

DIN EN 16339

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.20 Einsprüche bis 2012-01-21

Entwurf

**Luftqualität –
Methode zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels
Passivsammler;
Deutsche Fassung prEN 16339:2011**

Ambient air –
Method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide by diffusive
sampling;
German version prEN 16339:2011

Air ambiant –
Méthode pour la détermination de la concentration du dioxyde d'azote au moyen
d'échantillonneurs par diffusion;
Version allemande prEN 16339:2011

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2011-11-21 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 oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter
www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- 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 relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 47 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16339:2011) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 11 „Ambient air quality - Diffusive samplers for the determination of gases and vapours“ (Sekretariat und Obmannschaft: Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL – benannt worden sind, erarbeitet.

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

ISO 5725	siehe DIN ISO 5725
ISO 16000-15	siehe DIN EN ISO 16000-15
ISO 20988	siehe DIN EN ISO 20988

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 16000-15, *Innenraumluftverunreinigungen — Teil 15: Probenahmestrategie für Stickstoffdioxid (NO₂)*

DIN EN ISO 20988, *Luftbeschaffenheit — Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit*

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

VDI 3869 Blatt 4 (Entwurf), *Messen von Ammoniak in der Außenluft — Probenahme mit Passivsammlern — Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse*

Luftqualität — Methode zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler

Air ambient — Méthode pour la détermination de la concentration du dioxyde d'azote au moyen d'échantillonneurs par diffusion

Ambient air — Method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide by diffusive sampling

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.4e - RC2

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Dieses Dokument (prEN 16339:2011) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.	3
Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.....	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Beschreibung der Methode	8
4.1 Kurzbeschreibung	8
4.2 Reagenzien, Materialien und Geräte	9
4.3 Materialien	11
4.4 Geräte.....	11
4.5 Passivsammler.....	12
4.6 Probenahme	12
4.7 Analysenverfahren.....	13
4.8 Berechnung der Konzentration von Stickstoffdioxid	16
4.9 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung.....	16
5 Prüfbericht.....	18
6 Leistungskenndaten, Leistungskriterien und Messunsicherheit	18
6.1 Einleitung.....	18
6.2 Beiträge zur Messunsicherheit.....	19
6.3 Nachweis der Äquivalenz mit dem Standardverfahren EN 14211	20
Anhang A (informativ) Beschreibung der Sammler	21
Anhang B (informativ) Weitere Sammler.....	25
Anhang C (informativ) Bestimmung der Aufnahmerate der Sammler	31
Anhang D (informativ) Messunsicherheit	36
Literaturhinweise	44

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16339:2011) 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 in der Europäischen Union (EU) bei der Umsetzung der EU-Gesetzgebung zur Luftqualität [1] gesammelte Erfahrung hat gezeigt, dass das Einhalten des Jahresgrenzwertes für Stickstoffdioxid (NO_2) von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Allgemeinen problematischer ist als das Einhalten des 1-Stunden-Grenzwertes von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2].

Für die Messung von über längere Zeiträume gemittelten Konzentrationen zum Vergleich mit dem Jahresgrenzwert ist die passive Probenahme von Stickstoffdioxid eine attraktive Alternative zur stationären Überwachung mit dem Referenzverfahren nach EN 14211. Dies hat folgende Gründe:

- geringe Größe von Passivsammlern;
- keine Stromversorgung erforderlich;
- Überwachung von Bereichen mit hoher räumlicher Dichte möglich;
- Wirtschaftlichkeit.

Damit können Passivsammler die stationäre Überwachung zur Beurteilung der Luftqualität teilweise ersetzen und ergänzen, vorausgesetzt, dass sie die in [1] genannten spezifischen Datenqualitätsziele erfüllen.

Mit der in dieser Norm beschriebene Verfahrensweise können Informationen über die Luftqualität mit einer relativ hohen räumlichen Dichte gewonnen werden, die zur Standortwahl von stationären Messstationen oder zur Validierung von Ausbreitungsmodellen verwendet werden können.

