

DIN ISO 16000-6



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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2020-09-03
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 16000-6:2012-11

Entwurf

**Innenraumluchtverunreinigungen –
Teil 6: Bestimmung organischer Verbindungen (VVOC, VOC, SVOC) in
Innenraum- und Prüfkammerluft durch aktive Probenahme auf
Adsorptionsröhrchen, thermischer Desorption und Gaschromatographie
mit MS oder MS FID (ISO/DIS 16000-6:2020);
Text Deutsch und Englisch**

Indoor air –

Part 6: Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS FID (ISO/DIS 16000-6:2020);

Text in German and English

Air intérieur –

Partie 6: Dosage des composés organiques volatiles dans l'air intérieur des locaux par échantillonnage actif sur le sorbant, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID (ISO/DIS 16000-6:2020);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-07-03 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 90 Seiten

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

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Vorwort	7
Einleitung	8
1 Anwendungsbereich.....	9
2 Normative Verweisungen	9
3 Begriffe	9
4 Symbole und Abkürzungen	11
5 Kurzbeschreibung	11
6 Reagenzien und Materialien.....	11
7 Geräte.....	14
8 Aufbereitung und Lagerung der Sorptionsröhrchen.....	19
8.1 Aufbereitung.....	19
8.2 Lagerung der aufbereiteten Sorptionsröhrchen vor der Probenahme	19
9 Probenahme	20
9.1 Luftprobenahme	20
9.2 Probenahmenvolumen.....	20
9.3 Lagerung beladener Proben	20
9.4 Feldblindproben für Innenraummessungen	21
10 Analyse	21
10.1 Bestimmung von VOC, VVOC und SVOC.....	21
10.1.1 Analysensystem.....	21
10.1.2 Identifizierung der untersuchten Verbindungen	23
10.1.3 Quantifizierung von untersuchten Verbindungen und Verbindungen nach Aufgabenliste	24
10.1.4 Bestimmung der Quantifizierungsgrenzen.....	26
10.2 Identifizierte nicht untersuchte Verbindungen und nicht identifizierte Verbindungen	26
10.3 Andere Festlegungen zur Qualitätskontrolle	27
10.3.1 Qualitätskontrolle im Labor	27
10.3.2 Externe Referenzmaterialien.....	27
11 Massenkonzentration der zu untersuchenden Verbindungen in der Probenluft	27
12 Verfahrenskenngrößen.....	28
13 Prüfbericht.....	30
14 Qualitätssicherung.....	30
Anhang A (informativ) Gesamte flüchtige organische Verbindungen (TVOC) und gesamte schwerflüchtige organische Verbindungen (TSVOC)	32
A.1 Gesamte flüchtige organische Verbindungen (TVOC).....	32
A.2 Gesamte schwerflüchtige organische Verbindungen (TSVOC)	32
A.3 Einschränkungen von TVOC- und TSVOC-Werten	33
Anhang B (informativ) Beispiele für Verbindungen, die in Innenraumlufte gefunden werden und aus Bauprodukten in Prüfkammern.....	34

Anhang C (informativ) Beschreibung der Sorbenzien.....	40
Anhang D (informativ) Leitfaden zur Verwendung von Sorbenzien	41
Anhang E (informativ) Sicherheits-Probenahmeverolumina für ausgewählte organische Gase	43
Anhang F (informativ) Wiederfindungsrate von Lösemitteln in Sorptionsröhrchen, nach der Lagerung	46
Literaturhinweise.....	48

Nationales Vorwort

Internationale Technische Regelsetzung zum Innenraumluftbereich

ISO 16000-6 wurde von der Arbeitsgruppe ISO/TC 146/SC 6/WG 3 „Determination of volatile organic compounds (VOCs) in indoor air“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Air Quality“, Subkomitee SC 6 „Indoor Air“ erarbeitet. Obmannschaft der WG 3 liegt bei Großbritannien, das Sekretariat bei Deutschland.

An der Erstellung dieser Norm war der Fachbereich IV „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-Prüfkammerverfahren*
- 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 Flammenschutzmitteln 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 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.

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

ISO 16000-1	siehe	DIN EN ISO 16000-1
ISO 16017-1	siehe	DIN EN ISO 16017-1
EN 16516	siehe	DIN EN 16516

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 16000-6:2012-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) andere Sorbenzien als Tenax TA® dürfen verwendet werden;
- b) Beschreibungen von VVOC- und SVOC-Messungen wurden in den verbindlichen Teil des Dokuments aufgenommen.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

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

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 16000-6:2012), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- andere Sorbenzien als Tenax TA® dürfen verwendet werden;
- Beschreibungen von VVOC- und SVOC-Messungen wurden in den verbindlichen Teil des Dokuments aufgenommen.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 16000 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Einleitung

Der Teil 1 der ISO 16000 legt allgemeine Anforderungen für die Messung von Innenraumluftverunreinigungen sowie die für die einzelnen Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen wichtigen Randbedingungen fest, die vor oder während der Messung zu beachten sind. Messtechnische Aspekte (Probenahme- und Analysentechnik) und Aspekte der Messstrategie für spezifische Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen werden in anderen Teilen der ISO 16000 behandelt (siehe Vorwort).

In Teil 5 der ISO 16000 (Probenahmestrategie für VOC) wird die Messstrategie für VOC-Messungen in der Innenraumluft behandelt. Die Norm ist ein Bindeglied zwischen der ISO 16000-1 und dem analytischen Messverfahren, das in diesem Teil der ISO 16000 beschrieben wird.

ISO 16017 (siehe Abschnitt 2 und Literaturhinweis [8]) und ISO 12219^{[3]-[7]} behandeln ebenfalls die Messung von gasförmigen organischen Verbindungen in Luft.

Diese Norm kann angewendet werden zur Messung von gasförmigen organischen Verbindungen in Innenräumen, einschließlich Gebäuden mit unterschiedlicher Form und unterschiedlichen Zwecken und Kabinen für verschiedene Transportarten, sowie zur Messung in Emissionsprüfkammern für Produkte. Die Messungen können für verschiedene Zwecke nach ISO 16000-1 und ISO 16000-5 anwendbar sein. Daher ist es möglich, dass die Anforderung für die Messung genau vom Beschreiber der Aufgabe festgelegt oder aber recht offen ist. Zum Beispiel könnte die Aufgabe darin bestehen, eine bestimmte Liste mit untersuchten chemischen Verbindungen mit einer festgelegten Probenahmedauer und Messempfindlichkeit zu bestimmen, oder die Ursache für ein berichtetes Problem mit schlechter Innenraumluftqualität zu ermitteln, über das noch nicht viel bekannt ist. Der Anwender dieser Norm muss abhängig von der Messaufgabe die geeignetsten Bedingungen und Geräte für Probenahme und Analyse auswählen. Diese Norm stellt diese Informationen zusammen mit informativen Hinweisen im normativen Teil bereit. Bild 1 bezieht sich auf die wichtigsten Teile der Norm in Bezug auf die Auswahl der geeignetsten Methodik für die auszuführende Aufgabe. Tenax TA® allein oder Multisorbentzien können zur Aufnahme einer Reihe von dampfförmigen organischen Verbindungen verwendet werden. Multisorbentzien werden für ein breiteres Spektrum verwendet und könnten die Wiederfindungsrate von Verbindungen verbessern.

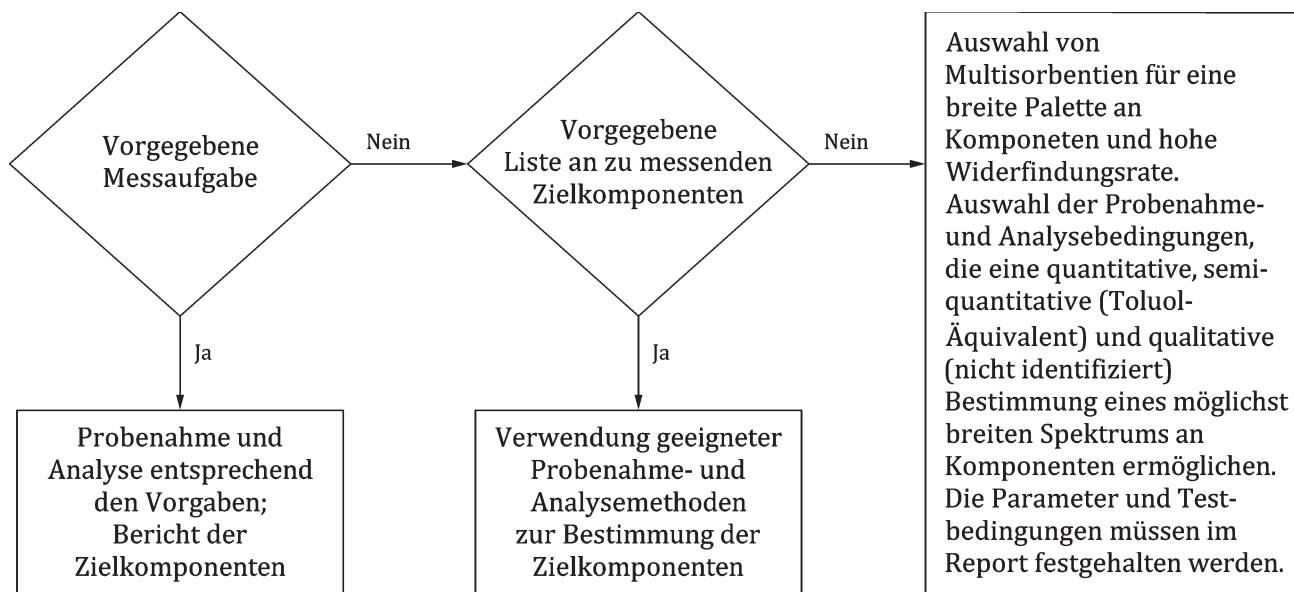


Bild 1 — Messschema mit den verschiedenen Arten der Messung von Luftproben in Abhängigkeit von der entsprechenden Aufgabe einschließlich untersuchter Verbindungen

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 16000 gibt Handlungsanweisungen für ein Verfahren zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der Innenraumluft sowie in der Luft von Prüfkammern und Prü fzellen zur Ermittlung der Emission aus im Innenraum (nach ISO 16000-1) verwendeten Produkten und Materialien. Das Verfahren basiert auf der Verwendung von Sorptionsröhrchen mit anschließender thermischer Desorption (TD) der Verbindungen und gaschromatographischer (GC) Analyse^[13], wobei eine Kapillarsäule und ein massenspektrometrischer (MS) Detektor mit oder ohne zusätzlichem Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt werden.

