

Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in Innenräumen: Validierung des Messverfahrens

D. Breuer, C. Friedrich, M. Hennig, A. Moritz, W. Schneider, S. Werner

Zusammenfassung Ein Messverfahren zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in Innenräumen mit Sammlung der VOC auf Tenax® TA, thermischer Desorption und gaschromatographischer Bestimmung ist seit vielen Jahren im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) eingeführt. Es entspricht den Vorgaben der weltweit anerkannten und allgemein bei Innenraummessungen eingesetzten Methoden nach DIN EN ISO 16000-6 und DIN EN ISO 16017-1. Die in den Normen angegebenen Validierdaten beziehen sich auf deutlich höhere Konzentrationen als sie z. B. an Büroarbeitsplätzen auftreten. Daher wurde das Verfahren für elf Muster-substanzen an der dynamischen Prüfgasstrecke des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) vollständig überprüft. Die Validierung erfolgte in Anlehnung an die aktuelle Norm DIN EN 1076 im Arbeitsbereich von 5 bis etwa 500 µg/m³. Die Methode erfüllt die Anforderungen, auch ein Einfluss der Luftfeuchte konnte nicht festgestellt werden. Die Lagerfähigkeit beaufschlagter Tenax®-TA-Röhrchen wurde für vier Wochen überprüft. Dabei zeigte sich, dass einzig für Hexanal als Mustersubstanz längerketziger Aldehyde die Wiederfindung nach wenigen Tagen deutlich zurückging und hier Lagerzeiten von mehr als zwei Wochen nicht möglich sind. Weiterhin wurde versucht, die Methode für leicht flüchtige Verbindungen zu modifizieren. Der laut Herstellerangaben für diese Stoffe besser geeignete Probenträger Carbotrap 300 wurde mit dem Standardmaterial Tenax® TA verglichen, zeigte jedoch für Aceton, Dichlormethan, Ethanol, Methylacetat und 1-Propanol keine Verbesserung.

1 Einleitung

Ein Messverfahren zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen (Volatile organic compounds – VOC) in Innenräumen ist seit vielen Jahren im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) [1] eingeführt und basiert auf den Vorgaben der Normen DIN EN ISO 16000-6 und DIN EN ISO 16017-1 [2; 3]. Die beiden Normen sind weltweit anerkannt und werden allgemein bei Innenraummessungen angewendet.

Die Verfahren beschreiben die Sammlung der VOC auf Adsorptionsmitteln (DIN EN ISO 16000-6: Tenax® TA; DIN EN ISO 16017-1: verschiedene Adsorbentien) mit anschließender thermischer Desorption, gaschromatographischer Trennung und Detektion mittels Massenspektrometer und Flammenionisationsdetektor. In den beiden Normen sind Leistungsdaten, wie z. B. Wiederfindung, Präzision, Durchbruchsvolumen und Lagerzeiten, für 55 Stoffe auf-

Determination of volatile organic compounds (VOCs) indoors: Validation of the measuring process

Abstract A measuring method for determining volatile organic compounds (VOCs) indoors with the collection of VOCs on Tenax® TA, thermal desorption and gas-chromatographic determination has been integrated in the Measurement system for exposure assessment of the German Social Accident Insurance Institutions – MGU for many years now. It corresponds to the specifications of the worldwide-recognized method generally applied for indoor measurements in keeping with DIN EN ISO 16000-6 and DIN EN ISO 16017-1. The validations given in the standards relate to much higher concentrations than those, for example, found at office workplaces. For this reason the process was fully re-examined for eleven specimen substances at the dynamic gas-test range of the Institute for Occupational Safety of the German Statutory Accident Insurance (IFA). The validation took place following the current standard DIN EN 1076 in the working range from 5 to some 500 µg/m³. The method satisfied the requirements, and even an air-humidity influence could not be detected. The storage capability of the inspected Tenax®-TA tubes were tested for four weeks. This showed that only hexanal, as a long-chain-aldehyde specimen substance, had findings that notably deteriorated after a few days and that, in this case, storage periods of more than two weeks are not possible. Attempts were also made to modify the methods used for highly volatile compounds. The specimen carrier Carbotrap 300, which according to manufacturer information is more suitable for this material, was compared to the standard material Tenax® TA, though it showed no improvement for acetone, dichloromethane, ethanol, methyl acetate or 1-propanol.

geführt. Die überwiegende Anzahl der Versuche zur Ermittlung dieser Werte wurde allerdings mit Proben durchgeführt, bei denen die Stoffe auf die Tenax-Röhrchen direkt aufgegeben („gespiked“) wurden. Auch wurden meist recht hohe Stoffmengen eingesetzt: Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit betragen die absoluten Beladungen z. B. ca. 10 µg, was bei einem angenommenen Probeluftvolumen von 2 l einer Konzentrationen von ca. 5 mg/m³ entspricht. Derartige Konzentrationen sind in Innenräumen für Einzelsubstanzen in der Regel nicht zu erwarten.

Nur für wenige Stoffe sind in der Norm Resultate aus Versuchen an einer dynamischen Prüfgasstrecke bei Konzentrationen von wenigen Mikrogramm pro Kubikmeter angegeben. Diese wurden jedoch nicht mit den im Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) verwendeten Tenax-Röhrchen ermittelt. Versuche zum Einfluss der Luftfeuchte wurden lediglich mit einem Prüfgas der Konzentration von 1 mg/m³ n-Hexan vorgenommen. Dennoch ist in DIN EN ISO 16017-1 für alle Stoffe ein Arbeitsbereich von 0,5 bis 100 mg/m³ angegeben. Den Arbeitsbereich für ein Verfahren über fünf bis sechs Zehnerpotenzen auszudehnen, erscheint fragwürdig.