Ferner kann das Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2) unter den in 4.7.3 genannten Bedingungen angewendet werden. Das Analysenverfahren ist in [3], [4] und [5] beschrieben.

Die vorliegende Norm wurde auf der Grundlage der Ergebnisse von in der Europäischen Union durchgeführten Untersuchungen mit etablierten Passivsammlern erarbeitet [6].

ANMERKUNG Die in dieser Norm beschriebene Verfahrensweise kann auch zur Bestimmung von NO_2 in der Innenraumluft angewendet werden. Geeignete Strategien sind in ISO 16000-15 beschrieben.

1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Norm beschreibt die Probenahme von NO_2 in der Luft mit Passivsammlern sowie die nachfolgende Extraktion und Analyse mittels Kolorimetrie oder Ionenchromatographie (IC). Sie kann für die Messung von NO_2 in einem Konzentrationsbereich von etwa $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angewendet werden. Eine Probe wird üblicherweise über einen Zeitraum von 1 Woche bis 4 Wochen genommen [7], wobei die Expositionszeiträume von der Ausführung der Sammler und dem Konzentrationsniveau von NO_2 abhängen.

ANMERKUNG 1 Es wurden Sammler mit sehr hoher Aufnahme­rate entwickelt, die sehr kurze Probenahmezeiträume bis herab zu 24 Stunden ermöglichen [8; 9]. Diese Sammler wurden für die Überwachung der personenbezogenen Exposition gegenüber Luftverunreinigungen entwickelt. Sie können auch für die Überwachung der Luft eingesetzt werden.

Zur Bindung des in der Luft enthaltenen NO_2 mit einem Passivsammler können verschiedene Sorptionsmittel verwendet werden. Diese Norm beschreibt die Anwendung von Triethanolamin als Sorbens.

ANMERKUNG 2 Ein Beispiel für einen in Europa handelsüblichen Sammler mit einem Sorptionsmittel ohne Triethanolamin ist im Anhang B.2 angegeben (Plaket­tentyp A mit einer Aufnahme­rate von etwa $12 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Salpetrige Säure und Peroxyacetylnitrat sind bei der Sorption durch Triethanolamin die wesentlichen chemischen Störkomponenten. Über längere Zeiträume gesehen liegen diese beiden Substanzen im Vergleich zu NO_2 im Allgemeinen jedoch in niedrigen Konzentrationen vor. Zudem können sie auch die Messung von NO_2 mit dem auf Chemilumineszenz basierenden EU-Referenzverfahren stören (siehe [1]).

Die vorliegende Norm beschreibt die Anwendung eines Sammlers des Röhrchentyps mit entweder zylindrischem oder leicht konischem Röhrchen. Die übliche Aufnahme­rate beträgt etwa $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Nur für diesen Sammlertyp wurden in der Literaturübersicht angemessene Validierungsdaten gefunden [6].

ANMERKUNG 3 Ein radialer Sammler mit einer Aufnahme­rate von etwa $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ findet breite Anwendung in der EU. Da für diesen Sammler nur eingeschränkte Validierungsdaten vorliegen, wird er im informativen Anhang B.1 beschrieben.

ANMERKUNG 4 Ein NO_2 -Passivsammler des Plaket­tentyps mit Triethanolamin als Adsorbens wird hauptsächlich außerhalb der EU verwendet und ist daher nicht Gegenstand dieser Norm. Dieser Sammler wird im informativen Anhang B.3 beschrieben (Plaket­tentyp B mit einer Aufnahme­rate von etwa $12 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Die relative erweiterte Unsicherheit von NO_2 -Messungen, die mit Passivsammlern des Röhrchentyps durchgeführt werden, kann bei Einzelmessungen unter 25 % liegen. Werden die Ergebnisse zu Jahresmittelwerten zusammengefasst, kann die relative erweiterte Unsicherheit aufgrund der Verringerung der zufälligen Einflüsse auf die Unsicherheit auf unter 15 % gesenkt werden [6].