Das Verfahren eignet sich für Messungen der meisten GC-kompatiblen gasförmigen organischen Verbindungen im Massenkonzentrationsbereich von Mikrogramm je Kubikmeter bis hin zu mehreren Milligramm je Kubikmeter. Viele leichtflüchtige organische Verbindungen (VVOC) und schwerflüchtige organische Verbindung (SVOC) können je nach verwendetem Sorbens analysiert werden.

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 16000-1, *Indoor air — Part 1: General aspects of sampling strategy*

ISO 16017-1:2000, *Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling*

EN 16516:2017, *Construction products: Assessment of release of dangerous substances. Determination of emissions into indoor air*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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>

3.1

schwerflüchtige organische Verbindung

SVOC

organische Verbindung, die aus einer als 5 % Phenyl-/95 % Methyl-Polysiloxan-Kapillarsäule festgelegten gaschromatographischen Trennsäule nach n-Hexadecan bis einschließlich n-C₃₀ eluiert

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Dampfanteil von SVOC mit einer Volatilität zwischen n-C₃₀ und n-C₄₄ kann auch durch TD-GC-MS analysiert werden, jedoch sind zur optimalen Leistung besondere Probenahme- und Analysebedingungen erforderlich. [22, 25]

3.2

flüchtige organische Verbindung

VOC

organische Verbindung, die aus einer als 5 % Phenyl-/95 % Methyl-Polysiloxan-Kapillarsäule festgelegten gaschromatographischen Trennsäule zwischen n-Hexan und einschließlich n-Hexadecan eluiert

3.3

leichtflüchtige organische Verbindung

VVOC

organische Verbindung, die aus einer als 5 % Phenyl-/95 % Methyl-Polysiloxan-Kapillarsäule festgelegten gaschromatographischen Trennsäule vor n-Hexan eluiert

3.4

gesamte flüchtige organische Verbindungen

TVOC

Summe der Konzentrationen identifizierter und nicht identifizierter flüchtiger organischer Verbindungen, wie sie in 3.2 definiert werden, und berechnet, wie in Anhang A angegeben

3.5

gesamte schwerflüchtige organische Verbindungen

TSVOC

Summe der Konzentrationen identifizierter und nicht identifizierter schwerflüchtiger organischer Verbindungen, wie sie in 3.1 definiert werden, und berechnet, wie in Anhang A angegeben

3.6

untersuchte Verbindung

einzelne gasförmige Verbindung in Innenräumen mit einer Konzentration, die als Ergebnis dieses Verfahrens quantitativ bestimmt und festgehalten wird

3.7

Aufgabenliste

spezielle Liste mit Anforderungen an Probenahme und Analyse, die vor Prüfung festgelegt und im Ergebnisbericht mit angegeben wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Anforderungen dürfen eine spezielle Liste der untersuchten Verbindungen mit oder ohne zugehörige Grenzwertkriterien umfassen und/oder Untersuchungen der Unbekannten fordern. Sie dürfen zudem eine besondere Kontrolle von Aspekten wie Ort, Dauer und Häufigkeit der Probenahme umfassen.

3.8

Laborblindprobe

gereinigtes Sorptionsröhrchen aus der für jedes Probenahmeverfahren ausgewählten Charge, das im Labor aufbewahrt wird, während des gesamten Probenahmeverfahrens mit Langzeitlagerungskappen verschlossen ist, und als Blindprobenröhrchen verwendet werden soll. Diese Röhrchen werden mit den Probenröhrchen analysiert

3.9

Feldblindprobe

gereinigtes Probenröhrchen aus der für das Probenahmeverfahren verwendeten Charge, das im Feld genauso gehandhabt wird wie die Probenröhrchen, einschließlich Entfernen und Wiederaufbringen von Lagerungskappen, jedoch nicht zur Probenahme verwendet wird

3.10

interner Standard

Verbindung bekannter Konzentration, die einer Probe hinzugefügt wird, um die qualitative Identifizierung und/oder quantitative Bestimmung der Probenverbindungen zu ermöglichen

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen:

VOC	flüchtige organische Verbindungen (en: volatile organic compounds)
VVOC	leichtflüchtige organische Verbindung (en: very volatile organic compound)
SVOC	schwerflüchtige organische Verbindungen (en: semi-volatile organic compounds)
TVOC	gesamte flüchtige organische Verbindungen (en: total volatile organic compounds)
TSVOC	gesamte schwerflüchtige organische Verbindungen (en: total semi-volatile organic compounds)
TIC	Total-Ionenchromatogramm (en: total ion chromatogram)
MS	Massenspektrometer als Detektor (en: mass spectrometric detector)
FID	Flammenionisationsdetektor (en: flame ionisation detector)
GC	Gaschromatograph (en: gas chromatograph)
TD	thermische Desorption (en: thermal desorption)

5 Kurzbeschreibung

Ein genau bestimmtes Probengasvolumen wird aktiv aus der Innenraumluft, Fahrzeuginnenraumluft und einer Prüfkammer (siehe ISO 16000-9, ISO 12219-4, ISO 12219-6) oder einer Prüfzelle (siehe ISO 16000-10) gezogen und über ein (oder mehrere) Sorptionsröhrchen geführt. VOC, VVOC und SVOC werden in dem Sorptionsröhrchen zurückgehalten. Anschließend werden die Verbindungen im Laboratorium analysiert, um die Identität, die zurückgehaltene Masse und die zugehörige Luftkonzentration von so vielen einzelnen Verbindungen wie von der entsprechenden Prüfung gefordert zu bestimmen. Abhängig vom Umfang der untersuchten Verbindungen werden das/die geeignetste(n) Sorptionsröhrchen, Probenahme- und Analysebedingungen angewendet. Die gesammelten Verbindungen werden thermisch von dem Sorptionsröhrchen desorbiert und über eine Fokussierfalle mit Hilfe eines inerten Trägergasstroms in einen Gaschromatographen gespült. Der Gaschromatograph ist mit einer Kapillarsäule und einem Massenspektrometer als Detektor, mit oder ohne einen zusätzlichen Flammenionisationsdetektor (FID), ausgerüstet.

6 Reagenzien und Materialien

6.1 Organische Verbindungen zur Kalibrierung, Reinheitsgrad: „Für die Chromatographie geeignet“.

6.2 Lösemittel zur Verdünnung, zur Herstellung von Mischungen von Kalibrierlösungen für die Dotierung von Flüssigkeiten. Das Lösemittel sollte einen für die Chromatographie geeigneten Reinheitsgrad aufweisen. Es muss frei von Verbindungen sein, die mit der/den zu untersuchenden Verbindung(en) co-eluieren (6.1).

6.3 Feste Sorbenzien

6.3.1 Allgemein

Mehrere Sorbenzien, die für thermische Desorption geeignet sind, sind im Handel erhältlich. Sie sind verfügbar in verschiedenen Stärken von stark retardierenden Sorbenzien zum Zurückhalten und Freisetzen von VVOC bis zu sehr schwachen Sorbenzien zur quantitativen Probenahme und Freisetzung von SVOC. Bei bestimmten Sorbenzien beträgt die entsprechende Korngröße 0,18 mm bis 0,60 mm (30 mesh bis 80 mesh). Eine detaillierte Liste mit Sorbenzien ist in Anhang D enthalten.

6.3.2 Quarzwolle oder Glas-/Quarzkügelchen, von hoher Reinheit (d. h. sie führen nicht zu analytisch signifikanten Störungen) und neigen nicht zur Partikelbildung.

6.3.3 Poröse Polymere, d. h. Tenax TA^{®1} mit Partikelgröße ~ 0,25 mm bis ~ 0,6 mm (30 mesh bis 60 mesh). Bei Tenax TA[®] handelt es sich um ein poröses Polymer, das auf dem 2,6-Diphenylenoxid basiert. Kommerzielles Tenax TA[®] enthält gewisse Mengen an Verunreinigungen, die vor der Verwendung für die Luftprobenahme entfernt werden müssen.

6.3.4 „Carbon black“-Sorbenzien, wie Carbopack X^{®2} oder Carbograph 5 TD^{®3}, Partikelgröße 0,25 mm bis 0,5 mm (40 mesh bis 60 mesh). Hydrophobe Kohlenstoff-Sorbenzien, geeignet für die Bestimmung von VOC und VVOC mit Dampfdrücken unterhalb von denen, die für C4-Kohlenwasserstoffverbindungen typisch sind.

6.3.5 Kohlenstoff-Molekularsiebe (sehr starke Sorbenzien) können auch für die Abscheidung der VVOC – mit Dampfdrücken über solchen, die typisch für C4-Kohlenwasserstoffe sind – an dem Ende des Sorptionsröhrchens verwendet werden, das nicht zur Probenahmeseite zeigt. Es ist aber anzumerken, dass diese Sorbenzien nicht vollständig hydrophob sind. Daher besteht bei Verwendung solcher Sorbenzien die Notwendigkeit, das Sorptionsröhrchen vor der Analyse in Probenahmerichtung trocken zu spülen.

6.4 Dotierung von Kalibrier-Sorptionsröhrchen

So viele identifizierte Substanzen wie möglich, oder wie erforderlich, sollten mit Original-Referenzverbindungen kalibriert werden. Standards sollten entweder flüssig oder gasförmig am Probenahmeende der gereinigten Sorptionsröhrchen aufgegeben werden.

6.4.1 Gasförmige Standards

Prüfgase mit bekannten Konzentrationen der zu untersuchenden Verbindung(en) müssen durch ein anerkanntes Verfahren, z. B. nach ISO 16141^[1] oder ISO 6145^[2] hergestellt werden. Typische Konzentrationen betragen etwa 100 µg/m³, aber die Höhen schwanken je nach Prüfanforderungen. Alternativ müssen Gasstandards der entsprechenden Qualität und Konzentration im Handel erworben werden.

¹ Tenax TA[®] ist die Herstellerbezeichnung des Produkts, hergestellt von Buchem. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

² Carbopack X[®] ist die Herstellerbezeichnung des Produkts, hergestellt von Supelco. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

³ Carbograph 5 TD[®] ist die Herstellerbezeichnung des Produkts, hergestellt von Lara. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

Falls die Konzentration in einem hergestellten Prüfgas nicht auf Primärstandards rückverfolgbar ist und/oder falls die Inertheit und Stabilität der hergestellten Prüfgase nicht zugesichert werden kann, muss die Konzentration durch ein unabhängiges Verfahren bestätigt werden.