Im MGU wird die Methode für insgesamt 39 Stoffe eingesetzt (Tabelle 1). Der Arbeitsbereich ist dabei auf den Bereich von 5 bis ca. 1 000 µg/m³ beschränkt. Das Messverfahren wird

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Claudia Friedrich, Dipl.-Ing. (FH)
Martin Hennig, Dipl.-Chem. (FH) Andreas Moritz, Dipl.-Chem.
Wolfgang Schneider, Dipl.-Chem. Silke Werner,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Tabelle 1. Stoffliste und Kalibrierbereiche für VOC-Messungen im MGU.

Substanz	Dotierte Menge in ng/Röhrchen	Konzentrationsbereich in µg/m ³
Toluol ¹	10 bis 890	5 bis 445
Hexanal ¹	10 bis 1 400	5 bis 700
Essigsäure-n-butylester ¹	10 bis 1 500	5 bis 750
Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) ¹	10 bis 2 900	5 bis 1 450
2-Ethyl-1-hexanol ¹	10 bis 1 050	5 bis 525
n-Dodecan ¹	10 bis 1 100	5 bis 550
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat (DEGBEA) ²	10 bis 2 500	5 bis 1 250
R(+)-Limonen ³	10 bis 960	5 bis 480
2-Phenoxyethanol ³	10 bis 1 800	5 bis 900
p-Xylol ³	10 bis 730	5 bis 365
2-Butoxyethanol ³	10 bis 2 400	5 bis 1 200
Decamethylcyclopentasiloxan (DMCPS)*	10 bis 2 800	5 bis 1 400
n-Heptan*	10 bis 1 400	5 bis 700
n-Octan*	10 bis 1 700	5 bis 850
n-Nonan*	10 bis 1 400	5 bis 700
n-Decan*	10 bis 1 200	5 bis 600
n-Undecan*	10 bis 1 200	5 bis 600
n-Tridecan*	10 bis 1 200	5 bis 600
n-Tetradecan*	10 bis 1 400	5 bis 700
n-Pentadecan*	10 bis 1 000	5 bis 500
n-Hexadecan*	10 bis 670	5 bis 335
α-Pinen*	10 bis 860	5 bis 430
3-Caren*	10 bis 820	5 bis 410
(+)-Longifolen*	10 bis 1 200	5 bis 600
Benzol*	10 bis 1 100	5 bis 550
o-Xylol*	10 bis 700	5 bis 350
m-Xylol*	10 bis 890	5 bis 445
Styrol*	10 bis 860	5 bis 430
Naphthalin*	10 bis 700	5 bis 350
Ethylbenzol*	10 bis 800	5 bis 400
1,3,5-Trimethylbenzol (1,3,5-TMB)*	10 bis 760	5 bis 380
1,2,3-Trimethylbenzol (1,2,3-TMB)*	10 bis 800	5 bis 400
1,2,4-Trimethylbenzol (1,2,4-TMB)*	10 bis 770	5 bis 375
1-Butanol*	10 bis 2 000	5 bis 1 000
Butanon-2*	10 bis 1 800	5 bis 900
Essigsäureethylester*	10 bis 2 500	5 bis 1 250
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (DEGBE)*	10 bis 2 900	5 bis 1 450
2-Butoxyethylacetat* (BGA)	10 bis 1 600	5 bis 800
Phenol*	10 bis 1 100	5 bis 550

¹ Verfahrensentwicklung mit manuell aufdotierten (gespiketen) Proben und über Dosierung an der dynamischen Prüfgasstrecke

² Verfahrensentwicklung nur mit manuell aufdotierten Proben (gespiketen) ohne Dosierung an der dynamischen Prüfgasstrecke

³ Stoffe, die ausschließlich an der dynamischen Prüfgasstrecke mit dosiert wurden

* Stoffe wurden nicht im Rahmen der Validierung geprüft

ausschließlich für Arbeitsplätze in Innenräumen wie z. B. Büros eingesetzt. Für Messungen an Arbeitsplätzen mit Gefahrstoffumgang und dementsprechend höheren Konzentrationen nutzt das MGU die für Konzentrationen von mehr als 1 mg/m³ besser geeigneten Methoden mit Lösemittel-desorption [4]. Bei einer oberen Messbereichsgrenze nach DIN EN ISO 16017-1 von 100 mg/m³ werden für zahlreiche Lösemittel die Anforderungen an Messverfahren für den Mindestmessbereich von einem Zehntel bis zum Zweifachen des Grenzwertes nach DIN EN 482 [5] mit Thermo-desorption nicht erfüllt.

folgte mit Geräten der Fa. Perkin Elmer:

- Thermodesorber: Turbomatrix 650 ATD
- Gaschromatograph: Clarus 600 GC
- Massenspektrometer: Clarus 600 MS

Als Trennsäule diente eine 60-m-Kapillare mit einer Beschichtung des Typs 95 % Dimethyl-, 5 % Diphenyl-polysiloxan (Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm). In den **Bildern 1** und **2** ist die Trennung der VOC an zwei Chromatogrammen dargestellt.

Die qualitative Auswertung der Proben erfolgt anhand der Massenspektren, quantitative Auswertung der Einzelkom-

An der dynamischen Prüfgasstrecke des IFA können Konzentrationen von wenigen Mikrogramm pro Kubikmeter sicher eingestellt werden [6]. Somit bot sich die Möglichkeit, eine vollständige Methodenentwicklung im gewünschten Arbeitsbereich durchzuführen. Für die vollständige Validierung wurden sieben Stoffe als Vertreter verschiedener Substanzgruppen ausgewählt. Da diese sieben Stoffe zwar die wichtigsten Stoffklassen, aber nicht den gesamten Siedebereich der VOC repräsentieren, wurden darüber hinaus vier schwer flüchtige Substanzen mit untersucht.

2 Messverfahren

2.1 Analysenbedingungen

Das Messverfahren für VOC basiert auf der Verwendung von Tenax[®] TA als Sammelphase mit anschließender thermischer Desorption und gaschromatographischer Bestimmung. Zur Durchführung der Messung wurde ein Probeluftvolumen von maximal 2 l (Probenahmedauer 30 min, Volumenstrom 0,066 l/min) mithilfe einer geeigneten Pumpe durch ein mit 200 mg Tenax[®] TA gefülltes Edelstahlröhrchen gesaugt. Die flüchtigen organischen Verbindungen wurden an Tenax[®] TA adsorbiert.

