

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Außenluft
Messen von leicht flüchtigen organischen
Verbindungen, insbesondere
Ozonvorläufersubstanzen
Gaschromatografisches Verfahren
Ambient air
Determination of volatile organic
compounds, especially ozone precursors
Gas chromatography method

VDI 2100
Blatt 5 / Part 5

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.

The draft of this standard has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).

Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.

The German version of this standard shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	3	Preliminary note.....	3
Einleitung.....	3	Introduction.....	3
1 Anwendungsbereich.....	7	1 Scope.....	7
2 Normative Verweise.....	7	2 Normative references.....	7
3 Abkürzungen.....	8	3 Abbreviations.....	8
4 Grundlage des Verfahrens.....	9	4 Principle.....	9
5 Messverfahren.....	9	5 Measuring method.....	9
5.1 Allgemeines.....	9	5.1 General.....	9
5.2 Probenahme.....	10	5.2 Sampling.....	10
5.3 Probenaufgabe und Dosierung.....	12	5.3 Sample application and dosage.....	12
5.4 Analytische Bestimmung.....	12	5.4 Analytical determination.....	12
6 Kalibrieren.....	13	6 Calibration.....	13
6.1 Allgemeines.....	13	6.1 General.....	13
6.2 Verwendung von Multikomponenten- Gasgemischen.....	13	6.2 Use of multicomponent gas mixtures.....	13
6.3 Verwendung von Gasgemischen mit ausgewählten Komponenten.....	14	6.3 Use of gas mixtures containing selected components.....	14
7 Verfahrenskenngrößen.....	14	7 Performance characteristics.....	14
7.1 Ermitteln des Durchbruchvolumens.....	14	7.1 Determination of the breakthrough volume.....	14
7.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	15	7.2 Limits of detection and quantification.....	15
7.3 Lagern der Proben.....	16	7.3 Storage of the samples.....	16
7.4 Standardabweichung aus Doppelbestimmungen.....	17	7.4 Standard deviation of duplicate determinations.....	17
7.5 Standardabweichung aus Wiederholungsmessungen.....	17	7.5 Standard deviation of repeated measurements.....	17
7.6 Messunsicherheit.....	17	7.6 Measurement uncertainty.....	17
7.7 Querempfindlichkeiten.....	18	7.7 Cross-sensitivities.....	18

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

Inhalt	Seite
8 Qualitätssicherung	18
8.1 Allgemeines	18
8.2 Qualitätssicherung für manuelle Verfahren	19
8.3 Qualitätssicherung für automatische Verfahren	22
Anhang A Ausführungsbeispiele	25
A1 Allgemeines	25
A2 Manuelle Verfahren	26
A3 Automatische Verfahren	52
Anhang B Tabellen	62
Schrifttum	87

Contents	Page
8 Quality assurance	18
8.1 General	18
8.2 Quality assurance for manual methods	19
8.3 Quality assurance for automatic procedures	22
Annex A Examples	25
A1 General	25
A2 Manual methods	26
A3 Automatic methods.....	52
Annex B Tables	75
Bibliography	87

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

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

Einleitung

Die Richtlinienreihe VDI 2100 behandelt die gaschromatografische Analyse flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der Außenluft. Der Begriff „flüchtige Verbindungen“ umfasst einen weiten Bereich organischer Verbindungen.

Bild 1 zeigt schematisch eine Übersicht der relevanten Substanzen und Substanzgruppen mit ihren Siedepunktbereichen.

Sofern eine organische Verbindung über einen entsprechend niedrigen Siedepunkt oder einen entsprechend hohen Dampfdruck verfügt, ist sie in der Luft im gasförmigen Zustand vorhanden und mit den in dieser Richtlinienreihe beschriebenen Verfahren messbar. Dazu gehören Substanzen mit einem Siedepunkt bis zu etwa 290 °C (Bereich der Lösemittel). Verbindungen mit Siedepunkten > 290 °C können in der Regel nicht mit diesen Verfahren gemessen werden.

