

DIN EN 15980**DIN**

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.01

Einsprüche bis 2009-10-24

Entwurf**Luftqualität –**

**Bestimmung der Deposition von Benz[a]anthracen,
Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen,
Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren;
Deutsche Fassung prEN 15980:2009**

Air quality –

Determination of the deposition of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene;
German version prEN 15980:2009

Qualité de l'air –

Détermination de la déposition de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenz[a,h]anthracène et indeno[1,2,3-cd]pyrène;
Version allemande prEN 15980:2009

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2009-08-24 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@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 (Hausanschrift: VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf).

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

Gesamtumfang 38 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL



Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15980:2009) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 21 „Messmethoden für Benzo[a]pPyren“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 12884	siehe	DIN ISO 12884
ISO 16362	siehe	DIN ISO 16362

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*

VDI 4320 Blatt 1 (Entwurf), *Messung atmosphärischer Depositionen — Probenahme mit Bulk- und Wet-Only-Sammlern — Grundlagen*

Luftqualität — Bestimmung der Deposition von Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren

Qualité de l'air — Détermination de la déposition de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenz[a,h]anthracène et indeno[1,2,3-cd]pyrène

Air quality — Determination of the deposition of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.2

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	7
5 Kurzbeschreibung	9
6 Apparatur, Reagenzien und Materialien	9
7 Probennahme	10
8 Probenvorbereitung und -analyse	12
9 Qualitätskontrolle	12
10 Berechnung der Ergebnisse.....	13
11 Störeinflüsse	13
12 Verfahrenskenngrößen	13
13 Unsicherheit	13
14 Angabe der Ergebnisse im Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Sammler und Standardarbeitsanweisungen für die Probennahme und Aufbereitung von Proben (Beispiele für Versuchsbedingungen)	15
Anhang B (informativ) Beispiele für Analysenbedingungen	24
Anhang C (informativ) In Labor- und Feldversuchen bestimmte Verfahrenskenngrößen und Unsicherheitsbudget	27
Literaturhinweise	36

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15980:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Die Richtlinie 2004/107/EG [1] fordert die Messung der Gesamtdosition (Gesamtablagerung) von Benz[*a*]anthracen (BaA), Benzo[*b*]fluoranthen (BbF), Benzo[*j*]fluoranthen (BjF), Benzo[*k*]fluoranthen (BkF), Benzo[*a*]pyren (BaP), Dibenz[*a,h*]anthracen (DBahA) und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren (INP) in Gebieten mit typischen Hintergrundwerten, wobei jede Probennahmestelle eine Fläche von 100 000 km² repräsentiert. Falls möglich ist die Überwachung mit dem European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) zu koordinieren.

Die genannten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) sind hauptsächlich an Partikel gebunden. Es wird angenommen, dass die Masse der PAH, die an nicht sedimentierende Partikel gebunden sind, gering ist im Vergleich zur Masse der Verbindungen, die an sedimentierende nasse und trockene Partikel gebunden sind. Daher wird für die Anwendung dieses Dokuments die Summe der Depositionen von sedimentierenden nassen und trockenen Partikeln (als Bulk-Deposition bezeichnet) und die Gesamtdosition an Standorten, die hinreichend weit von Hindernissen, z. B. Gebäuden und Bäumen, entfernt sind, als im Wesentlichen gleichwertig betrachtet. Die Richtlinie 2004/107/EG unterscheidet nicht zwischen diesen beiden Begriffen und definiert „Gesamtablagerung oder Bulk-Deposition“ als die Gesamtmasse der Schadstoffe, die auf einer bestimmten Fläche innerhalb eines bestimmten Zeitraums aus der Atmosphäre auf Oberflächen (z. B. Boden, Vegetation, Gewässer, Gebäude) gelangt.

Das vorliegende Dokument beschreibt die Messung der Deposition von PAH mit Sammlern, die für die Bulk-Deposition ausgelegt sind. Die Feldvalidierung hat gezeigt, dass der Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ die zuverlässigsten und robustesten Ergebnisse liefert. Deshalb wurde dieser Sammlertyp als Standard-sammler ausgewählt.