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 13528-2:2002, *Außenluftqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen; Anforderungen und Prüfverfahren — Teil 2: Spezifische Anforderungen und Prüfverfahren*

EN 13528-3:2003, *Außenluftqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen — Teil 3: Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung*

EN 14211:2005, *Luftqualität — Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz*

EN ISO/IEC 17025:2005, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

ISO 3534-1:2006, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability*

ISO 5725:1998, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*

ISO Guide 35:2006, *Reference materials — General and statistical principles for certification*

ISO 16000-15:2008, *Indoor air — Part 15: Sampling strategy for nitrogen dioxide (NO₂)*

ISO 20988:2007, *Air quality — Guidelines for estimating measurement uncertainty*

JGCM 100:2008, *Evaluation of Measurement Data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*

JGCM 200:2008, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

zertifiziertes Referenzmaterial

Referenzmaterial [3.8], das durch ein metrologisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaften charakterisiert und durch ein Zertifikat begleitet wird, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, deren zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der metrologischen Rückverfolgbarkeit angegeben werden

[ISO Guide 35:2006]

3.2

kombinierte Standardunsicherheit

Standardmessunsicherheit [3.10], die erhalten wird, indem die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet werden, die den Eingangsgrößen eines Messmodells zugeordnet werden

[JGCM 200:2008]

3.3

Desorptionsausbeute

Verhältnis der von der Sammeleinrichtung desorbierten Masse der Analysensubstanz zu der auf die Sammeleinrichtung aufgebrachten Masse

[EN 13528:2002]

3.4

Passivsammler

eine Vorrichtung, die in der Lage ist, Proben von Gasen oder Dämpfen aus der Atmosphäre zu nehmen, wobei die Aufnahme rate durch physikalische Prozesse wie Gasphasendiffusion durch eine ruhende Luftschicht oder ein poröses Material und/oder Permeation durch eine Membran geregelt wird, jedoch nicht durch aktive Bewegung der Luft durch den Sammler

[EN 13528:2002]

ANMERKUNG Aktiv bezieht sich üblicherweise auf die durch eine Pumpe hervorgerufene Luftbewegung.

3.5

Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge

Rate, mit der der Passivsammler ein bestimmtes Gas oder einen bestimmten Dampf aus der Atmosphäre aufnimmt, angegeben in Pikogramm je nmol/mol und Minute (pg/(nmol/mol)/min) oder Kubikzentimeter je Minute (cm³/min)

[EN 13528:2002]

ANMERKUNG pg/(nmol/mol)/min ist äquivalent zu ng/(μmol/mol)/min.

3.6

erweiterte (Mess)Unsicherheit

Produkt aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer als eins ist

[JGCM 200:2008]

ANMERKUNG 1 Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße des Modells der Messung ab sowie von der gewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit.

ANMERKUNG 2 Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

3.7

Labor-Blindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Sammlercharge wie die für die NO₂-Überwachung verwendeten Sammler, der in einem Kühlschrank aufbewahrt wird, während die Probenahme mit den exponierten Sammlern erfolgt

ANMERKUNG Diese Blindprobe wird als eine analytische Blindprobe und zur Prüfung auf mögliche Probleme bei der Vorbereitung von Sammlern verwendet.

3.8

Referenzmaterial RM

Material, das in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaften ausreichend homogen und stabil ist und sich für den beabsichtigten Verwendungszweck in einem Messprozess als geeignet erwiesen hat

[ISO Guide 35:2006]

3.9

Wiederholbedingung

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

[JGCM 200:2008]

3.10

Standard(mess)unsicherheit

Messunsicherheit, angegeben als Standardabweichung

[JGCM 200:2008]

3.11

Transport-Blindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Sammlercharge wie die für die NO₂-Überwachung verwendeten Sammler, der ungeöffnet zum Einsatzort und zurück transportiert und während des Probenahmezeitraums im Laboratorium verbleibt

ANMERKUNG Diese Blindprobe wird ausschließlich für Zwecke der Qualitätslenkung verwendet.

