

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Außenluft
Messen von Levoglucosan
Chromatografisches Verfahren

Ambient air
Measurement of levoglucosan
Chromatographic method

VDI 2444

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

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.....	2	Preliminary note.....	2
Einleitung.....	2	Introduction.....	2
1 Anwendungsbereich.....	3	1 Scope.....	3
2 Normative Verweise.....	3	2 Normative references.....	3
3 Begriffe.....	3	3 Terms and definitions.....	3
4 Grundlagen.....	4	4 Principle.....	4
5 Geräte und Betriebsmittel.....	4	5 Apparatus and consumables.....	4
5.1 Geräte.....	4	5.1 Apparatus.....	4
5.2 Chemikalien und Zubehör.....	5	5.2 Chemicals and accessories.....	5
6 Probenahme und Probenvorbereitung.....	6	6 Sampling and sample preparation.....	6
6.1 Probenahme.....	6	6.1 Sampling.....	6
6.2 Probenvorbereitung.....	6	6.2 Sample preparation.....	6
7 Analyse.....	6	7 Analysis.....	6
7.1 Herstellen des Eluenten.....	6	7.1 Eluent preparation.....	6
7.2 Flüssigkeitschromatografie.....	6	7.2 Liquid chromatography.....	6
7.3 Kalibrierung.....	7	7.3 Calibration.....	7
7.4 Berechnung.....	8	7.4 Calculation.....	8
8 Hinweise zu Durchführung und Störungen.....	8	8 Notes on procedure and interferences.....	8
9 Illustrierende Chromatogramme.....	9	9 Illustrative chromatograms.....	9
10 Qualitätssicherung.....	10	10 Quality assurance.....	10
11 Verfahrenskenngrößen.....	11	11 Performance characteristics.....	11
11.1 Lagerfähigkeit.....	11	11.1 Storage life.....	11
11.2 Messunsicherheit.....	12	11.2 Measurement uncertainty.....	12
11.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	14	11.3 Limit of detection and limit of quantification.....	14
12 Praktische Durchführung (Beispiel).....	16	12 Practical procedure (example).....	16
12.1 Gerätekonfiguration.....	16	12.1 Apparatus.....	16
12.2 Betriebsparameter.....	16	12.2 Operating parameters.....	16
12.3 Chemikalien und Zubehör.....	17	12.3 Chemicals and accessories.....	17
12.4 Durchführung.....	18	12.4 Procedure.....	18
13 Weitere Ausführungsbeispiele mit anderen Analysenverfahren.....	21	13 Application examples using other analytical methods.....	21
13.1 Allgemeines.....	21	13.1 General.....	21
13.2 Flüssigkeitschromatografie/ Massenspektrometrie (LC/MS/MS).....	21	13.2 Liquid chromatography/ mass spectrometry (LC/MS/MS).....	21
13.3 Gaschromatografie/Massenspektrometrie (GC/MS).....	27	13.3 Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).....	27
Schrifttum.....	34	Bibliography.....	34

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

Fachbereich Umweltmesstechnik

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 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

Emissionen aus der Verbrennung von Biomasse (z.B. Holzfeuerungen) tragen zur Belastung der Luft mit Feinstaub (PM_{10} , $PM_{2,5}$) bei. Der Anteil der Biomasseverbrennung an der Partikelbelastung kann in Perioden mit austauscharmen Wetterlagen im Winter erhöht sein und bis zu 50 % des PM_{10} -Tagesmittelwerts betragen. Ein geeigneter Tracer für die Biomasseverbrennung ist Levoglucosan, das bei der Pyrolyse von cellulose- und stärkehaltigem Material entsteht (siehe Bild 1) [1 bis 4].

Untersuchungen mit Holzfeuerungen im Labormaßstab, aber auch Abschätzungen aus Immissionsmessungen können herangezogen werden, um anhand der Konzentration von Levoglucosan den Anteil der Biomasseverbrennung an der Feinstaubbelastung abzuschätzen. Es wurden Konversionsfaktoren von 8 bis 20 ermittelt, die zur Umrechnung der Levoglucosan-Konzentration auf die durch Holzverbrennung entstehende PM_{10} -Konzentration verwendet werden können.

VDI 2444 legt ein etabliertes und europaweit von vielen Institutionen angewendetes Messverfahren als Standardverfahren fest, das auf wässriger Extraktion von Staubfilterproben und der anschließenden Analyse der Extrakte mit Ionenchromatografie und amperometrischer Detektion beruht.

Es sind zwei weitere Verfahren bekannt, bei denen der Extrakt mit Flüssigkeitschromatografie bzw. nach Derivatisierung mit Gaschromatografie aufgetrennt wird und die nachfolgende Detektion massenspektrometrisch erfolgt. Diese beiden Verfahren finden weniger häufig Anwendung und werden zur Information lediglich als kurze Ausführungsbeispiele vorgestellt; sie sind vom Anwender selbst zu validieren.

