

Methode zur Bestimmung von flüchtigen Estern der Phthalsäure im Innenraum und in Emissionsmesskammern

B. Mull, W. Horn, O. Jann

Zusammenfassung Die Analytik von Phthalaten (DMP bis DEHP) in der Luft ist mit thermischer Desorption unter Verwendung von Quarzwolle als Adsorbens erfolgreich realisierbar. Dies wurde durch eine Methodenvalidierung bestätigt. Es wurden sowohl Messungen im Innenraum als auch in Emissionskammern vorgenommen. In den Emissionskammermessungen wurden mögliche Senkeneffekte der Kammeroberfläche (Glas) untersucht. Unter Zuhilfenahme der idealen Abklingkurve wird bestätigt, dass diese Oberfläche eine Senke darstellt.

Methods for the determination of volatile phthalic acid esters in indoor air and in the air of emission test chambers

Abstract Determination of phthalates (DMP to DEHP) in the air using quartz wool as the adsorbent followed by thermal desorption is successfully practicable and was verified by a method validation procedure. Measurements in indoor air as well as in the air of emission test chambers were accomplished. Furthermore, sink effects of the chamber surface (glass) were examined. With the assistance of the ideal decay curve it is confirmed that surfaces like these are sinks.

1 Einleitung

Im Alltag begegnen uns Phthalate, die Dialkyl- oder Alkylarylester der *ortho*-Phthalsäure sind und hauptsächlich Verwendung als Weichmacher für Polyvinylchlorid (PVC) und andere Polymere finden [1; 2]. Da Phthalate nicht über kovalente Bindungen an die Polymere gebunden sind, können sie leicht ausdampfen oder sich durch Kontakt mit Flüssigkeiten oder Fetten lösen. Das Ausdampfen ist ein langsamer Prozess, der sich jedoch über die gesamte Nutzungsphase erstreckt [2]. Heutzutage bezeichnet man Phthalate aufgrund ihrer vielfältigen Verwendung als ubiquitäre Umweltschadstoffe, die noch dazu gesundheitsschädlich sind [2]. Sie werden sowohl oral als auch dermal und inhalativ vom menschlichen Körper aufgenommen [1].

Zu den am häufigsten verwendeten und im Rahmen dieser Studie für die Methodenvalidierung untersuchten Phthalaten zählen Dimethylphthalat (DMP), Diethylphthalat (DEP), Diallylphthalat (DAIP), Di-*iso*-butylphthalat (DiBP), Dibutylphthalat (DBP), Benzylbutylphthalat (BBP) und Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP). Wie an ihren Siedepunkten (284 bis 385 °C) zu erkennen ist, gehören sie zur Verbindungsklasse der schwer flüchtigen organischen Verbindungen (SVOC) [3; 4].

Ein Phänomen, das immer wieder bei Emissionsmessungen in Emissionskammern und auch bei Raumluftmessungen

auftritt, sind Senkeneffekte. Darunter wird z. B. die Adsorption emittierender Komponenten aus den Untersuchungsgegenständen an der Kammeroberfläche und weiteren Oberflächen sowie der Probe selbst verstanden [5]. Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einer Komponente – vor allem bei zunehmend schwer flüchtigen Verbindungen – an festen Oberflächen liegt dadurch eher auf der Seite der Adsorption als bei leicht flüchtigen Verbindungen. Verzögerungen sowohl des Anstiegs als auch des Abklingens der Konzentrationen in den Kammern [6] werden durch Senken verursacht, woraus eine fehlerhafte Bestimmung der Konzentration sowie auch eine fehlerhafte Berechnung der Emissionsrate *SER* resultieren [5]. Für Senken gilt: Je schwerer flüchtig eine Substanz ist, desto stärker ist der Senkeneffekt [7]. Um den Einfluss der Senken auf das Abklingen in den Emissionskammern zu bestimmen, wird eine ideale Abklingkurve errechnet. Dafür wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Emissionskammern um kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren handelt [8].

