

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen von Immissionen
Messen von Innenraumluft
Messen von polybromierten Diphenylethern,
Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol mit GC/MS
Ambient air measurement
Indoor air measurement
Measurement of polybrominated diphenylethers,
hexabromcyclododecane and hexabromobenzene by GC/MS

VDI 2464

Blatt 3 / Part 3

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.
Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this guideline has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).
The German version of this guideline shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.*

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	2	Preliminary note	2
Einleitung	2	Introduction	2
1 Anwendungsbereich	5	1 Scope	5
2 Grundlage des Verfahrens	5	2 Principle of the method	5
3 Geräte und Betriebsmittel	6	3 Apparatus and materials.	6
3.1 Geräte für die Probenahme mit großem Filter	6	3.1 Apparatus for sampling with a large filter	6
3.2 Geräte für die Probenahme mit kleinem Filter	9	3.2 Apparatus for sampling with a small filter	9
3.3 Betriebsmittel für die Probenahme mit kleinem und großem Filter	10	3.3 Operating materials for sampling with small and large filters	10
3.4 Geräte für die Analyse	12	3.4 Apparatus for the analysis	12
3.5 Chemikalien für die Analyse	12	3.5 Chemicals for the analysis	12
3.6 ¹³ C-markierte Standards	13	3.6 ¹³ C-labelled standards	13
4 Durchführung der Probenahme	13	4 Sampling	13
5 Analyse	15	5 Analysis.	15
5.1 Extraktion	16	5.1 Extraction.	16
5.2 Probenaufarbeitung	16	5.2 Sample processing	16
6 Identifizierung und Quantifizierung	21	6 Identification and quantification	21
6.1 Gaschromatografie/Massenspektrometrie	21	6.1 Gas chromatography/mass spectrometry	21
6.2 Aufstellen der Analysenfunktion	23	6.2 Establishment of the analytical function	23
6.3 Kalibrierung und Überprüfung des GC/MS	26	6.3 Calibration and check of the GC/MS.	26
6.4 Überprüfen des Verfahrens, Blindwert- bestimmung	28	6.4 Method verification, determination of blanks	28
6.5 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	29	6.5 Detection limit and quantification limit	29
6.6 Quantifizierung	30	6.6 Quantification.	30
6.7 Wiederfindung	30	6.7 Recovery	30
6.8 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	31	6.8 Calculation and presentation of the results	31

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Fachbereich Umweltmesstechnik

	Seite
7 Verfahrenskenngrößen der Außenluft und Innenraumluft.	32
8 Störungen.	33
Anhang Strukturen und Chromatogramme der PBDE-, HBB- und HBCD-Analyse	36
Schrifttum	41

	Page
7 Performance characteristics for ambient air and indoor air.	32
8 Interferences	33
Annex Structures and chromatographs of the PBDE, HBB and HBCD analysis	36
Bibliography	41

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.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/2464.

Einleitung

Bromierte Flammschutzmittel, insbesondere polybromierte Diphenylether (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD) werden seit Jahrzehnten zur Herabsetzung der Entflammbarkeit bei vielen Kunststoffen und Textilien eingesetzt. Im Fahrzeug- und Flugzeugbau, in elektrischen Geräten, Konsumgütern, Bauprodukten, Schaumstoffen, Verpackungsmaterialien und Möbelteilen finden sie als Additive breite Verwendung mit einem Gewichtsanteil von 5 % bis 30 %. Auch Dekorstoffe (Vorhänge und Gardinen in Theater, Kino und Schiffen), Freizeitausrüstung (Zelte, Planen), Heimtextilien (Teppichböden, Bettwäsche und Gardinen) und (Schutz-)Kleidung sind flammhemmend ausgerüstet [1].

Hexabrombenzol (HBB) wurde als Flammschutzmittel für Papier und Textilfasern (Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyester und Polypropylen) verwendet [2]. Es wurde in Klärschlämmen gefunden, was auf eine fortgesetzte kommerzielle Anwendung oder Bildung beim Abbau von Vorläuferverbindungen hindeutet [3; 4].

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.

A catalogue of all available parts of this series of guidelines can be accessed on the internet at www.vdi.de/2464.

