

	Außenluft Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Hochdruck-Flüssigchromatographie (ISO/DIS 16362:2002)	DIN ISO 16362
--	--	--

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

ICS 13.040.20

Entwurf

Einsprüche bis 2003-03-31

Ambient air — Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatographic analysis (ISO/DIS 16362:2002)

Air ambiant — Détermination des particules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie liquide à haute performance (ISO/DIS 16362:2002)

Anwendungswarnvermerk

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

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@vdi.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf.

Das internationale Schriftstück ISO/DIS 16362:2002, „Ambient air – Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatographic analysis“, ist unverändert in diesen deutschen Norm-Entwurf übernommen worden.

Nationales Vorwort

Der internationale Norm-Entwurf ISO/DIS 16362 wurde vom Unterkomitee SC 3 „Außenluft“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm war der Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss beteiligt.

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

ISO 6879 siehe DIN ISO 6879
ISO 9169 siehe DIN ISO 9169
ISO 12884 siehe DIN ISO 12884

Fortsetzung Seite 2 bis 34

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 6879:1996-12, *Luftbeschaffenheit – Verfahrenskenngrößen und verwandte Begriffe für Messverfahren zur Messung der Luftbeschaffenheit; Deutschen Fassung ISO 6879:1995.*

DIN ISO 9169:1996-08, *Luftbeschaffenheit – Bestimmung von Verfahrenskenngrößen von Messverfahren; Deutschen Fassung ISO 9169:1994.*

DIN ISO 12884:2000-12, *Außenluft – Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe – Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer / massenspektrometrischer Analyse; Deutschen Fassung ISO 12884:2000.*

Deutsche Übersetzung

Außenluft

Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe
mittels Hochdruck-Flüssigchromatographie

Inhalt

Seite

Vorwort.....	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Definitionen und Abkürzungen.....	6
3.1 Definitionen.....	6
3.1.1 Blindwert-Lösung.....	6
3.1.2 Low Volume-Probenahmegerät:.....	6
3.1.3 Medium/High Volume-Probenahmegerät:.....	6
3.2 Abkürzungen.....	6
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens.....	7
5 Geräte und Betriebsmittel.....	7
5.1 Geräte.....	7
5.1.1 Geräte zur Probenahme.....	7
5.1.2 Geräte zur Probenaufbereitung.....	7
5.1.3 Geräte zur Analyse.....	8
5.2 Betriebsmittel.....	8
5.2.1 Betriebsmittel zur Probenahme.....	8
5.2.2 Betriebsmittel für die Probenaufbereitung.....	9
5.2.3 Betriebsmittel zur Analyse.....	9
6 Durchführung der Messung.....	10
6.1 Probenahme.....	10
6.2 Probenaufbereitung.....	10
6.3 HPLC Analyse.....	11
7 Aufstellen der Kalibrierfunktion und Überprüfen der Messwertanzeige.....	11
7.1 Identifizierung.....	11
7.2 Gerätekalibrierung.....	12
7.3 Ermittlung der Response-Faktoren und Quantifizierung.....	12
7.4 Bestimmung der Extraktionsausbeute.....	13
8 Berechnung des Ergebnisses.....	14
9 Verfahrenskenngrößen.....	14
9.1 Standardabweichungen des vollständigen Messverfahrens.....	14
9.2 Nachweisgrenzen.....	14
10 Störeinflüsse.....	16
11 Qualitätssicherung.....	16
12 Berichterstattung.....	17
Anhang A (informativ) Allgemeine Hinweise.....	18
Anhang B (informativ) Beispiele für Betriebsparameter für die HPLC Analyse mit DAD und FLD in Serie.....	19
Anhang C (informativ) Extraktionsausbeute für einige PAH-Substanzen.....	22
Anhang D (informativ) Ergebnisse aus Doppelbestimmungen.....	23
Anhang E (informativ) Vergleichsmessungen und Invarianztest der PAH-Profile.....	26
Anhang F (informativ) Physikalische Konstanten von PAH.....	27
Anhang G (informativ) Auflistung von HPLC-Säulen.....	33
Literaturhinweise.....	34

Vorwort

ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale Organisationen, staatliche und nichtstaatliche, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Direktiven, Teil 3 erstellt.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitglieds Körperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75% der abstimmenden Mitglieds Körperschaften.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit besteht, dass einige Texte dieser Internationalen Norm Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

ISO 16362 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146, *Luftbeschaffenheit*, Unterkomitee SC 3, *Außenluft*, Arbeitsgruppe 17, *Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe* erarbeitet.

