

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Messen gasförmiger Emissionen  
Messen niederer Aldehyde insbesondere Acrolein  
nach dem 2-HMP-Verfahren  
GC-Methode  
Gaseous emission measurement  
Measurement of lower aldehydes especially acrolein  
with the 2-HMP-method  
GC-method

VDI 3862

Blatt 5 / Part 5

Ausg. deutsch/englisch  
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.  
Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this guideline has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).  
The German version of this guideline shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.*

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung . . . . .	2	Preliminary note . . . . .	2
Einleitung . . . . .	2	Introduction . . . . .	2
<b>1 Anwendungsbereich . . . . .</b>	<b>4</b>	<b>1 Scope . . . . .</b>	<b>4</b>
<b>2 Grundlage des Verfahrens . . . . .</b>	<b>4</b>	<b>2 Basic principle . . . . .</b>	<b>4</b>
<b>3 Geräte und Chemikalien . . . . .</b>	<b>4</b>	<b>3 Instruments and chemicals . . . . .</b>	<b>4</b>
3.1 Geräte für die Probenahme . . . . .	4	3.1 Sampling equipment . . . . .	4
3.2 Geräte für die Analyse . . . . .	5	3.2 Analysis equipment. . . . .	5
3.3 Chemikalien. . . . .	6	3.3 Chemicals. . . . .	6
3.4 Betriebsmittel für den GC. . . . .	7	3.4 Reagents for the GC . . . . .	7
<b>4 Aufbau der Probenahmeeinrichtung . . . . .</b>	<b>7</b>	<b>4 Sampling system setup . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>5 Durchführen der Messung . . . . .</b>	<b>8</b>	<b>5 Performance of the measurement. . . . .</b>	<b>8</b>
5.1 Probenahme und Probenaufbereitung. . . . .	8	5.1 Sampling and sample preparation . . . . .	8
5.2 Gaschromatografische Bestimmung . . . . .	9	5.2 Gas chromatographic determination . . . . .	9
<b>6 Kalibrieren des Verfahrens. . . . .</b>	<b>12</b>	<b>6 Calibration of the method . . . . .</b>	<b>12</b>
6.1 Identifizieren der Substanzen . . . . .	12	6.1 Identification of the substances. . . . .	12
6.2 Kalibrieren des analytischen Verfahrensschritts nach der Methode des Internen Standards – Kalibrierfunktion. . . . .	12	6.2 Calibration of the analytical process step based on the internal standard method – calibration function . . . . .	12
6.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate . . . . .	13	6.3 Determination of the recovery rate . . . . .	13
<b>7 Berechnen des Ergebnisses . . . . .</b>	<b>14</b>	<b>7 Calculation of the result . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>8 Verfahrenskenngrößen . . . . .</b>	<b>15</b>	<b>8 Performance characteristics. . . . .</b>	<b>15</b>
8.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenze . . . . .	15	8.1 Limits of detection and quantification . . . . .	15
8.2 Standardabweichungen und Wiederfindungsraten . . . . .	15	8.2 Standard deviations and recovery rates . . . . .	15
8.3 Querempfindlichkeiten . . . . .	16	8.3 Cross-sensitivities . . . . .	16
<b>9 Qualitätssicherung . . . . .</b>	<b>16</b>	<b>9 Quality assurance . . . . .</b>	<b>16</b>
Schrifttum. . . . .	17	Bibliography . . . . .	17

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von Aldehyden und Phenolen  
Ausschuss Emissionsmessverfahren

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5: Analysen- und Messverfahren II

## Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser VDI-Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen ([www.vdi-richtlinien.de](http://www.vdi-richtlinien.de)), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser VDI-Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

## Einleitung

Aldehyde und Ketone bilden Klassen teiloxidiertes organischer Substanzen, die infolge der reaktiven Carbonylgruppe mehr oder minder schnell zu Folgeprodukten reagieren.