Die gesammelten VOC wurden für 15 min bei 280 °C thermisch desorbiert, in einer mit 10 mg Tenax[®] TA gefüllten Kühlfalle bei - 50 °C gesammelt und anschließend durch schnelles Heizen der Kühlfalle auf 280 °C vom Trägergasstrom in einen Gaschromatographen mit Kapillarsäule überführt. Am Ende der Trennsäule wurde der Trägergasstrom geteilt und parallel mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Massenspektrometer (MS) analysiert.

Die Validierung des Verfahrens er-

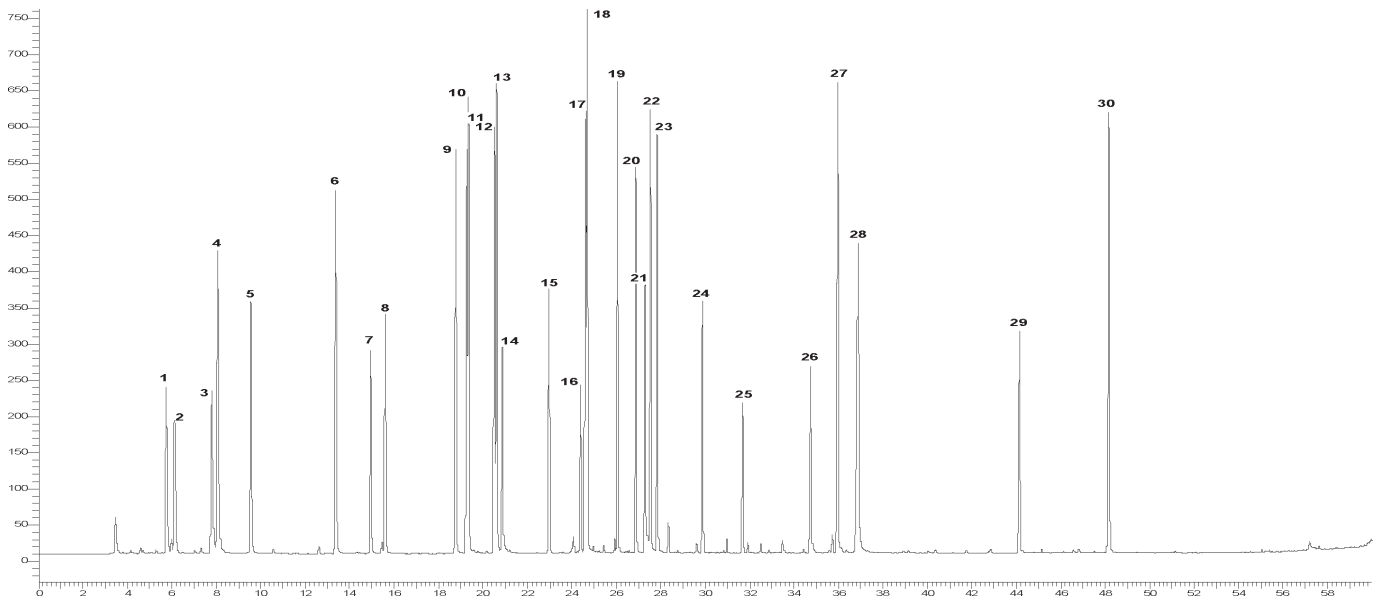


Bild 1. Chromatogramm einer VOC-Kontrollprobe. Konzentration je nach Stoff ca. 200 bis 450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 1: Butanon, 2: Ethylacetat, 3: 1-Butanol, 4: Benzol, 5: n-Heptan, 6: Toluol, 7: Hexanal, 8: n-Butylacetat, 9: Ethylbenzol, 10: p-Xylol, 11: m-Xylol, 12: Styrol, 13: o-Xylol, 14: 2-Butoxyethanol, 15: α -Pinen, 16: Octamethylcyclotetrasiloxan, 17: Phenol, 18: 1,3,5-Trimethylbenzol, 19: 1,2,4-Trimethylbenzol, 20: 3-Caren, 21: 2-Ethylhexanol, 22: 1,2,3-Trimethylbenzol, 23: R(+)-Limonen, 24: 2-Butoxyethylacetat, 25: Decamethylcyclopentasiloxan, 26: 2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol, 27: Naphthalin, 28: 2-Phenoxyethanol, 29: 2-(2-Butoxyethoxy)-ethylacetat, 30: (+)-Longifolen. Säule: Rxi®-5Sil MS, Länge 60 m; Innendurchmesser 0,25 mm; Filmdicke 1,0 μm ; Temperaturprogramm: 4 min bei 60 °C; mit 4 °C/min auf 160 °C, 8 min halten; mit 8 °C/min auf 200 °C, 6 min halten; mit 6 °C/min auf 280 °C, 3 min halten.