Einleitung

Verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) stehen im Verdacht, beim Menschen Krebs auszulösen. PAH werden hauptsächlich durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Holz an die Atmosphäre abgegeben. Zwei- oder Dreiring-PAH sind in der Stadtluft typischerweise in Konzentrationen von zehn bis zu einigen hundert Nanogramm je Kubikmeter (ng/m^3) vorhanden; solche mit vier und mehr Ringen werden gewöhnlich bei Konzentrationen von einigen ng/m^3 oder darunter gefunden. PAH haben bei 25°C Sättigungsdampfdrücke im Bereich von 10^{-2} kPa bis weniger als 10^{-13} kPa. Solche mit Dampfdrücken oberhalb 10^{-8} kPa können in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur, der Feuchte, der Art und den Konzentrationen der PAH und der Feststoffpartikel sowie der Verweilzeit in der Atmosphäre grundsätzlich in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen. PAH, insbesondere solche mit Dampfdrücken oberhalb 10^{-8} kPa, haben die Tendenz, während der Probenahme von den Partikelfiltern zu verdampfen.

Im Unterschied zur ISO 12884, nach der auch PAH in der Gasphase gemessen werden können, wird in dieser Internationalen Norm ein Verfahren beschrieben, das die Bestimmung schwerflüchtiger, partikelgebundener PAH ermöglicht. Diese Internationale Norm läßt den Einsatz von Probensammlern in einem bestimmten Bereich von Volumenströmen zu. Die Probenanalyse erfordert den Einsatz der Hochdruck-Flüssigchromatographie in Verbindung mit Fluoreszenzdetektion oder UV-Absorption.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt die Probenahme, die Probenaufbereitung sowie das analytische Verfahren zur quantitativen Bestimmung schwerflüchtiger (partikelgebundener) polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) in der Außenluft fest. Zur Probenahme dürfen Geräte mit geringem Volumenstrom (Low Volume-Probenahmegeräte) oder solche mit mittlerem bzw. hohem Volumenstrom (Medium/High Volume-Probenahmegeräte) verwendet werden. Die Probenahmedauer kann zwischen 1 Stunde und 24 Stunden liegen. Der Probenahme-Volumenstrom kann bei Low Volume-Geräten zwischen $1 \text{ m}^3/\text{h}$ und $4 \text{ m}^3/\text{h}$ und bei Medium/High Volume-Geräten zwischen $10 \text{ m}^3/\text{h}$ und ungefähr $90 \text{ m}^3/\text{h}$ betragen. In jedem Fall sollte die lineare Anströmungsgeschwindigkeit am Sammelfilter im Bereich zwischen $0,5 \text{ m/s}$ und $0,9 \text{ m/s}$ liegen.

Die Methode wurde für eine Probenahmedauer bis zu 24 Stunden validiert. Die Nachweisgrenzen für einzelne PAH sowie die Standardabweichungen wurden durch Doppelbestimmungen ermittelt und sind in 9.2 bzw. im Anhang D zusammen gestellt.

Diese Internationale Norm beschreibt ein Probenahmeverfahren sowie eine Analysenmethode für PAH, bei dem die Probe aus der Luft entnommen und auf einem Filter abgeschieden wird. Danach wird die Probe mittels Hochdruck-Flüssigchromatographie in Verbindung mit einem Dioden-Array-Detektor (DAD) oder mit einem Fluoreszenzdetektor analysiert. Bei der Probenahme wird der Gesamt-Schwebstaub erfasst.