Hochsiedende Verbindungen sind überwiegend an Staubpartikel gebunden und werden deshalb zur Probenahme auf Filtern abgeschieden. Es gibt jedoch einen Siedepunktbereich, in dem die Verbindungen zwar an Partikeln adsorbiert sind, der Dampfdruck aber noch ausreicht, um sie teilweise in die Gasphase zu überführen. Besonders bei niedrigen Temperaturen kann der partikelgebundene Bereich bereits ab einem Siedepunkt von etwa 250 °C beginnen.

Die Probenahme von Verbindungen, die sowohl partikelgebunden als auch gasförmig vorliegen, erfolgt über ein Filter, dem eine Patrone mit PU-Schaum oder XAD[®]-Harz nachgeschaltet ist.

Preliminary note

The content of this standard has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the standard 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 standard without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions (www.vdi.de/richtlinien) specified in the VDI Notices.

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

Introduction

The standard series VDI 2100 deals with the gas chromatographic analysis of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air. The term “volatile compounds” comprises a wide range of organic substances.

Figure 1 shows a scheme of the relevant substances and groups of substances together with their boiling ranges.

An organic compound with a sufficiently low boiling point or a sufficiently high vapour pressure is present in the gaseous state in the ambient air and can be measured using the methods described in this standard series. Such compounds include those having a boiling point up to about 290 °C (range of solvents). Compounds with boiling points > 290 °C can usually not be measured with these methods.

High-boiling compounds are predominantly bound to dust particles and are therefore sampled by deposition on filters. However, there is an intermediate range in which, although the components are adsorbed on particles, the vapour pressure is still sufficient to partially transfer them into the gas phase. Particularly at low temperatures, the particle-bound range can already begin at a boiling point of 250 °C.

Compounds which are present in both the particle-bound and vaporous state are sampled on a filter and a downstream cartridge containing PU foam or XAD[®] resin.