Niedere Aldehyde entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, z.B. bei Feuerungsanlagen (besonders bei der Holzverbrennung und bei Räucheranlagen) oder Otto- bzw. Dieselmotoren und als Zwischenprodukte in der chemischen Industrie sowie bei Gießereiprozessen.

Aldehyde und Ketone stellen bei der Bildung des Sommersmogs wesentliche Ozonvorläufersubstanzen und Zwischenprodukte dar. So gehören z.B. Peroxi- und Hydroperoxiradikale, die in Kettenreaktionen zu hohen Konzentrationen an Photooxidantien, insbesondere von Ozon, führen können, zu den Folgeprodukten des fotochemischen Abbaus der Aldehyde [1].

Aldehyde wirken sowohl direkt als auch über ihre Reaktionsprodukte schädigend auf die Gesundheit [2]. Die niederen Aldehyde zeichnen sich durch einen stechenden Geruch aus; selbst bei sehr geringen Konzentrationen reizen sie die Schleimhäute von Nase, Augen und Atemwegen. Für einige Komponenten existieren Luftgrenzwerte bzw. Luftrichtwerte (TRGS 900, [3]). Nach der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA Luft) sind die Emissionen von Acrolein (2-Propenal) und weiteren niederen Aldehyden limitiert.

Die Richtlinie VDI 3862 Blatt 1 gibt Anleitungen zum Messen kurzkettiger aliphatischer Aldehyde nach dem MBTH-Verfahren (3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon). Die Aldehyde werden in Summe bestimmt. Die Ansprechempfindlichkeit des MBTH

## Preliminary note

The content of this guideline has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the guideline VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this guideline without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions specified in the VDI notices ([www.vdi-richtlinien.de](http://www.vdi-richtlinien.de)).

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this guideline.

## Introduction

Aldehydes and ketones represent classes of partially oxidised organic substances, which as a result of the reactive carbonyl group, react more or less rapidly to secondary products.

Lower aldehydes are produced by the incomplete combustion of hydrocarbons and alcohols, e.g. in firing installations (especially wood incinerators and fumigation plants) or petrol and diesel engines and as intermediate products in the chemical industry and in foundry processes.

In the formation of summer smog, aldehydes and ketones represent essential ozone precursor substances and intermediate products. Thus, for example, peroxy and hydroperoxy radicals, which in chain reactions may result in high concentrations of photo-oxidants, for the ozone in particular, belong to the secondary products of the photochemical decomposition of aldehydes [1].

Aldehydes have harmful health effects both directly and via their reaction products [2]. Lower aldehydes are characterised by a strong odour; even very low concentrations cause mucosal irritation of nose, eyes and respiratory system. Air limit values or air target values have been defined for some components (TRGS 900, [3]). According to the First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Law (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft), the emissions of acrolein (2-propenal) and other lower aldehydes are limited.

Guideline VDI 3862 Part 1 provides instructions for the measurement of short-chain aliphatic aldehydes by the MBTH method (3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone). The aldehydes are determined as totals. The response sensitivity of the MBTH var-

gegenüber den einzelnen Aldehyden ist unterschiedlich. Die Methode eignet sich insbesondere zum Messen der Formaldehydemissionen.

In den Richtlinien VDI 3862 Blatt 2 und Blatt 3 werden Verfahren vorgestellt, die es ermöglichen, aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone als Einzelkomponenten zu erfassen. Die Substanzen werden mit DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin) in Acetonitril in Gaswaschflaschen bzw. Kartuschen zu den entsprechenden Hydrazonen umgesetzt und als Einzelkomponenten quantifiziert. Die Absorptions- bzw. Eluatlösung wird direkt mit Hochleistungsflüssigchromatografie (HPLC) analysiert.

Die Richtlinie VDI 3862 Blatt 4 beschreibt eine Formaldehyd-Bestimmungsmethode. Die Umsetzung des Formaldehyds erfolgt nicht wie bei den anderen bekannten Verfahren im sauren, sondern im alkalischen Medium (AHMT-Verfahren). Dies bietet Vorteile bei Messungen, die in saurem Medium Quersensitivitäten zeigen, z. B. gegenüber Urotropin.

