

DIN EN 16909

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.
ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2015-11-11

Entwurf**Außenluft –****Messung von auf Filtern abgeschiedenem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC);
Deutsche und Englische Fassung prEN 16909:2015**

Ambient air –

Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters;
German and English version prEN 16909:2015

Air ambient –

Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) déposés sur filtre;
Version allemande et anglaise prEN 16909:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-09-11 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 online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst 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 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 108 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16909:2015) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 35 „EC/OC im Schwebstaub“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) 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.

Die prEN 16909 basiert auf der CEN/TR 16243:2011 „Außenluftqualität; Leitfaden zur Messung von auf Filtern abgeschiedenem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC)“, die als DIN SPEC 33964:2011-11 in das deutsche Normenwerk übernommen wurde. Das in der CEN/TR 16243 dargestellte Verfahren zur EC/OC-Messung wurde in aufwändigen europäischen Feldtests validiert und dann in der prEN 16909 beschrieben.

Die nationale Arbeitsgruppe NA 134-04-02-09 UA „Messen von Partikeln in der Außenluft“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL fungiert als Spiegelgremium für die CEN-Arbeitsgruppe CEN/TC 264/WG 35.

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

EN 12341 siehe DIN EN 12341

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 16909 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 12341, *Außenluft — Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM₁₀- oder PM_{2,5}-Massenkonzentration des Schwebstaubes*

VDI 2463 Blatt 1, *Messen von Partikeln — Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft — Grundlagen*

VDI 2463 Blatt 7, *Messen von Partikeln — Probenahmegerät zur Erfassung von Schwebstaub und gasförmigen chemischen Verbindungen in der Außenluft und Innenraumluft — Aktive Probeahme mittels Low-Volume-Sampler (LVS)*

VDI 2463 Blatt 8, *Messen von Partikeln — Nicht fraktionierendes Probenahmesystem zur Erfassung von Schwebstaub in der Außenluft und Innenraumluft für Low-Volume-Sampler (LVS)*

VDI 2463 Blatt 11, *Messen von Partikeln — Messen der Massenkonzentration (Immission) — Filterverfahren — Filterwechsler Digital DHA-80*

VDI 2465 Blatt 1, *Messen von Ruß (Immission) — Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes*

E VDI 2465 Blatt 2, *Messen von Ruß (Immission) — Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes*

VDI 3491 Blatt 16, *Messen von Partikeln — Herstellen von Kohlenstoff-Aerosolen unter Verwendung eines Funken-Aerosolgenerators*

— Leerseite —

Außenluft — Messung von auf Filtern abgeschiedenem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC)

Air ambient — Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) déposés sur filtre

Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D
STD Version 2.4a

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe und Abkürzungen.....	6
3.1 Begriffe	6
3.2 Abkürzungen und Akronyme.....	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Materialien und Geräte	8
5.1 Materialien	8
5.2 Geräte.....	8
6 Probenahme	9
6.1 Filtermaterial	9
6.2 Vorerhitzen des Filtermaterials und Handhabung	10
6.3 Dauer und Häufigkeit der Probenahme	10
6.4 Probenahme im Feld und Typ des Probenahmegeräts	10
6.5 Standorttypen.....	10
6.6 Filterumgebung während der Probenahme	10
7 Transport und Lagerung	10
7.1 Handhabung.....	10
7.2 Zeit- und Temperaturgrenzen.....	11
8 Analyse	11
8.1 Allgemeines.....	11
8.2 Temperatur-Protokoll	12
9 Artefakte und Störeinflüsse.....	12
9.1 Allgemeines.....	12
9.2 Probenahme	13
9.3 Transport und Lagerung	13
9.4 Analyse	13
10 Qualitätssicherung/Qualitätslenkung (QS/QC).....	14
10.1 QS/QC für Probenahmeparameter	14
10.2 Bestimmung der Feldblindwerts	14
10.3 Bestimmung des Laborblindwerts.....	14
10.4 Kalibrierung für TC	14
10.5 Langzeitstabilität und Wiederholpräzision	15
10.6 Weitere empfohlene QS/QC-Überprüfungen.....	15
10.7 Anwendbarer Konzentrationsbereich.....	16
11 Berechnung der Konzentrationen an EC und OC	16
12 Datenaufzeichnung.....	17
13 Bestimmung der Messunsicherheit.....	17
Anhang A (informativ) Beispiel der im Logbuch anzugebenden Informationen	20
Anhang B (informativ) Beispiel einer Standardarbeitsanweisung für die Analyse von EC und OC.....	21

Anhang C (informativ) Verfahren zur Beurteilung von carbonatischem Kohlenstoff	27
Anhang D (informativ) Herstellung von Saccharose-Stammlösungen und Kalibrierstandards	29
Anhang E (informativ) Beispiel der Bestimmung der Messunsicherheit	30
Anhang F (informativ) Statistische Analyse der Konzentration an organischem Kohlenstoff (OC), elementarem Kohlenstoff (EC) und gesamtem Kohlenstoff (TC) auf Filtern aus der Feldvalidierung	33
Anhang G (informativ) Gutes Beispiel eines Laser-Blindsignals eines Geräts für EUSAAR2	51
Literaturhinweise	52

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16909:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Einleitung

Um zu erreichen, dass die Beurteilung der Luftbeschaffenheit in der gesamten Europäischen Union auf einheitlicher Grundlage erfolgt, müssen die Mitgliedstaaten genormte Messverfahren und -vorgehensweisen anwenden. Das Ziel dieser Europäischen Norm besteht darin, eine Anleitung zu den Messverfahren zu liefern, die bei der Überwachung von elementarem Kohlenstoff (EC, en: elemental carbon) und organischem Kohlenstoff (OC, en: organic carbon) nach Abscheidung auf Filtern gemäß der Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1] einzusetzen sind. Dies erfordert die chemische Spezifizierung von Schwebstaub der Korngrößenfraktion $< 2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) in Außenluft entsprechend der Beschreibung in Anhang IV.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren bietet betriebliche Definitionen der Messgrößen. Derzeit sind keine rückführbaren primären Referenzmaterialien für die Analyse von EC und OC verfügbar und es ist keine absolut wissenschaftliche Unterscheidung zwischen EC und OC möglich. Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren wird daher als das Referenzverfahren zur Überwachung der EC- und OC-Konzentrationen in Europa angesehen.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm bietet eine Anleitung zur Messung von elementarem (EC) und organischem Kohlenstoff (OC) in Übereinstimmung mit den Anforderungen der Messung von EC und OC in Staub durch die Messnetze aller EU-Mitgliedstaaten vom Juni 2010 an Hintergrundstandorten sowie gemäß der Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1].

Die Europäische Norm beschreibt die Analyseverfahren zur Bestimmung von EC und OC auf Quarzfaserfiltern in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und die anschließende Berechnung der Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Probenahme auf den Filtern soll für $\text{PM}_{2,5}$ nach EN 12341:2014 erfolgen. Beim Probenahmeprozess werden die Korngrößenfraktion des Staubs, die Retention von mittelflüchtigem Material sowie die Aufnahme von/der Verlust an flüchtigen organischen Verbindungen auf/von dem Filter zum Zeitpunkt der Probenahme bestimmt.

Das gleiche Analyseverfahren darf auch für kleinere Korngrößenfraktionen als $\text{PM}_{2,5}$ angewendet werden. Jegliche bei größeren Korngrößenfraktionen möglichen zusätzlichen Artefakte, z. B. Pyrolyse oder höhere Konzentrationen an Carbonaten, sollten beurteilt werden.

Der Anwendungsbereich umfasst Messstandorte mit ländlichem und städtischem Hintergrund sowie Messstandorte am Straßenrand und in Industriegebieten, um die Beurteilung der zusätzlichen Exposition von Menschen in städtischen Gebieten entsprechend den Zielen der Richtlinie des Rates zu ermöglichen und Kohärenz im europäischen Ansatz zu erreichen.

Der anwendbare Konzentrationsbereich des empfohlenen Verfahrens wird durch die optische Korrektur und das zur Analyse des EC und des OC angewendete Gerät beschränkt. Dieses Verfahren wurde im Laboratorium für Werte von $0,2 \mu\text{g} \cdot C_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $1,8 \mu\text{g} \cdot C_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ bis $38 \mu\text{g} \cdot C_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $49 \mu\text{g} \cdot C_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ sowie im Feld für Werte bis $16 \mu\text{g} \cdot C_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $45 \mu\text{g} \cdot C_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ validiert.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 12341:2014, *Außenluft — Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM_{10} - oder $\text{PM}_{2,5}$ -Massenkonzentration des Schwebstaubes*

3 Begriffe und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe, Definitionen und Abkürzungen.

3.1 Begriffe

3.1.1

gesamter Kohlenstoff

TC

en: total carbon

Gesamtmenge an Kohlenstoff in einer Staubprobe, einschließlich EC, OC und IC

ANMERKUNG zum Begriff Die Menge des während des festgelegten thermischen Desorptions- und Oxidationsprozesses aus einer Staubprobe freigesetzten TC kann sich von der anderer Analyseverfahren unterscheiden.

3.1.2

anorganischer Kohlenstoff

IC

en: inorganic carbon

zu mineralischen Spezies gehörige Fraktion des Kohlenstoffs, einschließlich Carbonaten und weiterer Spezies

3.1.3

carbonatischer Kohlenstoff

CC

en: carbonate carbon

zu einer Carbonatverbindung gehörige Fraktion des Kohlenstoffs

Anmerkung 1 zum Begriff Carbonatischer Kohlenstoff (vorwiegend CaCO_3 und MgCO_3) gilt als die einzige anorganische Kohlenstofffraktion, die innerhalb des im thermischen Protokoll (Temperatur-Protokoll) angewendeten Temperaturbereichs freigesetzt wird.

3.1.4

elementarer Kohlenstoff

EC

en: elemental carbon

Fraktion des gesamten Kohlenstoffs in einer Staubprobe, die durch ihre Nichtflüchtigkeit und chemische Trägheit entsprechend dem festgelegten thermo-optischen Protokoll charakterisiert ist.