Gewöhnlich lassen sich Verbindungen mit einem Siedepunkt oberhalb 430°C (Dampfdruck kleiner als 10^{-9} kPa, z.B. Chrysen, Benz[a]anthracen) bei niedrigen Temperaturen (z.B. unter 10°C) wirksam auf dem Filter sammeln. Im Gegensatz dazu werden bei höheren Temperaturen (oberhalb 30°C , siehe auch ISO 12884) nur PAH mit Siedepunkten oberhalb 475°C (Dampfdruck kleiner als 10^{-10} kPa) quantitativ erfasst (siehe Anhang F).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen sind nachfolgende Änderungen oder Überarbeitungen dieser Veröffentlichungen nicht anzuwenden. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der unten genannten normativen Dokumente angewendet werden können. Bei undatierten Verweisungen ist die letzte Ausgabe des normativen Dokumentes, auf das Bezug genommen wurde, anzuwenden. Die Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 6879:1995	<i>Air Quality: Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods.</i>
ISO 9169:1994	<i>Air Quality: Determination of the performance characteristics of measuring methods.</i>
ISO TR 4227:1989	<i>Planning of ambient air quality monitoring.</i>
ISO 12884:2000	<i>Ambient air: Determination of total (gas- and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons – Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analysis.</i>

3 Definitionen und Abkürzungen

3.1 Definitionen

3.1.1 Blindwert-Lösung

Lösung, welche die Chemikalien zur Herstellung der Probenlösung sowie die Bestandteile, die die Messung beeinflussen, in derselben oder in ähnlicher Konzentration wie die zu analysierende Probe enthält, zu der aber die zu bestimmende Substanz ausdrücklich nicht zugegeben wurde.

3.1.2 Low Volume-Probenahmegerät:

Probenahmegerät mit einem niedrigen Volumenstrom von 1 m³/h bis 4 m³/h

3.1.3 Medium/High Volume-Probenahmegerät:

Probenahmegerät mit einem Volumenstrom von 10 m³/h bis etwa 90 m³/h

3.2 Abkürzungen

ASE	Beschleunigte Lösemittlextraktion
B.p.	Siedepunkt
DAD	Dioden-Array-Detektor (UV-Absorption)
FLD	Fluoreszenz-Detektor
HPLC	Hochdruck-Flüssigchromatographie
Mol.wt.	Molekulargewicht
PAH	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
SD	Standardabweichung
SDR	Relative Standardabweichung
SOP	Standard Arbeitsanweisung
UV	Ultraviolett
XM	Arithmetischer Mittelwert
WHO	Weltgesundheitsorganisation

Für die Anwendung von Indizes und für mathematische Gleichungen:

Index Bedeutung der Indizes

i Kennzeichnung der Substanz

IS Innerer Standard

Symbole Bedeutung der mathematischen Bezeichnungen

A_i Peakfläche der Komponente i

A_{IS} Peakfläche des inneren Standards

C Konzentration

f Responsefaktor, Steigung der Bezugsgeraden

m_i Masse der Komponente i

m_{IS} Masse des inneren Standards

V Volumen

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Zur Probenahme dürfen Sammler mit einem niedrigen, mittleren oder hohen Volumenstrom eingesetzt werden. Die Schwebstaubpartikel, an denen die PAH gebunden sind, werden auf Glas- oder Quarzfaserfiltern gesammelt. Die PAH werden extrahiert und der Extrakt wird eingengt. Falls erforderlich, darf der Extrakt mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Kieselgel gereinigt werden.

Die PAH werden mittels HPLC in Verbindung mit einem DAD oder FLD bestimmt. Zum Zweck der Qualitätssicherung werden interne Standards zugegeben.

5 Geräte und Betriebsmittel

5.1 Geräte

5.1.1 Geräte zur Probenahme

Die Probenahmeapparatur ist mit folgenden Komponenten ausgestattet:

- Probenahmekopf, in dem gewöhnlich das Filter untergebracht ist
- Förderaggregat, z.B. Drehschieberpumpe oder Turbine
- Volumenmessgerät zur Messung des Probenvolumens oder Volumenstrommessgerät
- Elektronische oder mechanische Vorrichtung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Volumenstromes
- Zeitschaltuhr zur Vorwahl der Zeit und Dauer der Probenahme.

Die Probenahmeapparatur ist kommerziell erhältlich.

