

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEUREMessen von Innenraumluftverunreinigungen
Messen von Carbonsäuren
Measurement of indoor air pollution
Measurement of carboxylic acidsVDI 4301
Blatt 7 / Part 7Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English*Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.**The German version of this standard 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.....	2	Introduction.....	2
1 Anwendungsbereich.....	3	1 Scope.....	3
2 Normative Verweise.....	4	2 Normative references.....	4
3 Grundlagen.....	5	3 Background.....	5
4 Messplanung.....	9	4 Planning of measurements.....	9
5 Probenahme und Aufbereitung.....	10	5 Sampling and processing.....	10
6 Kalibrierung.....	16	6 Calibration.....	16
7 Messung, Identifizierung und Quantifizierung.....	21	7 Measurement, identification and quantification.....	21
8 Auswertung.....	22	8 Analysis.....	22
9 Berechnung des Ergebnisses.....	26	9 Calculation of the result.....	26
10 Verfahrenskenngrößen und Qualitätssicherung.....	27	10 Methodological parameters and quality assurance.....	27
11 Störungen.....	29	11 Interferences.....	29
Anhang Ausführungsbeispiele.....	31	Annex Example applications.....	31
A1 Ionenchromatografie.....	31	A1 Ion chromatography.....	31
A2 Gaschromatografie- Massenspektrometrie mit Flüssiginjektion.....	32	A2 Gas chromatography-mass spectrometry with liquid injection.....	32
A3 Gaschromatografie- Massenspektrometrie mit Thermodesorption.....	34	A3 Gas chromatography-mass spectrometry with thermal desorption.....	34
Schrifttum	37	Bibliography.....	37

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

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5: Analysen- und Messverfahren II

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

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

Einleitung

Die Richtlinienreihe VDI 4301 beschreibt Messverfahren für unterschiedliche Innenraumluftschadstoffe:

- Blatt 1 Messen der Stickstoffdioxidkonzentration; Manuelles photometrisches 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
- Blatt 5 Messen von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf Basis phosphororganischer Verbindungen; Phosphorsäureester
- Blatt 6 Messen von Phthalaten mit GC/MS

Blatt 7 Messung von Carbonsäuren

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:

- *Messen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH):* DIN ISO 12884 und DIN ISO 16362
- *Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, einschließlich der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe mittels Gaschromatografie:* Richtlinienreihe VDI 2100

Preliminary note

The content of this standard has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the standard 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 standard without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions (www.vdi.de/richtlinien) specified in the VDI Notices.

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

Introduction

The series of standards VDI 4301 describes methods for measuring different indoor air pollutants:

- Part 1 Determination of the concentration of nitrogen dioxide; Manual photometric method (*Saltzman*)
- Part 2 Measurement of pentachlorophenol (PCP) and γ -hexachlorcyclohexane (lindane); GC/MS method
- Part 3 Measurement of pentachlorophenol (PCP) and γ -hexachlorcyclohexane (lindane) – GC/ECD method
- Part 4 Measurement of pyrethroids and piperonyl butoxide in air
- Part 5 Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorous compounds; Phosphoric acid ester
- Part 6 Measurement of phthalates with GC/MS

Part 7 Measurement of carboxylic acids

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

Other metrological methods that have primarily been developed for the immission field, but are also suitable and have been tested for indoor air measurements, can be found in the relevant (series of) standards on immission measurement methods:

- *measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH):* DIN ISO 12884 and DIN ISO 16362
- *measurement of volatile organic compounds, including volatile halogenated hydrocarbons by gas chromatography:* series of standards VDI 2100

- *Messen von Formaldehyd: Richtlinienreihe VDI 3484*
- *Messen von faserförmigen Partikeln: Richtlinienreihe VDI 3492*
- *Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF): Richtlinienreihe VDI 3498*
- *Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB), polybromierten Diphenylethern (PBDE), Hexabromcyclododecan, Hexabrombenzol: Richtlinienreihe VDI 2464*

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 arbeitsschutzrechtlichen 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

Diese Richtlinie gibt Handlungsanweisungen für die Probenahme und Analyse der C₁- bis C₈-Carbonsäuren in der Innenraumluft. Die C₁- bis C₈-Carbonsäuren sind mittels konventioneller VOC-Analytik gemäß DIN ISO 16000-6 nur schwierig bestimmbar, weil erfahrungsgemäß für diese Carbonsäuren – unter anderem bei Verwendung von Tenax TA[®] als Sorbens – Minderbefunde erhalten werden.

Die IUPAC-Namen der Carbonsäuren sowie die gängigen Trivialnamen sind in Tabelle 1 (Abschnitt 3.1) gegenübergestellt. Für die empfindliche quantitative Bestimmung der C₂- bis C₈-Carbonsäuren eignet sich die Probenahme durch Adsorption auf Thermodesorptionsröhrchen, die mit geeigneten Sorbenzien gefüllt sind. Die analytische Bestimmung erfolgt durch Thermodesorption mit Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TDS-GC/MS). Alternativ kann die Bestimmung auch nach Adsorption an Silicagel mit anschließender Flüssigextraktion und GC/MS erfolgen. Als interne Standards zur Quantifizierung eignen sich z.B.

- *measurement of formaldehyde: series of standards VDI 3484*
- *measurement of inorganic fibrous particles: series of standards VDI 3492*
- *measurement of polychlorinated dibenzo-p-dioxines and dibenzofurans: series of standards VDI 3498*
- *measurement of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane, hexabromobenzene: series of standards VDI 2464*

The provisions in standard VDI 4300 Part 1 or DIN EN ISO 16000-1 are to be used as the basis for the general planning of measurements on indoor air. The subsequent parts of the series of standards VDI 4300 describe the approaches for individual substances or classes of substances.