ANMERKUNG Die Herstellung von gasförmigen Standards von reaktiven und/oder hochsiedenden Verbindungen kann besonders schwierig sein. Eine häufige Messung des Standards ist erforderlich.

6.4.2 Beladung von Sorptionsröhrchen mit gasförmigen Standards

Ein bekanntes Volumen Prüfgas oder Gasstandard wird am Probenahmeende durch ein gereinigtes Sorptionsröhrchen gezogen, z. B. mittels einer mit 50 ml/min arbeitenden Pumpe.

Das gesammelte Volumen des gasförmigen Standards darf das Durchbruchsvolumen des Sorptionsröhrchens für eine der zu untersuchenden Verbindungen nicht überschreiten.

Die Kalibrier-Sorptionsröhrchen sind nach der Beladung abzutrennen und anschließend zu verschließen. Mit jeder Probencharge sind neue Kalibrier-Sorptionsröhrchen herzustellen. Die Kalibrier-Sorptionsröhrchen sind für Innenraumluft- und Prüfkammermessungen mit z. B. 100 ml, 200 ml, 400 ml, 1 l, 2 l, 4 l oder 10 l des ausgewählten Prüfgases mit einer Konzentration von 100 µg/m³ zu beladen.

6.4.3 Mischung von Kalibrierlösungen, für die Dotierung mit Flüssigkeiten

Die Konzentrationen von Standardlösungen schwanken je nach Prüfanforderungen. Die ausgewählte(n) Verbindung(en) muss/müssen je nach Systemempfindlichkeit und ausgewählten Analysebedingungen (z. B. Splitverhältnisse) als flüssiger Standard in einem für die Chromatographie geeigneten Lösemittel (z. B. in Methanol) in einer geeigneten Konzentration – typischerweise zwischen 10 ng/µl und 1 000 ng/µl – hergestellt oder erworben werden. Mittels einer geeigneten Injektionsspritze hinreichender Genauigkeit müssen Aliquote des Prüfgemisches wie beschrieben mit einem Volumen von 1 µl in einem Strom von inertem Trägergas am Probenahmeende der Sorptionsröhrchen aufgegeben werden. 1 µl ist das vorgeschlagene Volumen, sofern das Lösemittel nicht selektiv und effizient ausgespült werden kann, ohne einen Durchbruch der meisten zu untersuchenden flüchtigen Verbindung(en) zu riskieren.

Die Stabilität und die abgesicherten Standzeiten von Mischungen der Kalibrierlösungen müssen bestimmt werden. Neue Kalibrierlösungen müssen entsprechend der Beschreibung oder dann hergestellt werden, wenn Anzeichen für eine Veränderung vorliegen, z. B. bei Kondensationsreaktionen zwischen Alkoholen und Ketonen.

Andere Verfahren wie direkte Dotierung mit Flüssigkeiten auf das Sorbensbett ohne Gasstrom sind auch möglich. In diesem Fall ist es wichtig, Röhrchen zu verwenden, bei denen die Nadel der Spritze das Sorbensbett direkt erreichen kann.

6.4.4 Beladung von Sorptionsröhrchen mit flüssigen Standards

Das Probenahmeende eines Sorptionsröhrchens wird an die unbeheizte Injektionseinrichtung des Gaschromatographen (GC) (siehe 7.6) angeschlossen, durch die das Spülgas mit einem Gasvolumenstrom von 100 ml/min zusammen mit einem Aliquot von höchstens 1 µl der betreffenden Kalibrierlösung, das durch das Septum aufgegeben wird, strömt. Nach 5 min ist das Kalibrier-Sorptionsröhrchen abzuklemmen und zu verschließen. Die Kalibrier-Sorptionsröhrchen sind mit jeder Probencharge neu herzustellen.

ANMERKUNG 1 Multisorbenzien-Sorptionsröhrchen, insbesondere mit stärkeren Sorbenzien, sind schwieriger als Lösemittel und Kalibrierlösung. Für stärkere Sorbenzien und Multisorbenzien werden geringere Injektionsvolumen empfohlen.

Die Methode der Wahl bei der Dotierung der Sorptionsröhrchen mit Kalibrierlösungen ist die Aufgabe der Flüssigkeiten mit Hilfe der GC-Injektionseinrichtung, da die Verbindungen auf diese Weise das Sorbensbett in der Gasphase erreichen.

Die Kalibriermischungen sollten bei kontrollierter Umgebungstemperatur hergestellt werden. Vor dem Gebrauch sind die Lösungen zu temperieren.

ANMERKUNG 2 Bei der Herstellung von Kalibrier-Sorptionsröhrchen aus flüssigen Standards, die zu untersuchende SVOC-Verbindungen enthalten, wird eine effiziente Übertragung erreicht, wenn es die Konfiguration des Injektors erlaubt, dass mit der Spritzenspitze ein behutsamer Kontakt mit dem Sorbensfixiersystem (z. B. Gaze oder Fritte) beim Injektionsvorgang am Probenahmeende des Sorptionsröhrchens hergestellt werden kann. Es ist wichtig, ein Injektionsvolumen der Standardlösung von jeweils 1 µl oder weniger zu verwenden, es sei denn, das Lösemittel kann im Einzelfall vor der Analyse selektiv aus dem Sorptionsrohr gespült werden. Kleine Injektionsvolumina halten die Unterschiede zwischen den Standards und den Proben während der Analyse möglichst gering, wodurch sich die Unsicherheit entsprechend verringert.

ANMERKUNG 3 VVOC-Kalibrier-Sorptionsröhrchen werden üblicherweise mit Hilfe von Prüfgasen (siehe 6.4 und 6.5) oder kommerziell erworbenen konzentrierten Gasstandards hergestellt. Bei Verwendung von konzentrierten Gasstandards ist es angebracht, diese mit Hilfe eines Trägergasstroms über einen ungeheizten GC-Injektor oder eine ähnliche Vorrichtung auf das Probenahmeende des Sorptionsröhrchens aufzugeben.

Ein interner Standard kann durch Mischen mit Kalibrierlösung oder durch separate Dotierung hinzugefügt werden.

ANMERKUNG 4 Wenn die Kalibrier-Sorptionsröhrchen durch Aufgabe von Aliquoten von mehr als einer Standardlösung oder einem Standardgas hergestellt werden, ist es empfehlenswert, zuerst den Standard mit den höhersiedenden Verbindungen aufzugeben und den mit den flüchtigsten organischen Verbindungen zuletzt. Diese Vorgehensweise minimiert das Risiko des Durchbruchs der zu untersuchenden Verbindungen während des Beladungsprozesses der Sorptionsröhrchen.

ANMERKUNG 5 Die Reinheit des inerten Trägergases zum Spülen der Sorptionsröhrchen während der Aufgabe des Standards (z. B. He, Ar, N₂) sollte es ermöglichen, eine Injektion von 0,5 ng Toluol zu detektieren. Die Qualität des Trägergases ist von besonderer Bedeutung, da in dem Trägergas enthaltene Störkomponenten zusammen mit den zu untersuchenden Verbindungen auf dem Sorbens angereichert werden.

6.4.5 Kommerziell vorgepackte Kalibrier-Sorptionsröhrchen

Zertifizierte vorgepackte Kalibrier-Sorptionsröhrchen sind im Handel erhältlich und können für den Aufbau der Qualitätskontrolle und für Routinekalibrierungen verwendet werden.

7 Geräte

Übliche Laborgeräte und Folgendes.

7.1 Sorptionsröhrchen aus Edelstahl oder Glas

7.1.1 Allgemeines

Röhrchen mit 6,4 mm (1/4 Inch) Außendurchmesser, 5 mm Innendurchmesser und 89 mm (3,5 Inch) Länge erfüllen die Anforderungen und sind in vielen kommerziellen Thermodesorptionsgeräten einsetzbar. Deaktivierte Glaswolle oder andere geeignete Materialien, z. B. Edelstahlfritten, sind einzusetzen, um das Sorbens in dem Röhrchen zu fixieren. Gereinigte und beprobte Sorptionsröhrchen müssen dicht verschlossen werden, z. B. mit Metallschraubkappen und integriertem Dichtkonus aus Polytetrafluorethen (PTFE). Es dürfen alternative Röhrchenmaße verwendet werden, sofern entsprechende Leistungsdaten bezüglich Abscheidung und Wiederfindungsrate von untersuchten Verbindungen sowie Informationen zum Sicherheits-Probenahmevolumen (SSV) verfügbar sind.

ANMERKUNG 1 Die Einheit Inch ist in ISO-Dokumenten nicht erlaubt; die Umrechnungen auf Inch werden nur zur Information angegeben.

Vorgepackte Sorptionsröhrchen sind im Handel erhältlich. Sie können auch selbst im Laboratorium wie folgt gepackt werden.

Die geeignete Masse jedes Sorbens wird abwechselnd in das Röhrchen eingewogen und sanft nach unten geklopft, damit es sich setzt. Unterstützend darf es auch angesaugt werden. Ein weiterer Pfropfen oder ein Gewebe wird nach jedem Sorbens zur Verhinderung des Vermischens und zur Fixierung des Sorbens im Röhrchen platziert.

ANMERKUNG 2 Die Bestimmung des Durchbruchvolumens wird in ISO 16017-1:2000, Anhang B, beschrieben. Die Durchbruchsvolumina dienen als Maß für die Stärke des Sorbens (Affinität) gegenüber organischen Gasen. Sie sind abhängig von der Temperatur und sind proportional zu den Dimensionen des Sorptionsröhrchen und der Menge des Sorbens. Üblicherweise wird das Probenahmesicherheitsvolumen (SSV) auf 2/3 des Durchbruchvolumens als Konvention festgelegt. Als ungefährender Richtwert dient folgende Aussage: Bei Verdopplung der Bettlänge unter Beibehaltung des Röhrchendurchmessers verdoppelt sich das Durchbruchvolumen. In ähnlicher Weise kann festgehalten werden, dass bei einem Temperaturanstieg des Sorptionsröhrchens von 10 °C während der Probenahme das Durchbruchvolumen halbiert wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die meisten Daten zu dem Durchbruchvolumen und dem Sicherheitsvolumen auf 20 °C bezogen werden (z.B. in Anhang B und in ISO 16017-1:2000).