Anmerkung 1 zum Begriff EC volatisiert bei erhöhten Temperaturen durch Oxidation aus der Probe

3.1.5

organischer Kohlenstoff

OC

en: organic carbon

Fraktion des gesamten Kohlenstoffs in einer Staubprobe, die im Teil des festgelegten thermo-optischen Protokolls ohne Oxidation der Verflüchtigung oder Pyrolyse unterliegt

3.1.6

pyrolytischer Kohlenstoff

PC

en: pyrolytic carbon

durch Pyrolyse in elementaren Kohlenstoff umgewandelte Fraktion des organischen Kohlenstoffs, die anschließend mithilfe des festgelegten thermo-optischen Protokolls korrigiert wird

3.1.7

Probenahmeartefakt

Ab-(Ad-)sorption gasförmiger Spezies in/an ein Staub-Probenahmesubstrat (positives Probenahmeartefakt) und Verflüchtigung partikelförmiger Spezies von einem Staub-Probenahmesubstrat (negatives Probenahmeartefakt)

3.1.8

PM_x

Schwebstaub in der Luft, der einen gröÙenselektiven Lufteinlass passiert, der bei einem aerodynamischen Durchmesser von x µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist

3.2 Abkürzungen und Akronyme

PM	Staub
AQD	Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1]
C _{EC}	Konzentration des als elementarer Kohlenstoff (EC) bestimmten Kohlenstoffs
C _{OC}	Konzentration des als organischer Kohlenstoff (OC) bestimmten Kohlenstoffs
EMEP	Gemeinsames Programm zur Überwachung und Evaluierung des weiträumigen Transportes von Luftverunreinigungen (en: Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmissions of Air Pollutants in Europe)
EUSAAR2	thermo-optisches Protokoll für EC/OC, entwickelt für <u>E</u> uropean <u>S</u> upersites for <u>A</u> tmospheric <u>A</u> erosol <u>R</u> esearch
GAW	Globale Überwachung der Atmosphäre (en: Global Atmosphere Watch)

NIOSH	Nationales US-amerikanisches Institut für Arbeitssicherheit (en: US-National Institute for Occupational Safety and Health)
IMPROVE	US-Interagency Monitoring of Protected Visual Environments
TOT	thermo-optische Transmission
STN	US-Speciation Trend Network
SOP	Standardarbeitsanweisung (en: Standard Operating Procedure)

4 Kurzbeschreibung

Das Verfahren zur Messung von EC und OC in auf Filtern abgeschiedenen Staubproben aus der Außenluft beruht auf der Verflüchtigung und Oxidation von kohlenstoffhaltigen Staubbestandteilen, der quantitativen Bestimmung des freigesetzten Kohlenstoffs, mit optischer Korrektur um den PC (thermo-optisches Verfahren). Das beschriebene allgemeine Verfahren ist ein Verfahren der thermo-optischen Transmission (TOT), das in nationalen und europäischen Netzen, wie z. B. EMEP, breite Anwendung findet.

5 Materialien und Geräte

5.1 Materialien

5.1.1 Gase

- Helium mit mindestens 99,999 % (Volumenanteil in %);
- Helium/Sauerstoff-Gemisch (z. B. 90:10) mit maximal 0,001 % Unreinheiten (Volumenanteil in %);
- Helium/Methan-Gemisch für die interne Kalibrierung (z. B. 95:5), Klasse null.

5.1.2 Standardlösung

Kohlenstoffhaltige Standardlösungen (typischerweise Saccharose) mit genau bestimmter Konzentration im Bereich von z. B. $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\mu\text{l}$ bis $5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\mu\text{l}$. Es sind Kalibrierstandardlösungen herzustellen, die den Konzentrationsbereich der zu analysierenden Proben abdecken.

5.1.3 Weitere Materialien

- Präzisions-Filterstanzproben mit bekannter Fläche;
- Quarzschiffchen für die Filterstanzproben;
- Pinzette aus nichtrostendem Stahl zur Probenhandhabung;
- saubere Schneidfläche (z. B. Aluminiumfolie (unbeschichtet) oder Quarzfaserfilter);
- Analysespritze oder Pipette zur Kalibrierung unter Anwendung von Standardlösungen, mit einem Volumen von z. B. 10 μl .

5.2 Geräte

5.2.1 Probenahmegeräte

Die Anforderungen an die Leistung des Probenahmegeräts sind in EN 12341:2014 beschrieben.

5.2.2 Analysegeräte

5.2.2.1 Allgemeines

Ein thermo-optisches Analysegerät, das die Zerlegung von EC und OC auf der Grundlage der Verflüchtigung und Oxidation von partikelförmigem Kohlenstoff sowie die optische Korrektur der Pyrolyse unter Anwendung der Lichttransmission der Probe ermöglicht.

5.2.2.2 Anforderungen an die Leistung des Analysegeräts

Thermo-optisches EC-und OC-Analysegerät:

- die Nachweisgrenze des Geräts muss besser sein als $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ des Filters;
- die Wiederholbarkeit der TC-Messungen mit einem externen Standard (z. B. Saccharoselösung) muss über einen Arbeitstag $\pm 10 \%$ oder $\pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ betragen (je nachdem, welcher Wert höher ist) (siehe 10.4).

6 Probenahme

6.1 Filtermaterial

Es sind Quarzfaserfilter ohne Bindemittel einzusetzen.

Die Filter sollten aus großen Chargen nominell identischer Filter entnommen werden. Die Filter sollten eindeutig identifizierbar sein und es sollten Aufzeichnungen geführt werden, die die Identifizierung jedes Filters in Form des Herstellers, das Kaufdatums und, wenn möglich, der Chargen- und Verpackungsnummer des Herstellers ermöglichen.

ANMERKUNG 1 Jegliche Unreinheiten des Filters können die Analyse beeinflussen und das Gerät möglicherweise beschädigen.

Vor Beginn der Feldmessungen sind die Filterchargen unter Nutzung des für die Feldproben anzuwendenden Messverfahrens auf Blindkonzentrationen an EC und OC hin zu beurteilen.

ANMERKUNG 2 Typischerweise wird nur OC in nachweisbaren Mengen vorhanden sein.

Diese Beurteilung muss Folgendes abdecken:

- durchschnittliche Blindkonzentrationen und
- die Variabilität der Blindkonzentration.

Der durchschnittliche OC-Gehalt der Laborblindwertproben darf nicht über $2 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ liegen und die Standardabweichung des OC-Gehalts darf nicht mehr als $1 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ betragen. Auf den Labor-Blindfiltern dürfen keine EC-Konzentrationen gemessen werden, die über die Nachweisgrenze hinausgehen. Die Gründe für hohe Blindkonzentrationen sollten untersucht und die angemessenen Maßnahmen zu deren Beseitigung müssen eingeleitet werden (siehe 6.2). Spezifische Gründe für die Variabilität der Blindkonzentrationen können z. B. für das oberste und das unterste Filter der Kunststoffbehälter des Herstellers erwartet werden; diese sollten daher verworfen werden.

Die Einzelheiten zur Beurteilung des Filtermaterials werden in dieser Europäischen Norm nicht weiter festgelegt. Das angewendete Verfahren und die Ergebnisse sind aufzuzeichnen. Sofern die Beurteilung Grund zur Sorge gibt (wie nachfolgend und in Abschnitt 10 weiter diskutiert), sind entweder die Filter vorzuheizen (siehe nachfolgende Angaben) oder es sind alternative Filterchargen zu beziehen. Weitergehende Anforderungen an die Überprüfungen des Filtermaterials sind in Abschnitt 10 enthalten.

6.2 Vorerhitzen des Filtermaterials und Handhabung

Vorerhitzen der Filter, z. B. um die Anforderungen nach 6.1 zu erfüllen, ist vor dem Einsatz der Filter, vorwiegend mit dem Ziel der Verminderung der OC-Gehalte, zulässig. Wird Vorerhitzen angewendet, ist eine Beurteilung der Blindwerte der vorerhitzen Filter durchzuführen, vergleichbar der Beurteilung der unbehandelten Filter. Werden die Filter vorerhitzt, sind sie für mindestens 1 h im Bereich von 400 °C bis 850 °C zu erhitzen.

ANMERKUNG Der Hauptgrund, die Filter nicht vorzuerhitzen, besteht darin, die Nutzung derselben Filter für andere Zwecke, z. B. die Bestimmung der PM_{2,5}-Masse, zu ermöglichen, da das Erhitzen die Handhabung und die Ergebnisse der Wägung beeinflussen kann.

6.3 Dauer und Häufigkeit der Probenahme

Für die Anwendung dieser Norm ist keine spezifische Probenahmedauer oder -häufigkeit erforderlich. Im Falle des Einsatzes in Kombination mit der Probenahme nach EN 12341:2014 und der AQD muss die Probenahme von Mitternacht bis Mitternacht erfolgen [13]. Ein automatischer Filterwechsler (üblicherweise mit 14 Filtern und einem Feld-Blindfilter) ist zulässig. Weitere Probenahmedauern dürfen je nach Erfordernis für die Messaufgabe gewählt werden.

Für den Fall von Messungen zur Bestimmung des Jahresdurchschnitts der EC- und OC-Konzentrationen kann die Überwachungshäufigkeit gemäß der 4. Tochterrichtlinie 2004/107/EG zu orientierenden Konzentrationsmessungen angewendet werden.

6.4 Probenahme im Feld und Typ des Probenahmegeräts

Das Probenahmegerät muss EN 12341:2014 entsprechen. Es wird anerkannt, dass der Probenahmeprozess die Korngrößenfraktion des Staubs, die Retention mittelflüchtiger Materialien und die Haftung flüchtiger organischer Verbindungen am Filter zum Zeitpunkt der Probenahme bestimmt.