1 Anwendungsbereich

Das vorliegende Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung der atmosphärischen Deposition von Benz[a]anthracen (BaA), Benzo[b]fluoranthren (BbF), Benzo[j]fluoranthren (BjF), Benzo[k]fluoranthren (BkF), Benzo[a]pyren (BaP), Dibenz[a,h]anthracen (DBahA) und Indeno[1,2,3-cd]pyren (INP) fest, das im Rahmen der Richtlinie 2004/107/EG angewendet werden kann. Diese Europäische Norm legt die Leistungsanforderungen fest, die das Verfahren erfüllen muss, um die Datenqualitätsziele dieser Richtlinie zu erreichen. Die Verfahrenskenngrößen wurden durch Feldvergleichsmessungen an vier europäischen Standorten ermittelt.

Das vorliegende Dokument legt Verfahren zur Probennahme, Probenaufbereitung und Analyse unter Anwendung der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Fluoreszenzdetektion (HPLC/FLD) fest.

Das Verfahren ist anwendbar für Depositionsmessungen in

- ländlichen und entlegenen Gebieten;
- Industriegebieten;
- städtischen Gebieten.

Die Norm ist anwendbar im Bereich von einigen $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ bis zu einigen Hundert $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

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).

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

EN 15549:2007, *Luftbeschaffenheit — Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo[a]pyren in Luft*

ISO 12884:2000, *Ambient air — Determination of total (gas and particle phase) polycyclic aromatic hydrocarbons — Collection on sorbent backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses*

ISO 16362:2005, *Ambient air — Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatographic analysis*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Analyse

sämtliche nach der Probenaufbereitung durchgeführten Arbeitsschritte zur Bestimmung der Menge oder der Konzentration der in der Probe vorliegenden interessierenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

3.2

Bulk-Sammler

ständig zur Atmosphäre offene Vorrichtung zum Auffangen der Bulk-Deposition

ANMERKUNG Im vorliegenden Dokument werden zwei Typen von Bulk-Sammlern beschrieben: ein Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ und ein Topf-Sammler (Bergerhoff-Sammler).

3.3

Bulk-Deposition

Summe der Depositionen von sedimentierenden nassen und trockenen Partikeln

ANMERKUNG Die Bulk-Deposition enthält keine Gase und nicht sedimentierenden Partikel. Die Bulk-Deposition von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird als im Wesentlichen gleichwertig der Gesamtdeposition angesehen.

3.4

Nachweisgrenze

niedrigste Depositionsrate eines Analyten, die unter Anwendung des festgelegten Verfahrens nachweisbar ist

3.5

erweiterte Messunsicherheit

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 könnten

[ENV 13005]

3.6

Feld-Blindprobe

künstliche Probe (z. B. destilliertes Wasser), die zur Probennahmestelle transportiert, in die Probennahmeverrichtung gegeben, jedoch nicht der Umgebungsluft ausgesetzt, zurück zum Laboratorium transportiert und auf dieselbe Art und Weise aufgearbeitet wird wie die Depositionsprobe

3.7

Labor-Blindprobe

künstliche Probe (z. B. destilliertes Wasser), die im Laboratorium auf dieselbe Art und Weise aufgearbeitet wird wie die Depositionsprobe

3.8

Niederschlag

Regen, Schnee und Hagel

3.9

Wiederholpräzision

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinanderfolgender Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Bedingungen

[ENV 13005]

3.10

Vergleichpräzision

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Messergebnissen derselben Messgröße, gewonnen unter veränderten Messbedingungen

[ENV 13005]

3.11

Probenextraktion

Lösevorgang, dem eine Probe unterworfen wird, um eine Lösung zu erhalten, die den interessierenden Analyten in einem organischen Lösemittel enthält

3.12

Probenaufbereitung

sämtliche Arbeitsschritte, die nach Transport und Lagerung an einer Probe durchgeführt werden, um diese für die Analyse vorzubereiten

ANMERKUNG Derartige Arbeitsschritte sind z. B. Extraktion, Reinigung, Eindampfen, Lösemittelaustausch.

3.13

Standardunsicherheit

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung

[ENV 13005]

3.14

Unsicherheit (einer Messung)

Messunsicherheit

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

[ENV 13005]

3.15

Wet-only-Sammler

nur während Niederschlagsereignissen zur Atmosphäre offene Vorrichtung zum Auffangen der nassen Deposition, bestehend aus einer Trichter-Flasche-Kombination

