

Einsprüche bis 30. Nov 1999

ICS 13.040.01

Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of
volatile organic compounds by sorbent tube/thermal
desorption/capillary gas chromatography - Part 2: Diffusive
sampling (ISO/DIS 16017-2 : 1999);
German version prEN ISO 16017-2 : 1999

Air à l'intérieur des locaux, air ambiant et air des lieux de travail -
Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par
tube absorbant/désorption thermique/chromatographie en phase
gazeuse sur capillaire - Partie 2: Échantillonnage par diffusion
(ISO/DIS 16017-2 : 1999);
Version allemande prEN ISO 16017-2 : 1999

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN
(Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

Nationales Vorwort

Der Europäische Norm-Entwurf prEN ISO 16017-2:1999 wurde vom Internationalen Technischen Komitee ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“, Unterkomitee (SC) 6 „Innenraumluft“, Arbeitsgruppe 5 „Flüchtige organische Verbindungen (VOC) in der Außenluft, Innenraumluft und Luft am Arbeitsplatz“, einem Gemeinschaftsgremium mit dem SC 2 „Arbeitsplatzatmosphäre“ und dem SC 3 „Außenluft“, in enger Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ und dem CEN/TC 137 „Bewertung der Belastungen am Arbeitsplatz“ im Europäischen Komitee für Normung (CEN) erstellt. Die Arbeiten erfolgten unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten und der fachlichen Begleitung durch die nationalen Spiegelgremien der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuß und des Ausschusses Gefahrstoffe/Arbeitsschutz (AGSA) im DIN.

Teil 1 und Teil 2 von E DIN EN ISO 16017 beschreiben jeweils VOC-Meßverfahren in allgemeinerer Weise für die Bereiche Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz. Die beiden Verfahren unterscheiden sich insbesondere in der Art der Probenahme. Im Teil 1 werden Sorptionsröhrchen mit einer Pumpe betrieben, wohingegen bei Teil 2 Passivsammler Verwendung finden.

Aufbauend auf dem Verfahren mit der aktiven Probenahme in der E DIN EN ISO 16017-1 wird in der ISO 16000-6 ein Meßverfahren für die spezifischen Belange der VOC-Messungen im Innenraumbereich und für Prüfkammern vorgestellt.

Für die im Inhalt zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen und VDI-Richtlinien hingewiesen:

ISO 5725-1 siehe DIN ISO 5725-1

ISO 5725-2 siehe E DIN ISO 5725-2

ISO/CD 16000-1 siehe VDI 4300 Blatt 1

Fortsetzung Seite 2 und 3
und 35 Seiten prEN

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuß
Arbeitsausschuß Gefahrstoffe/Arbeitsschutz (AGSA) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

ISO/CD 16000-6 : 1999

Indoor air - - Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA, thermal desorption and gas-chromatography MSD/FID

DIN EN 482 : 1994

Arbeitsplatzatmosphäre - Allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messung von chemischen Arbeitsstoffen (Deutsche Fassung EN 482 : 1994)

DIN EN 1076 : 1997

Arbeitsplatzatmosphäre - Pumpenbetriebene Sammelröhrchen zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen - Anforderungen und Prüfverfahren (Deutsche Fassung EN 1076 : 1997)

DIN EN 1232 : 1997

Arbeitsplatzatmosphäre - Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen - Anforderungen und Prüfverfahren (Deutsche Fassung EN 1232 : 1997)

DIN ISO 5725-1 : 1997

Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1 : 1994)

E DIN ISO 5725-2 : 1991

Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 2: Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von festgelegten Meßverfahren (ISO/DIS 5725 : 1990)

E DIN EN ISO 16017-1 : 1999

Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz - Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie - Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe

DIN ENV 13419-1 : 1999

Bauprodukte - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen
Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren (im Druck)

DIN ENV 13419-2 : 1999

Bauprodukte - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen
Teil 2: Emissionsprüfzellen-Verfahren (im Druck)

DIN ENV 13419-3 : 1999

Bauprodukte - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen
Teil 3: Verfahren zur Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke (im Druck)

VDI 3482 Blatt 1

Messen gasförmiger Immissionen; Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen; Grundlagen der gaschromatographischen Bestimmung

VDI 3482 Blatt 6

Messen gasförmiger Immissionen; Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen; Probenahme durch Anreicherung; Thermische Desorption

VDI 3490 Blatt 2

Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellungsverfahren; Übersicht

VDI 3490 Blatt 7

Messen von Gasen; Prüfgase; Dynamische Herstellung durch periodische Injektion

VDI 3490 Blatt 8

Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung durch kontinuierliche Injektion

