

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messung atmosphärischer Depositionen
Bestimmung der Deposition von PCDD/F und PCB
nach der Bergerhoff-Methode und GC-HRMS-Analyse

VDI 4320
Blatt 5 / Part 5

Measurement of atmospheric depositions
Determination of the deposition of PCDD/F and PCB
using the Bergerhoff method and GC-HRMS analysis

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	4	1 Scope	4
2 Normative Verweise	4	2 Normative references	4
3 Begriffe	5	3 Terms and definitions	5
4 Abkürzungen	6	4 Abbreviations	6
5 Grundlage des Verfahrens	6	5 Principle	6
6 Geräte und Betriebsmittel	7	6 Apparatus and operating materials	7
6.1 Allgemeines	7	6.1 General.....	7
6.2 Geräte und Materialien zur Probenahme.....	7	6.2 Apparatus and materials for sampling	7
6.3 Chemikalien.....	7	6.3 Chemicals	7
6.4 Geräte und Materialien im Labor.....	8	6.4 Apparatus and materials in the laboratory.....	8
6.5 Geräte für die Chromatografie	10	6.5 Apparatus for chromatography	10
6.6 Standardlösungen für die Analyse	10	6.6 Standard solutions for analysis	10
7 Durchführung der Messung	13	7 Measurement procedure	13
7.1 Messplanung	13	7.1 Measurement planning.....	13
7.2 Einrichten der Messstelle.....	13	7.2 Preparation of the sampling site.....	13
7.3 Vorbereitung der Sammelgefäße im Labor.....	15	7.3 Preparation of the collection vessels in the laboratory	15
7.4 Probenahme	15	7.4 Sampling.....	15
7.5 Probenaufbereitung	16	7.5 Sample preparation	16
7.6 Analytische Bestimmung	17	7.6 Analytical determination.....	17
8 Verfahrenskenngrößen	25	8 Performance characteristics	25
8.1 Allgemeines	25	8.1 General.....	25
8.2 Bestimmungsgrenzen.....	25	8.2 Limits of quantification	25
8.3 Messunsicherheit des Gesamtverfahrens	28	8.3 Measurement uncertainty of the overall method	28
9 Qualitätssicherung	29	9 Quality assurance	29
9.1 Allgemeines	29	9.1 General.....	29
9.2 QS-Maßnahmen bei der Probenahme	29	9.2 QA measures during sampling.....	29
9.3 QS-Maßnahmen bei der Probenaufarbeitung und der instrumentellen Bestimmung	29	9.3 QA measures for sample preparation and analytical determination	29
9.4 Laborvergleichsuntersuchung mit zertifiziertem Staubreferenzmaterial	30	9.4 Interlaboratory comparison test with certified dust reference material.....	30

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

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: Analysen- und Messverfahren I

Inhalt	Seite	Contents	Page
Anhang A Isomerenverteilung der PCDD, PCDF und PCB.....	31	Annex A Isomer distribution of PCDDs, PCDFs, and PCBs	31
Anhang B Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF).....	32	Annex B Toxic equivalency factors (TEF).....	32
Anhang C Vereinfachte Herleitung der Bestimmungsgrenzen bei PCDD/F und PCB-Depositionsmessungen mit Bezug auf (Jahres-)Mittelwerte	33	Annex C Simplified derivation of the limits of quantification for PCDD/F and PCB deposition measurements with reference to (annual) mean values.....	33
Anhang D Bestimmung der Homologengruppensummen und der Homologensummen der PCDD/F und PCB.....	35	Annex D Determination of the homologue group totals and the homologue totals of PCDD/Fs and PCBs.....	35
Anhang E Ausführungsbeispiel	39	Annex E Application example	39
E1 Aufreinigung des Extrakts (Clean-up)	39	E1 Purification of the extract (clean-up)	39
E2 Analyse	41	E2 Analysis	41
E3 Verfahrenskenngrößen	45	E3 Performance characteristics	45
Anhang F Laborvergleichsuntersuchung mit zertifiziertem Staubreferenzmaterial	50	Annex F Interlaboratory comparison test with certified dust reference material.....	50
F1 Konzept und Durchführung	50	F1 Concept and implementation	50
F2 Auswertung und Ergebnisse.....	50	F2 Evaluation and results.....	50
Schrifttum	60	Bibliography	60

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.

Eine Liste der aktuell verfügbaren und in Bearbeitung befindlichen Blätter dieser Richtlinienreihe sowie gegebenenfalls zusätzliche Informationen sind im Internet abrufbar unter www.vdi.de/4320.

Einleitung

Mit dem in dieser Richtlinie beschriebenen Konventionsverfahren können atmosphärische Depositionen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) sowie polychlorierten Biphenylen (PCB) in Bulk-Depositionen gemessen werden. Bei diesen Proben handelt es sich stets um ein nicht mehr zu differenzierendes Gemisch aus nasser Deposition, aus trockener partikelgebundener sowie trockener gasförmiger Deposition (siehe VDI 4320 Blatt 1 und [1]). Sowohl der vertikale Transport der zu untersuchenden Komponenten durch die Sammelöffnung als auch deren Abscheidung in den Sammelgefäßen wird von verschiedenen Faktoren (z. B. Windgeschwindigkeit, Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit) beeinflusst (siehe auch VDI 4320 Blatt 1).

Die Richtlinie VDI 4320 Blatt 6 beschreibt die Messung der atmosphärischen Deposition derselben Substanzgruppen nach der Trichter-Adsorber-Methode. Vergleichsmessungen der beiden Verfahren haben deren Äquivalenz belegt. Wegen ihrer Robustheit und einfachen Handhabung wird überwiegend die Bergerhoff-Methode nach der hier vorliegenden Richtlinie eingesetzt.

