

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen von Immissionen – Messen von Innenraumluft
Messen von polychlorierten Dibenz-p-dioxinen und
Dibenzofuranen
Verfahren mit kleinem Filter

Ambient air measurement – Indoor air measurement
Measurement of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and
dibenzofurans
Method using small filters

VDI 3498

Blatt 2 / Part 2

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 guideline has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).
The German version of this guideline 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	3	Introduction	3
1 Anwendungsbereich	5	1 Scope	5
2 Grundlage des Verfahrens	5	2 Principle of method	6
3 Geräte und Betriebsmittel	6	3 Apparatus and materials	6
3.1 Geräte für die Probenahme	6	3.1 Sampling apparatus	6
3.2 Betriebsmittel für die Probenahme	9	3.2 Sampling materials	9
3.3 Geräte für die Analyse	10	3.3 Analytical apparatus	10
3.4 Chemikalien für die Analyse	11	3.4 Analytical reagents	11
3.5 ¹³ C-markierte Standards	12	3.5 ¹³ C-labelled standards	12
4 Probenahme	14	4 Sampling	14
5 Analyse	15	5 Analysis	15
5.1 Durchführen der Probenaufbereitung	15	5.1 Sample preparation procedure	15
5.2 Durchführen der GC-Trennung	17	5.2 GC separation procedure	17
5.3 GC-Bedingungen (Anwendungsbeispiel)	18	5.3 GC conditions (example)	18
5.4 Durchführen der MS-Bestimmung	18	5.4 MS procedure	18
5.5 MS-Bedingungen (Anwendungsbeispiel)	19	5.5 MS conditions (example)	19
6 Identifizierung und Quantifizierung	23	6 Identification and quantification	23
6.1 Aufstellen der Analysenfunktion	23	6.1 Establishing the analytical function	23
6.2 Kalibrierung und Überprüfung des GC/MS.	25	6.2 Calibration and checking of GC/MS.	25
6.3 Überprüfen des Verfahrens	25	6.3 Checking the method.	25
6.4 Quantifizierung	27	6.4 Quantification	27
6.5 Wiederfindung	28	6.5 Recovery	28
6.6 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	30	6.6 Calculation and presentation of results	30
6.7 Berechnen der Toxizitätsäquivalente	30	6.7 Calculation of the toxic equivalents	30
7 Verfahrenskenngrößen	31	7 Performance characteristics	31
7.1 Standardabweichung des Gesamtverfahrens (Probenahme, Aufbereitung und Analytik)	31	7.1 Standard deviation of the overall method (sampling, preparation and analysis).	31
7.2 Nachweisgrenzen	34	7.2 Detection limits	34



Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von Dioxinen (I)
Ausschuss Immissionsmessverfahren

	Seite
8 Störungen	34
9 Vergleichsmessungen	35
Anhang A Strukturen der PCDD und PCDF	36
Anhang B Berechnung der Toxizitätsäquivalente.	37
Schrifttum	38

	Page
8 Interferences	34
9 Comparison measurements	35
Annex A Structures of PCDDs and PCDFs	36
Annex B Calculation of toxic equivalents	37
Bibliography	38

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

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-biometeorologische Bewertung von Klima und Lufthygiene; Übertragung meteorologischer Daten

Fachbereich III „Umweltqualität“

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

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

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;

Erfassung und Wirkung mikrobieller Luftverunreinigungen; Olfaktometrie; Umweltsimulation

determination of microbial air pollutants and their effects; olfactometry; environmental simulation

Fachbereich IV

„Umweltmesstechnik“

Emissions- und Immissionsmesstechnik für anorganische und organische Gase sowie für Partikel; optische Fernmessverfahren; Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Messen von Bodenluftverunreinigungen; Verfahren zur Herstellung von Referenzmaterialien; Prüfpläne für Messgeräte; Validierungsverfahren; Messplanung; Auswerteverfahren; Qualitätssicherung

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

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.