6.5 Standorttypen

Gemäß der Richtlinie 2008/50/EG, Anhang IV, und entsprechend den dort festgelegten Anforderungen an EC- und OC-Messungen gilt diese Norm für Gebiete mit ländlichem Hintergrund. In Anhang IV heißt es darüber hinaus: „Diese Informationen sind unerlässlich, um die höheren Werte in stärker schadstoffbelasteten Gebieten (Stadtgebiete, Industriegebiete, Verkehrszonen) beurteilen zu können.“. Daher gilt in Hinsicht auf die Einheitlichkeit und Vergleichbarkeit der Verfahren diese Norm auch für den Einsatz an weiteren Typen von Messstandorten, einschließlich vorstädtisch, städtischer Hintergrund, an Straßenrändern in der Stadt und an Industriestandorten.

6.6 Filterumgebung während der Probenahme

Das Probenahmegerät kann sich entweder im Innenraum oder im Freien befinden. Auf dieser Stufe sind keine spezifischen, über die in EN 12341:2014 hinausgehenden Anforderungen an die Temperaturregelung angegeben.

7 Transport und Lagerung

7.1 Handhabung

Filter sind mit sauberen Pinzetten zu handhaben und von Verunreinigungsquellen (z. B. Zigarettenrauch und Dämpfe von organischen Lösemitteln — einschließlich Stiften auf Grundlage von Lösemitteln) fernzuhalten.

Der Transport der Filter muss in einem sauberen Behälter erfolgen. Die Lagerung nach der Probenahme muss in einzelnen Behältern erfolgen.

7.2 Zeit- und Temperaturgrenzen

Filter dürfen nicht länger als 16 d im Feld belassen werden. Der Transport sowie jegliche Lagerung im Laboratorium müssen bei Temperaturen unter 23 °C erfolgen. Innerhalb von 28 d nach der Probenahme müssen die Filter entweder analysiert oder in eine Lagerung bei Temperaturen unter 5 °C überführt werden. Unter diesen Bedingungen können die Filter für eine längere Zeitdauer gelagert werden.

ANMERKUNG OC-Konzentrationen können sich in Abhängigkeit von der Handhabung ändern. Dies kann zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der PM₁₀-Konzentrationen führen, wenn diese von 2 Filtern stammen, für die die Probenahme auf die gleiche Weise erfolgt ist, die jedoch unterschiedlich gehandhabt wurden, da dies zu unterschiedlichen Änderungen beim OC geführt haben kann.

8 Analyse

8.1 Allgemeines

Um den Gehalt an EC und OC in einer auf einem Quarzfaserfilter gewonnenen Aerosolprobe quantitativ zu bestimmen, werden die thermische Verflüchtigung und die Oxidation bei definierten Temperaturen eingesetzt. Die Änderung der optischen Transmission durch die Probe wird zur Korrektur der Pyrolyse von OC eingesetzt, die während der Temperaturschritte in inertem Trägergas auftritt. Der CC kann die Bestimmung von EC und OC beeinflussen (siehe 9.4).

Die Filterstanzprobe wird in den Ofen des Geräts gegeben, der mit Helium gespült wird. In der He-Betriebsart (inertes Trägergas) wird die Ofentemperatur schrittweise auf ein erstes Maximum von 650 °C erhöht. OC verflüchtigt sich entweder vom Filter oder verkohlt in/auf dem Filter und bildet pyrolytischen Kohlenstoff (PC). In der He/O₂-Betriebsart (oxidatives Trägergas, 2 % O₂ in He) wird der Quarzofen des Geräts auf 500 °C abgekühlt und eine zweite Temperaturrampe wird initialisiert. Die abschließende Temperatur in der He/O₂-Betriebsart beträgt 850 °C. In der He/O₂-Betriebsart oxidieren EC und PC von der Stanzprobe weg. Alle während der Betriebsarten 1 und 2 durch die Filterstanzprobe gebildeten Gase werden in einen Mangandioxidofen überführt, in dem die organischen Dämpfe zu gasförmigem Kohlenstoffdioxid (CO₂) oxidieren. CO₂ kann entweder direkt nachgewiesen (NDIR-Detektor) oder anschließend mit gasförmigem Wasserstoff (H₂) gemischt und zusammen mit dem Helium durch einen erhitzten Nickelkatalysator geführt werden, der das CO₂ zu Methan (CH₄) reduziert. Das CH₄ wird dann mithilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) gemessen. Zur Kalibrierung werden interne (z. B. Methan) und externe (z. B. Saccharoselösung) Kohlenstoffstandards genutzt.

Die Lasertransmissionsmessung wird zur Korrektur des in der He-Betriebsart durch Pyrolyse aus OC gebildeten PC verwendet. Ein Nicht-Korrigieren der Pyrolyse führt zu einer Unterbewertung des OC und einer entsprechenden Überbewertung des EC. Die Korrektur erfolgt durch kontinuierliche Überwachung des Transmissionsgrads der Stanzprobe, der weitestgehend durch PC und EC dominiert wird. Bei der Pyrolyse (d. h. bei der Bildung von PC) nimmt der Transmissionsgrad ab, während er bei der Oxidation von EC und/oder PC zunimmt. Damit bestimmt die Korrektur die Menge des in der He/O₂-Betriebsart oxidierten Kohlenstoffs, der erforderlich ist, um den Transmissionsgrad wieder auf den Ausgangswert zu bringen, der vorlag, bevor die Pyrolyse begonnen hat. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass entweder der PC vor dem ursprünglich auf dem Filter vorhandenen EC oxidiert oder die Lichttransmission je Masseinheit PC und EC gleich ist. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Annahmen zutreffen. Daher weist die Bestimmung des Splitpunkts zwischen EC und OC eine inhärente Unsicherheit auf.

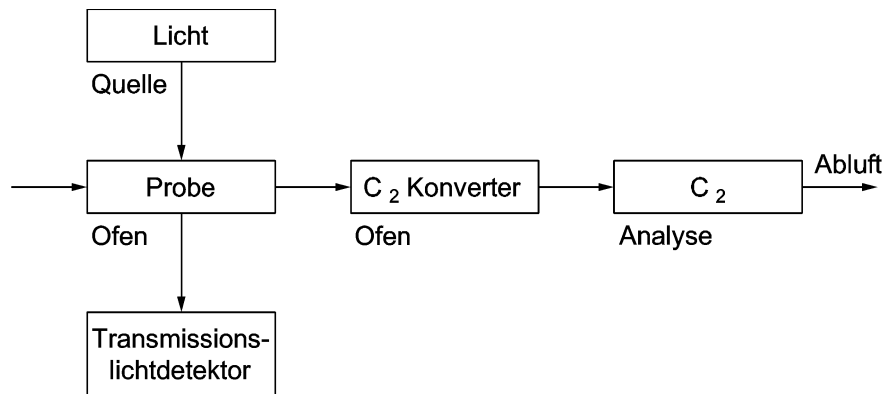


Bild 1 — Einfaches Schema eines thermo-optischen Analysegeräts

8.2 Temperatur-Protokoll

Das für diese Norm angewendete Temperatur-Protokoll entspricht EUSAAR2 [6], wobei die Korrektur des durch Pyrolyse gebildeten PC auf der Transmissionsgradänderung beruht.

Die analytischen Parameter für dieses Protokoll sind nachfolgend aufgelistet (Tabelle 1). Die gerätebezogenen Parameter sind in einem Logbuch nach Anhang A aufzuzeichnen. Ausführliche Beispielbeschreibungen der bei Einsatz eines Sunset-Laborgeräts anzuwendenden Analyseverfahren sind in Anhang B angegeben.

Tabelle 1 — Temperatursollwerte und Plateaudauern für EUSAAR2

	SCHRITT	<i>T</i> in °C, Dauer in s
He-Betriebsart	He1	200, 120
	He2	300, 150
	He3	450, 180
	He4	650, 180
He/O ₂ -Betriebsart	He	Kein Erhitzen, 30
	He/O ₂ 1 ^a	500, 120
	He/O ₂ 2	550, 120
	He/O ₂ 3	700, 70
	He/O ₂ 4	850, 80

9 Artefakte und Störeinflüsse

9.1 Allgemeines

Generell können Artefakte und Störeinflüsse während aller Schritte der Messung von EC und OC auftreten. Die wichtigsten Artefakte und Störeinflüsse sind:

- Verlust an mittelflüchtigen Bestandteilen aus der Probe während der Probenahme;
- zusätzliche Aufnahme von OC während der Probenahme;
- chemische Reaktionen während der Probenahme, die zu Verlusten und/oder Aufnahme an OC führen;

- Aufnahme oder Verluste während Transport oder Lagerung;
- Pyrolyse des OC während der Analyse;
- als OC und/oder EC nachgewiesene Carbonate in der Probe;
- während der Analyse auftretende katalytische und sonstige Reaktionen, die das Splitverhältnis OC vs. EC beeinflussen.

Die ersten vier dieser Auswirkungen treten häufig bei der Messung von Staub auf und sind in diesem Zusammenhang zu sehen. Es sollte darauf geachtet werden, die vorstehend genannten Artefakte soweit wie möglich und vernünftig zu verringern.

9.2 Probenahme

Probenahmeartefakte sind hauptsächlich für OC zu erwarten. Sie können signifikant sein [12].

Für „PM₁₀ und PM_{2,5}“ gelten Probenahmeartefakte gegenwärtig definitionsgemäß als Teil der „wahren“ PM₁₀ and PM_{2,5} Fraktionen; dieses wird für EC- und OC-Messungen in vergleichbarer Weise gehandhabt.

9.3 Transport und Lagerung

Einige positive (OC-Aufnahme der Filter während Transport und Lagerung) oder negative (OC-Verluste während Transport und Lagerung bei erhöhten Temperaturen) Artefakte können auftreten [15].