VDI 3490 Blatt 9

Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundgasstrom

VDI 3490 Blatt 10

Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellen von Prüfgasen durch Mischen von Volumenströmen - Kapillardosierer

VDI 3490 Blatt 16

Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellen von Prüfgasen mit Blenden-Mischstrecken

E VDI 3864 Blatt 2

Messen gasförmiger Immissionen: Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen; Gaschromatografische Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen; Probenahme durch Adsorption; Thermische Desorption

VDI 3865 Blatt 3

Messen organischer Bodenverunreinigungen - Gaschromatographische Bestimmung von niedrigsiedenden organischen Verbindungen in Bodenluft nach Anreicherung an Aktivkohle oder XAD-4 und Desorption mit organischem Lösungsmittel

VDI 4300 Blatt 1

Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Allgemeine Aspekte der Meßstrategie

E VDI 4300 Blatt 6

Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Meßstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)

– Leerseite –

Deutsche Fassung

Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz -
Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen
durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-
Gaschromatographie - Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern
(ISO/DIS 16017-2:1999)

Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of
volatile organic compounds by sorbent tube/thermal
desorption/capillary gas chromatography -
Part 2: Diffusive sampling (ISO/DIS 16017-2:1999)

Air à l'intérieur des locaux, air ambiant et air des lieux de travail -
Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par
tube à absorption/désorption thermique/chromatographie en phase
gazeuse sur colonne capillaire -
Partie 2: Echantillonnage par diffusion (ISO/DIS 16017-2:1999)

Dieser Europäische Norm-Entwurf wird den CEN-Mitgliedern zur parallelen Umfrage vorgelegt. Er wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 erstellt.

Wenn aus diesem Norm-Entwurf eine Europäische Norm wird, sind die CEN-Mitglieder gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Dieser Europäische Norm-Entwurf wurde vom CEN in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch) erstellt. Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Zentralsekretariat: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

Inhalt.....	2
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen.....	4
3 Prinzip.....	5
4 Reagenzien und Materialien	5
4.1 Flüchtige organische Verbindungen	5
4.2 Lösemittel.....	5
4.3 Sorbenzien	5
4.4 Kalibrierstandards.....	5
4.5 Prüfgase	6
4.6 Kalibrier-Sorptionsröhrchen, beladen durch Dotierung mit Prüfgasen.....	6
4.7 Herstellung der Lösung für die Dotierung mit Flüssigkeiten	6
4.7.1 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 10 mg/ml jeder flüssigen Komponente	6
4.7.2 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml der flüssigen Komponenten.....	6
4.7.3 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 100 µg/ml jeder flüssigen Komponente	6
4.7.4 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 10 µg/ml der flüssigen Komponenten.....	6
4.7.5 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml der gasförmigen Komponenten	6
4.7.6 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 10 µg/ml der gasförmigen Komponenten	6
4.8 Stabilität der Kalibrierlösungen von Mischungen.....	7
4.9 Kalibrier-Sorptionsröhrchen, beladen durch Dotierung mit Flüssigkeiten	7
5 Geräte	7
5.1 Sorptionsröhrchen.....	7
5.2 Sorptionsröhrchenkappen.....	7
5.3 Sorptionsröhrchenkappen für die Probenahme.....	7
5.4 Spritzen.....	7
5.5 Gaschromatograph	7
5.6 Thermo-Desorptionsgerät	8
5.7 Injektionseinrichtung zur Herstellung von Kalibrier-Sorptionsröhrchen durch Dotierung mit Flüssigkeiten.....	8
6 Reinigung der Sorptionsröhrchen	8
7 Probenahme	8
8 Verfahren	9
8.1 Sicherheitsvorkehrungen	9
8.2 Desorption und Analyse	9
8.3 Kalibrierung.....	10
8.4 Bestimmung der Probenkonzentration.....	11
8.5 Bestimmung der Desorptionseffektivität.....	11
8.6 Kalibrierung der Aufnahme rate	11
9 Berechnung.....	11
9.1 Massenkonzentration der zu untersuchenden Verbindung	11
9.2 Volumengehalt der zu untersuchenden Verbindung.....	12
9.3 Aufnahme rates	12
9.4 Gesamtkonzentration der Dämpfe	12
10 Störungen.....	12
11 Präzision und systematischer Fehler.....	13
12 Lagerung	14
13 Prüfbericht.....	14
14 Qualitätssicherung.....	14
Anhang A (informativ) Beschreibung der Sorbenztypen	24
Anhang B (informativ) Hinweise zur Auswahl von Sorbenzien	25
Anhang C (informativ) Hinweise für den Gebrauch von Sorbenzien.....	26
Anhang D (informativ) Ausführungsbeispiele für die Probenahme mit Passivsammlern.....	28
Literaturhinweise	33

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 16017 – 2 : 1998 wurde durch das Technische Komitee ISO/TC 146 «Luftbeschaffenheit», Unter-Komitee (SC) 6 «Innenraumluft», Arbeitsgruppe 5 «Flüchtige organische Verbindungen (VOC) in der Außenluft, Innenraumluft und der Luft am Arbeitsplatz» erstellt. Diese Arbeitsgruppe 5 ist eine Gemeinschaftsarbeitsgruppe, in der Experten von SC 2 «Luft am Arbeitsplatz», SC 3 «Außenluft» und SC 6 «Innenraumluft» einbezogen sind.