ANMERKUNG 3 Während des Packens von Sorbens/Sorbenzien in Röhrchen sollte darauf geachtet werden, dass die Position des/der Sorbens/Sorbenzien im Röhrchen der Position des Röhrchenheizelements des verwendeten Geräts entspricht. Dies stellt die direkte Erwärmung des/der Sorbens/Sorbenzien sicher und maximiert so die Übertragung. Einzelheiten können beim Hersteller des Geräts erfragt werden.

7.1.2 Sorptionsröhrchen – Kombinationen und Optionen

Weitere Informationen siehe Anhang C und Anhang D.

Röhrchen mit den in 7.1.1 beschriebenen Maßen dürfen bis zu drei Sorbenzien sowie Quarz (oder Glaswolle) vom Probenahmebett enthalten, geordnet von am schwächsten retardierend bis am stärksten retardierend. Dadurch ist der Bereich der zu untersuchenden Verbindungen am größten.

Eine Masse von etwa 200 mg Tenax TA® ist geeignet für die Probenahme von VOC und einigen höhersiedenden Verbindungen, z. B. solchen, mit einem Siedepunkt bis zu dem von n-C₂₂.

ANMERKUNG 1 Die Dichte von Tenax TA® ist variabel. Jedoch belegen 200 mg an Tenax TA® in einem Metallröhrchen von 5 mm Durchmesser üblicherweise eine Schichtdicke von ~ 40 mm und in einem Glasröhrchen mit 4 mm Durchmesser eine Schichtdicke von ~ 60 mm.

Die Wiederfindung von schwerflüchtigen Verbindungen (besonders solche, die weniger flüchtig sind als n-C₂₂) wird durch Einfügung eines kurzen (5 mm bis 10 mm) Bettes von lose gepackter Quarzwolle vor den 200 ng Tenax TA® erleichtert.

Die quantitative Probenahme und Analyse von VVOC kann durch Zugabe einer 20 mm langen Schichtdicke eines geeigneten stärkeren Sorbens nach dem Tenax TA® erreicht werden.

ANMERKUNG 2 Die Auswahl von Carbopack X® oder Carbograph 5 TD® als die stärkeren Sorbenzien unterstützt die quantitative Zurückhaltung und Analyse von Verbindungen mit einer Flüchtigkeit, wie der von 1,3-Butadien, aber ohne signifikante Zurückhaltung von Wasser aus der Prüfkammer-/Prüfzellenluft.

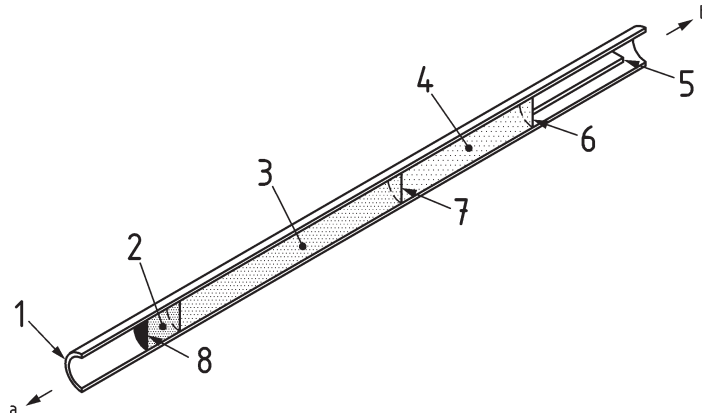
ANMERKUNG 3 Alternativ gibt es sogar noch stärkere Sorbenzien (z.B. Kohlenstoff-Molekularsiebe), die es ermöglichen würden, ultra-leichtflüchtige Verbindungen, wie C₃-Kohlenwasserstoffe und Vinylchlorid, abzuscheiden. Jedoch neigen Sorptionsröhrchen, die mit sehr starken Sorbenzien gepackt sind, dazu, Wasser zurückzuhalten (siehe ISO 16017-1). Sie benötigen üblicherweise vor der TD-GC/MS(FID)-Analyse einen zusätzlichen Trockenspülschritt.

ANMERKUNG 4 Edelstahlröhrchen oder solche aus innenbeschichtetem Edelstahl und einem Durchmesser von 5 mm können 200 mg Tenax TA® und auch ein stärkeres Sorbens (Schichtdicke: 20 mm) aufnehmen.

ANMERKUNG 5 Eine nützliche Beispielsorbenzienkombination enthält Folgendes: Quarzwolle (5 mm); Tenax TA® (175 mg, ~ 35 mm); und 15-20 mm Carbograph 5 TD® oder Carbopack X®, geeignet für Verbindungen mit einer Flüchtigkeit zwischen der von 1,3-Butadien und der von n-C₃₀ oder mehr, abhängig von der Kapazität des ausgewählten Geräts zur thermischen Desorption.

Alle Sorbenzien müssen im mittleren Bereich (üblicherweise 60 mm) des Röhrchens gehalten werden, d. h. der Bereich, der den Röhrchendesorptionsofen des Geräts (siehe Bild 2) direkt berührt.

ANMERKUNG 6 Alle Sorptionsröhrchen sollten so mit dem Trägergasvolumenstrom desorbiert werden, dass der Volumenstrom in entgegengesetzter Richtung zu dem während der Probenahme geführt wird (siehe Bild 2).



Legende

- 1 Edelstahlröhrchen oder innenbeschichtetes Stahlröhrchen
- 2 5 mm Quarzwolle
- 3 ~ 35 mm, 175 mg Tenax TA®
- 4 20 mm stärkeres Sorbens, z. B. Carboglyph 5 TD® oder Carbopack X®
- 5 Feder für die Zurückhaltung der Gaze
- 6 Gaze für die Zurückhaltung des Sorbens
- 7 Gaze für die Zurückhaltung des Sorbens oder 0,5 mm Quarzwolle
- 8 Gaze für die Zurückhaltung des Sorbens

- a Desorptionsgasvolumenstrom
- b Probenahmenvolumenstrom

Bild 2 — Beispiel eines Metallröhrchens gepackt mit mehreren Sorbenzien zur Erweiterung des gewünschten Flüchtigkeitsbereiches von 1,3-Butadien bis n-C₃₀

ANMERKUNG 7 Die optimalen Pumpenvolumenströme für Multisorbenzien-Sorptionsröhrchen mit den beschriebenen Dimensionen liegen im Bereich vom 20 ml/min bis 200 ml/min.

ANMERKUNG 8 Edelstahlröhrchen mit inerter Innenbeschichtung oder Glasröhrchen werden vorzugsweise bei der Messung von reaktiven, riechenden Verbindungen verwendet.

ANMERKUNG 9 Sorbenzien mit sich stark unterscheidenden Höchsttemperaturen sollten üblicherweise nicht in einem einzigen Röhrchen kombiniert werden, oder es könnte schwierig werden, ein Sorbens vollständig zu reinigen, ohne das andere zu überhitzen und zu zersetzen.

Eine alternative Herangehensweise ist die Verwendung von Sorptionsröhrchen, die jeweils nur ein einzelnes Sorbens enthalten. Diese Sorptionsröhrchen werden nach aufsteigender Stärke des enthaltenen Sorbens mit Hilfe von inerten Kupplungen (7.2) in Reihe miteinander verbunden, wobei mit dem schwächsten Sorbens begonnen wird. Diese Vorgehensweise ist aber im Hinblick auf die für die Probenahme und Analyse benötigten Ressourcen nicht effizient.

Vorgepackte und vorgepackte/vorkonditionierte Sorptionsröhrchen sind kommerziell erhältlich. Alternativ können die Sorptionsröhrchen im Labor, wie in 7.1.1 beschrieben, gefüllt werden.

7.2 Verbindungen zwischen Sorptionsröhrchen

Zur Probenahme bei einer Einheit aus zwei (oder mehr) Röhrchen in Reihe. Das Probenahmeende eines zweiten (back-up-)Röhrchens kann mittels Metallschraubkappen-Kupplungen mit integriertem PTFE-Dichtkonus mit dem Ende eines ersten Sorptionsröhrchens, das nicht zur Probenahmeseite zeigt, verbunden werden. Neben den Metallschraubkappen-Kupplungen mit integriertem PTFE-Dichtkonus ist es auch zulässig, Fluorcarbonharz-Verbindungen (-Kupplungen) mit Gewindeschneide-/Verpressungsverschlussmechanismus zum Verwenden von Probenahmeröhrchen zu verwenden. Zwei identische Röhrchen können in Reihe verbunden werden – zum Beispiel zur Prüfung auf Durchbruch von flüchtigen Verbindungen (9.1). Röhrchen mit unterschiedlichen Sorbenzien können ebenfalls in Reihe verbunden werden (7.1.2).

7.3 Präzisionsspritze, ablesbar auf mindestens 0,1 µl.

7.4 Kalibrierte Probenahmeeinrichtung, entsprechend den Anforderungen von EN 13137:2013[11] oder ASTM D 3686[10].

7.5 Verbindungen, aus Polyethylen (PE) oder PTFE mit entsprechendem Durchmesser werden eingesetzt, um Pumpe und Sorptionsröhrchen gasdicht miteinander zu verbinden.

Probenahmeröhrchen müssen mit inerten Verbindungen vor dem Sorbens verwendet werden. Störeinflüsse von den Verbindungen können zum Eintrag von Verunreinigungen führen.

7.6 Gaschromatographisches System (GC), ausgerüstet mit einem Massenspektrometer als Detektor, der in der Lage ist, eine Injektion von 1 ng Toluol mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 5 zu 1 zu detektieren.

7.7 Kapillarsäule. Eine GC-Kapillarsäule aus 5 % Phenyl-/95 % Methyl-Polysiloxan wird ausgewählt. Chemisch gebundene Säulen mit einer Länge von 30 m bis 60 m, einem inneren Durchmesser von 0,25 mm bis 0,32 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm bis 0,5 µm sind nachweislich für VOC-Analysen geeignet. Eine gleichzeitige Analyse von VVOC, VOC und SVOC erfordert mehr Sorgfalt in Bezug auf die Säulenauswahl. Diese ist abhängig von der Liste untersuchter Verbindungen.

7.8 Thermodesorptionsgerät, für zweistufige Thermodesorption der Sorptionsröhrchen und die Überführung der desorbierten Gase mit Hilfe eines Inertgasvolumenstroms in die analytische Säule des Gaschromatographen.