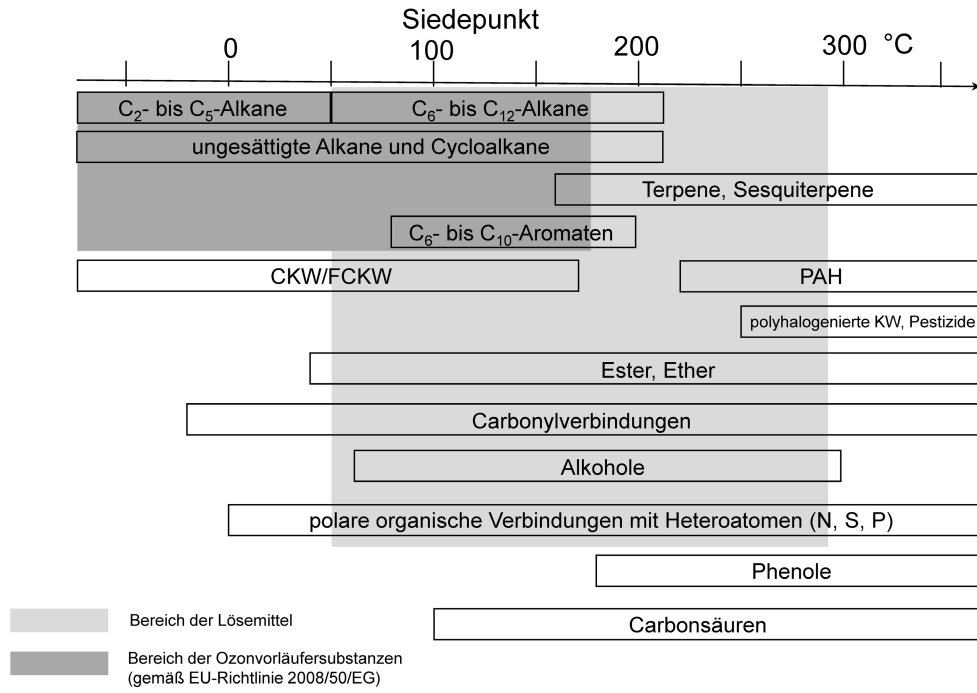


Bild 1. Relevante Substanzen und Substanzengruppen

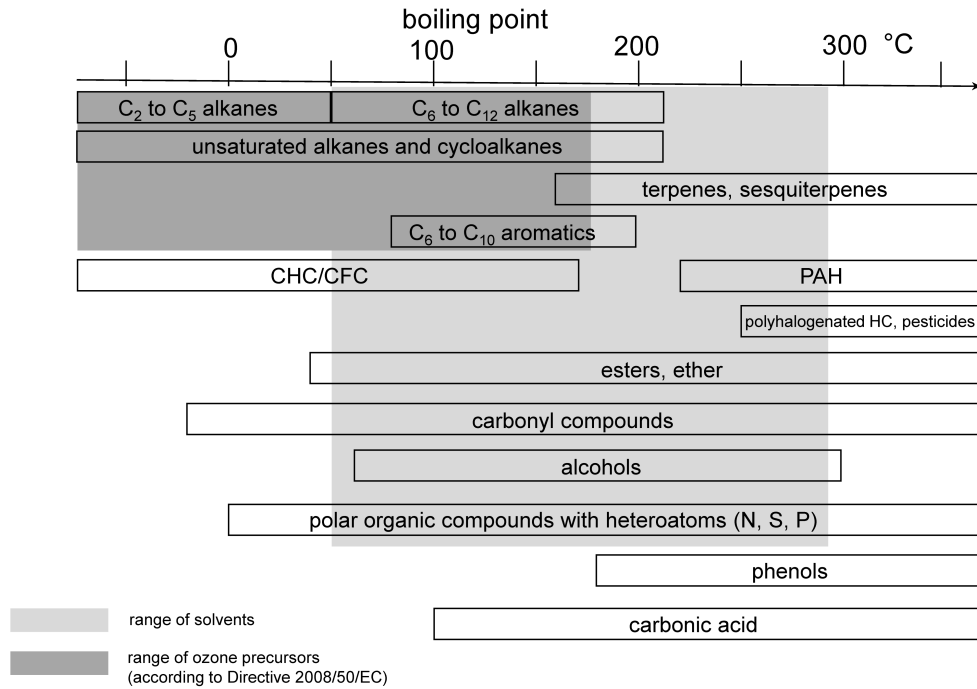


Figure 1. Relevant substances and groups of substances

In der Richtlinie VDI 2100 Blatt 1 werden die Grundlagen für die gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen in der Außenluft beschrieben. Die Folgeblätter, also die Richtlinien VDI 2100 Blatt 2 bis Blatt 6, spezifizieren diese allgemeinen Ausführungen.

Blatt 2 beschreibt das Verfahren mit Adsorption auf Aktivkohle und Lösemitteldesorption, Blatt 3 das Verfahren mit Adsorption auf organischen Adsorbentien und Thermodesorption. Diese beiden Richtlinien befassen sich hauptsächlich mit der Analytik der BTEX-Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole), da hier gesetzliche Anforderungen bestehen (z.B. Benzolgrenzwert der 39. BImSchV).

Blatt 4 behandelt Verfahren zur Kalibrierung unter dem Aspekt der Qualitätssicherung.

Blatt 5 ist speziell auf die Messung der Ozonvorläufersubstanzen ausgerichtet.

Blatt 6 schließlich gibt eine praktische Anleitung zur Bestimmung der Messunsicherheit bei der Anwendung gaschromatografischer Messverfahren.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/2100.

