

**Entwicklung und Überprüfung
eines vereinfachten Verfahrens zur
Fremdüberwachung und zur werks-
eigenen Produktionskontrolle von
VOC/SVOC-Emissionen im Rahmen
der gesundheitlichen Bewertung
von Innenraumbauprodukten**

T 3165

T 3165

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2008

ISBN 978-3-8167-7599-7

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de



IBP-Bericht BBHB-01/2007

Entwicklung und Überprüfung eines vereinfachten Verfahrens zur Fremdüberwachung und zur werks- eigenen Produktionskontrolle von VOC/SVOC- Emissionen im Rahmen der gesundheitlichen Be- wertung von Innenraumbauprodukten

Durchgeführt im Auftrag des
Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt)

Der Bericht umfasst
47 Seiten Text
8 Tabellen
99 Bilder

3 Anhänge

Dr. rer. nat. Andreas Schmohl
Dipl.-Chem. Christian Scherer

Holzkirchen, 19. November 2007

Institutsleiter

Univ.-Prof. Dr.-Ing.
Klaus Sedlbauer

Abteilungsleiter

Dr. rer. nat.
Klaus Breuer

Bearbeiter

Dr. rer. nat.
Andreas Schmohl

Inhalt

1	Ausgangssituation	4
2	Zielsetzung	4
3	Recherche und Vergleich von vorhandenen Ansätzen zur Emissionsbestimmung von Materialien nach dem Prinzip der thermischen Extraktion	5
4	Kommerziell erhältliche Geräte	6
5	Ausarbeitung eines methodischen Konzeptvorschlags für ein Verfahren zur Fremdüberwachung von Emissionen an flüchtigen (VOC) und mittelflüchtigen (SVOC) Stoffen	8
6	Theoretische Betrachtungen – Vergleich Prüfkammer mit Thermoextraktion	9
6.1	Charakteristische Verfahrenskenngrößen	9
6.2	Empfindlichkeit der Verfahren	11
7	Eingesetzte Bodenbeläge	12
8	Experimentelle Voruntersuchungen zum Vergleich von Thermoextraktion und Prüfkammerverfahren anhand sechs ausgewählter Bodenbeläge	14
9	Einfluss der Extraktionsparameter	15
9.1	Probenahmezeitpunkt	15
9.2	Volumenstrom	16
9.3	Gasfeuchte	18
9.3.1	Befeuchtung während der Extraktion	19
9.3.2	Vorkonditionierung über Mg-Nitrat-Lösung	20
9.4	Temperatur	21
10	Aussagekraft der Thermoextraktion – Anwendung auf diverse Bodenbeläge	24
10.1	Teppichböden	25
10.2	Linoleum-Bodenbeläge	25
10.3	Gummibodenbeläge	26
10.4	Hartbodenbeläge	27
10.5	Bodenbeschichtungen	27
11	Spezielle Fragestellungen	28
11.1	Prüfstückhalter	28
11.2	Einfluss der Verpackung	30
11.3	Vergleich des Einflusses der Vorkonditionierung im Thermoextraktor, der Extraktionstemperatur und der Lagerung vor der Thermoextraktion	30
11.4	Einfluss der Zeit zwischen Auspacken und Extraktion	31
11.4.1	Für einen elastischen Bodenbelag	31
11.4.2	Für einen textilen Bodenbelag	32

11.5	Gerätevergleich	32
11.6	Analytik leichtflüchtiger Aldehyde und Ketone	33
11.6.1	Theorie	34
11.6.2	Experimentelles	35
11.6.3	Reproduzierbarkeit	35
11.6.4	Einfluss der Gasfeuchte	36
11.6.5	Einfluss der Temperatur	37
11.6.6	Zusammenfassung der DNPH-Ergebnisse	38
12	Verfahrensvorschlag	38
13	Reproduzierbarkeit	40
13.1	Laborinterne Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens	40
13.2	Vergleich zwischen 6 Untersuchungsstellen	41
14	Zusammenfassung	43
15	Abgleich mit der Zielsetzung des Vorhabens	46
16	Literatur	47