This standard is based on the definitions for indoor rooms given in the special report issued by the German Advisory Council on the Environment [1]: apartments with living rooms, bedrooms, hobby rooms, sports rooms, and cellars, kitchens and bathrooms, working rooms and work places in buildings that are not subject to occupational safety checks relating to air pollutants (e.g. offices, sales rooms); public buildings (e.g. restaurants, theatres, cinemas, and other function rooms), as well as passenger compartments in motor vehicles and on public transport.

1 Scope

This standard gives instructions on the sampling and analysis of C₁ to C₈ carboxylic acids in indoor air. C₁ to C₈ carboxylic acids are quite difficult to determine using conventional VOC analytical methods pursuant to DIN ISO 16000-6 as, based on experience, results that are too low are obtained for these carboxylic acids – including when using Tenax TA[®] as the sorbent.

The IUPAC nomenclature for the carboxylic acids and their common trivial names are listed in Table 1 (Section 3.1). Sampling through adsorption on thermal desorption tubes that are filled with appropriate sorbents is suitable for the sensitive quantitative determination of C₂ to C₈ carboxylic acids. Analytical determination is carried out using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TDS-GC/MS). Adsorption on silica gel with subsequent liquid extraction and GC/MS can be used as an alternative for determination. Suitable internal standards for quantification are, e.g., radiolabelled carboxylic acids. A capillary column

isotopenmarkierte Carbonsäuren. Für die gaschromatografische Bestimmung der Carbonsäuren muss eine Kapillarsäule mit polarer stationärer Phase verwendet werden. Für die Thermodesorption beträgt die Bestimmungsgrenze bei einem Probenvolumen von 5 l ca. $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Für die Flüssiginjektion liegt die Bestimmungsgrenze für die Carbonsäuren C_3 bis C_8 bei einem Probenvolumen von 100 l bei ca. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Methansäure kann mit den oben erwähnten Methoden gaschromatografisch nicht bestimmt werden, sondern nur ionenchromatografisch.

Für die Bestimmung der Methan- und Ethansäure mittels Ionenchromatografie wird eine Luftprobenahme durch Adsorption auf Silicagel mit einem Probenahmevolumen von ca. 100 l durchgeführt. Nach Elution mit wässriger Natriumtetraborat- oder Natriumcarbonatlösung erfolgt die Bestimmung mit Ionenchromatografie mit externer Kalibrierung. Die Bestimmungsgrenzen liegen im Bereich von jeweils ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Einige Carbonsäuren weisen extrem geringe Geruchsschwellen unterhalb von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf, die mit den hier beschriebenen Methoden analytisch nicht erreicht werden. Mit beiden Methoden können Bestimmungsgrenzen in der Größenordnung des vorläufigen Geruchsleitwerts I (*vGLWI*) [2] erzielt werden. Durch entsprechende Modifizierung der Probenahme lassen sich für einzelne Carbonsäuren niedrigere Bestimmungsgrenzen erreichen.

Die Bestimmung weiterer kurzkettiger Carbonsäuren (z.B. Acrylsäure) ist nach dieser Richtlinie prinzipiell möglich, vorausgesetzt, der Anwender ermittelt die notwendigen Verfahrenskenndaten.

2 Normative Verweise

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieser Richtlinie erforderlich:

- DIN 32645:2008-11 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung
- DIN EN ISO 16000-1:2006-06 Innenraumluftverunreinigungen; Teil 1: Allgemeine Aspekte der Probenahmestrategie (ISO 16000-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 16000-1:2006
- DIN EN ISO 16017-1:2001-10 Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz; Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie; Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16017-1:2000); Deutsche Fassung EN ISO 16017-1:2000

with a stationary polar phase is required for the gas chromatographic determination of the carboxylic acids. The limit of quantitation for thermal desorption is approx. $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for a sample volume of 5 l. The limit of quantitation for the C_3 to C_8 carboxylic acids using liquid extraction is approx. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for a sample volume of 100 l. Methanoic acid cannot be determined with the above-mentioned methods using gas chromatography, but only with ion chromatography.

Methanoic acid and ethanoic acid are determined using ion chromatography, following sampling of the air via adsorption on silica gel, with a sample volume of approx. 100 l. After elution with aqueous sodium tetraborate or sodium carbonate solution, the determination is carried out using ion chromatography with external calibration. The limits of quantitation for each of the carboxylic acids are in the range of approx. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Some carboxylic acids have extremely low odour thresholds of below $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which cannot be achieved with the analytical methods described here. Limits of quantitation of the magnitude of the provisional odour guide value I (vorläufiger Geruchsleitwert I (*vGLWI*)) I [2] can be achieved with the two methods. Lower limits of quantitation can be achieved for individual carboxylic acids through relevant modification of the sampling method.

Determination of other short-chain carboxylic acids (e.g. acrylic acid) is essentially possible based on this standard, on condition that the user ascertains the required procedural parameters.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this standard:

- DIN 32645:2008-11 Chemical Analysis; Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions; Terms, methods, evaluation
- DIN EN ISO 16000-1:2006-06 Indoor Air; Part 1: General aspects of sampling strategy (ISO 16000-1:2004); German version EN ISO 16000-1:2006
- DIN EN ISO 16017-1:2001-10 Indoor, ambient and workplace air; Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography; Part 1: Pumped sampling (ISO 16017-1:2000); German version EN ISO 16017-1:2000

DIN ISO 16000-6:2012-11 Innenraumluftverunreinigungen; Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA[®], thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID (ISO 16000-6:2011)

DIN ISO 16000-6:2012-11 Indoor air; Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on TenaxTA[®] sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID