

DIN ISO 16000-3



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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2021-04-12
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 16000-3:2013-01

Entwurf

**Innenraumluftverunreinigungen –
Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in
der Innenraumluft und in Prüfkammern –
Probenahme mit einer Pumpe (ISO/DIS 16000-3:2021);
Text Deutsch und Englisch**

Indoor air –

Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor and test chamber air –

Active sampling method (ISO/DIS 16000-3:2021);

Text in German and English

Air intérieur –

Partie 3: Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai –

Méthode par échantillonnage actif (ISO/DIS 16000-3:2021);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-02-12 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

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder 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 72 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist [JJJJ-MM-TT].

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	3
Einleitung	10
1 Anwendungsbereich.....	11
2 Normative Verweisungen	11
3 Begriffe	12
4 Kurzbeschreibung	12
5 Beschränkungen und Störungen.....	13
5.1 Allgemeines	13
5.2 Ozon-Störung.....	13
6 Sicherheitsvorkehrungen.....	14
7 Geräte.....	15
7.1 Probenahme	15
7.2 Probenaufbereitung	15
7.3 Probenanalyse	16
8 Reagenzien.....	18
9 Herstellung der Reagenzien und Kartuschen	18
9.1 Reinigung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins.....	18
9.2 Herstellung von DNPH-Formaldehyd-Derivat	19
9.3 Herstellung von DNPH-Formaldehyd-Standards.....	19
9.4 Herstellung von DNPH-beschichteten Kieselgel-Kartuschen.....	20
10 Verfahren.....	21
10.1 Sammeln der Probe.....	21
10.2 Verfahrensblindwert.....	23
10.3 Probenanalyse	24
11 Berechnungen.....	31
12 Verfahrenskriterien und Qualitätssicherung	33
12.1 Allgemeines	33
12.2 Standard-Arbeits-Anweisungen (Standard-Operating Procedures, SOP)	33
12.3 Leistungsverhalten des HPLC-Systems	33
12.4 Probenverlust	34
12.5 Messplanung.....	34
13 Präzision und Unsicherheit	34
14 Prüfbericht.....	35
Anhang A (informativ) Präzision und Unsicherheit	36
Anhang B (informativ) Schmelzpunkte von Derivaten der Carbonylverbindungen	38
Literaturhinweise.....	39

Nationales Vorwort

Internationale Technische Regelsetzung zum Innenraumluftbereich

Dieses Dokument wurde vom Unterkomitee SC 6 „Indoor air“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Air quality“ erarbeitet. Obmannschaft und Sekretariat des SC 6 liegen bei Deutschland. An der Erstellung dieser Norm war der Fachbereich 4 „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN-Normenausschuss maßgeblich beteiligt.

DIN ISO 16000 mit dem allgemeinen Titel *Innenraumluftverunreinigungen* besteht aus folgenden Teilen:

- DIN EN ISO 16000-1: *Allgemeine Aspekte der Probenahmestrategie*
- DIN EN ISO 16000-2: *Probenahmestrategie für Formaldehyd*
- DIN ISO 16000-3: *Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und Prüfkammern — Probenahme mit einer Pumpe*
- DIN ISO 16000-4: *Bestimmung von Formaldehyd — Probenahme mit Passivsammlern*
- DIN EN ISO 16000-5: *Probenahmestrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)*
- DIN EN ISO 16000-7: *Probenahmestrategie zur Bestimmung luftgetragener Asbestfaserkonzentrationen*
- DIN ISO 16000-8: *Bestimmung des lokalen Alters der Luft in Gebäuden zur Charakterisierung der Lüftungsbedingungen*
- DIN EN ISO 16000-9: *Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfkammer-Verfahren*
- DIN EN ISO 16000-10: *Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfzellen-Verfahren*
- DIN EN ISO 16000-11: *Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke*
- DIN EN ISO 16000-12: *Probenahmestrategie für polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)*
- DIN ISO 16000-13: *Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener dioxin-ähnlicher Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) — Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien*
- DIN ISO 16000-14: *Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polychlorierter dioxin-ähnlicher Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) — Extraktion, Reinigung und Analyse mit hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie*
- DIN EN ISO 16000-15: *Probenahmestrategie für Stickstoffdioxid (NO₂)*
- DIN ISO 16000-16: *Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Probenahme durch Filtration*

- DIN ISO 16000-17: *Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Kultivierungsverfahren*
- DIN ISO 16000-18: *Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Probenahme durch Impaktion*
- DIN EN ISO 16000-19: *Probenahmestrategie für Schimmelpilze*
- DIN ISO 16000-20: *Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Bestimmung der Gesamtsporenzahl*
- DIN ISO 16000-21: *Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Probenahme von Materialien*
- DIN ISO 16000-23: *Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen durch sorbierende Baumaterialien*
- DIN ISO 16000-24: *Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von flüchtigen organischen Verbindungen durch sorbierende Baumaterialien*
- DIN ISO 16000-25: *Bestimmung der Emission von schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten — Mikro-Prüfkammerv Verfahren*
- DIN EN ISO 16000-26: *Probenahmestrategie für Kohlendioxid (CO₂)*
- DIN ISO 16000-27: *Bestimmung von abgelagerten Faserstäuben auf Oberflächen mittels REM (Rasterelektronenmikroskopie) (direkte Methode)*
- DIN ISO 16000-28: *Bestimmung der Geruchsstoffemissionen aus Bauprodukten mit einer Emissionsprüfkammer*
- DIN ISO 16000-29: *Prüfverfahren für VOC-Detektoren*
- DIN ISO 16000-30: *Sensorische Prüfung der Innenraumluft*
- DIN ISO 16000-31: *Bestimmung von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf der Basis phosphororganischer Verbindungen - Phosphorsäureester*
- DIN EN ISO 16000-32: *Untersuchung von Gebäuden auf Schadstoffe*
- DIN ISO 16000-33: *Bestimmung von Phthalaten mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)*
- DIN ISO 16000-34: *Strategie zur Messung von Schwebstoffen*
- DIN ISO 16000-36: *Prüfkammer-Verfahren zur Bestimmung der Minderungsrate luftgetragener, kultivierbarer Bakterien durch Luftreiniger mit einer Prüfkammer*
- DIN ISO 16000-37: *Messung der PM_{2,5} — Massenkonzentration*
- DIN ISO 16000-38: *Bestimmung von Aminen in Innenraum- und Prüfkammerluft — Aktive Probenahme von Probenahmeeinrichtungen mit durch Phosphorsäure imprägnierte Filter*
- DIN ISO 16000-39: *Bestimmung von Aminen in Innenraum- und Prüfkammerluft — Analyse von Aminen mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (MS-MS)*
- DIN ISO 16000 Teil 40: *Innenraumluftqualitätsmanagementsystem*

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

Diese Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit ppm und ppb, die in Deutschland nicht zugelassen sind. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist. Die Angabe dieser Einheit dient lediglich als Hilfe im amtlichen und geschäftlichen Verkehr (z. B. bei Einfuhr und Ausfuhr) mit solchen Staaten, die diese Einheit anwenden.

Allgemeine und stoffspezifische Aspekte für die Messplanung, die vor oder während der Messung beachtet werden sollten, sowie Messverfahren für einzelne Stoffe bzw. Stoffgruppen und Mikroorganismen in der Innenraumluft sind in den einzelnen Teilen der ISO 16000 beschrieben.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO/IEC 17025	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025
EN ISO 5492	siehe	DIN EN ISO 5492
EN ISO 8589	siehe	DIN EN ISO 8589
EN ISO 8199	siehe	DIN EN ISO 8199
EN ISO 9169	siehe	DIN EN ISO 9169
ISO 12219-1	siehe	DIN ISO 12219-1
ISO 12219-2	siehe	DIN ISO 12219-2
ISO 11219-3	siehe	DIN ISO 12219-3
ISO 12219-4	siehe	DIN ISO 12219-4
ISO 12219-5	siehe	DIN ISO 12219-5
ISO 12884	siehe	DIN ISO 12884
EN V 13005	siehe	DIN V EN V 13005
EN 14412	siehe	DIN EN 14412
EN ISO 16017-1	siehe	DIN EN ISO 16017-1
EN ISO 16017-2	siehe	DIN EN ISO 16017-2

Anhänge A und B sind lediglich informativer Bestandteil dieses Teils der ISO 16000.

