

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen gasförmiger Immissionen
Messen von Peroxiacetylnitrat (PAN)
Herstellen von PAN-Prüfgas
Ambient air measurement
Measurement of peroxyacetyl nitrate (PAN)
Preparation of PAN calibration gas

VDI 2468

Blatt 8 / Part 8

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	4	1 Scope	4
2 Grundlagen	4	2 Principle	4
3 Geräte und Betriebsmittel	5	3 Apparatus and materials	5
4 Aufbau	6	4 Setup	6
5 Durchführung	7	5 Procedure	7
6 Berechnung der Prüfgaskonzentration	8	6 Calculation of the calibration gas concentration	8
7 Verfahrenskenngrößen	9	7 Performance characteristics	9
7.1 Stabilität	9	7.1 Stability	9
7.2 Reaktionsausbeute	10	7.2 Reaction yield	10
7.3 Reproduzierbarkeit	10	7.3 Reproducibility	10
Schrifttum	11	Bibliography	11

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Arbeitsgruppe Messen von Ozon und Peroxiden
Ausschuss Immissionsmessverfahren

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

Für die Kalibrierung gaschromatographischer Analyseverfahren zur Bestimmung von Peroxiacetylnitrat (PAN) nach VDI 2468 Blatt 7 werden PAN-Prüfgase benötigt.

Mischungen von PAN in Stickstoff (ca. 300 ppm) müssen in speziell behandelten Stahlzylindern unter einem Druck von etwa 15 bar bei 10 °C bis 15 °C gelagert werden. Die Unterschreitung dieses Temperaturbereichs führt zur Kondensation des PAN mit potentieller Explosionsgefahr, während die Überschreitung des Temperaturbereichs die thermische Zersetzung von PAN beschleunigt. Auch bei Einhaltung der Temperatur ist die thermische Zersetzung nicht zu vermeiden (Abnahme ca. 10 % pro Monat).

Auch aus einer nach [1] hergestellten Lösung von PAN in Heptan als Stammlösung (PAN-Konzentration ca. 3 g/l) lassen sich PAN-Prüfgase herstellen. Die Stammlösung muss bei –20 °C gelagert werden. Unter diesen Bedingungen ist die Abbaurate geringer als 5 % pro Jahr. Zur Kalibrierung eines PAN-Gaschromatographen wird die Stammlösung mit Hexan verdünnt und anschließend durch einen Flüssiginjektor mittels einer Mikroliterspritze in den Trägergasstrom verdampft. In [2] wird ein Verfahren zur Herstellung von PAN-Kalibriergas aus der Stammlösung mittels Diffusion durch eine PTFE-Membran in einen Stickstoffstrom (Volumenstrom etwa 50 ml/min) beschrieben.

Nachteilig für diese Verfahren ist die thermische Instabilität von PAN, die eine regelmäßige Überprüfung der Stammlösungen mit geeigneten Absolutmethoden erforderlich macht.

Ein weiteres Verfahren zur PAN-Herstellung beruht auf der photolytischen Spaltung von Aceton und der Umsetzung der dabei gebildeten Peroxiacetylradik-

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

For the calibration of gas chromatographic analysis methods for the determination of peroxyacetyl nitrate (PAN) according to VDI 2468 Part 7, PAN calibration gases are needed.

Mixtures of PAN in nitrogen (approx. 300 ppm) must be stored in specially treated steel cylinders under a pressure of approx. 15 bar at 10 °C to 15 °C. Storage at lower temperatures leads to the condensation of PAN with potential danger of explosion, whilst storage at higher temperatures accelerates the thermal decomposition of PAN. Also when stored at the required temperature thermal decomposition cannot be avoided (decrease approx. 10 % per month).

PAN calibration gases can also be prepared from a solution of PAN in heptane as stock solution (PAN concentration approx. 3 g/l) prepared according to [1]. The stock solution must be stored at –20 °C. Under these conditions the decomposition rate is less than 5 % per year. For the calibration of a PAN gas chromatograph, the stock solution is diluted with hexane and subsequently evaporated into the carrier gas flow by a fluid injector using a microlitre syringe. In [2] a method is described to prepare PAN calibration gas from the stock solution by diffusion through a PTFE membrane into a nitrogen flow (volume flow rate approx. 50 ml/min).

A drawback of this method is the thermal instability of PAN which requires regular verification of the stock solutions using suitable absolute methods.

Another method for the preparation of PAN is based on the photolytic cleavage of acetone to yield peroxyacetyl radicals and the reaction of these radicals with