In die Ausarbeitung waren ebenfalls Experten des CEN/TC 137 «Bewertung der Belastung am Arbeitsplatz» und des CEN/TC 264 «Luftbeschaffenheit» mit eingebunden.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO/DIS 16017- 2: 1998 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Änderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 16017 gibt allgemeine Hinweise für die Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der Luft. Die Internationale Norm ist anwendbar für Außenluft, Innenraumluft und Luft am Arbeitsplatz.

Diese Internationale Norm ist für eine große Bandbreite von VOC, einschließlich Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Estern, Glykolethern, Ketonen und Alkoholen, anwendbar. Eine Vielzahl an Sorbenzien¹⁾ wird für die Probenahme dieser VOC empfohlen; jedes Sorbenz hat einen unterschiedlichen Anwendungsbereich. Sehr polare Verbindungen erfordern im allgemeinen eine Derivatisierung. Verbindungen mit sehr niedrigem Siedepunkt werden nur partiell von den Sorbenzien zurückgehalten und können nur qualitativ abgeschätzt werden. Semi-flüchtige Verbindungen werden vollständig durch die Sorbenzien zurückgehalten, können aber nur zum Teil wiedergefunden werden.

Die Internationale Norm ist anwendbar für die Messung von luftgetragenen VOC-haltigen Dämpfen im Konzentrationsbereich von ungefähr 0,002 mg/m³ bis 100 mg/m³ für jede einzelne Verbindung bei einer Expositionszeit von 8 Stunden oder 0,3 µg/m³ bis 300 µg/m³ für jede einzelne Verbindung bei einer Expositionszeit von 4 Wochen.

Die obere Nachweisgrenze eines sinnvollen Anwendungsbereiches wird durch die Sorptionskapazität des verwendeten Sorbenz und durch den linearen dynamischen Bereich der Gaschromatographiesäule und des Detektors oder durch die Beschaffenheit des Probensplits in dem verwendeten analytischen Gerät festgelegt. Die untere Nachweisgrenze eines sinnvollen Anwendungsbereiches hängt von dem Rauschverhalten des Detektors und von den Blindwerten der zu bestimmenden Verbindungen und/oder den störenden Artefakten auf den Sorptionsröhrchen ab. Artefakte liegen typischerweise unterhalb des Nanogrammbereiches für gut gereinigtes Tenax GR und für auf Kohlenstoff basierende Sorbenzien vom Typ Carboxpack/Carbotrap sowie für Kohlenstoff-Molekularsiebe und für reine Holzkohle wie Spherocharb. Die Artefakte bewegen sich für Tenax TA im unteren Nanogrammbereich und für andere poröse Polymere, wie z.B. vom Typ Chromosorb und Porapak, im Bereich von 5 ng bis 50 ng.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil des vorliegenden Teils der Internationalen Norm ISO 16017 sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf diesem Teil der Internationalen Norm ISO 16017 basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neueste Ausgabe der im folgenden genannten Normen angewendet werden kann. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

Part 1: General principles and definitions

ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

ISO 6141:1984 Gas analysis – Calibration gas mixtures – Certificate of mixture preparation

ISO 6145-1:1986 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods

Part 1: Methods of calibration

ISO 6145-3:1986 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods

Part 3: Periodic injections into a flowing gas stream

ISO 6145-4:1986 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods

Part 4: Continuous injection method

ISO/DIS 6145-5:1997 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods

Part 5: Capillary gas devices

ISO 6145-6:1986 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods

Part 6: Sonic orifices

ISO 6349:1979 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Permeation method

ISO/CD 16000-1 Indoor air – General aspects of sampling strategy

¹⁾ Die in Anhang C und an anderer Stelle in dieser Internationalen Norm aufgeführten Sorbenzien weisen die allgemein bekannten Leistungsdaten auf, die in dieser Internationalen Norm spezifiziert sind. Jedes mit einem Handelsnamen belegte Sorbenz oder Produkt ist eindeutig und hat nur einen Hersteller; die Produkte sind jedoch durch viele unterschiedliche Lieferanten überall verfügbar. Diese Information dient lediglich als Hinweis für die Anwender dieser Internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.