3.12

Feld-Blindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Sammlercharge wie die für die NO₂-Überwachung verwendeten Sammler, der ungeöffnet zum Einsatzort und nach erfolgter Probenahme zurück transportiert wird

ANMERKUNG Diese Blindprobe wird ausschließlich für Zwecke der Qualitätslenkung verwendet.

3.13

(Mess)Unsicherheit

nichtnegativer Parameter, der die Streuung derjenigen Werte kennzeichnet, die einer Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist

ANMERKUNG 1 Die Messunsicherheit schließt Komponenten ein, die sich aus systematischen Effekten ergeben wie Komponenten, die mit Korrekturen und den zugewiesenen Größenwerten von Normalen zusammenhängen, sowie die Eigenunsicherheit. Manchmal werden geschätzte systematische Effekte nicht korrigiert, sondern es werden stattdessen zugeordnete Messunsicherheitsbeiträge berücksichtigt.

ANMERKUNG 2 Der Parameter kann beispielsweise sein: eine Standardabweichung, genannt Standardmessunsicherheit (oder ein vorgegebenes Vielfaches davon), oder die halbe Spannweite eines Intervalls mit einer angegebenen Überdeckungswahrscheinlichkeit.

ANMERKUNG 3 Die Messunsicherheit umfasst im Allgemeinen viele Komponenten. Einige davon können mit Hilfe des Bewertungsverfahrens A der Messunsicherheit aus der statistischen Verteilung der Größenwerte aus Messreihen ermittelt und durch Standardabweichungen charakterisiert werden. Die anderen Komponenten, die nach dem Bewertungsverfahren B der Messunsicherheit ermittelt werden können, können ebenfalls durch Standardabweichungen charakterisiert werden, ermittelt aus Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen auf der Grundlage von Erfahrungen oder anderer Information.

ANMERKUNG 4 Im Allgemeinen wird für eine Menge an Information davon ausgegangen, dass die Messunsicherheit einem angegebenen Größenwert zugeordnet ist, der der Messgröße zugewiesen ist. Eine Änderung dieses Größenwerts führt zu einer Änderung der zugeordneten Unsicherheit.

[JGCM 200:2008]

4 Beschreibung der Methode

4.1 Kurzbeschreibung

Der Passivsammler wird über einen gemessenen Zeitraum an der Luft exponiert. NO₂ diffundiert durch die Diffusionsstrecke des Sammlers und wird durch Reaktion mit Triethanolamin (TEA) als Nitrit gesammelt. TEA ist auf einem geeigneten Träger aufgebracht (siehe Anhang A). Für die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Triethanolamin wurden verschiedenen Reaktionswege vorgeschlagen, Einzelheiten finden sich in [10].

Die Aufnahme rate durch Diffusionsvorgänge wird entweder numerisch anhand des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes berechnet (siehe EN 13528-3), oder über eine Kalibrierung durch Exposition in Standardatmosphären und/oder durch Feldvergleich von Passivsammlermessungen mit Messungen nach dem EU-Referenzverfahren (EN 14211) ermittelt. Der letztgenannte Ansatz wurde in [11], [12], [13] und [14] beschrieben.

Die Aufnahme raten der verschiedenen Passivsammler sind in Anhang C aufgeführt.

ANMERKUNG 1 Die Grundlagen zur Passivsammlung sowie Hinweise zur möglichen Sättigung des Sorptionsmittels, zum Einfluss von Störgrößen und der Luftanströmgeschwindigkeit finden sich in EN 13528-3. Diese Norm erläutert die Abhängigkeit der Aufnahme rate von der Konzentration der Komponenten und der Probenahmedauer.