Introduction

Brominated flame retardants, especially polybrominated diphenylether (PBDE) and hexabromocyclododecane (HBCD) have been utilized for decades to decrease flammability of numerous plastics and textiles. They are widely used as additives with a proportion by weight of 5 % to 30 % in vehicle and aircraft construction, in electric appliances, consumer goods, building products, foam materials, packing materials and furniture parts. Also decor materials (main drapes and curtains in theatres, cinemas and in ships), leisure gear (tents, planes), household textiles (carpeted floors, bed linen and curtains) and (protective) clothing are finished with flame-retardants [1].

Hexabromobenzene (HBB) was used as flame retardant for paper and textile fibres (polyamide, polybutylene terephthalate, polyester and polypropylene) [2]. It was found in sewage sludge and this is indicative of a continued commercial application or formation of precursors during decomposition [3; 4].

PBDE

In Abhängigkeit von der Anzahl und der Position der Bromatome an beiden Phenylringen umfasst die Substanzklasse der polybromierten Diphenylether 209 mögliche Einzelverbindungen (Bild 1).

Industriell hergestellt werden die PBDE durch Bromierung von Diphenylether unter verschiedenen Bedingungen, wodurch technische Gemische aus Bromhomologen mit verschiedenen Isomeren bzw. Kongeneren resultieren, die auch in den Handelsprodukten bzw. den flammhemmend ausgerüsteten Bauprodukten und Bedarfsgegenständen auftreten. Im Handel sind vorwiegend die auf Deca- (DeBDE), aber auch auf Octa- (OcBDE) und auf Pentabromdiphenylether (PeBDE) basierenden Produkte. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die prozentuale Verteilung der einzelnen Bromierungsgrade in den technischen Gemischen.

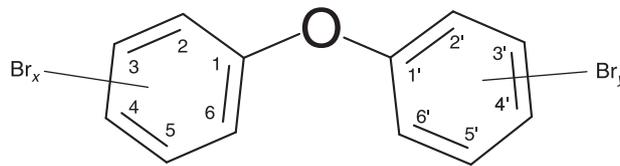
Im Jahr 2001 herrschte folgende Marktverteilung für die PBDE: weltweit 67400 t/a bzw. in Europa 8300 t/a, davon DeDBE 56000 t/a bzw. 7600 t/a, OcBDE 7500 t/a bzw. 150 t/a, PeBDE 3800 t/a bzw. 600 t/a.

PBDE

Depending on the number and position of the bromine atoms on both phenyl rings, the substance class of the polybrominated diphenyl ether comprises 209 possible single compounds (Figure 1).

The PBDE are industrially produced by bromination of diphenyl ether under varied conditions resulting in technical mixtures of bromine homologs with different isomers or respectively congeners that also occur in the commercial products or respectively in the building products and commodities which are finished with flame-retardants. Products based on deca- (DeBDE) and on octabromodiphenyl ether (OcBDE), as well as on pentabromodiphenyl ether (PeBDE) are predominantly found in trade. Table 1 provides an overview of the percentage distribution of the individual brominated grades in the technical mixtures.

The following market distribution of the PBDE was prevalent in 2001: worldwide 67400 t/a or respectively 8300 t/a in Europe, of which DeDBE 56000 t/a or respectively 7600 t/a; OcBDE 7500 t/a or respectively 150 t/a ; PeBDE 3800 t/a or respectively 600 t/a.



$$x + y = (1 \dots 10); x, y = (0 \dots 5)$$

Anzahl Bromatome / Number of bromine atoms	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S
Anzahl Kongenere / Number of congeners	3	12	24	42	46	42	24	12	3	1	209

Bild 1. Struktur der polybromierten Diphenylether und Verteilung der Kongenere auf die Bromhomologengruppen /
Figure 1. Structure of the polybrominated diphenyl ether and distribution of the congeners among the bromine homolog groups

Tabelle 1. Zusammensetzung kommerzieller PBDE [4]

Formulierung bzw. Handelsprodukt	TriBDE in %	TeBDE in %	PeBDE in %	HxBDE in %	HpBDE in %	OcBDE in %	NoBDE in %	DeBDE in %
Decabromdiphenylether							0,3–3	97–98
Octabromdiphenylether				10–12	43–44	31–35	9–11	0–1
Pentabromdiphenylether	0–1	24–38	50–62	4–8				

Table 1. Composition of commercial PBDE [4]

