

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Messen von Innenraumluftverunreinigungen  
Messen von Pentachlorphenol (PCP)  
und  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan ( $\gamma$ -HCH)  
GC/MS- und GC/ECD-Verfahren  
Measurement of indoor air pollution  
Measurement of pentachlorophenol (PCP) and  
 $\gamma$ -hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH)  
GC/MS and GC/ECD methods

VDI 4301  
Blatt 2 / Part 2

Ausg. deutsch/englisch  
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.*

*The draft of this standard has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).*

*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
Vorbemerkung.....	2
Einleitung.....	2
<b>1 Anwendungsbereich.....</b>	<b>4</b>
<b>2 Normative Verweise.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Grundlagen der Verfahren.....</b>	<b>5</b>
<b>4 Probenahme und Aufbereitung.....</b>	<b>6</b>
4.1 Probenahme mittels Festadsorbentien.....	6
4.2 Probenahme mittels PU-Schaum.....	8
4.3 Dokumentation.....	11
<b>5 Kalibration.....</b>	<b>11</b>
5.1 Kalibrierung des GC/MS-Verfahrens.....	11
5.2 Kalibrierung des GC/ECD-Verfahrens.....	13
5.3 Übersicht zur Kalibrierung beider Verfahren.....	14
<b>6 Messung, Identifizierung und Quantifizierung.....</b>	<b>16</b>
6.1 Geräte.....	16
6.2 Identifizierung und Quantifizierung.....	16
<b>7 Auswertung.....</b>	<b>23</b>
7.1 Ermittlung der Kalibriergeraden.....	23
7.2 Berechnung der Konzentration in der Messlösung.....	29
7.3 Berechnung des Ergebnisses.....	31
<b>8 Verfahrenskenngrößen/Qualitätssicherung.....</b>	<b>32</b>
8.1 Präzision, Richtigkeit und Robustheit.....	32
8.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	34
8.3 Abschätzung der Wiederfindung der internen Standards.....	35
8.4 Leerwert über das Gesamtverfahren.....	35
<b>Anhang A Strukturformeln.....</b>	<b>36</b>
<b>Anhang B Identifizierung und Quantifizierung.....</b>	<b>37</b>
<b>Anhang C Holzschutzmittel.....</b>	<b>42</b>
Schrifttum.....	43

Contents	Page
Preliminary note.....	2
Introduction.....	2
<b>1 Scope.....</b>	<b>4</b>
<b>2 Normative references.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Fundamentals of the procedure.....</b>	<b>5</b>
<b>4 Sampling and preparation.....</b>	<b>6</b>
4.1 Sampling with solid adsorbents.....	6
4.2 Sampling with PU foam.....	8
4.3 Documentation.....	11
<b>5 Calibration.....</b>	<b>11</b>
5.1 Calibration of the GC/MS method.....	11
5.2 Calibration of the GC/ECD method.....	13
5.3 Overview of the calibration of both methods.....	14
<b>6 Measurement, identification, and quantification.....</b>	<b>16</b>
6.1 Equipment.....	16
6.2 Identification and quantification.....	16
<b>7 Evaluation.....</b>	<b>23</b>
7.1 Determination of the calibration lines.....	23
7.2 Calculation of the concentration in the measuring solution.....	29
7.3 Calculation of the result.....	31
<b>8 Process characteristics and quality assurance.....</b>	<b>32</b>
8.1 Precision, trueness, and robustness.....	32
8.2 Limit of detection and limit of quantification.....	34
8.3 Estimation of internal standard recovery.....	35
8.4 Blank value of the entire method.....	35
<b>Annex A Structural formulas.....</b>	<b>36</b>
<b>Annex B Identification and quantification.....</b>	<b>37</b>
<b>Annex C Wood preservatives.....</b>	<b>42</b>
Bibliography.....	43

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](http://www.vdi.de/richtlinien)), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

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

Eine Liste der aktuell verfügbaren und in Bearbeitung befindlichen Blätter dieser Richtlinienreihe sowie gegebenenfalls zusätzliche Informationen sind im Internet abrufbar unter [www.vdi.de/4301](http://www.vdi.de/4301).