2 Material und Methoden

Die Untersuchungen erfolgten mit Glasdesorptionsröhrchen der Fa. Gerstel. Als Adsorbens wurde ausschließlich Quarzwolle verwendet. Für die Analytik wurden die Proben thermisch desorbiert, anschließend gaschromatographisch (GC) aufgetrennt und massenspektrometrisch (MS) im Single-Ion-Modus (SIM) detektiert.

Für die Analytik der SVOC auf den Desorptionsröhrchen wurde ein Thermodesorptionssystem (TDS) der Fa. Gerstel mit folgendem Temperaturprogramm verwendet: 30 °C für 1 min, mit 30 K/min auf 280 °C für 5 min. Das zugehörige GC (6890)- und MS(5973)-Gerät stammen von der Fa. Agilent Technologies. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Rxi-5ms-Kapillarsäule (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) mit folgendem Temperaturprogramm: splitlos; 60 °C für 2 min, mit 10 K/min auf 120 °C, mit 10 K/min auf 300 °C für 4 min.

Mit Geräten der Fa. Hewlett Packard (GC: 5890; MS: 5971A) wurden die Lösungen zur Bestimmung der Senken vermessen. Die säulenchromatographische Trennung erfolgte auf einer ZB5ms-Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) mit folgendem Temperaturprogramm: splitlos; 60 °C für 1 min, mit 8 K/min auf 150 °C, mit 10 K/min auf 280 °C für 5 min.

Die Emissionskammern werden mit klimatisierter Reinstluft versorgt. Dies erfolgt mit Druckluft aus einem ölfreien Kompressor, die in einem Filtersystem zur Adsorption von Staub, Aerosolen, Feuchtigkeit und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) gereinigt wird. Zuletzt passiert die Luft einen Submikrofilter (< 0,01 µm, Effizienz 99,99999 %), der eine Kontamination der Kammerluft durch Feinstaub und Aktivkohle verhindert. Die Einstellung der gewünschten Luftfeuchtigkeit erfolgt über eine Mischbefeuchtung.

M. Sc. Birte Mull, Dr. rer. nat. Wolfgang Horn,
Dr.-Ing. Oliver Jann,

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.

Tabelle 1. Ergebnisse der analytischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG, BG) für die SCAN- und SIM-Methode sowie Ergebnisse der Wiederfindung und Präzision (relative Standardabweichung in %) für Lösungen aus den Konzentrationsbereichen $c = 6 \text{ ng}/\mu\text{l}$ und $c = 20 \text{ ng}/\mu\text{l}$. Die Ermittlung der Wiederfindung und Präzision erfolgte in einer Zehnfachbestimmung.

Substanz			$c = 6 \text{ ng}/\mu\text{l}$		$c = 20 \text{ ng}/\mu\text{l}$	
	NG in ng	BG in ng	Wiederfindung in %	relative Standardabweichung in %	Wiederfindung in %	relative Standardabweichung in %
DEP	0,09	0,4	79	5,45	86	7,81
DAIP	0,10	0,4	109	4,63	89	9,25
DiBP	0,10	0,4	68	9,02	94	5,61
DBP	0,14	0,5	57	10,25	95	4,87
BBP	0,09	0,3	98	7,54	71	13,76
DEHP	0,14	0,5	68	8,82	83	14,28

Die Produkte wurden in der Kammer bei $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$ und einer relativen Luftfeuchte von $50 \pm 5 \text{ } \%$ untersucht. Für die Emissionskammermessung wurden zwei ($22 \times 27 \text{ cm}^2$) große Proben eines einfachen PVC-Bodens in die Kammer eingebracht (in Anlehnung an DIN EN ISO 16000-9 [9]), wobei die Rückseite mit Aluminiumfolie abgeklebt war, um nur die Emission der Ober- bzw. Nutzseite zu messen.

