

DIN ISO 16000-33



Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2023-08-09
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 16000-33:2017-12

Entwurf

**Innenraumluchtverunreinigungen –
Teil 33: Bestimmung von Phthalaten mit
Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)
(ISO/DIS 16000-33:2023);
Text Deutsch und Englisch**

Indoor air –

Part 33: Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)
(ISO/DIS 16000-33:2023);
Text in German and English

Air intérieur –

Partie 33: Détermination des phthalates par chromatographie en phase
gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM) (ISO/DIS 16000-33:2023);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-06-09 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 106 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist [JJJJ]-MM-TT].

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	5
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	6
Vorwort	9
Einleitung	10
1 Anwendungsbereich.....	11
2 Normative Verweisungen	11
3 Begriffe	11
4 Probenahmeverfahren und analytische Geräte	12
4.1 Allgemeines	12
4.2 Probenahme durch Adsorption mit anschließender Thermodesorption	12
4.2.1 Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien	12
4.2.2 Vorbereitung der Thermodesorptionsröhrchen	13
4.2.3 Probenahme	14
4.3 Probenahme durch Adsorption mit anschließender Lösemittlextraktion.....	14
4.3.1 Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien	14
4.3.2 Vorbereitung des Florisil® ² und der Adsorptionsröhrchen.....	15
4.3.3 Hinweise zur Verwendung von Florisil® ²	16
4.3.4 Probenahme	16
4.3.5 Probenaufbereitung	17
5 Kalibrierung	18
5.1 Allgemeines	18
5.2 Kalibrierung des Thermodesorptionsverfahrens.....	18
5.3 Kalibrierung des Lösemittlextraktionsverfahrens.....	19
6 Identifizierung und Quantifizierung	19
6.1 Massenspektrometrische Analyse.....	19
7 Aufstellung der Kalibrierkurven und Berechnung der Analytmasse.....	24
7.1 Aufstellung der Kalibrierkurven	24
7.2 Berechnung der Analytmasse	24
8 Berechnung der Innenraumluftkonzentrationen.....	26
9 Verfahrenskenngrößen.....	26
9.1 Nachweisgrenze	26
9.2 Bestimmungsgrenze und Blindwertproblematik.....	26
9.3 Vergleichsstandardabweichung und Wiederholstandardabweichung.....	27
10 Qualitätssicherung.....	29
10.1 Überprüfung des Verfahrens und Blindwertbestimmung.....	29
10.1.1 Feldblindwert der Innenraumluft.....	29
10.1.2 Analytischer Laborblindwert.....	29

10.2	Maßnahmen zur Minimierung des Blindwerts	30
10.3	Dokumentation	30
11	Störungen	30
Anhang A (informativ) Allgemeine Informationen zu Phthalaten		31
A.1	Eigenschaften und Vorkommen	31
A.2	Freisetzung und Umweltverhalten	33
A.3	Gesetzliche Regelungen	34
Anhang B (informativ) Probenahme durch Adsorption mit ODS-Festphasenscheibe oder SDB-Copolymer-Kartusche		35
B.1	Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien	35
B.2	Probenahme	37
B.3	Vorbereitung der Testlösung	38
B.4	Blindwerttest	38
B.5	Wiederfindungstest	38
B.6	Vergleichsmessungen	39
Anhang C (informativ) Lösemittel-Wischproben als Phthalat-Screeningverfahren		41
C.1	Messstrategie	41
C.2	Auswahl der zu beprobenden Fläche	42
C.3	Probenahme und Aufbereitung der Lösemittel-Wischproben	42
C.3.1	Probenahme	42
C.3.2	Extraktion und Analyse (Ausführungsbeispiel)	43
C.4	Berechnung des Ergebnisses	43
Anhang D (informativ) Screening-Verfahren für Phthalate in Hausstaubproben		44
D.1	Definition und Charakterisierung von Hausstaub	44
D.2	Messstrategie	45
D.3	Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien zur Probenahme und Analyse	45
D.4	Vorbereitung des Raums zur Probenahme	45
D.5	Probenahme	46
D.6	Geräteblindwert bei der Hausstaubprobenahme	46
D.7	Probenaufbereitung	46
D.8	Angabe der Ergebnisse	47
Anhang E (informativ) Ausführungsbeispiel für die Kalibrierung des Thermodesorptionsverfahren		48
E.1	Lösung der internen Standards	48
E.2	Stammlösungen	48
E.2.1	Stammlösungen I der Phthalate	48
E.2.2	Stammlösung II der Phthalate	48
E.3	Kalibrierlösungen	48
Anhang F (informativ) Ausführungsbeispiel für die Kalibrierung des Lösemittelextraktionsverfahrens mit Florisil®		50
F.1	Lösung des internen Standards	50
F.2	Stammlösungen	50
F.2.1	Stammlösungen I der Phthalate	50
F.2.2	Stammlösungen II der Phthalate	50
F.3	Kalibrierlösungen	50
Anhang G (informativ) Ausführungsbeispiel für die Gaschromatographie nach thermischer Desorption		52
Anhang H (informativ) Ausführungsbeispiel für die Gaschromatographie nach Lösemittelextraktion		53
Anhang I (informativ) Blindwertbedingte Schwierigkeiten		54

I.1	Ausführungsbeispiel für das Tenax® TA-Verfahren	54
I.2	Ausführungsbeispiel für das Florisil®-Verfahren.....	54
	Anhang J (informativ) Beispiel für ein Probenahmeprotokoll.....	55
	Literaturhinweise.....	56

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde von der Arbeitsgruppe ISO/TC 146/SC 6/WG 3 „Messen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Innenraumluft“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Air Quality“, Subcommittee (SC 6), „Indoor Air“, erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm war der Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss maßgeblich maßgeblich beteiligt.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des Norm-Entwurfes beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 16000-1	siehe	DIN EN ISO 16000-1
ISO 16000-5	siehe	DIN EN ISO 16000-5
ISO 16000-6	siehe	DIN ISO 16000-6

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 16000-33:2017-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Es wird ein alternatives Sorbens beschrieben, welches zur Analyse verwendet werden kann.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5492, *Sensorische Analyse — Vokabular*

DIN EN ISO 8589, *Sensorische Analyse — Allgemeiner Leitfaden für die Gestaltung von Prüfräumen*

DIN EN ISO 8199, *Wasserbeschaffenheit — Allgemeine Anleitung zur Zählung von Mikroorganismen durch Kulturverfahren*

DIN EN ISO 9169, *Luftbeschaffenheit — Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung*

DIN ISO 12219-1, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 1: Gesamtfahrzeugprüfkammer — Spezifikation und Verfahren zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Fahrgastzelle*

DIN ISO 12219-2, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 2: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Probenbeutel-Verfahren*

DIN ISO 12219-3, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 3: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Mikroprüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-4, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 4: Verfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Kleinprüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-5, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 5: Screeningverfahren für die Bestimmung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Statisches Prüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-6, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 6: Verfahren für die Bestimmung von schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen bei höheren Temperaturen — Kleinprüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-7, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 7: Geruchsbestimmung in der Innenraumluf von Straßenfahrzeugen und Emissionsprüfkammerluf von Bestandteilen der Innenausstattung durch olfaktorische Messungen*

DIN ISO 12219-8, *Innenraumluf von Straßenfahrzeugen — Teil 8: Handhabung und Verpacken von Materialien und Komponenten für Emissionsprüfungen*

DIN ISO 12884, *Außenluf — Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe — Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse*

DIN EN 14412, *Innenraumlufqualität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen — Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung*

DIN EN ISO 16017-1, *Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz — Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie — Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe*

DIN EN ISO 16017-2, *Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz — Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie — Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern*

DIN ISO 16362, *Außenluft — Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

VDI 2464 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — GC/MS-Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180*

VDI 2464 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB*

VDI 2464 Blatt 3, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol mit GC/MS*

VDI 3484 Blatt 1, *Messen von gasförmigen Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Prüfgasen — Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach dem Sulfit-Pararosanilin-Verfahren*

VDI 3484 Blatt 2, *Messen von gasförmigen Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach der Acetylaceton-Methode*

VDI 3498 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen — Verfahren mit großem Filter*

VDI 3498 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen — Verfahren mit kleinem Filter*

VDI 4252 Blatt 2, *Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft — Aktive Probenahme von Bioaerosolen — Abscheidung von luftgetragenen Schimmelpilzen auf Gelatine/Polycarbonat-Filtern*

VDI 4253 Blatt 2, *Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft — Verfahren zum kulturellen Nachweis der Schimmelpilzkonzentrationen in der Luft — Indirektes Verfahren nach Probenahme auf Gelatine/Polycarbonat-Filtern*

VDI 4300 Blatt 1, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Allgemeine Aspekte der Messstrategie*

VDI 4300 Blatt 2, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)*

VDI 4300 Blatt 4, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) in der Innenraumluft*

VDI 4300 Blatt 7, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Luftwechselzahl in Innenräumen*

VDI 4300 Blatt 9, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Kohlendioxid (CO₂)*

VDI 4300 Blatt 11, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für die Erfassung von luftgetragenen Partikeln im Innenraum — PM_{2,5}-Fraktion*

VDI 4301 Blatt 1, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen der Stickstoffdioxidkonzentration — Manuelles photometrisches Verfahren (Saltzman)*

VDI 4301 Blatt 2, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) — GC/MS-Verfahren*

VDI 4301 Blatt 3, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) — GC/ECD-Verfahren*

VDI 4301 Blatt 4, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pyrethroiden und Piperonylbutoxid in Luft*

VDI 4301 Blatt 5, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf Basis phosphororganischer Verbindungen — Phosphorsäureester*

VDI 4301 Blatt 6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Phthalaten mit GC/MS*

VDI 2464 Blatt 4, *Messen von Immissionen; Messen von Innenraumluft — Messen von persistenten, schwerflüchtigen Organohalogenverbindungen*

VDI 4302 Blatt 1, *Geruchsprüfung von Innenraumluft und Emissionen aus Innenraummaterialien*

Folgende VDI-Richtlinien sind in Vorbereitung:

VDI 4300 Blatt 12, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie und Bestimmung von ultrafeinen Partikeln*

VDI 4301 Blatt 7, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Carbonsäuren*

VDI 2464 Blatt 4, *Messen von Immissionen; Messen von Außen- und Innenraumluft — Messen von schwerflüchtigen und persistenten halogen-organischen Verbindungen (POP) mit GC/HRMS*

Vorwort

ISO (International Organisation für Normung) ist ein weltweiter Zusammenschluss von nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erarbeitung von Internationalen Normen wird normalerweise durch technische Komitees von ISO durchgeführt. Jedes Mitgliedsorgan, das an einem Thema, für das ein technisches Komitee eingerichtet wurde, interessiert ist, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. International Organisationen, staatliche und nicht staatliche, nehmen in Verbindung mit ISO ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet in allen Fragen der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die zur Erarbeitung dieses Dokumentes angewandt wurden und die für die Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Richtlinien, Teil 1 beschrieben. Insbesondere sind die unterschiedlichen Genehmigungskriterien zu beachten, die für die verschiedenen Arten von ISO-Dokumenten erforderlich sind. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den redaktionellen Regeln der ISO/IEC-Direktive, Teil 2 erstellt (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokumentes Gegenstand von Patentrechten sein können. ISO ist nicht verantwortlich für die Identifizierung solcher Patentrechte. Einzelheiten zu allen Patentrechten, die während der Entwicklung des Dokumentes identifiziert wurden, finden Sie in der Einleitung und/oder der ISO-Liste der eingegangenen Patentmeldungen (siehe www.iso.org/patents).