Das im Sammler gebildete Nitrit wird anschließend mit Wasser extrahiert. Der Extrakt wird analysiert mit:

- Kolorimetrie nach Derivatisierung des Nitrits entsprechend dem Griess-Saltzman-Verfahren [15];
- Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion [16].

Die Derivatisierung nach Griess-Saltzman erfolgt durch Reaktion von Nitrit mit einem Gemisch aus Sulfanilamid und N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-Dihydrochlorid in verdünnter Orthophosphorsäure (siehe Tabelle 1). Die Extinktion des gebildeten Azofarbstoffs wird bei etwa 540 nm gemessen.

ANMERKUNG 2 Bei kolorimetrischer Analyse wird die Derivatisierungslösung in der Praxis direkt für die Desorption verwendet.

ANMERKUNG 3 Mit der Ionenchromatographie kann gleichzeitig auch Schwefeldioxid bestimmt werden ([3], [4], [5]).

Das Analysensystem wird mit wässrigen Nitrit-Lösungen bekannter Konzentration kalibriert.

4.2 Reagenzien, Materialien und Geräte

4.2.1 Reagenzien

4.2.1.1 Allgemeines

Für die Analyse sind ausschließlich Reagenzien mit bekannter, für die Anwendung geeigneter Reinheit zu verwenden.

Es sind ausschließlich kalibrierte volumetrische Glasgeräte, Pipetten und Spritzen zu verwenden, sodass eine Rückverfolgbarkeit des Volumens auf Primärnormale sichergestellt ist. Volumetrische Glasgeräte müssen mit Reinstwasser (siehe 4.2.1.3) gereinigt werden.

4.2.1.2 Triethanolamin (TEA)

Reinheit $\geq 99\%$.

ANMERKUNG TEA hat je nach Reinheit einen Schmelzpunkt von etwa 20 °C. Bei volumetrischer Abmessung von TEA sollte dessen Temperatur ausreichend oberhalb des Schmelzpunktes liegen. Alternativ kann gravimetrisch gearbeitet werden.

4.2.1.3 Reinstwasser

Für die Herstellung von Reagenzien, Kalibrierlösungen und Eluenten für die Chromatographie; Leitfähigkeit gleich oder kleiner als 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.2.1.4 Benetzungsmittel

Für die Herstellung von Lösungen zur Beschichtung mit TEA kann ein Benetzungsmittel, z. B. BRIJ 35 [17, 18], verwendet werden. Es darf keine signifikanten Nitritverunreinigungen enthalten.

4.2.1.5 Natriumnitrit

Zur Herstellung von Kalibrierstandards und Prüflösungen (siehe 4.7.4 und 4.9.1).

Das Natriumnitrit muss eine Reinheit von mindestens 99,5 % aufweisen. Es ist vor der Herstellung der Lösung zu trocknen, indem eine kleine Menge z. B. auf eine Petrischale gegeben und in einem Trockenschrank (4.4.4) bei $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$ vollständig getrocknet wird. In der Praxis reichen 1 h bis 2 h dafür aus. Vor dem Wägen muss das getrocknete Natriumnitrit in einer trockenen Atmosphäre, z. B. in einem Exsikkator (siehe 4.4.6), auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Beim Wägen sind Handschuhe und ein Glasgefäß zu verwenden, um eine Kontaminierung des Natriumnitrits zu vermeiden.

Es können auch handelsübliche zertifizierte Standards (Nitrit-Konzentration üblicherweise 1 g/l) verwendet werden, um mögliche Fehler durch ungenaue Standardherstellung auszuschließen.

4.2.1.6 Phosphorsäure (PA)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; 85 %ige Lösung in Wasser (Dichte 1,70 g/cm³). Nur Säure mit hoher Reinheit verwenden.

ANMERKUNG Handelsübliche Bezeichnungen für geeignete Reinheitsgrade sind „AR“, „p.a.“ und „zur Spurenanalyse“.