Zur Handhabung der Filter sollten Pinzetten verwendet werden.

5.1.2 Geräte zur Probenaufbereitung

Die PAH-Extraktion (siehe 6.2) wird mit gebräuchlicher Laborausrüstung durchgeführt. Dazu gehören:

Kolben/Rückflusskühler	Rundkolben (z.B. 250 ml) mit passendem Rückflusskühler (bzw. 100-ml-Rundkolben bei Einsatz eines Kleinfiltergerätes) sowie Heizbad
oder	
Ultraschallbad	Becherglas, Fassungsvermögen z.B. 50 ml oder 100 ml
oder	
Soxhlet	Fassungsvermögen z.B. 30 ml bis 50 ml, Extraktionshülse aus Zellulose, Rundkolben (100 ml) mit Rückflusskühler und Heizbad
oder	
ASE-Apparatur	Vorrichtung zur Probenextraktion bei höheren Temperaturen und unter hohem Druck
Vakuumpumpe	z.B. Membran- oder Wasserstrahlpumpe
Zentrifuge	mit Einsätzen, z.B. mit jeweils 20 ml Fassungsvermögen
Chromatographiesäule	Innendurchmesser z.B. 10 mm, Länge 230 mm (Kieselgelsäule)

5.1.3 Geräte zur Analyse

Hochdruck-Flüssigchromatograph	HPLC-Apparatur für isothermes Arbeiten, mit Lösemittel-Entgasungsvorrichtung, Gradientenpumpensystem und DAD oder FLD
Trennsäulen	Säulen mit Umkehrphasen-Sorbens, optimiert für die PAH-Analyse (siehe Anhang G)
Vorrichtung zur Datenerfassung	Auswerteeinheit mit Bildschirm sowie Printer/Plotter zur Datenerfassung, -verarbeitung, -speicherung und -auswertung und der Möglichkeit einer nachträglichen Basislinien-Korrektur
Mikroliterspritzen für GC	Geeignet zur Dosierung aliquoter Volumina

5.2 Betriebsmittel

5.2.1 Betriebsmittel zur Probenahme

Sammelfilter	Glas- oder Quarzfaserfilter, Sammeleffizienz besser 99,9 für Partikel mit Durchmesser < 0,5 µm, ohne organisches Bindemittel, geeignet für das jeweilige Probenahmegerät (rund oder viereckig)
--------------	--

ANMERKUNG Mit PTFE beschichtete oder imprägnierte Filter wurden zur Probenahme von partikelgebundenen PAH verwendet [1]. Der Einsatz derartiger Filter anstelle der hier spezifizierten erfordert einen Nachweis des Leistungsvermögens der Filter durch den Anwender

5.2.2 Betriebsmittel für die Probenaufbereitung

Lösemittel	Chromatographisch reines Toluol, Cyclohexan und Acetonitril. Die unter den Bedingungen des Ausführungsbeispiels aufgenommenen Chromatogramme der Lösemittel dürfen keine störenden Peaks aufweisen.
Sorptionsmittel für die Säulenchromatographie	Kieselgel von hohem Reinheitsgrad, Typ 60, Korngröße 70 µm bis 200 µm; 24 Stunden vor Gebrauch werden 15 % m/m Wasser zugegeben. Zum Füllen der Säule werden 10 g befeuchtetes Kieselgel in 40 ml Cyclohexan aufgeschäumt. Der durch Schütteln von Luftblasen befreite Brei wird in die Chromatographiesäule gefüllt. Vor Gebrauch wird das Cyclohexan soweit abgelassen, bis der Flüssigkeitsspiegel auf die Oberfläche der Kieselgelschicht abgesunken ist. Säule: Durchmesser 10 mm Länge: 230 mm