Alle in diesem Dokument verwendeten Markennamen stellen eine Information für den Leser dar und stellen keine Anerkennung derselben dar.

Eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, die Bedeutung von ISO-spezifischen Begriffen und Ausdrücken im Zusammenhang mit der Konformitätsbewertung sowie Informationen über die Einhaltung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) bei den technischen Handelshemmnissen (TBT) durch ISO finden Sie unter www.iso.org/iso/forword.html.

Dieses Dokument wurde vom technischen Komitee ISO/TC 146, *Air quality*, Unterkomitee SC 6, *Indoor air*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe annulliert und ersetzt die erste Ausgabe (ISO 16000-33:2017), die technisch überarbeitet wurde.

Die wichtigsten Änderungen gegenüber der vorherigen Ausgabe sind folgende:

— Es wird ein alternatives Adsorbens beschrieben, welches ebenfalls eingesetzt werden kann.

Eine Liste alle Teile der ISO 16000-er Reihe finden Sie auf der ISO-Webseite.

Alle Rückmeldungen und Fragen zu diesem Dokument sollten an die nationale Normungsorganisation des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Gremien finden Sie unter www.iso.org/members.html.

Einleitung

In den unterschiedlichen Teilen der ISO 16000 werden allgemeine Anforderungen an die Messung von Innenraumluftverunreinigungen sowie die für die einzelnen Stoffe bzw. Stoffgruppen wichtigen Randbedingungen beschrieben, die vor oder während der Messung zu beachten sind. Weiterhin werden auch die Messverfahren selber behandelt (siehe Vorwort).

Die Definition des Innenraumes ist ISO 16000-1 zu entnehmen: Wohnungen [Wohn-, Schlaf-, Bastel-, Sport- und Kellerräume, Küchen und Badezimmer], Arbeitsräume bzw. Arbeitsplätze in Gebäuden, die nicht im Hinblick auf Luftschadstoffe Gesundheits- und Sicherheitsinspektionen unterliegen (z. B. Büros, Verkaufsräume), öffentliche Gebäude (z. B. Gaststätten, Theater, Kinos und andere Veranstaltungsräume) sowie die Fahrgasträume von Kraftfahrzeugen und öffentlichen Verkehrsmitteln gehören zu den wichtigsten Arten von Innenräumen.

Phthalate, die Diester der ortho-Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure), werden aus täglichen Gebrauchsgegenständen, die aus Weich-Polyvinylchlorid (PVC) bestehen, in die Innenraumluft emittiert. Üblicherweise werden Phthalate als Weichmacher in Weich-PVC eingesetzt. Die vier am häufigsten eingesetzten Phthalate sind Di-iso-decylphthalat (DiDP), Di-iso-nonylphthalat (DiNP), Di-2-Ethylhexylterephthalat (DOTP) und DI-Isononyl-Cyclohexan-dicarboxylat (DINCH®) aber auch andere Gruppen an Estern sind verfügbar. Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP), Di-n-butyl-phthalat (DBP) und Benzyl-n-butyl-phthalat (BBP) wurden in Europa verwendet, bis neuere regulatorische Entwicklungen die Verwendung dieser Stoffe bei der Herstellung neuer Erzeugnisse einschränken. Sie können jedoch in derzeit in Gebrauch befindlichen Erzeugnissen enthalten und daher Gegenstand einer Untersuchung sein. Eine Übersicht zu den wichtigsten Phthalaten, ihren Abkürzungen und mehreren wichtigen Substanzeigenschaften wird in Tabelle A.1 wiedergegeben. Diese Phthalate können in Innenräumen mithilfe der in diesem Teil der ISO 16000 spezifizierten analytischen Verfahren mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie bestimmt werden.

1 Anwendungsbereich

In diesem Dokument werden Anforderungen an die Probenahme und die Analyse von Phthalaten in der Innenraumluft festgelegt. Weiterhin werden die Probenahme und die Analyse von Phthalaten im Hausstaub und in Lösemittelwischproben von Oberflächen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie beschrieben.

Für die Innenraumluft werden zwei alternative Probenahme- und Aufbereitungsverfahren festgelegt, deren Vergleichbarkeit in einem Ringversuch belegt wurde. [1] Die Probenahme kann auf Adsorptionsröhrchen erfolgen, die anschließend mit Thermodesorption aufbereitet und mittels GC-MS analysiert werden. Alternativ kann die Probenahme durch Adsorption auf anderweitigen Sorbenzien, wie exemplarisch in Anhang B beschrieben, erfolgen, die anschließend mittels Lösemittlextraktion und GC-MS analysiert werden.

Im Hausstaub, können, abhängig von der Probenahmetechnik, die Verbindungen Dimethylphthalat bis Di-isoundecylphthalat analysiert werden, wie in Anhang D beschrieben [2]. Die Untersuchung von Hausstaubproben ist ausschließlich als Screeningverfahren geeignet. Sie liefert nur orientierende Werte und ist nicht zur abschließenden Bewertung eines möglichen Handlungsbedarfes geeignet.

In den Lösemittelwischproben können, wie im informativen Anhang C beschrieben, Dimethylphthalat bis Di-isoundecylphthalat analysiert werden. Lösemittelwischproben sind für eine nicht-quantitative Quellensuche geeignet.

ANMERKUNG Das Verfahren ist prinzipiell auch für die Analyse von anderen Phthalaten, Adipaten und Cyclohexandicarbonsäureestern geeignet. Die Eignung ist aber durch die Ermittlung von Verfahrenskenngrößen in jedem Fall zu belegen.

Allgemeine Informationen zu Phthalaten können Anhang A entnommen werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 16000-6:2021, *Indoor air — Part 6: Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS FID*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online browsing platform: verfügbar unter: <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

4 Probenahmeverfahren und analytische Geräte

4.1 Allgemeines

Die Probenahme der Innenraumluft erfolgt entweder durch Adsorption auf mit Quarzwolle und Tenax® TA¹ gefüllten Thermodesorptionsröhrchen oder auf Sorbenzien, wie Florisil®², Oktadecyl Silikat (ODS), und Styrendivinylbenzol Kopolymeren (SDB) mit anschließender Lösemittlextraktion [1][3][x]. Die Anzahl zur Lösemittlextraktion eingesetzten Lösemittelvolumina sollten möglichst geringgehalten werden, um die Blindwertproblematik zu minimieren. Alle verwendeten Geräte und Betriebsmittel sollten von hinreichender Reinheit, d.h. ohne nachweisbare Mengen der zu untersuchenden Verbindungen, sein.

Die Erfahrungen aus dem Ringversuch haben gezeigt, dass erhebliche Blindwertunterschiede durch das verwendete Lösemittel verursacht werden können. Daher muss eine Überprüfung jeder neuen Lösemittelflasche auf eine Phthalatkontamination vor Gebrauch erfolgen [1].

ANMERKUNG Die Erfahrungen des Ringversuchs haben gezeigt, dass ein Ausspülen mit blindwertfreiem Lösemittel (keine nachweisbaren Phthalate) ausreichend ist, um die Kontaminationen aus den Apparaturen zu entfernen, und dass eine Reinigung durch Ausglühen mit anschließender Deaktivierung der ausgeheizten Glasgeräte nicht zwingend erforderlich ist.

Bei der Probenahme der Innenraumluft muss die ubiquitäre Verbreitung der Phthalate berücksichtigt werden um eine Kontamination der Probe zu vermeiden. Die zu beachtenden Maßnahmen zur Minimierung der Blindwerte sowie die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren sind in den jeweiligen Abschnitten ausführlich dargestellt. Weitere Hinweise zur Qualitätssicherung und Blindwertproblematik, die grundsätzlich beachtet werden müssen, sind in Abschnitt 10 aufgeführt.

4.2 Probenahme durch Adsorption mit anschließender Thermodesorption

Es sind die in ISO 16000-6 festgelegten Geräte, Reagenzien und Materialien mit den folgenden zusätzlichen spezifischen Anforderungen zu verwenden:

4.2.1 Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien

4.2.1.1 Thermodesorptionsröhrchen, Röhrchen aus Edelstahl, inert-beschichtetem Stahl oder Glas, befüllt mit einem fixierten 1 cm dicken, lose gepackten Quarzwollpfropfen und einem sich anschließendem Sorbens, mindestens 200 mg, z.B. Tenax® TA,¹ 20/35 (siehe ISO 16000-6:2021).

4.2.1.2 Probenahmesystem nach Bild 1

4.2.1.3 Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom im Bereich 50 ml/min bis 200 ml/min unter Probenahmebedingungen; empfohlenes Probenahmevervolumen etwa 20 l bis etwa 70 l.