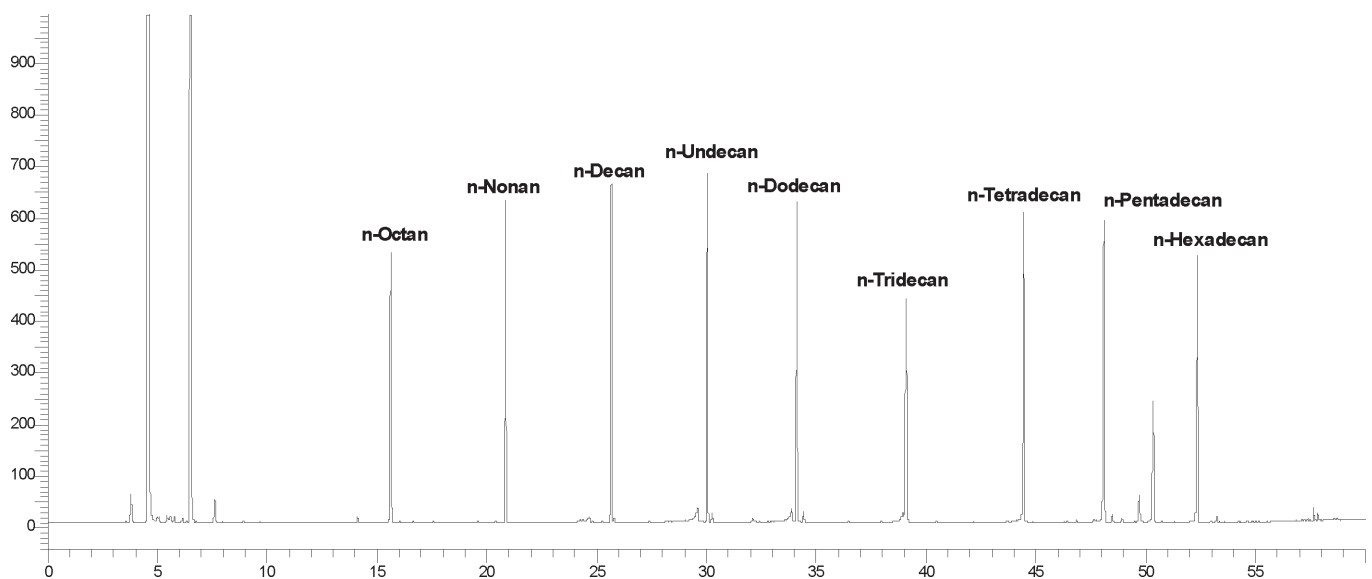


Bild 2. Chromatogramm einer Alkan-Kontrollprobe, Konzentrationsbereich: 290 bis 330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Trennbedingungen siehe Bild 1.

ponenten mittels FID. 39 Komponenten wurde individuell kalibriert. Substanzen, die nicht kalibriert sind, werden als Toluol-Äquivalent angegeben. Der TVOC-Wert (TVOC: total volatile organic compounds), der die Summenkonzentration aller VOC angibt, setzt sich aus der Summe der ermittelten Konzentrationen der individuell kalibrierten Einzelkomponenten und den auf Toluol bezogenen Gehalten der übrigen Komponenten zusammen.

2.1.1 Kalibrierung

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden Einzelkalibrierungen für die sieben zu untersuchenden Substanzen durchgeführt. Dazu wurden zunächst zwei Stammlösungen hergestellt. Sie bildeten die Basis für die Kalibrierproben sowohl für eine Zehnpunktkalibrierung im unteren Mess-

bereich als auch für eine Sechspunktkalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich.

Die Zehnpunktkalibrierungen im unteren Messbereich dienen zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 [7]. Die Kalibrierungen erstrecken sich über einen Bereich von ca. 8 bis 80 ng Substanz pro Tenax-Röhrchen. Die beaufschlagten Massen an Substanz für die Kalibrierung über den Arbeitsbereich sind in **Tabelle 2** zusammengestellt.

Die Kalibrierung aller Einzelsubstanzen der VOC-Methode ist sehr aufwendig. Aufgrund der Vielzahl der Substanzen wurden für die Kalibrierung daher insgesamt zehn Gruppenlösungen mit zwei bis sieben Einzelsubstanzen hergestellt. Aus den Gruppenlösungen wurden Stammlösungen hergestellt, die als Basis für drei Standards unterschied-

Tabelle 2. Konzentrationen der Mustersubstanzen auf den Tenax-Röhrchen für die Kalibrierung über den Arbeitsbereich.

Substanz	Messpunkt 1 in ng/Röhrchen	Messpunkt 2 in ng/Röhrchen	Messpunkt 3 in ng/Röhrchen	Messpunkt 4 in ng/Röhrchen	Messpunkt 5 in ng/Röhrchen	Messpunkt 6 in ng/Röhrchen
Toluol	8,63	86,3	186	373	652	932
Hexanal	8,54	85,4	366	732	1 280	1 829
n-Butylacetat	8,38	83,8	334	667	1 168	1 668
OMCTS	8,04	80,4	704	1 408	2 464	3 519
R(+)-Limonen	8,42	84,2	273	546	955	1 364
DEGBEA	9,26	92,6	652	1 304	2 282	3 261
n-Dodecan	8,61	86,1	229	458	802	1 146

licher Konzentration dienen, mit denen die entsprechenden Massen der VOC in die Tenax-Röhrchen dotiert wurden. Die Alkane und die übrigen VOC wurden getrennt kalibriert, da es sonst zu Überlagerungen kommt. Die Kalibrierbereiche für die im IFA untersuchten Substanzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Kalibrierung wurden die Röhrchen über einen Silikon-schlauch mit einer Pumpe verbunden und diese eingeschaltet. Mit einer Mikroliterspritze wurden dann die entsprechenden Volumina der Standards auf die Siebe der Tenax-Röhrchen gespritzt. Um Röhrchenblindwerte aus der Raumluft zu vermeiden, wurde unmittelbar nach der Belegung die Saugseite über einen Silikon-schlauch mit einem Aktivkohleröhrchen verbunden. Insgesamt wurde für 30 min Luft (0,066 l/min) durch die Röhrchen gesaugt, sie wurden anschließend unter den o. a. Bedingungen analysiert.

Da die Kalibrierung des FID längere Zeit stabil ist, wurde ohne Internen Standard gearbeitet. Zur Überprüfung der Kalibrierung dienen regelmäßig analysierte Kontrollproben von Tenax®-TA-Röhrchen, die mit einer von der Kalibrierung unabhängigen Kontrolllösung dotiert wurden. Bei den Kontrollproben wurden jeweils zwei Röhrchen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen (ca. 20, 100 sowie 200 bis 450 µg/m³) belegt und analysiert. Die niedrigste Konzentration durfte nicht mehr als 15 % vom Sollwert abweichen, die höheren nicht mehr als 10 %.

2.2 Adsorptionsmaterialien zur Bestimmung leicht flüchtiger Substanzen

Der Probenträgerhersteller gibt als möglichen Verwendungsbereich von Tenax® TA für Kohlenwasserstoffe den Bereich von n-C₇ bis n-C₂₆ an. Dies umfasst nach DIN ISO 16000 fast vollständig die Substanzklasse der VOC und zusätzlich noch einen erheblichen Teil der schwer flüchtigen Stoffe (SVOC) wie z. B. Phthalate.

Treten in der Raumluft leicht flüchtige organische Verbindungen (very volatile organic compounds, VVOC) wie z. B. Ethanol, n-Pentan oder Isopropanol auf und sollen diese bestimmt werden, so ist Tenax® TA laut Herstellerangaben aufgrund der höheren Flüchtigkeit dieser Substanzklasse nicht in der Lage, diese quantitativ aus der Luft anzureichern. Für diese VVOC werden Probenträger empfohlen, die in getrennten Schichten verschiedene Adsorbentien mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten enthalten. So besteht die erste Schicht in Flussrichtung aus einem Material, das die schwerer flüchtigen Komponenten der Zielsubstanzen quantitativ erfasst und bei der Thermodesorption ebenso wieder freisetzt. Mit jeder weiteren Schicht steigt das Adsorptionsvermögen gegenüber flüchtigeren Substanzen. Zur Gruppe der Mehrschicht Röhrchen gehören auch Carbo-

trap-300-Probenträger. Als Adsorbentien liegen hier Carbo-pack C (weiches Sorbens, Oberfläche: 10 m²/g), Carbo-pack B (mittleres Sorbens, Oberfläche: 100 m²/g) und Carbosieve SIII (starkes Sorbens, porös, Oberfläche: ca. 975 m²/g) vor. Nach Herstellerangaben sollen sie für den Bereich von n-C₅ bis n-C₅₀ eingesetzt und somit sowohl zur Bestimmung der VVOC als auch der VOC verwendet werden können.

Zur Überprüfung der Eignung von Carbo-pack-C-Röhrchen wurden Vergleichsmessungen mit Tenax® TA durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung aus gleichen Anteilen Aceton, Dichlormethan, Ethanol, Methylacetat, 1-Propanol und als Kontrollverbindungen n-Hexan und Toluol verwendet. An der Prüfgasstrecke erzeugte man aus dieser Lösung Prüfgasgemische mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen (ca. 50 und 100 µg/m³ je Substanz). Von diesem Prüfgas wurden simultan jeweils drei Proben mit Carbo-pack- und Tenax-Adsorptionsröhrchen unter den für die VOC-Probenahme üblichen Bedingungen (Probenahmedauer: 30 min, Volumenstrom: 0,066 l/min) genommen. Die Thermodesorption der Tenax®-TA-Probenträger erfolgte bei den beschriebenen Bedingungen, die Carbotrap-300-Röhrchen wurden davon abweichend bei 350 °C ebenfalls für 15 min desorbiert.

3 Methodvalidierung

3.1 Aus den Kalibrierungen ermittelte Kenndaten der Methode

Die grundlegenden Kenndaten wie Bestimmungsgrenze und Arbeitsbereich wurden aus den Basiskalibrierungen gemäß DIN 32645 [7] ermittelt und die Linearität des Verfahrens überprüft. Dabei wurde die Linearität nach Mandel überprüft [8]. Für alle Stoffe ergab sich eine lineare Kalibrierfunktion über den gesamten Arbeitsbereich. Aus der Zehnpunktkalibrierung im unteren Arbeitsbereich wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenze berechnet. Die Werte hierzu sowie die aus der Kalibrierung berechnete Verfahrensstandardabweichung sind in **Tabelle 3** angegeben.

In den Analysenberichten des MGU wird für alle VOC als Bestimmungsgrenze ein Wert von 5 µg/m³ angegeben. Diese Bestimmungsgrenze wurde durch die Versuche eindeutig abgesichert, nur für 2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat (Bestimmungsgrenze: 6,2 µg/m³) wurde ein höherer Wert berechnet.

3.2 Versuche an der dynamischen Prüfgasstrecke

3.2.1 Herstellung der Prüfgas

Um die Methode unter möglichst realen Bedingungen validieren zu können, war ein Prüfgas mit einer größeren Anzahl ($n > 6$) an Stoffen notwendig. Ein großes Problem stellte der weite Siedepunktbereich der VOC von ca. 50 bis ca. 250 °C dar. In diesem weiten Bereich ist eine einheitliche

Tabelle 3. Verfahrenskenndaten, berechnet aus den Kalibrierungen.

Stoff	Validierter Arbeitsbereich		Nachweisgrenze		Bestimmungsgrenze		Verfahrens- variations- koeffizient in %
	absolut in ng	relativ in µg/m³	absolut in ng	relativ in µg/m³	absolut in ng	relativ in µg/m³	
Toluol	8,6 bis 932	4,3 bis 466	1,4	0,7	5,2	2,6	2,0
Hexanal	8,5 bis 1829	4,2 bis 915	1,6	0,8	6,0	3,0	2,6
Essigsäure-n-butylester	8,4 bis 1668	4,2 bis 834	1,5	0,7	5,5	2,7	2,6
Octamethylcyclotetrasiloxan	8,0 bis 3519	4,0 bis 1760	1,6	0,8	6,0	3,0	1,4
R(+)-Limonen	8,4 bis 1364	4,2 bis 682	1,3	0,7	5,1	2,6	2,4
n-Dodecan	8,6 bis 1146	4,3 bis 573	1,2	0,6	4,7	2,4	2,3
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	9,3 bis 3261	4,6 bis 1630	3,5	1,7	12,4	6,2	2,9

