

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen gasförmiger Emissionen
Messen von Formaldehyd nach dem
Acetylaceton-Verfahren

VDI 3862

Blatt 6 / Part 6

Gaseous emission measurement
Measurement of formaldehyde by the
acetylacetone method

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

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	2	Preliminary note	2
Einleitung	3	Introduction.	3
1 Anwendungsbereich	5	1 Field of application.	5
2 Grundlage des Verfahrens	5	2 Principle.	5
3 Geräte und Chemikalien	6	3 Apparatus and reagents.	6
3.1 Geräte für die Probenahme	6	3.1 Sampling apparatus.	6
3.2 Geräte für die Analyse.	6	3.2 Analytical apparatus	6
3.3 Chemikalien	7	3.3 Reagents	7
4 Aufbau der Probenahmeeinrichtung	7	4 Sampling set-up	7
5 Durchführen der Messung	8	5 Measurement procedure	8
5.1 Probenahme	8	5.1 Sampling	8
5.2 Probenaufbereitung und analytische Bestimmung	9	5.2 Sample preparation and analytical determination	9
6 Kalibrierfunktion	9	6 Calibration function	9
6.1 Allgemeines	9	6.1 General	9
6.2 Formaldehyd-Stammlösung I	9	6.2 Formaldehyde stock solution I	9
6.3 Formaldehyd-Stammlösung II.	10	6.3 Formaldehyde-stock solution II	10
6.4 Bestimmen der Kalibrierfunktion	10	6.4 Determination of the calibration function	10
7 Auswertung	11	7 Evaluation.	11
7.1 Berechnen der absorbierten Formaldehyd- masse in den Gaswaschflaschen.	11	7.1 Calculation of the mass of formaldehyde absorbed in the gas wash bottles	11
7.2 Berechnen der Formaldehydkonzentration im Abgas.	11	7.2 Calculation of the formaldehyde concentration in the exhaust gas	11
8 Verfahrenskenngrößen	12	8 Method performance data.	12
8.1 Nachweisgrenzen	12	8.1 Limits of detection	12
8.2 Wiederholstandardabweichung	12	8.2 Repeatability standard deviation	12
8.3 Standardabweichungen aus Doppel- bestimmungen	12	8.3 Standard deviations from duplicate determinations	12
9 Querempfindlichkeiten	13	9 Cross-sensitivities	13
10 Qualitätssicherung	14	10 Quality assurance	14
Schrifttum	15	Bibliography	15

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Ausschuss Emissionsmessverfahren
Arbeitsgruppe Messen von Aldehyden und Phenolen

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-bio-meteorologische 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; 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 Innenraumlufthverunreinigungen; Messen von Bodenluftverunreinigungen; Verfahren zur Herstellung von Referenzmaterialien; Prüfpläne für Messgeräte; Validierungsverfahren; Messplanung; Aus-

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; 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;

werteverfahren; 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

Aldehyde und Ketone stellen Verbindungsklassen teiloxidiertes, organischer Substanzen dar, die auf Grund der reaktiven funktionellen Gruppe, der Carbonylgruppe, mehr oder minder schnell zu Folgeprodukten reagieren.

Kurzkettige Aldehyde und Ketone entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen, wie z.B. in Feuerungsanlagen oder in Otto- bzw. Dieselmotoren. Die Reaktivität der Aldehyde, besonders des Einfachsten, des Formaldehyds (Methanal), wird großtechnisch bei der Synthese einiger Kunststoffe genutzt. Die Polymerisation erfolgt jedoch nicht quantitativ, so dass bei der Härtingsphase Formaldehyd entweichen kann.

Aldehyde und Ketone stellen bei der Bildung des Sommersmogs wesentliche Ozonvorläufersubstanzen und Zwischenprodukte dar. So gehören z.B. Peroxi- und Hydroperoxiradikale, die in Kettenreaktionssystemen zu hohen Konzentrationen an Photooxidanzien, insbesondere von Ozon, führen können, zu den Folgeprodukten des photochemischen Abbaus der Aldehyde [1].

Aldehyde wirken sowohl direkt als auch über ihre Reaktionsprodukte schädigend auf die Gesundheit [2]. Formaldehyd zeichnet sich durch stechenden Geruch aus; selbst bei sehr geringen Konzentrationen reizt er die Schleimhäute von Nase, Augen und Atemwegen. Für Formaldehyd existiert ein Grenzwert für die Luft am Arbeitsplatz (TRGS 900) [G1] und von der WHO wird ein Luftqualitätsleitwert [3] angegeben. Formaldehyd wird als Stoff mit krebserregender Wirkung eingestuft (MAK-Liste III, Kategorie 4) [4] und das damalige Bundesgesundheitsamt hat 1977 für die Formaldehydkonzentration in der Luft von Innenräumen einen Richtwert empfohlen [5 bis 7]. Nach der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA Luft) [G2] ist die Emission von Formaldehyd limitiert.

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

Aldehydes and ketones are a class of partially oxidized organic compounds which, owing to the reactive functional group, the carbonyl group, react more or less rapidly to form secondary products.

Short-chain aldehydes and ketones are formed in the incomplete combustion of hydrocarbons or alcohols, for example in fired plants, or in internal combustion or diesel engines. The reactivity of aldehydes, particularly the simplest, formaldehyde (methanal), is used industrially in the synthesis of some plastics. However, polymerization is not quantitative, so that formaldehyde can escape during the curing phase.

Aldehydes and ketones are important ozone precursors and intermediates in the formation of "summer smog". Thus, for example, peroxy and hydroperoxy free radicals which can lead to high concentrations of photo oxidants, in particular ozone, in chain-reaction systems, are included in the secondary products of the photochemical breakdown of aldehydes [1].

Aldehydes are hazardous to health, not only directly, but also via their reaction products [2]. Formaldehyde is distinguished by a pungent aroma; even at very low concentrations it irritates the mucous membranes of the nose, eyes and respiratory pathways. For formaldehyde there is a limiting value for air in the work place (TRGS 900) [G1] and the WHO specifies an air quality guideline [3]. Formaldehyde is classified as a substance suspected to cause cancer (MAC List III, Category 4) [4] and the former German Federal Health Agency, in 1977, recommended a guideline for formaldehyde concentration in indoor air [5 to 7]. The emission of formaldehyde is limited under the First General Administrative Provisions to the German Federal Air Pollution Prevention Act (TA Luft) [G2].