Nationale Technische Regelsetzung zum Innenraumluftbereich

Messplanerische Aspekte von Innenraumluftmessungen für einzelne Stoffe bzw. Stoffgruppen werden in den einzelnen Blättern der Richtlinie VDI 4300 (siehe auch Abschnitt „Nationaler Anhang NA“) behandelt. Zum Teil dienen sie als alleinige Basisdokumente für die Erstellung einzelner Teile der ISO 16000 (z. B. bei der ISO 16000-1, ISO 16000-2, ISO 16000-5, ISO 16000-7, ISO 16000-12, ISO 16000-15, ISO 16000-16, ISO 16000-17, ISO 16000-18 und ISO 16000-26). Die Messverfahren (Probenahme und Nachweisverfahren) zur Bestimmung der jeweiligen Stoffe bzw. Stoffgruppen in der Innenraumluft werden in den Blättern der Richtlinie VDI 4301 dargestellt. Messverfahren, die sowohl im Innenraumluft- als auch im Immissionsbereich eingesetzt werden können, sind in weiteren VDI-Richtlinien beschrieben.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 16000-3:2013-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Hinweise bezüglich der Messung von Acrolein mit der beschriebenen Methode wurden herausgenommen, da die Methode zur Messung von Acrolein ungeeignet ist.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5492, *Sensorische Analyse — Vokabular*

DIN EN ISO 8589, *Sensorische Analyse — Allgemeiner Leitfaden für die Gestaltung von Prüfräumen*

DIN 50014, *Klimate und ihre technische Anwendung — Normalklimate*

DIN EN ISO 8199, *Wasserbeschaffenheit — Allgemeine Anleitung zur Zählung von Mikroorganismen durch Kulturverfahren*

DIN EN ISO 9169, *Luftbeschaffenheit — Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung*

DIN ISO 12219-1, *Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 1: Gesamtfahrzeugprüfkammer — Spezifikation und Verfahren zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Fahrgastzelle*

DIN ISO 12219-2, *Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 2: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Probenbeutel-Verfahren*

DIN ISO 12219-3, *Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 3: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Mikroprüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-4, *Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 4: Verfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Kleine-Prüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-5, *Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 5: Verfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Statische-Prüfkammer-Verfahren*

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

DIN V EN V 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

DIN EN 14412, *Innenraumluftqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen — Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung*

DIN EN ISO 16017-1, *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 EN ISO 16017-2, *Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz — Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie — Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern*

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

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

VDI 2464 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — GC/MS-Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180*

VDI 2464 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB*

VDI 2464 Blatt 3, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polybromierten Flammschutzmitteln*

VDI 2464 Blatt 4, *Messen von Immissionen; Messen von Innenraumluft — Messen von persistenten, schwerflüchtigen Organohalogenverbindungen*

VDI 3484 Blatt 1, *Messen von gasförmigen Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Prüfgasen — Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach dem Sulfite-Pararosanilin-Verfahren*

VDI 3484 Blatt 2, *Messen von gasförmigen Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach der Acetylaceton-Methode*

VDI 3498 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen — Verfahren mit großem Filter*

VDI 3498 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen — Verfahren mit kleinem Filter*

VDI 4252 Blatt 2, *Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft — Aktive Probenahme von Bioaerosolen — Abscheidung von luftgetragenen Schimmelpilzen auf Gelatine/Polycarbonat-Filtern*

VDI 4253 Blatt 2, *Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft — Verfahren zum kulturellen Nachweis der Schimmelpilzkonzentrationen in der Luft — Indirektes Verfahren nach Probenahme auf Gelatine/Polycarbonat-Filtern*

VDI 4300 Blatt 1, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Allgemeine Aspekte der Messstrategie*

VDI 4300 Blatt 2, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)*

VDI 4300 Blatt 4, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) in der Innenraumluft*

VDI 4300 Blatt 5, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Stickstoffdioxid (NO₂)*

VDI 4300 Blatt 6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)*

VDI 4300 Blatt 7, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Luftwechselzahl in Innenräumen*

VDI 4300 Blatt 9, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Kohlendioxid (CO₂)*

VDI 4300 Blatt 10, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie zum Nachweis von Schimmelpilzen im Innenraum*

VDI 4300 Blatt 11, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für die Erfassung von luftgetragenen Partikeln im Innenraum — Partikel mit einem Äquivalentdurchmesser < 2,5 µm*

VDI 4301 Blatt 1, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen der Stickstoffdioxidkonzentration — Manuelles photometrisches Verfahren (Saltzman)*

VDI 4301 Blatt 2, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ-Hexachlorcyclohexan (Lindan) — GC/MS-Verfahren*

VDI 4301 Blatt 3, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ-Hexachlorcyclohexan (Lindan) — GC/ECD-Verfahren*

VDI 4301 Blatt 4, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pyrethroiden und Piperonylbutoxid in Luft, Hausstaub und Lösemittel-Wischproben*

VDI 4301 Blatt 5, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf Basis phosphororganischer Verbindungen — Phosphorsäureester*

VDI 4301 Blatt 6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Phthalaten mit GC/MS*

VDI 4301 Blatt 7, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Carbonsäuren*

VDI 4302 Part 1, *Geruchsprüfung von Innenraumluft und Emissionen aus Innenraummaterialien; Grundlagen*

VDI 4302 Part 2, *Geruchsprüfung von Innenraumluft und Emissionen aus Innenraummaterialien -- Prüfstrategie für Geruchsprüfungen von Innenraumluft*

Vorwort

ISO (International Organisation für Normung) ist ein weltweiter Zusammenschluss von nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erarbeitung von Internationalen Normen wird normalerweise durch technische Komitees von ISO durchgeführt. Jedes Mitgliedsorgan, das an einem Thema, für das ein technisches Komitee eingerichtet wurde, interessiert ist, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. International Organisationen, staatliche und nicht staatliche, nehmen in Verbindung mit ISO ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet in allen Fragen der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die zur Erarbeitung dieses Dokumentes angewandt wurden und die für die Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Richtlinien, Teil 1 beschrieben. Insbesondere sind die unterschiedlichen Genehmigungskriterien zu beachten, die für die verschiedenen Arten von ISO Dokumenten erforderlich sind. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den redaktionellen Regeln der ISO/IEC-Direktive, Teil 2 erstellt (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokumentes Gegenstand von Patentrechten sein können. ISO ist nicht verantwortlich für die Identifizierung solcher Patentrechte. Einzelheiten zu allen Patentrechten, die während der Entwicklung des Dokumentes identifiziert wurden, finden Sie in der Einleitung und/oder der ISO-Liste der eingegangenen Patentmeldungen (siehe www.iso.org/patents).

Alle in diesem Dokument verwendeten Markennamen stellen eine Informationen für den Leser dar und stellen keine Anerkennung derselben dar.

Eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, die Bedeutung von ISO-spezifischen Begriffen und Ausdrücken im Zusammenhang mit der Konformitätsbewertung sowie Informationen über die Einhaltung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) bei den technischen Handelshemmnissen (TBT) durch ISO finden Sie unter www.iso.org/iso/forword.html.

Dieses Dokument wurde vom technischen Komitee ISO/TC 146, *Air quality*, Unterkomitee SC 6, *Indoor air*, erarbeitet.

Diese dritte Ausgabe annulliert und ersetzt die zweite Ausgabe (ISO 16000-3:2011), die technisch überarbeitet wurde.

Die wichtigsten Änderungen gegenüber der vorherigen Ausgabe sind folgende:

— Klärung der Eignung des Verfahrens für Acrolein-Messungen

Eine Liste alle Teile der ISO 16000-er Reihe finden Sie auf der ISO-Webseite.

Alle Rückmeldungen und Fragen zu diesem Dokument sollten an die nationale Normungsorganisation des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Gremien finden Sie unter www.iso.org/members.html.