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.

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

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

Einleitung

Als polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) werden zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether bezeichnet, die aus insgesamt 210 Einzelstoffen (Kongeneren) bestehen, 75 PCDD und 135 PCDF (Strukturen siehe Anhang A).

Introduction

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are two groups of related chlorinated aromatic ethers consisting of a total of 210 individual substances (congeners), 75 PCDDs and 135 PCDFs (see Annex A for structures).

PCDD und PCDF können bei der Verbrennung von organischem Material, insbesondere chlororganischer Stoffe entstehen; andererseits bilden sie sich als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung von chlororganischen Chemikalien. Über diese Emissionspfade und durch die Anwendung kontaminierter Stoffe gelangen die PCDD/F in die Umwelt. Sie sind in sehr geringen Konzentrationen bereits ubiquitär vorhanden. In der Außenluft und im Innenraum wurden PCDD/F im fg/m^3 - bis pg/m^3 -Bereich gefunden. Sie liegen zum Teil partikelgebunden, zum Teil gasförmig bzw. filtergängig vor. Die Innenraumbelastung beruht überwiegend auf der Verwendung von Pentachlorphenol insbesondere als Holzschutzmittel [1; 2]. Innerhalb der toxikologisch bedeutsamen Tetra- bis Octachlorhomologen weisen alle 2,3,7,8-substituierten Kongenere eine herausragend hohe Toxizität auf. Toxikologisch von wesentlich geringerer Bedeutung als die te-

PCDDs and PCDFs can be formed in the combustion of organic material, in particular organochlorines; they are also formed as unwanted byproducts in the manufacture or further processing of organochlorines. PCDDs/PCDFs pass into the environment via these emission routes and via the use of contaminated materials. They are already ubiquitous in the environment at very low concentrations. PCDDs/PCDFs have been found in ambient air and indoor air in the fg/m^3 to pg/m^3 range, partly particle-bound, and partly gaseous or as filter-passing matter. Indoor air pollution is due predominantly to the use of pentachlorophenol, in particular as a wood preservative [1; 2]. Of the toxicologically important tetrachlorinated to octachlorinated homologues, all of the 2,3,7,8-substituted congeners exhibit extremely high toxicity. The 74 monochlorinated to trichlorinated congeners are of considerably less importance toxicologically than the tetrachlorinated to octachlorin-

tra- bis octachlorierten Homologen sind die 74 mono- bis trichlorierten Kongenere.

Vorkommen und Chemie der PCDD/F sowie Toxikologie und Umweltrisiken sind ausführlich in einem UBA-Bericht [3] sowie in VDI-Berichten [4; 5] bzw. in der Schriftenreihe der KRdL [6] dargestellt. Bei Arbeiten mit 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin, anderen chlorierten Dibenzodioxinen (PCDD), Dibenzofuranen (PCDF) und ähnlichen toxischen Stoffen ist nach den einschlägigen Vorschriften zu verfahren, zum Beispiel [7]. Für den Versand von Dioxin-Standards sind Regelungen der GGVS/VE (Gefahrgutverordnung Straße/Eisenbahn) anzuwenden. Der Transport von 2,3,7,8-TCDD/TCDF-Standards soll in speziellen Transportgefäßen¹⁾ erfolgen.

Die Richtlinienreihe VDI 3498 beschreibt die Bestimmung der PCDD/F in der Außenluft und/oder in der Innenraumluft. Für Messungen an Arbeitsplätzen gelten [9; 10].

Die Konzentrationsbestimmung der PCDD und PCDF erfolgt für alle siebzehn 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere, woraus durch Multiplikation mit den internationalen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (I-TEF) die internationalen Toxizitätsäquivalente (I-TEQ) berechnet werden (siehe auch Abschnitt 6.7 und Anhang B). Darüber hinaus können auch die nicht 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere bestimmt werden. Aus beiden Kongenerengruppen können die Chlorhomologensummen (Tetra- bis Okta-) und die Gesamtsumme der PCDD/F berechnet werden.