Die sich in Vorbereitung befindende Richtlinie VDI 4301 Blatt 6 [4] sieht ein Probenahmenvolumen von ca. 20 bis 70 l vor, um Phthalatkonzentrationen zwischen $0,1$ und $10 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachzuweisen. Da die hier gemessenen Konzentrationen von DiBP aus dem PVC-Boden zum Teil erheblich höher waren, wurde das Probenahmenvolumen deutlich reduziert (bis auf 1 l). Die Probenahmen erfolgten mittels FLEC-Pumpen, die für einen Volumenstrom V_p von $200 \text{ ml}/\text{min}$ eingestellt sind. Bei allen Probenahmen wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Methodenvalidierung wurde für die SIM-Methode zum Nachweis der bereits genannten Phthalate durchgeführt. Dafür erfolgte die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen – ebenso für die SCAN-Methode – über eine Abschätzung, wofür als Bezugspunkt die Signalhöhe des Rauschsignals herangezogen wird. Für die Nachweisgrenze (NG) gilt das Dreifache und für die Bestimmungsgrenze (BG) das Neun- bis Zehnfache der Signalhöhe des Rauschsignals [10]. Die ermittelten Werte für die SIM- und SCAN-Methode sind als identisch angesetzt (siehe **Tabelle 1**). Ebenso wurden die Präzision und Wiederfindung in einer Zehnfachbestimmung für zwei Lösungen ermittelt. Die resultierenden Werte sind reproduzierbar und liegen in vertretbaren Bereichen.

Des Weiteren wurden mit den Desorptionsröhrchen Durchbruchversuche sowohl mit einer Lösung ($c = 73 \text{ ng}/\mu\text{l}$) als auch mit einer PVC-Fußbodenprobe mit sehr hoher DiBP-Konzentration (s. u.) in einer 25-l-Glasemissionskammer

(Exsikkator) durchgeführt. Für die Versuche wurden zwei Desorptionsröhrchen mit einem phthalatfreien Zwischenstück hintereinander gesteckt. Für die Versuche mit Lösung wurde das erste Desorptionsröhrchen mit der Probenlösung gespickt und an einer leeren Kammer mit bekannter blindwertfreier Luft eine Probe genommen. Bei den Versuchen mit der PVC-Fußbodenprobe wurde an einer mit der Probe beladenen 25-l-Kammer eine Probe genommen.

Nach der Validierung erfolgten Emissionsmessungen in einer 25-l-Glaskammer. Für die Messungen wurde ein im Handel erhältlicher einfacher PVC-Bodenbelag ausgewählt. Die in vorangegangenen Emissionsmessungen gefundenen Hauptkomponenten des PVC-Bodens sind Essigsäure, Hexamethylcyclotrisiloxan und Di-*iso*-butylphthalat [11]. Aufgrund der sehr hohen DiBP-Emissionen wurde dieser PVC-Boden für die Messung in der 25-l-Emissionskammer ausgewählt, bei der ein großes Augenmerk auf das Abklingverhalten und damit den möglichen Einfluss von Senken gelegt wurde.

Die Oberfläche der 25-l-Kammer wurde nach der Entladung des PVC-Bodens auf Senken untersucht. Der Exsikkator wurde dafür mit 50 ml Methyl-*tert*-butylether gespült, das Lösungsmittel anschließend im Evaporator eingengt und mit 1 ml Toluol aufgefüllt. Die Lösung wurde über ein GC-MS-Gerät mit Flüssiginjektor vermessen, wobei die Bestimmung, auch aufgrund der begrenzten Lösemittelmenge, nur qualitativ zu betrachten ist.

In der Emissionskammer wurde eine 14-tägige Emissionsmessung mit anschließender Bestimmung des Abklingverhaltens vorgenommen. Zur Bestimmung des Abklingverhaltens wurden nach der Entladung in regelmäßigen Abständen Probenahmen durchgeführt.