Die Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa [1] fordert die Messung von Ozonvorläufersubstanzen, also Substanzen, die zur Bildung von bodennahem Ozon beitragen (Stickstoffoxide, bestimmte organische Verbindungen), an mindestens einer Probenahmestelle in jedem EU-Mitgliedsstaat. In Anhang X der Richtlinie 2008/50/EG ist eine Reihe gesättigter, ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe genannt, die zu dieser Gruppe organischer Verbindungen gehören (siehe Tabelle 1). Das Ziel von deren Messung ist die Ermittlung von Trends bei den Ozonvorläufersubstanzen, die Prüfung der Wirksamkeit von Emissionsminderungsstrategien, die Prüfung der Einheitlichkeit von Emissionsinventaren und die Zuordnung von Emissionsquellen zu gemessenen Schadstoffkonzentrationen. Ferner soll ein besseres Verständnis der Mechanismen der Ozonbildung und der Ausbreitung der Ozonvorläufersubstanzen erreicht sowie die Anwendung fotochemischer Modelle unterstützt werden.

Die Kinetik des fotochemischen Abbaus wird durch das fotochemische Ozonbildungspotenzial (POCP) ausgedrückt. Das POCP wird nach [2; 3] als die Veränderung in der fotochemischen Ozonerzeugung als Folge einer Veränderung in der Emission der betreffenden VOC definiert und als Indexzahl im Verhältnis zu Ethen ausgedrückt (Ethen = 100, siehe Tabelle 1). POCP-Werte sind

Standard VDI 2100 Part 1 describes the basic principles of the gas chromatographic determination of organic compounds in ambient air. The subsequent parts, i.e. the standards VDI 2100 Part 2 to Part 6, cover these general aspects in more detail.

Part 2 describes the adsorption method using activated carbon and solvent desorption, and Part 3 the adsorption method using organic sorbents and thermal desorption. These two standards are mainly concerned with the analysis of BTEX hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes), where legal requirements exist (e.g., benzene limit value of the 39. BImSchV).

Part 4 deals with calibration methods in the context of quality assurance.

Part 5 focuses in particular on the measurement of ozone precursors.

Part 6 provides a practical guide on how to determine the measurement uncertainty when using gas chromatography methods.

A catalogue of all available parts of this series of standards can be accessed on the Internet at www.vdi.de/2100.

Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe [1] requires the measurement of ozone precursors, i.e. substances that contribute to the formation of ground-level ozone (nitrogen oxides, certain organic compounds), at least at one sampling site in each EU Member State. Annex X of Directive 2008/50/EC lists a number of saturated, unsaturated and aromatic hydrocarbons belonging to this group of organic compounds (see Table 1). The main objectives of their measurement are to identify any trend in ozone precursors, to check the efficiency of emission reduction strategies, to check the consistency of emission inventories and to attribute emission sources to measured concentrations of pollutants. Furthermore, a better understanding of the mechanisms of ozone formation and of the dispersion of ozone precursors shall be achieved and the application of photochemical models shall be supported.

The kinetics of photochemical degradation is expressed by the photochemical ozone creation potential (POCP). The POCP is defined according to [2; 3] as the change in photochemical ozone production as a result of a change in the emission of the VOC concerned and expressed as an index number in relation to ethene (ethene = 100, see Table 1). POCP values are not constant; they de-

nicht konstant, sie hängen von der chemischen Zusammensetzung der Luftparzelle, dem Verhältnis zwischen den verschiedenen Komponenten und der Verfügbarkeit von Stickstoffoxiden sowie den meteorologischen Bedingungen ab. In der Nähe der Quellgebiete wird die Ozonerzeugung hauptsächlich durch die VOC mit dem stärksten Reaktionsvermögen beeinflusst. In Situationen mit Transport von Ozon oder seinen Vorläufern über große Entfernungen (ohne zusätzliche Quelleneinwirkungen) wird die Ozonerzeugung überwiegend durch VOC mit geringerem Reaktionsvermögen bewirkt.