4.2.1.4 Gasvolumenmessgerät, die maximale Messunsicherheit darf 5 % nicht überschreiten.

1 Tenax® TA ist die Herstellerbezeichnung des Produktes, hergestellt von Buchem BV. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

2 Florisil® ist die Herstellerbezeichnung des Produktes hergestellt von U.S. Silica, Inc. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

4.2.1.5 Laborausstattung zur Probenahme, Hygrometer, Thermometer, Barometer.

4.2.1.6 Interne Standards, werden benötigt als qualitätssichernde Maßnahme für das gesamte analytische Verfahren einschließlich der Probenahme; geeignete Beispiele enthalten: die ringdeutერიerten Verbindungen D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP sowie das nicht-deutერიerte Diallylphthalat (DAIP), siehe Abschnitt 5 und Tabelle 3. Die Standards sollten, wie in ISO 16000-6 festgelegt, in phthalat-freiem Methanol so angesetzt werden, dass eine maximale Injektion von 1 µl die gleiche Masse des Analyten auf das Probenahmeende der Probenahmeröhrchen aufbringt, die voraussichtlich während der Probenahme gesammelt wird.

4.2.1.7 Thermodesorptionseinheit, gekoppelt mit GC/MS für die zweistufige thermische Desorption der Sorptionsröhrchen und den Transfer der desorbierten Dämpfe mithilfe eines Inertgasstroms in einen Gaschromatographen (GC), der mit einem Massenspektrometer (MS) als Detektor ausgerüstet ist.

ANMERKUNG Als Adsorptionsmittel kann nach entsprechender Verfahrensvalidierung auch deaktivierte (silanisierte) Glaswolle oder Quarzwolle eingesetzt werden.

4.2.2 Vorbereitung der Thermodesorptionsröhrchen

Die Verwendung von Tenax® TA¹-Röhrchen mit Quarzwolle setzt die Kenntnis der ISO 16000-6 voraus. Die vorbereiteten und vorkonditionierten Sorptionsröhrchen sind kommerziell erhältlich. Sie können auch selbst im Laboratorium wie folgt gepackt werden:

Ein lockergestopfter Quarzwollpfropfen, üblicherweise mit einem Edelstahlgewebe fixiert, wird an einem Ende des Röhrchens eingesetzt und die benötigte Masse des Sorbens hinter dem Quarzwollpfropfen eingefüllt. Zur anschließenden Fixierung des Sorbens wird üblicherweise ein weiterer Quarzwollpfropfen oder ein Edelstahlgewebe hinter dem Sorbens platziert.

Zur Sicherstellung der Sorptionskapazität müssen mindestens 200 mg an Sorbens je Thermodesorptionsröhrchen eingesetzt werden.

ANMERKUNG In EN ISO 16017-1:2000, Anhang B ist die Bestimmung des Durchbruchvolumens festgelegt. Die Durchbruchvolumina sind proportional zu den Maßen und zu den Massen an Sorbens. Als Faustregel gilt, dass sich das Sicherheitsprobenahmevolumen verdoppelt, wenn die Bettlänge des Sorbens (unter Beibehaltung des Röhrchendurchmessers) verdoppelt wird.

Nach dem Befüllen der Thermodesorptionsröhrchen (z. B. mit Tenax® TA¹) werden diese etwa 8 h bei 280 °C und anschließend etwa 30 min bei 300 °C im Inertgasstrom (100 ml/min) konditioniert. Die gereinigten Sorptionsröhrchen werden verschlossen und in einem Behälter, der Kontaminationen der Probe verhindert, bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert.

Eine repräsentative Anzahl an konditionierten Röhrchen ist unter Verwendung der gleichen Messparameter zur Bestimmung des Blindwertes zu analysieren um sicherzustellen, dass der Blindwert nach der thermischen Desorption ausreichend klein ist (siehe ISO 16000-6:2021, Abschnitt 8).

Die Probenahme sollte so schnell wie möglich nach der Konditionierung erfolgen. Ist eine Probenahme nicht innerhalb von etwa 14 Tagen nach der Konditionierung möglich, so muss vor der Probenahme eine erneute Kurz-konditionierung über etwa 15 min bei ungefähr 300 °C durchgeführt werden. Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten die Thermodesorptionsröhrchen nur mit Baumwollhandschuhen berührt werden; weiterhin sollte das Etikettieren unterbleiben.

Bei der thermischen Desorptionseinheit muss sichergestellt sein, dass eine Kontamination durch externe Röhrchenoberflächen vom analytischen Probenfluss ausgeschlossen ist. Wenn das gewählte System dies nicht sicherstellt, dürfen die Röhrchen sowohl im Feld als auch im Labor nur mit sauberen Baumwollhandschuhen angefasst werden, um Kontaminationen zu minimieren.

Die Röhrchen sollten unauslöschlich und individuell etikettiert werden. Es dürfen keine Etiketten verwendet werden, die selbstklebend sind und sich während der thermischen Desorption verfärben oder stören.

4.2.3 Probenahme

Vor der Probenahme werden die konditionierten Thermodesorptionsröhrchen mit maximal 1 µl der internen Standardlösung in Methanol dotiert (z. B. 20 ng/µl bei einem Probenahmenvolumen von 50 l; die Absolutmasse an dotiertem Standard ist abhängig vom Probenahmenvolumen und dem Arbeitsbereich des Verfahrens). Üblicherweise wird die Standardlösung auf der der Strömung zugewandten Seite des Sorbens aufgebracht.

Die Probenahmeapparatur wird nach Bild 1 zusammengebaut und muss frei von Leckagen sein. Die Pumpe wird mit Polyethylen- oder PTFE-Verbindungen an die der Probenahme abgewandten Seite des Sorptionsröhrchens angeschlossen und eingeschaltet. Ist das Durchbruchvolumen der zu analysierenden Phthalate nicht bekannt, müssen zwei hintereinander geschaltete Sorptionsröhrchen verwendet werden. Diese müssen mit einer phthalatfreien Kupplung verbunden werden.

Der Volumenstrom sowie die Temperatur, der absolute Luftdruck und die relative Luftfeuchte müssen protokolliert werden. Geeignete Probenahmenvolumenströme liegen im Bereich von 50 ml/min bis 200 ml/min. Dies entspricht einem empfohlenen Probenahmenvolumen von etwa 20 l bis 70 l bei einer Probenahmedauer von etwa 2 h bis 24 h. Nach der Probenahme wird das Sorptionsröhrchen aus der Probenahmeapparatur genommen. Beide Enden des Sorptionsröhrchens müssen verschlossen werden.

Zur Sicherheit wird jeweils eine doppelte Probenahme der Innenraumluft empfohlen.

Die beaufschlagten Sorptionsröhrchen müssen so schnell wie möglich zur Analyse ins Laboratorium transportiert werden.

4.3 Probenahme durch Adsorption mit anschließender Lösemittelextraktion

4.3.1 Geräte, Betriebsmittel und Chemikalien

4.3.1.1 Probenahmesystem, siehe Bild 1.

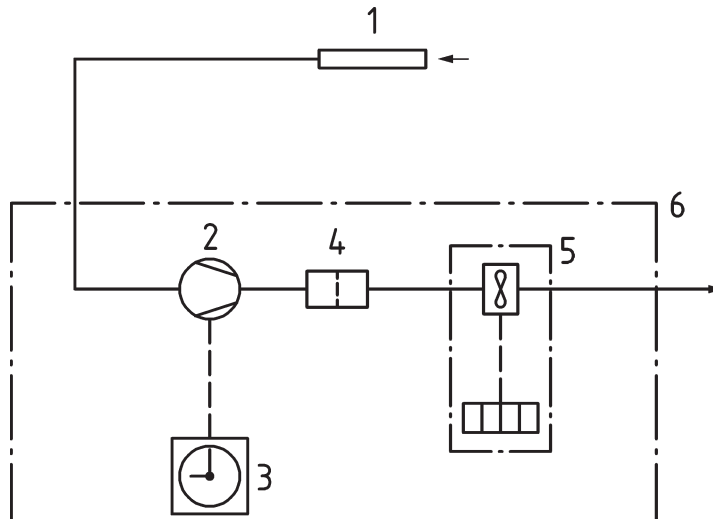
4.3.1.2 Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von etwa 2 l/min unter den Bedingungen der Probenahme; empfohlenes Probenahmenvolumen von etwa 1 m³ bis 3 m³ in 8 h bis 24 h.

4.3.1.3 Gasvolumenmessgerät, die maximale Messunsicherheit darf 5 % nicht überschreiten.

4.3.1.4 Muffelofen

4.3.1.5 Fläche, hitzebeständige Abdampfschale, zum Ausheizen von Florisil®².

4.3.1.6 Florisil®², 60 mesh bis 100 mesh.



Legende

- 1 Probenahmerörchen
- 2 Membranvakuumpumpe
- 3 Zeitschaltuhr (optional)
- 4 abriebfester Filter
- 5 Volumenmesseinrichtung oder Massenflussregler
- 6 Schutzgehäuse

Bild 1 — Schematische Darstellung der Probenahmeeinrichtung

4.3.1.7 Glaswolle, silanisiert.

4.3.1.8 Glasfkolben, mit Schraubdeckel und PTFE-Dichtung, 50 ml.

4.3.1.9 Adsorptionsröhrchen, Glasrohr, ungefähr 200 mm lang, Innendurchmesser etwa 10 mm bis 12 mm.

4.3.1.10 Laborausstattung zur Probenahme, Hygrometer, Thermometer, Barometer.

4.3.1.11 Lösemittel, z. B. Tertiär-Butylmethylether (TBME) oder Toluol, blindwertfrei (das Lösemittel muss auf Abwesenheit von Phthalatblindwerten geprüft werden).

4.3.1.12 Interne Standards, geeignet sind z. B. die ringdeutერიerten Verbindungen D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP sowie das nicht-deutერიerte Diallylphthalat (DAIP), siehe Abschnitt 5 und Tabelle 3.

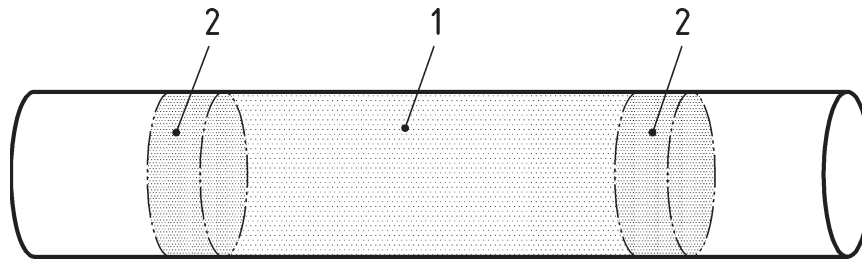
4.3.1.13 GC-MS, gaschromatographisches System, (GC) ausgerüstet mit einem Massenspektrometer (MS) als Detektor.