4.2.1.7 Sulfanilamid (SA)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; Reinheit $\geq 99\%$ (siehe Tabelle 1).

4.2.1.8 Sulfanilsäure (SAc)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; Reinheit ≥ 99 % (siehe Tabelle 1).

4.2.1.9 N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-Dihydrochlorid (NEDD)

Zur Herstellung des kolorimetrischen Reagens; Reinheit ≥ 98 %.

4.2.1.10 Kolorimetrisches Reagens

Die Zusammensetzungen des kolorimetrischen Reagens sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 — Empfohlene Zusammensetzung der Reagenzien^a

Sammlertyp	Reagens A	Reagens B	Reagensmischung
Sammler des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen	10 g SA werden in 300 ml Wasser gelöst. 25 ml PA werden zugegeben. Mit Wasser wird auf 500 ml aufgefüllt.	70 mg NEDD werden in 300 ml Wasser gelöst. Mit Wasser wird auf 500 ml aufgefüllt.	Gleiche Volumina des Reagens A und B
Sammler des Röhrchentyps mit leicht konischem Röhrchen	10 g SAc und 25 ml PA werden in 500 ml Wasser gelöst. 500 ml Wasser werden zugegeben und die Lösung wird zum Sieden erhitzt.	72,8 mg NEDD werden in 100 ml Wasser gelöst.	Nach Abkühlen der Lösung A auf Raumtemperatur werden die beiden Lösungen vermischt. Das kolorimetrische Reagens ist nach 24 h fertig.
^a Die aufgeführten Zusammensetzungen wurden in den Validierungsstudien für die beiden Sammlertypen angewendet.			

Es ist sicherzustellen, dass der pH-Wert der analysierten Lösung unter 2 bleibt [18,19], wenn:

- das Mengenverhältnis der Reagenzien verändert wird;
- die zu analysierende Probe verdünnt wird; es darf nur mit dem kolorimetrischen Reagens verdünnt werden.

4.2.1.11 Natriumcarbonat

Zur Herstellung des Eluenten für die Ionenchromatographie.

4.2.1.12 Natriumhydrogencarbonat

Zur Herstellung des Eluenten für die Ionenchromatographie.

4.2.1.13 Eluent für die Ionenchromatographie

Die Zusammensetzung des Eluenten hängt von der verwendeten Trennsäule ab. Der Eluent ist im Allgemeinen eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

4.3 Materialien

4.3.1 Schutzvorrichtung

Schutzabdeckung oder Schutzgehäuse gegen

- das Eindringen von Partikeln oder Wassertropfen in den Sammler während der Probenahme;
- direkte Sonneneinstrahlung;
- hohe Windgeschwindigkeiten.

ANMERKUNG Schutzvorrichtungen sind in Anhang A für Sammler des Röhrchentyps und in Anhang B für die übrigen Sammler beschrieben.

Schutzvorrichtungen müssen durchgehend zeitlich, wenn an einem bestimmten Ort über einen längeren Zeitraum gemessen wird, oder räumlich bei einer Messkampagne verwendet werden, um eine konstante Sammelleistung der Sammler sicherzustellen.

4.3.2 Haltevorrichtung

Zur Positionierung des Sammlers in geeigneter Höhe und geeignetem Abstand von Hindernissen, um eine ungestörte Probenahme sicherzustellen.

4.4 Geräte

4.4.1 Kolorimeter

Messwellenlänge im Bereich von 500 nm bis 600 nm. Die Volumina der Messküvetten müssen an die Volumina der für die Derivatisierung verwendeten Reagensmischungen (siehe Tabelle 2) angepasst sein.

4.4.2 Ionenchromatograph

Mit Anionensäule und Leitfähigkeitsdetektor. Die Säule muss eine ausreichende Trennung von Chlorid und Nitrit ermöglichen.

4.4.3 Vortex-Schüttler

Zur Desorption der Sammlernetze, -filter oder -einsätze. Eine Rüttelschale ist eine erprobte Alternative zum Vortex-Schüttler.