Die Richtlinie VDI 3498 Blatt 1 [11] behandelt eine Bestimmungsmethode, die sich für die Außenluft und für die Innenraumluft von großen Räumen (> 150 m³) eignet. Die Methode ist, je nach Messaufgabe und vorliegenden PCDD/F-Konzentrationen, bei Messungen über wenige Stunden bis hin zu drei Tagen einsetzbar.

Das vorliegende Blatt 2 behandelt eine Bestimmungsmethode, die sich für den Außenluft- und auch für den Innenraumluftbereich in gleicher Weise eignet. Die Probenahme erfolgt mit Hilfe eines Probenahmegerätes, das im Immissionsbereich für Schwebstaubmessungen eingesetzt und in der Richtlinie VDI 2463 Blatt 7 und Blatt 8 [12; 13] beschrieben wird. Die Methode ist, je nach Messaufgabe und vorliegenden PCDD/F-Konzentrationen, bei Messungen über wenige Stunden bis hin zu 21 Tagen einsetzbar.

¹⁾ Spezielle Transportgefäße werden im Fachhandel angeboten.

ated homologues.

The occurrence and chemistry of PCDDs/PCDFs and their toxicology and environmental hazards are described extensively in a UBA report [3] and in VDI reports [4; 5] and in the publication series of the Commission on Air Pollution Prevention of VDI and DIN (KRdL) [6]. Procedures involving 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, other chlorinated dibenzodioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and similar toxic substances shall comply with the relevant regulations, for example [7; 8]. Shipping of dioxin standards shall comply with GGVS/VE (Gefahrgutverordnung Straße/Eisenbahn; "German regulations on transport of hazardous materials by road and rail"). Standards of 2,3,7,8-TCDDs/TCDFs shall be transported in special containers¹⁾.

Guideline series VDI 3498 describes determination of PCDDs/PCDFs in ambient air and/or in indoor air. Measurements in the workplace are covered by [9; 10].

In the determination of PCDDs and PCDFs, the concentrations of all seventeen 2,3,7,8-chlorosubstituted congeners are determined, which are then multiplied by the international toxic equivalent factors (I-TEF) to give the international toxic equivalents (I-TEQ) (see also Section 6.7 and Annex B). In addition, the congeners which are not 2,3,7,8-chlorosubstituted can also be determined. The two congener groups can be used to calculate the total of chlorinated homologues (tetrachlorinated to octachlorinated) and the total PCDDs/PCDFs.

Guideline VDI 3498 Part 1 [11] covers a method of determination which is suitable for ambient air and for indoor air in large rooms (> 150 m³). Depending on the measurement objective and the PCDD/PCDF concentrations present, the method can be used for measurements made over a few hours to three days.

The present guideline VDI 3498 Part 2 covers a method of determination that is suitable for ambient air and indoor air in the same manner. Sampling is carried out using a sampling apparatus that is used for ambient air measurements of suspended particulate matter and is described in guideline VDI 2463 Part 7 and Part 8 [12; 13]. Depending on the measurement objective and the PCDD/PCDF concentrations present, the method can be used for measurements over a few hours up to 21 days.

¹⁾ Special transport containers are available from specialist suppliers.

Mit Einschränkungen ist die beschriebene Probenahmeeinrichtung prinzipiell auch zur Probenahme anderer schwerflüchtiger organischer Verbindungen geeignet [14]. Zu diesen Verbindungen gehören polychlorierte Biphenyle (PCB), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und bromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. Da hierzu aber noch keine systematischen Untersuchungen vorliegen, hat das Labor im Einzelfall die Eignung zu prüfen und zu belegen.

