

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen von Emissionen
Messen von polychlorierten Dibenz-p-dioxinen (PCDD)
und Dibenzofuranen (PCDF)
Filter/Kühler-Methode
Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrations-
bereich < 0,1 ng I-TEQ/m³ und Ergänzung für den
Konzentrationsbereich > 0,1 ng I-TEQ/m³

Emission measurement
Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins
(PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs)
Filter/condenser method
Example of application of DIN EN 1948 for the
concentration range < 0,1 ng I-TEQ/m³ and
supplement to DIN EN 1948 for the concentration range
> 0,1 ng I-TEQ/m³

VDI 3499

Blatt 2 / Part 2

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundes-
anzeiger 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 authorita-
tive. No guarantee can be given with respect to the English trans-
lation.*

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	3	Preliminary note	3
Einleitung	4	Introduction	4
1 Einsatzmöglichkeiten	7	1 Applications	7
2 Grundlagen des Verfahrens	9	2 Fundamentals of the procedure	9
Teil A Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948	10	Part A Example of application to DIN EN 1948	10
3 Geräte und Betriebsmittel	10	3 Equipment and accessories	10
3.1 Geräte	10	3.1 Equipment	10
3.2 Betriebsmittel	13	3.2 Accessories	13
4 Aufbau der Probenahmeeinrichtung	18	4 Assembly of the sampling train	18
5 Anforderungen an die Probenahme sowie Vorbereitung und Durchführung der Probenahme	19	5 Requirements for sampling, preparation and performance of sampling	19
5.1 Allgemeine Anforderungen an die Probenahme	19	5.1 General requirements for sampling	19
5.2 Vorbereitung	22	5.2 Preparations	22
5.3 Durchführung	23	5.3 Sampling	23
5.4 Nachbehandlung der Probenahmeapparatur	25	5.4 Re-treatment of the sampling train	25
5.5 Probenlagerung	27	5.5 Sample storage	27
5.6 Probenahmebericht	27	5.6 Sampling report	27

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von Dioxinen im
Ausschuss Emissionsmessverfahren

	Seite		Page
6 Analyse	29	6 Analysis	29
6.1 Probenvorbehandlung, Extraktion, Probenreinigung, letzte Einengung des Probenextraktes und Zugabe von Wiederfindungsstandards	29	6.1 Sample preparation, extraction, clean-up, final concentration of the sample extract and addition of extraction standards	29
6.2 Durchführung der GC-Trennung	35	6.2 GC analysis procedure	35
6.3 GC-Bedingungen (Anwendungsbeispiel)	38	6.3 GC conditions (example of application)	38
6.4 Durchführen der MS-Bestimmung	38	6.4 MS analysis procedure	38
6.5 MS-Bedingungen (Anwendungsbeispiel)	39	6.5 MS conditions (example of application)	39
6.6 Blindwertproben	42	6.6 Blanks	42
6.7 Analysenbericht	43	6.7 Analytical report	43
7 Aufstellen und Überprüfen der Analysenfunktion	44	7 Formulation and verification of the analytical function	44
7.1 Aufstellen der Analysenfunktion	44	7.1 Formulation of the analytical function	44
7.2 Kalibrierung und Überprüfung des GC/MS-Systems	45	7.2 Calibration and verification of the GC/MS system	45
7.3 Kalibrieren des gesamten Verfahrens.	48	7.3 Calibration of the overall procedure	48
8 Bestimmung der Wiederfindungsraten der ¹³C₁₂-markierten PCDD/PCDF-Standards	49	8 Determination of the recovery rates of ¹³C₁₂-labelled PCDD/PCDF standards	49
8.1 Bestimmung der Wiederfindungsrate der vor der Probenahme zugesetzten ¹³ C ₁₂ -markierten PCDD/PCDF-Standards (Probenahmestandards)	49	8.1 Determination of the recovery rates of ¹³ C ₁₂ -labelled PCDD/PCDF standards added prior to sampling (sampling standards)	49
8.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate der vor der Analyse zugesetzten ¹³ C ₁₂ -markierten PCDD/PCDF-Standards (Extraktionsstandards)	49	8.2 Determination of the recovery rates of ¹³ C ₁₂ -labelled PCDD/PCDF standards added prior to analysis (extraction standards)	49
9 Quantifizierung	52	9 Quantification	52
9.1 Höhen- und Flächenauswertung	52	9.1 Evaluation of peak height and peak area	52
9.2 Berechnen der Ergebnisse	53	9.2 Calculation of results	53
9.3 Berechnen der Toxizitätsäquivalente	55	9.3 Calculation of the toxic equivalents	55
10 Verfahrenskenngrößen	55	10 Performance characteristics	55
10.1 Allgemeine Aspekte	55	10.1 General aspects	55
10.2 Intra-Labor-Ergebnisse	56	10.2 Intralaboratory results	56
10.3 Inter-Labor-Ergebnisse	57	10.3 Interlaboratory results	57
10.4 Nachweisgrenzen	57	10.4 Lower detection limits	57
11 Störungen	59	11 Interferences	59
Teil B Modifiziertes Messverfahren für den Konzentrationsbereich > 0,1 ng I-TEQ/m³	59	Part B Modified measurement procedure for the concentration range > 0,1 ng I-TEQ/m³	59
12 Allgemeines	59	12 General	59
13 Geräte und Betriebsmittel	60	13 Devices and accessories	60
14 Aufbau der Probenahmeeinrichtung	61	14 Assembly of the sampling train	61
15 Anforderungen für die Probenahme sowie Vorbereitung und Durchführung der Probenahme	61	15 Requirements for sampling, preparation and performance of sampling	61
16 Analyse	61	16 Analysis	61
17 Aufstellen und Überprüfen der Analysenfunktion	62	17 Formulation and verification of the analytical function	62