1 Ausgangssituation

Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) erteilt allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen auf Basis von Zulassungsgrundsätzen für Bodenbelagsmaterialien im Hinblick auf die Beurteilung von Emissionen an flüchtigen organischen Stoffen (VOC) [1]. Im Rahmen der Zulassungseignungsprüfung ist dazu u. a. ein 28 -tägiges Prüfkammerexperiment nach den Zulassungsgrundsätzen, die auf der DIN EN ISO 16000-9 bis 11 ([2] bis [4]), der DIN ISO 16000-6 [5] sowie dem AgBB-Schema [6] basieren, vorgesehen. Während der Geltungsdauer der allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung (abZ) sind eine jährliche Fremdüberwachungsprüfung und die werkseigene Produktionskontrolle vorgeschrieben, um die Übereinstimmung mit der erteilten abZ nachzuweisen. Für die Fremdüberwachung, in deren Rahmen derzeit ein auf drei Tage verkürztes Prüfkammerexperiment durchgeführt wird, existiert derzeit noch kein geeignetes vereinfachtes Prüfverfahren. Deshalb war es notwendig, grundlegende wissenschaftliche Arbeiten zur Entwicklung eines vereinfachten Prüfverfahrens durchzuführen, um den Aufwand für derartige Überwachungsprüfungen zu reduzieren und Messergebnisse innerhalb eines Arbeitstages bereitstellen zu können.

Aufgabe der jährlichen Fremdüberwachung ist: sicherzustellen, dass die Emissionseigenschaften des aktuell überprüften Bodenbelags mit denen des Bodenbelags übereinstimmen, für den die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung erteilt wurde. Von Seiten des Auftraggebers wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass die Ursache für Abweichungen im Emissionsverhalten entweder in einer Rezepturänderung oder einem veränderten Aufbau des Bodenbelags liegt oder auf eine geänderte Prozessführung oder Rohstoffauswahl zurückzuführen ist. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde diese Hypothese für die Verfahrensentwicklung zugrunde gelegt.

2 Zielsetzung

Zielsetzung des Vorhabens war es, ein Verfahren zu erarbeiten, das durch einfach gehaltene Abläufe und Instrumentation, und somit grundsätzlich mit geringerem Aufwand, als Alternative zur Prüfkammeruntersuchung für die Fremdüberwachung aber ggf. auch zur werkseigenen Produktionskontrolle von VOC-/SVOC-Emissionen eingesetzt werden kann.

Das zu erarbeitende Verfahren soll folgende Anforderungen erfüllen:

- Das Kurzzeitmessverfahren soll eine hohe Aussagekraft in Bezug auf die Emissionseigenschaften besitzen, d. h., die „Emissionsbilder“ von Prüfkammeruntersuchung und Kurzzeitmessverfahren sollen qualitativ vergleichbar sein.
- Das Kurzzeitmessverfahren soll geeignet sein, die Übereinstimmung der Emissionsbilder von Bodenbelägen bei der Zulassungseignungsprüfung mit denen bei der Fremdüberwachungsprüfung festzustellen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten aber sonst unter gleichen Voraussetzungen produziert wurden.
- Die mit dem Kurzzeitmessverfahren gewonnenen Resultate sollen eine ausreichende Reproduzierbarkeit zeigen.

- Das Kurzzeitmessverfahren soll tolerant gegenüber kleineren Schwankungen von Verfahrensparametern sein.
- Der messtechnische Aufwand soll deutlich geringer als der einer dreitägigen Prüfkammeruntersuchung sein. Probenvorbereitung, Probenahme aus der Gasphase und Auswertung der Ergebnisse sollen innerhalb eines Arbeitstages durchführbar sein.
- Das Kurzzeitmessverfahren soll einfach in der Handhabung sein.

3 Recherche und Vergleich von vorhandenen Ansätzen zur Emissionsbestimmung von Materialien nach dem Prinzip der thermischen Extraktion

Die Ergebnisse der Recherche „Vorhandene Ansätze zur Emissionsbestimmung von Materialien nach dem Prinzip der thermischen Extraktion“ (Arbeitspaket 1) wurden im Rahmen einer Präsentation im März 2005 ausführlich vorgestellt und diskutiert.

Im Rahmen der Recherche konnten vier relevante Verfahren ermittelt werden. In Absprache mit dem Auftraggeber lag der Schwerpunkt dabei auf dem Verfahren der thermischen Extraktion von Materialien. Die wichtigsten Prüfparameter der Verfahren sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Aus der Literatur bekannte Verfahren zur Thermoextraktion.