## Einleitung

In der Richtlinienreihe VDI 4301 werden Messverfahren für unterschiedliche Innenraumluftschadstoffe beschrieben. In der vorliegenden Überarbeitung der Richtlinie VDI 4301 Blatt 2 wurden die Vorgängerversion der VDI 4301 Blatt 2 und die VDI 4301 Blatt 3 zusammengefasst.

Für die allgemeine Messplanung von Innenraumluftmessungen sind die Vorgaben der Richtlinie VDI 4300 Blatt 1 zugrunde zu legen. VDI 4300 Blatt 2 und Blatt 4, sowie die Normen DIN ISO 16000-2, DIN EN ISO 16000-5 und DIN ISO 16000-15 beschreiben die Vorgehensweise für einzelne Substanzen oder Substanzklassen.

In dieser Richtlinie wird die Bestimmung von Pentachlorphenol (PCP) und  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan ( $\gamma$ -HCH, Lindan) behandelt (chemische Strukturen siehe Anhang A). Für Hexachlorcyclohexan existieren mehrere isomere Strukturen. Hier wird ausschließlich die Bestimmung des  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexans beschrieben, da die anderen Stereoisomeren Verbindungen,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH, bei den in Deutschland verwendeten Holzschutzmitteln erfahrungsgemäß nicht vorkommen. PCP und  $\gamma$ -HCH können in höheren Konzentrationen u.a. über die Anwendung von Holzschutzmitteln in den Innenraum gelangen. PCP wurde beispielsweise auch als Fungizid in Tapeten, Klebstoffen, Farben, Textilien, Teppichböden und Lederwaren (z.B. Ledermöbeln) verwendet.

Durch mikrobiellen Abbau entstandene Zersetzungsprodukte von PCP (Tri- und Tetrachloranisole) sind u.a. für den muffigen Geruch in Gebäuden, die in Holzständerbauweise errichtet wurden, ver-

## 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](http://www.vdi.de/richtlinien)) specified in the VDI Notices.

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

A catalogue of all available parts of this series of standards and those in preparation as well as further information, if applicable, can be accessed on the Internet at [www.vdi.de/4301](http://www.vdi.de/4301).

## Introduction

The series of standards VDI 4301 describes measuring methods for various indoor air pollutants. In the present revision of VDI 4301 Part 2, the previous version of VDI 4301 Part 2 and VDI 4301 Part 3 were combined.

For the general measurement planning of indoor air measurements, the specifications of standard VDI 4300 Part 1 are to be taken as a basis. VDI 4300 Part 2 and Part 4 as well as the standards DIN ISO 16000-2, DIN EN ISO 16000-5 and DIN ISO 16000-15 describe the procedures for individual substances or substance classes.

This standard deals with the determination of pentachlorophenol (PCP) and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH, lindane) (chemical structures see Annex A). Hexachlorocyclohexane (HCH) exists in several isomeric structures. This standard only describes the determination of  $\gamma$ -HCH, since experience has shown that the other stereoisomeric compounds ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -, and  $\epsilon$ -HCH) are not present in the wood preservatives used in the Federal Republic of Germany. PCP and  $\gamma$ -HCH can enter the interior in higher concentrations, for example through the application of wood preservatives. PCP has also been used, for example, as a fungicide in wallpapers, adhesives, paints, textiles, carpeting and leather products (e.g. leather furniture).

Degradation products of PCP (tri- and tetrachloroanisols) resulting from microbial decomposition are responsible for the musty smell in buildings built in wooden frame construction.  $\gamma$ -HCH has

antwortlich.  $\gamma$ -HCH wurde als Insektizid im Haushalt und in der Landwirtschaft angewendet und findet sich beispielsweise in Textilien und Teppichen.

Durch die Pentachlorphenol-Verbotsverordnung von 1989, die 1993 durch die Chemikalien-Verbotsverordnung ersetzt wurde, ist der Einsatz von PCP wie folgt einschränkend reguliert:

Seit Dezember 1989 sind die Herstellung, der Handel und der Einsatz von Zubereitungen mit insgesamt mehr als 0,01 % PCP bzw. PCP-Verbindungen nicht mehr erlaubt; Erzeugnisse wie Holzwerkstoffe, Textilien etc., die infolge einer Behandlung mit diesen Zubereitungen mehr als 5 mg/kg (5 ppm) PCP enthalten, dürfen seit dem 23. März 1990 nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

$\gamma$ -HCH und PCP wurden 2009 bzw. 2015 in die Stockholm-Konvention als persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants) aufgenommen [1; 2].