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Symbole

A	Fläche des Querschnitts der Sammleröffnung;
$\bar{c}$	Mittelwert der Konzentration einer Verbindung in einer Lösung;
$\bar{c}_i$	Mittelwert der Konzentration einer Verbindung, ermittelt vom Laboratorium i ;
c_j	Konzentration einer Verbindung in der Lösung j ;
$d_{(1,j)}$	Deposition im Sammler 1;
$d_{(2,j)}$	Deposition im Sammler 2;
D_a	Deposition der Verbindung a ;
$D_{L,a}$	Nachweisgrenze;
$D_{M,a}$	kleinste nachweisbare Masse der Verbindung a ;
k	Erweiterungsfaktor;
m_a	Masse der Verbindung a ;
$\bar{m}_a$	Mittelwert der Laborblindwerte;
m_i	einzelner Laborblindwert für Verbindung a ;
n	Anzahl der Messungen;
s_i	laborinterne Standardabweichung;
s_L	Standardabweichung zwischen den Laboratorien;
s_d	Standardabweichung zwischen den Probennahmegeräten;
s_{ri}	Standardabweichung von Wiederholungsmessungen einer Lösung durch Laboratorium i ;
$S_{lb,a}$	Standardabweichung von Laborblindwerten für Verbindung a ;

- t Probennahmedauer;
- $t_{n-1;0,95}$ Studentfaktor für n Messungen und ein 95 %-Vertrauensintervall;
- $u(d)$ Unsicherheit zwischen den Probennahmegeräten;
- u_D Unsicherheit gemessener Depositionen;
- u_M Standardunsicherheit der Depositionsmessung;
- $U_p(y)$ erweiterte Unsicherheit mit einer Überdeckungswahrscheinlichkeit p .

4.2 Abkürzungen

BaA	Benz[<i>a</i>]anthracen
BaP	Benzo[<i>a</i>]pyren
BbF	Benzo[<i>b</i>]fluoranthren
BjF	Benzo[<i>j</i>]fluoranthren
BkF	Benzo[<i>k</i>]fluoranthren
CRM	Zertifiziertes Referenzmaterial
DAD	Diodenarraydetektion
DBahA	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen
DCM	Dichlormethan
EMEP	Programm über die Zusammenarbeit bei der Messung und Bewertung der weiträumigen Übertragung von luftverunreinigenden Stoffen in Europa (European Monitoring and Evaluation Programme)
FLD	Fluoreszenzdetektion
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
INP	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren
MS	Massenspektrometrie
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PTFE	Polytetrafluorethylen
QC	Qualitätskontrolle
SOP	Standardarbeitsanweisung
SPE	Festphasenextraktion
WMO/GAW	World Meteorological Organization / Global Atmosphere Watch

5 Kurzbeschreibung

Depositionsproben zur Bestimmung festgelegter PAH-Verbindungen werden mit Bulk-Sammlern vom Trichter-Flasche-Typ entnommen (siehe Abschnitt 7 und Anhang A). Die Probenaufbereitung schließt eine Flüssig-Flüssig- oder Festphasenextraktion mit einem organischen Lösemittel ein (siehe 8.2 und Anhang A). Die Analyse (Identifizierung und quantitative Bestimmung der Substanzen entweder mit GC/MS oder HPLC/FLD) erfolgt nach Möglichkeit nach den in EN 15549, ISO 12884 und ISO 16263 festgelegten Verfahren (siehe 8.3 und Anhang B).

6 Apparatur, Reagenzien und Materialien

6.1 Reagenzien

Hochreine Reagenzien:

- Lösemittel: z. B. Aceton, Acetonitril, Cyclohexan, Dichlormethan (DCM), Methanol, Toluol, Wasser;
- Feste Stoffe: NaCl, wasserfreies Na_2SO_4 .

6.2 Materialien

- Übliche Labormaterialien;
- Wischmaterial, z. B. Glaswolle, Quarzwolle oder vorextrahierte Baumwolle.

6.3 Probennahmeausrüstung

Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ bestehen aus einem zylinderförmigen Trichter und einem Probenauffanggefäß (siehe A.1). Der vertikale Abschnitt des Trichters muss mindestens so hoch sein wie dessen Durchmesser. Die Auffanggefäße müssen einen zylinderförmigen vertikalen Abschnitt haben, der hinreichend hoch ist, um Verluste bei der Probennahme durch Verspritzen zu vermeiden. Der Sammler ist ständig zur Atmosphäre offen.

Die Querschnittsfläche der Trichteröffnung und die Größe des Sammlers müssen an die Niederschlagsmenge angepasst sein, die für den gewählten Probennahmezeitraum erwartet wird, d. h. der Durchmesser des Trichters und das Volumen des Auffanggefäßes müssen ausreichend groß sein. Typische Probennahmezeiträume schwanken zwischen einer Woche und einem Monat. Die Trichterfläche muss groß genug sein, um bei einer Mindestniederschlagshöhe von 1 mm je Woche eine ausreichend Menge an Probenmaterial für die Analyse zu liefern.