Parameter	Gerstel / BAM [7]	VDA 278 [8]	Toyotaverfahren [9]	Thermoextraktionsverfahren [10]
Extraktionsgerät	TDS 2 ¹⁾ (Fa. Gerstel)	TDS 2 ¹⁾ (Fa. Gerstel)	TE-2 (Fa. Gerstel)	TE-2 (Fa. Gerstel)
Abmessungen des Thermoextraktionsrohrs	Länge ca. 18 cm ID ca. 6 mm	Länge ca. 18 cm ID ca. 6 mm	Länge ca. 18 cm ID ca. 14 mm	Länge ca. 18 cm ID ca. 14 mm
Probenahmetemperatur	23 °C	90 °C & 120 °C	65 °C	nicht bekannt
Parameter der VOC-Probenahme	Volumenstrom 20 mL/min Dauer 12,5 min	Volumenstrom ca. 40 mL/min; Dauer 60 min & 30 min	Volumen 4 Liter; Dauer 13 min	nicht bekannt
Beginn der Probenahme	0 min	sofort nach Einlegen des TDS-Rohres	sofort nach Einlegen des TE-Rohres	nicht bekannt
Sampling	Direktaufgabe in das GC-MS-System	Direktaufgabe in das GC-MS-System	Probenahme auf Tenax TA [®] - Adsorbens	Probenahme auf Tenax TA [®] -Ad- sorbens

¹⁾ Beim TDS 2 handelt es sich um einen kommerziell erhältlichen Thermodesorber der Firma Gerstel. Die Probenröhrchen werden für die in [7] und [8] beschriebenen Verfahren nicht mit Adsorbens sondern mit ca. 30 mg des zu extrahierenden Materials befüllt.

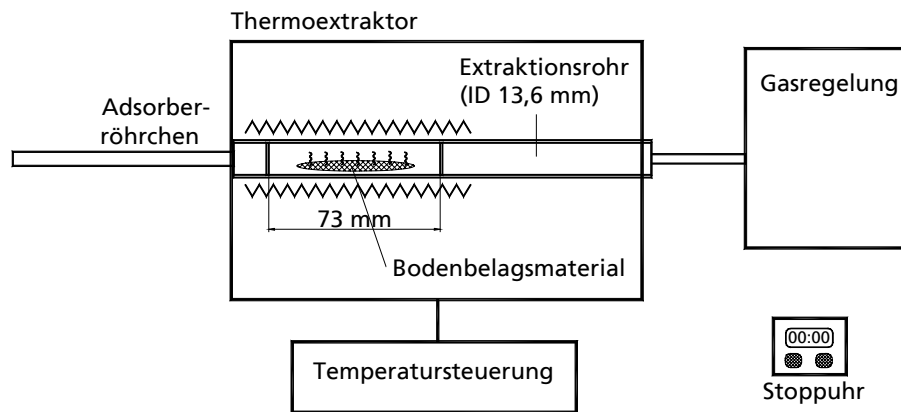


Bild 2: Schematischer Aufbau des Thermoextraktors TE-2 der Fa. Gerstel.

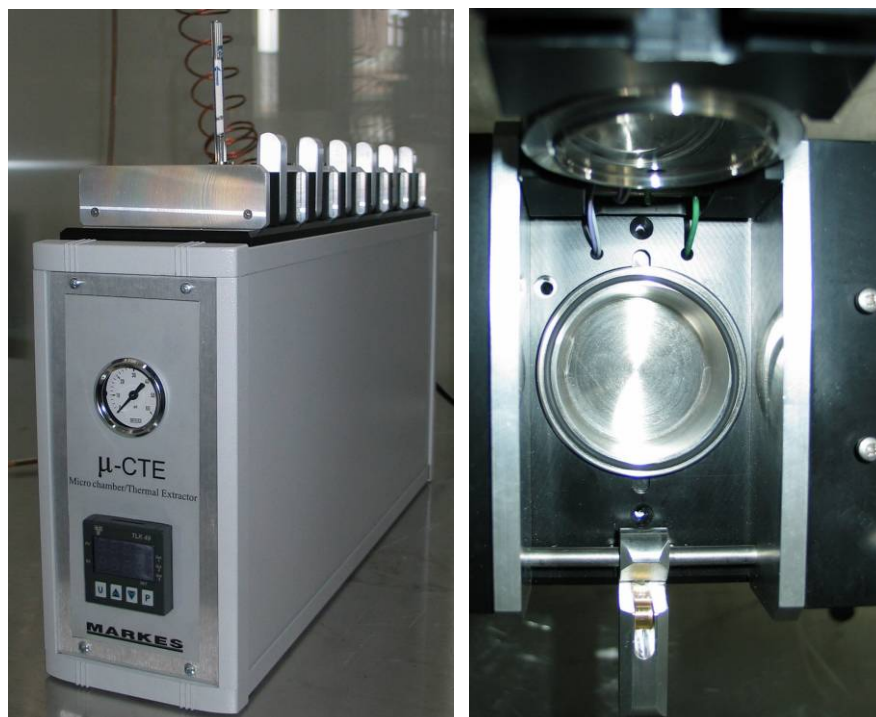


Bild 3: Mikroammer (μ -CTE) der Fa. Markes.