4.4.4 Trockenschrank

Zum Trocknen der Bestandteile von Passivsammlern vor deren Zusammenbau. Es sind ausschließlich elektrisch beheizte Trockenschränke zu verwenden, keine gasbeheizten, da bei der Gasverbrennung Stickstoffoxide gebildet werden.

4.4.5 Waage

Laborwaage mit einer Auflösung $\leq 0,1$ mg.

4.4.6 Exsikkator

Luftdichte Kammer aus Glas, die eine Substanz mit hoher Wasseraffinität, z. B. Calciumchlorid oder Silicagel, enthält.

4.5 Passivsammler

4.5.1 Beschreibung

Beschreibungen des Sammlers vom Röhrchentyp mit zylindrischen oder konischen Röhrchen finden sich in Anhang A. Die Beschreibungen gelten für Sammlerausführungen mit erwiesener Praxistauglichkeit.

4.5.2 Vorbereitung

Ausreichend detaillierte Verfahren zur Vorbereitung der Sammler wurden nur für Sammler des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen beschrieben. In Anhang A sind drei in der Praxis bewährte Verfahren angegeben. Für Sammler des Röhrchentyps mit konischem Röhrchen war zum Zeitpunkt der Herausgabe dieser Norm kein Verfahren zur Vorbereitung veröffentlicht.

4.5.3 Lagerung und Haltbarkeit der Sammler

Nach der Vorbereitung sind die Sammler verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen 0 °C und 4 °C, im Dunkeln zu lagern, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren. Die Sammler bleiben bis zu einem Jahr [18] stabil, wenn sie nach dem optimalen, in A.1.3 beschriebenen Verfahren vorbereitet und unter den oben genannten Bedingungen gelagert werden. Die Sammler des Röhrchentyps sind so zu lagern, dass keine Sorptionslösung auf die Röhrchenwandung gelangt, z. B. senkrecht, mit der TEA-Lösung am Boden des Röhrchens.

Werden die Sammler länger als 3 Monate gelagert, sind regelmäßig Teilmengen davon zu analysieren, um zu prüfen, ob sich Blindwerte bilden.

4.6 Probenahme

4.6.1 Kalibrierung der Aufnahme­rate

Hinweise zu den Aufnahme­raten und (möglichen) Einflüssen von Konzentrations- und Umgebungsfaktoren sind in Anhang C gegeben. Diese Hinweise decken die üblichen Praxisbedingungen ab, unter denen die Sammler eingesetzt werden. Falls ein Sammler außerhalb des vom Hersteller festgelegten Anwendungsbereichs eingesetzt wird, sind die Aufnahme­rate und deren Unsicherheit experimentell zu bestimmen, und zwar, soweit möglich, durch eine Kombination von Labor- und Feldversuchen. Hinweise zu experimentellen Ansätzen und zur Auswertung der Ergebnisse finden sich in [20].

4.6.2 Kriterien der Standortwahl

Hinweise zur Standortwahl für eine stationäre Überwachung finden sich in [1] und [16]. Weitere Hinweise zur Festlegung geeigneter Standorte finden sich in [21] und [22].

4.6.3 Schutzmaßnahmen

Um eine Kontamination während des Transports zu verhindern, sind die Sammler in geeigneten Kunststoffbehältern und/oder verschließbaren Kunststoffbeuteln zum Probenahmeort hin und von dort zurück zu transportieren.

Während der Probenahme ist der Sammler vor Umgebungseinflüssen, die seine Leistungsfähigkeit beeinträchtigen könnten, zu schützen, z. B. durch eine Schutzvorrichtung (siehe 4.3.1), es sei denn, es wurde nachgewiesen, dass diese Einflüsse keine Auswirkungen haben.

Es ist eine für den jeweiligen Sammler geeignete Schutzvorrichtung zu verwenden.

ANMERKUNG Eine Schutzabdeckung oder ein Schutzbehälter kann ein fester Bestandteil des Sammlers sein und damit dessen Aufnahme­rate beeinflussen (siehe Anhang A).

