

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen von Innenraumluftverunreinigungen
Messen von Phthalaten mit GC/MS

VDI 4301

Blatt 6 / Part 6

Measurement of indoor air pollution
Measurement of phthalates with GC/MS

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	3	Preliminary note	3
Einleitung	3	Introduction	3
1 Anwendungsbereich	4	1 Scope	4
2 Normative Verweise	5	2 Normative references	5
3 Grundlagen	5	3 Fundamentals	5
3.1 Eigenschaften und Vorkommen	5	3.1 Properties and occurrence	5
3.2 Freisetzung, Umweltverhalten und Exposition	8	3.2 Release, environmental behavior and exposure	8
3.3 Gesetzliche Regelungen	9	3.3 Legislative regulations	9
4 Innenraumluft	9	4 Indoor air	9
4.1 Messplanung und Qualitätssicherung	9	4.1 Measurement planning and quality assurance	9
4.2 Probenahme durch Adsorption mit anschließender Thermodesorption	10	4.2 Sampling by adsorption with subsequent thermal desorption	10
4.3 Probenahme durch Adsorption mit anschließender Lösemittelextraktion	12	4.3 Sampling by adsorption and subsequent solvent extraction	12
5 Kalibrierung	15	5 Calibration	15
5.1 Kalibrierung des Thermodesorptions- verfahrens (TDS-Ausführungsbeispiel)	16	5.1 Calibration of the thermal desorption methods (practical example for TDS)	16
5.2 Kalibrierung des Lösemittelextraktions- verfahrens (Florisil®-Ausführungsbeispiel)	17	5.2 Calibration of the solvent extraction method (practical example for Florisil®)	17
6 Identifizierung und Quantifizierung	19	6 Identification and quantification	19
6.1 Gaschromatografie	19	6.1 Gas chromatography	19
6.2 Massenspektrometrische Analyse	20	6.2 Mass spectrometric analysis	20

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Fachbereich Umweltmesstechnik

	Seite		Page
7 Auswertung	25	7 Evaluation	25
7.1 Ermittlung der Kalibriergeraden exemplarisch für DEHP	25	7.1 Establishment of the calibration lines exemplary for DEHP	25
7.2 Berechnung der Konzentrationen in den Messlösungen	26	7.2 Calculation of the concentrations in the measurement solutions	26
8 Berechnen des Ergebnisses	28	8 Calculation of the result	28
8.1 Masse in der Probe	28	8.1 Mass in the sample	28
8.2 Konzentration in der Raumluft	28	8.2 Concentration in indoor air	28
9 Verfahrenskenngrößen	29	9 Performance characteristics	29
9.1 Nachweisgrenze	29	9.1 Detection limit	29
9.2 Bestimmungsgrenze und Blindwertproblematik	29	9.2 Quantification limit of and problems related to the blank values	29
9.3 Vergleichsstandardabweichung und Wiederholstandardabweichung	31	9.3 Reproducibility standard deviation and repeatability standard deviation.	31
9.4 Konzentrationen in der Innenraumluft	31	9.4 Concentrations in the indoor air	31
9.5 Ringversuche	31	9.5 Round robin tests	31
10 Qualitätssicherung, Dokumentation	33	10 Quality assurance, documentation	33
10.1 Überprüfen des Verfahrens und Blindwertbestimmung	33	10.1 Method verification and determination of blanks.	33
10.2 Maßnahmen zur Minimierung des Blindwerts	34	10.2 Measures for blank value minimization.	34
10.3 Dokumentation.	34	10.3 Documents.	34
11 Störungen	34	11 Interferences	34
Schrifttum	35	Bibliography	35
Anhang A Lösemittelwischproben	37	Annex A Solvent wipe samples	37
A1 Messstrategie	37	A1 Measurement strategy.	37
A2 Auswahl der zu beprobenden Fläche	37	A2 Selection of a surface for sampling.	37
A3 Probenahme und Aufbereitung der Lösemittelwischproben	38	A3 Sampling and conditioning of the wipe sample of solvents	38
A4 Berechnung des Ergebnisses	39	A4 Computation of the result.	39
Anhang B Probenahme von Hausstaub	41	Annex B Sampling of house dust	41
B1 Definition und Charakterisierung von Hausstaub.	41	B1 Definition and characterization of house dust.	41
B2 Messstrategie	42	B2 Measurement strategy.	42
B3 Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien zur Probenahme und Analyse.	43	B3 Apparatus, operating materials and chemicals for sampling and analyse	43
B4 Vorbereitung des Raumes zur Probenahme.	43	B4 Preparation of the room for sampling.	43
B5 Probenahme.	44	B5 Sampling	44
B6 Geräteblindwert bei der Hausstaubprobenahme	45	B6 Apparatus blank value for house dust sampling	45
B7 Probenaufbereitung	45	B7 Sample preparation	45
B8 Angabe der Ergebnisse	46	B8 Presentation of results	46
Anhang C Exemplarisches Probenahmeprotokoll 47		Annex C Exemplary sampling protocol	48