In dieser Richtlinie wird für Innenräume die vom Rat von Sachverständigen für Umweltfragen in seinem Sondergutachten gegebene Definition zu Grunde gelegt [15]:

Wohnungen mit Wohn-, Schlaf-, Bastel-, Sport- und Kellerräumen, Küchen, Badezimmern; Arbeitsräume bzw. Arbeitsplätze in Gebäuden, die nicht im Hinblick auf Luftschadstoffe arbeitsschutzrechtlichen Kontrollen unterliegen (so zum Beispiel Büros, Verkaufsräume); öffentliche Gebäude (Krankenhäuser, Schulen, Kindergärten, Sporthallen, Bibliotheken, Gaststätten, Theater, Kinos und andere Veranstaltungsräume) sowie die Fahrgasträume von Kraftfahrzeugen und allen öffentlichen Verkehrsmitteln.

Bei Innenraumluftmessungen sind im Hinblick auf die Messplanung die in den Richtlinien VDI 4300 Blatt 1 und Blatt 2 [16; 17] beschriebenen Vorgehensweisen zu beachten.

1 Anwendungsbereich

Die in der vorliegenden Richtlinie standardisierte Messmethode dient zur Ermittlung der PCDD/F in der Außenluft [1] und Innenraumluft [14]. Unter den in Mitteleuropa herrschenden klimatischen Verhältnissen sind Probenahmeverolumina bis 1500 m³ möglich. Bei Innenraumluftmessungen sollte der Volumenstrom des Probenahmeegerätes 10 % der Luftwechselrate des betreffenden Raumes nicht überschreiten. Ist die Luftwechselrate unbekannt, darf das stündlich gezogene Luftvolumen maximal 10 % des Raumvolumens betragen. Das Verfahren ist auch für kleine Räume, zum Beispiel Kinderzimmer, einsetzbar.

2 Grundlage des Verfahrens

Die Luft wird gemäß den Richtlinien VDI 2463 Blatt 7 [12] und Blatt 8 [13] angesaugt. Der Probenahmekopf ist gegenüber der Richtlinie VDI 2463 Blatt 8 durch eine Hülse mit Polyurethanschaumfiltern erweitert. Bezugsvolumen ist das während der Probenahmedauer angesaugte und mit einem Gasvolumenmessgerät gemessene Luftvolumen.

With limitations, the sampling device described is also suitable in principle for sampling other low-volatile organic compounds [14]. These compounds include polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. However, since no systematic studies are available for these, laboratories shall check and verify suitability for each individual case.

This guideline uses as a basis the definition of indoor environment given by the German Council of Environmental Advisers (SRU) in their special report [15].

Dwellings having living rooms, bedrooms, DIY (do-it-yourself) rooms, sports rooms and cellars, kitchens and bathrooms; workrooms or workplaces in buildings that are not subject to occupational health and safety inspections with respect to air pollutants (e.g. offices, sales rooms); public buildings (e.g. hospitals, schools, nurseries, sports halls, libraries, restaurants, theatres, cinemas and other public function spaces), and also the passenger cabins of motor vehicles and all public transport.

When indoor air measurements are made, the measurement strategy described in guideline VDI 4300 Part 1 and Part 2 [16; 17] shall be followed.

1 Scope

The measurement method standardized in this guideline serves for determining PCDDs/PCDFs in ambient air [18] and indoor air [14]. Under the climatic conditions prevailing in central Europe, it is possible to sample air volumes up to 1500 m³. For indoor air measurements, the air flow rate of the sampling apparatus should not exceed 10 % of the air change rate of the room in question. If the air change rate is unknown, the air volume sampled per hour shall not exceed 10 % of the volume of the room. The method can also be used for small rooms, for example children's rooms.

2 Principle of method

Air is sampled as specified in guideline VDI 2463 Part 7 [12] and Part 8 [13]. The sampling head is supplemented, compared with guideline VDI 2463 Part 8, by a cartridge containing polyurethane foam filters. The reference volume is the volume of air that is drawn through the sampling device and measured with a gas volumeter during the sampling period.