3 Prinzip

Der Passivsammler (oder die Passivsammler) wird in der zu beprobenden Luft für die Probenahmezeit exponiert. Die Aufnahmezeit wird durch eine vorgeschaltete Kalibrierung in einer Prüfgasatmosphäre bestimmt (8.6). Der organische Dampf migriert diffusionsbedingt im Sorptionsröhrchen und wird auf dem Sorbenz gesammelt. Das gesammelte Probengut (auf jedem Röhrchen) wird thermisch desorbiert und mit Hilfe eines inerten Trägergases in einen mit einer Kapillarsäule und einem Flammen-Ionisationsdetektor oder anderem geeigneten Detektor ausgestatteten Gaschromatographen überführt und anschließend analysiert. Die Kalibrierung erfolgt durch Dotierung flüssiger oder dampfförmiger Kalibrierstandards auf das Sorptionsröhrchen.

Informationen über mögliche Sättigungen des Sorbenzbettes, über Konzentrationsspitzen, Effekte und über die Auswirkung der Anströmgeschwindigkeit werden im Anhang D gegeben. Anhang D enthält auch Hinweise über die effektive Aufnahmezeit in Abhängigkeit von der Höhe der Konzentration des Luftschadstoffes sowie die Probenahmezeit mit Passivsammlern mit nicht-idealen Sorbenzen. Die nicht-idealen Sorbenzen führen zu unterschiedlichen Werten, die in den Tabellen 1 und 2 beschrieben sind. Weitere detaillierte Informationen über die Theorie zur Anwendung von Passivsammlern werden in prEN 13528-3 [1] aufgeführt.

4 Reagenzien und Materialien

Für die Analyse sind nur Reagenzien von bekanntem analytischem Reinheitsgrad zu verwenden.

4.1 Flüchtige organische Verbindungen

Eine große Bandbreite von VOC wird als Reagenzien für Kalibrierzwecke benötigt, wobei die Dotierung auf die Sorptionsröhrchen entweder mit flüssigen (4.7 bis 4.9) oder dampfförmigen Kalibrierstandards (4.4 bis 4.6) erfolgt.

4.2 Lösemittel

Ein Lösemittel (zur Verdünnung) wird für die Herstellung einer Mischung von Kalibrierlösungen für die Dotierung mit einer Flüssigkeit (4.7) benötigt. Das Lösemittel sollte einen Reinheitsgrad aufweisen, der für die Chromatographie geeignet ist. Es muß frei von Verbindungen sein, die mit der zu bestimmenden Verbindung (oder Verbindungen) (4.1) co-eluierten.

ANMERKUNG Methanol wird häufig verwendet. Alternativ können Lösemittel, z.B. Ethylacetat oder Cyclohexan, zur Verdünnung verwendet werden, sofern eine Reaktion oder chromatographische Co-Eluierung ausgeschlossen ist.

4.3 Sorbenzien

Eine Partikelgröße von 0,18 mm bis 0,25 mm (60 mesh bis 80 mesh) wird empfohlen. Jedes Sorbenz sollte unter einem Inertgasstrom und Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 25 °C unterhalb der angegebenen Maximaltemperatur für dieses Sorbenz über Nacht vorgereinigt werden, bevor es in die Röhrchen eingefüllt wird. Zur Vermeidung einer erneuten Kontamination während der Abkühlung auf Raumtemperatur, der Lagerung und des Einfüllens in die Sorptionsröhrchen müssen die Sorbenzien in einer sauberen Umgebungsluft verbleiben. Die analytischen Desorptionstemperaturen sollten möglichst unterhalb der Temperaturen gehalten werden, die für die Reinigung verwendet werden. Kommerziell fertig verpackte Sorptionsröhrchen sind für die meisten Sorbenzien erhältlich und bedürfen nur noch der Reinigung.

ANMERKUNG Hinweise zur Auswahl von Sorbenzien befinden sich in Anhang B. Gleichwertige Sorbenzien dürfen verwendet werden. Hinweise zur Reinigung der Sorbenzien und die Parameter für die analytische Desorption sind in Anhang C aufgeführt.

4.4 Kalibrierstandards

Kalibrierstandards werden vorzugsweise hergestellt, indem die benötigten Massen der zu untersuchenden Verbindungen als Prüfgase auf die Sorptionsröhrchen aufgegeben werden (4.5 und 4.6). Dieses Verfahren gibt die praktische Probenahmesituation am besten wieder.