Die Trichter-Adsorber-Methode, deren Sammler teurer in der Anschaffung und aufwendiger im Betrieb ist, bietet einige Vorteile: Sie ist nicht anfällig gegen Starkregen, die Gefahr des Frostbruchs der Sammelgefäße in den Wintermonaten ist geringer bzw. bei beheizbaren Modellen nicht gegeben und der Lichtschutz der deponierten Substanzen ist deutlich besser. Grundsätzlich sind auch längere Probenahmezeiten ohne Betreuung

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.

A catalogue of all available parts of this series of standards and those in preparation as well as further information, if applicable, can be accessed on the Internet at www.vdi.de/4320.

Introduction

With the convention method described in this standard, atmospheric depositions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) as well as polychlorinated biphenyls (PCB) can be measured in bulk depositions. These samples are always a mixture of wet deposition, dry particle-bound deposition and dry gaseous deposition that can no longer be differentiated (see VDI 4320 Part 1 and [1]). Both the vertical transport of these components through the collector opening and their deposition in the collection vessels are influenced by various factors (e.g., wind speed, temperature, relative humidity) (see also VDI 4320 Part 1).

The standard VDI 4320 Part 6 specifies the measurement of atmospheric deposition of the same substance groups using the funnel adsorber method. Comparative measurements of the two methods have proven their equivalence. Because of its robustness and simple handling, the Bergerhoff method according to the present standard is predominantly used.

The funnel adsorber method, whose collectors are more expensive to purchase and more complex to operate, offers several advantages: it is not susceptible to heavy rainfall, the risk of frost heave of the collection vessels in the winter months is lower or non-existent in the case of heatable models, and the light protection of the deposited substances is significantly better. In principle, longer sampling times are also possible without supervision. The

möglich. Die Querschnittsfläche eines Trichters mit 25 cm Durchmesser entspricht etwa der von sechs Bergerhoff-Sammelgefäßen.

Für die Deposition der Summe von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) hat die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) einen Zielwert von $4 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ für das WHO-TEQ im Rahmen der langfristigen Luftreinhalteplanung festgelegt. Der Immissionswert der TA Luft für das WHO-TEQ liegt bei $9 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

Für die mono-ortho-substituierten dioxinähnlichen PCB und die nicht dioxinähnlichen PCB kann aufgrund ihrer zu erwartenden höheren Konzentrationen alternativ zu dem hier beschriebenen Verfahren mittels Gaschromatografie und hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) auch eine Messung mittels Gaschromatografie und Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) erfolgen. Dieses Verfahren wird in dieser Richtlinie aber nicht näher ausgeführt.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie legt ein Verfahren zur Messung der Bulk-Deposition von PCDD/F (polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/polychlorierte Dibenzofurane) und PCB (polychlorierte Biphenyle) fest. Gemessen werden alle siebzehn 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren. Darüber hinaus können alle weiteren Kongeneren der tetra- bis heptachlorierten PCDD/F bestimmt werden. Daraus können die Summen der jeweiligen Chlorhomologengruppen (Homologengruppensummen) berechnet werden und daraus wiederum die Gesamtsumme der Tetra- bis OctaCDD/F (Homologensumme). Die sechs Indikator-PCB und alle dioxinähnlichen PCB, für die TEF-Werte festgelegt wurden, werden ebenfalls bestimmt. Weiterhin können alle Kongeneren der Tri- bis DecaPCB bestimmt werden. Daraus können die jeweiligen Summen der Chlorhomologengruppen berechnet werden und daraus wiederum die Gesamtsumme aller Tri- bis DecaPCB.

Durch entsprechende Ausgestaltung des Verfahrens (z. B. Anzahl der Sammelgefäße, Minimierung von Blindwerten) kann das Verfahren eine Bestimmungsgrenze für die Summe von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) von $2 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (*medium-bound*) für das WHO-TEQ erreichen.

Die Probenahmedauer beträgt üblicherweise 30 ± 2 Tage.

cross-sectional area of a funnel with a diameter of 25 cm corresponds approximately to that of six Bergerhoff collection vessels.

For the deposition of the sum of PCDD/F and dioxin-like PCBs (dl-PCB), the Federal/State Working Group on Immission Control (LAI) has set a target value of $4 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ for the WHO-TEQ in the context of long-term air pollution control planning. The immission value of TA Luft for the WHO-TEQ is $9 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

For the mono-ortho-substituted dioxin-like PCBs and the non-dioxin-like PCBs, a measurement using gas chromatography and tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) may also be carried out as an alternative to the method described here using gas chromatography and high-resolution mass spectrometry (GC-HRMS) due to their expected higher concentrations. However, this method is not described in detail in this standard.

1 Scope

This standard specifies a method for the measurement of bulk deposition of PCDD/F (polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans) and PCB (polychlorinated biphenyls). All seventeen 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners are measured. In addition, all other congeners of the tetra- to hepta-chlorinated PCDD/Fs can be determined. From this, the totals of the respective chlorine homologue groups (homologue group totals) can be calculated and from this, in turn, the total of the tetra- to octa-CDD/F (homologue total). The six indicator PCBs and all dioxin-like PCBs for which TEF values have been set are also determined. Furthermore, all congeners of the tri- to deca-PCBs can be determined. From this, the respective totals of the chlorine homologue groups can be calculated and from this, in turn, the total of all tri- to deca-PCBs.

By designing the method accordingly (e.g., number of collection vessels, minimisation of blank values), the method can achieve a limit of quantification for the sum of PCDD/F and dioxin-like PCBs (dl-PCB) of $2 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (*medium-bound*) for the WHO-TEQ.

The sampling period is usually 30 ± 2 days.