	Seite		Page
18 Bestimmung der Wiederfindungsraten der ¹³C₁₂-markierten PCDD/PCDF-Standards . . .	63	18 Determination of the recovery rates of ¹³C₁₂-labelled PCDD/PCDF standards . . .	63
19 Quantifizierung	63	19 Quantification.	63
20 Verfahrenskenngrößen	63	20 Performance characteristics.	63
20.1 Standardabweichungen	63	20.1 Standard deviations	63
20.2 Nachweisgrenzen	65	20.2 Lower detection limits	65
21 Vergleichsmessungen	66	21 Comparison measurements	66
22 Störungen	67	22 Interferences	67
23 Messbericht	67	23 Measurement report	67
Anhang A	68	Annex A	68
A1 Strukturen der PCDD und PCDF	68	A1 Structures of PCDDs/PCDFs	68
A2 Toxizitätsäquivalente	68	A2 Toxic equivalents.	68
A3 Sicherheitsvorkehrungen	68	A3 Safety measures	68
A4 Transport.	68	A4 Transport.	68
Anhang B Probenahmebericht	71	Annex B Sampling report.	72
Schrifttum	75	Bibliography	75

Vorbemerkung

In der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL – erarbeiten Fachleute aus Wissenschaft, Industrie und Verwaltung in freiwilliger Selbstverantwortung VDI-Richtlinien und DIN-Normen zum Umweltschutz. Diese beschreiben den Stand der Technik bzw. den Stand der Wissenschaft in der Bundesrepublik Deutschland und dienen als Entscheidungshilfen bei der Erarbeitung und Anwendung von Rechts- und Verwaltungsvorschriften. Die Arbeitsergebnisse der KRdL fließen ferner als gemeinsamer deutscher Standpunkt in die europäische technische Regelsetzung bei CEN (Europäisches Komitee für Normung) und in die internationale technische Regelsetzung bei ISO (Internationale Organisation für Normung) ein.

Folgende Themenschwerpunkte werden in vier Fachbereichen behandelt:

Fachbereich I *„Umweltschutztechnik“*

Produktionsintegrierter Umweltschutz; Verfahren und Einrichtungen zur Emissionsminderung; ganzheitliche Betrachtung von Emissionsminderungsmaßnahmen unter Berücksichtigung von Luft, Wasser und Boden; Emissionswerte für Stäube und Gase; anlagenbezogene messtechnische Anleitungen; Umweltschutzkostenrechnung

Preliminary note

In the Commission on Air Pollution Prevention of VDI and DIN – Standards Committee KRdL – experts from science, industry and administration, acting on their own responsibility, establish VDI guidelines and DIN standards in the field of environmental protection. These describe the state of the art in science and technology in the Federal Republic of Germany and serve as a decision-making aid in the preparatory stages of legislation and application of legal regulations and ordinances. KRdL's working results are also considered as the common German point of view in the establishment of technical rules on the European level by CEN (European Committee for Standardization) and on the international level by ISO (International Organization for Standardization).