Die flächenspezifische Luftdurchflussrate q in $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ist von folgenden Parametern abhängig: Luftwechselrate n in $1/\text{h}$; Raumbeladung l in m^2/m^3 ; Emissionsfläche A in m^2 ;

$c = 73 \text{ ng}/\mu\text{l}$										
Volumen (Volumenstrom)		Kammerblindwert			DBP DB in %		BBP DB in %		DEHP DB in %	
60 l (500 ml/min)		< BG			< BG		< BG		< BG	
50 l (200 ml/min)		< BG			< BG		< BG		< BG	
50 l (200 ml/min)		< BG			< BG		< BG		< BG	
Volumenstrom: 200 ml/min										
Volumen in l	1	1	2	2	10	10	15	15	20	20
DiBP DB in %	< BG	< BG	< BG	< BG	0,3	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2

Tabelle 2. Ergebnisse der Durchbruchmessungen an einer 1- m^3 -Kammer mit einer Lösung der Konzentration $c = 73 \text{ ng}/\mu\text{l}$ und an einer 23-l-Kammer mit dem ausgewählten PVC-Boden, bei dem nur die Durchbrüche des DiBP berücksichtigt wurden. Als DB in % werden die auf dem zweiten Desorptionsröhrchen gefundenen Konzentrationen angegeben.

Volumen V in m^3 ; Volumenstrom \dot{V} , gemäß $q = n/l = (\dot{V}/V)/(A/V) = \dot{V}/A$. Die verwendete flächenspezifische Luftdurchflussrate $q = 1,25 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ entspricht dem üblicherweise für Fußbodenaufbauten verwendeten Wert [9]. Aufgrund der Ergebnisse der Durchbruchversuche wurde für die Probenahmen an der 23-l-Kammer ein Volumen von 1 l ($\dot{V}_p = 200 \text{ ml/min}$) gewählt.

Des Weiteren wurden in unterschiedlichen Innenräumen Luftproben genommen. Zu diesen Innenräumen zählen Büroräume (Büro 1 und 2), eine Küche, eine Mess- und Lagerhalle (Halle), ein Lagerraum (Raum 1), der Vorraum der 16- m^3 -Klimakammer (Raum 3) sowie eine 16- m^3 -Klimakammer (Raum 2), die mit einer 1- m^2 -, sechs 23-l-Emissionskammern und vier FLEC (field and laboratory emission cell) ausgestattet ist. Die Probenahmen fanden eine Nacht nach der letzten Lüftung bei geschlossenem Fenster und geschlossener Tür ca. 1 m über dem Boden statt bei einem Probenahmenvolumen von 30 l ($\dot{V}_p = 500 \text{ mL/min}$). Es wurden jeweils Doppelbestimmungen entweder im SCAN- und SIM-Modus oder nur im SIM-Modus vorgenommen.

3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Durchbruchversuche sind in **Tabelle 2** zu sehen. Die Versuche mit der Lösung zeigten keine Durchbrüche (DB). Bei den Durchbruchversuchen an der 23-l-Kammer mit ca. $200 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ DiBP waren ab einem Volumen von 10 l Durchbrüche zu erkennen (**Tabelle 2**), daher wurde bei der Probenahme der Emissionskammermessung mit einem Volumen von 1 l gearbeitet.

Das Ergebnis der 14-tägigen Emissionskammermessung ist in **Bild 1** dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die Werte über einen Zeitraum von 14 Tagen auf einem Niveau von ca. $160 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ in etwa konstant sind.