7.8.1 Arten von Thermodesorptionsgeräten

Zweistufige Thermodesorptionsgeräte fallen je nach Art der sekundären Fokussiervorrichtung üblicherweise in zwei Hauptkategorien: a) kleine, elektrisch gekühlte, mit Sorbens gefüllte Fallen, die in einem in rückwärtsgerichteten Trägergasvolumenstrom desorbiert werden (d. h. das Trägergas fließt in entgegengesetzter Richtung zu dem während der Fokussierung) und b) Fokussiermechanismen, die mit einem vorwärtsgerichteten Trägergasvolumenstrom desorbiert werden (d. h. das Gas fließt in die gleiche Richtung wie das Gas während der Fokussierung).

7.8.2 Allgemeine Anforderungen

Folgendes gilt für alle Arten von Thermodesorptionsgeräten:

- Verschlüsse oder „analytische“ Kappen von Röhrchen müssen dicht sein, um beprobte und desorbierte Röhrchen vor dem Verlust zu untersuchender Verbindungen und das Eindringen von Verunreinigungen zu schützen, während sie sich im Analysensystem befinden. Dies ist insbesondere im automatischen Betrieb wesentlich, bei dem sich die Röhrchen unter Umständen längere Zeit im System befinden.
- Wenn Röhrchen im Trägergas(proben)volumenstrom bereit für die erste Sorptionsröhrchendesorption verschlossen sind, müssen sie vor der Desorption auf Dichtheit geprüft werden, ohne dass die Probe beeinträchtigt wird, um einen Verlust von zu untersuchenden Verbindungen und falsche Berichte zu verhindern.
- Der Mechanismus zum Verschließen von Röhrchen im Probenvolumenstrom muss zudem Störungen durch Oberflächen außerhalb des Röhrchens ausschließen, um eine Verunreinigung zu verhindern.
- Die Röhrchen müssen vor der ersten Sorptionsröhrchendesorption entlüftet werden, um zu verhindern, dass Sorbens oder zu untersuchende Verbindungen oxidieren, und um die Lebensdauer der GC-Säule und des Detektors zu verlängern.
- Die Röhrchen müssen mit Trägergas desorbiert werden, das in die entgegengesetzte Richtung zur Richtung des Luftstroms während der Probenahme fließt. Dadurch wird die Freisetzung der zurückgehaltenen Verbindungen optimiert und der Flüchtigkeitsbereich der Verbindungen erweitert, der gleichzeitig analysiert werden kann.
- Die Desorptionsbedingungen Temperatur, Zeit und Trägergasdurchflussrate müssen einstellbar sein.
- Die Freisetzungsrates der Verbindungen aus der Fokussiervorrichtung während der Desorption der zweiten Fokussierung muss ausreichend schnell sein, um für die hochauflösende Kapillarchromatographie geeignet zu sein.
- Der zweistufige Desorptionsprozess muss eine quantitative Aufteilung der Probe während der zweiten Desorption ermöglichen, um den geeigneten Konzentrationsbereich zu erweitern.

ANMERKUNG 1 Das Gerät darf auch über zusätzliche Funktionen verfügen, wie automatische Probenröhrchenbeladung, das Hinzufügen eines gasförmigen internen Standards in das Probenahmeende von Röhrchen (oder Fokussierfallen) unmittelbar vor der Desorption jedes Röhrchens, Trockenspülung von Röhrchen (in Probenahmerichtung) vor der ersten Desorption, Probenaufteilung während der ersten Sorptionsröhrchendesorption und quantitative erneute Sammlung von Proben-Split-Volumenstrom zur wiederholten Analyse und Validierung der Wiederfindungsrate einer Verbindung.

ANMERKUNG 2 Das Hinzufügen eines gasförmigen internen Standards in das Probenahmeende von Sorptionsröhrchen (oder in die Fokussierfalle) unmittelbar vor der ersten Sorptionsröhrchendesorption stellt eine wertvolle Prüfung der Integrität analytischer Kappen (oder anderer Mittel zum Verschließen von Röhrchen) dar, während die Röhrchen im automatischen Betrieb auf die Desorption warten. Es ermöglicht Anwendern die Unterscheidung von Detektordrift und Verlust von zu untersuchenden Verbindungen, falls in einem bestimmten Zeitraum scheinbar ein Signalverlust auftritt.

ANMERKUNG 3 Unter Umständen ist vor der Desorption eine Trockenspülung der Röhrchen erforderlich, falls Röhrchen mit sehr starken (wasserspeichernden) Sorbenzien (siehe 7.1.3, Anmerkung 3) zur Probenahme von feuchter Luft verwendet wurden. Dadurch werden Störungen der Analyse und Messunsicherheit minimiert.

7.9 Injektionseinrichtung

Zur Herstellung von Kalibrier-Sorptionsröhrchen durch Dotierung mit Flüssigkeiten (optional). Ein konventioneller Einspritzblock eines Gaschromatographen darf zur Dotierung der Kalibrier-Sorptionsröhrchen verwendet werden. Dies kann im In-situ-Verfahren oder separat angeschlossen erfolgen. Der Injektor sollte nicht beheizt sein, um die Gefahr der Temperaturübertragung auf das Sorptionsröhrchen und damit das verbundene Risiko eines analytischen Durchbruchs zu vermeiden. Die Rückseite des Einspritzblocks sollte, falls notwendig, zur Aufnahme des Sorptionsröhrchens angepasst werden. Dies kann bequem mit Hilfe einer Quetschkupplung mit einem integrierten O-Dichtring erfolgen.

7.10 Massenspektrometer als Detektor

8 Aufbereitung und Lagerung der Sorptionsröhrchen

8.1 Aufbereitung

Vor jeder Verwendung zur Probenahme sind die vorgereinigten Sorptionsröhrchen unter strengeren Bedingungen als denen, die für die Analyse gefordert werden, aufzubereiten (Temperaturen und Volumenströme), jedoch ist darauf zu achten, die Höchsttemperatur des am wenigsten stabilen Sorbens im Röhrchen nicht zu überschreiten. Eine angemessene Anzahl aufbereiteter Sorptionsröhrchen sind auszuwählen und unter Zugrundelegung der analytischen Routineparameter zu analysieren, um sicherzustellen, dass der bei der thermischen Desorption erhaltene Blindwert ausreichend gering ist. Der Blindwert eines Sorptionsröhrchens ist akzeptabel, wenn die Flächen der Störpeaks 2 ng für jede der untersuchten Verbindungen nicht überschreiten. Falls das Verfahren die Summierung von VOC oder SVOC (TVOC oder TSVOC siehe Anhang A) erfordert, sollten die TVOC- oder TSVOC-Konzentrationen in der Blindprobe 20 ng nicht überschreiten. Falls der Blindwert inakzeptabel hoch ist, sind die Sorptionsröhrchen erneut zu reinigen, indem das Reinigungsverfahren wiederholt wird. Falls der Blindwert nach der wiederholten Reinigung inakzeptabel ist, ist das Sorptionsröhrchen neu zu packen (siehe beschriebenes Verfahren in 7.1.1).

Bei der Analyse oder Reinigung der Sorptionsröhrchen darf die Höchsttemperatur des Sorbens nicht überschritten werden.

ANMERKUNG Die Herstellung von Benzaldehyd und Acetophenon aus TenaxTA® darf durch Ozon in der Probenahmeluft erleichtert werden.

8.2 Lagerung der aufbereiteten Sorptionsröhrchen vor der Probenahme

Die aufbereiteten Sorptionsröhrchen sind mit Metallschraubkappen – mit integriertem PTFE-Dichtkonus – zu verschließen und bei Raumtemperatur in einem emissionsfreien Behälter zu lagern. Aufbereitete Sorptionsröhrchen sind innerhalb von vier Wochen zu verwenden. Sorptionsröhrchen, die länger als vier Wochen gelagert werden, sind erneut vor der Probenahme zu reinigen.

Ein oder zwei der gereinigten Sorptionsröhrchen der für jedes Probenahmeverfahren ausgewählten Charge müssen als Laborblindprobenröhrchen (3.8) aufbewahrt werden. Diese werden notiert. Sie müssen mit den beprobten Röhrchen analysiert werden und nachweislich die Leistungsanforderung in 8.1 erfüllen.

Für weitere Einzelheiten siehe Anhang F.

9 Probenahme

9.1 Luftprobenahme

Die Probenahmeeinheit ist vorzubereiten. Falls mehr als ein Sorptionsröhrchen als Prüfung auf Durchbruch von zu untersuchenden Verbindungen verwendet wird, ist eine Röhrcheneinheit durch Verbinden mittels Kupplung (7.2) von zwei identischen Rohren in Serie vorzubereiten. Das Probenahmeende der Einheit ist mit der Probenahmeapparatur (sofern anwendbar) zu verbinden und die Pumpe mittels emissionsarmen Verbindungen (7.5) am Ende des Sorptionsröhrchens oder der Röhrcheneinheit anzubringen, das nicht zur Probenahmeseite zeigt. Die Pumpe ist einzuschalten und der Probenahmevervolumenstrom, die Startzeit, Temperatur und Luftdruck (falls für die Berechnung notwendig) sind zu notieren und zu dokumentieren. Geeignete Probenahmevervolumenströme für den breitesten Flüchtigkeitsbereich von gasförmigen organischen Verbindungen liegen im Bereich von 20 ml/min bis 200 ml/min. Mit Ende der Probenahmezeit ist der Probenahmevervolumenstrom zu notieren und zu dokumentieren. Die Pumpe ist abzuschalten; Zeit, Temperatur und Luftdruck (falls notwendig) sind zu notieren und zu dokumentieren. Das Sorptionsröhrchen oder die Röhrcheneinheit ist aus der Probenahmeapparatur zu entnehmen; beide Enden des Sorptionsröhrchens sind mit Metallschraubkappen – mit integriertem PTFE-Dichtkonus – zu verschließen.

ANMERKUNG Zur Minimierung des Risikos einer Kondensierung bei der Probenahme aus feuchten Umgebungen sollte die Temperatur des Sorptionsröhrchens nicht geringer sein als die Probenluft.

9.2 Probenahmevervolumen

Die Sicherheits-Probenahmevervolumina (SSV), d. h. die Gasvolumina, die ohne Durchbruch an möglichen untersuchten Verbindungen gesammelt werden können, sind in Anhang E aufgeführt. Typische Probenahmevervolumina bei der Probenahme von VOC im nicht industriellen Innenraumluftbereich betragen 5 l bis 20 l. Bei der Messung von Materialemissionen in Prüfkammern hängt das geeignete Probenahmevervolumen vom Materialtyp und -alter, dem Beladungsfaktor und der Luftwechselrate ab. Probenahmevervolumina sollten an den Konzentrationsbereich, den Siedepunkt von untersuchten Verbindungen und Sorbenzien angepasst werden. Dem Literaturhinweis [22] ist eine umfassendere Studie zur Verwendung von Sorptionsröhrchen und TD-GC-MS für die Analyse einer Reihe von schwerflüchtigen Verbindungen zu entnehmen, einschließlich polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, polychlorierter Biphenyle (PCB), Phtalatester und bestimmter Pestizide.