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser VDI-Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi-richtlinien.de), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser VDI-Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Einleitung

Die Richtlinienreihe VDI 4301 beschreibt Messverfahren für unterschiedliche Innenraumluftschadstoffe:

- Blatt 1 Messen der Stickstoffdioxidkonzentration; Manuelles fotometrisches Verfahren (Saltzman)
- Blatt 2 Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan); GC/MS-Verfahren
- Blatt 3 Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan); GC/ECD-Verfahren
- Blatt 4 Messen von Pyrethroiden und Piperonylbutoxid in Luft, Hausstaub und Lösemittel-Wischproben
- Blatt 5 Messen von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf Basis phosphororganischer Verbindungen; Phosphorsäureestern

Blatt 6 Messen von Phthalaten mit GC/MS

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/4301.

Weitere messtechnische Methoden, die primär für den Immissionsbereich erarbeitet wurden, sich aber auch für Innenraumluftmessungen eignen und erprobt sind, befinden sich in den entsprechenden Richtlinien(reihen) der Immissionsmessverfahren:

- VDI 2100 Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, einschließlich der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe mittels Gaschromatografie
- VDI 3484 Messen von Formaldehyd
- VDI 3492 Messen von faserförmigen Partikeln
- VDI 3498 Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF)

Preliminary note

The content of this guideline has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the guideline VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this guideline without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions specified in the VDI Notices (www.vdi-richtlinien.de).

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this guideline.

Introduction

Series of guidelines VDI 4301 describes the measurement methods for various indoor air pollutants:

- Part 1 Determination of the concentration of nitrogen dioxide; Manual photometric method (Saltzman)
- Part 2 Measurement of pentachlorophenol (PCP) and γ -hexachlorocyclohexane (lindane); GC/MS method
- Part 3 Measurement of pentachlorophenol (PCP) and γ -hexachlorocyclohexane (lindane); GC/ECD method
- Part 4 Measurement of pyrethroids and piperonyl butoxide in air, house dust and solvent wipe samples
- Part 5 Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorous compounds; Phosphoric acid ester

Part 6 Measurement of phthalates with GC/MS

A catalogue of all available parts of this series of guidelines can be accessed on the internet at www.vdi.de/4301.

Other measurement methods, designed primarily for ambient air measurements, but also suitable and proven for the use in indoor air measurements, are described in the corresponding guideline (series) of the ambient air measurement methods:

- VDI 2100 Measurement of volatile organic compounds including the volatile halogenated hydrocarbons by means of gas chromatography
- VDI 3484 Measurements of formaldehyde
- VDI 3492 Measurement of fibrous particles
- VDI 3498 Measurement of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF)

- VDI 2464 Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB), polybromierten Diphenylethern (PBDE), Hexabromcyclododecan, Hexabrombenzol
- DIN ISO 12884 und DIN ISO 16362 Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)

Für die allgemeine Messplanung von Innenraumluftmessungen sind die Vorgaben der Richtlinie VDI 4300 Blatt 1 oder DIN EN ISO 16000-1 zugrunde zu legen. Die Folgeblätter der Richtlinienreihe VDI 4300 beschreiben die Vorgehensweisen für einzelne Substanzen oder Substanzklassen.

In dieser Richtlinie wird die vom Rat von Sachverständigen für Umweltfragen in seinem Sondergutachten gegebene Definition für Innenräume zugrunde gelegt [1]: Wohnungen mit Wohn-, Schlaf-, Bastel-, Sport- und Kellerräumen, Küchen und Badezimmern, Arbeitsräume bzw. Arbeitsplätze in Gebäuden, die nicht im Hinblick auf Luftschadstoffe arbeitschutzrechtlichen Kontrollen unterliegen (z.B. Büros, Verkaufsräume), öffentliche Gebäude (z.B. Gaststätten, Theater, Kinos und andere Veranstaltungsräume) sowie Fahrgasträume von Kraftfahrzeugen und öffentlichen Verkehrsmitteln.

1 Anwendungsbereich

Die Richtlinie beschreibt die Probenahme und Analyse von Phthalsäurediestern in der Innenraumluft, im Hausstaub und in Lösemittelwischproben mittels Gaschromatografie/Massenspektrometrie.

Für die **Innenraumluft** werden zwei alternative Probenahme- und Aufbereitungsverfahren festgelegt, deren Vergleichbarkeit in einem arbeitsgruppeninternen Ringversuch belegt wurde [2]. Die Probenahme kann durch Adsorption auf Thermodesorptionsröhrchen erfolgen, die z.B. mit Tenax[®] oder Glaswolle gefüllt sind und anschließend mittels Thermodesorption aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Probenahme durch Adsorption auf Adsorbentien, z.B. Florisil[®], erfolgen, die anschließend mittels Lösemittelextraktion aufgearbeitet werden [3; 4].