Unter Zuhilfenahme der realen Abklingkurve (**Bild 2**) wurde die absolute Masse von DiBP, die nach der Kammerentladung noch in der Kammer enthalten ist, bestimmt. Dies entspricht der Menge, die an der Kammeroberfläche adsorbiert ist. Zur Bestimmung wurde die Fläche des Integrals unter der Abklingkurve mit der Software Origin 8G ermittelt. In den ermittelten Wert wurde außerdem die Probenahmedauer ($t = 0,08 \text{ h}$), das Probenahmenvolumen ($V = 1 \text{ l}$) und der Volumenstrom ($\dot{V} = 135 \text{ mL/min}$) einbezogen. Somit ergibt sich eine absolute Masse von $280 \text{ } \mu\text{g}$. Durch Ausspülen eines Exsikkators wurde eine Menge von $150 \text{ } \mu\text{g}$ DiBP von den Wänden ermittelt.

In den **Bildern 3** und **4** sind die Ergebnisse der Innenraummessungen dargestellt. Zu den Hauptkomponenten der Innenraumlufte zählen ebenfalls DiBP sowie DBP und DEHP. Die Doppelbestimmungen lieferten jeweils sehr ähnliche Ergebnisse, wobei die **Bild 3** zugrunde liegenden Messungen in Einzelbestimmungen sowohl im SIM- als auch im SCAN-Modus durchgeführt wurden. Außerdem ist in **Bild 5** eine Messreihe der Ergebnisse aus Büro 1 mit einem Abstand der Messungen von eineinhalb Jahren dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die Raumluftkonzentration der Phthalate auch nach eineinhalb Jahren bei unveränderter Inneneinrichtung des Raums sehr ähnlich geblieben ist.

4 Diskussion

Die Methodenvalidierung zeigte, dass Quarzwolle für den Phthalatnachweis ein sehr gutes Adsorbens darstellt. Der

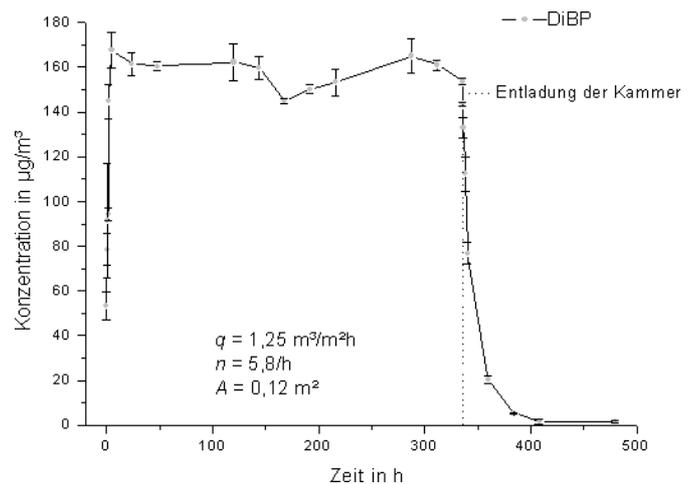


Bild 1. Ergebnisse der 14-tägigen Emissionskammermessung an der 23-l-Kammer. Die Punkte entsprechen jeweils dem Mittelwert aus zwei Messungen. Der Anschaulichkeit halber sind sie miteinander verbunden. Die flächenspezifische Luftdurchflussrate q , der Luftwechselrate n und die Probengröße A sind ebenfalls angegeben.