4.6.4 Exposition

Sammler müssen so gehandhabt werden, dass eine Kontamination des Sammlers oder des wieder verwendbaren Zubehörs, z. B. Kappen, vermieden wird. Handlungsanweisungen des Herstellers, z. B. zum Öffnen und Schließen der Sammler, sind zu befolgen.

Der Sammler ist am Standort unter Verwendung der Haltevorrichtung (4.3.2) zu installieren, und die Schutzabdeckung (4.3.1) ist, sofern erforderlich, anzubringen.

Der zulässige Probenahmezeitraum kann je nach Ausführung des Sammlers, z. B. aufgrund der Ausrüstung mit einer Membran, variieren. Unterschiedliche Ausführungen haben unterschiedliche Aufnahmeraten. Die Expositionszeitdauer muss deshalb so gewählt werden, dass die aufgenommene Nitrit-Masse innerhalb des Kalibrierbereichs liegt (4.7.4).

ANMERKUNG Die maximale Massenaufnahme an Nitrit in einem Sammler kann einfach abgeschätzt werden, indem die Probenahmedauer mit der erwarteten maximalen NO_2 -Konzentration und der Nennaufnahmerate multipliziert und dann durch das Volumen von Extraktionsmittel und Reagenzien dividiert wird.

Sammler für Transport- und/oder Feld-Blindproben sind mit den für die Probenahme verwendeten Sammlern identisch und werden den gleichen Verfahrensschritten unterzogen, außer dass sie dabei verschlossen bleiben. Die Anzahl an Blindproben muss $\geq 10\%$ von der Anzahl der exponierten Sammler sein. Werden gleichzeitig mehr als 30 Sammler exponiert, sind drei Feld-Blindproben ausreichend.

Nach der Exposition sind die Sammler zu verschließen und wie nachfolgend beschrieben zu lagern.

4.6.5 Lagerung nach der Probenahme

Nach der Probenahme sind die Proben verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen 0°C und 4°C , im Dunkeln zu lagern, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren.

ANMERKUNG Obwohl die Proben bei Lagerung unter den genannten Bedingungen bis zu vier Monate stabil bleiben können [5], wird dringend empfohlen, die Analysen schnellstmöglich nach der Exposition durchzuführen.

4.6.6 Zusatzinformationen

Für die Umrechnung der Messergebnisse auf Normalbedingungen können die mittleren Lufttemperaturen und Luftdrücke während der Probenahme erforderlich sein. Diese Daten können durch Messungen oder von örtlichen Wetterstationen erhalten werden.

ANMERKUNG Angaben zur mittleren Temperatur, relativen Feuchte und Windgeschwindigkeit können auch erforderlich sein, um zu überprüfen, ob der Sammler unter den Bedingungen verwendet wurde, für die er validiert wurde, oder als Parameter für die Berechnung der tatsächlichen Aufnahmerate im Probenahmezeitraum.

4.7 Analysenverfahren

4.7.1 Sicherheitsvorkehrungen

Diese Norm beansprucht nicht, sämtliche mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, soweit diese gegeben sind, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, angemessene Gesundheits- und Arbeitsschutzmaßnahmen einzuleiten und ggf. zutreffende gesetzliche Auflagen zu erfüllen.

4.7.2 Kolorimetrie

4.7.2.1 Extraktion

Die Netzeinsätze werden unter Verwendung des kolorimetrischen Reagens extrahiert. Die empfohlenen Volumina der Reagenslösung sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Extraktion wird mithilfe eines Vortex-Schüttlers (siehe 4.4.3) oder einer Rüttelschale durchgeführt. Den Extrakt lässt man dann mindestens eine Stunde bei Umgebungstemperatur unter Vermeidung direkter Sonneneinstrahlung stehen.

Publizierte Daten zur Stabilität der Extrakte sind in Tabelle 2 angegeben.