5.2.3 Betriebsmittel zur Analyse

Lösemittel	Wasser, Acetonitril, Toluol (alle Lösemittel müssen chromatographisch rein sein)																																						
Helium	Zur Entgasung der Lösemittel, Reinheit 99,999; Um Störungen zu vermeiden, dürfen keine Schläuche aus Kunststoff eingesetzt werden; es werden Metallleitungen empfohlen.																																						
Innerer Standard	Beim Arbeiten mit einem DAD: Indeno [1,2,3-cd] fluoranthen gelöst in Toluol, Massenkonzentration z.B. 3 µg/ml (siehe 6.2). Beim Arbeiten mit einem FLD: 6-Methylchrysen																																						
Kalibrierstandards	<table> <tr><td>Cyclopenta[cd]pyren</td><td>CPP</td></tr> <tr><td>Benz[a]anthracen</td><td>BaA</td></tr> <tr><td>Chrysen</td><td>CHR</td></tr> <tr><td>Benzo[b]fluoranthen</td><td>BbF</td></tr> <tr><td>Benzo[j]fluoranthen</td><td>BjF</td></tr> <tr><td>Benzo[k]fluoranthen</td><td>BkF</td></tr> <tr><td>Benzo[a]pyren</td><td>BaP</td></tr> <tr><td>Benzo[e]pyren</td><td>BeP</td></tr> <tr><td>Indeno[1,2,3-cd]pyren</td><td>INP</td></tr> <tr><td>Dibenz[a,h]anthracen</td><td>DBaH</td></tr> <tr><td>Dibenz[a,c]anthracen</td><td>DBaC</td></tr> <tr><td>Benzo[ghi]perylene</td><td>BghiP</td></tr> <tr><td>Anthanthren</td><td>ANT</td></tr> <tr><td>Coronen</td><td>COR</td></tr> <tr><td>Dibenzo[a,l]pyren</td><td>DBaL</td></tr> <tr><td>Dibenzo[a,i]pyren</td><td>DBaI</td></tr> <tr><td>Dibenzo[a,e]pyren</td><td>DBaE</td></tr> <tr><td>Dibenzo[a,h]pyren</td><td>DBaH</td></tr> <tr><td>Benzo[a]chrysen (= Picen)</td><td>BaC</td></tr> </table>	Cyclopenta[cd]pyren	CPP	Benz[a]anthracen	BaA	Chrysen	CHR	Benzo[b]fluoranthen	BbF	Benzo[j]fluoranthen	BjF	Benzo[k]fluoranthen	BkF	Benzo[a]pyren	BaP	Benzo[e]pyren	BeP	Indeno[1,2,3-cd]pyren	INP	Dibenz[a,h]anthracen	DBaH	Dibenz[a,c]anthracen	DBaC	Benzo[ghi]perylene	BghiP	Anthanthren	ANT	Coronen	COR	Dibenzo[a,l]pyren	DBaL	Dibenzo[a,i]pyren	DBaI	Dibenzo[a,e]pyren	DBaE	Dibenzo[a,h]pyren	DBaH	Benzo[a]chrysen (= Picen)	BaC
Cyclopenta[cd]pyren	CPP																																						
Benz[a]anthracen	BaA																																						
Chrysen	CHR																																						
Benzo[b]fluoranthen	BbF																																						
Benzo[j]fluoranthen	BjF																																						
Benzo[k]fluoranthen	BkF																																						
Benzo[a]pyren	BaP																																						
Benzo[e]pyren	BeP																																						
Indeno[1,2,3-cd]pyren	INP																																						
Dibenz[a,h]anthracen	DBaH																																						
Dibenz[a,c]anthracen	DBaC																																						
Benzo[ghi]perylene	BghiP																																						
Anthanthren	ANT																																						
Coronen	COR																																						
Dibenzo[a,l]pyren	DBaL																																						
Dibenzo[a,i]pyren	DBaI																																						
Dibenzo[a,e]pyren	DBaE																																						
Dibenzo[a,h]pyren	DBaH																																						
Benzo[a]chrysen (= Picen)	BaC																																						

6 Durchführung der Messung

6.1 Probenahme

Die Probenahmeverrichtung wird der Messaufgabe entsprechend ausgewählt.

Jedes Sammelfilter wird im Labor mit einem weichen Bleistift gekennzeichnet und mittels Pinzette in den geeigneten Filterhalter gelegt. Dort wird das Filter mit einem Klemmring fixiert. Der Filterhalter mit dem eingelegten Filter wird in eine Petrischale gegeben und diese in einem luftdichten Transportbehälter zur Messstelle gebracht. Dort wird der Filterhalter mit dem Filter in den Probenahmekopf eingebracht und befestigt, und der Probenahmekopf wird mit dem Ansaugtubus der Probenahmeverrichtung verbunden.