4.3.2 Vorbereitung des Florisil®² und der Adsorptionsröhrchen

Florisil®² wird in einer dünnen Schicht (etwa 3 cm bis 4 cm) in einer Abdampfschale ausgebracht und sechs Stunden lang auf 800 °C erhitzt. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird es mit bidestilliertem Wasser deaktiviert (Massenanteil 3 %). Für diesen Vorgang werden 5 g Florisil®² und 150 µl Wasser in einen 50-ml-Glasfkolben mit Schraubdeckel und PTFE-Dichtung gegeben. Nach Verschließen des Glasfkolbens muss das Florisil®² ungefähr 45 min gemischt werden, bis wieder ein gleichmäßig fließendes Pulver entstanden ist. Das deaktivierte Florisil®² wird dann in ein Adsorptionsröhrchen gefüllt (siehe Bild 2). Die Füllhöhe sollte etwa 10 cm bis 13 cm betragen. Die Enden der Florisil®²-Füllung werden mit silanisierter Glaswolle

verschlossen. Die gefüllten Adsorptionsröhrchen werden bis zur Luftprobenahme im Exsikkator über Kieselgel aufbewahrt.

ANMERKUNG Die Geometrie des Röhrchens basiert auf dem DFG³ Verfahren gestaltet [4].



Legende

- 1 Florisil®²
- 2 Glaswolle

Bild 2 — Befüllung des Glasröhrchens

4.3.3 Hinweise zur Verwendung von Florisil®²

Jede nach 4.3.2 neu erhitzte und deaktivierte Florisil®²-Charge muss auf Blindwerte untersucht werden. Chargen, bei denen nach dieser Behandlung noch hohe Phthalatblindwerte gemessen werden, müssen erneut erhitzt und deaktiviert werden.

Sofern die fertigen Adsorptionsröhrchen im Exsikkator aufbewahrt werden, sind sie bis zu sechs Monate lager- und verwendungsfähig. Nach Ablauf dieser Zeit müssen nicht benutzte Adsorptionsröhrchen entleert und das Florisil®² erneut nach 4.3.2 behandelt werden.

Als Adsorptionsmittel können auch andere Sorbenzien, wie z. B. Chromosorb 106 oder vergleichbare Trägerstoffe, eingesetzt werden. Die Vorbehandlung des Sorbens und die Probenahme sollten dabei entsprechend modifiziert und die Eignung durch Ermittlung der Verfahrenskenngrößen belegt werden.

4.3.4 Probenahme

Vor der Probenahme muss ein festgelegtes Volumen (z. B. 10 µl) der internen Standardlösung (z. B. 100 mg/l; dies entspricht einer Absolutmasse des internen Standards von 1 µg) zugegeben werden. Die Vorbereitung der Lösungen für die internen Standards wird in Anhang E (für die thermische Desorptionsmethode) und Anhang F (für die Flüssigextraktionsmethode unter Verwendung von Florisil®²) festgelegt.

Der interne Standard wird (üblicherweise) mit einer Mikroliterspritze auf das Sorbens gegeben. Üblicherweise wird die interne Standardlösung auf der der Strömung zugewandten Seite des Sorbens aufgebracht. Die hinzuzugebende Masse an internen Standards ist für den in Tabelle 1 festgelegten Arbeitsbereich von 0,05 µg/m³ bis 10 µg/m³ geeignet. Als interne Standards eignen sich die in Abschnitt 5 aufgeführten Verbindungen.

³ Deutsche Forschungsgemeinschaft

Die Probenahmeapparatur wird nach Bild 1 zusammengebaut und eine Dichtigkeitsprüfung durchgeführt. Der Volumenstrom sowie die Temperatur, der absolute Luftdruck und die relative Luftfeuchte müssen protokolliert werden. Die Probenahme erfolgt mit einer Pumpe; das Probenahmenvolumen beträgt 1 m³ bis 3 m³. Bei einem Volumenstrom von 2 l/min bis 3 l/min muss die Probenahmedauer je nach Probenahmestrategie etwa 8 h bis 24 h betragen.

Die beaufschlagten Adsorptionsröhrchen müssen umgehend ins Laboratorium transportiert werden; die Aufarbeitung der Adsorptionsröhrchen muss möglichst zeitnah zur Probenahme erfolgen.

Tabelle 1 — Arbeitsbereich zur Bestimmung von Phthalaten mit Gehalten von 0,05 µg/m³ bis 10 µg/m³ in einer Luftprobe

Konzentration der eingeengten Probenlösung	Entspricht einer Konzentration in der Luft
mg/l	µg/m ³
0,05	0,05
0,1	0,1
0,5	0,5
1,0	1,0
2,5	2,5
5,0	5,0
10,0	10,0
Die Angaben zu den errechneten Konzentrationen in der Luft dienen zur Orientierung. Die tatsächlichen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Verfahrens sind vom ausführenden Labor aus der Kalibrierung unter Berücksichtigung des Blindwerts zu ermitteln	
ANMERKUNG Die in Tabelle 1 angegebenen Daten gelten für 1 m ³ Luftvolumen und die in 4.3.5 festgelegte Aufbereitung der Proben.	

4.3.5 Probenaufbereitung

Das Florisil®² und die Glaswolle aus den Adsorptionsröhrchen werden vollständig in einen 50-ml-Glaskolben mit Gewinde gegeben und mit 25 ml Lösemittel versetzt. Der Kolben wird mit einer Schraubverschlusskappe mit PTFE-Dichtung verschlossen, zur vollständigen Benetzung kräftig geschüttelt und für 15 min ins Ultraschallbad gestellt.

Als Lösemittel haben sich TBME und Toluol bewährt. Der Einsatz eines anderen schwach polaren Lösemittels ist möglich. Unpolare Lösemittel (z. B. Hexan) sind nicht geeignet. Es muss jedoch sichergestellt werden, dass zur Kalibrierung und zur gaschromatographischen Bestimmung der Probenlösung das gleiche Lösemittel verwendet wird.

Mit einer Pipette werden dann 5 ml des Überstandes entnommen und auf etwa 0,2 ml eingeengt. Die Einengung bis zur Austrocknung führt zu erheblichen Substanzverlusten, insbesondere der flüchtigen Phthalate. 100 µl dieses eingeengten Extrakts werden in Autosampler-Vials überführt und für die GC/MS-Analyse (Abschnitt 6) verwendet. Die Konzentration des internen Standards im eingeengten Extrakt beträgt unter Verwendung der in 4.3.4 genannten Vorgaben 1 mg/l.

5 Kalibrierung

5.1 Allgemeines

Die im Innenraum vorkommenden Phthalate tendieren dazu sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase aufzutreten, was hauptsächlich durch den Dampfdruck der individuellen Verbindung festgelegt ist. Phthalate mit hohen Dampfdrücken werden hauptsächlich in der Gasphase gefunden wohingegen Phthalate mit geringen Dampfdrücken dazu tendieren zu kondensieren; sie treten damit in der Partikelphase auf. Daher sind einige Phthalate, wie DPhP, DiNP, DiDP und DiUP, in Innenraumluft kaum detektierbar. Diese werden in Lösemittel-Wischproben und Hausstaubproben erfasst. Lösemittel-Wischproben und Hausstaubproben werden als Phthalat-Screeningverfahren im Anhang C bzw. Anhang D beschrieben. In Tabelle 2 ist eine Übersicht für eine Reihe von Phthalaten und ihr Vorkommen in Luftproben oder Hausstaubproben sowie in Lösemittel-Wischproben wiedergegeben.

Tabelle 2 — Bestimmbare Phthalate in den verschiedenen Medien

Verbindung	Luftprobe	Hausstaub	Wischprobe
DMP	x	x	x
DEP	x	x	x
DPP	x	x	x
DiBP	x	x	x
DBP	x	x	x
BBP	x	x	x
DCHP	x	x	x
DEHP	x	x	x
DOP	x	x	x
DPhP		x	x
DiNP		x	x
DiDP		x	x
DiUP		x	x

Zur Festlegung des zu bestimmenden Konzentrations- bzw. Arbeitsbereiches muss jeweils eine Kalibrierung durchgeführt werden. Zur Erstellung der Grundkalibrierung ist eine Mehrfachkalibrierung (mindestens Fünf-Punkt-Kalibrierung) erforderlich. Diese muss regelmäßig wiederholt werden, spätestens jedoch nach wesentlichen Änderungen des Messsystems. Zur Validierung der Kalibrierfunktion muss eine Mehrfachkalibrierung (mindestens Drei-Punkt-Kalibrierung) durchgeführt werden. Sowohl die in 4.2.2 gelisteten ring-deuterierten Verbindungen als auch das nicht-deuterierte Diallylphthalat (DAIP) können als interne Standards verwendet werden (basierend auf ISO 18856).

5.2 Kalibrierung des Thermodesorptionsverfahrens

Mindestens eine 5-Punkt Kalibrierung durch Desorption eines Blindwertröhrchens und 4 oder mehr Röhrchen, die mit dem Standard auf 4 oder mehr Konzentrationsniveaus, die den Arbeitsbereich abdecken, dotiert sind muss für das Thermodesorptionsverfahren durchgeführt werden. Methanol wird als Lösemittel verwendet. Ein Beispiel für ein detailliertes Kalibrierverfahren wird im Anhang D vorgestellt.

5.3 Kalibrierung des Lösemittlextraktionsverfahrens

Es muss mindestens eine 5-Punkt-Kalibrierung des Flüssigextraktions-GC-MS-Verfahrens durchgeführt werden. Dazu werden ein Blindwertröhrchen und 4 oder mehr Röhrchen, die mit dem Standard bei verschiedenen Konzentrationsniveaus im Arbeitsbereich dotiert sein. Mehr Kalibrationspunkt können ergänzt werden, falls ein erweiterter Kalibrationsbereich erforderlich ist. Toluol oder TBME wird als Lösemittel verwendet. Ein detailliertes Beispiel für ein Kalibrierverfahren wird im Anhang E vorgestellt.

6 Identifizierung und Quantifizierung

6.1 Massenspektrometrische Analyse

Beim Zerfall der Phthalate durch Elektronenstoß-Ionisation bildet das Anhydridfragment $m/z = 149$ den Basispeak. In Tabelle 3 sind die üblicherweise im SIM-Modus verwendeten Massen aufgeführt.