Einleitung

Dieser Teil der ISO 16000 ist dazu gedacht, die Innenraumluft zu charakterisieren, wobei die einzusetzende Probenahmestrategie in ISO 16000-2 beschrieben ist. Er ist anwendbar für Formaldehyd und andere Carbonylverbindungen und wurde für 14 Aldehyde und Ketone getestet. Formaldehyd ist die einfachste Carbonylverbindung mit einem Kohlenstoff-, einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. In der monomolekularen Form ist er ein farbloses, stechend riechendes, reaktives Gas. Er wird in der Produktion von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Klebern und Isolierschäumen eingesetzt. Emissionen aus Spanplatten und Wandisolierungen sind die Hauptquellen für Formaldehyd in der Innenraumluft.

Formaldehyd wird gesammelt, indem Luft durch ein reaktives Medium geführt wird, das die Verbindung in ein Derivat mit geringerem Dampfdruck überführt; dieses kann in dem Probenahmegerät besser zurückgehalten werden. Außerdem ist es einfach zu analysieren. In diesem Teil der ISO 16000 werden Formaldehyd und andere Carbonylverbindungen durch Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, das auf einem Sorbens aufgetragen ist, bestimmt. Die Verbindungen reagieren zu den entsprechenden Hydrazonen, die mit hoher Empfindlichkeit, Präzision und Genauigkeit wiedergefunden und gemessen werden können. Andere Carbonylverbindungen, die aus Lösungsmitteln, Klebstoffen, Kosmetika und anderen Quellen in die Luft emittiert werden können, können ebenfalls nach diesem Teil der ISO 16000 bestimmt werden.

Das Probenahmeverfahren basiert auf dem U.S.-EPA-Verfahren TO-11A[12].

Formaldehyd und bestimmte andere Carbonylverbindungen haben ein hohes toxisches Potenzial[15].

ISO 16017[7][8] und ISO 12219[2]–[6] behandeln ebenfalls Messverfahren für flüchtige organische Verbindungen (VOC).

WARNUNG — Personen, die diesen Teil der ISO 16000 anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieser Teil der ISO 16000 gibt nicht vor, irgendwelche Sicherheitsaspekte in Verbindung mit der Anwendung der Norm anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Teils der ISO 16000, geeignete Sicherheits- und Gesundheitsvorkehrungen zu ergreifen und die Anwendbarkeit bei jeglichen behördlichen Einschränkungen vor dem Einsatz sicher zu stellen.

1 Anwendungsbereich

In diesem Teil der ISO 16000 werden Anforderungen an ein Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd (HCHO) und anderen Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) ¹ in der Luft festgelegt. Das Verfahren ist für Formaldehyd spezifisch, mit Modifikationen aber können mindestens 12 weitere aromatische sowie gesättigte und ungesättigte Carbonylverbindungen detektiert und quantifiziert werden. Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen im Konzentrationsbereich von ungefähr einem Mikrogramm je Kubikmeter ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) bis zu einem Milligramm je Kubikmeter ($1 \text{ mg}/\text{m}^3$). Mit dem Probenahmeverfahren wird ein zeitlich gemittelter Messwert bestimmt. Das Verfahren kann für die Langzeit- (1 h bis 24 h) oder die Kurzzeitprobenahme (5 min bis 60 min) zur Bestimmung von Formaldehyd in der Luft eingesetzt werden.

Dieser Teil der ISO 16000 beschreibt ein Probenahme- und Analysenverfahren für Formaldehyd und andere Carbonylverbindungen in Luft mit Kartuschen, die ein mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtetes Sorbens enthalten. Die nachfolgende Analyse erfolgt mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und UV-Absorption[12][16]. Das Verfahren ist nicht für längerkettige oder ungesättigte Carbonylverbindungen geeignet.

Dieser Teil der ISO 16000 ist für die folgenden Carbonylverbindungen anwendbar:

Acetaldehyd	2,5-Dimethylbenzaldehyd	<i>m</i> -Tolualdehyd
Aceton	Formaldehyd	<i>o</i> -Tolualdehyd
Benzaldehyd	Isovaleraldehyd	<i>p</i> -Tolualdehyd
Butyraldehyd	Propionaldehyd	Valeraldehyd
Capronaldehyde		

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

1 An Stelle der Nomenklatur nach IUPAC werden in diesem Teil der ISO 16000 die gebräuchlicheren Trivialnamen verwendet. Einige äquivalente Namen sind:

Acetaldehyd: Ethanal	Formaldehyd: Methanal	<i>o</i> -Tolualdehyd: 2-Methylbenzaldehyd
Aceton: 2-Propanon	Isovaleraldehyd: 3-Methylbutanal	<i>p</i> -Tolualdehyd: 4-Methylbenzaldehyd
Butyraldehyd: Butanal	Propionaldehyd: Propanal	Valeraldehyd: Pentanal
Capronaldehyd: Hexanal	<i>m</i> -Tolualdehyd: 3-Methylbenzaldehyd	

3 Begriffe

In diesem Dokument sind keine Begriffe aufgeführt.

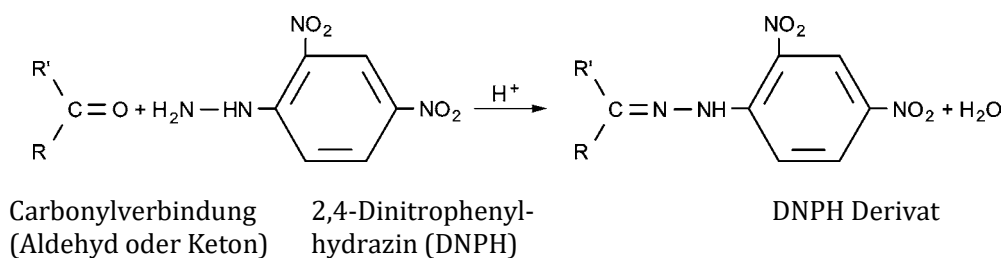
ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Bei dem in diesem Teil der ISO 16000 spezifizierten Verfahren wird Luft durch Kartuschen gesaugt, die Kieselgel enthalten, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) als Reagenz beschichtet ist. Das Prinzip des Verfahrens basiert auf der spezifischen Reaktion der Carbonylgruppe mit DNPH im sauren Medium. Dabei bilden sich, nach der in Bild 1 wiedergegebenen Reaktion, stabile Derivate. Mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektor oder Diodenarraydetektor werden die DNPH-Derivate auf die jeweiligen zugehörigen Aldehyde und Ketone untersucht. Der Nachweis ist auf andere Carbonylverbindungen — wie in 10.3.5 skizziert — ausgeweitet worden.

Dieser Teil der ISO 16000 weist den Anwender an, wie Probenahmekartuschen durch das Einbringen von angesäuertem DNPH in jede Kartusche aus kommerziellen Kieselgel-Kartuschen (Chromatographie-Qualität) herzustellen sind. Alternativ sind vorbeschichtete DNPH-Kieselgel-Kartuschen kommerziell erhältlich. Diese werden empfohlen, da sie generell durch die Herstellung von gleichmäßigerer Qualität sind und geringere Blindwertkonzentrationen haben. Bei Verwendung kommerzieller Kartuschen muss jedoch nachgewiesen werden, dass diese die Verfahrenskriterien dieses Teils der ISO 16000 erfüllen. Ein weiterer Vorteil der kommerziellen Kartuschen ist, dass diese mit Kieselgel mit größerer Partikelgröße, aus der ein geringerer Druckabfall über die Kartusche resultiert, erhältlich sind. Diese Kartuschen mit geringem Druckabfall können für die Luftprobenahme mit batteriebetriebenen, personengetragenen Probenahmepumpen besser geeignet sein.



Legende

R, R' H, Alkyl-Gruppe, aromatische Gruppe

Bild 1— Reaktion der Carbonylverbindungen zur Bildung von 2,4 Dinitrophenylhydrazonen

5 Beschränkungen und Störungen

5.1 Allgemeines

Der in diesem Teil der ISO 16000 beschriebene Probenahmestrom wurde bis 1,5 l/min validiert. Diese Volumenstrombegrenzung ergibt sich prinzipiell aus dem hohen Druckabfall ($> 8 \text{ kPa}$ bei 1,0 l/min) durch die vom Anwender hergestellten Kieselgel-Kartuschen mit Partikelgrößen von $55 \mu\text{m}$ bis $105 \mu\text{m}$. Diese Kartuschen sind nicht generell kompatibel mit denen, die bei der personenbezogenen Probenahme verwendet werden und mit batteriebetriebenen Pumpen ausgestattet sind (z. B. solche, die von Industriehygienikern eingesetzt werden).

Das Probenahmeverfahren mit festem Sorbens ist spezifisch für die Probenahme und Analyse von Formaldehyd. Störverbindungen bei diesem Verfahren sind bestimmte isomere Aldehyde und Ketone, die beim Analysieren weiterer Aldehyde und Ketone vom HPLC-System nicht getrennt erfasst werden können. Organische Verbindungen, die dieselbe Retentionszeit und eine signifikante Absorption bei 360 nm, wie das DNPH-Derivat des Formaldehyds haben, stören. Solche Störungen können häufig durch Veränderung der Trennungsbedingungen (z. B. durch den Einsatz alternativer HPLC-Säulen oder mobiler Phasenzusammensetzungen) beseitigt werden.

Die Verunreinigung des DNPH-Reagenz mit Formaldehyd ist ein häufig anzutreffendes Problem. Das DNPH muss durch mehrfache Umkristallisationen in Acetonitril (ACN) (UV-Qualität) gereinigt werden. Um die Kristallgröße zu maximieren, ist die Umkristallisation bei $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durch langsame Verdampfung des Lösemittels auszuführen. Die Verunreinigungsgehalte des DNPH mit Carbonylverbindungen sind vor Gebrauch mit der HPLC zu bestimmen und sollten unter $0,15 \mu\text{g}$ je Kartusche liegen.

Werden die DNPH-beschichteten Probenahmekartuschen direktem Sonnenlicht ausgesetzt, können Artefakte auftreten. Dies ist zu vermeiden[17].

Das Verfahren kann nicht zur genauen Quantifizierung von Acrolein und Crotonaldehyd in der Luft eingesetzt werden. Die ungenauen Ergebnisse für diese Verbindungen können sich durch die Bildung von mehrfachen Derivat-Peaks und instabilen Peakverhältnissen ergeben[18].

Stickstoffdioxid reagiert mit DNPH. Hohe NO_2 -Konzentrationen (zum Beispiel bei Gasherden) können dadurch Probleme verursachen, dass, abhängig von der HPLC-Säule und den -Parametern, die Retentionszeit des Nitro DNPH Derivats ähnlich der des DNPH-Formaldehyd-Derivats sein kann[13][14][19].

5.2 Ozon-Störung

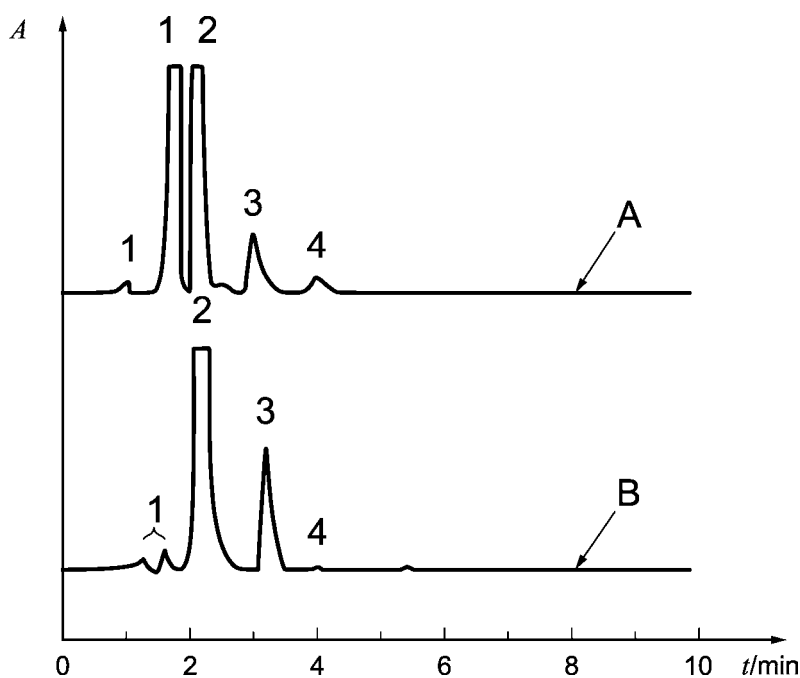
Wenn der Verdacht besteht, dass ungewöhnlich hohe Ozonkonzentrationen im Probenahmebereich vorliegen könnten (z. B. durch Bürokopierer), so sollten spezielle Vorkehrungen getroffen werden. Es hat sich gezeigt, dass Ozon auf Grund seiner Reaktion mit DNPH und seinen Derivaten (Hydrazonen) in der Kartusche negativ stört[20]. Die Stärke der Störung hängt von den zeitlichen Konzentrationsveränderungen sowohl des Ozons als auch der Carbonylverbindungen sowie von der Probenahmedauer ab. Eine signifikante negative Störung durch Ozon wurde sogar bei Formaldehyd- und Ozonkonzentrationen beobachtet, wie sie für saubere Außenluft typisch sind (d. h. $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)[19]. Auf die Gegenwart von Ozon in der Probe kann leicht durch das Auftreten von neuen Verbindungen mit Retentionszeiten kürzer als die des Hydrazons vom Formaldehyd bei der Analyse geschlossen werden. In Bild 2 werden die Chromatogramme von Proben eines mit Formaldehyd dotierten Luftstroms mit und ohne Ozon wiedergegeben.

Die direkteste Lösung bezüglich der Ozonstörung ist die Entfernung des Ozons bevor die Probenahmeluft die Kartusche erreicht. Dies kann durch den Einsatz eines Ozon-Denuders oder -Scrubbers, der vor die Kartusche gesetzt wird, erreicht werden. Sowohl Ozon-Denuder als auch Ozon-Scrubber sind kommerziell erhältlich. Ein Denuder kann aus einem 1 m langen Kupferrohr mit einem Außendurchmesser von 0,64 cm und einem Innendurchmesser von 0,46 cm hergestellt werden, indem eine wässrige, kaliumiodid-gesättigte Lösung für einige Minuten (z. B. 5 min) eingefüllt wird. Nach dem Ablassen der wässrigen Lösung wird das

Kupferrohr mit sauberer Luft oder Stickstoff für etwa 1 h getrocknet. Der beschriebene Ozon-Denuder kann bis zu einer Ozonkonzentration von ungefähr $200 \mu\text{g Ozon/m}^3\text{h}$ in der Probenluft eingesetzt werden. Prüfaldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und *p*-Tolualdehyd), die dynamisch einem Außenluft-Probenahmestrom zugesetzt wurden, durchliefen den Ozon-Denuder praktisch ohne Verluste[21]. Kommerzielle Ozon-Scrubber, die aus Kartuschen, die mit 300 mg bis 500 mg körnigem Kaliumiodid gefüllt sind, bestehen sind ebenfalls zur effektiven Ozonentfernung geeignet[22].

6 Sicherheitsvorkehrungen

- 2,4-Dinitrophenylhydrazin ist im trockenen Zustand explosiv und muss mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Es ist auch toxisch ($\text{LD}_{50}\text{-rate} = 654 \text{ mg/kg}$), hat sich in einigen Tests als mutagen erwiesen und reizt die Augen und die Haut.
- Bei Konzentrationen unter 68 % Massenanteil ist Perchlorsäure beständig und bei Raumtemperatur nicht oxidierend. Bei Temperaturen oberhalb von 160°C jedoch wird sie rasch dehydriert und kann in Verbindung mit Alkohol, Holz, Cellulose und anderem oxidierbarem Material Explosionen hervorrufen. Sie sollte an einem kühlen, trockenen Ort verwahrt und nur unter einem Chemikalienabzug mit Vorsicht verwendet werden.



Legende

A relative Absorption
 t Zeit
 A mit Ozon
 B ohne Ozon

1 unbekannt
2 DNPH
3 Formaldehyd
4 Acetaldehyd

Bild 2 — Formaldehyd - Kartuschenproben aus einem Luftstrom mit und ohne Ozon

7 Geräte

Übliche Laborgeräte und die folgenden Geräte.

7.1 Probenahme

7.1.1 Probenahmekartuschen, gefüllt mit Kieselgel und beschichtet mit DNPH nach Abschnitt 8 oder wie kommerziell erhältlich.

Die Kartusche muss eine Mindestmenge von 350 mg Kieselgel mit einer DNPH-Mindestbeladung von 0,29 % Massenanteil enthalten. Das Verhältnis von Kieselgel-Schichtdurchmesser zu Schichtlänge darf nicht über 1:1 liegen. Bei einem Volumenstrom von 1,5 l/min muss die Kartuschenkapazität für Formaldehyd mindestens 75 µg und die Abscheiderate mindestens 95 % betragen. Probenahmekartuschen mit sehr niedrigen Blindwerten und hohem Wirkungsgrad sind kommerziell erhältlich.

ANMERKUNG Ein Druckabfall von 19 kPa bei einem Volumenstrom von 1,5 l/min wurde bei den von Anwendern hergestellten Probenahmekartusche beobachtet. Einige kommerziell verfügbare vorbeschichtete Kartuschen weisen geringere Druckabfälle auf, die den Einsatz von batteriebetriebenen, personengetragenen Probenahmepumpen erlauben.

7.1.2 Luftprobenahmepumpe, geeignet zur genauen und präzisen Probenahme zwischen 0,1 l/min und 1,5 l/min.

7.1.3 Volumenstromregler, Massenstrommessgerät und Massenstromregler oder andere geeignete Instrumente zur Messung/Einstellung von Luftströmen von 0,50 l/min bis 1,20 l/min durch die Probenahmekartusche.

7.1.4 Volumestromkalibriergerät, wie Schwebekörpervolumenstrommessgerät, Seifenblasenströmungsmessgeräte oder Gasuhr feuchter Bauart.

7.2 Probenaufbereitung

7.2.1 Kartuschenaufbewahrungsbehälter, z. B. Kulturgefäße aus Borsilikatglas (20 mm ´ 125 mm) mit Schraubkappen aus Polypropylen oder andere geeignete Behälter zum Transport der beschichteten Kartuschen.

7.2.2 Polyethylen-Handschuhe, zur Handhabung der Kieselgelkartuschen.

7.2.3 Transportbehälter, Metallbehälter mit schließendem Deckel (z. B. mit einem Volumen von 4 l) oder andere geeignete Behälter mit Polyethylen-Luftpolsterverpackung oder einer anderen geeigneten Polsterung zur Halterung und Abfederung der verschlossenen Kartuschenbehälter.

ANMERKUNG Ein heiß versiegelter mit Plastikfolie kaschierter Beutel der Art, wie er für einige kommerziell vorbeschichtete DNPH-Kartuschen erhältlich ist, kann — sofern notwendig — bei Eignung für die Lagerung der DNPH beschichteten Kartuschen nach der Probenahme verwendet werden.

7.2.4 Gestell zur Kartuschenbeschichtung.

Ein Spritzengestell, bestehend aus einer Aluminiumplatte (0,16 cm x 36 cm x 53 cm) mit an den vier Ecken justierbaren Beinen. Um die stapelweise Verarbeitung von 45 Kartuschen zur Reinigung, Beschichtung und/oder Probenelution zu ermöglichen, wurde eine Matrix (5 x 9) von kreisförmigen Löchern mit einem Durchmesser geringfügig größer als der Durchmesser der 10-ml-Spritzen vom Zentrum der Platte aus symmetrisch gebohrt (siehe Bild 3a).

7.2.5 Vorrichtung zur Kartuschentrocknung, wie ein Gestell mit Gasanschlüssen und mit Mehrfach-Standard-Spritzenanschlüssen (Stecker) (siehe Bild 3b).

ANMERKUNG Die in 7.2.4 und 7.2.5 beschriebenen Geräte sind nur erforderlich, wenn es der Anwender vorzieht, DNPH beschichtete Kartuschen selbst herzustellen.

7.3 Probenanalyse

7.3.1 HPLC-System, bestehend aus:

- a) einem Behälter für die mobile Phase mit einer Entgasungsanlage (z. B. einer Membrane unter reduziertem Druck);
- b) einer Hochdruckpumpe
- c) einem Injektionsventil (automatischer Probengeber mit 25 µl oder einem anderen geeigneten Schleifenvolumen);
- d) einer C-18-Reverse-phase(RP)-Säule (z. B. 25 cm x 4,6 mm Innendurchmesser; 5 µm Partikeldurchmesser);
- e) einem UV-Detektor oder Diodenarraydetektor zur Messung bei 360 nm;
- f) einem Datenerfassungssystem oder einem Bandschreiber.

Das DNPH-Formaldehyd-Derivat wird mit Hilfe der isokratischen Reverse-phase-HPLC bestimmt, die mit einem Ultraviolett(UV)-Absorptions-Detektor ausgestattet ist, der bei 360 nm betrieben wird. Eine Blindwertkartusche ist in gleicher Weise zu desorbieren und zu analysieren. Formaldehyd und die weiteren Carbonylverbindungen in der Probe werden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten und Peakhöhen oder Peakflächen mit denen von Standardlösungen identifiziert und quantifiziert.

ANMERKUNG 1 Die meisten kommerziellen HPLC-Analysensysteme sind für diese Anwendung geeignet.

ANMERKUNG 2 Ein Säulenofen darf verwendet werden, um eine konstante Säulentemperatur zu erzielen und um die Reproduzierbarkeit zu verbessern.

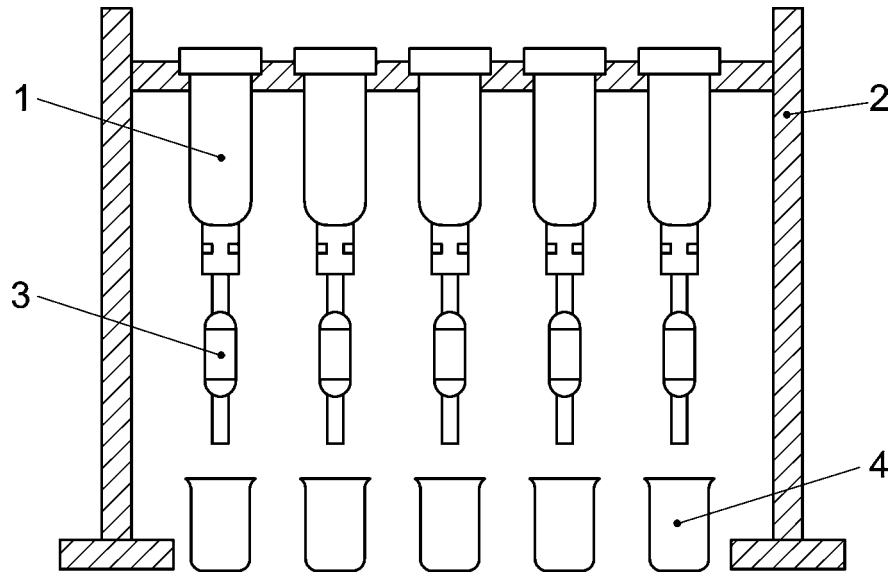
7.3.2 Spritzen und Pipetten.

7.3.2.1 HPLC Injektionsspritzen, mit einer Kapazität von mindestens dem vierfachen des Schleifenvolumens (siehe 7.3.1).

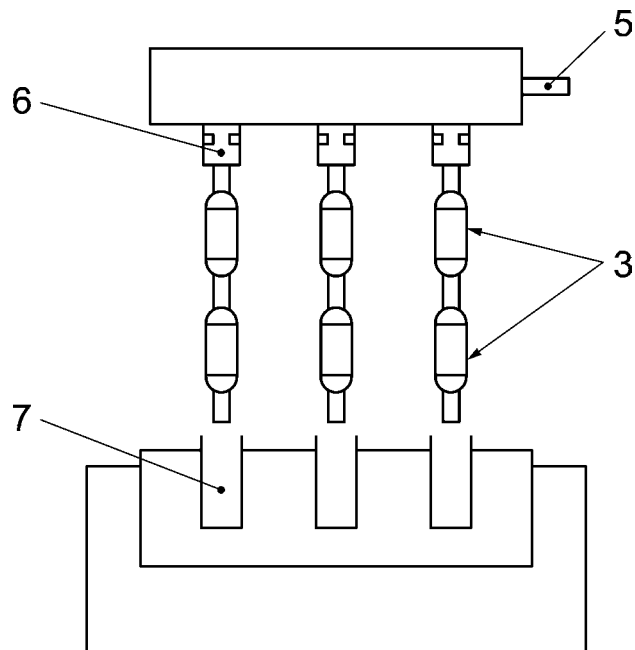
7.3.2.2 Spritzen, Volumen 10 µl, zur Herstellung von DNPH-beschichteten Kartuschen (Polypropylenspritzen sind geeignet).

7.3.2.3 Spritzenverbindungen und Stopfen, zur Verbindung der Kartuschen mit dem Probenahmesystem und zum Verschließen der hergestellten Kartuschen.

7.3.2.4 Pipetten, Direktverdrängung, für repetitives Dosieren, Dosierbereich 0 µl bis 10 µl, siehe ISO 8655-2[1].



a) Gestell zur Beschichtung der Kartuschen



b) Gestell zur Trocknung der DNPH-beschichteten Kartuschen

Legende

- | | | | |
|---|-------------------------|---|--------------------------|
| 1 | 10-ml-Glasspritzen | 5 | N ₂ -Gasstrom |
| 2 | Prüfrohrgestell | 5 | Spritzenverbindung |
| 3 | Kartuschen | 7 | Abfallfläschchen |
| 4 | Bechergläser für Abfall | | |

Bild 3 — Spritzengestell zur Beschichtung und Trocknung der Probenahmekartuschen

8 Reagenzien

Für die Analyse – sofern nicht anders ausgewiesen – sind nur Chemikalien von bekanntem Reinheitsgrad, z. B. beste Qualität, Qualität zur Analyse, Qualität zur chemischen Analyse oder Qualität für die HPLC-Analyse, zu verwenden.

8.1 2,4-Dinitrophenylhydrazin, vor Gebrauch mindestens zweimal in Acetonitril (UV-Qualität) umkristallisiert.

8.2 Acetonitril, UV-Qualität (jede Lösemittelcharge sollte vor Gebrauch getestet werden).

8.3 Perchlorsäure, 60%ige Lösung (Massenanteil), $\rho = 1,51 \text{ kg/l}$, Reinheitsgrad: beste verfügbare Qualität.

8.4 Salzsäure, 36,5%-bis 38%ige Lösung (Massenanteil), $\rho = 1,19 \text{ kg/l}$, Reinheitsgrad: beste verfügbare Qualität.

8.5 Salzsäure, 2mol/l, Reinheitsgrad: beste verfügbare Qualität.

8.6 Formaldehyd, 37%ige Lösung (Massenanteil), Reinheitsgrad: beste verfügbare Qualität.

8.7 Aldehyde und Ketone, hoher Reinheitsgrad, Verwendung zur Herstellung von DNPH-Derivat-Standards (optional).

8.8 Ethanol oder Methanol, HPLC-Qualität.

8.9 Stickstoff, hoher Reinheitsgrad, Reinheitsgrad: beste verfügbare Qualität.

8.10 Aktivkohle, granuliert, Reinheitsgrad: beste verfügbare Qualität.

8.11 Helium, hoher Reinheitsgrad, beste verfügbare Qualität.

9 Herstellung der Reagenzien und Kartuschen

9.1 Reinigung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins

Die Formaldehydverunreinigung des DNPH-Reagenzes ist ein häufig auftretendes Problem. Das DNPH (8.1) muss durch mehrfache Umkristallisation in Acetonitril (UV-Qualität) gereinigt werden (8.2). Die Umkristallisation wird bei 40 °C bis 60 °C durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels durchgeführt, um die Kristallgröße zu maximieren. Die Verunreinigung des DNPH mit Carbonylverbindungen wird vor der Verwendung mit dem HPLC-System bestimmt und sollte weniger als 0,15 µg je Kartusche und je Einzelverbindung betragen.

Eine übersättigte DNPH-Lösung ist herzustellen, indem ein DNPH-Überschuss in 200 ml Acetonitril für etwa 1 h gekocht wird. Nach 1 h ist die überstehende Lösung in ein abgedecktes Becherglas zu überführen, das sich auf einer Heizplatte befindet, und lässt sie allmählich auf 40 °C bis 60 °C abkühlen. Die Lösung ist bei dieser Temperatur (40 °C) zu halten bis 95 % (Volumenanteil) des Lösungsmittels abgedampft sind. Die Lösung ist zu dekantieren und zu verwerfen. Die verbleibenden Kristalle sind zweimal mit dem dreifachen ihres scheinbaren Volumens mit Acetonitril zu spülen. Die Kristalle sind in ein weiteres sauberes Becherglas unter Zugabe von 200 ml Acetonitril zu überführen und bis zum Sieden zu erhitzen. Die Kristalle wiederum sind langsam bei 40 °C bis 60 °C wachsen lassen bis 95 % (Volumenanteil) des Lösungsmittels abgedampft sind. Das Reinigungsverfahren ist, wie oben beschrieben, zu wiederholen. Ein Aliquot der Lösung des zweiten Reinigungsschrittes ist zu entnehmen, 10-fach mit Acetonitril zu verdünnen, mit 1 ml Perchlorsäure (3,8 mol/l) für 100 ml DNPH-Lösung anzusäuern und mit Hilfe der HPLC nach 10.3.4 zu analysieren.

WARNUNG — Dieses Verfahren ist unter einem gut ziehenden Abzug und hinter einer Explosionschutzscheibe auszuführen.

ANMERKUNG Zur Katalyse der Reaktion der Carbonylverbindungen mit DNPH ist eine Säure erforderlich. Die meisten starken anorganischen Säuren wie Salz-, Schwefel-, Phosphor- oder Perchlorsäure sind hierzu geeignet. In einigen seltenen Fällen können Salz- und Schwefelsäure Probleme bereiten.

Ein noch akzeptabler Verunreinigungsgrad ist $< 0,025 \mu\text{g/ml}$ Formaldehyd-Hydrazon im umkristallisierten DNPH-Reagenz oder 0,02 % Massenanteil des DNPH.

Die Umkristallisation ist zu wiederholen, wenn der Reinheitsgrad für die beabsichtigte Weiterverwendung nicht annehmbar ist. Die gereinigten Kristalle sind unter Zugabe von 200 ml Acetonitril in ein Allglas-Reagenzgefäß zu überführen, dieses ist zu verschließen und nach leichtem Schütteln über Nacht stehen zu lassen. Die überstehende Lösung ist nach 10.3.4 mit der HPLC zu analysieren. Falls der Reinheitsgrad nicht annehmbar ist, ist die überstehende Lösung mit einer Pipette zu entsorgen und dann 25 ml Acetonitril zu den gereinigten Kristallen hinzuzugeben. Die Spülung ist mit 20 ml Acetonitril jeweils so oft zu wiederholen, bis sich ein befriedigender Reinheitsgrad in der überstehenden Lösung mit der HPLC bestätigt.

Wenn der Reinheitsgrad annehmbar ist, sind weitere 25 ml Acetonitril hinzuzufügen, die Reagenzflasche ist zu verschließen, zu schütteln und dann beiseite zu stellen. Die gesättigte Lösung oberhalb der gereinigten Kristalle ist das DNPH-Stammreagenz. Nur ein Mindestvolumen an gesättigter Lösung, das für den tagtäglichen Einsatz ausreicht, ist vorrätig zu halten. Falls es für Anwendungen, die strengere Reinheitsspezifikation erfordern, notwendig sein sollte, die Kristalle zur Verbesserung des Reinheitsgrades wiederholt zu spülen, lässt sich auf diese Weise der Abfall an gereinigtem Reagenz minimieren. Zur Entnahme der gesättigten DNPH-Stammlösung sind für alle analytischen Anwendungen saubere Pipetten zu verwenden. Die Stammlösung ist nicht aus der Reagenzflasche auszugießen.

