

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Messen von Emissionen  
Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD)  
und Dibenzofuranen (PCDF)  
Verdünnungsmethode  
Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrations-  
bereich  $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$  und Ergänzung für den  
Konzentrationsbereich  $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$   
Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken

VDI 3499

Blatt 1 / Part 1

Emission measurement  
Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins  
(PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs)  
Dilution method  
Example of application of DIN EN 1948 for the  
concentration range  $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$  and supplement to  
DIN EN 1948 for the concentration range  $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$   
Determination in filter dust, ash and slag

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).*

*No guarantee can be given with respect to the English transla-  
tion. The German version of this guideline shall be taken as  
authoritative.*



Inhalt	Seite
Vorbemerkung . . . . .	3
Einleitung . . . . .	4
<b>1 Einsatzmöglichkeiten . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>2 Grundlage des Verfahrens . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>Teil A Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>3 Geräte und Betriebsmittel . . . . .</b>	<b>9</b>
3.1 Geräte . . . . .	9
3.2 Betriebsmittel . . . . .	13
<b>4 Aufbau der Probenahmeeinrichtung . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>5 Anforderungen an die Probenahme sowie Vorbereitung und Durchführung der Probenahme . . . . .</b>	<b>20</b>
5.1 Allgemeine Anforderungen an die Probenahme . . . . .	20
5.2 Vorbereitung . . . . .	23
5.3 Durchführung . . . . .	24
5.4 Probenlagerung . . . . .	26
5.5 Probenahmebericht . . . . .	27
<b>6 Analyse . . . . .</b>	<b>29</b>
6.1 Probenvorbehandlung, Extraktion, Probenreinigung, letzte Einengung des Probenextraktes und Zugabe von Spritzenstandards . . . . .	29
6.2 Durchführung der GC-Trennung . . . . .	34
6.3 GC-Bedingungen (Anwendungsbeispiel) . . . . .	37

Contents	Page
Preliminary note . . . . .	3
Introduction . . . . .	4
<b>1 Applications . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>2 Fundamentals of the procedure . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>Part A Example of application to DIN EN 1948 . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>3 Equipment and accessories . . . . .</b>	<b>9</b>
3.1 Equipment . . . . .	9
3.2 Accessories . . . . .	13
<b>4 Assembly of the sampling train . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>5 Requirements for sampling, preparation and performance of sampling . . . . .</b>	<b>20</b>
5.1 General requirements for sampling . . . . .	20
5.2 Preparations . . . . .	23
5.3 Sampling . . . . .	24
5.4 Sample storage . . . . .	26
5.5 Sampling report . . . . .	27
<b>6 Analysis . . . . .</b>	<b>29</b>
6.1 Sample preparation, extraction, clean-up, final concentration of the sample extract and addition of extraction standards . . . . .	29
6.2 GC analysis procedure . . . . .	34
6.3 GC conditions (example of application) . . . . .	37

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von Dioxinen im  
Ausschuss Emissionsmessverfahren