Falls dieses Herstellungsverfahren nicht praktikabel ist, können die Kalibrierstandards durch Dotierung mit einer Flüssigkeit hergestellt werden (4.7 bis 4.9); Voraussetzung ist, daß die Genauigkeit des Dotierverfahrens

- entweder durch ein Verfahren festgelegt ist, bei dem sich die dotierten Massen voll auf die Primärstandards Masse und/oder Volumen zurückführen lassen, oder
- durch Vergleich mit Referenzmaterialien (falls verfügbar) oder mit Kalibrierstandards, die mit Prüfgasen hergestellt wurden oder mit Resultaten von Referenzmeßverfahren bestätigt wird.

4.5 Prüfgase

Prüfgase mit bekannten Konzentrationen der zu untersuchenden Verbindung(en) werden durch ein anerkanntes Verfahren hergestellt. Geeignet sind die in der ISO 6141, ISO 6146 und ISO 6349 beschriebenen Verfahren. Falls bei dem Herstellungsverfahren zur Einstellung der jeweiligen Konzentrationen die volle Rückverfolgbarkeit auf die Primärstandards Masse und/oder Volumen nicht sichergestellt ist oder falls die chemische Inertheit des Herstellungssystems nicht garantiert werden kann, sind die Konzentrationen durch ein anerkanntes Meßverfahren zu bestätigen.

4.6 Kalibrier-Sorptionsröhrchen, beladen durch Dotierung mit Prüfgasen

Kalibrier-Sorptionsröhrchen werden hergestellt, indem ein genau bekanntes Volumen des Prüfgases durch das Sorptionsröhrchen, z.B. mit Hilfe einer Pumpe, gezogen wird. Das gesammelte Volumen darf das Durchbruchsvolumen der Sorbenzienkombination für die zu untersuchenden Verbindungen nicht überschreiten. Nach der Beladung wird das Röhrchen abgetrennt und verschlossen. Mit jeder Probencharge werden neue Kalibrier-Sorptionsröhrchen hergestellt. Die Prüfgase werden mit einer Konzentration von 10 mg/m^3 und einer von $100 \mu\text{g/m}^3$ hergestellt. Wenn Kalibrier-Sorptionsröhrchen für Arbeitsplatzmessungen eingesetzt werden, erfolgt eine Beladung mit 100 ml, 200 ml, 400 ml, 1 l, 2 l oder 4 l des Prüfgases mit einer Konzentration von 10 mg/m^3 . Für Außen- und Innenraumluftmessungen werden die Sorptionsröhrchen mit 100 ml, 200 ml, 400 ml, 1 l, 2 l, 4 l oder 10 l des Prüfgases mit einer Konzentration von $100 \mu\text{g/m}^3$ beladen.

4.7 Herstellung der Lösung für die Dotierung mit Flüssigkeiten

4.7.1 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 10 mg/ml jeder flüssigen Komponente

Ungefähr 1 g der zu untersuchenden Verbindung oder Verbindungen wird genau in einem 100-ml-Meßkolben eingewogen, wobei mit der Verbindung, die die geringste Flüchtigkeit aufweist, begonnen wird. Mit dem Lösemittel (4.2) wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

4.7.2 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml der flüssigen Komponenten

50 ml Lösemittel werden in einen 100-ml-Meßkolben eingefüllt und 10 ml der in 4.7.1 beschriebenen Lösung zugegeben. Mit dem Lösemittel wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

4.7.3 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr $100 \mu\text{g/ml}$ jeder flüssigen Komponente

Ungefähr 10 mg der zu untersuchenden Verbindung oder Verbindungen werden genau in einem 100-ml-Meßkolben eingewogen, wobei mit der Verbindung begonnen wird, die die geringste Flüchtigkeit aufweist. Mit dem Lösemittel (4.2) wird auf 100 ml aufgefüllt, der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

4.7.4 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr $10 \mu\text{g/ml}$ der flüssigen Komponenten

50 ml Lösemittel werden in einen 100-ml-Meßkolben eingefüllt und 10 ml der in 4.7.3. beschriebenen Lösung hinzugegeben. Mit dem Lösemittel wird auf 100 ml aufgefüllt; der Kolben wird verschlossen und geschüttelt.