ANMERKUNG Bei der Verwendung von Tenax TA® als einziges Sorbens wird häufig ein maximales Probenahmevervolumen von 5 l verwendet, um Durchbruch von Benzol auf Tenax TA® zu verhindern.

Das Probenahmevervolumen sollte an die erwarteten Konzentrationen angepasst werden. Bei unbekannten Probenkonzentrationen wird empfohlen, zumindest zwei Proben mit unterschiedlichen Probenahmevervolumina parallel zu ziehen. Wenn das Analysenergebnis der parallelen Proben von dem Probenahmevervolumen unabhängig ist, hat kein Durchbruch der zu untersuchenden Verbindung stattgefunden.

9.3 Lagerung beladener Proben

Zur Vermeidung von möglichen Veränderungen, sollte die Probe sobald wie möglich, aber nicht später als vier Wochen nach der Sammlung und mit validierter Kalibrierung, analysiert werden. Beladene Probenahmeröhrchen müssen mit Hilfe der in 8.2 beschriebenen Kappen dicht verschlossen sein und bei Umgebungsraumtemperatur (einzelne Sorbenzien) oder gekühlt (Multisorbenzien-Sorptionsröhrchen) in einem emissionsfreien Behälter gelagert werden. Der Einfluss der Lagerung auf beladene VVOC, VOC und SVOC aus Innenraum- oder Kammerluft ist nicht für jede Kombination von Sorbens und Verbindung bekannt, obwohl in einigen Untersuchungen angenommen wird, dass VOC bei Raumtemperatur über mehrere Monate stabil sein könnten (siehe EN ISO 16017, [23], [24]).

ANMERKUNG 1 Langzeitlagerungskappen auf den gekühlten Sorptionsröhrchen sollten nochmals befestigt werden, sobald die Probe die Mindestlagerungstemperatur erreicht hat.

ANMERKUNG 2 Gekühlte Sorptionsröhrchen sollten langsam auftauen und sich an die Raumtemperatur angleichen, bevor sie für die Analyse geöffnet werden.

ANMERKUNG 3 Informationen über die Wiederfindung der VOC von den Sorptionsröhrchen nach der Lagerung werden Anhang C und ISO 16017-1 gegeben.

Im Fall von langfristigen Kammerprüfungen ist es möglich, die Probenahmeröhrchen zu lagern und alle Röhrchen mit einer Kalibrierung zu messen. Jedoch könnten bestimmte Gruppen von Substanzen (z. B. Aldehyde, Monoterpene und Thiole) innerhalb weniger Tage beginnen, auf dem Sorbens zu zerfallen. In diesen Fällen sollte die Analyse der beladenen Röhrchen frühzeitig erfolgen.

9.4 Feldblindproben für Innenraummessungen

Die Feldblindproben (3.8) müssen gekennzeichnet, gelagert und zusammen mit den Proben analysiert werden. In einer Messkampagne muss der Anteil der Feldblindproben ungefähr 10 % der zu analysierenden Proben ausmachen. Falls nur wenige Messungen durchgeführt werden, muss zumindest eine Feldblindprobe genommen und als Teil jeder Studie analysiert werden.

10 Analyse

10.1 Bestimmung von VOC, VVOC und SVOC

10.1.1 Analysensystem

10.1.1.1 Überprüfung der Leistung des Analysensystems

Durch regelmäßige (Ein- oder Mehrpunkt-)Kalibrierung lässt sich die analytische Leistung des Systems in Hinblick auf Sorptionsröhrchenintegrität, den dynamischen Bereich, Linearität, Wiederholpräzision und Empfindlichkeit bewerten. Relevante Leistungskriterien sind unten angegeben.

Die Wiederfindungsrate zu untersuchender Verbindungen durch den zweistufigen Thermodesorptionsprozess wird validiert durch Wiederholen des mehrstufigen TD-GCMS-Kalibrierverfahrens mittels Flüssigkeitsinjektion und durch Vergleichen der beiden Kurven (siehe ISO 16017-1) und durch andere Verfahren. Ein Alternativverfahren ist z. B. das Beladen des Sorbens mit dem höchsten Kalibrierungsniveau und zweimalige Desorption des Röhrchens. Die zweite Desorption sollte eine Konzentration der zu untersuchenden Verbindung aufzeigen, die 5 % geringer ist als die bei der ersten Desorption. Alternativ ermöglichen Thermodesorptionsgeräte eine erneute quantitative Sammlung des Split-Teils von TD-Proben, entweder vor oder nach der Säule. In diesem Fall ermöglicht eine nachfolgende Analyse der erneut gesammelten Probe eine einfache Identifizierung aller Verbindungen mit geringerer Wiederfindungsrate als erwartet – d. h. proportional geringer als andere Verbindungen im Standard und/oder geringer als die für das Splitverhältnis vorhergesagte Wiederfindungsrate.

ANMERKUNG Der Grund für eine schlechte Wiederfindungsrate von Verbindungen durch den thermischen Desorptionsprozess könnte eine unvollständige Desorption oder Kondensation bzw. Zersetzung innerhalb des Volumenstroms des Systems sein.

Andere Leistungsmerkmale des chromatographischen Systems müssen mit Hilfe eines geeigneten „Referenzstandards“ bewertet werden. Dieser muss verwendet werden, wenn das System zum ersten Mal für das Verfahren eingerichtet wird, nach jeder Modifizierung des Systems und mindestens einmal im Quartal (alle drei Monate) oder häufiger, falls dies für die Analyse erforderlich ist. Dies gilt auch für Fälle, in denen über das Probenmaterial oder mit Hilfe von Standards gewonnene GC-Daten auf eine Verschlechterung der Leistung des Systems hindeuten. Das „Prüfgemisch“ ist ein für die Zwecke der Gaschromatographie hergestelltes Gemisch aus zu untersuchenden Verbindungen, die für die Spannbreite der interessierenden Verbindungen repräsentativ sind.

Für jedes Analysensystem müssen Aufzeichnungen zu chromatographischen Routineprüfungen mit Referenzstandards geführt werden (angegeben in 10.1.1.2, 10.1.1.4, 10.1.3 und 10.3).

10.1.1.2 Leistungsanforderungen an das Analysensystem

Folgende Kriterien für die Leistung des Analysensystems müssen nachgewiesen werden:

- die Empfindlichkeit des Systems sollte so bemessen sein, dass die Anforderungen hinsichtlich der Quantifizierung (siehe 10.1.5) erfüllt werden;
- chromatographische Auflösung. Die chromatographische Auflösung des Systems muss die Trennung von Cyclohexan und o-Xylol ermöglichen; z. B. wie in Bild 2 beschrieben mindestens so, dass zwei getrennte Peakspitzen erkannt werden können.

ANMERKUNG 1 Weitere Kriterien für eine gute chromatographische Auflösung sind die Trennung zwischen Methylmethacrylat (CAS 80-62-6) und Methylcyclohexan (CAS 108-87-2) oder zwischen Butylhydroxytoluol (CAS 128-37-0) und Laurinsäuremethylester (CAS 111-82-0).

ANMERKUNG 2 Eine Verformung des Phenolpeaks (z. B. ein stärkeres „peak tailing“) ist ein weiterer guter Indikator für eine Verschlechterung der Leistung des Analysensystems.

ANMERKUNG 3 Wenn Helium (oder Wasserstoff) hinreichender Reinheit (hochrein, mindestens 99,999 %) als Trägergas verwendet wird, am besten unter Verwendung einer Sauerstoff-Falle, ist es üblicherweise möglich, die Leistung des TD-GCMS-Systems zwischen den jährlichen Routineüberprüfungen in Abhängigkeit vom Probendurchsatz konstant zu halten. Wenn sich die Leistung des chromatographischen Systems jedoch verschlechtert und diese Kriterien nicht erfüllt werden können, sollten folgende Teile des Systems überprüft werden:

- alle Verbindungen entlang des Volumenstroms der Probe;
- Fokussierfalle des Thermodesorptionsgeräts;
- GC-Kapillarsäule.

Die Fokussierfalle muss ggf. erneut gepackt oder ersetzt werden. Die ersten 30 cm der Säule müssen möglicherweise entfernt werden oder die Kapillarsäule muss ggf. ersetzt werden.

ANMERKUNG 4 Falls Wasserstoff als Trägergas verwendet wird, sollten alle entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen eingehalten werden.

- Linearität: Der lineare Regressionskoeffizient muss bei Toluol über den gesamten Kalibrierbereich höher als 0,99 sein.

System- und Probenstabilität während der Analyse einer Charge Proben: Einstufige Standards mittlerer Konzentration müssen mit einer Häufigkeit von z. B. einem Standard alle 10 Proben zwischen den Proben eingefügt werden. Falls der analytische TD-GCMS-Prozess automatisiert wird, müssen die Röhrchen mit dem Standard gleichzeitig mit den Proben in das System geladen werden. Der Response der Standards muss überwacht werden, um zu prüfen, ob im Verlauf der Analyse ein Signalverlust auftritt. Alle Einpunktkalibrierungen aller geprüften Verbindungen sollten die Leistungsanforderungen nach 10.1.2.1 und 10.1.4 erfüllen.

ANMERKUNG 5 Die Ursache für einen etwaigen Signalverlust könnte eine Detektordrift sein oder der Verlust von zu untersuchenden Verbindungen aufgrund von nicht ausreichend verschlossenen Röhrchen, während diese auf Desorption warten (z. B. bei einem Autosampler). Das Hinzufügen eines gasförmigen internen Standards unmittelbar vor der Desorption jedes Röhrchens (7.8.1) und eine auf 5 % gehaltene Wiederfindungsrate des internen Standards ist ein geeignetes Mittel zur Unterscheidung von Drift und Verlust von zu untersuchenden Verbindungen.