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Quantifizierung der Isomerengemische, z. B. Isononyl-, Isodecyl- und Undecylphthalate. Da die isomeren Phthalate stärker fragmentieren als ihre n-Verbindungen, treten bei der Bestimmung über das Ion $m/z = 149$ Minderbefunde auf, wenn der Responsefaktor der korrespondierenden n-Verbindung verwendet wird. So weisen z. B. auch DEHP und DiBP gegenüber ihren n-Verbindungen bei Quantifizierung über $m/z = 149$ eine um etwa 20 % verminderte Detektionsempfindlichkeit auf. Bei den längerkettigen Verbindungen kann dieser Minderbefund bis zu 50 % betragen.

Tabelle 3 — Massenspuren (SIM-Massen)

Verbindung	Akronym	Quantifizierungsmasse	Qualifizierungsmassen
Dimethylphthalat	DMP	163	194
Diethylphthalat	DEP	149	177
Di-n-propylphthalat	DPP	149	191, 209
Di-iso-butylphthalat	DiBP	149	167, 223
Di-n-butylphthalat	DBP	149	205, 223
Benzyl-n-butylphthalat	BBP	149	91, 206
Dicyclohexylphthalat	DCHP	149	167, 249
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	149	167, 279
Di-n-octylphthalat	DOP	149	167, 279
Diphenylphthalat	DPhP	225	77, 226
Di-iso-nonylphthalate	DiNP	293	149, 167
Di-iso-decylphthalate	DiDP	307	149
Di-iso-undecylphthalate	DiUP	321	149
Interne Standards			
Ringdeuterierte Phthalate ^a			
D ₄ -Dimethylphthalat	D ₄ -DMP	167	198
D ₄ -Diethylphthalat	D ₄ -DEP	153	181
D ₄ -Di-n-butylphthalat	D ₄ -DBP	153	209, 227

Verbindung	Akronym	Quantifizierungsmasse	Qualifizierungsmassen
D ₄ -Benzyl-n-butylphthalat	D ₄ -BBP	153	95, 210
D ₄ -Di(2-ethylhexyl)phthalat	D ₄ -DEHP	153	171, 283
D ₄ -Di-n-octylphthalat	D ₄ -DOP	153	171, 283
Diallylphthalat	DAIP	149	104, 189
^a D ₄ -DMP, D ₄ -DEP, D ₄ -DBP, D ₄ -BBP, D ₄ -DEHP, D ₄ -DOP			

Falls DAIP als interner Standard verwendet wird, muss sichergestellt werden, dass die Retentionszeiten von DAIP und 4-NP nicht identisch sind.

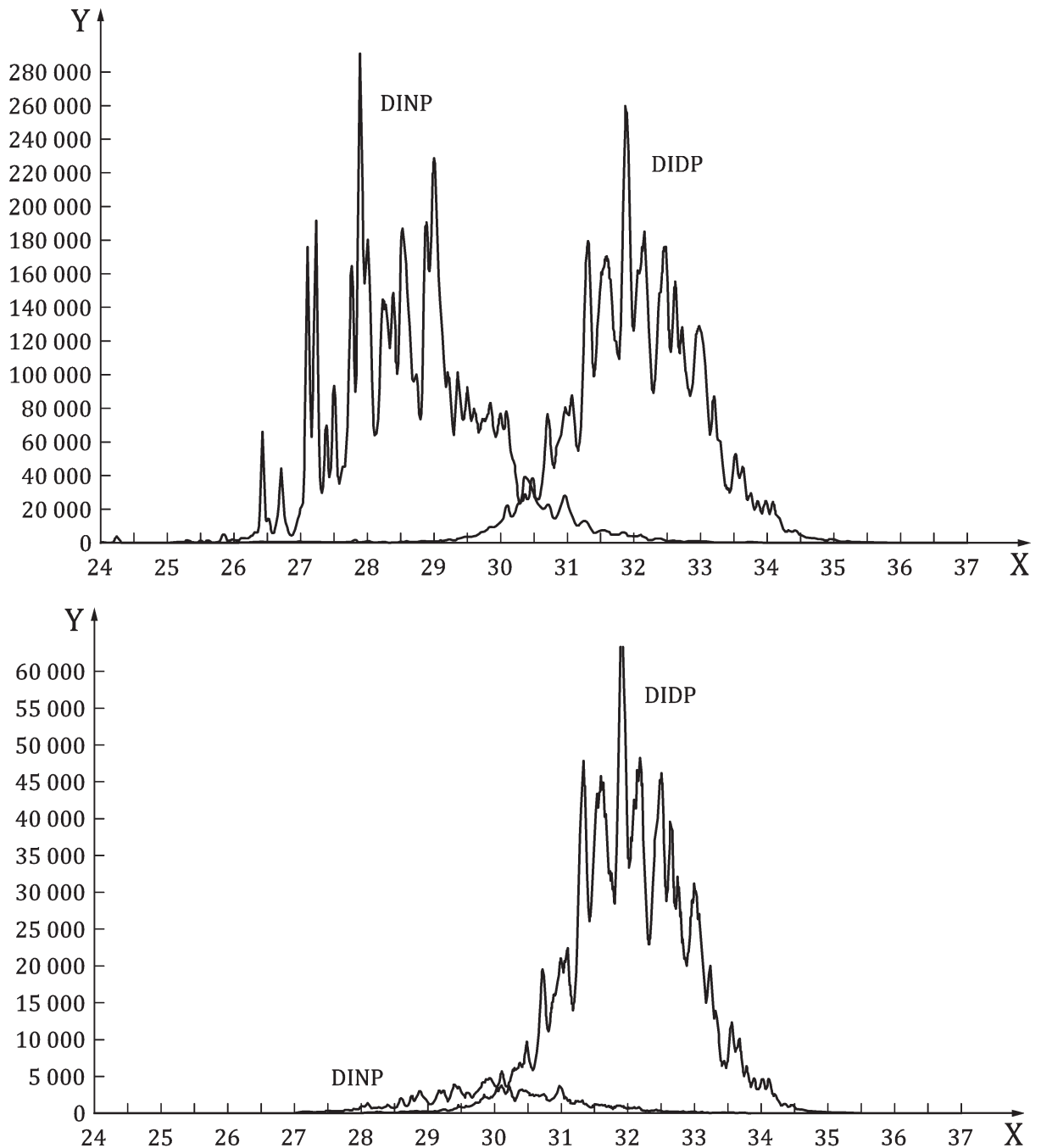
Zudem erhält man bei den isomeren Nonyl-, Decyl- und Undecylphthalaten (insbesondere in Hausstaubproben oder Lösemittelwischproben) im Chromatogramm mehrere Peaks [5][6][7] (siehe Bild 3). Die Höhe und Fläche der einzelnen Peaks innerhalb eines solchen Peak-Musters ist – bei gleicher Konzentration – folglich kleiner als bei den Phthalaten, die aus nur einem Isomer bestehen, z. B. DEHP. Geringe Konzentrationen der isomeren Nonyl- und Decylphthalate sind daher schlechter zu erkennen als gleich hohe Konzentrationen mit nur einem Isomer. Die erreichbaren Bestimmungsgrenzen bei den Isomerengemischen sind folglich höher als bei den übrigen Phthalaten.

Liegen in einer Probe mehrere verschiedene Isomerengemische vor (z. B. Nonyl- und Decylphthalate), so ist eine exakte Quantifizierung der einzelnen Isomerengemische nicht mehr möglich [5]. Über zwei verschiedene Vorgehensweisen kann versucht werden, die Gemische getrennt zu identifizieren und näherungsweise zu quantifizieren:

Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt über die spezifischen Massen $m/z = 293$; 307 ; 321 nach Tabelle 3. Diese ist jedoch mit einem Empfindlichkeitsverlust verbunden. Zudem sind die spezifischen Massen der Isomerengemische nicht eindeutig zuzuordnen (Bild 3).

Die Identifizierung und Festlegung der Integrationszeiten erfolgt über die spezifischen Massen $m/z = 293$; 307 ; 321 nach Tabelle 3.

Die Quantifizierung erfolgt über die Masse $m/z = 149$. Die Integrationszeiten werden im Überlappungsbereich der beiden Peaks (siehe Bild 3) festgelegt. Diese ungenaue Festlegung des Integrationsfensters kann zu erheblichen Unsicherheiten führen.