Verdampfung eines Gemisches nicht möglich. Die Erzeugung eines stabilen Prüfgasgemisches über diesen Siedebereich erforderte verschiedene Systeme der Prüfgasgenerierung. Mit dem für flüchtige Stoffe eingesetzten kontinuierlichen Spritzendosierer mit anschließender Verdünnung [5] ist nur die Verdampfung von Stoffen mit einem Siedepunkt bis zu 180 °C möglich. Die Gefahr von Kondensationen höher siedender Substanzen in den Teflonschläuchen zwischen Verdampfer und Verdünnungseinheit ist trotz thermischer Isolierung sehr hoch. Die Dosierung von Stoffen mit Siedetemperaturen oberhalb von 180 °C erfolgte daher mithilfe eines Kapillarverdampfers. Er besteht aus fünf getrennt von einander regelbaren Öfen, die durch einen jeweiligen eigenen Massenflussregler auf Volumenströme von 0 bis 10 l/min geregelt werden können (Bild 3). Die Dosierung geschieht diffusionskontrolliert aus Kapillarröhrchen (Bild 4). Diese bestehen aus

- einem Vorratsgefäß, in dem ein Reservoir an Substanz (ca. 0,5 ml) vorgehalten wird und
- einer Kapillare mit bekannter Länge und bekanntem Durchmesser.

Über die Kapillarlänge und den Kapillardurchmesser sowie den Diffusionskoeffizienten kann die Stoffmenge pro Zeiteinheit berechnet werden:

$$r = 1,90 \cdot 10^4 TD_0 M \frac{A}{L} \log \frac{P}{P - p}$$

r Diffusionsrate in ng/min

T Dampftemperatur in °C

D_0 Diffusionskoeffizient des Stoffes in cm²/s bei 25 °C

M Molekulargewicht in g/mol

A Querschnittsfläche der Kapillare in cm²

L Kapillarlänge in cm

P Atmosphärischer Druck in hPa

p Dampfdruck des Stoffes bei der Verdampfungstemperatur in hPa

Die Berechnung der Diffusionsrate ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da Daten wie die Dampfdrücke der Stoffe oberhalb von 100 °C oder die Diffusionskoeffizienten häufig nicht verfügbar sind.

Der Massestrom muss daher experimentell bestimmt werden. Für jede Kombination aus Gefahrstoff und Kapillarröhrchen müssen die Kenndaten gesondert gravimetrisch ermittelt werden. Das Kapillarröhrchen wird hierzu am Anfang und am Ende der Messung gewogen. Aus der Massendifferenz kann man über die Dauer der Dosierung die Dosierungsrate in mg/h berechnen. Dieser Versuch wird bei ver-

schiedenen Temperaturen durchgeführt und grafisch dargestellt. Man erhält dann für einen Stoff bei gegebener Kapillarlänge in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser einen

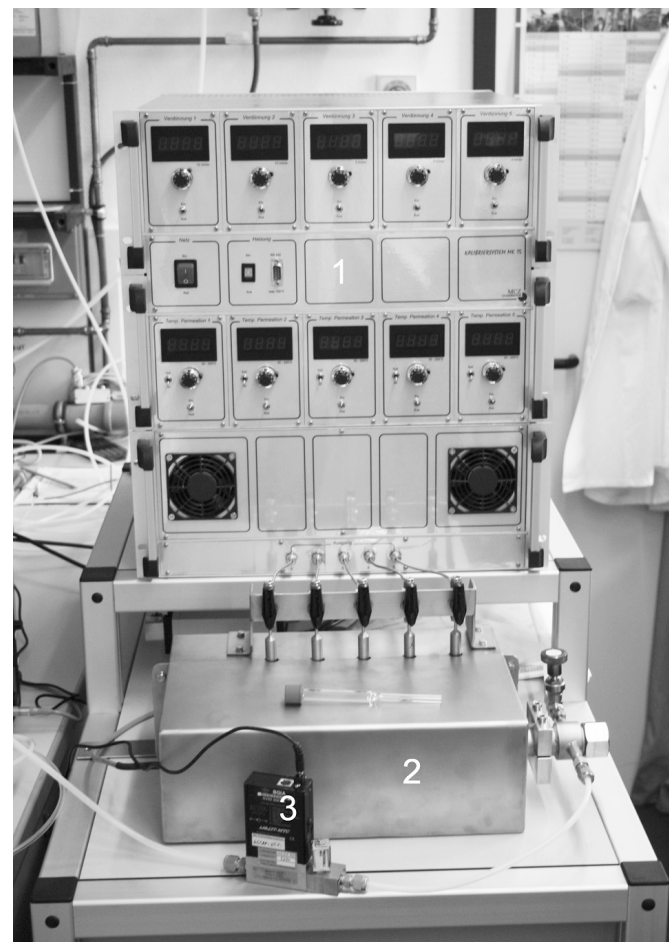


Bild 3. Kontrollpaneel des Kapillarofens zur Verdampfung schwer flüchtiger Verbindungen mit Mischkammer und Massendurchflussmesser, 1: Kapillarverdampfer, 2: Mischkammer, 3: Massendurchflussregler.

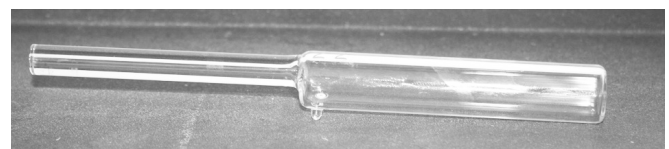


Bild 4. Kapillargefäß zur Verdampfung schwer flüchtiger Stoffe: links: Kapillare, Durchmesser 2 mm; rechts: Vorratsgefäß.

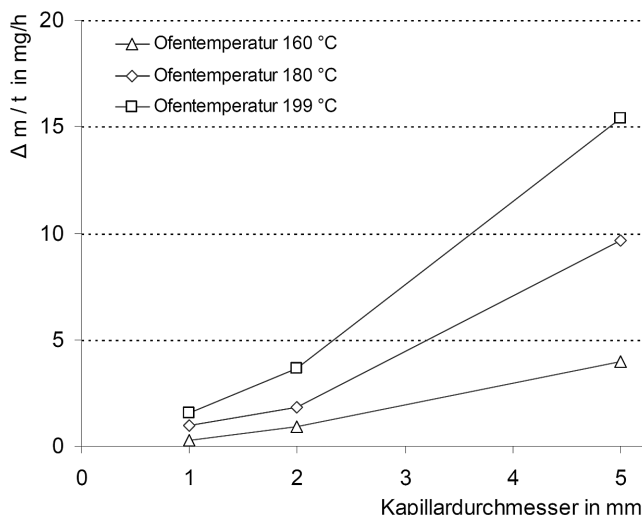


Bild 5. Verdampfungsrates schwer flüchtiger Stoffen in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser und von der Temperatur am Beispiel Dodecan.

charakteristischen Graphen. In Bild 5 ist dies am Beispiel Dodecan (Siedepunkt: 216 °C) dargestellt.