- Die langfristige Stabilität des Systems sollte durch Anfertigung einer Kontrollkarte mit dem Response aller im Prüfgemisch enthaltenen Verbindungen für jede durchgeführte Analyse dokumentiert werden. Die Kontrollkarte jedes Analysensystems sollte aufbewahrt werden, bis das Gerät außer Betrieb genommen wird. Als Akzeptanzgrenze muss die doppelte Standardabweichung zusammen mit den folgenden Beurteilungskriterien gelten:
 - 1) falls eine Kontrollmessung außerhalb ± 3 Mal der Standardabweichung liegt, bedeutet dies eine Überschreitung der Akzeptanzgrenze;
 - 2) falls die nachfolgende zweite Messung außerhalb ± 2 Mal der Standardabweichung und auf derselben Seite liegt, bedeutet dies eine Überschreitung der Akzeptanzgrenze.
- Dynamikbereich: Es muss möglich sein, Peaks bei Konzentrationen zu quantifizieren, die mindestens 100fach über der entsprechenden Quantifizierungsgrenze liegen.
- Wiederholpräzision: Für Anforderungen zur Wiederholpräzision für Proben und Standards siehe 10.3.1.

10.1.1.3 Anforderungen an die Justierung des Massenspektrometers als Detektor

Der erfasste Massenbereich liegt üblicherweise zwischen 29 amu und 550 amu. Das Massenspektrometer sollte immer dann justiert werden, wenn das Vakuum unterbrochen wurde (z. B. bei Austausch der Trennsäule oder der Reinigung oder dem Einbau der Quelle). Die Justierung muss wiederholt werden, wenn sich der Grad der Übereinstimmung der Spektren für Verbindungen im Kalibrierstandard oder im Prüfgemisch zu verschlechtern beginnt.

ANMERKUNG Bei der Erfassung mit 29 amu könnte es im Massenspektrum zu Störungen durch O₂ und N₂ durch Leckage kommen. Dies könnte die Übereinstimmung mit der Massenspektren-Bibliothek beeinträchtigen und würde zu einer geringeren Übereinstimmung der Spektren führen.

10.1.1.4 Eignungsprüfungsprogramme für Labore und Teilnahme an Ringversuchen

Einschlägige Eignungsprüfprogramme für Labore sind auf dem Markt verfügbar; die Teilnahme an solchen Programmen wird dringend empfohlen. In diesem Fall werden Thermodesorptionsröhrchen, die mit den entsprechenden untersuchten Verbindungen beladen wurden, zur Beurteilung und zur Abgabe eines Prüfberichts durch die teilnehmenden Labore verteilt. Eine Teilnahme an Ringversuchen zur Durchführung von Materialemissions- und Innenraumluftprüfungen wird ebenfalls dringend empfohlen. In diesem Fall werden üblicherweise entweder geeignete (homogene oder stabile) Muster von Bauprodukten oder, bei Innenraumluft, vor Ort genommene standardisierte Luftproben durch ein behördlich zugelassenes Labor zur Prüfung und Dokumentation an die teilnehmenden Labore versandt.

10.1.2 Identifizierung der untersuchten Verbindungen

Chromatographische Peaks müssen über die Retentionszeit und durch Vergleich mit Spektren aus Standards oder aus kommerziellen Bibliotheken identifiziert werden. Eine Verbindung gilt als identifiziert, wenn die Übereinstimmung der Spektren zuverlässig ist (üblicherweise mindestens etwa 80 %) und die Retentionszeiten passen. Eine geringere Übereinstimmung kann nur zur Identifizierung herangezogen werden, wenn die Identität der Verbindung in anderer Weise bestätigt wird (z. B. über das Vorhandensein von Isomeren oder typischen Verunreinigungen, über die Kenntnis typischer Emissionsprofile ähnlicher Produkte oder über Identifizierung der Verbindung zu einem anderen Zeitpunkt der Prüfung). Andernfalls muss die Substanz als nicht identifiziert gekennzeichnet werden.

ANMERKUNG Basisliniensubtraktion, Suchalgorithmus, Datenbankwahl oder Justierung des Massenspektrums sind alles Faktoren für eine zuverlässige Übereinstimmung.

10.1.3 Quantifizierung von untersuchten Verbindungen und Verbindungen nach Aufgabenliste

Chromatographische Peaks müssen mittels Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen integriert werden, die aus dem TIC-Signal extrahiert wurden. Die Auswahl der Quantifizierungs- und der Qualifizierungsionen für die einzelnen Verbindungen muss dokumentiert und im Labor verfügbar gehalten werden und, sofern gefordert, im Prüfbericht angegeben werden. Wenn möglich, sind Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen zu wählen, die in benachbarten Peaks nicht auftreten und für Hauptfragmente der jeweiligen Verbindung stehen. Die Verwendung des Gesamtionensignals des Massenspektrometers stellt eine schlechte Schätzung der integrierten Masse dar.

ANMERKUNG 1 Die Verwendung extrahierter Ionen zur Quantifizierung verbessert die Selektivität und das Signal-Rausch-Verhältnis (d. h. die Empfindlichkeit).

Daten von extrahierten Ionen (einschließlich solcher über die Masse vorhandener Untereinheiten, wenn vorhanden) sind für die Auflösung co-eluierender Peaks oder Cluster und eine möglichst genaue qualitative Bestimmung und Quantifizierung einzelner Verbindungen zu verwenden.

ANMERKUNG 2 Wenn alternativ Software zur spektralen Entfaltung verfügbar ist, kann dies zur Definition, Identifizierung und Quantifizierung einzelner Verbindungen sowohl in den co-eluierenden Peaks wie auch in nicht aufgelösten Clustern im Total-Ionenchromatogramm eingesetzt werden.

Falls co-eluierende Peaks nicht unterscheidbar sind, so müssen alle Hauptbestandteile qualitativ bestimmt werden, und der gesamte betroffene Bereich des Chromatogramms ist zu quantifizieren, indem eine Senkrechte auf die Grundlinie in den Tälern zwischen den Hauptbestandteilen gefällt wird (Bild 3). Bei der Auswertung und Quantifizierung komplexer Chromatogramme mit Clustern, die sich nicht auflösen lassen, sollten diese Cluster nicht in einzelne Peaks aufgeteilt werden; stattdessen sollte die gesamte Fläche unter Verwendung des am meisten geeigneten stoffspezifischen Responsefaktors (für eine Gruppe von untersuchten Verbindungen) oder mit Hilfe des TIC-Responsefaktors für Toluol berechnet und quantifiziert werden. Typische Cluster könnten von technischen Gemischen wie Kohlenwasserstoffen oder Glykolen herrühren (Bild 4). Cluster, die sich über Hexadecan (als Grenze zwischen VOC und SVOC) hinweg erstrecken, müssen in einen VOC-Teil und einen SVOC-Teil unterteilt werden, wobei eine Senkrechte auf die Grundlinie bei der Retentionszeit von n-Hexadecan gefällt wird.

Bei der erstmaligen Einrichtung des Analysensystems muss das System mittels mindestens einer Fünfpunkt-Kalibrierung über einen Bereich von mindestens 20 kalibriert werden (d. h. der Faktor zwischen der geringsten und höchsten Masse in dem Bereich muss mindestens 20 betragen). Die Daten aus dieser erstmaligen Kalibrierung müssen zur Bestimmung des relativen Responsefaktors (RRF) für jede zu untersuchende Verbindung relativ zu einem internen Standard wie Toluol verwendet werden. Mindestens ein geeigneter Standard (z. B. von mittlerer Konzentration), der Toluol und die erwarteten untersuchten Verbindungen (oder mindestens einige Verbindungen, die für die Flüchtigkeit und den Polaritätsbereich der betreffenden untersuchten Verbindungen repräsentativ sind) enthält, muss zu Beginn jeder Probencharge und zwischen den Probenröhrchen (z. B. nach jeder zehnten Probe) zur Überprüfung der Stabilität des relativen Responsefaktors gemessen werden. Die mehrstufige Kalibrierung für eine oder mehrere zu untersuchenden Einzelverbindungen muss immer dann wiederholt werden, wenn die einstufige Kalibrierung für diesen Verbindungstyp eine nicht akzeptable Abweichung der absoluten oder relativen Responsefaktoren seit der letzten mehrstufigen Kalibrierung ergibt. Siehe auch 10.3.

ANMERKUNG 3 Die für die Flüchtigkeit und den Polaritätsbereich der betreffenden untersuchten Verbindungen repräsentativen Verbindungen könnten dieselben wie die im Prüfgemisch enthaltenen Verbindungen sein.

ANMERKUNG 4 Interne Standards (z. B. Toluol D8 oder Cyclodecan) können verwendet werden, um die Genauigkeit sicherzustellen und sie können zur weiteren Überprüfung der Stabilität des Analysensystems verwendet werden.

Die identifizierten untersuchten Verbindungen müssen mit dem jeweiligen substanzspezifischen Responsefaktor für jede Verbindung quantitativ bestimmt werden. Identifizierte nicht untersuchte Verbindungen sind mit dem TIC-Responsefaktor für Toluol (d. h. als „Toluoläquivalent“) zu quantifizieren.

ANMERKUNG 5 Die zusätzliche Verwendung des jeweiligen Responsefaktors für quantifizierte identifizierte nicht untersuchte Verbindungen kann nützliche Zusatzinformationen liefern.

ANMERKUNG 6 Die Bestimmung von VOC mit „Toluoläquivalenten“ ist bei nicht identifizierten Verbindungen (und nach einigen Prüfprotokollen bei nicht untersuchten Verbindungen) erforderlich. Sie ist semiquantitativ, da die einzelnen Verbindungen im Gemisch Responsefaktoren haben könnten, die vom Toluol-Responsefaktor beträchtlich abweichen.