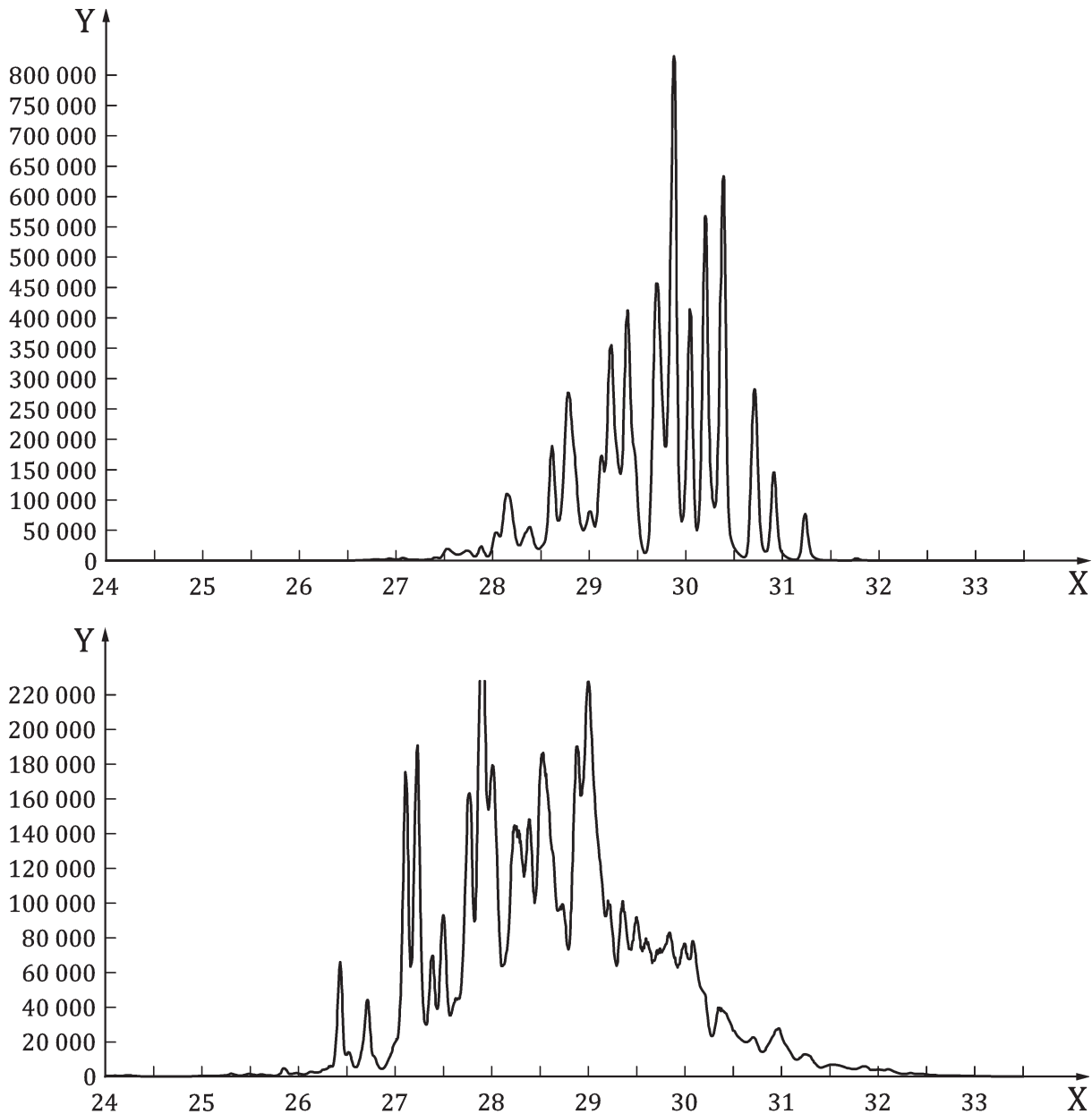


Legende

X Retentionszeit
Y Signalstärke

Bild 3 — Überlagerte GC/MS – Chromatogramme von einem DiNP-Standard und einem DiDP-Standard a) Massenspur $m/z = 149$, b) Massenspur $m/z = 307$ (Quelle: persönliche Mitteilung R. Nagroka)

Das gewählte Quantifizierungsverfahren muss im Prüfbericht dokumentiert werden. Ein weiteres Problem ist, dass die Anbieter analytischer Standards die Bandbreite der gewerblich verwendeten schwerflüchtigen Phthalate bei weitem nicht abdecken. Diese analytischen Standards können zudem erheblich unterschiedlich zusammengesetzt sein, wie beispielhaft in Bild 4 deutlich wird; hier ist die wesentliche Massenspur $m/z = 149$ von zwei unterschiedlichen kommerziell erhältlichen DiNP-Gemischen wiedergegeben. Die beiden DiNP-Gemische zeigen verschiedene Peakmuster mit unterschiedlichen Retentionsbereichen. Auch Standards mit gleicher CAS-Nummer können unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen.

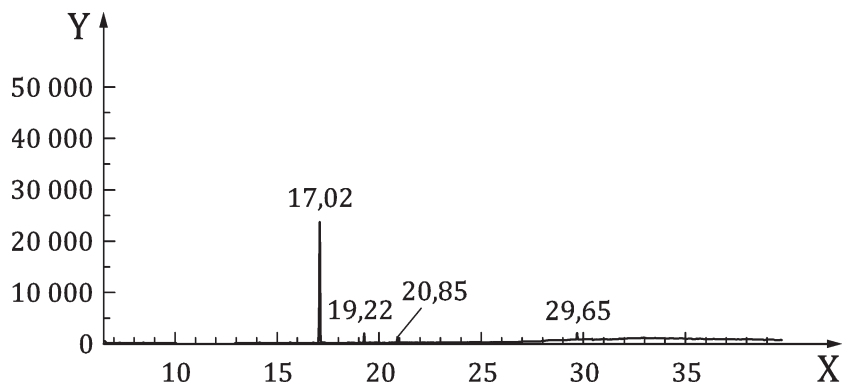


Legende

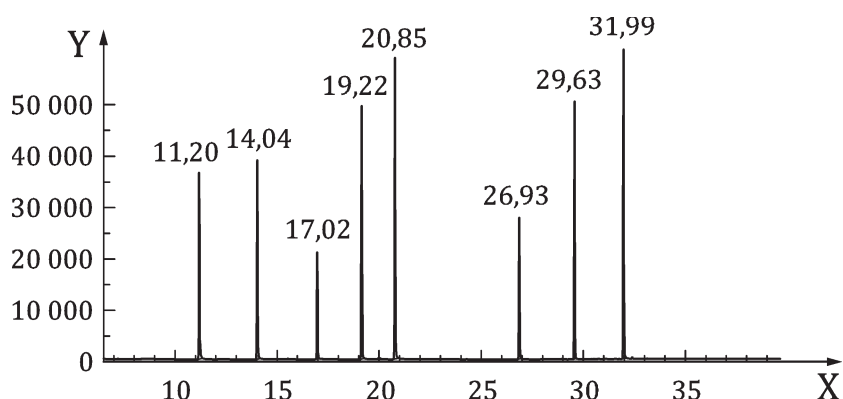
X Retentionszeit
Y Signalstärke

**Bild 4 — GC/MS Chromatogramme ($m/z = 149$) von zwei unterschiedlichen DiNP-Standards
a) Hersteller A, b) Hersteller B**

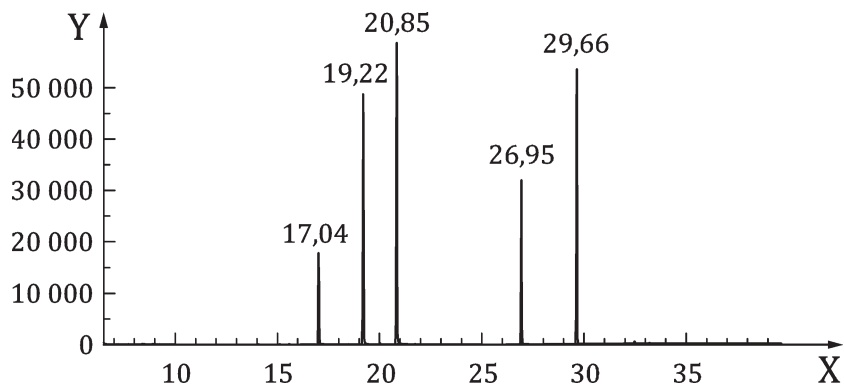
Bild 5 zeigt ein typisches Chromatogramm einer Luftprobe mit Laborblindwert und Kalibrierung am Beispiel einer Florisil®²-Aufarbeitung.



a) Chromatogramm eines Laborblindwerts eines Florisil®²-Röhrchen mit dem IS dotiert und konzentriert. IS (DALP): 17,02 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, DEHP: 29,65 min;



b) Chromatogramm eines Kalibrierstandards mit 1 mg/l DMP: 11,20 min, DEP: 14,04 min, IS (DALP): 17,02 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, BBP: 26,93 min, DEHP: 29,63 min, DOP: 31,99 min;



c) Chromatogramm einer aufgearbeiteten Luftprobe. IS (DALP): 17,04 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, BBP: 26,95 min, DEHP: 29,66 min

Legende

X Retentionszeit
Y Signalstärke

Bild 5 — Typische Chromatogramme einer Luftprobe

7 Aufstellung der Kalibrierkurven und Berechnung der Analytmasse

7.1 Aufstellung der Kalibrierkurven

Eine Kalibrierkurve wird anhand der Kalibrierlösungen aufgestellt. Beispiele für geeignete Kalibrierungsverfahren sind für das Thermodesorptionsverfahren im Anhang E und für das Lösemittlextraktionsverfahren im Anhang F beschrieben. Zur Aufstellung der Kalibrierfunktion wird der Quotient der Peakfläche der Fragment-Ionenspur des Analyten zur Peakfläche der Fragment-Ionenspur des internen Standards gebildet. Die Kalibrierfunktion ergibt sich anhand der Gleichung (1):

$$v_{PA} = bm + a \quad (1)$$

Dabei ist

v_{PA} das Peakverhältnis (Verhältnis der Peakfläche des Analyten zur Peakfläche des internen Standards);

a der Achsenabschnitt;

b die Steigung in μg^{-1} ;

m die Analytmasse in μg .

Eine lineare Regressionsanalyse unter Verwendung der bekannten Analytmassen, m , und der korrespondierenden Peakflächenverhältnisse, v_{PA} , wird durchgeführt. Zusätzlich zu dem bereits erwähnten Achsenabschnitt, a , und der Steigung, b , ergibt die Regressionsanalyse auch die Parameter s_a , s_b , r und $s_{y,x}$.

Dabei ist

s_a die Standardabweichung des Achsenabschnitts;

s_b die Standardabweichung der Steigung;

r der lineare Korrelationskoeffizient;

$s_{y,x}$ die Standardabweichung der Regression (Standardabweichung der Schätzung);

n gibt die Anzahl der Messpunkte an.

7.2 Berechnung der Analytmasse

Zuerst wird das Verhältnis der Peakfläche des Analyten zur Peakfläche des internen Standards gebildet (Peakflächenverhältnis v_{PA}). Aus dem errechneten Peakflächenverhältnis und den Regressionskoeffizienten (Steigung und Achsenabschnitt) wird die Analytmasse, m , in Mikrogramm (μg), berechnet. Vorausgesetzt $m = m_{sol}$, d.h., dass die Analytmasse der Analytmasse in der Messlösung entspricht, ergibt die Umstellung der Gleichung (1) folgende Gleichung (2):

$$m_{sol} = \frac{v_{PA} - a}{b} \quad (2)$$

Dabei ist

m_{sol} die Analytmasse in der Messlösung in μg .

Vorausgesetzt $m = m_{tube}$, d.h., dass die Analytmasse der Analytmasse im Thermodesorptionsröhrchen entspricht, ergibt die Umstellung der Gleichung (1) folgende Gleichung (3):

$$m_{tube} = \frac{v_{PA} - a}{b} \quad (3)$$

Dabei ist

m_{tube} die Analytmasse im Thermodesorptionsröhrchen in μg .