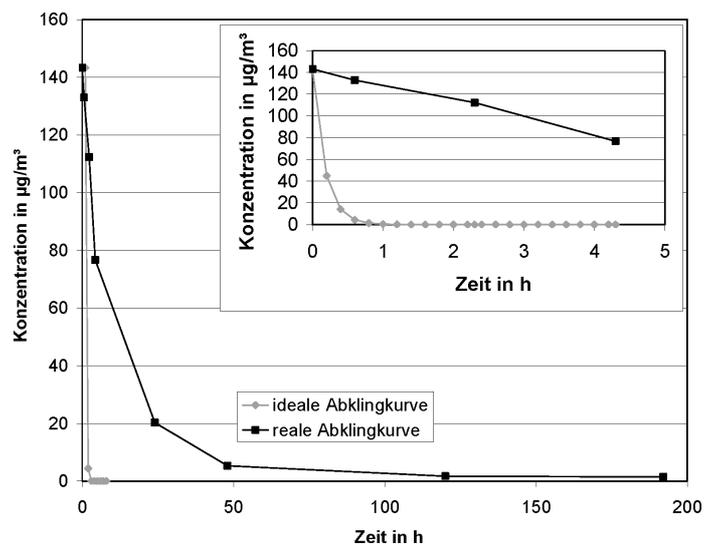


Bild 2. Ideale und reale Abklingkurven. Die Berechnung der idealen Abklingkurve erfolgte mit folgender Gleichung: $c_t = c_0 \exp(-nt)$; Luftwechselrate $n = 5,8 \text{ h}^{-1}$.

Vorteil gegenüber anderen Adsorbentien, wie z. B. Tenax TA, das auch für die SVOC-Analytik eingesetzt wird, ist die hohe Ausheiztemperatur von $340 \text{ }^\circ\text{C}$, die im Siedebereich der Phthalate liegt, sodass die Blindwertbelastung des Adsorbens reduziert wird. Weiterhin werden auf Tenax TA auch die leichter flüchtigen Komponenten stark adsorbiert, sodass diese bei den hohen Probenahmenvolumina möglicherweise stören können. Lediglich bei sehr hohen Konzentrationen konnte ein Durchbruch verzeichnet werden (**Tabelle 2**), bei raumlufttypischen Konzentrationswerten waren Durchbrüche nicht zu ermitteln.

Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen sowohl der Emissionskammermessung als auch der Innenraummessungen sind gut vergleichbar, was die hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens bestätigt. Zudem ist der Verlauf der Konzentra-

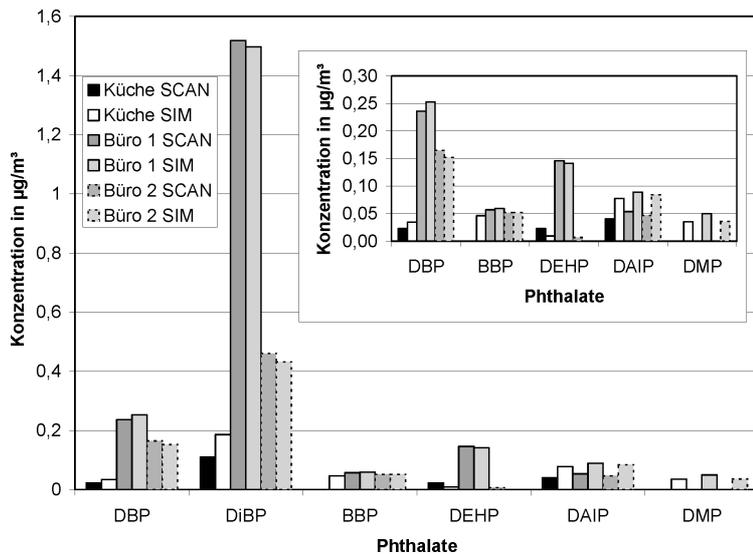


Bild 3. Ergebnisse der Innenraummessungen; Doppelbestimmungen im SCAN- und SIM-Modus, Ausschnitt ohne DiBP.

