

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEUREMessen von Emissionen
Messen von polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAH)
GC/MS-Verfahren

VDI 3874

Stationary source emissions
Determination of polycyclic aromatic
hydrocarbons (PAH)
GC/MS methodAusg. 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	3	1 Scope	3
2 Grundlage des Verfahrens	4	2 Principle of method	4
3 Geräte und Betriebsmittel	5	3 Apparatus and operating materials	5
3.1 Probennahme	5	3.1 Sampling	5
3.2 Geräte zur Ermittlung der Abgasrandbedingungen	8	3.2 Apparatus for determining the flue gas boundary conditions	8
3.3 Probenaufarbeitung und Analyse	8	3.3 Sample preparation and analysis	8
4 Aufbau der Probennahmeeinrichtung	10	4 Sampling system setup	10
5 Messplanung	10	5 Measurement planning	10
5.1 Allgemeines	10	5.1 General	10
5.2 Bezugsgrößen	11	5.2 Reference parameters	11
6 Durchführung der Messung	11	6 Procedure of the measurement	11
6.1 Probennahme	11	6.1 Sampling	11
6.2 Durchführung	12	6.2 Procedure	12
6.3 Probenaufbereitung	14	6.3 Sample preparation	14
6.4 Analytische Bestimmung	14	6.4 Analysis	14
7 Berechnen des Ergebnisses	19	7 Calculation of results	19
8 Verfahrenskenngrößen	20	8 Performance characteristics	20
8.1 Analytischer Teilschritt	20	8.1 Analytical step	20
8.2 Messunsicherheit des Gesamtverfahrens	26	8.2 Measurement uncertainty of the overall method	26
9 Berichterstattung	27	9 Reporting	27
Anhang Vereinfachtes Verfahren für spezielle Anwendungen	28	Annex Simplified method for special applications	28
Schrifttum	28	Bibliography	28

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
Ausschuss Emissionsmessverfahren

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. 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 und Energieumwandlung; 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: z.B. Bioindikation mit Höheren und Niederen Pflanzen, Erhebungsverfahren zur Biodiversität; Werkstoffexposition; Erfassung mikrobieller Luftverunreinigungen; Olfaktometrie; Umweltsimulation

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

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 and energy conversion; 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: e.g. biomonitoring with higher and lower plants; evaluation techniques for biodiversity; exposure of materials; 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

von Referenzmaterialien; Prüfpläne für Messgeräte; 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

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbons*) können im Verlauf von technischen Prozessen emittiert werden, bei denen organische Materialien, insbesondere fossile Einsatz- oder Brennstoffe, verarbeitet, verbrannt oder pyrolysiert werden.

Die in den letzten Jahren durch fortgeschrittene Minderungsmaßnahmen erzielte Verringerung der PAH-Emissionen gab dazu Anlass, ein diesen geringen Konzentrationen angepasstes Probennahme- und Analysenverfahren für die als emissionsrelevant festgelegten PAH in Abgasen zu entwickeln: Die Probennahmeapparatur wurde deutlich verkleinert und mit der als Analysenverfahren gewählten Kombination GC/MS (Gaschromatographie/Massenspektrometrie) kann auf eine aufwändige Probenvorreinigung verzichtet werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie legt ein manuelles Verfahren (Stichprobenmessung) zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in Emissionen fest. Die PAH werden in der Probennahmeapparatur nach Kondensatabscheidung auf XAD-2-Harz adsorbiert, anschließend extrahiert, gaschromatographisch voneinander getrennt und massenspektrometrisch bestimmt.

Das Verfahren ist – bezogen auf Benzo[*a*]pyren – im Konzentrationsbereich von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1 \text{mg}/\text{m}^3$ anwendbar.

Grundsätzlich können mit diesem Verfahren die in Abschnitt 2 genannten PAH gemessen werden. Die tatsächlich zu messenden Substanzen ergeben sich aus der jeweiligen Messaufgabe.

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

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) may be formed in technical processes, in which organic, especially fossil substances are processed, burned or pyrolysed.

The decrease in PAH emissions achieved in recent years by advanced emission reduction technology has led to the development of a sampling and analysis method, suited to these small concentrations, for PAH species in flue gases which are defined as emission relevant: the sampling apparatus has been considerably downsized and the GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry) combination used as analysis method allows to dispense with elaborate sample clean-up procedures.

1 Scope

This guideline specifies a manual method (random sample measurement) for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in emissions. In the sampling apparatus, the PAH are adsorbed on XAD-2 resin after condensate separation, subsequently extracted, separated by gas chromatography and determined by mass spectrometry.

For benzo[*a*]pyrene, the method can be used in the concentration range from $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $1 \text{mg}/\text{m}^3$.

In principle, this method can be used to measure all PAH listed in Section 2. The substances to be actually measured are dictated by the measurement task.