Die Erweiterung des Komponentenbereichs nach Vorgabe der Richtlinie 2008/50/EG zu den sehr flüchtigen Verbindungen macht aufgrund der Komplexität des Gemischs sehr aufwendige Untersuchungsverfahren für Immissionsmessungen erforderlich.

Diese Richtlinie gibt hierzu die nötigen Informationen und stellt in Anhang A erprobte Anwendungsbeispiele vor. Die dort vorgestellten Verfahren ermöglichen die Bestimmung einer Vielzahl von leicht flüchtigen organischen Verbindungen, die deutlich über die Liste der Richtlinie 2008/50/EG hinausgeht.

Tabelle 1. Ozonvorläufersubstanzen nach Richtlinie 2008/50/EG ^{a)} mit ihren Siedepunkten und photochemischen Ozonbildungspotenzialen

Substanz	Siedepunkt in °C	POCP ^{b)}
Ethan	-89	14
Ethen	-104	100
Ethin	-84	28
Propan	-42	41
Propen	-48	108
n-Butan (Butan)	-0,5	60
i-Butan (2-Methylpropan)	-12	43
1-Buten (But-1-en)	-6,2	113
trans-2-Buten (trans-But-2-en)	0,9	99
cis-2-Buten (cis-But-2-en)	3,7	99
1,3-Butadien (Buta-1,3-dien)	-4,4	105 ^{c)}
n-Pentan (Pentan)	36	62
i-Pentan (2-Methylbutan)	28	60
1-Penten (Pent-1-en)	30	104
2-Penten (cis/trans-Pent-2-en)	37/36	95
Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien)	34	118

pend on the chemical composition of the air parcel, the ratio between the different components, the availability of nitrogen oxides and the meteorological conditions. Near the source areas, ozone generation is mainly influenced by the VOCs with the strongest reactivity. In situations, where ozone or its precursors are transported over long distances (without additional source effects), ozone generation is predominantly caused by VOCs with lower reactivity.

The extension of the component range to very volatile compounds according to Directive 2008/50/EC requires very complex analysis methods for ambient air measurements due to the complexity of the mixture.

This standard provides the necessary information for this purpose and presents well-proven applications in Annex A. These methods enable the determination of a large number of volatile organic compounds, which considerably exceeds the list of Directive 2008/50/EC.

Table 1. Ozone precursors according to Directive 2008/50/EC ^{a)} together with their boiling points and photochemical ozone creation potentials

Substance	Boiling point in °C	POCP ^{b)}
Ethane	-89	14
Ethene	-104	100
Ethyne	-84	28
Propane	-42	41
Propene	-48	108
n-butane (butane)	-0,5	60
i-butane (2-methylpropane)	-12	43
1-butene (but-1-ene)	-6,2	113
trans-2-butene (trans-but-2-ene)	0,9	99
cis-2-buten (cis-but-2-en)	3,7	99
1,3-butadiene (buta-1,3-diene)	-4,4	105 ^{c)}
n-pentane (pentane)	36	62
i-pentane (2-methylbutane)	28	60
1-pentene (pent-1-ene)	30	104
2-pentene (cis/trans-pent-2-ene)	37/36	95
Isoprene (2-methylbuta-1,3-diene)	34	118

Tabelle 1. Ozonvorläufersubstanzen nach Richtlinie 2008/50/EG ^{a)} mit ihren Siedepunkten und photochemischen Ozonbildungspotenzialen (Fortsetzung)

Substanz	Siedepunkt in °C	POCP ^{b)}
n-Hexan (Hexan)	69	65
i-Hexan (2-Methylpentan)	60	65
n-Heptan (Heptan)	98	77
n-Oktan (Oktan)	126	68
i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan)	99	30
Benzol	80	33
Toluol	111	77
Ethylbenzol	136	81
m-/p-Xylol	139/138	102
o-Xylol	144	83
1,2,4-Trimethylbenzol	169	132
1,2,3-Trimethylbenzol	176	125
1,3,5-Trimethylbenzol	165	130

^{a)} Zur Liste der Richtlinie 2008/50/EG gehören auch Formaldehyd und die „Summe der Kohlenwasserstoffe ohne Methan“, die in dieser Richtlinie aber nicht berücksichtigt werden.