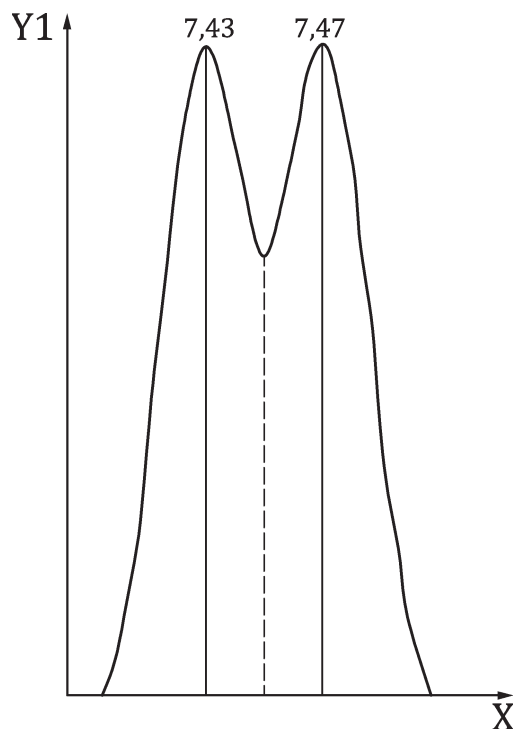


Bild 3 — Darstellung eines geeigneten Integrationsverfahrens für chromatographische Verbindungen, die sich nicht vollständig auflösen

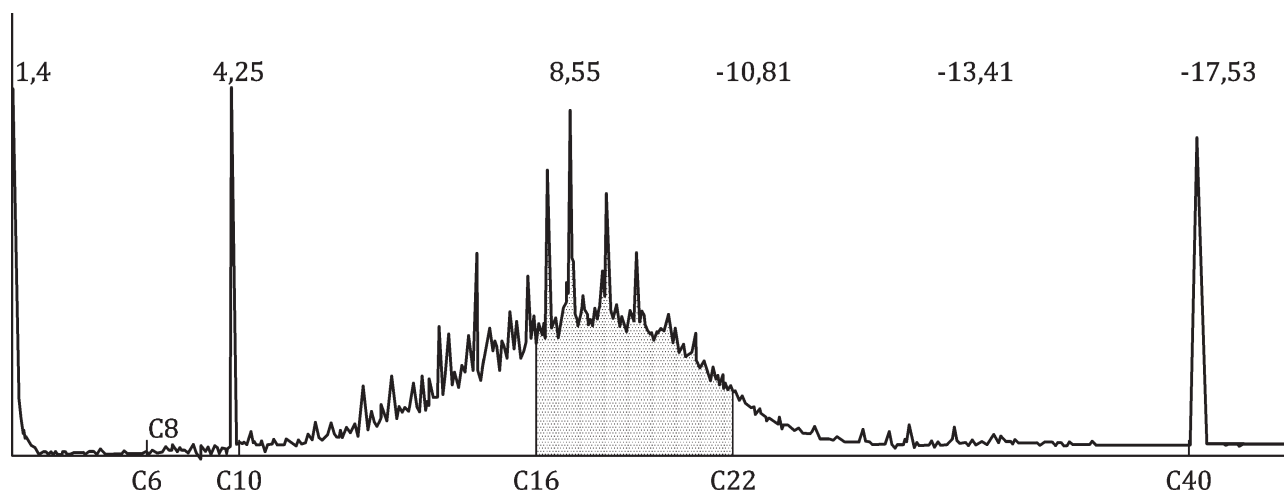


Bild 4 — Darstellung eines geeigneten Integrationsverfahrens für komplexe Gemische chemischer Homologe, die sich nicht vollständig auflösen

10.1.4 Bestimmung der Quantifizierungsgrenzen

Als Quantifizierungsgrenze gilt das Zehnfache der Standardabweichung aus einer Messreihe mit mindestens zwölf replizierten Sorptionsröhrchen, die mit den zu untersuchenden Verbindungen aus dem Prüfgemisch mit Konzentrationen jeweils an oder nahe an der Quantifizierungsgrenze beladen wurden. Die Quantifizierungsgrenze muss bei den Verbindungen im Prüfgemisch, außer für Phenol, unter 5 ng liegen. Ein Grenzwert von 5 ng im Röhrchen entspricht $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Probenluft bei einem angenommenen Probenluftvolumen von 5 l. Die Quantifizierungsgrenze für Phenol muss unter 25 ng liegen, was unter Annahme eines Probenluftvolumens von 5 l $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Probenluft entspricht. Für die relevanten karzinogenen Verbindungen (siehe EN 16516^[13]) muss die Quantifizierungsgrenze (bei einem angenommenen Probenluftvolumen von 5 l), sofern technisch machbar, unter 5 ng im Röhrchen oder $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Luft liegen. Sofern die Quantifizierungsgrenzen von mindestens sieben der neun im Prüfgemisch enthaltenen Verbindungen eingehalten werden, kann das System weiterhin für die Analyse von Proben eingesetzt werden. Bei Verbindungen, die diese Kriterien nicht erfüllen, ist die jeweils ermittelte Quantifizierungsgrenze festzuhalten.

Erreichen Verbindungen aus dem Prüfgemisch die angegebenen Quantifizierungsgrenzen nicht, sind die Gründe dafür zu untersuchen.

Die Quantifizierungsgrenze muss, soweit technisch machbar, für jede untersuchte dgasförmige organische Verbindung bei $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen oder so niedrig wie möglich sein.

10.2 Identifizierte nicht untersuchte Verbindungen und nicht identifizierte Verbindungen

Verbindungen, die nicht auf der Liste untersuchter Verbindungen aufgeführt werden sind, müssen, sofern erforderlich, durch Massenspektren identifiziert werden.

Zur Identifizierung und Quantifizierung einzelner nicht untersuchter und nicht identifizierter VOC werden die Proben mit dem MS (im Scan-Mode) analysiert. Die Identifizierung einzelner Verbindungen in der Probe ist mit Hilfe des Total-Ionenchromatogramms des Massenspektrometers und der Retentionszeit der Verbindung vorzunehmen. Die Total-Ionenchromatogramme sind mit den Massenspektren der reinen Verbindungen oder mit denen aus kommerziell verfügbaren Sammlungen von Massenspektrenbibliotheken zu vergleichen. Eine vom Messinstitut erstellte Massenspektrenbibliothek darf ebenfalls zu Grunde gelegt werden. Die Übereinstimmung der Retentionszeit einer Verbindung mit der Retentionszeit einer Verbindung, die bei der Kalibrierung eingesetzt wurde, ermittelt auf nur einer Säule, sollte nicht für sich allein als Identitätsbeweis herangezogen werden.

Es sind so viele Verbindungen wie möglich entsprechend der Aufgabe zu identifizieren. Üblicherweise werden die Verbindungen mit den zehn höchsten Peaks und die Verbindungen festgehalten, die in einer Massenkonzentration von mehr als $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, als Toluoläquivalent quantifiziert, vorliegen. Eine Liste mit VOC, die entsprechend den zurzeit verfügbaren Erfahrungen häufig in der Innenraumluft anzutreffen sind und aus Materialien emittiert werden, ist im Anhang B wiedergegeben. Ein ausreichender Grad der Identifizierung ist gegeben, sobald die Summe der Flächen der identifizierten VOC zwei Drittel der Gesamtfläche aller Peaks in dem FID- oder MS-Chromatogramm ausmacht.

Zur Quantifizierung identifizierter nicht untersuchter Verbindungen kann ein chemisch ähnlicher Bestandteil verwendet werden, sofern verfügbar. Nicht identifizierte Verbindungen sollten als Toluoläquivalent quantifiziert werden.

10.3 Andere Festlegungen zur Qualitätskontrolle

10.3.1 Qualitätskontrolle im Labor

Entsprechend den obigen Ausführungen und entsprechend der Normenreihe EN ISO 16000 muss eine angemessene Qualitätskontrolle durchgeführt und dokumentiert werden. Eine Überprüfung der Leistung des Verfahrens muss Folgendes umfassen:

- a) zwischen die Proben einer Charge eingefügte einstufige Standards müssen untereinander und mit den Ergebnissen der letzten mehrstufigen Kalibrierung verglichen werden. Die Ergebnisse für diese einstufigen Standards sollten bei mindestens 90 % der Verbindungen um höchstens ± 15 % von ihrem Mittelwert und um höchstens ± 15 % vom Wert der letzten mehrstufigen Kalibrierung abweichen. Wenn die Ergebnisse nicht akzeptabel sind, muss erneut eine mehrstufige Kalibrierung vorgenommen werden;
- b) bei jedem Probenahmeverfahren muss mindestens eine Doppelmessung eingeplant werden. Die aus Doppelluftproben bestimmte Konzentration der einzelnen Verbindungen sollte unter Berücksichtigung des Luftprobenvolumens um höchstens ± 15 % vom Mittelwert abweichen. Bei jeder größeren Abweichung muss nur die höhere Konzentration angegeben werden, es sei denn, es gibt einen nachvollziehbaren technischen Grund (z. B. Artefakt, Verunreinigung), warum der höhere Wert unberücksichtigt bleiben sollte. Dies sollte dokumentiert werden.

10.3.2 Externe Referenzmaterialien

Notifizierte und akkreditierte Laboratorien sollten die Leistungsfähigkeit des gesamten Verfahrens durch Teilnahme an entsprechenden Eignungsprüfungsprogrammen und Ringversuchen, durch möglichst regelmäßige Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien und Proben und durch Einhaltung der Anforderungen zur Qualitätssicherung nach EN ISO 16000-9:2006 und EN ISO 16000-11:2011 nachweisen.

ANMERKUNG Bei Prüfkammern: Referenzmaterialien, die mit VOC bekannter Emissionsrate und mit bekannten Abklingprofilen der Emission dotiert wurden, sind nützlich für die Bewertung der Leistungsfähigkeit des Gesamtverfahrens gegenüber Primärstandards, sofern die Qualität der Referenzmaterialien bekannt ist. Alternativ kann die Bestimmung der Effekte von Senken in der Prüfkammer durch Prüfungen der Wiederfindungsrate nach EN ISO 16000-9 durchgeführt werden. Die Teilnahme an Ringversuchen und an einschlägigen Eignungsprüfungsprogrammen für Labore ist hilfreich beim Vergleich der Leistungsfähigkeit gegenüber einer Gruppe von Laboren und wird daher sehr empfohlen.

11 Massenkonzentration der zu untersuchenden Verbindungen in der Probenluft

Die Peakfläche jeder einzelnen organischen Verbindung ist proportional zu der injizierten Masse der Verbindung. Für jede zu untersuchende Verbindung wird das Verhältnis zwischen der eingespritzten Masse der zu untersuchenden Verbindung und der korrespondierenden Peakfläche ermittelt. Die Steigung der Kalibrierkurve im linearen Bereich entspricht dem Responsefaktor der zu untersuchenden Verbindung.

$$A_{St} = b_{St} * m_{St} + c_{St} \quad (1)$$

Dabei ist

A_{St} die Peakfläche der zu untersuchenden Verbindung in dem Chromatogramm des Standards, in Flächeneinheiten;

b_{St} die Steigung der Kalibrierkurve;

m_{St} die Masse der zu untersuchenden Verbindung in der Standardlösung, in Nanogramm;

c_{St} der Ordinatenachsenabschnitt der Kalibrierkurve – wenn die Kalibrierkurve durch den Koordinatenursprung geht, so ist $c_{St} = 0$.