4.7.5 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml der gasförmigen Komponenten

Für Gase, z.B. Ethylenoxid, kann eine Kalibrierlösung mit hoher Konzentration wie folgt hergestellt werden. Unter Atmosphärendruck wird das Gas aus einer Gasflasche, die reines Gas enthält, in einen kleinen Plastikgasballon eingefüllt. Eine gasdichte 1-ml-Spritze wird mit 1 ml reinen Gases gefüllt und das Ventil der Spritze geschlossen. 2 ml Lösemittel (zur Verdünnung) werden in einen 2-ml-Kolben mit Septum gegeben. Der Kolben wird mit der Septumkappe verschlossen und die Spitze der Spritzennadel durch die Septumkappe in das Lösemittel geführt. Das Ventil wird geöffnet und der Kolben etwas zurückgezogen, um das Lösemittel in die Spritze zu ziehen. Aufgrund des Lösens des Gases im Lösemittel wird ein Vakuum erzeugt, und die Spritze füllt sich mit der Lösung. Die Lösung wird in den Kolben zurückgedrückt. Die Spritze wird zweimal mit dem Lösemittel gespült und die jeweilige Waschlösung in den Kolben verbracht. Das Gewicht des eingebrachten Gases wird durch die Gasgesetze berechnet, d.h. 1 Mol des Gases unter Normbedingungen (273,15 K und 1013,25 hPa) hat ein Volumen von 22,4 l.

4.7.6 Lösung mit einer Konzentration von ungefähr $10 \mu\text{g/ml}$ der gasförmigen Komponenten

Für Gase, z.B. Ethylenoxid, kann eine Kalibrierlösung mit geringer Konzentration wie folgt hergestellt werden. Unter Atmosphärendruck wird das Gas aus einer Gasflasche in einen kleinen Plastikgasballon eingefüllt. Eine gasdichte 10- μl -Spritze wird mit 10 μl reinen Gases gefüllt und das Ventil der Spritze geschlossen. 2 ml Lösemittel werden in einen 2-ml-Kolben mit Septum gegeben. Der Kolben wird mit der Septumkappe verschlossen, und die Spitze der Spritzennadel durch die Septumkappe in das Lösemittel geführt. Das Ventil wird geöffnet und der Kolben etwas zurückgezogen, um das Lösemittel in die Spritze zu ziehen. Aufgrund des Lösens des Gases im Lösemittel wird ein Vakuum erzeugt, und die Spritze füllt sich mit der Lösung. Die Lösung wird in den Kolben zurückgedrückt. Die Spritze wird zweimal mit dem Lösemittel gespült und die jeweilige Waschlösung in den Kolben verbracht. Das Gewicht des eingebrachten Gases wird durch die Gasgesetze berechnet, d.h. 1 Mol des Gases unter Normbedingungen hat ein Volumen von 22,4 l.

4.8 Stabilität der Kalibrierlösungen von Mischungen

Kalibrierlösungen sollten wöchentlich frisch hergestellt werden; falls Anzeichen für eine Veränderung vorliegen, z.B. Kondensationsreaktionen zwischen Alkoholen und Ketonen, sind die Lösungen häufiger anzusetzen.

4.9 Kalibrier-Sorptionsröhrchen, beladen durch Dotierung mit Flüssigkeiten

Kalibrier-Sorptionsröhrchen werden beladen, indem aliquote Anteile der Kalibrierlösungen in das noch unbeladene Sorptionsröhrchen wie folgt injiziert werden. Das Sorptionsröhrchen wird an die Injektionseinheit (5.7) angeschlossen, durch die das Spülgas mit einem Volumenstrom von 100 ml/min und einem 1 µl bis 4 µl Aliquot der betreffenden Kalibrierlösung strömt, das durch das Septum aufgegeben wurde. Nach 5 min wird das Sorptionsröhrchen abgeklemmt und verschlossen. Die Kalibrier-Sorptionsröhrchen werden mit jeder Probencharge neu hergestellt. Für die Untersuchung der Luft am Arbeitsplatz werden die Kalibrier-Sorptionsröhrchen mit 1 µl bis 5 µl der in 4.7.1, 4.7.2 oder 4.7.5 beschriebenen Lösungen beladen. Bei Außen- und Innenraumluft erfolgt die Beladung der Kalibrier-Sorptionsröhrchen mit 1 µl bis 5 µl der in 4.7.3, 4.7.4 oder 4.7.6 beschriebenen Lösungen.

5 Geräte

Normale Laborgeräte und Materialien gemäß der folgenden Unterabschnitte:

5.1 Sorptionsröhrchen

Die Sorptionsröhrchen müssen für das verwendete Thermo-Desorptionsgerät (5.6) geeignet sein. Sie werden üblicherweise, aber nicht zwingend, aus Edelstahlrohren - 6,3 mm (1/4 Inch) äußerer Durchmesser, 5 mm innerer Durchmesser und 90 mm lang - hergestellt. Sorptionsröhrchen mit anderen Abmessungen dürfen eingesetzt werden, jedoch basieren die in Tabelle 1 angegebenen Aufnahmezeiten auf diesen Abmessungen der Sorptionsröhrchen. Für labile zu untersuchende Verbindungen, wie Schwefel enthaltende Verbindungen, sollten mit Glas ausgekleidete oder Glasröhrchen (üblicherweise 4 mm innerer Durchmesser) eingesetzt werden. Das eine Ende des Röhrchens ist zum Beispiel durch einen eingekerbten Ring im Abstand von ungefähr 10 mm vom Diffusionsprobeneinlaß markiert. Die Röhrchen werden mit vorgereinigten Sorbenzien (4.3) gepackt, so daß sich das Sorbenzbett innerhalb der Desorptionsheizzone befindet und ein Abstand von mindestens 14 mm zu dem markierten Diffusionseinlaß des Röhrchens vorhanden ist.