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

Emissions from the combustion of biomass (e.g. wood firing) contribute to particulate air pollution (PM_{10} , $PM_{2,5}$). Under inversion weather conditions in winter, the contribution of biomass combustion to the particulate load can increase up to 50 % of the PM_{10} average daily value. Levoglucosan, which is produced by pyrolysis of materials containing cellulose or starch, has proved to be a suitable tracer for biomass combustion (see Figure 1) [1 to 4].

Laboratory-scale wood combustion studies, and also estimates derived from ambient air measurements, can be used to estimate the contribution of biomass combustion to the fine particulate load on the basis of the levoglucosan concentration. Conversion factors of 8 to 20 were obtained for calculation of the PM_{10} concentration attributable to wood combustion from the levoglucosan concentration.

VDI 2444 specifies a standard method used by numerous institutions throughout Europe; it comprises aqueous extraction of dust filter samples and subsequent analysis of the extracts by ion chromatography with amperometric detection.

Two other procedures are known in which the extract is separated by liquid chromatography or, after derivatisation, by gas chromatography, with subsequent detection by mass spectrometry. These two procedures are used less frequently and two examples of their application are briefly presented here; it is the responsibility of the user to validate them.

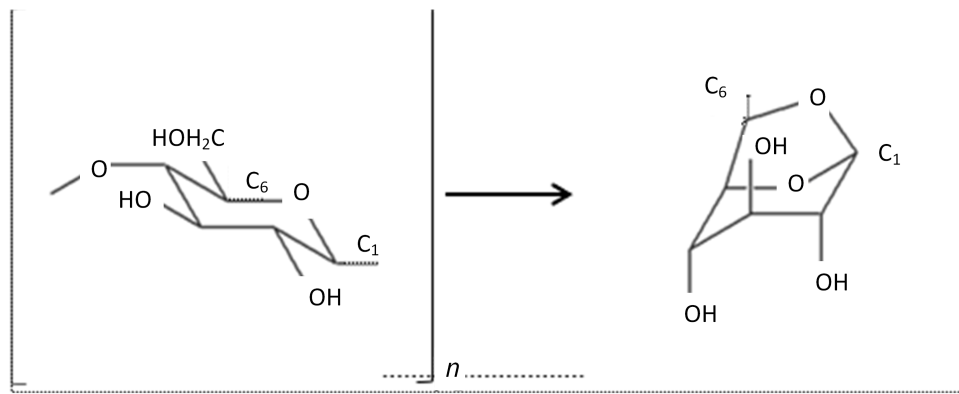


Bild 1. Bildung von Levoglucosan bei der Pyrolyse von Cellulose nach Ringinversion und Ringschluss zwischen C₁ und C₆ des Glucosemoleküls / Figure 1. Formation of levoglucosan on pyrolysis of cellulose after ring inversion and ring closure between C₁ and C₆ of the glucose molecule

1 Anwendungsbereich

VDI 2444 legt ein chromatografisches Verfahren zur Bestimmung von Levoglucosan in wässrigen Extrakten von Filterproben fest, die nach DIN EN 12341 gesammelt wurden. Es ist für Konzentrationen von ca. 10 ng/m³ bis ca. 3000 ng/m³ bei einer Probenahmedauer von 24 Stunden erprobt.

Das Verfahren ist auch zur Messung von Galactosan und Mannosan geeignet. Weiterhin können, teilweise unter bestimmten Einschränkungen, folgende Kohlenhydrate bestimmt werden: Inositol, Threitol/Erythritol, Arabitol, Mannose, Glucose, Galactose und Fructose. Für diese Verbindungen werden in dieser Richtlinie jedoch keine Verfahrenskenngrößen angegeben.

In dieser Richtlinie werden nur Verfahrenskenngrößen für die Bestimmung von Levoglucosan mit Ionenchromatografie und amperometrischer Detektion angegeben.

2 Normative Verweise

Das folgende zitierte Dokument ist für die Anwendung dieser Richtlinie erforderlich:

DIN EN 12341:2014-08 Außenluft; Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM₁₀- oder PM_{2,5}-Massenkonzentration des Schwebstaubes; Deutsche Fassung EN 12341:2014

1 Scope

VDI 2444 specifies a chromatographic method for determination of levoglucosan in aqueous extracts of filter samples collected in accordance with DIN EN 12341. The method has been tested for concentrations of ca. 10 ng/m³ up to ca. 3000 ng/m³ with a sampling duration of 24 hours.

The procedure is also suitable for determination of galactosan and mannosan. Moreover, the carbohydrates inositol, threitol/erythritol, arabitol, mannose, glucose, galactose, and fructose can also be determined, in some cases with certain restrictions. However, no performance characteristics are given for these compounds in this standard.

In this standard performance characteristics are given only for the determination of levoglucosan by ion chromatography with amperometric detection.

2 Normative references

The following referenced document is indispensable for the application of this standard:

DIN EN 12341:2014-08 Ambient air; Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or PM_{2,5} mass concentration of suspended particulate matter; German version EN 12341:2014