Formulation or respectively commercial product	TriBDE in %	TeBDE in %	PeBDE in %	HxBDE in %	HpBDE in %	OcBDE in %	NoBDE in %	DeBDE in %
Decabromodiphenyl ether							0,3–3	97–98
Octabromodiphenyl ether				10–12	43–44	31–35	9–11	0–1
Pentabromodiphenyl ether	0–1	24–38	50–62	4–8				

Seit August 2004 gilt ein EU-weites Verbot für den Einsatz und das Inverkehrbringen von Penta- und Octabromdiphenylether (Richtlinie 2003/11/EG), und seit Juli 2008 ist die Ausnahme für Decabromdiphenylether vom EU-Verbot von gefährlichen Stoffen in elektrischen und elektronischen Geräten vom Europäischen Gerichtshof aufgehoben [5]. Eine Vielzahl von Studien belegt, dass diese persistenten, bioakkumulierenden Verbindungen inzwischen ubiquitär verteilt sind [6 bis 9]. Außenluftkonzentrationen von bis zu 50 pg/m³ (Monatsmittelwerte) wurden in Deutschland und Österreich festgestellt [10 bis 12]. Weiterhin wurden in Europa mehrere Untersuchungen von PBDE in der Innenraumluft und im Hausstaub durchgeführt [13 bis 17]. Auch in Lebensmitteln [18] und in Humanmilch [19; 20] wurden PBDE weltweit nachgewiesen.

Die akute Toxizität der PBDE im Tierversuch ist mit einer LD₅₀ von 5 g/kg KG zwar sehr gering, jedoch ist eine chronische Toxizität in Form von neurotoxischen und endokrinen Wirkungen im Tierversuch belegt [21 bis 23]. Bei Ratten tritt bereits bei relativ geringer einmaliger prä- und perinataler Exposition gegenüber 2,2',4,4',5-PeBDE (BDE 99) eine Störung des Hormonhaushalts auf [24].

Beim Verbrennen von mit PBDE ausgerüsteten Materialien bilden sich polybromierte Dibenzofurane und Dibenzodioxine [25; 26].

HBCD

Hexabromcyclododecan (siehe Bild 2) ist ein Gemisch aus drei Stereoisomeren des 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan [27].

HBCD wird häufig zur Verminderung der Entflammbarkeit von Polystyrolprodukten insbesondere in Polystyrolschäumen (Dämmstoff, Verpackungsmaterial) mit 0,5 % bis 3 % Gewichtsprozent eingesetzt. Es liegt als homogene Dispersion in der Polymermatrix vor (additives Flammschutzmittel) und hat eine Reinheit von 99 %.

Der Anteil von HBCD an bromierten Flammschutzmitteln betrug im Jahr 2001 in Europa ca. 30 %. In

An EU-wide prohibition for the application and placing on the market of penta- and octabromodiphenyl ether applies since August 2004 (Directive 2003/11/EC) and the exemption for decabromodiphenyl ether from the EU prohibition of hazardous substances in electrical and electronic appliances has been suspended by the European Court since July 2008 [5]. A large number of studies have proven that these persistent bio accumulating compounds have meanwhile become ubiquitarily distributed [6 to 9]. Ambient air concentrations of up to 50 pg/m³ (monthly average values) were found in Germany and Austria [10 to 12]. In addition thereto a number of studies of PBDE in indoor air and house dust were performed in Europe [13 to 17]. PBDE were also found worldwide in food [18] and human milk [19; 20].

The acute toxicity of PBDE in animal experiment with a LD₅₀ of 5 g/kg bodyweight is admittedly very low; however, a chronic toxicity leading to neurotic and endocrine effects have been proven in the animal experiment [21 to 23]. A disturbance of the hormonal balance occurs with rats already at a relatively minor one-time pre- and perinatal exposure to 2,2',4,4',5-PeBDE (BDE 99) [24].

Polybrominated dibenzofurans and dibenzodioxins are formed when burning materials finished with PBDE [25; 26].

HBCD

Hexabromocyclododecane (see Figure 2) is a mixture of three stereo isomers of the 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane [27].

HBCD is often used to reduce flammability of polystyrene products, especially in polystyrene foams (insulation material, package material) of 0,5 % to 3 % percent by weight. It is found as homogenous dispersion in the polymer matrix (flame retardant additive) and has a purity of 99 %.