Die Feld- und Laborblindwerte (siehe Abschnitt 10) weisen im Allgemeinen darauf hin, dass eine bestimmte Menge an organischer Substanz an das Quarzfaserfilter gebunden ist und sich aufgrund von anderen Mechanismen als der aktiven Probenahme auf einem Filter ansammeln kann. Um positive Artefakte zu verringern, sind die Proben entfernt von Verunreinigungsquellen, z. B. organischen Flüssigkeiten oder Aerosolen, aufzubewahren und handzuhaben.

9.4 Analyse

- a) Carbonatischer Kohlenstoff (CC) wirkt sich störend auf die Fraktionen des organischen und/oder elementaren Kohlenstoffs aus. Sofern die der Analyse unterzogene Stanzprobe nach Ende der Analyse weiterhin gefärbt ist, besteht der Verdacht auf einen signifikanten Gehalt an anorganischem Material (Boden/Krustenmaterial), weshalb Störeinflüsse durch anorganischen Kohlenstoff möglich sind.

Mögliche Verfahren zur Beurteilung von carbonatischem Kohlenstoff sind in Anhang C angegeben. Derzeit sind keine Empfehlungen zur Häufigkeit der CC-Beurteilung möglich. Die Entscheidung hinsichtlich der Häufigkeit und des Zeitpunkts der CC-Beurteilung liegt beim verantwortlichen Personal. Die Ergebnisse der Analyse dürfen nicht von den EC- und/oder OC-Messwerten abgezogen werden, sondern sind aufzuzeichnen, um eine Abschätzung möglicher Störeinflüsse zuzulassen.

- b) Lichtabsorbierender organischer Kohlenstoff kann die Laserkorrektur beeinflussen, da diese Spezies während der He-Betriebsart vom Filter entfernt oder pyrolysiert werden, was zu Änderungen im Transmissionsgrad führt.
- c) Für bestimmte Elemente (z. B. Na und K), die entweder als Verunreinigungen auf dem Filter oder als Teil des abgeschiedenen Materials vorliegen können, hat sich gezeigt, dass sie die Oxidation von EC bei tieferen Temperaturen katalysieren und auf diese Weise die Wärmeentwicklung des EC beeinflussen. Dieser Störeinfluss kann durch die Auswahl von Filtern mit geringem Gehalt an Alkalimetallen verringert werden.
- d) Sauerstoff abgebende Spezies in den Proben können die Analyse von EC und OC stören. Filter, die nach der Analyse weiterhin gefärbt sind, können ein Hinweis auf das Vorliegen von Fe_xO_y in Form derartiger Spezies sein.

10 Qualitätssicherung/Qualitätslenkung (QS/QC)

ANMERKUNG In den folgenden Abschnitten werden Verfahren der QS/QC beschrieben.

10.1 QS/QC für Probenahmeparameter

Die QS/QC für Parameter wie das Probenvolumen, die Korngrößenfraktion und die Verluste an mittelflüchtigen Bestandteilen ist in Übereinstimmung mit den relevanten Verfahren nach EN 12341:2014 sowie weiteren, in den Abschnitten 7 und 8 beschriebenen Verfahren vorzunehmen.

10.2 Bestimmung der Feldblindwerts

Für je 14 Feldproben muss mindestens eine Feldblindwertprobe vorliegen; ein Filter, das mit den beprobten nominell identisch ist und auf dieselbe Weise wie diese vorbereitet sowie zum Messort und von diesem weg transportiert wird. Alle Einzelheiten zu Transport und Lagerung der Blindfilter am Messort sind aufzuzeichnen.

Die Feldblindwertproben sind auf die gleiche Weise wie die Feldproben auf EC und OC hin zu analysieren. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen der Feldproben aufzuzeichnen.

Im Allgemeinen werden die Konzentrationen der Feldblindwertproben nicht subtrahiert.

In den Fällen, in denen die Feldblindwertproben subtrahiert werden, sollte eine ausführliche Begründung dafür geliefert werden.

ANMERKUNG Typische Feldblindwerte liegen bei bis zu 4 µg OC/cm².

10.3 Bestimmung des Laborblindwerts

Die Analyse der Laborblindwertproben verfolgt zwei Zwecken:

- Überprüfung daraufhin, dass die eingesetzten Filterchargen beim Kauf einen geringen EC- und OC-Gehalt aufweisen;
- Überprüfung daraufhin, dass die Laborumgebung und die angewendeten Laborverfahren nicht zu signifikanten OC- und/oder EC-Verunreinigungen führen, die entweder aus den auf den Blindfiltern gesammelten Materialien oder aus Verunreinigungen der Geräte stammen.

Diese Zwecke werden im Allgemeinen parallel behandelt.

Die Anforderung nach einer anfänglichen Beurteilung dahingehend, ob ein spezifischer Filtertyp für die EC- und OC-Messung geeignet ist, wird in 6.1 beschrieben.

Zusätzlich zu den in 6.1 angeführten Filterüberprüfungen werden Laborverfahren und -umgebung durch die Analyse von Laborblindwertproben überprüft. Es wird empfohlen, mindestens einmal jede Arbeitswoche oder für den Fall, dass sehr hohe Feldblindkonzentrationen auftreten, Laborblindwertproben zu analysieren.

Die Einzelheiten der Verfahren hinsichtlich der Laborblindwertproben sind dem verantwortlichen Personal überlassen. Die Verfahren sind zusammen mit den Analysedaten für die Laborblindwertproben aufzuzeichnen.

10.4 Kalibrierung für TC

Da für atmosphärischen EC und OC keine rückführbaren primären Referenzmaterialien verfügbar sind, ist die Kalibrierung derzeit auf die von TC und den Response des Kohlenstoffdetektors begrenzt.

Die grundsätzliche Kalibrierung des Analysensystems kann auf der Grundlage von TC-Werten vorgenommen werden, die von Blindfilterproben stammen, die mit Kalibrierlösungen reiner organischer Verbindungen, wie z. B. Saccharose, aufgestockt sind. Weitere Informationen sind in Anhang B und dem Benutzerhandbuch des Analysegeräts enthalten. Das Gerät ist regelmäßig zu kalibrieren, mindestens alle 12 Monate und nach jeglicher wichtigen Wartung oder Modifizierung des Systems.

Die Kalibrierung ist mindestens an jedem Messtag (z. B. durch Analyse eines Kontrollfilters — siehe 9.1.3.1) mit einer Menge an TC zu überprüfen, die relevant für die Mengen in den analysierten Feldproben ist. Die Ergebnisse müssen innerhalb von $\pm 10 \%$ oder $\pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ (sofern 10% weniger als $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ wären) des erwarteten Wertes liegen. Ist dies nicht der Fall, müssen die Gründe untersucht werden (siehe Anhang B) und das Ergebnis der Untersuchung ist zusammen mit den weiteren Analysedaten aufzuzeichnen.

10.5 Langzeitstabilität und Wiederholpräzision

Die Langzeitstabilität des Analysensystems ist auf der Grundlage von Messungen mit Kontrollfiltern (siehe 10.6.1) und Kalibrierungen an aufgestockten Filtern zu bestimmen. Eine Differenz der TC- und OC-Langzeitstabilität von 10% oder $\pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ (sofern 10% weniger als $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ wären) gegenüber dem anfänglichen Mittelwert der ersten zehn Messungen kann als ausreichend angesehen werden. Eine Differenz der EC-Langzeitstabilität von 15% oder $\pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ (sofern 15% weniger als $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ wären) gegenüber dem anfänglichen Mittelwert der ersten zehn Messungen kann als ausreichend angesehen werden.

Die Wiederholpräzision wird als Standardabweichung der ersten zehn während eines Tages durchgeführten Messungen berechnet. Das Gerät ist regelmäßig hinsichtlich der Wiederholpräzision zu beurteilen, mindestens alle 12 Monate und nach jeglicher wichtigen Wartung oder Modifizierung des Systems.

10.6 Weitere empfohlene QS/QC-Überprüfungen

ANMERKUNG In den folgenden Abschnitten werden QS/QC-Überprüfungen beschrieben.

10.6.1 Anwendung von Qualitätskontrollfiltern

Bei einem sogenannten „Kontrollfilter“ handelt es sich um einen großen Filter, mit dem mithilfe eines Hochvolumen-Probenahmegeräts Außenluft aufgefangen wurde, typischerweise 24 h lang. Es werden zehn Stanzproben dieses Filters analysiert, sodass als lokale Referenzwerte ein mittlerer TC-Wert und ein mittleres EC/TC-Verhältnis bestimmt werden. Diese zehn Stanzproben sind auch zur Überprüfung auf die homogene Beaufschlagung des Filters zu verwenden.

Analysen neuer Stanzproben des Kontrollfilters, beispielsweise von jedem Messtag, liefern wertvolle Informationen zu sowohl der TC-Kalibrierung als auch der einheitlichen Erstellung der Temperaturprofile und der einheitlichen optischen Korrektur und damit zum Splitverhältnis EC vs. OC.

10.6.2 Kalibriergasinjektionen

Einige Analysegeräte umfassen die Injektion von Kalibriergas (z. B. 5 % Methan in Helium) nach jedem Analysedurchlauf für die interne Kalibrierung (zur Korrektur um jegliche Drift beim Ansprechen des Kohlenstoffdetektors). Dies liefert eine Kalibrierung des Flammenionisationsdetektors.

Weitere Einsatzmöglichkeiten von Kalibriergasen können sein:

- Kalibrierung des Kohlenstoffdetektors;
- Überprüfung der Wirksamkeit des Katalysators und/oder Wandler

Die Handlungskriterien bleiben dem Anwender überlassen.

10.6.3 Kalibrierung und Überprüfungen von Temperatursensoren und optischen Systemen

Die Temperatursensoren, einschließlich des Temperaturprofils des Geräts, sind regelmäßig zu kalibrieren und das optische System zu überprüfen, mindestens alle 12 Monate und nach jeglicher großen Wartung oder Modifizierung des Systems.