Falls der Wert für den Achsenabschnitt, a , nicht signifikant von null verschieden ist, können m_{sol} und m_{tube} auch nach Gleichung (4) berechnet werden:

$$m_{sol} = \frac{v_{PA}}{b} \quad (4)$$

Oder Gleichung (5)

$$m_{tube} = \frac{v_{PA}}{b} \quad (5)$$

Um zu prüfen, ob der Achsenabschnitt a signifikant von null abweicht, wird ein t -Test mit der Nullhypothese: $H_0: a = \alpha$ (mit $\alpha = 0$) verwendet. Die Prüfgröße $\hat{t}$ wird hier nach folgendem Algorithmus Gleichung (6) berechnet [20]:

$$\hat{t} = \frac{|a|}{s_a} \quad (6)$$

Der errechnete $\hat{t}$ -Wert wird dann mit dem tabellierten t -Wert: $t_{\text{tab}} = t_{95\%,n-2}$ verglichen (siehe Tabelle 4).

Wenn der errechnete $\hat{t}$ -Wert den tabellierten t -Wert überschreitet, muss die Nullhypothese (Achsenabschnitt beträgt Null) abgelehnt werden, d. h., dass der Achsenabschnitt bei der Berechnung der Konzentration aus dem Peakflächenverhältnis v_{PA} berücksichtigt werden muss (siehe Gleichung (2) und Gleichung (3)).

Tabelle 4 — Werte der t -Verteilung

Anzahl der Freiheitsgrade f	P(90)	P(95)	P(99)
1	6,31	12,71	63,66
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
∞	1,64	1,96	2,58
P(x): Wahrscheinlichkeit in %			

8 Berechnung der Innenraumluftkonzentrationen

Die Konzentrationen in der Innenraumluft werden anhand der Messlösungen nach Gleichung (7) berechnet:

$$c_A = \frac{m_{sol}}{V_A} \quad (7)$$

Dabei ist

c_A die Analytkonzentration in der Raumluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m_{sol} die Analytmasse in der Messlösung in μg ;

V_A das Probenahmenvolumen in m^3 .

Die Konzentrationen in der Innenraumluft werden anhand der Thermodesorptionsröhrchen nach Gleichung (8) berechnet:

$$c_A = \frac{m_{tube}}{V_A} \quad (8)$$

Dabei ist

c_A die Analytkonzentration in der Raumluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m_{tube} die Analytmasse in dem Thermodesorptionsröhrchen in μg ;

V_A das Probenahmenvolumen unter Probenahmebedingungen in m^3 .

9 Verfahrenskenngrößen

9.1 Nachweisgrenze

Die analytische Nachweisgrenze (LOD) wird üblicherweise als Signal-Rausch-Verhältnis von 3 : 1 definiert, wobei das Rauschen der Grundlinie der zur Quantifizierung verwendeten nativen Massenspur in einem signalfreien Fenster entsprechend der zehnfachen Signalbreite bei halber Signalthöhe vor dem erwarteten Signal gemessen wird. Die Ermittlung der Nachweisgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis darf auf Grund von Matrixeffekten nicht aus den Kalibrierlösungen, sondern muss aus matrixbehafteten Lösungen erfolgen.

9.2 Bestimmungsgrenze und Blindwertproblematik

Die analytische Bestimmungsgrenze (LOQ) wird hier als Signal-Rausch-Verhältnis von 9 : 1 berechnet. Der Anwender muss die Bestimmungsgrenze anhand eigener Validierungsmessungen ermitteln.

LOD und LOQ sind im Allgemeinen abhängig von:

- Probe,
- allgemeines Niveau der Luftverunreinigung im Labor;
- Gerätenachweisgrenze unter den gegebenen analytischen Bedingungen (eingeschlossen Detektorsensitivität, -selektivität und Split-Verhältnis);
- Endvolumen der Analysenlösung (spezifisch für die Bestimmung der Nachweisgrenzen für die Lösemittlextraktionsverfahren);

- Injektionsvolumen (spezifisch für die Bestimmung der Nachweisgrenzen für die Lösemittlextraktionsverfahren);
- Blindwertniveau des Systems einschließlich des Sorbens- und Lösemittelblindwerts.

Bei der Phthalatanalyse wird die Bestimmungsgrenze durch das Auftreten und die Schwankung der Feldblindwerte dominiert (siehe Tabelle 5). Es ist daher nicht sachgerecht, die Bestimmungsgrenzen aus Kalibrierungen als Bestimmungsgrenzen des Verfahrens anzugeben. Bei Blindwerten, die größer als das Neunfache des Rauschens sind, wird die Bestimmungsgrenze des Verfahrens als das Doppelte des Feldblindwerts der Probenserie definiert (siehe 10.1). Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze werden als „< LOQ“ angegeben. Grundsätzlich muss der Zahlenwert der Bestimmungsgrenze dokumentiert werden.

Die Feldblindwerte müssen analog Abschnitt 7 und Abschnitt 8 berechnet und auf das jeweilige Probenahmenvolumen bezogen werden. Die Ergebnisse der Feldblindwerte müssen für alle Analyten einzeln dokumentiert werden. Sie dienen nicht zur Korrektur der Ergebnisse sondern ausschließlich zur besseren Interpretation der Messwerte.

Tabelle 5 — Beispiele für mittlere Laborblindwerte und Hintergrundwerte (Außenluft) bei der Probenahme von Innenraumluf mit Tenax® TA¹ - Röhrchen

Verbindung	Mittlerer Laborblindwert ng absolut	Hintergrundwert ng absolut	Hintergrundwert bezogen auf 70 l µg/m ³
DMP	< 0,5	< 0,5	< 0,007
DEP	< 0,5	< 0,5	< 0,007
DPP	< 0,5	< 0,5	< 0,007
DiBP	< 0,5	0,8	0,011
DBP	< 0,5	< 0,5	< 0,007
BBP	< 0,2	< 0,2	< 0,003
DCHP	< 0,1	< 0,1	< 0,001
DEHP	2,0	4,4	0,063
Interne Standards: D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP			

9.3 Vergleichsstandardabweichung und Wiederholstandardabweichung

Zur Überprüfung der in der vorliegenden Norm beschriebenen beiden analytischen Verfahren für die Innenraumluf wurde ein Ringversuch durchgeführt [4]. Die Ringversuchsproben bestanden aus:

- a) einer Lösung mit vier Phthalaten zur Aufgabe auf Tenax® TA¹-Thermodesorptionsröhrchen und/oder
- b) einem mit vier Phthalaten dotierten Florisil®2)-Adsorptionsröhrchen.

Das Thermodesorptionsröhrchen wurde nach 4.2 und das Florisil®²-Adsorptionsröhrchen nach 4.3 analysiert. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Ergebnisse belegen die Vergleichbarkeit der beiden Verfahren. Obwohl jeweils ein Verfahren von den Laboratorien erstmalig angewendet wurde, zeigt der Vergleich der Sollwerte die Praktikabilität der beiden Verfahren und die Richtigkeit der Ergebnisse im Rahmen einer akzeptablen Streuung.

Tabelle 6 — Ergebnisse der Ringversuchsauswertungen mit dem jeweiligen Sollwert, Mittelwert, der relativen Standardabweichung und dem Median

Verbindung	DiBP	DBP	BBP	DEHP
Thermodesorption				
Sollwert, mg/l	175	175	150	200
Mittelwert, mg/l	186	191	131	175
Rel. Vergleichsstandard-abweichung S_R , %	23	26	42	31
Mittlere rel. Wiederholstandard-abweichung S_r , %	2,9	2,6	7,5	6,0
Median, mg/l	176	178	145	182
Laboranzahl	6	7	7	7
Lösemittelextraktion				
Sollwert, mg/l	175	175	150	200
Mittelwert, mg/l	181	184	129	163
Rel. Vergleichsstandard-abweichung S_R , %	60	62	35	31
Mittlere rel. Wiederholstandard-abweichung S_r , %	5,4	4,5	5,2	4,1
Median, mg/l	176	178	121	183
Laboranzahl	8	8	8	8

Vom Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Deutschland, wurde 2005 ein Ringversuch zur Phthalatanalytik durchgeführt, bei dem eine Phthalatlösung unbekannter Konzentration verschickt wurde.

Die 28 Teilnehmer analysierten die Proben nach dem jeweiligen Hausverfahren; die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Weiterhin wurde eine Staubmischprobe verschiedener, auf $\leq 63 \mu\text{m}$ gesiebter Hausstäube von 26 Teilnehmern analysiert; diese Ergebnisse sind in Tabelle C.2 dargestellt.

Tabelle 7 — Ergebnisse eines Ringversuchs zur Phthalatanalytik einer Lösung (n = 28)

	Sollwert mg/l	Mittelwert mg/l	Median mg/l	Rel. Standardabweichung %
DMP	10	10,53	10,33	15,39
DEP	110	110,04	108,62	12,66
DPP	80	82,19	82,22	9,15
DBP	70	72,70	72,80	12,43
DCHP	60	62,53	59,47	22,16
BBP	40	45,92	39,88	65,13
DEHP	50	50,75	49,97	20,83
DNP ^a	90	88,08	88,33	11,50
DDP ^a	120	114,34	113,52	20,53
ANMERKUNG n(Anzahl der Labore) = 28				
^a Hier handelt es sich um n-Verbindungen.				

10 Qualitätssicherung

10.1 Überprüfung des Verfahrens und Blindwertbestimmung

Aufgrund der ubiquitären Verteilung insbesondere der Weichmacher DiBP, DBP und DEHP, und weil die gemessenen Werte häufig im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen, spielen Blindwerte bei der Phthalat-Analytik eine erhebliche Rolle. Daher wird empfohlen, die Ergebnisse der Feldblindwerte kontinuierlich zu erfassen und z. B. mittels Kontrollkarte zu protokollieren, um Veränderungen des Blindwerts zu erkennen. Probleme die bei der Blindwertbestimmung auftreten können werden in Anhang I diskutiert.