Für PCP und  $\gamma$ -HCH in der Raumluft wurden 1993 vom Bundesgesundheitsamt (BGA, heute BfR und UBA) Eingriffswerte von jeweils  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  veröffentlicht [3]; 1997 wurden von der Innenraumkommission zwei Richtwerte für PCP in der Innenraumluft festgelegt:

- PCP-Richtwert I:  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (=  $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ )
- PCP-Richtwert II:  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) [4]

PCP wurde 1990 als kanzerogen eingestuft (Gruppe III A2 der MAK-Liste) [5]. Der Hintergrundwert für PCP in der Innenraumluft betrug seinerzeit bis zu  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $50 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) [6].

Im Zusammenhang mit PCP-Belastungen treten häufig erhöhte Konzentrationen an polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und an polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) auf [7], PCDD/PCDF-Messungen sind jedoch nicht generell erforderlich. Falls Informationen über PCDD/PCDF-Konzentrationen gewünscht werden, sollten Messungen dann erfolgen, wenn der Quotient aus behandelter Holzfläche und Raumvolumen  $> 0,2 \text{ m}^{-1}$  ist und der PCP-Gehalt mehr als 50 mg PCP/kg Holz beträgt (siehe PCP-Richtlinie und VDI 4300 Blatt 2).

Werden beide genannten Werte überschritten, ist im Folgenden festzustellen, ob die im Jahresmittel zu erwartende Raumluftbelastung über  $1 \mu\text{g PCP}/\text{m}^3$  Luft liegt. Ist dies der Fall, so ist eine Sanierung des PCP-belasteten Raums durchzuführen (siehe PCP-Richtlinie).

In dieser Richtlinie wird die vom Rat der Sachverständigen für Umweltfragen in seinem Sondergutachten gegebene Definition für Innenräume zu-

been used as an insecticide in households and agriculture and is found in textiles and carpets, for example.

The use of PCP is restricted by the German Pentachlorophenol Prohibition Regulation (PCP-V) of 1989, which was replaced by the Chemicals Prohibition Ordinance in 1993, as follows.

Since December 1989, the production, trade and use of preparations containing more than 0,01 % PCP or PCP compounds has no longer been permitted; products such as wood-based materials, textiles, etc. containing more than 5 mg/kg (5 ppm) PCP as a result of treatment with these preparations may no longer be placed on the market since March 23, 1990.

$\gamma$ -HCH and PCP were included in the Stockholm Convention as persistent organic pollutants in 2009 and 2015 respectively [1; 2].

For PCP and  $\gamma$ -HCH in indoor air, intervention values of  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  each were published by the Federal Health Agency (Bundesgesundheitsamt, now BfR and UBA) in 1993 [3]; in 1997, the Commission on Indoor Air Quality defined two guide values for PCP in indoor air:

- PCP guide value I:  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (=  $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ )
- PCP guide value II:  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) [4]

PCP was classified as carcinogenic in 1990 (Group III A2 of the MAK list) [5]. The background value for PCP in indoor air at the time was up to  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $50 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) [6].

Increased concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) concentrations frequently occur in connection with PCP exposure [7], but PCDD/PCDF measurements are not generally required. If information on PCDD/PCDF concentrations is required, measurements should be taken if the quotient of treated wood surface and room volume is  $> 0,2 \text{ m}^{-1}$  and the PCP content is more than 50 mg PCP/kg wood (see German “PCP-Richtlinie” and VDI 4300 Part 2).

If both values mentioned are exceeded, it shall be determined whether the indoor air pollution to be expected as an annual average is above  $1 \mu\text{g PCP}/\text{m}^3$  air. If this is the case, the PCP-contaminated room shall be remediated (see German “PCP-Richtlinie”).

This standard is based on the definition of indoor spaces given by expert Council on Environmental Questions for indoor environment [8]: dwellings

grunde gelegt [8]: 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

Die hier beschriebenen Verfahren sind für die Messung von PCP und  $\gamma$ -HCH in der Luft von Innenräumen [8] für eine Probenahmedauer von 1 h bis 2 h ausgelegt. Eine längere Dauer ist bei Bedarf bei den beschriebenen Verfahren möglich.