Anhand der Graphen kann man nun ablesen, welche Kapillare bei welcher Temperatur für die gewünschte Verdampfungsrates benutzt wird. Die Feineinstellung der Konzentration regelt man über Massendurchflussregler, da der resultierende Massenstrom so hoch ist, dass nur ein Teil verwendet werden kann, um den angestrebten Konzentrationsbereich von wenigen µg/m³ in der Prüfgasstrecke zu erreichen. Vor der Verdünnung werden zunächst die bis zu fünf Kammerströme aus den Dosiereinheiten für Einzelsubstanzen vereinigt und in einer beheizten Mischkammer gemischt. Von diesem Gesamtvolumenstrom wird ein Teil über einen Massendurchflussregler entnommen und der Teilstrom dann in den Hauptgasstrom der Prüfgasstrecke eingeleitet. Folgende Einstellungen haben sich als günstig erwiesen: Bei einem Gesamtvolumenstrom von 9 l/min der fünf vereinigten Kammerströme des Kapillarofens werden mit dem Massenflussregler 0,25 l/min abgetrennt, also nur ein Sechsdreißigstel entnommen. Bei einer Kapillare mit dem Massenstrom von 4 mg/h ergibt sich ein Dosierstrom von 111 µg/h, woraus in der Prüfgasstrecke bei einem Gesamtvolumenstrom von 2 m³/h eine Konzentration von 55 µg/m³ resultiert.

Tabelle 4. Konzentrationsbereiche für die Validierung an der Prüfgasstrecke.

Stoff	Konzentrationsbereich in µg/m ³	Variationskoeffizienten in %
Toluol	15 bis 120	2,1 bis 4,0
Hexanal	20 bis 140	3,6 bis 7,2
Essigsäure-n-butylester	15 bis 120	1,6 bis 4,1
Octamethylcyclotetrasiloxan*	20 bis 40	3,4 bis 5,0
R(+)-Limonen*	30 bis 60	2,0 bis 4,2
2-Ethyl-1-hexanol	15 bis 120	2,5 bis 6,6
n-Dodecan*	35 bis 60	1,6 bis 9,3
2-Phenoxyethanol*	20 bis 250	1,9 bis 4,7
p-Xylol	15 bis 100	1,8 bis 3,5
2-Butoxyethanol	25 bis 160	1,9 bis 4,7

* Die Stoffe wurden über Kapillarverdampfung dosiert.

3.2.2 Versuche zur Validierung mit Tenax® TA

Da die Innenraummessungen im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) in der Regel an Arbeitsplätzen erfolgen, wurde die Methode in Anlehnung an die Vorgaben der DIN EN 482 [5] und DIN EN 1076 [9] validiert. Von den für die Dosierung an der Prüfgasstrecke ausgewählten Stoffen wurden Toluol, p-Xylol, Essigsäure-n-butylester, Hexanal, 2-Butoxyethanol und 2-Ethyl-1-hexanol mithilfe des kontinuierlichen Spritzendosierers aufgegeben. Dodecan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Limonen und 2-Phenoxyethanol wurden über den Kapillarverdampfer dosiert. 2-(2-Butoxyethoxy)-ethylacetat (Siedepunkt: 246 °C) sollte ebenfalls auf diese Weise dosiert werden, für diesen Stoff konnte aber kein stabiles Prüfgas erzeugt werden, sodass er bei den Versuchen an der Prüfgasstrecke nicht berücksichtigt wurde.

● Konzentrationsbereiche

Die Versuche wurden bei den in Tabelle 4 aufgeführten Konzentrationsbereichen durchgeführt. Dazu wurden jeweils sechs Röhrchen parallel belegt und die Variationskoeffizienten berechnet.

● Einfluss der Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde für Bereiche 10 bis 20, 40 bis 50 sowie 70 bis 90 % geprüft. Bei keinem der untersuchten Stoffe zeigte sich ein Einfluss.

● Lagerfähigkeit der beaufschlagten Proben

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden mit der niedrigsten und höchsten Konzentration bei ca. 20 und 80 % Luftfeuchte jeweils 15 Röhrchen belegt, bei Raumtemperatur gelagert und jeweils drei Röhrchen nach 1, 7, 14, 21 und 28 Tagen analysiert.

Während für alle anderen Stoffe kein Einfluss der Lagerung festgestellt wurde, zeigte sich für Hexanal bereits nach sieben Tagen ein Verlust an Analyt. Nach 14 Tagen waren nur noch 87 % nachweisbar und nach vier Wochen ging die Wiederfindung auf unter 60 % zurück.

3.3 Adsorptionsmaterialien für leicht flüchtige Substanzen

Bei Versuchen zur Wiederfindung der sehr flüchtigen Substanzen Aceton, Dichlormethan, Ethanol, Methylacetat, 1-Propanol mit Tenax® TA im Vergleich zu Carbotrap 300 zeigten sich deutliche Unterschiede. Da für die leicht flüchtigen Stoffe keine substanzspezifischen Kalibrierungen vorlagen, wurden die Konzentrationen als Toluol-Äquivalent miteinander verglichen. In Tabelle 5 sind die Resultate dargestellt.

Die Resultate für die zur Kontrolle mitdosierten Stoffe n-Hexan und Toluol zeigten auf Tenax® TA, dass die zu erwartenden Konzentrationen der Dosierungen den Vorgaben entsprachen.