Das Verfahren ist für die Messung von Dimethylphthalat bis Di-n-octylphthalat in der Luft von Innenräumen für eine Probenahmedauer von 2 h bis 24 h je nach Methode ausgelegt. Damit können unter Berücksichtigung des Methodenblindwerts Konzentrationen von z.B. 100 ng/m³ für Di(2-ethylhexyl)phthalat bzw. 10 ng/m³ für Dimethylphthalat erfasst werden.

Anmerkung 1: Die Probenahme auf PU-Schäumen [5] wird in dieser Richtlinie nicht beschrieben, da die Reinigung und die Bewälti-

- VDI 2464 Measurement of polychlorinated biphenyls (PCB), polychlorinated diphenyl ethers (PBDE), hexabromocyclododecane, hexabromobenzene
- DIN ISO 12884 and DIN ISO 16362 Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

The general measurement plan for indoor air measurements shall be based on the requirements specified in guideline VDI 4300 Part 1 or DIN EN ISO 16000-1. The other parts of this series of guidelines VDI 4300 describe the procedures for individual substances or substance groups.

The definition of indoor environment given by the German Council of Environmental Advisors in its special survey is taken as basis in this guideline [1]: Dwellings having living rooms, bedrooms, DIY (do-it-yourself) rooms, sports rooms and cellars, kitchens and bathrooms, workrooms or workplaces in buildings which are not subject to health and safety inspections with respect to air pollutants (e.g., offices, salesrooms), public buildings (e.g., restaurants, theatres, cinemas and other meeting rooms) and passenger cabins of motor vehicles and public transport.

1 Scope

This guideline describes the sampling and analysis of phthalic acid diesters in indoor air, in house dust and in solvent wipe samples by means of gas chromatography/mass spectrometry.

Two alternative sampling and processing methods, whose comparability has been proven in an internal round robin test, are specified for **indoor air** [2]. Sampling can take place by adsorption on thermal desorption tubes that are, e.g., filled with Tenax[®] or glass wool and are subsequently processed by means of thermal desorption. Alternatively, sampling can take place by adsorption on adsorbents, e.g., Florisil[®] that are subsequently processed by means of extraction of solvents [3; 4].

The method is designed for the measurement of dimethyl phthalate up to di-n-octyl phthalate in indoor air for a sampling duration of 2 h to 24 h depending on the method. Concentrations of, e.g., 100 ng/m³ for di(2-ethylhexyl)phthalate or respectively 10 ng/m³ for dimethyl phthalate can be measured with this method in due consideration of the method blank value.

Note 1: Sampling on PU foams [5] is not described in this guideline because cleaning and problems related to blank values are associ-

gung der Blindwertproblematik mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden sind.

Anmerkung 2: Es ist zu beachten, dass die Analyse von Phthalaten zusätzliche bzw. andere Anforderungen an die Thermodesorption im Vergleich zur VOC-Analyse stellt.

Im **Hausstaub** können, abhängig von der Probenahmetechnik, die Verbindungen Dimethylphthalat bis Di-iso-undecylphthalat analysiert werden [6]. Hierbei muss mit Minderbefunden der leichtflüchtigen Phthalate wie Dimethylphthalat gerechnet werden. Die Untersuchung von Hausstaubproben ist ausschließlich als Screeningverfahren geeignet. Sie liefert nur orientierende Werte und ist nicht zur abschließenden Bewertung eines möglichen Handlungsbedarfs geeignet.

In den **Lösemittelwischproben** können Dimethylphthalat bis Di-iso-undecylphthalat analysiert werden. Lösemittelwischproben sind unterstützend für eine Quellsuche geeignet.

Anmerkung 3: Das Verfahren ist prinzipiell auch für die Analyse von anderen Phthalaten, Adipaten und Cyclohexandicarbonsäureestern geeignet. Die Eignung ist durch Ermittlung von Verfahrenskenngrößen zu belegen.

ated with substantial additional efforts.

Note 2: Attention should be paid to the fact that the analysis of phthalates presents additional or respectively different challenges to thermal desorption in comparison with VOC analysis.

Depending on the sampling method, the compounds dimethyl phthalate to diisoundecyl phthalate can be analyzed in **house dust** [6]. Lower results of volatile phthalates such as dimethyl phthalate shall be taken into account. The investigation of house dust samples is only appropriate as screening method. This investigation only results in indicative values and is not acceptable for a final assessment of a potential need for action.

Dimethyl phthalate to diisoundecyl phthalate can be analyzed in **solvent wipe samples**. Solvent wipe samples are supportively appropriate for source identification.

Note 3: Basically, the method is suitable also for the analysis of other phthalates, adipates and cyclohexane dicarbon acid esters. The suitability shall be proven by determination of the performance characteristics.