Mit den Verfahren werden je nach Probenahmenvolumen Bestimmungsgrenzen von ca.  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $= 10 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) erreicht.

Für Messungen von PCP und Lindan an Arbeitsplätzen oder im Fall von für Innenräume [8] nicht üblichen, sehr hohen Staubkonzentrationen, sind die in dieser Richtlinie beschriebenen Verfahren nicht vorgesehen, da bei sehr hohen Staubkonzentrationen bei Anwendung der hier beschriebenen Verfahren Minderbefunde auftreten können. Daher sollten an solchen Orten Probenahmesysteme verwendet werden, wie sie u.a. in der VDI 3498 Blatt 2 beschrieben sind.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass in üblichen Innenräumen [8] die Feinstaubfraktion  $\text{PM}_{2,5}$  in der Raumluft überwiegend aus der Außenluft stammt [9]. Die Konzentrationen an gröberem Feinstaub ( $\text{PM}_{10}$ ) in Innenräumen wie Schulen, Kindertagesstätten, Wohnungen usw. sind zwar höher als die der Fraktion  $\text{PM}_{2,5}$ , diese höheren Konzentrationen deuten aber auf eigenständige Quellen im Innenraum bzw. auf zusätzliche Einträge in den Innenraum (z.B. Textilfasern) hin. Beide Staubfraktionen tragen daher kaum zu den PCP- und Lindan-Konzentrationen in der Luft von üblichen Innenräumen bei. Bereits auf dem Fußboden eines Innenraums kontaminierter, sedimentierter Hausstaub trägt bei einer üblichen Ansaughöhe 0,75 m bis 1,5 m über dem Fußboden (die Höhe, in der geatmet wird; siehe DIN EN ISO 16000-1) ebenfalls nicht zu den PCP- und Lindan-Konzentrationen in der Luft von Innenräumen bei, wenn die standardisierten Bedingungen für die Probenahme [10] eingehalten werden, und eventuell vorhandener kontaminierter, sedimentierter Staub nicht unzulässiger Weise massiv aufgewirbelt wird.

having living rooms, bedrooms, DIY (do-it-yourself) rooms, sports rooms and cellars, kitchens and bathrooms; workrooms or workplaces in buildings which are not subject to health and safety inspections in regard to air pollutants (for example offices, sales premises), public buildings (for example hospitals, schools, kindergartens, sport halls, libraries, restaurants and bars, theatres, cinemas or other function rooms), and also cabins of vehicles and public transport.

## 1 Scope

The methods described here are designed for measuring PCP and  $\gamma$ -HCH in indoor air [8] for a sampling period of 1 h to 2 h. A longer duration is possible if necessary, with the described procedures.

Depending on the sampling volume, the methods achieve determination limits of approx.  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $= 10 \text{ ng}/\text{m}^3$ ).

The methods described here are not intended for measurements of PCP and lindane at workplaces or in the case of very high dust concentrations that are not typical for indoor environment [8], since in the case of very high dust concentrations, concentrations might be underestimated when using the methods described here. Therefore, sampling systems such as those described in VDI 3498 Part 2 should be used at such locations.

It shall be taken into account that in normal indoor spaces [8] the fine dust fraction  $\text{PM}_{2,5}$  in indoor air originates mainly from the outdoor air [9]. Although the concentration of coarser particulate matter ( $\text{PM}_{10}$ ) in indoor spaces such as schools, day-care centres, homes, etc. are higher than those of the  $\text{PM}_{2,5}$  fraction, these higher concentrations indicate independent sources in the indoor space or additional indoor air emissions (e.g. textile fibres). Both dust fractions therefore hardly contribute to the PCP and lindane concentrations in the air of common indoor rooms. Sedimented house dust already contaminated on the floor of an interior room does not contribute to the PCP and lindane concentrations in the air of interior rooms at a normal intake height of 0,75 m to 1,5 m above the floor (height of breathing; see DIN EN ISO 16000-1), provided that the standardized conditions for conditions for sampling [10] are observed and any contaminated, sedimented dust present is not inadmissibly stirred up massively.

Die hier beschriebenen Verfahren sind prinzipiell für die Bestimmung weiterer Holzschutzmittelwirkstoffe anwendbar. Hinweise dazu finden sich in Anhang C.

The methods described here are in principle applicable for the determination of other wood preservatives. Notes on this can be found in Annex C.