Für alle anderen Stoffe ergab sich auch unter Berücksichtigung der sicherlich geringeren Responsefaktoren dieser Stoffe gegenüber Toluol eine nicht zufriedenstellende Rückhaltefähigkeit sowohl für Tenax® TA als auch für Carbotrap. Die Ergebnisse waren uneinheitlich, während Tenax® TA eine bessere Rückhaltefähigkeit für Aceton, Methylacetat und 1-Propanol aufweist, ist die

Tabelle 5. Resultate der Vergleichsversuche mit Tenax TA und Carbotrap.

Adsorbens	Konzentration Prüfgasstrecke in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Konzentration berechnet als Toluol-Äquivalent in $\mu\text{g}/\text{m}^3$						
		Ethanol	Aceton	Dichlormethan	Methylacetat	1-Propanol	n-Hexan	Toluol
Tenax TA	50	2,6	14,8	3,4	13,8	21,5	48,4	48,9
Tenax TA	100	3,0	27,3	6,2	26,1	42,4	100,6	96,5
Carbotrap	50	9,2	13,9	5,0	4,4	10,9	40,9	41,9
Carbotrap	100	5,1	12,5	4,3	2,5	5,9	60,5	54,5

Rückhaltefähigkeit gegenüber Ethanol bei Carbotrap-Röhrchen höher. Es bleibt jedoch festzustellen, dass weder auf Tenax noch auf Carbotrap die sehr leicht flüchtigen Substanzen zufriedenstellend adsorbiert werden und eine quantitative Auswertung nicht möglich ist.

Offensichtlich sind auch Carbotrap-Adsorptionsröhrchen generell nicht geeignet, leicht flüchtige Substanzen zurückzuhalten. Aufgrund dieser Ergebnisse, die keine Verbesserung bei der Bestimmung leicht flüchtiger Substanzen durch Verwendung von Carbotrap-300- gegenüber Tenax-TA-Probenträgern zeigen, wurde auf weitere Schritte zur Etablierung eines Messverfahrens für VVOC verzichtet. Sollte eine dieser Verbindungen bei der Bestimmung der VOC auf Tenax® TA nachgewiesen werden, wird im Analysenbericht des IFA ein deutlicher Hinweis gegeben, dass bei dieser Substanz unter den Probenahmebedingungen von einem Minderbefund auszugehen ist.

4 Diskussion

Die Methode zur Bestimmung der VOC im IFA wurde vollständig validiert und den Anforderungen an Messverfahren im MGU angepasst. Da im Rahmen des MGU in der Regel die Belastung gegenüber VOC an Arbeitsplätzen ermittelt wird, wurden für die Validierung die Anforderungen gemäß DIN EN 482 und DIN EN 1076 herangezogen.

Die Resultate zeigen, dass die Methode im untersuchten Arbeitsbereich von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis ca. $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ grundsätzlich den Anforderungen des MGU gerecht wird. Für die meisten Stoffe erfüllt die Methode diese Voraussetzungen problemlos. Es stellt sich jedoch heraus, dass in Einzelfällen die Methode nur mit Einschränkungen einzusetzen ist, wie insbesondere die recht kurze Lagerstabilität von Hexanal auf Tenax-Röhrchen zeigt. Zu erwarten ist, dass auch z. B. andere langkettige Aldehyde ein vergleichbares Verhalten zeigen. Für derartige Stoffe ist die Methode nur einsetzbar, wenn sichergestellt werden kann, dass die Proben innerhalb von zwei Wochen untersucht werden. Dies steht im Widerspruch zur DIN EN 16000-6 (Tabelle C.1), in der für Aldehyde und Ketone eine Lagerzeit von bis zu elf Monaten angegeben wird. Tabelle C.1 hat zwar die Rubrikenüberschrift „Aldehyde und Ketone“, aber bei den aufgeführten Substanzen handelt es sich ausschließlich um Ketone. Das lässt vermuten, dass Aldehyde möglicherweise gar nicht über den angegebenen Zeitraum geprüft worden sind.

Weiterhin stellte sich heraus, dass die in der Norm DIN ISO 16017-1 beschriebenen Carbotrap-Röhrchen für leicht flüchtige organische Stoffe (VVOC) nicht für alle Stoffe eine Verbesserung gegenüber Tenax® TA darstellen und kein besseres Rückhaltevermögen haben. Sollen diese Ad-

sorptionsröhrchen für bestimmte Stoffe eingesetzt werden, so ist sorgfältig zu prüfen, ob sie überhaupt für den Einsatzzweck geeignet sind.

Die Validierung der Methode für VOC war möglich, weil im IFA eine Prüfgasstrecke zur Verfügung steht, die für die Herstellung von Prüfgasen mit Stoffkonzentrationen von wenigen Mikrogramm pro Kubikmeter optimiert wurde. Zukünftig werden weitere Stoffe im Rahmen der Validierung der Methode untersucht.

Literatur

- [1] Schlechter, N.; Pohl, K.; Barig, A.; Kupka, S.; Kleine, H.; Gabriel, S.; Van Gelder, R.; Lichtenstein, N.; Hennig, M.: Beurteilung der Raumluftqualität an Büroarbeitsplätzen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 64 (2004) Nr. 3, S. 95-99.
- [2] DIN ISO 16000-6: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf TENAX TA, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID. Berlin: Beuth 2004.
- [3] 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. Berlin: Beuth 2001.
- [4] Kohlenwasserstoffe, aromatisch (Kennzahl 7733). In: BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen (34. Lfg., IV/05). Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt, 1989 – Losebl.-Ausg. www.bgia-arbeitsmappedigital.de/7733
- [5] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2006.
- [6] Moritz, A.; Breuer, D.: Production of test gases in the ppb range for round-robin tests and quality assurance measures during the measurement of VOCs. J. Environm. Monit. 10 (2008), S. 1454-1459.
- [7] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth 2008.
- [8] DIN 38402- 51: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen. Berlin: Beuth 1986.
- [9] DIN EN 1076: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.