Entsprechend der Messaufgabe wird eine Probenahmedauer von 1 Stunde bis 24 Stunden vorgewählt. Pumpe und Uhr werden zeitgleich in Betrieb gesetzt.

Sofern eine Volumenstrom-Regelvorrichtung in Verbindung mit einem Volumenmessgerät verwendet wird, wird das Probenvolumen aus der Anzeige des Volumenmessgerätes zu Beginn und am Ende der Probenahmeperiode ermittelt.

Wird eine Volumenstrom-Regelvorrichtung in Verbindung mit einer Messeinrichtung für den Volumenstrom verwendet, wird das Probenvolumen aus dem gemittelten Volumenstrom (berechnet aus mindestens den Volumenströmen zu Beginn und am Ende der Probenahmeperiode) und der verstrichenen Zeit ermittelt.

Die Messeinrichtung für den Volumenstrom sollte ebenfalls dazu verwendet werden, die korrekte Funktion der Volumenstrom-Regelvorrichtung zum Beginn und am Ende der Probenahmeperiode zu überprüfen.

Nach Ablauf der Probenahmedauer wird die Pumpe abgeschaltet. Der Filterhalter mit dem belegten Filter wird aus dem Probenahmekopf entnommen. Zum Transport wird der Filterhalter mit Filter wiederum in eine Petrischale gelegt und diese so in den Transportbehälter gegeben, dass die belegte Seite des Filters nach oben weist. Der Transportbehälter muss in horizontaler Position befördert werden. Im Labor wird das belegte Filter mit einer Pinzette aus dem Filterhalter entnommen.

Vor der Extraktion muss das Filter bei Umgebungstemperatur oder darunter im Dunkeln aufbewahrt werden.

Mindestens 10 % der Proben oder mindestens eine Probe je Messstelle in dem Fall, dass weniger als 10 Proben genommen werden, müssen Blindproben sein.

6.2 Probenaufbereitung

Die Reinheit der Filter, der Glasgeräte, der verwendeten Lösemittel und der Reagenzien muss überprüft werden. Dazu wird ein unbelegtes Filter mit einem inneren Standard versetzt und dem gesamten Analysengang unterworfen (Blindwert).

Die Blindwerte werden bei der Berechnung des Ergebnisses zwar nicht berücksichtigt, sie dürfen jedoch 10 % des Probenwertes oder 10 % des zu überwachenden Grenz-/Richtwertes nicht überschreiten.

Die Proben oder Probenlösungen dürfen während der Aufbereitung nicht dem direkten Licht ausgesetzt werden.

Zur Extraktion wird das Filter in einen 250-ml-Rundkolben gegeben, mit 150 ml Toluol übergossen (70 ml Toluol, 100-ml-Rundkolben bei Verwendung kleiner Filter) und danach mit dem inneren Standard versetzt, siehe 5.2.3. Toluol ist besonders gut zur Extraktion der PAH geeignet [2]. Nach Aufsetzen des Rückflusskühlers wird der Kolbeninhalt etwa 20 min zum Sieden erhitzt. Der Extrakt wird mittels Filtration von Filtermaterial sowie Staubteilchen getrennt. Alternativ darf die Extraktion quantitativ auch nach einer Reihe anderer Methoden durchgeführt werden:

- In einer Soxhlet-Apparatur (Toluol: 8 Stunden, mindestens 10 Zyklen je Stunde)
- In einem Becherglas im Ultraschallbad (Toluol, 15 Minuten)

- Im Ultraschallbad mit anschließendem Zentrifugieren. Das Filter wird in Stücke geteilt, die in das Zentrifugenröhrchen gegeben und mit 15 ml Toluol übergossen werden. Die Röhrchen werden in das Ultraschallbad gestellt und 15 Minuten extrahiert. Danach werden sie zentrifugiert (10 min, 3000 min⁻¹) und das Lösemittel wird dekantiert. Der vollständige Extraktionsvorgang wird wiederholt. Beide Extraktionslösungen werden vereinigt.
- Mittels beschleunigter Lösemittlextraktion (ASE). Das Filter wird in Stücke geteilt und zusammen mit etwa 10 ml Toluol in das Extraktionsgefäß gegeben. Die Extraktionszeit darf nicht weniger als 60 min bei einer Temperatur von mindestens 150 °C betragen.