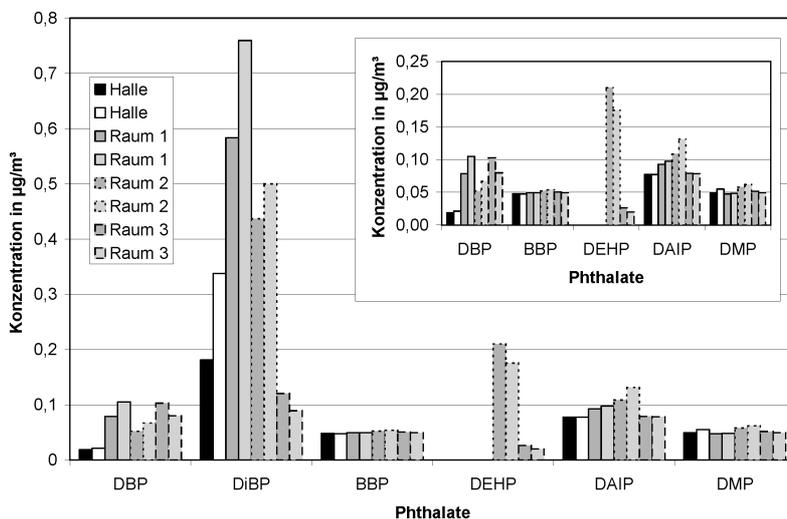


Bild 4. Ergebnisse weiterer Innenraummessungen; Doppelbestimmungen im SIM-Modus, Ausschnitt ohne DiBP.

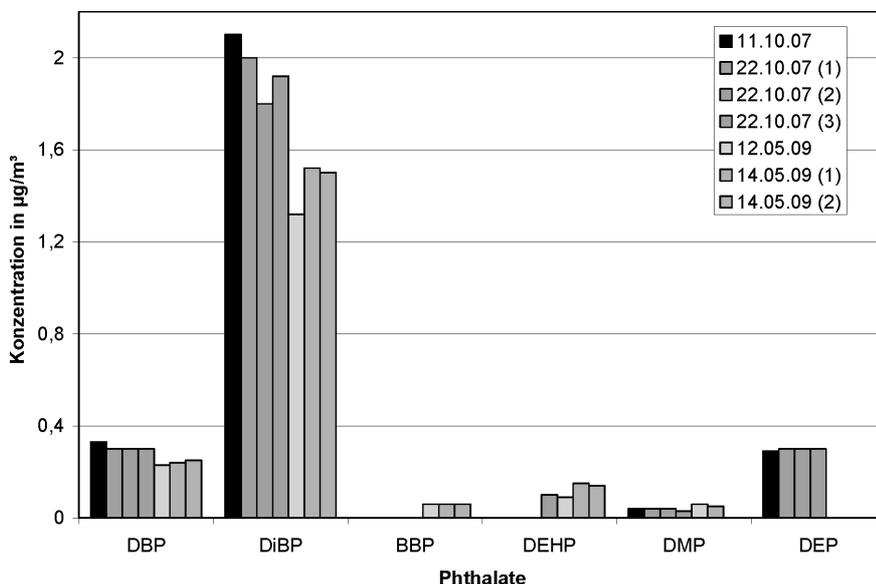


Bild 5. Messreihe der Innenraummessergebnisse aus Büro 1, in einem Zeitraum von eineinhalb Jahren.

tion in der Emissionskammer nach der Anstiegsphase über den 14-tägigen Messzeitraum weitgehend konstant und unterliegt nur geringen Schwankungen. Auffällig ist auf jeden Fall die Höhe der Konzentrationswerte, die bis zu knapp $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreichen, wohingegen typische Innenraumwerte kaum höher als $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sind; somit liegen zwei Größenordnungen zwischen beiden Werten. Dies ist sicher wesentlich bedingt durch die ungewöhnlich hohen Emissionen dieses speziell ausgewählten Bodenbelags. Dass keine zeitliche Konzentrationsabnahme zu verzeichnen ist, belegt, dass – wie für Schwerflüchter zu erwarten – eine Langzeitbelastung für Innenräume vorliegen wird. Die in den hier beschriebenen Innenraummessungen ermittelten Konzentrationen der einzelnen Phthalate liegen in ähnlichen Größenordnungen wie die in der Literatur zu findenden Werte [3; 12].