^{b)} alle Werte, mit Ausnahme des Werts für 1,3-Butadien (siehe Fußnote c), aus [1]

^{c)} aus [4]

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie legt ein gaschromatografisches Messverfahren fest zur Bestimmung von leicht flüchtigen, organischen Verbindungen, insbesondere den Ozonvorläufersubstanzen, die in der Richtlinie 2008/50/EG aufgeführt sind, und erläutert erprobte Verfahrensvarianten anhand von detaillierten Ausführungsbeispielen.

Anmerkung: In dieser Richtlinie sind die in der Richtlinie 2008/50/EG genannten Ozonvorläufersubstanzen durch Fettdruck hervorgehoben.

2 Normative Verweise

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieser Richtlinie erforderlich:

VDI 2100 Blatt 2:2010-11 Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft; Messen von Innenraumlufiverunreinigungen; Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen; Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Aktivkohle; Lösemittelextraktion

VDI 2100 Blatt 3:2011-10 Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft; Messen von Innenraumlufiverunreinigungen; Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen

Table 1. Ozone precursors according to Directive 2008/50/EC ^{a)} together with their boiling points and photochemical ozone creation potentials (continued)

Substance	Boiling point in °C	POCP ^{b)}
n-hexane (hexane)	69	65
i-hexane (2-methylpentane)	60	65
n-heptane (heptane)	98	77
n-octane (octane)	126	68
i-octane (2,2,4-trimethylpentane)	99	30
Benzene	80	33
Toluene	111	77
Ethylbenzene	136	81
m-/p-xylene	139/138	102
o-xylene	144	83
1,2,4-trimethylbenzene	169	132
1,2,3-trimethylbenzene	176	125
1,3,5-trimethylbenzene	165	130

^{a)} The list of Directive 2008/50/EC also includes formaldehyde and „Total non-methane hydrocarbons“, which are not considered in this standard.

^{b)} all values except that for 1,3-butadiene (see footnote c) are taken from [1]

^{c)} from [4]

1 Scope

This standard specifies a gas chromatographic method for the determination of volatile organic compounds, especially ozone precursors, which are listed in Directive 2008/50/EC, and presents well-proven method variants by means of detailed examples.

Note: In this standard, the ozone precursors listed in Directive 2008/50/EC, are highlighted in bold.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this standard:

VDI 2100 Part 2:2010-11 Determination of gaseous compounds in ambient air; Determination of indoor air pollutants; Gas chromatographic determination of organic compounds; Active sampling by accumulation on activated charcoal; Solvent extraction

VDI 2100 Part 3:2011-10 Determination of gaseous compounds in ambient air; Determination of indoor air pollutants; Gas chromatographic determination of organic compounds; Active

gen; Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Adsorbentien; Thermodesorption

VDI 2100 Blatt 4:2015-03 Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft; Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen; Herstellungsverfahren von Kalibriergasen und Kalibrierlösungen

VDI 2100 Blatt 6:2010-12 Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft; Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Gaschromatografische Bestimmung organischer Verbindungen; Praktische Anleitung zur Bestimmung der Messunsicherheit

sampling by accumulation on activated charcoal; Thermal desorption

VDI 2100 Part 4:2015-03 Gaseous ambient air measurement; Indoor air pollution measurement; Gas chromatographic determination of organic compounds; Methods of preparing calibration gases and calibration solutions

VDI 2100 Part 6:2010-12 Determination of gaseous compounds in ambient air; Determination of indoor air pollutants; Gas chromatographic determination of organic compounds; Practical instructions for the determination of the measurement uncertainty