9.2 Herstellung von DNPH-Formaldehyd-Derivat

Zu einem Teil des umkristallisierten DNPH (9.1) ist ausreichend HCl (2 mol/l) (7.5) hinzuzugeben, um eine annähernd gesättigte Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung ist Formaldehyd (7.6) in molarem Überschuss bezogen auf DNPH hinzuzufügen. Der DNPH-Formaldehyd-Niederschlag ist abzufiltrieren, mit HCl (2 mol/l) und Wasser zu waschen und an der Luft trocknen zu lassen.

Die Reinheit des DNPH-Formaldehyd-Derivats ist mit einer Schmelzpunktbestimmung (165 °C bis 166 °C) oder HPLC-Analyse zu prüfen. Falls der Reinheitsgrad nicht akzeptabel ist, ist das Derivat in Ethanol (8.8) umzukristallisieren. Die Reinheitsprüfung und die Umkristallisation sind zu wiederholen, bis ein annehmbarer Reinheitsgrad (z. B. 99 % Massenanteil) erreicht ist.

Das DNPH-Formaldehyd-Derivat sollte gekühlt (4 °C) und vor Licht geschützt gelagert werden. Es ist mindestens sechs Monate stabil. Die Lagerung unter Stickstoff oder Argon verlängert die Haltbarkeit des Derivats.

Die Schmelzpunkte der DNPH-Derivate verschiedener Carbonylverbindungen sind im Anhang B zusammengestellt.

DNPH-Formaldehyd-Derivate und die DNPH-Derivate von anderen Carbonylverbindungen (8.7), die sich zur Verwendung als Standards eignen, sind kommerziell sowohl in Form von reinen Kristallen als auch als einzelne oder gemischte Stammlösungen in Acetonitril erhältlich.

9.3 Herstellung von DNPH-Formaldehyd-Standards

Eine Standard-Stammlösung des DNPH-Formaldehyd-Derivats ist herzustellen, in dem eine exakt ausgewogene Masse in Acetonitril (8.2) gelöst wird. Von der Standard-Stammlösung ist ein Arbeits-Kalibrierungs-Mischstandard herzustellen. Die Konzentration des DNPH-Formaldehyd-Derivats in der Standard-Mischlösung sollte so angepasst sein, dass sie den in realen Proben zu erwartenden Konzentrationsbereich widerspiegelt.

Durch Auflösung von 10 mg festem Derivat in 100 ml Acetonitril werden einzelne Stammlösungen von etwa 100 mg/l hergestellt. Die einzelne Lösung wird verwendet, um Kalibrierungsstandards herzustellen, die das zu untersuchende Derivat im interessierenden Konzentrationsbereich von 0,5 µg/ml bis 20 µg/ml enthält.

Alle Standardlösungen sind vor Licht geschützt, in dicht schließenden Behältern in einem Kühlschrank zu lagern. Sie sind vor Gebrauch auf Raumtemperatur zu äquilibrieren. Nach vier Wochen sollten sie ersetzt werden.

9.4 Herstellung von DNPH-beschichteten Kieselgel-Kartuschen

9.4.1 Allgemeines

Dieses Verfahren muss in einer Umgebung mit sehr geringen Aldehyd-Hintergrundkonzentrationen ausgeführt werden. Alle Glas- und Plastikgeräte müssen mit deionisiertem Wasser und aldehydfreiem Acetonitril (8.2) gründlich gesäubert und gespült werden. Kontakte der Reagenzien mit der Laboratoriumsluft müssen minimiert werden. Beim Hantieren mit den Kartuschen müssen Polyethylenhandschuhe getragen werden.

9.4.2 DNPH-Beschichtungslösung

30 ml der gesättigten DNPH-Stammlösung sind in einen 1000-ml-Messkolben zu pipettieren und dann 500 ml Acetonitril (8.2) hinzuzugeben. Es ist mit 1,0 ml konzentrierter HCL (8.5) anzusäuern.

Um Kontaminationen durch die Laboratoriumsluft zu minimieren, sollte die Luft oberhalb der angesäuerten Lösung am besten mit einer DNPH-beschichteten Kieselgel-Kartusche gefiltert werden. Die Lösung ist zu schütteln und es ist dann mit Acetonitril bis zur Marke aufzufüllen. Die Flasche ist zu verschließen, auf den Kopf zu stellen und mehrere Male zu schütteln bis die Lösung homogen ist. Die angesäuerte Lösung ist in eine Reagenzflasche, die mit einem Dosierer (Kapazitätsbereich von 0 ml bis 10 ml) ausgestattet ist, zu überführen.

Der Dosierer ist langsam mit 10 ml bis 20 ml zu spülen und die Lösung zu entsorgen. Ein Aliquot der Lösung ist in ein Probefläschchen zu füllen und der Reinheitsgrad der angesäuerten Lösung nach 10.3.4 mit der HPLC zu prüfen. Der Blindwert sollte < 0,025 µg Formaldehyd/ml betragen.

9.4.3 Beschichtung der Kieselgelkartuschen

Die Kartuschenverpackung ist zu öffnen, das kurze Ende der Kieselgelkartusche (7.1.1) mit einer 10-ml-Spritze zu verbinden und die Kieselgelkartusche — wie in Bild 3 a) und b) dargestellt — in das Spritzengestell (7.2.4) einzubauen. Mit einer Kolbenpipette mit positiver Verdrängung (7.3.2.4) sind 10 ml Acetonitril (8.2) zu jeder Spritze hinzuzufügen. Die Flüssigkeit ist ablaufen zu lassen und zu entsorgen.

Alle Luftblasen, die zwischen der Spritze und der Kieselgel-Kartusche eingeschlossen sein könnten, sind durch Verdrängen mit Acetonitril aus der Spritze zu entfernen.

Der Dosierer der Reagenzflasche, der die angesäuerte DNPH-Beschichtungslösung enthält, ist so einzustellen, dass 7 ml in die Kartuschen abgegeben werden. Wenn der Volumenstrom am Auslass der Kartuschen abbricht, sind 7 ml des Beschichtungsreagenzes in jede Spritze einzufüllen. Das Beschichtungsreagenz ist aufgrund der Schwerkraft durch die Kartusche laufen zu lassen, bis der Volumenstrom am anderen Ende der Kartusche zum Stillstand kommt. Die überschüssige Lösung am Auslass jeder Kartusche ist mit einem sauberen Papiertuch abzuwischen.

Eine Trockenvorrichtung, wie in Bild 3 b) dargestellt, ist zu montieren. Sie besitzt an jeder Ausgangsöffnung eine zuvor mit DNPH beschichtete Kartusche, zum Beispiel Scrubber- oder Sicherheitskartuschen. Diese Sicherheitskartuschen dienen dazu, Formaldehydspuren, die in der Stickstoff-Gasversorgung (8.9) enthalten sein könnten, zu entfernen. Sie können durch Trocknung, nach der unten beschriebenen Anleitung, einiger

der neu beschichteten Kartuschen hergestellt werden. Durch ihren Einsatz wird die Reinheit der übrigen Kartuschen sichergestellt.

Die Kartuschenverbindungsstücke (an beiden Enden ausgestellt, Polytetrafluorethylen(PTFE)-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 0,64 cm × 2,5 cm und einem Innendurchmesser geringfügig schmaler als der Außendurchmesser des Kartuschenanschlusses) sind am langen Ende der Scrubber-Kartuschen zu montieren.

Die Kartusche ist von den Spritzen abzunehmen und die kurzen Enden der Kartuschen sind mit den offenen Enden der Kartuschenverbindungsstücke, die bereits an die Scrubber-Kartuschen befestigt sind, zu verbinden.

