1.1) geeigneten Durchmesser, mit einem Abscheidegrad von mindestens 99,5 % bei einem aerodynamischen Durchmesser von 0,3 µm. Dieses Kriterium muss auch nach Filtervorbehandlung entsprechend Anmerkung 1 in 13.6 erfüllt werden.

Die Reinheit der Filter ist nach 13.7 zu prüfen.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, die Filter von einem Hersteller zu beziehen, der den Abscheidegrad des Filtermaterials nach Standardverfahren wie z. B. EN 13274-7 [4] oder EN 1822-1 [5] bestimmt.

8.1.4 Volumenstrommessgerät, mit einer Messunsicherheit, die ausreichend ist, um den Volumenstrom des Probenahmegeräts (8.1.1) auf ± 2 % zu messen. Die Kalibrierung des Volumenstrommessgeräts muss auf international anerkannte Standards rückführbar sein.

8.2 Probenaufbereitung/Extraktion

- Rundkolben mit Rückflusskühler oder
- Soxhlet-Apparatur oder
- Mikrowellenaufschlussgerät oder
- Apparatur zur beschleunigten Lösungsmittelextraktion oder
- Ultraschallbad

Beispiele und Einzelheiten zu den Verfahren sind in Anhang B angegeben.

8.3 Laborgeräte

8.3.1 HPLC/FLD-Gerät

Flüssigkeitschromatograph, ausgerüstet mit einem automatischen Injektionssystem, einer für die PAH-Analyse geeigneten Umkehrphasensäule, einem Ofen mit Temperaturregelung, einem Pumpensystem, einem Lösungsmittelentgaser und einem FLD (vgl. D.1).

8.3.2 GC/MS-Gerät

Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Split/Splitless-Injektor oder einem Säuleninjektor, einer zur PAH-Analyse geeigneten Kapillarsäule und einem massenselektiven Detektor (vgl. D.2).

9 Probenahme

9.1 Vorbereitung der Probenahmeeinrichtung

Die Mindestanforderungen bezüglich elektrischer Spannung und Leistung für das Probenahmegerät sind den Herstellerangaben zu entnehmen und es ist sicherzustellen, dass am Probenahmeort eine ausreichende Stromversorgung gegeben ist.

Der Einlass des Probenahmegeräts, das Ansaugrohr und alle anderen Teile des Probenahmegeräts, wie z. B. der Filterwechselmechanismus und die Filterkassetten, die in Kontakt mit dem Filter kommen können, sind vor Gebrauch entsprechend den Herstellerangaben zu reinigen. Eingefettete Teile wie die Impaktionsplatten sind ebenfalls vor dem Einsatz zu überprüfen, gegebenenfalls zu reinigen und erneut zu fetten.

9.2 Handhabung der Filter

Kleine Filter sind zur Vermeidung von Kontamination und Beschädigung mit einer stumpfen Pinzette zu handhaben. Für große Filter ist diese Vorgehensweise möglicherweise nicht zweckmäßig. In diesem Fall sind die Filter mit Handschuhen aus geeignetem Material nur durch Anfassen an den äußeren Kanten vorsichtig zu handhaben.

9.3 Vorbereitung der Filter

Filter, die z. B. während des Verpackens und/oder Transports sichtbar kontaminiert worden sind, dürfen nicht verwendet werden.

Vor Gebrauch ist jedes Filter auf kleine Löcher und andere Fehler wie Reste, loses Material, Versetzungen und Inhomogenitäten zu untersuchen, z. B. mit einem beleuchteten Vergrößerungsglas oder vor einer flächigen Lichtquelle. Filter, deren Unversehrtheit fraglich ist, dürfen nicht verwendet werden.

Jedem Filter ist eine eindeutige Kennung zuzuordnen; zur Lagerung und für den Transport zum Messort ist es in einen beschrifteten und verschlossenen Behälter zu legen. Muss das Filter zur Kennzeichnung markiert werden, so darf dies nicht an einer Stelle des Filters erfolgen, der analysiert wird.

Es ist ein Filterprotokoll (z. B. ein Protokollbuch/Datei) anzulegen, in dem der Gebrauch jedes einzelnen Filters dokumentiert wird. Die Filternummern sind im Filterprotokoll einzutragen. Falls das verwendete Probenahmegerät ein automatischer Filterwechsler ist, der für eine vorgegebene Zeitspanne kontinuierlich betrieben wird, ist eine beschriftete Filterkartusche mit der erforderlichen Anzahl von Filtern zu bestücken und für den Transport zum Probenahmeort dicht zu verschließen. Es ist zu dokumentieren, welches Filter an welche Position in der Kartusche gelegt wurde.