10.6.4 Stabilität des Lasersignals

Ein instabiles Laser-Transmissionssignal beeinflusst die Bestimmung des EC/OC-Splitpunkts und ändert potentiell die Konzentrationen an EC und OC [16]. Die Stabilität des Laser-Transmissionssignals ist während der Blindwertanalyse des Geräts vorzunehmen. Die Blindwertanalyse des Geräts erfolgt, indem ein Filter direkt ein zweites Mal gemessen wird, ohne den Ofen zu öffnen. Wird Laserinstabilität identifiziert, sind weitere Maßnahmen in Betracht zu ziehen, einschließlich der folgenden:

- Überprüfung der Laserleistung;
- Überprüfung der Lasersignaldetektoren;
- Überprüfung des Kühlsystems und der Dämmung der optischen Komponenten.

Die Standardabweichung des Lasersignals muss während einer Blindwertanalyse des Geräts innerhalb von $\pm 3 \%$ liegen.

Die Laserstabilität ist regelmäßig zu überprüfen, mindestens alle 12 Monate und nach jeglicher wichtigen Wartung oder Modifizierung des Systems.

Ein Beispiel eines Lasersignals der Blindwertanalysen des Geräts ist in Anhang G dargestellt.

10.7 Anwendbarer Konzentrationsbereich

Der anwendbare Konzentrationsbereich des empfohlenen Verfahrens wird durch die optische Korrektur und das für die EC- und OC-Analyse angewendete Gerät beschränkt. Dieses Verfahren wurde im Laboratorium für $0,2 \mu\text{g} \cdot C_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $1,8 \mu\text{g} \cdot C_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ bis $38 \mu\text{g} \cdot C_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $49 \mu\text{g} \cdot C_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ sowie im Feld bis $16 \mu\text{g} \cdot C_{\text{EC}}/\text{cm}^2$ und $45 \mu\text{g} \cdot C_{\text{OC}}/\text{cm}^2$ validiert.

Die untere Nachweisgrenze ist durch Berechnung des durchschnittlichen Werts für das Labor-Blindfilter zuzüglich des Zweifachen seiner Standardabweichung zu bestimmen.

Der anfängliche Transmissionsgrad des zu analysierenden Filters darf nicht weniger betragen als 6 % des Lasersignals des Blindfilters am selben Analysentag.

Eine Möglichkeit, Sättigung zu vermeiden, besteht in der Einengung des Probenvolumens, z. B. durch kürzere Probenahmeintervalle oder geringere Volumenströme. Es sind angemessene größen selektive Einlässe mit geringeren Volumenströmen einzusetzen.

11 Berechnung der Konzentrationen an EC und OC

Um die Massenkonzentrationen an EC und OC in Luft (in $\mu\text{g C}/\text{cm}^3$) zu bestimmen, müssen die Daten des Analysegeräts, die im Allgemeinen als Massebeaufschlagung an Kohlenstoff je Quadratzentimeter Filter ($\mu\text{g C}/\text{cm}^2$) bereitgestellt werden, nach Gleichung (1) umgewandelt werden:

$$C = \frac{m_1 \cdot A}{V} \quad (1)$$

Dabei ist

- C die atmosphärische Konzentration an EC (C_{EC}) oder OC (C_{OC}), in Mikrogramm Kohlenstoff je Kubikmeter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- m_1 die gemessene Beaufschlagung der Teilprobe (Filterstanzprobe) mit EC oder OC, in Mikrogramm Kohlenstoff je Quadratzentimeter ($\mu\text{g C}/\text{cm}^2$);
- A die beaufschlagte Filterfläche, in Quadratzentimeter (cm^2);
- V das beprobte Luftvolumen, in Kubikmeter (m^3), unter Umgebungsbedingungen nahe dem Einlass des Probenahmeegeräts zum Zeitpunkt der Probenahme.

Daher ist es erforderlich, das beprobte Luftvolumen und die beaufschlagte Filterfläche zu kennen.

Das beprobte Luftvolumen wird im Allgemeinen durch das Probenahmegerät nach EN 12341:2014 aufgezeichnet.

Die beaufschlagte Filterfläche ist durch den Betreiber zu messen. Diese Messung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Sie kann erfolgen, indem die beaufschlagte Filterfläche einmalig oder gelegentlich gemessen und dies als fester Parameter genutzt wird. Der beprobte Durchmesser kann alternativ auf jedem Filter gemessen werden, beispielsweise mithilfe eines automatischen optischen Geräts.

12 Datenaufzeichnung

Folgende Informationen sind aufzuzeichnen:

- Daten zur Konzentration an EC und OC, in Mikrogramm C je Kubikmeter ($\mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{m}^3$) (in Bezug auf Umgebungstemperatur und -druck);
- Typ und Identifikation des Standorts;
- Datum der Probenahme mit Anfangs- und Endzeit;
- Angaben zu jeglicher zusätzlicher Behandlung, z. B. Herstellung eines Gleichgewichts für Messungen der Staubmassenkonzentration;
- Datum der Analyse;
- Umgebungstemperatur während der Probenahme;
- Ort, Zeit und Bedingungen von Transport und Lagerung;
- entsprechende im Laboratorium gewonnene Filter-Blindkonzentrationen an EC und OC, in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;
- entsprechende im Feld gewonnene Filter-Blindkonzentrationen an EC und OC, in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Jegliche weiteren Informationen dürfen hinzugefügt werden.

13 Bestimmung der Messunsicherheit

Ein individuelles Laboratorium darf die Unsicherheit jeder einzelnen Messung auf der Grundlage einer vollständigen ISO-GUM-Behandlung (ISO/IEC Guide 98-3) und mit einer ausführlichen Anwendung von Gleichung (1) beurteilen.

Die tatsächliche Berechnung der Beaufschlagung der Teilprobe mit EC oder OC (m_1) erfolgt wie folgt durch die Gerätesoftware:

$$m_1 = \frac{m}{a} \quad (2)$$

Dabei ist

- m die in der Teilprobe (Filterstanzprobe) gemessene EC- oder OC-Masse, in Mikrogramm Kohlenstoff (μgC);
- a die Oberfläche der Teilprobe (Filterstanzprobe), in (cm^2).

Die Kombination von (1) und (2) ergibt:

$$C = m \cdot \frac{A}{a} \cdot \frac{1}{V} \quad (3)$$

Für den Fall, dass für jedes Thermogramm durch Injektion eines bekannten Volumens eines gasförmigen Standards (z. B. reines CH₄) ein Kalibrierpeak erzeugt wird, kann die Berechnung von m weiter detailliert werden. Die Masse der Kohlenstofffraktion in der Filter-Teilprobe (Stanzprobe), m , wird dann wie folgt berechnet:

$$m = \frac{I_{\text{sam}}}{I_{\text{cal}}} \cdot m_{\text{cal}} \quad (4)$$

Dabei ist

- I_{sam} die als dimensionslos angesehene Peakfläche auf dem Thermogramm für die Kohlenstofffraktion;
- I_{cal} die als dimensionslos angesehene Kalibrier-Peakfläche auf demselben Thermogramm;
- m_{cal} die Masse des Kohlenstoffs in der Menge des Standards, die injiziert wird, um den Kalibrierpeak auf demselben Thermogramm zu erzeugen.

Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, dass der Response des Geräts während der verschiedenen Phasen (He, He/O₂, Kalibrierung) der Analyse konstant ist. Ist dies nicht der Fall, muss ein Faktor k eingeführt werden, der den Responsefaktor für jede Analysephase im Vergleich zur „Kalibrier“phase darstellt.

Das konstante Volumen des gasförmigen Standards, der bei Umgebungsdruck P_a und -temperatur T_a für jedes Thermogramm mit dem Ziel des Erhalts des Kalibrierpeaks injiziert wird, enthält eine Masse an Kohlenstoff m_{cal} gleich:

$$m_{\text{cal}} = \frac{P_a \cdot v_{\text{inj}}}{R \cdot T_a} \cdot M \quad (5)$$

Dabei ist

- P_a der Atmosphärendruck zum Zeitpunkt der Analyse (Pa);
- v_{inj} das Volumen des während jedes Thermogramms injizierten Kalibriergases (m³);
- R die perfekte Gaskonstante (8.31 J · K⁻¹mol⁻¹);
- T_a die Umgebungstemperatur (in K);
- M die molare Masse von Kohlenstoff (1,20 · 10⁷ µgmol⁻¹)

Das Volumen des während jedes Thermogramms injizierten gasförmigen Standards wird unter Nutzung eines unabhängigen kohlenstoffhaltigen Standards bestimmt. Für die Analyse des externen Standards wird Gleichung (4) zu:

$$m_{\text{std}} = \frac{I_{\text{std}}}{I_{\text{cal}}^0} \cdot m_{\text{cal}}^0 \quad (6)$$

wobei die Variablen die gleichen sind wie in Gleichung (4) und der Index ⁰ relativ zur Analyse des externen Standards ist.

Der Ersatz von m_{cal}^0 in Gleichung (6) unter Anwendung von Gleichung (5) ergibt:

$$m_{\text{std}} = \frac{I_{\text{std}}}{I_{\text{cal}}^0} \cdot \frac{P_a^0 \cdot v_{\text{inj}}}{R \cdot T_a^0} \cdot M \quad (7)$$

wobei die Variablen die gleichen sind wie in Gleichung (5) und der Index ^{0} relativ zur Analyse des externen Standards ist.

Die Umstellung von Gleichung (7) führt zu v_{inj} und der Ersatz von v_{inj} in Gleichung (6), dann von m_{cal} in Gleichung (4), dann von m in Gleichung (3) führt zu:

$$C = \frac{I_{\text{sam}}}{I_{\text{cal}}} \cdot \frac{I_{\text{cal}}^0}{I_{\text{std}}} \cdot \frac{P_a}{P_a^0} \cdot \frac{T_a^0}{T_a} \cdot m_{\text{std}} \cdot \frac{A}{a} \cdot \frac{1}{V} \quad (8)$$

Ein individuelles Laboratorium darf die Unsicherheit jeder einzelnen Messung auf der Grundlage einer vollständigen ISO-GUM-Behandlung (ISO/IEC Guide 98-3 [14]) und unter Anwendung von Gleichung (8) beurteilen. Dies führt zu einer kombinierten relativen Standardunsicherheit $\frac{u_c(C)}{C}$ in der gemessenen

Umgebungs-Massenkonzentration C einer Kohlenstofffraktion von:

$$\frac{u_c(C)}{C} = \sqrt{\frac{u^2(I_{\text{sam}})}{I_{\text{sam}}^2} + \frac{u^2(I_{\text{cal}})}{I_{\text{cal}}^2} + \frac{u^2(I_{\text{cal}}^0)}{(I_{\text{cal}}^0)^2} + \frac{u^2(I_{\text{std}})}{I_{\text{std}}^2} + \frac{u^2(P_a/P_a^0)}{(P_a/P_a^0)^2} + \frac{u^2(T_a^0/T_a)}{(T_a^0/T_a)^2} + \frac{u^2(m_{\text{std}})}{m_{\text{std}}^2} + \frac{u^2(A)}{A^2} + \frac{u^2(a)}{a^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}} \quad (9)$$

Wobei $u(x)$ der Schätzwert der Standardunsicherheit von x ist.

Die relativen Unsicherheiten der Variablen I_{sam} , I_{cal} , I_{cal}^0 , I_{std} , P_a/P_a^0 , T_a^0/T_a , m_{std} , A und a sind durch jedes Laboratorium zu bestimmen. Die nach 10.5 bestimmte Wiederholpräzision darf als relative Unsicherheit von I_{sam} , I_{cal} , I_{cal}^0 und I_{std} genutzt werden. Für den Fall, dass Umgebungsdruck und -temperatur nicht aufgezeichnet werden, darf angenommen werden, dass $P_a = P_a^0$ und $T_a^0 = T_a$ und die relativen Unsicherheiten von P_a/P_a^0 und T_a^0/T_a dürfen auf der Grundlage ihrer Variabilität beurteilt werden. Beispiele von Zahlenwerten sind in Anhang E enthalten.

Die relative Unsicherheit von V wird nach EN 12341:2014 mit 5,3 % (mit Rechteckverteilung) angesetzt.

Die relative erweiterte Unsicherheit, $U_r(C)$, des Messergebnisses wird dann wie folgt berechnet:

$$U_r(C) = \kappa \frac{u_c(C)}{C} \quad (11)$$

wobei κ der Erweiterungsfaktor ist, um ein 95%-Vertrauensniveau zu erzeugen, und der üblicherweise mit 2 angenommen wird.

Für die Feld-Messkampagne wurde keine signifikante Unsicherheit der Probenahmegeräte bestimmt. Daher wird davon ausgegangen, dass die Unsicherheit zwischen den Probenahmegeräten dem Unsicherheitsbudget inhärent ist.

Ein Beispiel der Berechnung eines Unsicherheitsbudgets ist in Anhang E angegeben.

Alternativ kann die Messunsicherheit unter Anwendung des direkten Ansatzes nach EN ISO 20988 [17] bestimmt werden (d. h. auf der Grundlage von nebeneinander liegenden Messungen).

Anhang A (informativ)

Beispiel der im Logbuch anzugebenden Informationen

Dieser Anhang enthält ein Beispiel für das Verfassen eines Logbuchs zur Dokumentation der Analyse von Stanzproben von Quarzfaserfiltern mit einem TOT-Gerät.

Datum:

Bediener:

Probe:

Volumenströme (Luft; H₂; H-1; He-2; He-3; He/O₂; CH₄-Standard):

Temperatur-Protokoll:

Kalibrierkonstante:

Datenausgangsdatei:

Ausgestanzte Fläche: cm²

Vorderer Ofen: °C

Rückseitiger Ofen: °C

CH₄-Ofen °C

Anfänglicher Transmissionsgrad:

Kommentare zu den Proben:

Kommentare zur Analyse:

Es wird empfohlen, die gesamte Thermogramm-Information, einschließlich des Temperatur- und Druckverlaufs, sowie auch den Transmissionsgrad zu speichern.

Anhang B (informativ)

Beispiel einer Standardarbeitsanweisung für die Analyse von EC und OC

B.1 Allgemeines

Dieser Anhang enthält spezifische Informationen zu einem häufig angewendeten handelsüblichen Gerät¹⁾.

B.2 Anlaufen

Sicherstellen, dass der Druck der He-, He/O₂-, Luft- und Wasserstoffflaschen mindestens 5 bar beträgt. Den Förderdruck der Gasflaschen auf 1,5 bar bis 2 bar einstellen.

Die Betriebssoftware des Geräts einschalten oder, sofern sich die Software im Bereitschaftsbetrieb befand, den CONTINUE-Knopf bedienen.

Die Gasvolumenströme entsprechend dem Benutzerhandbuch einstellen (Beispiel: Tabelle B.1) und im Logbuch aufzeichnen.

Tabelle B.1 — Standardverfahren für den Betrieb des Sunset-Laborgeräts

Gas	Volumenstrom
	cm ³ · min ⁻¹
Luft	280 bis 300
H ₂	50 bis 54
He-1	48 bis 52
He-2	12 bis 15
He-3	67 bis 70
He/O ₂	12 bis 15 ^a
Cal	10 bis 15
^a Dieser Volumenstrom muss dem von He ⁻² entsprechen.	

Um die Flamme im FID zu zünden, den H₂-Strom auf > 100 cc · min⁻¹ einstellen. Bei neueren Modellen des Geräts den FID durch Drücken des roten Knopfes am oberen Teil der Steuereinheit des Geräts zünden. Bei älteren Modellen wird der FID durch Zünden des aus der FID-Abgasöffnung strömenden H₂ gezündet. Sobald die Flamme gezündet wurde (üblicherweise ist ein leises Puffen zu hören), den H₂-Volumenstrom wieder auf das Betriebsniveau bringen. Das Brennen der Flamme prüfen, indem eine kalte metallische Oberfläche zur Abgasöffnung des FID bewegt wird: Wenn die Flamme brennt, muss Wasserdampf-Kondensation sichtbar sein.

¹⁾ Das Sunset-Laborgerät ist ein Produkt der Sunset Laboratory Inc., Oregon, USA, das durch seinen Handelsnamen identifiziert ist. Es ist einzigartig und hat nur einen Hersteller. Diese Angaben dienen lediglich der Information der Anwender dieser Norm und stellen keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN dar.

Die ordnungsgemäße PARAMETER FILE auswählen und entweder RAWDATA FILE wählen oder einen neuen Dateiname in die RAWDATA TEXT BOX eintragen.

Die folgenden Variablen in das Geräteprotokollbuch eintragen: Datum, Bediener, Bezeichnung der Probe, Gasflaschendruck, Volumenströme, Parameterdatei, Ausgangsdatendatei, Stanzprobenfläche, Kalibrierkonstante, Temperatur des vorderen und des rückseitigen Ofens sowie des Methanators, Gerätedruck, mit einer Stanzprobe eines sauberen Quarzfaserfilter erhaltenes Transmissionssignal, Transmissions-Dunkelsignal.

In der Offline-Betriebsart:

- a) muss die Temperatur des rückseitigen Ofens etwa 870 °C betragen;
- b) muss die Temperatur des vorderen Ofens etwa < 75 °C betragen;
- c) muss die Temperatur des CH₄-Ofens etwa 500 °C betragen;
- d) muss der Gerätedruck im Bereich von 0,1 psi bis 4 psi liegen (Offline-Druck: etwa 1 psi)²⁾;
- e) sollte das Transmissionssignal für ein Blindfilter über 6 000 liegen;
- f) kann der FID nur auf ein Signal oder einen Zahlenwert als Ablesewert hin überprüft werden, wenn der Zyklus beginnt; die Peakfläche für den Kalibrierpeak muss im durch den Hersteller angegebenen Bereich liegen. Da diese Variable großen Schwankungen unterliegt, ist der Bereich der Normalwerte für jedes Gerät festzulegen.

B.3 Reinigen des Systems

Das System durch Ausführen des CLEAN-OVEN-Protokolls reinigen.

B.4 Durchführen der Blindwertbestimmung des Geräts

PARAMETER FILE (EUSAAR2) wählen. Den Durchlauf ohne Einführen eines neuen Filters oder vor dem Öffnen des Ofens durchführen.

B.5 Durchlauf mit einem externen Kalibrierstandard

Sofern sich während des Anlauf- und Reinigungsverfahrens ein Filter im Ofen befand, kann nach dem Reinigen des Ofens und dem Durchführen der Blindwertbestimmung des Geräts das Filter mit einem Kalibrierstandard aufgestockt werden.

Sofern sich kein Filter im Ofen befunden hatte, 1,5 cm² aus einem sauberen Quarzfaserfilter ausstanzen. Die Ofentür öffnen und die Stanzprobe sicher auf einer ebenen Fläche anordnen. Das Quarzschiffchen mit der nichtrostenden Pinzette teilweise aus dem Ofen herausziehen und auf dem Stützarm anordnen. Die Filterstanzprobe auf dem 1,5-cm²-Schiffchen anordnen.

Das Schiffchen vorsichtig hineinschieben, bis es an der Spitze des Thermoelements stoppt. Die Ofentür schließen und dabei sicherstellen, dass die Vorderseite durch den O-Ring sicher abgedichtet ist, und die Tür mithilfe einer Klemme schließen. Überprüfen, dass der Ofendruck im Bereich von 0,1 psi bis 4 psi liegt. Zur Reinigung der Filterstanzprobe CLEAN OVEN aus dem Optionsmenü auswählen. Nach dem CLEAN OVEN CYCLE die Ofentür öffnen, das Quarzschiffchen mit der nichtrostenden Pinzette teilweise aus dem Ofen herausziehen und auf dem Stützarm anordnen.

²⁾ 1 psi = 6 894,8 Pa

Mit einer Pipette die Filterstanzprobe mit 10 µl des Saccharose-Kalibrierstandards aufstocken (vorzugsweise mit einer Konzentration von 2 µg · C/µl to 5 µg · C/µl). Das aufgestockte Filter ohne Protokoll für etwa 10 min im Ofen oder für etwa 30 min außerhalb des Ofens trocknen. Den Saccharosestandard mindestens zweimal an jedem Messtag analysieren.

Die mit dem externen Kalibrierstandard bestimmte Kohlenstoffmenge mit dem erwarteten Wert vergleichen; sofern die Differenz 10 % oder 0,5 µg · C/cm² (sofern 10 % weniger als 0,5 µg · C/cm² wären) überschreitet, die folgenden Maßnahmen in Betracht ziehen:

- a) Durchführung einer zusätzlichen Analyse des externen Kalibrierstandards;
- b) Herstellung eines neuen Kalibrierstandards oder einer neuen Stammlösung (siehe Anhang D);
- c) für den Fall, dass die Abweichung weiterhin besteht, Überprüfung auf (systematische) Fehler oder Kontaktaufnahme mit dem Hersteller.

B.6 Durchlauf mit einem externen Langzeit-Kalibrierstandard

Die Kalibrierung mit externen gasförmigen Standards (z. B. CO₂ oder CH₄) ist zulässig. Die empfohlene Häufigkeit beträgt dreimal pro Jahr.

Anforderungen:

- a) eine Gasflasche mit reinem C-haltigen Gas (z. B. CO₂, CH₄) oder mit einer zertifizierten Konzentration an C-haltigem Gas in He, ausgestattet mit einem auf einen Wert nahe dem Normaldruck eingestellten Druckminderer (1,5 bar sind empfohlen) und mit einem Septumhalter verbunden;
- b) eine Gas-Mikrospritze, die die Injektion von jeweils 1 µg/C bis 5 µg/C ermöglicht. Das Volumen der Spritze ist von der Konzentration des verwendeten gasförmigen Standards abhängig;
- c) ein T-Stück mit einem Septum und Anschlüsse an die übliche Analyseleitung (siehe Bild B.1).

Kurzbeschreibung:

Die in einem Volumen V in der Mikrospritze enthaltene Menge m an C ist gleich:

$$m = M \cdot \chi \cdot p \cdot V / (R \cdot T) \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist

- M die molare Masse von Kohlenstoff ($12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- χ der Gehalt an Standardgas in der Flasche (im Falle von reinem Gas: $\chi = 1$);
- p der Raumdruck, in Pascal (üblicherweise 101 325 Pa);
- V das mit der Spritze entnommene Standardgasvolumen, in Mikroliter (µl);
- R die Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- T die Raumtemperatur, in Kelvin (üblicherweise $T = 298 \text{ K}$);
- m die Masse an Kohlenstoff im Volumen V in der Spritze, in Mikrogramm (µg).

Unter Standardbedingungen ($p = 1\,013,25\text{ hPa}$; $T = 25\text{ °C}$) enthalten $10\text{ }\mu\text{l}$ reines CO_2 oder CH_4 $4,9\text{ }\mu\text{g/C}$.

Während jedes Analyseschritts wird ein bekanntes Volumen an Standardgas injiziert. Die durch das Gerät festgestellte Menge an Kohlenstoff wird mit der nach Gleichung (B.1) berechneten Menge an C verglichen.

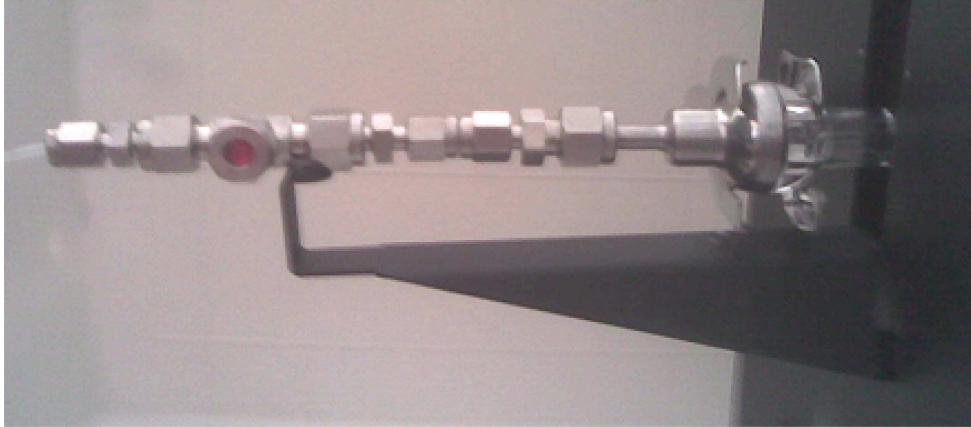
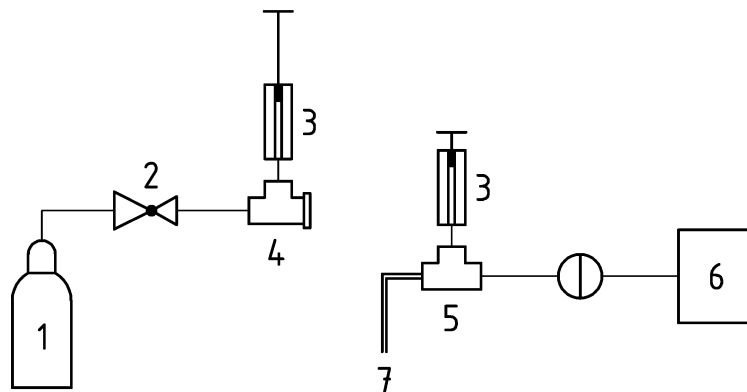


Bild B.1 — Einführen eines T-Stücks mit Septum in die Trägergasleitung eines Sunset-Labor-Kohlenstoffanalysegeräts



Legende

- 1 Standardgasflasche
- 2 Druckminderer
- 3 Gasspritze
- 4 Septumhalter
- 5 T-Stück mit Septum
- 6 Thermisches Kohlenstoffanalysegerät
- 7 Trägergas

Bild B.2 — Schematische Darstellung der Punkte 4 und 5 des Verfahrens

Die Menge des durch das Gerät für jede Injektion bestimmten C mit dem berechneten Erwartungswert vergleichen.

Die Injektionsgeschwindigkeit des Gasstandards muss so konstant wie möglich sein, um vergleichbare Peakformen zu erreichen, oder ein elektrisch betriebenes Gasinjektionsventil mit fest eingestellter Öse verwenden.

DURCHFÜHRUNG:

1. Das T-Stück mit dem Septum unmittelbar vor dem Punkt einführen, an dem die Probe üblicherweise beaufschlagt wird (siehe Bild B.2).
2. Das CLEAN-OVEN-Protokoll mit einer Stanzprobe eines Blindwertfilters durchführen.
3. Einen thermischen Analysedurchlauf beginnen.
4. Durch das Septum ein genau bekanntes Volumen des Standardgases aus der Flasche entnehmen. Das Gasvolumen in der Spritze muss sich mit der Raumtemperatur und dem Raumdruck im Gleichgewicht befinden. Das injizierte Volumen sowie den Raumdruck und die Raumtemperatur im Logbuch aufzeichnen.
5. Das gesamte Volumen im Analyseschritt 1 injizieren (z. B. He-Betriebsart, Temperaturschritt 200 °C in EUSAAR2).
6. Die Schritte 4 und 5 für jeden Analysenschritt in der He- und der O₂-Betriebsart wiederholen.

Die Schritte 3 bis 6 können wiederholt werden, z. B. unter Injektion verschiedener Volumen des Standardgases.

B.7 Durchführung mit einer EC/OC-Kontrollprobe und Routineproben

An jedem Messtag ist ein den Routineproben vergleichbares großes Volumen der EC/OC-Kontrollprobe zu analysieren, um die Langzeitstabilität des Analysensystems zu bestimmen (siehe 10.6.1). Eine Differenz der TC- und OC-Langzeitstabilität von 10 % oder $\pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ (sofern 10 % weniger als $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ wären) gegenüber dem anfänglichen Mittelwert der ersten zehn Messungen kann als ausreichend angesehen werden. Eine Differenz der EC- Langzeitstabilität von 15 % oder $\pm 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ (sofern 15 % weniger als $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{C}/\text{cm}^2$ wären) gegenüber dem anfänglichen Mittelwert der ersten zehn Messungen kann als ausreichend angesehen werden.

Sofern die Differenz der TC-Konzentration die annehmbare Variabilität überschreitet, sind die folgenden Maßnahmen in Betracht zu ziehen:

- a) Durchführung einer zusätzlichen Analyse mit der Kontrollprobe;
- b) Für den Fall, dass die Abweichung weiterhin besteht, Überprüfung auf systematische Fehler oder Kontaktaufnahme mit dem Hersteller.

Sofern die Differenz der EC-Konzentration ohne Änderung des TC-Wert mehr als 15 % des Erwartungswerts beträgt, ist die Stabilität des Lasersignals überprüfen (10.6.4).

Eine neue Probe sollte nur dann in den Ofen gegeben werden, wenn der Computer in grüner Schrift die Nachricht „SAFE TO PUT IN A NEW SAMPLE“ angibt. Ein 1,5 cm² großes Filterteil ist aus einer Probe auszustanzen. Danach ist die Ofentür zu öffnen und die Stanzprobe sicher auf einer ebenen Fläche anordnen. Das Quarzschiffchen ist anschließend mit der nichtrostenden Pinzette teilweise aus dem Ofen zu ziehen und auf dem Stützarm anzuordnen. Die Stanzprobe wird auf dem 1,5-cm²-Schiffchen gelegt. Das Schiffchen vorsichtig hineinschieben, bis es an der Spitze des Thermoelements stoppt. Die Ofentür schließen und dabei sicherstellen, dass die Vorderseite durch den O-Ring sicher abgedichtet ist, und die Tür mithilfe einer Klemme schließen. Überprüfen, dass der Ofendruck im durch den Hersteller angegebenen Bereich liegt. Den Kennnamen der Probe eingeben und Auswahl entsprechend der tatsächlichen Stanzprobengröße treffen. PARAMETER FILE (EUSAAR2) wählen. Den Saccharosestandard immer mit demselben Protokoll analysieren. Knopf START ANALYSIS betätigen.