Stickstoff (8.9) ist mit ungefähr 300 ml/min bis 400 ml/min durch jede der Kartuschen durchzuleiten. Die Außenseiten und die Auslässe der Kartuschen sind mit Acetonitril mithilfe einer Pasteurpipette zu spülen. Nach 15 min ist der Stickstoffvolumenstrom zu stoppen, das Kartuschenäußere vom Reinigungs-Acetonitril zu säubern und die getrocknete Kartusche abzunehmen. Beide Enden der beschichteten Kartusche sind mit üblichen Spritzenverschlüssen aus Polypropylen (Stecker) zu verschließen und die verschlossenen Kartuschen in einem Kulturgefäß aus Borsilikatglas mit Polypropylenschraubverschlüssen (7.2.1) zu platzieren.

Jede der einzelnen Glaslagerbehälter für die Kartuschen sind mit einer Seriennummer und einer Partienummerbezeichnung zu versehen und die vorbereitete Partie ist bis zur weiteren Verwendung zu kühlen.

Bei gekühlter (4 °C) und lichtgeschützter Lagerung sind die Probenahmekartuschen mindestens sechs Monate haltbar.

10 Verfahren

10.1 Sammeln der Probe

Das Probenahmesystem ist zusammenzusetzen; dabei ist sicherzustellen, dass die Pumpe (7.1.2) im Stande ist, einen über die gesamte Probenahmedauer konstanten Volumenstrom zu fördern. Oberhalb einer Temperatur von 10 °C können die Probenahmekartuschen (7.1.1) sicher zur Luftprobenahme eingesetzt werden. Falls erforderlich, ist ein Ozon-Denuder oder -Scrubber hinzuzunehmen (siehe 5.2).

Das System ist auf Undichtigkeiten vor dem Sammeln der Probe zu prüfen. Der Einlass (kurzes Ende) der Kartuschen ist so zu verschließen, dass am Ausgang der Pumpe kein Volumenstrom angezeigt wird. Das Volumenstrommessgerät sollte keinen Luftvolumenstrom durch die Probenahmeapparatur anzeigen.

Für die unbeaufsichtigte Probenahme oder für ausgedehnte Probenahmezeiten wird zur Aufrechterhaltung eines konstanten Volumenstroms ein Massenstromregler (7.1.3) oder, wenn geeignet, eine personengetragene Probenahmepumpe dringend empfohlen. Der Volumenstromregler sollte auf mindestens 20 % unter dem maximalen Luftvolumenstrom durch die Kartusche eingestellt sein.

ANMERKUNG 1 Das Kieselgel wird in der Kartusche zwischen zwei feinporösen Filterfritten gehalten. Der Luftvolumenstrom kann sich während der Probenahme verändern, wenn sich luftgetragene Partikel auf der vorderen Fritte abscheiden. Die Volumenstromänderung kann signifikant sein, wenn stark partikelbeladene Luft beprobt wird.

Die gesamte Apparatur (einschließlich der „Blindwert-Probenahmekartusche“) ist aufzubauen und es ist zu prüfen, dass der Volumenstrom auf einen Wert nahe der gewünschten Vorgabe eingestellt ist. Die Volumenströme müssen zwischen 0,5 l/min bis 1,2 l/min liegen. Die gesamte Molanzahl von Carbonylverbindungen im Probenahmenvolumen darf die des DNPH (2 mg oder 0,01 mol/Kartusche; 1 mg/Kartusche bis 2 mg/Kartusche für kommerziell verfügbare vorbeschichtete Kartuschen) nicht übersteigen. Im Allgemeinen sollte eine sichere Abschätzung der Carbonylprobenmasse unterhalb von 75 %

der DNPH-Massenbeladung der Kartusche liegen [100 µg bis 200 µg als HCHO; mit Bezug auf die zu berücksichtigenden Störungen (siehe Abschnitt 5)]. Vorausgesetzt das System ist geschlossen, ist generell die Kalibrierung mit einem Seifenblasen-Volumenstrommessgerät oder einer kalibrierten Gasuhr feuchter Bauart (7.1.4) auszuführen, die mit dem Ausgang des Volumenstroms verbunden ist.

ANMERKUNG 2 EN 1232[10] beschreibt ein geeignetes Kalibrierungsschema, das kein geschlossenes Volumenstromsystem hinter der Pumpe erfordert.

Die Probenahmevervolumenströme sind zu Beginn und bei Ende der Probenahmedauer zu messen und aufzuzeichnen, um das Probennahmevervolumen zu bestimmen. Wenn die Probenahmedauer 2 h überschreitet, sollten die Volumenströme während der Probenahmedauer zwischendurch gemessen werden. Ein Schwebekörpervolumenstrommessgerät ist einzufügen, um die Beobachtung des Volumenstroms ohne Unterbrechung des Probenahmeprozesses zu ermöglichen. Alternativ kann auch eine Probenahmepumpe, die den Volumenstrom direkt bestimmt und kontinuierlich aufzeichnet, eingesetzt werden.

Vor der Probenahme ist der Kartuschenbehälter aus dem Metallbehälter mit schließendem Deckel oder aus dem anderen geeigneten Behälter zu entnehmen. Die Kartusche in dem Glasgefäß ist auf Zimmertemperatur zu erwärmen bevor sie an den Probenahmestrang angeschlossen wird.

Die Kartusche ist bei kommerziell vorbeschichteten DNPH-Kartuschen ebenfalls auf Zimmertemperatur zu erwärmen bevor sie an den Probenahmestrang angeschlossen wird.

Die Spritzenverschlüsse sind mit Polyethylen-Handschuhen (7.2.2) zu entfernen und die Kartuschen mit einem Spritzenadapter an das Probenahmesystem anzuschließen. Die Kartusche ist mit dem Probenahmestrang so zu verbinden, dass das kurze Ende den Probeneingang darstellt.

Bei kommerziell vorbeschichteten DNPH-Kartuschen ist den Anweisungen des Herstellers zu folgen. Einige kommerzielle Kartuschen können als verschlossene Glasröhrchen hergestellt sein. Bei diesen sind die Enden der Kartusche mit einem Röhrchenöffner aufzubrechen. Die Kartusche ist mit dem Ende, das eine geringere Menge Sorbens enthält, so an den Probenahmestrang anzuschließen, dass sich die größere Menge an Sorbens am Lufteinlass befindet. Die aufgebrochenen Enden sind mit Vorsicht zu behandeln.

Die Pumpe des Probenahmegeräts ist einzuschalten und der Volumenstrom auf den gewünschten Wert einzustellen. Ein üblicher Volumenstrom für eine Kartusche beträgt 1,0 l/min und für zwei hintereinander angeordnete Kartuschen 0,8 l/min. Das Probenahmegerät ist über die gewünschte Dauer unter periodischer Aufzeichnung der Probenahmevariablen zu betreiben.

Liegt die Außenlufttemperatur während der Probenahme unter 10 °C, sollte sich die Probenahmekartusche in einer wärmeren Umgebung befinden. Unter verschiedenartigen Wetterbedingungen — kalte, feuchte und trockene Wintermonate sowie heiße und feuchte Sommermonate — wurden für die Probenahme keine signifikanten Effekte bezüglich der relativen Luftfeuchte beobachtet.

Am Ende der Probenahmedauer ist der Gasvolumenstrom zu stoppen. Der Gasvolumenstrom ist direkt vor dem Ausschalten der Pumpe zu prüfen. Falls die Volumenströme zu Beginn und am Ende der Probenahmedauer um mehr als 10 % differieren, sollte die Probe als verdächtig markiert werden.

Falls die Notwendigkeit besteht, die Konzentrationen auf Normbedingungen umzurechnen (Temperatur und Druck), sind Temperatur und Druck während der Probenahme zu messen.

Direkt nach der Probenahme sind die Kartuschen (mit Polyethylen-Handschuhen) vom Probenahmesystem zu entfernen, mit den ursprünglichen Verschlüssen zu verschließen und in den ursprünglichen, beschrifteten Behälter zurückzustellen. Der Behälter ist mit Polytetrafluorethylen-Band zu verschließen und in einen Metallbehälter mit schließendem Deckel (7.2.3), der 2 cm bis 5 cm hoch mit körniger Aktivkohle (8.10) gefüllt ist, oder in einen anderen geeigneten Behälter mit entsprechender Füllung zu stellen. Falls geeignet kann ein heiß versiegelbarer, mit Plastikfolie kaschierter Beutel für die Lagerung der belegten Kartuschen