In der Richtlinie VDI 3862 Blatt 6 wird die Acetylaceton-Methode zur Formaldehydbestimmung in Abgasen vorgestellt. Das nasschemische fotometrische bzw. fluorimetrische Messverfahren bietet den Vorteil der einfachen Handhabung sowie eines geringen geräte-technischen Aufwands und kann auch für Messungen an Abgasen mit hohen Wassergehalten eingesetzt werden. Die Methode wird auch zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration in der Außenluft und in Innenräumen (siehe VDI 3484 Blatt 2) sowie in Prüfkammern (siehe DIN EN 717-1) eingesetzt.

In der Richtlinie VDI 3862 Blatt 7 wird ein Verfahren beschrieben, das es ermöglicht, aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone einzeln zu erfassen. Die Substanzen werden mit salzsaurem DNPH-Lösung in Gaswaschflaschen zu den entsprechenden Hydrazonen umgesetzt und als Einzelkomponenten quantifiziert. Der Absorptionslösung wird zur Stabilisierung der gebildeten Hydrazone direkt im Anschluss an die Probenahme Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt. Nach Abtrennen der  $\text{CCl}_4$ -Phase, die die Hydrazone enthält, und Aufnahme in Acetonitril wird die erhaltene Probenlösung mittels HPLC analysiert.

Im vorliegenden Blatt 5 wird ein Verfahren vorgestellt, das speziell zur Bestimmung niederer Aldehyde, insbesondere von Acrolein, aber auch von Formaldehyd und Acetaldehyd eingesetzt werden kann. Die Substanzen werden in Probenahmeröhrchen mit 2-(Hydroximethyl)piperidin (2-HMP) auf festem Sorptionsmaterial zu den entsprechenden Oxazolidinen umgesetzt. Nach Desorption mit Toluol werden die Einzelkomponenten gaschromatografisch (GC) analysiert.

ies for the individual aldehydes. The method is particularly suitable for measuring formaldehyde emissions.

Guidelines VDI 3862 Part 2 and Part 3 present methods that allow aliphatic and aromatic aldehydes and ketones to be measured as individual components. The substances are converted to the corresponding hydrazones in impingers or cartridges with DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) in acetonitrile and quantified as individual components. The absorption or eluate solution is directly analysed with high performance liquid chromatography.

Guideline VDI 3862 Part 4 describes a formaldehyde determination method. The formaldehyde is converted in an alkaline medium (AHMT method) and not in an acid method as is the case for the other known methods. This offers a number of advantages during the measurements, which exhibit cross sensitivities in the acid medium, e.g. with respect to urotropine.

Guideline VDI 3862 Part 6 presents the acetylacetone method for formaldehyde determination in exhaust gases. The wet-chemical photometric or fluorimetric method has the advantage of easy handling, it requires only a limited investment in equipment and can also be used for measurements on exhaust gases with high water contents. This method is also used for the determination of formaldehyde concentrations in ambient and indoor air (see VD 3484 Part 2) and in test chambers (see DIN EN 717-1).

Guideline VDI 3862 Part 7 describes a method that allows aliphatic and aromatic aldehydes and ketones to be measured individually. The substances are converted to the corresponding hydrazones in impingers with a hydrochloric DNPH solution and quantified as individual components. For stabilisation of the formed hydrazone, carbon tetrachloride is added to the absorption solution immediately after sampling. After separating the  $\text{CCl}_4$  phase, which contains the hydrazone, and absorption in acetonitrile, the sample solution thus obtained is analysed with HPLC.

This Part 5 presents a method that can be used specifically for the determination of lower aldehydes, in particular acrolein, but also formaldehyde and acetaldehyde. The substances are converted to the corresponding oxazolidines in sampling tubes with 2-(hydroximethyl) piperidine (2-HMP) on fixed sorption material. After desorption with toluene the individual components are analysed by gas chromatography (GC).