	Seite		Page	
6.4	Durchführen der MS-Bestimmung . . . . .	37	6.4 MS analysis procedure . . . . .	37
6.5	MS-Bedingungen (Anwendungsbeispiel) . . . . .	38	6.5 MS conditions (example of application) . . . . .	38
6.6	Blindwertproben . . . . .	41	6.6 Blanks . . . . .	41
6.7	Analysenbericht. . . . .	42	6.7 Analytical report . . . . .	42
<b>7</b>	<b>Aufstellen und Überprüfen der Analysen-</b> <b>funktion . . . . .</b>	<b>43</b>	<b>7 Formulation and verification of the</b> <b>analytical function . . . . .</b>	<b>43</b>
7.1	Aufstellen der Analysenfunktion . . . . .	43	7.1 Formulation of the analytical function . . . . .	43
7.2	Kalibrierung und Überprüfung des GC/MS-Systems . . . . .	44	7.2 Calibration and verification of the GC/MS system . . . . .	44
7.3	Kalibrieren des gesamten Verfahrens. . . . .	48	7.3 Calibration of the overall procedure . . . . .	48
<b>8</b>	<b>Bestimmung der Wiederfindungsraten</b> <b>der <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten PCDD/PCDF-Standards</b> . . . . .	<b>48</b>	<b>8 Determination of the recovery rates of</b> <b><sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labelled PCDD/PCDF standards</b> . . . . .	<b>48</b>
8.1	Bestimmung der Wiederfindungsrate der vor der Probenahme zugesetzten <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -markierten PCDD/PCDF- Standards (Probenahmestandards) . . . . .	48	8.1 Determination of the recovery rates of <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -labelled PCDD/PCDF standards added prior to sampling (sampling standards). . . . .	48
8.2	Bestimmung der Wiederfindungsrate der vor der Analyse zugesetzten <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -markierten PCDD/PCDF-Standards (Extraktionsstandards) . . . . .	48	8.2 Determination of the recovery rates of <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -labelled PCDD/PCDF standards added prior to analysis (extraction standards). . . . .	48
<b>9</b>	<b>Quantifizierung . . . . .</b>	<b>51</b>	<b>9 Quantification . . . . .</b>	<b>51</b>
9.1	Höhen- und Flächenauswertung . . . . .	51	9.1 Evaluation of peak height and peak area . . . . .	51
9.2	Berechnen der Ergebnisse . . . . .	52	9.2 Calculation of results. . . . .	52
9.3	Berechnen der Toxizitätsäquivalente . . . . .	54	9.3 Calculation of the toxic equivalents . . . . .	54
<b>10</b>	<b>Verfahrenskenngrößen . . . . .</b>	<b>54</b>	<b>10 Performance characteristics . . . . .</b>	<b>54</b>
10.1	Allgemeine Aspekte . . . . .	54	10.1 General aspects . . . . .	54
10.2	Intra-Labor-Ergebnisse . . . . .	55	10.2 Intralaboratory results. . . . .	55
10.3	Inter-Labor-Ergebnisse . . . . .	56	10.3 Interlaboratory results. . . . .	56
10.4	Nachweisgrenzen . . . . .	56	10.4 Lower detection limits . . . . .	56
<b>11</b>	<b>Störungen . . . . .</b>	<b>58</b>	<b>11 Interferences. . . . .</b>	<b>58</b>
<b>Teil B</b>	<b>Modifiziertes Messverfahren für den</b> <b>Konzentrationsbereich &gt; 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> . . . . .</b>	<b>59</b>	<b>Part B Modified measurement procedure for</b> <b>the concentration range &gt; 0.1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>12</b>	<b>Allgemeines . . . . .</b>	<b>59</b>	<b>12 General . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>13</b>	<b>Geräte und Betriebsmittel . . . . .</b>	<b>59</b>	<b>13 Devices and utilities . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>14</b>	<b>Aufbau der Probenahmeeinrichtung. . . . .</b>	<b>60</b>	<b>14 Assembly of the sampling train . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>15</b>	<b>Anforderungen an die Probenahme sowie</b> <b>Vorbereitung und Durchführung der</b> <b>Probenahme . . . . .</b>	<b>60</b>	<b>15 Requirements for sampling, preparation</b> <b>and performance of sampling . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>16</b>	<b>Analyse . . . . .</b>	<b>60</b>	<b>16 Analysis . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>17</b>	<b>Aufstellen und Überprüfen der Analysen-</b> <b>funktion. . . . .</b>	<b>63</b>	<b>17 Formulation and verification of the</b> <b>analytical function. . . . .</b>	<b>63</b>
<b>18</b>	<b>Bestimmung der Wiederfindungsraten der</b> <b><sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten PCDD/PCDF-Standards . . . . .</b>	<b>63</b>	<b>18 Determination of the recovery rates of</b> <b><sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labelled PCDD/PCDF standards . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>19</b>	<b>Quantifizierung. . . . .</b>	<b>63</b>	<b>19 Quantification . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>20</b>	<b>Verfahrenskenngrößen . . . . .</b>	<b>63</b>	<b>20 Performance characteristics . . . . .</b>	<b>63</b>
20.1	Standardabweichungen . . . . .	63	20.1 Standard deviations . . . . .	63
20.2	Nachweisgrenzen . . . . .	65	20.2 Lower detection limits . . . . .	65
20.3	Wiederfindungsraten . . . . .	66	20.3 Recovery rates. . . . .	66

	Seite		Page
<b>21 Vergleichsmessungen.</b> . . . . .	67	<b>21 Comparisan measurements</b> . . . . .	67
<b>22 Störungen</b> . . . . .	71	<b>22 Interferences.</b> . . . . .	71
<b>23 Messung von PCDD/PCDF in Filterstaub, Kesselasche und Schlacke</b> . . . . .	71	<b>23 Measurement of PCDDs/PCDFs in filter dust, potash and slag</b> . . . . .	71
23.1 Probenahme . . . . .	71	23.1 Sampling . . . . .	71
23.2 Probenaufbereitung . . . . .	72	23.2 Sample preparation . . . . .	72
23.3 Verfahrenskenngrößen. . . . .	74	23.3 Performance characteristics. . . . .	74
23.4 Messbericht . . . . .	74	23.4 Measurement report. . . . .	74
<b>Anhang A</b> . . . . .	75	<b>Annex A.</b> . . . . .	75
A1 Strukturen der PCDD und PCDF . . . . .	75	A1 Structures of PCDDs/PCDFs . . . . .	75
A2 Toxizitätsäquivalente . . . . .	75	A2 Toxic equivalents . . . . .	75
A3 Sicherheitsvorkehrungen . . . . .	75	A3 Safety measures. . . . .	75
A4 Transport. . . . .	75	A4 Transport . . . . .	75
<b>Anhang B</b> Probenahmebericht . . . . .	78	<b>Annex B</b> Sampling report . . . . .	79
Schrifttum . . . . .	82	Bibliography . . . . .	82