The following topics are dealt with in four subdivisions:

Subdivision I *„Environmental Protection Techniques“*

Integrated pollution prevention and control for installations; procedures and installations for emission control; overall consideration of measures for emission control with consideration given to the air, water and soil; emission limits for dusts and gases; plant-related measurement instructions; environmental industrial cost accounting

Fachbereich II „Umweltmeteorologie“

Ausbreitung von Luftverunreinigungen in der Atmosphäre; störfallbedingte Freisetzungen; mikro- und mesoskalige Windfeldmodelle; Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Oberflächen; meteorologische Messungen; angewandte Klimatologie; Lufthygienekarten; human-bio-meteorologische Bewertung von Klima und Luft-hygiene; Übertragung meteorologischer Daten

Fachbereich III „Umweltqualität“

Wirkung von Luftverunreinigungen auf Mensch, Tier, Pflanze, Boden, Werkstoffe und Atmosphäre; wirkungsbezogene Mess- und Erhebungsverfahren; Erfassung und Wirkung mikrobieller Luftverunreinigungen; Olfaktometrie; Umweltsimulation

Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“

Emissions- und Immissionsmesstechnik für anorganische und organische Gase sowie für Partikel; optische Fernmessverfahren; Messen von Innen-raumlftverunreinigungen; Messen von Boden-luftverunreinigungen; Verfahren zur Herstellung von Referenzmaterialien; Prüfpläne für Mess-geräte; Validierungsverfahren; Messplanung; Auswerteverfahren; Qualitätssicherung

Die Richtlinien und Normen werden zunächst als Entwurf veröffentlicht. Durch Ankündigung im Bundesanzeiger und in der Fachpresse erhalten alle interessierten Kreise die Möglichkeit, sich an einem öffentlichen Einspruchsverfahren zu beteiligen. Durch dieses Verfahren wird sichergestellt, dass unterschiedliche Meinungen vor Veröffentlichung der endgültigen Fassung berücksichtigt werden können.

Die Richtlinien und Normen sind in den sechs Bänden des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft zusammengefasst.

Einleitung

In der Richtlinienreihe VDI 3499 werden Emissionsmessverfahren für die Summe der 17 polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) gemäß den internationalen Toxizitätsäquivalenten (I-TEQ), siehe Anhang A, beschrieben. Sie sind für Messungen im Emissionsbereich kleiner und größer 0,1 ng I-TEQ/m³ anwendbar.

Die ursprünglich in der KRdL erarbeiteten und mit Ausgabedatum 1990, 1993 und 1996 publizierten Entwürfe der Richtlinien VDI 3499 Blatt 1 bis Blatt 3 dienten als Grundlage bei der Erarbeitung der

Subdivision II "Environmental Meteorology"

Dispersion of pollutants in the atmosphere; emissions from accidental releases; micro- and meso-scale wind field models; interaction between the atmosphere and surfaces; meteorological measurements; applied climatology; air pollution maps; human-biometeorological evaluation of climate and air hygiene; transfer of meteorological data

Subdivision III "Environmental Quality"

Effects of air pollutants on man, farm animals, vegetation, soil, materials, and the atmosphere; methods for the measurement and evaluation of effects; determination of microbial air pollutants and their effects; olfactometry; environmental simulation

Subdivision IV "Environmental Measurement Techniques"

Techniques for emission and ambient air measurements of inorganic and organic gases as well as particulate matter; optical open-path measurement methods; measurement of indoor air pollutants, measurement of soil air pollutants; procedures for establishing reference material; test procedures for measurement devices; validation procedures; measurement planning; evaluation methods; quality assurance

The guidelines and standards are first published as drafts. These are announced in the Bundesanzeiger (Federal Gazette) and in professional publications in order to give all interested parties the opportunity to participate in an official objection procedure. This procedure ensures that differing opinions can be considered before the final version is published.

The guidelines and standards are published in the six-volume VDI/DIN Reinhaltung der Luft (Air Pollution Prevention) manual.

Introduction

The guidelines of the VDI 3499 series describe emission measurement methods for the total of the 17 polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) according to the International Toxic Equivalents (I-TEQ), see Annex A. They apply to measurements of concentrations below, and in excess of, 0,1 ng I-TEQ/m³.

The draft guideline VDI 3499 Part 1 through Part 3, prepared by the KRdL and published in 1990, 1993, and 1996, respectively, served as a basis for the dioxin emission measurement standards at the Euro-