## 1 Anwendungsbereich

Das beschriebene Verfahren ist geeignet für die Bestimmung von niederen Aldehyden, insbesondere von 2-Propenal (Acrolein), aber auch von Formaldehyd und Acetaldehyd [4 bis 6], in Abgasen von z. B. Feuerungsanlagen (insbesondere Holzfeuerung), Verbrennungsmotoren oder Räucheranlagen sowie in Abgasen aus z. B. Gießereien oder chemischen Produktionsprozessen.

In dieser Richtlinie wird das Verfahren beispielhaft für Acrolein beschrieben. Prinzipiell kann das Verfahren auch zur Bestimmung von weiteren Aldehyden eingesetzt werden.

## 2 Grundlage des Verfahrens

2-(Hydroxymethyl)-piperidin (2-HMP) reagiert mit Aldehyden quantitativ zu den entsprechenden Oxazolidinen, die anschließend mittels Gaschromatografie (GC) einzeln bestimmt werden.

Das vorliegende Verfahren wurde in Anlehnung an die von *Kennedy et al.* [7] erarbeitete Methode erstellt.

Das Probengas wird durch Probenahmeröhrchen geleitet. Als Sorbens dient mit 2-HMP beschichtetes Trägermaterial. Die Umsetzung erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung in Bild 1.

Die Einzelkomponenten werden nach Extraktion der Oxazolidine mit Toluol direkt in den GC eingespritzt und quantifiziert.

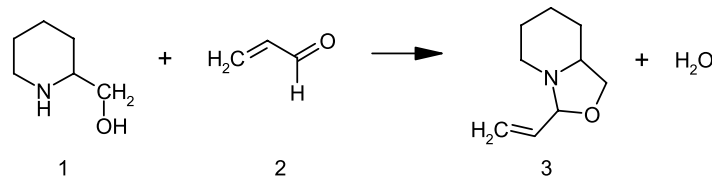


Bild 1. Reaktionsgleichung

- 1 2-(Hydroxymethyl)piperidin (2-HMP)
- 2 2-Propenal (Acrolein)
- 3 Oxazolidin-Derivat  
(9-Ethenyl-1-aza-8-oxa-bicyclo[4.3.0]nonan)

## 1 Scope

The method described is suitable for the determination of lower aldehydes, in particular 2-propenal (acrolein), but also formaldehyde and acetaldehyde [4 to 6], in exhaust gases of e. g. firing installations (in particular wood firing), combustion engines or fumigation plants and in exhaust gases from e. g. foundries or chemical production processes.

This guideline describes the method for acrolein by way of example. In principle, the method can also be used for the determination of other aldehydes.

## 2 Basic principle

2-(Hydroxymethyl)-piperidine (2-HMP) quantitatively reacts with aldehydes to form the corresponding oxazolidines, which are subsequently determined individually by means of gas chromatography (GC).

This method is based on the method elaborated by *Kennedy et al.* [7].

The sample gas is passed through sampling tubes. 2-HMP coated carrier material is used as sorbent. The conversion is based on the reaction equation in Figure 1.

After extraction of the oxazolidines with toluene the individual components are directly injected into the GC and quantified.

Figure 1. Reaction formula

- 1 2-(hydroxymethyl)piperidine (2-HMP)
- 2 2-propenal (acrolein)
- 3 derivative of oxazolidine  
(9-ethenyl-1-aza-8-oxa-bicyclo[4.3.0]nonane)

## 3 Geräte und Chemikalien

### 3.1 Geräte für die Probenahme

#### Entnahmesonde

heizbar auf mindestens 110 °C; Material: z. B. aus Titan, Glas oder Quarzglas

#### Filter

heizbar auf mindestens 110 °C; Material: z. B. gestopfte Quarzwatte

## 3 Instruments and chemicals

### 3.1 Sampling equipment

#### Sample probe

heatable to at least 110 °C; material: e. g. titanium, glass or quartz glass

#### Sample probe

heatable to at least 110 °C; material: e. g. quartz cotton plug