Damit die Probe bei Starkregen nicht durch Bodenmaterial verunreinigt wird, muss sich die Trichteröffnung mehr als 1,5 m über der Geländeoberkante befinden. In Gebieten mit starkem Schneefall kann das Probennahmegesetz auf eine Plattform oberhalb des Schnees gestellt werden.

Der Sammler muss aus Glas hergestellt sein. Für Verbindungsstücke aus Kunststoff ist nur PTFE zulässig. Sämtliche Teile müssen leicht zu reinigen sein.

6.4 Laborausrüstung

6.4.1 Allgemeines

Übliche Laborgeräte und die in 6.4.2 bis 6.4.4 aufgeführten Geräte sind erforderlich.

6.4.2 Apparatur zur Probenextraktion

Apparatur zur Flüssig-Flüssig- oder Festphasenextraktion (Beispiele siehe A.2.2.2).

6.4.3 Apparatur für die Probenanalyse

6.4.3.1 HPLC/FLD-Apparatur

Flüssigkeitschromatograph, ausgestattet mit einem Injektionssystem, einer für die PAH-Analyse geeigneten Umkehrphasensäule, einem temperaturgeregelten Ofen, einem Pumpensystem und einem FLD. Außerdem ist eine Einrichtung zum Entgasen des Lösemittels (intern oder extern) erforderlich.

ANMERKUNG Bei hohen PAH-Konzentrationen kann auch die HPLC/DAD-Kombination eingesetzt werden.

6.4.3.2 GC/MS-Apparatur

Gaschromatograph mit einem Split/Splitless-Injektor oder On-column-Injektor, einer für die PAH-Analyse geeigneten Kapillarsäule und einem massenselektiven Detektor.

7 Probennahme

7.1 Allgemeines

Die Feldvalidierung wurde mit Bulk-Sammlern vom Trichter-Flasche-Typ, Topf-Sammlern und Wet-only-Sammlern (siehe A.1) durchgeführt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die mit dem Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ ermittelten PAH-Depositionsraten meistens höher waren als die mit dem Topf- oder dem Wet-only-Sammler ermittelten. Die Unsicherheit zwischen den Probennahmegeräten war im Allgemeinen bei dem Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ am geringsten. Deshalb wurde dieser Sammlertyp als Standardsammler für die Bestimmung der Deposition von BaA, BbF, BjF, BkF, BaP, DBaH und INP ausgewählt.

ANMERKUNG Bei hohen Depositionsraten und gemäßigten klimatischen Bedingungen waren die Ergebnisse der Topf-Sammler und der Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ ähnlich. Bei hohen Niederschlagsmengen und niedrigen Temperaturen waren die Ergebnisse der Wet-only-Sammler und Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ ähnlich. Deshalb können in besonderen Fällen auch andere Sammlertypen, z. B. Wet-only-Sammler und Topf-Sammler, zur Messung der PAH-Depositionen eingesetzt werden, vorausgesetzt die Äquivalenz mit dem Bulk-Sammler vom Trichter-Flasche-Typ wurde nachgewiesen.

7.2 Probennahmeort

Die groß- und kleinräumigen Standortkriterien müssen den Leitlinien der Richtlinie 2004/107/EG [1] entsprechen, die hinsichtlich der Depositionsmessungen in ländlichen Gebieten mit den Leitlinien von EMEP [2] und WMO/GAW [3] abgestimmt wurden.

Der Sammler darf, soweit dies möglich ist, nicht in Gebieten mit starkem Wind, z. B. Küsten, Klippen und Hügelgipfel, exponiert werden, er sollte aber auch nicht durch hohe Bäume oder Gebäude abgeschirmt werden. Die Luftströmung um den Sammler herum sollte nicht behindert sein und auch nicht durch nahegelegene Hindernisse beeinträchtigt werden. Die Kriterien sind vom Standort abhängig:

- ländlicher Standort: soweit wie möglich keine Auf- oder Abwinde verursachenden Hindernisse, z. B. Bäume, Gebäude, Hecken oder topographische Merkmale oberhalb eines Winkels von 30° vom Rand des Sammlers aus (siehe Bild 1);
- städtische und industrielle Standorte: soweit wie möglich von Gebäuden, Bäumen und sonstigen Hindernissen entfernt.