Laborblindfilter sind genauso zu handhaben wie echte Proben, sie dürfen aber nicht transportiert werden und es darf auch keine Luft durch sie hindurch gesaugt werden. Jede Filtercharge ist vor Verwendung durch Analyse eines Filters zu überprüfen (siehe 13.6).

Feldblindfilter sind vorzubereiten und möglichst genauso zu behandeln wie echte Proben. Sie sind zur Probenahmestelle zu transportieren, in das Probenahmegerät einzulegen (ohne die Pumpe anzustellen), wieder zu entnehmen und ins Labor zurück zu transportieren und in der gleichen Weise aufzubereiten wie echte Proben. Mindestens eines von jeweils 20 Filtern ist als Feldblindfilter zu analysieren. Falls der Feldfilterblindwert den mittleren Laborfilterblindwert signifikant übersteigt, sind die Quellen der Kontamination zu ermitteln und zu beseitigen. Sofern die Ergebnisse von echten Proben signifikant von dem Feldfilterblindwert bestimmt werden, sind die Proben möglichst noch einmal zu analysieren.

9.4 Probenahme

Das Probenahmegerät ist im Feld entsprechend den Angaben des Herstellers und unter Einhaltung der Anforderungen an den Standort (siehe 6.1) aufzustellen. Vor dem Einsatz des Probenahmegeräts und mindestens alle 3 Monate ist unter Berücksichtigung der Herstellerangaben eine Dichtigkeitsprüfung durchzuführen und mit dem kalibrierten Volumenstrommessgerät der Volumenstrom zu überprüfen. Ist die Abweichung vom Sollwert größer als 2 %, ist das Probenahmegerät durch entsprechende Einstellung des Volumenstromes zu kalibrieren.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, vorab im Labor eine Dichtigkeitsprüfung und eine Volumenstromkalibrierung durchzuführen, um Probleme mit dem Probenahmegerät frühzeitig erkennen zu können.

Feldblindfilter sind regelmäßig an jedem Messstandort einzusetzen (mindestens einen je 20 Probenfilter, siehe 9.3)

Zu Beginn der Probenahme ist entweder ein unbeaufschlagtes Filter (bei Einzelfiltergeräten) oder eine Kartusche mit unbeaufschlagten Filtern (bei automatischen Filterwechslern) in das Probenahmegerät einzusetzen. Das Probenahmegerät ist gemäß den Angaben des Herstellers zu programmieren, der Zeitgeber zu starten und die Startzeit zu protokollieren.

Am Ende der Probenahme ist das Filter aus dem Probenahmegerät zu entnehmen, in den eindeutig bezeichneten Transportbehälter zurückzulegen und dieser für den Transport ins Labor zu verschließen (bei Einzelfiltergeräten). Bei automatischen Filterwechslern ist die Kartusche mit den beaufschlagten Filtern zu entnehmen und für den Transport ins Labor vorzubereiten.

ANMERKUNG 1 Wenn Filter für die Lagerung (zum einfacheren Transport) gefaltet werden, ist es erforderlich, das gesamte Filter zu analysieren, da die Faltung die Partikelverteilung auf der Filteroberfläche beeinflussen kann.

Die Filter dürfen nicht später als 2 Monate nach der Probenahme extrahiert werden. Sie sind im Dunkeln in einem geschlossenen Gefäß aufzubewahren.

Im Filterprotokoll sind alle Details jeder Probe einschließlich des Endzeitpunkts der Probenahme, des Volumenstroms, des Probenluftvolumens in Kubikmeter, mechanische oder elektrische Störungen während der Probenahmedauer und alle weiteren Daten, die für die spätere Auswertung der Probenahme wichtig sein könnten, festzuhalten.

Die Impaktionsplatte des Einlasses ist gegebenenfalls entsprechend den Herstellerangaben zu reinigen und zu fetten. Der PM10-Probenahmekopf ist mindestens einmal alle 6 Monate entsprechend den Herstellerangaben gründlich zu reinigen.

10 Probenvorbereitung

10.1 Reinigung der Laborgeräte

Die Extraktionsvorrichtung und die Laborgeräte sind so zu reinigen, dass Blindwerte vermieden werden oder kleiner als 1 % des Zielwertes sind.