10.1.1 Feldblindwert der Innenraumluft

Das gesamte Verfahren muss durch die Bestimmung von Feldblindwerten regelmäßig mit jeder Probenserie überprüft werden. Eine Feldblindwertprobe der Innenraumluft ist eine Probe, die in identischer Weise wie die reale Probe gewonnen wird, ohne jedoch Luft durch die Probenahmeapparatur zu saugen. Die Sorbenzien dürfen der Umgebungsluft nicht länger ausgesetzt werden, als es der Wechsel des Probenahmekopfs erfordert. Der Feldblindwert ermöglicht somit Aussagen u. a. über Kontaminationen während des Transports, der Installation für die Probenahme und des gesamten Analysenganges. Feldblindwerte werden nicht vom Probenergebnis abgezogen.

10.1.2 Analytischer Laborblindwert

Darüber hinaus muss ein Laborblindwert aller zu untersuchenden Verbindungen nach größeren Änderungen im Analysenverfahren durch eine Blindwertprobe bestimmt werden, die das vollständige analytische Verfahren einschließlich Extraktion, Reinigung und Quantifizierung abdeckt. Ebenso empfiehlt sich diese Vorgehensweise nach der Analyse einer Probe mit Werten, die das vorherige Konzentrationsniveau um einen Faktor von 10 überschreiten.

10.2 Maßnahmen zur Minimierung des Blindwerts

Zur Minimierung der Blindwerte, die die Bestimmungsgrenze maßgeblich beeinflussen, haben sich folgende Maßnahmen bewährt:

- Staubarmes Arbeiten durch Verschließen der Betriebsmittel nach dem Ausheizen (z. B. durch Aluminiumfolie),
- Blindwertprüfung von Chemikalien und Betriebsmitteln, insbesondere der Lösemittel,
- Bestücken und luftdichtes Verschließen der Probenahmemedien im Labor,
- Transport und Lagerung der Proben und Probenahmemedien in phthalatfreien Behältern (Aluminiumfolie, Glaskolben mit Glasschliffstopfen, Schraubkolben ohne Kunststoffdichtung),
- Vermeidung von Kunststoffhandschuhen, Etiketten, Handcremes, Papierbehältnissen, insbesondere aus Altpapier usw.,
- Verwendung von phthalatfreier Ausrüstung und Materialien, z. B. Baumwollhandschuhe, PTFE-Pipetten (z. B. Burky Multipette), Aufbewahrung der Injektionsnadeln in blindwertfreiem Lösemittel, septumfreie Injektion (z. B. Merlin Microseal).

10.3 Dokumentation

Für Innenraumluftuntersuchungen sollte der Fragebogen aus ISO 16000-1 verwendet werden. Zusätzlich ist zur Dokumentation der Probenahme exemplarisch ein Probenahmeprotokoll in Anhang J aufgeführt.

11 Störungen

Bei Probenahme, Transport und Analyse von Phthalaten muss beachtet werden, dass viele Materialien und Betriebsmittel mit den zu untersuchenden Verbindungen ausgerüstet sind und somit zu deutlichen Blindwertbeiträgen führen können. Die Maßnahmen zur Minimierung des Blindwerts sind in Abschnitt 10 festgelegt.

Eine besondere Schwierigkeit stellt die unterschiedliche Zusammensetzung der kommerziell erhältlichen Isomerengemische, die als Referenzmaterialien dienen, dar. Die Unsicherheiten bei der Identifizierung und Quantifizierung von Isomerengemischen sind in 6.1 festgelegt.

Anhang A (informativ)

Allgemeine Informationen zu Phthalaten

A.1 Eigenschaften und Vorkommen

Phthalate sind verschiedene, vorwiegend aliphatische Diester der ortho-Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure, siehe Bild A.1). Eine aktuelle Übersicht über Produktion, Verwendung, Stoffeigenschaften und gesetzliche Regelungen findet sich in Literaturhinweis [10] und in jüngerer Zeit von Branchenverbänden [11] und in Zusammenfassungen [12]. In Westeuropa werden jährlich etwa eine Million Tonnen Phthalate hergestellt. Mehr als 90 % gehen als Weichmacher in die Produktion von Weich-PVC. Der Marktanteil phthalatfreier Weichmacher lag in Westeuropa im Jahre 2004 bei 7 %. Weich-PVC besteht zu durchschnittlich 30 % bis 35 % aus Weichmachern. Produkte aus oder mit Weich-PVC finden sich in fast allen Haushalten: Bodenbeläge, Kunstleder, Tapeten, Duschvorhänge, Elektrokabel, Babyartikel, Kinderspielzeug, Verpackungen, Schuhe, Sport- und Freizeitartikel sowie Innenraumverkleidungen von Fahrzeugen können daher Phthalate enthalten. Viele medizinische Produkte, wie Blutbeutel und Schläuche, bestehen ebenfalls aus Weich-PVC.

Die fünf am häufigsten eingesetzten Phthalate sind DiDP, DiNP, DEHP, DBP und BBP. Eine Übersicht über die wichtigsten Phthalate, ihre Akronyme und einige relevante Stoffeigenschaften findet sich in Tabelle A.1. Diese Phthalate sind mit den in dieser Norm festgelegten Analyseverfahren in Raumluft oder Hausstaub bestimmbar.

DEHP war lange Zeit das am häufigsten verwendete Phthalat. Im Jahre 1999 lag der Verbrauch in Westeuropa bei fast 460 000 t; dies entsprach fast 42 % des gesamten Weichmacherverbrauchs. Im Jahr 2004 sank bei etwa gleichbleibendem gesamtem Weichmacherverbrauch der Anteil auf 22 % und seit seiner Einstufung als besonders besorgniserregender Stoff (engl. Substance of Very High Concern (SVHC)) gemäß der REACH-Verordnung der EU [13] im Jahr 2009 auf Basis seiner überarbeiteten Einstufung gemäß der EU-Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung [14] als reproduktionstoxisch der Kategorie 1B, ist seine Verwendung nun genehmigungspflichtig. Da jedoch flexibles PVC in vielen mittel- und langlebigen Produkten (z.B. Fußbodenbeläge, Autoleder) verwendet wird, kann man davon ausgehen, dass es voraussichtlich noch mehrere Jahre lang in solchen Artikeln enthalten sein wird, auch wenn seine Verwendung bei der Herstellung neuer Artikel streng limitiert ist. Das Gleiche gilt für Butylbenzylphthalat und Di-Butylphthalat.

Bei den DiNP und DiDP handelt es sich jeweils um Isomerengemische, die vermutlich auch gemeinsame Isomere enthalten. DiNP ist ein Gemisch aus Estern der o-Phthalsäure mit C₈-C₁₀-Alkoholen (C₉-reich). Durch verschiedene Herstellungsverfahren sind zwei DiNP-Gemische, die sich in ihrer Isomerenzusammensetzung unterscheiden, auf dem Markt. Bei DiDP handelt es sich um ein Gemisch aus Estern der o-Phthalsäure mit C₉-C₁₁-Alkoholen (C₁₀-reich). Die genaue Zusammensetzung der Gemische ist weder für DiNP noch für DiDP bekannt. DiNP und DiDP sind in Europa mittlerweile die am meisten eingesetzten Phthalate. DiNP und DiDP werden als Phthalate mit hohem Molekulargewicht eingestuft (Phthalate mit 7-13 Kohlenstoffatomen). Ihr gemeinsamer Anteil an diesen Weichmachern am europäischen Markt lag im Jahr 2020 bei mehr als 50% [11], was einem Verbrauch von mehr als 500.000 Tonnen entspricht.

Beide Phthalate werden vorwiegend in PVC-Anwendungen eingesetzt und haben in den letzten Jahren DEHP teilweise ersetzt.

Butylbenzylphthalat (BBP), Di-Isobutylphthalat und Di-Butylphthalat werden ebenfalls als besonders besorgniserregende Stoffe in Europa angesehen, aber im Gegensatz zu DEHP wurde für sie keine Zulassung beantragt. Das bedeutet zwar, dass seit dem 21. Februar 2015 keine neuen Produkte mehr mit diesen Stoffen hergestellt werden, sie können jedoch in Produkten enthalten sein, die vor diesem Datum hergestellt wurden.

In Tabelle A.2 sind Beispiele für Phthalatgehalte in Innenraumluftproben aus einer nicht anlassbezogenen Expositionsstudie aufgeführt [15]. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Thermodesorption nach 4.2.

Tabelle 8 — Die wichtigsten Phthalate und ausgewählte physikalische Eigenschaften

Verbindung	Acronym	CAS-Nr.	Summenformel	Siedepunkt ^a °C
Dimethylphthalat	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	281 bis 284
Diethylphthalat	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	298 bis 302
Di- <i>n</i> -propylphthalat	DPP	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	317,5
Diisobutylphthalat	DiBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	296,5
Di- <i>n</i> -butylphthalat	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	340
Benzyl- <i>n</i> -butylphthalat	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	370
Dicyclohexylphthalat	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	436
Di(2-ethyl hexyl)phthalat	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	385
Di(<i>n</i> -octyl)phthalat	DOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	385
Diphenylphthalat	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	405
Diisononylphthalat (Isomerengemisch)	DiNP	28553-12-0 68515-48-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	270 bis 280 (bei 27 hPa)
Diisodecylphthalat (Isomerengemisch)	DiDP	26761-40-0 68515-49-1	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	255 (bei 7 hPa)
Diisoundecylphthalat (Isomerengemisch)	DiUP	85507-79-5	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	
Interne Standards				
Diallylphthalat	DAIP	131-17-9	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	320
D ₄ -Dimethylphthalat	D ₄ -DMP	93951-89-4	C ₁₀ H ₆ D ₄ O ₄	284
D ₄ -Diethylphthalat	D ₄ -DEP	93952-12-6	C ₁₂ H ₁₀ D ₄ O ₄	298 bis 299
D ₄ -Di- <i>n</i> -butylphthalat	D ₄ -DBP	93952-11-5	C ₁₆ H ₁₈ D ₄ O ₄	340
D ₄ -Benzyl- <i>n</i> -butylphthalat	D ₄ -BBP	93951-88-3	C ₁₉ H ₁₆ D ₄ O ₄	370
D ₄ -Di(2-ethyl hexyl)phthalat	D ₄ -DEHP	93951-87-2	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	384
D ₄ -Di(<i>n</i> -octyl)phthalat	D ₄ -DOP	93952-13-7	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	384
^a Quelle: DCHP: www.chemicalbook.com ; isotoopenmarkierte Standards: C/D/N ISOTOPES Inc., Quebec, Canada, http://www.cdnisotopes.com ; sonstige Verbindungen: GESTIS Datenbank. [10]				