Anmerkung Die in Tabelle 1 angegebenen Aufnahmezeiten beziehen sich auf Sorptionsröhrchen mit einem nominalen Luftzwischenraum (zwischen Sorbenzbett und Diffusionskappe) von 15 mm. In der Praxis weichen die Abmessungen der gepackten Sorptionsröhrchen von den Sollvorgaben ab [2]. Röhrchen, bei denen die Abmaße des Luftzwischenraums zwischen Edelstahlgewebe (für die Zurückhaltung des Sorbenzbettes) und dem Ende des Sorptionsröhrchens außerhalb des Sollbereiches von 14,0 mm bis 14,6 mm liegen, sollten nicht verwendet werden. Die Sorptionsröhrchen enthalten je nach Dichte des Sorbenz zwischen 200 mg und 1000 mg Sorbenz - üblicherweise etwa 250 mg an porösem Polymer oder 500 mg an Kohlenstoff-Molekularsieb oder graphitisiertem Kohlenstoff. Die Sorbenzien werden durch ein Edelstahlgewebe am Diffusionseinlaß und einem nichtsilanisierter Glaswollpfropfen und/oder einem zweiten Edelstahlgewebe am anderen Ende zurückgehalten.

5.2 Sorptionsröhrchenkappen

Die Sorptionsröhrchen müssen, z.B. mit PTFE-beschichteten Metallschraubkappen, verschlossen werden.

5.3 Sorptionsröhrchenkappen für die Probenahme

Die Diffusionskappe ist ähnlich der in 5.2 beschriebenen. Sie erlaubt aber den Eintritt des Dampfes durch das Metallgewebe. Das Abmaß der Öffnung ist gleich das des Röhrchendurchmessers.

Es existieren auch Ausführungsbeispiele, bei denen eine Silikonmembran vor dem Edelstahlgewebe angebracht ist.

5.4 Spritzen

Präzisionsspritze für 10 µl Flüssigkeit, ablesbar auf 0,1 µl Flüssigkeit; gasdichte 10-µl-Präzisionsspritze, ablesbar auf 0,1 µl; gasdichte 1-ml-Präzisionsspritze, ablesbar auf 0,01 ml.

5.5 Gaschromatograph

Ein Gaschromatograph mit einem Flammen-Ionisationsdetektor, Photoionisations-Detektor, Massenspektrometer oder einem anderen geeigneten Detektor, der in der Lage ist, eine Injektion von 0,5 ng Toluol mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von zumindest 5 zu 1 zu detektieren.

Eine Gaschromatographie-Säule, die die zu bestimmenden Verbindungen von anderen Verbindungen trennen kann.

5.6 Thermo-Desorptionsgerät

Ein für die zweistufige Desorption der Sorptionsröhrchen und die Überführung der desorbierten Dämpfe mit Hilfe eines Inertgasstromes in einen Gaschromatographen geeignetes Gerät wird benötigt. Ein typisches Gerät verfügt über einen Mechanismus, um die zu desorbierenden Sorptionsröhrchen zu halten, während sie aufgeheizt und gleichzeitig mit einem inerten Trägergasstrom gespült werden. Die Desorptionszeit und -temperatur wie auch der Trägergasvolumenstrom sind einstellbar. Das Gerät sollte über Zusatzfunktionen, wie automatische Beladung mit Sorptionsröhrchen, Dichtheitsprüfung und eine Kühlfalle zur Konzentration der desorbierten Probe in der Transfer-Line (8.2), verfügen. Die desorbierte Probe, die in dem Trägergas enthalten ist, wird über eine beheizte Transfer-Line zu der Kapillarsäule im Gaschromatographen gebracht.

5.7 Injektionseinrichtung zur Herstellung von Kalibrier-Sorptionsröhrchen durch Dotierung mit Flüssigkeiten

Ein konventioneller Einspritzblock eines Gaschromatographen kann zur Herstellung der Kalibrier-Sorptionsröhrchen verwendet werden. Dies kann im In-situ-Verfahren oder separat angeschlossen erfolgen. Die Trägergasleitung zu dem Injektor sollte abgeklemmt werden. Die Rückseite des Einspritzblockes sollte, falls notwendig, angepaßt werden, um das Sorptionsröhrchen aufzunehmen. Dies kann bequem mit Hilfe einer Quetschkupplung mit einem O-Dichtring erfolgen.