Alle Verfahren sind auf Eignung zu überprüfen. Die Toluollösung wird unter reduziertem Druck (z.B. 13 kPa) eingengt. Danach wird ein Lösemittelaustausch mit Cyclohexan vorgenommen und diese Lösung wird auf ein Volumen von 2 ml oder weniger eingengt. Das Eindampfen muss jederzeit unter Beobachtung bleiben. Wenn der Vorgang bis zur Trockne fortgeführt wird und der Rückstand längere Zeit im Vakuum verbleibt, können PAH-Verluste auftreten.

Die Cyclohexanlösung wird mit Hilfe einer Kolbenpipette auf die vorbereitete Kieselgel-Säule (siehe 5.2.2) gebracht. Der Kolben wird mit 2 ml Cyclohexan nachgespült und mit der Kolbenpipette ebenfalls auf Kieselgel-Säule gegeben. Die Elution wird mit 100 ml Cyclohexan durchgeführt. Um das Cyclohexan zu entfernen, wird das Eluat auf ein Volumen von wenigen ml eingengt und dann unter einem Stickstoffstrom nahezu bis zur Trockne eingedampft. Danach wird der Rückstand mit dem richtigen Injektionslösemittel für die HPLC-Säule aufgenommen, z.B. mit 100 µl Acetonitril.

ANMERKUNG Auf die Reinigungsprozedur mit einer Kieselgelsäule kann verzichtet werden, wenn die Herkunft der Luft, in der die Probe genommen wurde, bekannt ist und störende Einflüsse gering sind.

Falls der Extrakt nicht sogleich analysiert wird, muss er in einem Kühlschrank gelagert, jedoch innerhalb von 4 Wochen analysiert werden. Vor der Analyse wird er so gelagert, dass er Raumtemperatur annehmen kann.

6.3 HPLC Analyse

Ein aliquoter Teil der Probe (z.B. 20 µl) wird in das HPLC-Gerät injiziert. Ein Ausführungsbeispiel für die HPLC-Analyse mit einem DAD und einem FLD in Serie ist im Anhang B beschrieben.

7 Aufstellen der Kalibrierfunktion und Überprüfen der Messwertanzeige

7.1 Identifizierung

Die Trennbedingungen werden anhand von Multikomponentenlösungen der Kalibrierstandards (siehe 5.2.3), die eine hinreichende Trennung der interessierenden Substanzen gestatten, optimiert.

Die Identität einer Substanz in der Probe wird primär durch deren Retentionszeit im Vergleich zu der Retentionszeit dieser Substanz in der Kalibrierlösung, die unter identischen Bedingungen analysiert wird, festgestellt. Der Identitätsgrad muss angegeben werden.

ANMERKUNG Bei der HPLC-Analyse können die Retentionszeiten erheblich verschoben sein, wenn das Lösemittel nicht vollständig mischbar ist mit Acetonitril, das für die Anwendung empfohlen wird, etwa in dem Fall, dass das für die HPLC-Analyse bevorzugte Lösemittel eine Gradientenmischung aus Acetonitril und Wasser ist; es muss jedoch die mobile Phase beachtet werden. Die Wahl des vorherrschenden Lösemittels für die Kalibrierstandards muss gut überlegt sein; daher kann es notwendig sein, die einzelnen PAH - Standards als Vorratsmischungen in Toluol anzusetzen und sie dann mit Acetonitril auf das Standardniveau für den Arbeitsbereich zu verdünnen.

Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen sollten (je nach Messaufgabe) in folgenden Bereichen liegen:

20 ng/ml bis 1000 ng/ml, wenn ein DAD eingesetzt wird;

2 ng/ml bis 200 ng/ml, wenn ein FLD verwendet wird.