

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen von Emissionen
Messen von polychlorierten Dibenz-p-dioxinen (PCDD)
und Dibenzofuranen (PCDF)
Gekühltes-Absaugrohr-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

VDI 3499

Blatt 3 / Part 3

Emission measurement
Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins
(PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs)
Cooled probe 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

Aug. 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 Grundlage des Verfahrens	9	2 Fundamentals of the procedure	9
Teil A Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948	11	Part A Example of application to DIN EN 1948	11
3 Geräte und Betriebsmittel	11	3 Equipment and accessories	11
3.1 Geräte und Betriebsmittel für die Variante I	11	3.1 Equipment and accessories of variant I	11
3.2 Geräte und Betriebsmittel für die Variante II	18	3.2 Equipment and accessories of variant II	18
3.3 Geräte und Betriebsmittel für die Analytik	21	3.3 Devices and accessories for the analysis	21
4 Aufbau der Probenahmeeinrichtung	24	4 Assembly of the sampling train	24
4.1 Aufbau der Probenahmeeinrichtung nach Variante I	24	4.1 Assembly of the sampling train, variant I	24
4.2 Aufbau der Probenahmeeinrichtung nach Variante II	26	4.2 Assembly of the sampling train, variant II	26
5 Anforderungen an die Probenahme sowie Vorbereitung und Durchführung der Probenahme.	27	5 Requirements for sampling, preparation and performance of sampling	27
5.1 Allgemeine Anforderungen an die Probenahme	27	5.1 General requirements for sampling	27
5.2 Vorbereitung	30	5.2 Preparations	30
5.3 Durchführung der Probenahme	32	5.3 Sampling	32
5.4 Probenlagerung	35	5.4 Sample storage	35
5.5 Probenahmebericht	35	5.5 Sampling report	35

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von Dioxinen im
Ausschuss Emissionsmessverfahren

	Seite
6 Analyse	37
6.1 Probenvorbehandlung, Extraktion, Probenreinigung, letzte Einengung des Probenextraktes und Zugabe von Wiederfindungsstandards	38
6.2 Durchführung der GC-Trennung	44
6.3 GC-Bedingungen (Anwendungsbeispiel)	46
6.4 Durchführen der MS-Bestimmung	46
6.5 MS-Bedingungen (Anwendungsbeispiel)	48
6.6 Blindwertproben.	51
6.7 Analysenbericht	51
7 Aufstellen und Überprüfen der Analysenfunktion	52
7.1 Aufstellen der Analysenfunktion	52
7.2 Kalibrierung und Überprüfung des GC/MS-Systems.	54
7.3 Kalibrieren des gesamten Verfahrens	57
8 Bestimmung der Wiederfindungsraten der ¹³C₁₂-markierten PCDD/PCDF-Standards	58
8.1 Bestimmung der Wiederfindungsrate der vor der Probenahme zugesetzten ¹³ C ₁₂ -markierten PCDD/PCDF-Standards (Probenahmestandards)	58
8.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate der vor der Analyse zugesetzten ¹³ C ₁₂ -markierten PCDD/PCDF-Standards (Extraktionsstandards).	58
9 Quantifizierung	60
9.1 Höhen- und Flächenauswertung.	60
9.2 Berechnen der Ergebnisse	61
9.3 Berechnen der Toxizitätsäquivalente	63
10 Verfahrenskenngrößen	64
10.1 Allgemeine Aspekte	64
10.2 Intra-Labor-Ergebnisse	65
10.3 Inter-Labor-Ergebnisse	65
10.4 Nachweisgrenzen	66
11 Störungen	68
Teil B Modifiziertes Messverfahren für den Konzentrationsbereich > 0,1 ng I-TEQ/m³	68
12 Allgemeines	68
13 Geräte und Betriebsmittel	69
14 Aufbau der Probenahmeeinrichtung	69
15 Anforderungen für die Probenahme sowie Vorbereitung und Durchführung der Probenahme.	69
16 Analyse	69
17 Aufstellen und Überprüfen der Analysenfunktion	71

	Page
6 Analysis	37
6.1 Sample preparation, extraction, clean-up, final concentration of the sample extract and addition of recovery standards	38
6.2 GC analysis procedure	44
6.3 GC conditions (example of application)	46
6.4 MS analysis procedure	46
6.5 MS conditions (example of application)	48
6.6 Blanks	51
6.7 Analytical report	51
7 Formulation and verification of the analytical function	52
7.1 Formulation of the analytical function	52
7.2 Calibration and verification of the GC/MS system	54
7.3 Calibration of the overall procedure	57
8 Determination of the recovery rates of ¹³C₁₂-labelled PCDD/PCDF standards	58
8.1 Determination of the recovery rates of ¹³ C ₁₂ -labelled PCDD/PCDF standards added prior to sampling (sampling standards)	58
8.2 Determination of the recovery rates of ¹³ C ₁₂ -labelled PCDD/PCDF standards added prior to analysis (extraction standards)	58
9 Quantification.	60
9.1 Evaluation of peak height and peak area	60
9.2 Calculation of results	61
9.3 Calculation of the toxic equivalents.	63
10 Performance characteristics.	64
10.1 General aspects	64
10.2 Intralaboratory results.	65
10.3 Interlaboratory results.	65
10.4 Lower detection limits	66
11 Interferences	68
Part B Modified measurement procedure for the concentration range > 0,1 ng I-TEQ/m³	68
12 General	68
13 Devices and accessories	69
14 Assembly of the sampling train	69
15 Requirements for sampling, preparation and performance of sampling	69
16 Analysis.	69
17 Formulation and verification of the analytical function	71

	Seite		Page
18 Bestimmung der Wiederfindungsraten der ¹³C₁₂-markierten PCDD/PCDF-Standards . . .	71	18 Determination of the recovery rates of ¹³C₁₂-labelled PCDD/PCDF standards . . .	71
19 Quantifizierung	71	19 Quantification	71
20 Verfahrenskenngrößen	71	20 Performance characteristics	71
20.1 Standardabweichungen	71	20.1 Standard deviations	71
20.2 Nachweisgrenzen	75	20.2 Lower detection limits	75
20.3 Abscheidegrad	76	20.3 Separation efficiency	76
21 Vergleichsmessungen	76	21 Comparison measurements	76
22 Störungen	79	22 Interferences	79
23 Messbericht	79	23 Measurement report	79
Anhang A	80	Annex A	80
A1 Strukturen der PCDD und PCDF	80	A1 Structures of PCDDs/PCDFs	80
A2 Toxizitätsäquivalente	80	A2 Toxic equivalents	80
A3 Sicherheitsvorkehrungen	80	A3 Safety measures	80
A4 Transport	80	A4 Transport	80
Anhang B Probenahmebericht	83	Annex B Sampling report	84
Schrifttum	87	Bibliography	87

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 Emissions-messverfahren für die Summe der 17 polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) gemäß den internationalen Toxizitätsäquivalenten (I-TEQ), siehe Anhang A, beschrieben. Sie ist 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 Normen zur Emissionsmessung von Dioxinen im europä-

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 guidelines 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 European level, prepared by the European Committee for