Auf das Abklingen der DiBP-Konzentrationen in den Emissionskammern haben kammereigene Senkeneffekte einen großen Einfluss, was deutlich wird, wenn man den Verlauf der idealen Abklingkurve hinzuzieht (Bild 2). Demnach ist der Abklingprozess theoretisch bereits nach 140 min (zu diesem Zeitpunkt liegt der berechnete Wert der Konzentration bereits weit unter 1 %) vollständig abgelaufen, was real allerdings erst nach neun Tagen zu beobachten war.

Die Werte der an den Kammerwänden anhaftenden Phthalatmenge von 150 bzw. 280 μg waren zwar nicht exakt gleich, was zum einen aus Messunsicherheiten resultiert und zum anderen daraus, dass zwei unterschiedliche Kammermessungen ausgewertet wurden. Dennoch zeigen beide Ergebnisse, dass die Glasoberfläche eine Senke darstellt, und die gute Übereinstimmung belegt, dass die Herangehensweise, Senken über die Abklingkurve abzuschätzen, sich für solche Betrachtungen gut einsetzen lässt.

Aus der Kammerwandfläche von rund $0,4 \text{ m}^2$ und den Werten aus der Abklingkurve lässt sich eine spezifische Wandbelegung von rund $0,7 \text{ mg}/\text{m}^2$ abschätzen. Dass die in den Realräumen ermittelten Weichmacheremissionen auch für DiBP deutlich geringer als in der Emis-

sionsmesskammer sind, dürfte im Wesentlichen auf zwei Gründe zurückzuführen sein. Zum einen sind in den Realräumen die Quellstärken und Flächen der Quellen nicht bekannt; zum anderen sind die potenziellen Senkenflächen (Raumhülle, Einrichtungsgegenstände, Staub usw.) in Realräumen erheblich größer als unter den idealisierten Bedingungen in einer Emissionskammer.

Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen einer Masterarbeit bei der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung erarbeitet. Für die Hilfestellung bei analytischen Fragen danken wir im Besonderen Frau *Sabine Kalus* und Frau *Ria Juritsch* sowie weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die Diskussionen und praktische Hilfe.

Literatur

- [1] Koch, H. M.; Rossbach, B.; Drexler, H.; Angerer, J.: Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates – determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine. *Environm. Res.* 93 (2003), S. 177-185.
- [2] Phthalate – die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. Hrsg.: Umweltbundesamt. Dessau 2007. www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/weichmacher.pdf
- [3] Wensing, M.; Uhde, E.; Salthammer, T.: Plastics additives in the indoor environment – flame retardants and plasticizers. *Sci. Tot. Environm.* 339 (2005), S. 19-41.
- [4] VDI 4301 Blatt 6: Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Messen von Phthalaten mit GC/MS. In Vorbereitung.
- [5] Wensing, M.: Environmental test chambers and cells. In: Salthammer, T. (Hrsg.): *Organic indoor air pollutants*, S. 129-141. Weinheim: Wiley-VCH 1999.
- [6] Uhde, E.: Vergleich von Emissionsprüfkammern: Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig 1998.
- [7] Wilke, O.; Jann, O.: Bestimmung von Weichmachern aus unterschiedlichen Materialien in Emissionsmesskammern. 4. Freiburger Polymertag 1999.
- [8] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: *Chemische Reaktionskinetik*. Stuttgart: Georg Thieme 1987.
- [9] DIN EN ISO 16000-9: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer-Verfahren. Berlin: Beuth 2008.
- [10] Wellnitz, J.; Gluschke, M.: Leitlinie zur Methodvalidierung. Texte Nr. 01/2005. Hrsg.: Umweltbundesamt. Berlin 2004. www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/dateien/2832.htm
- [11] Horn, W.: Unveröffentlichte Ergebnisse. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Berlin 2009.
- [12] Fromme, H.; Lahrz, T.; Piloty, M.; Gebhart, H.; Oddoy, A.; Rüden, H.: Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14 (2004), S. 188-195.