The ratio of HBCD in brominated flame retardants amounted to approx. 30 % in Europe in 2001. That

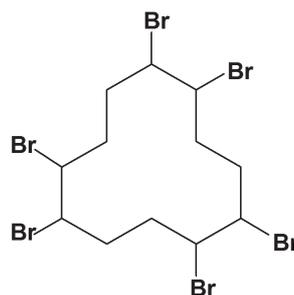


Bild 2. Struktur des Hexabromcyclododecans

Figure 2. Structure of hexabromocyclododecane

diesem Jahr wurden in Europa ca. 9500 Tonnen HBCD, weltweit ca. 16700 Tonnen auf den Markt gebracht.

Anmerkung: Diese Angaben entstammen der Internetseite www.BSEF.com, sie wurden jedoch inzwischen gelöscht.

HBCD zeigt im Tierversuch mit einer LD₅₀ von > 5 g/kg KG bis > 10 g/kg KG eine sehr geringe akute Toxizität [27]. In Ratten induziert HBCD bei täglicher oraler Verabreichung einer Dosis von 3 mg/kg KG und höher nach 28 Tagen verschiedene Cytochrom P450-Enzyme in der Leber [28]. HBCD inhibiert die Aufnahme von Neurotransmittern in isolierten Synaptosomen aus dem Rattenhirn [29]. In Zellkulturen verstärkte HBCD die Thyroxinrezeptorvermittelte Genexpression [30]. In-vitro-Befunde deuten auf ein kanzerogenes Potenzial über einen nicht mutagenen Mechanismus hin [31].

1 Anwendungsbereich

Die in der vorliegenden Richtlinie beschriebene Messmethode dient zur Ermittlung der Konzentration folgender Verbindungen in der *Außenluft* und der *Innenraumluft*:

- polybromierte Diphenylether (PBDE)
- Hexabromcyclododecan (HBCD) als Summe der Isomere
- Hexabrombenzol (HBB)

Neben den oben genannten Verbindungen gibt es auch weitere bromierte aromatische Flammschutzmittel, deren Analyse möglicherweise in Analogie zu dieser Vorschrift erfolgen könnte, aber eine vorherige Methodenvalidierung erfordert. Dazu gehören u.a.:

- Pentabrombenzol
- Pentabrommethylbenzol (PeBEB)
- Decabromdiphenylethan (DeBDPE)
- (2,4,6-Tribromphenoxy)-2,3-dibromopropan
- polybromierte Biphenyle (PBB)
- 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE)

Diese Richtlinie beschreibt nicht die Analyse von Tetrabrombisphenol A (TBBP-A) und ähnlichen phenolischen Verbindungen. Für diese Verbindungen sind zusätzliche Aufarbeitungs-, Reinigungs- und Derivatisierungsschritte erforderlich.

year approx. 9500 tons HBCD were placed on the market in Europe and approx. 16700 tons worldwide.

Note: These data re-derived from the internet page www.BSEF.com; they were, however, meanwhile deleted.

With a LD₅₀ of > 5 g/kg bodyweight to > 10 g/kg bodyweight, HBCD shows in animal experiment a very limited acute toxicity [27]. With a daily oral administration of a dose of 3 mg/kg bodyweight or higher HBCD induces after 28 days different cytochrome P450 enzymes in the liver of rats [28]. HBCD inhibits uptake of neurotransmitters in isolated synaptosomes from the rat brain [29]. In cell cultures HBCD intensifies the thyroxin receptor-mediated gene expression [30]. In-vitro findings indicate a cancerogenous potential through a non-mutagenic mechanism [31].

1 Scope

The measurement method described in this guideline serves the determination of the concentrations of the following compounds in *ambient air* and in *indoor air*:

- polybrominated diphenyl ether (PBDE)
- hexabromocyclododecane (HBCD) as a sum of isomers
- hexabromobenzene (HBB)

In addition to the above-mentioned compounds there are also other brominated aromatic flame retardants, whose analysis could take place in analogy to this regulation, but requires a preliminary method validation. Among others, hereto belong:

- pentabromobenzene
- pentabromoethylbenzene (PeBEB)
- decabromodiphenyl ethane (DeBDPE)
- (2,4,6-tribromophenoxy)-2,3-dibromopropan
- polybrominated biphenyls (PBB)
- 1,2-bis[2,4,6-tribromophenoxy]ethane (BTBPE)

This guideline does not describe the analysis of tetrabromobisphenol A (TBBP-A) and similar phenolic compounds. Additional processing, cleaning and derivatisation steps are necessary for these compounds.