6 Reinigung der Sorptionsröhrchen

Vor dem Gebrauch sollten die Sorptionsröhrchen durch 10-minütige Desorption bei der analytischen Desorptionstemperatur (siehe Anhang B) oder etwas höherer Temperatur mit einem Trägergasstrom von wenigstens 100 ml/min erneut gereinigt werden. Das Trägergas sollte in Richtung des Diffusionsprobenahmeendes strömen, um eine erneute Kontamination der Sorbenzien zu vermeiden. Die Sorptionsröhrchen sollten dann unter Verwendung routinemäßiger Analysenparameter analysiert werden. Damit soll sichergestellt werden, daß die Blindwerte der thermischen Desorption ausreichend klein sind. Falls der Blindwert inakzeptabel hoch ist, sollten die Sorptionsröhrchen durch Wiederholung des Verfahrens erneut gereinigt werden. Nachdem eine Probe analysiert ist, darf das Sorptionsröhrchen zur Sammlung einer weiteren Probe sofort wiederverwendet werden. Es ist jedoch ratsam, den Blindwert der thermischen Desorption zu prüfen, wenn die Röhrchen für längere Zeit vor ihrer Wiederverwendung nicht eingesetzt wurden oder wenn die Probenahme einer anderen zu untersuchenden Verbindung beabsichtigt ist. Sorptionsröhrchen sollten mit Metallschraubkappen, die einen PTFE-Dichtkonus aufweisen, verschlossen und - wenn sie nicht für die Probenahme oder Reinigung verwendet werden - in einem luftdichten Behälter aufbewahrt werden.

ANMERKUNG Der Blindwert des Sorptionsröhrchens ist akzeptabel, wenn die Peaks der Störkomponenten nicht mehr als 10 % der typischen Flächen der zu untersuchenden Verbindungen ausmachen.

7 Probenahme

Ein für die zu beprobende Verbindung oder das zu beprobende Gemisch geeignetes Sorptionsröhrchen (oder eine Röhrchenkombination) ist auszuwählen. Hinweise auf geeignete Sorbenzien sind in Tabelle 1 und 2 sowie Anhang A aufgeführt.

Unmittelbar vor der Probenahme wird die für die Lagerung verwendeten Schutzkappe von dem markierten Ende des Sorptionsröhrchens entfernt und durch die Diffusionskappe ersetzt. Es ist sicherzustellen, daß die Diffusionskappe und die andere Endkappe korrekt angebracht sind.

Bei der personenbezogenen Probenahme sollte(n) das (die) Sorptionsröhrchen in Höhe der Atemzone angebracht werden. Bei der ortsbezogenen Probenahme ist ein geeigneter Ort auszuwählen; für Innenraumluftmessungen siehe ISO 16000-1. Im Falle von Außenluftmessungen werden in Anhang D und prEN 13528-3 [1] Empfehlungen für die Auswahl des Probenahmeortes und den Schutz der Sorptionsröhrchen gegen widrige Umgebungsbedingungen gegeben. Besondere Aufmerksamkeit ist drei wichtigen Punkten, Luftgeschwindigkeit, Schutz vor Niederschlag und Sicherheit, zu widmen. Im nächsten Abschnitt, im Anhang D.5 und [1] sind weitere Hinweise hierzu aufgeführt. Die Sorptionsröhrchen sind nur unter solchen Bedingungen einzusetzen, bei denen die Anforderungen für die Luftanströmgeschwindigkeit als ausreichend erfüllt angesehen werden können. Die Windgeschwindigkeit (Luftgeschwindigkeit) hat auf Sorptionsröhrchen ohne und mit Endkappen, festgelegt in 5.1 bzw. 5.3, keinen Einfluß. Andere Sorptionsröhrchen können unterschiedliche Anforderungen – unter anderem auch eine Mindestwindgeschwindigkeit – aufweisen.

Messgeräte zur Bestimmung von Windgeschwindigkeiten kleiner 0,007 m/sec stehen gewöhnlicherweise nicht zur Verfügung, so daß die Windgeschwindigkeit nur indirekt ermittelt werden kann. Der Nutzer dieser Internationalen Norm sei auch auf Gefahren hingewiesen, die durch den möglichen Einfluß sehr hoher Windgeschwindigkeiten, (über 12 m/sec), für die derzeit keine Verfahrenskenngrößen existieren, entstehen können.