B.8 Abschalten des Geräts

Sofern beabsichtigt wird, das Analysegerät am nächsten Tag und an den folgenden Tagen wieder anzuwenden, die STANDBY BOX wählen und die Gasventile an der unteren Regeleinheit des Geräts schließen. Der rückseitige Ofen wird bei einer Temperatur gehalten, die unter der Normaltemperatur liegt, der Laser wird abgeschaltet und der Druck wird nahe null liegen, da der Durchfluss des Heliums relativ gering ist (Tabelle B.2).

Wird nicht beabsichtigt, das Gerät während der folgenden 10 d einzusetzen, die Option EXIT aus dem Dateimenü wählen. Dies schaltet die Stromversorgung zum Gerät ab und ermöglicht ein Abkühlen der Öfen. Die Gasventile an der unteren Regeleinheit des Geräts können vorsichtig geschlossen werden. Nun kann die Gaszufuhr geschlossen werden.

Bevor das Gerät in den STANDBY-Betrieb gebracht oder abgeschaltet wird, sicherstellen, dass die Öfen abgekühlt sind und die Temperatur des Methanators unter 100 °C beträgt.

**Tabelle B.2 — Sandardgas-Volumenströme für das
Sunset-Gerät im STANDBY-Betrieb**

Gas	Volumenstrom
	cm ³ · min ⁻¹
Luft	Aus
H ₂	Aus
He-1	6 bis 10
He-2	4 bis 6
He-3	6 bis 10
He/O ₂	4 bis 6
Cal	Aus

Anhang C (informativ)

Verfahren zur Beurteilung von carbonatischem Kohlenstoff

In Europa beträgt der CC-Anteil and TC (abgeschätzt auf der Grundlage von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Messungen) etwa 2,5 % in der Fraktion $\text{PM}_{2,5}$ aus. Die Höchstwerte für CC/TC (24-h-Durchschnittswerte) reichen von $< 0,03$ bis $> 0,35$ (siehe Tabelle C.1). Die Höchst-CC/EC-Verhältnisse sind standortabhängig und reichen von 0,05 bis $> 1,0$. Ein Protokoll, bei dem CC zusammen mit EC entsteht, kann daher zu signifikanten Fehlern bei der EC-Bestimmung führen. Es gibt verschiedene Verfahren zur Beurteilung oder Überwindung von Störeinflüssen durch CC bei der Messung von OC oder EC, d. h.:

- **C1** — Hinweise auf das Vorhandensein von CC können unter Anwendung eines Verfahrens nach [16] aus den EUSAAR2-Thermogrammen abgeleitet werden.
- **C2** — CC kann durch Ansäuerung der Probe mit HCl-Dämpfen [8, 9] aus der Probe entfernt werden.
- **C3** — Es besteht ein Protokoll für die direkte CC-Bestimmung, angelehnt an das nachfolgend beschriebene Protokoll nach Pio et al. [11].
- **C4** — Eine Calciumanalyse kann beispielsweise nach CEN/TR 16269:2011 [3] durchgeführt werden. Die Ergebnisse können dann genutzt werden, um die in den Proben vorliegende Menge an CaCO_3 abzuschätzen.
- **C5** — CC kann mithilfe einer thermischen Analyse quantitativ bestimmt werden, die auf eine thermische/oxidative Vorbehandlung folgt, durch die OC und EC aus der Filterprobe entfernt werden [19].

Zu C2: Es ist zu beachten, dass die Anwendung dieses Verfahrens zu irreversiblen Schäden an einigen der am häufigsten angewendeten thermo-optischen OC- und EC-Analysegeräten führen kann.

Zu C3: Die Bestimmung von Carbonat in auf Filtern abgeschiedenen Proben von atmosphärischem PM durch Ansäuerung und quantitative Bestimmung des entstehenden CO_2 , die zuerst durch Cadle [10] bestimmt und durch Pio [11] validiert wurde, ist einfach und genau und kann durch die meisten Laboratorien umgesetzt werden, die bereits die in [16] beschriebenen OC- und EC-Analysen durchführen.

Tabelle C.1 — In Europa vorliegende CC/EC- und CC/TC-Verhältnisse, abgeschätzt auf der Grundlage von Calcium- und Magnesiummessungen unter der Annahme, dass das Calcium aus CaCO_3 und das Magnesium aus MgCO_3 stammt

Typ	Standort	Land	PM _{2,5}	EC/PM _{2,5}	TC/PM _{2,5}	C(CaCO ₃)/EC			C(CaCO ₃)/TC			C/MgCO ₃ /EC			C(MgCO ₃)/TC			C(CO ₃)/EC	C(CO ₃)/TC
			Durchschnitt	Durchschnitt	Durchschnitt	Durchschnitt	stdev	max	Durchschnitt	stdev	max	Durchschnitt	stdev	max	Durchschnitt	stdev	max	Durchschnitt	Durchschnitt
Städtisch	Duisburg	(DE)	25,4	0,10	0,23	0,02	0,01	0,11	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,06	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01
Stadtnah	Ispra	(IT)	32,2	0,06	0,34	0,02	0,08	1,08	0,00	0,01	0,07	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00
Städtisch	Las Palmas	(ES)	20,8	ND	0,39				0,01	0,00	0,02				0,02	0,04	0,24		0,03
Städtisch	Llodio	(ES)	25,5	ND	0,31				0,01	0,01	0,05				0,01	0,01	0,03		0,02
Städtisch	Tarragona	(ES)	23,1	ND	0,33				0,02	0,01	0,05				0,01	0,00	0,03		0,02
Städtisch	Huelva	(ES)	20,8	ND	0,27				0,02	0,01	0,06				0,02	0,02	0,13		0,04
Städtisch	Algeriras	(ES)	25,3	ND	0,19				0,01	0,01	0,07				0,01	0,01	0,03		0,02
Städtisch	Barcelona S	(ES)	28,3	ND	0,39				0,01	0,01	0,05				0,01	0,01	0,03		0,02
Städtisch	Bologna	(IT)	35,8	0,08	0,25	0,08	0,06	0,28	0,03	0,02	0,10							0,08	0,03
Straßenrand	Madrid	(ES)	39,4	ND	0,42				0,03	0,06	0,35				0,01	0,02	0,09		0,03
Straßenrand	Barcelona H	(ES)	33,3	ND	0,34				0,02	0,02	0,15				0,00	0,00	0,02		0,02
ländlich	Chaumont	(CH)	8,1	0,05	0,20	0,06	0,04	0,13	0,01	0,01	0,04	0,03	0,03	0,13	0,01	0,01	0,04	0,09	0,02
Ländlich	Streithofen	(AT)	17,5	0,11	0,30	0,01	0,01	0,06	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
Ländlich	Illmitz	(AT)	19,9	0,08	0,28	0,01	0,02	0,09	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
Städtisch	Zuerich	(CH)	19,0	0,09	0,25	0,02	0,02	0,14	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,06	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01
Städtisch	Basel	(CH)	17,95	0,09	0,25	0,03	0,02	0,14	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,13	0,00	0,04	0,04	0,04	0,01
Städtisch	Linz	(AT)	21,9	0,18	0,30	0,01	0,01	0,04	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01
Städtisch	Wien W	(AT)	21,8	0,17	0,36	0,01	0,01	0,08	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
städtisch	Praha	(CZ)	19,8	0,07	0,33	0,02	0,05	0,30	0,00	0,01	0,05	0,01	0,04	0,25	0,00	0,01	0,04	0,03	0,01
Straßenrand	Bern	(CH)	22,75	0,17	0,31	0,01	0,01	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Straßenrand	Wien S	(AT)	38,5	0,24	0,40	0,02	0,02	0,10	0,01	0,01	0,04	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02

Anhang D (informativ)

Herstellung von Saccharose-Stammlösungen und Kalibrierstandards

Dieser Anhang enthält eine Anleitung zur Herstellung von Saccharose-Stammlösungen und Kalibrierstandards.

Herstellung von Saccharose- ($C_{12}H_{22}O_{11}$)-Stammlösungen:

Saccharose (9,5 g) in Wasser für chemische Zwecke auflösen und auf 100 ml auffüllen. Diese Lösung hat eine Konzentration von $40 \mu\text{g/C} \cdot \mu\text{l}^{-1}$. Die Stammlösung ist in einem Kühlschrank (4°C) aufzubewahren, jedoch nicht länger als 6 Monate.

$$(9,5 \text{ g Saccharose}/100 \text{ ml H}_2\text{O}) (144 \text{ g C/mol}/342 \text{ g/mol}) (10^{-3} \text{ ml}/\mu\text{l}) (10^6 \mu\text{g/g}) = 40 \mu\text{g/C}\mu\text{l}^{-1}$$

Kalibrierstandards, die den Messbereich der zu analysierenden Proben umfassen, werden durch Verdünnen der Stammlösung mit Reagens oder Milli-Q-Wasser (Reinstwasser) hergestellt (für ein Beispiel siehe Tabelle D.1).

Tabelle D.1 — Herstellung von Saccharose-Stammlösungen und Kalibrierstandards

	Saccharose-Stammlösung $\mu\text{g/C} \cdot \mu\text{l}^{-1}$	Volumen der Saccharose-Stammlösung ml	Endgültiges Volumen ml	Endgültige Konzentration $\mu\text{g/C} \cdot \mu\text{l}^{-1}$
Standard 1	40	1	100	0,4
Standard 2	40	5	100	2,0
Standard 3	40	10	100	4,0