Der Thermoextraktor der Firma Markes (Bild 3) lässt zwei unterschiedliche Betriebsmodi zu. Im Mikroammermodus befindet sich das Prüfstück am Boden einer kleinen Edelstahlkammer. Der Gasstrom tritt durch den Deckel der Kammer in den Prüfraum ein und an der gegenüberliegenden Seite wieder aus.

Die Kammer hat einen Durchmesser von 45 mm und eine Höhe von 30 mm (Bild 4).

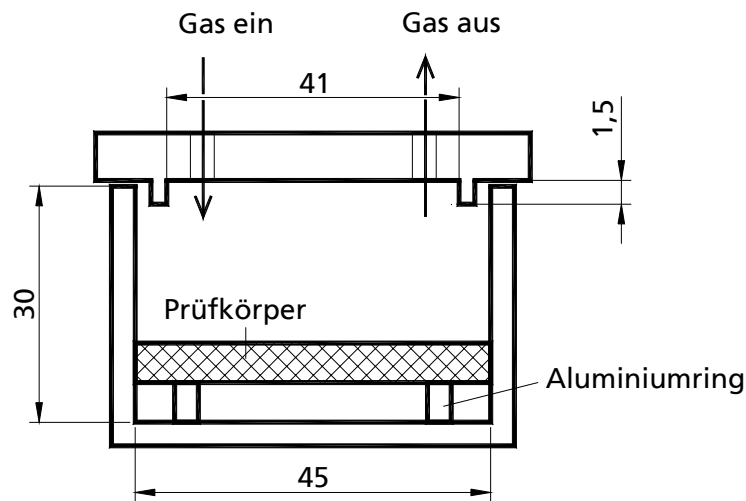


Bild 4: Aufbau des μ -CTE (Fa. Markes) schematisch (Kammermodus). Alle Abmessungen sind in [mm] angegeben.

Im sog. Zellenmodus wird das Prüfstück mittels eines Federmechanismus direkt an den Deckel gepresst. Die Höhe des Gasraums über dem Prüfstück reduziert sich dabei auf 1,5 mm und der Durchmesser auf 41 mm. Die Prüffläche beträgt somit in der Mikroammer $15,9 \text{ cm}^2$ und im Zellenmodus $13,2 \text{ cm}^2$. Die Versiegelung der Rückseite erfolgt durch die Seitenwand des Behälters bzw. durch den inneren Deckelrand der Thermoextraktionskammer.

Beim μ -CTE befinden sich sechs Mikroammern in einem gemeinsamen Heizblock. Dies erlaubt die parallele Bearbeitung von sechs Proben. Die Strömungsverhältnisse sind beim μ -CTE nicht so exakt definiert wie beim TE-2, da sich Gasein- und -auslass im Deckel der Mikroammer befinden.

5 Ausarbeitung eines methodischen Konzeptvorschlags für ein Verfahren zur Fremdüberwachung von Emissionen an flüchtigen (VOC) und mittelflüchtigen (SVOC) Stoffen

Aus den nach Kapitel 3 recherchierten Verfahren wurde ein erster methodischer Konzeptvorschlag für ein Verfahren zur Fremdüberwachung von VOC/SVOC-Emissionen theoretisch abgeleitet und als Entwurf für eine Standardarbeitsanweisung verfasst. Diese wurde, wie auch schon das Ergebnis der Literaturrecherche, im Rahmen einer Präsentation dem Auftraggeber vorgestellt und erläutert.

Bei der Festlegung des Extraktionsgerätes wurde dem TE-2 gegenüber dem TDS 2 (siehe Tabelle 1) der Vorzug gegeben, da er ein deutlich höheres Desorptionsrohrvolumen aufweist und somit mehr Probenmaterial extrahiert werden kann. Aufgrund der zu diesem Zeitpunkt noch fehlenden experimentellen Daten konnten definitive Prüfungsparameter und Randbedingungen

(z. B. Probenahmezeitpunkt, Probenahmetemperatur etc.) nicht festgelegt werden.

Zur Konkretisierung des methodischen Konzeptvorschlags wurden zunächst aus den Produktgruppen der textilen und elastischen Bodenbeläge in Absprache mit dem Auftraggeber sechs Produkte ausgewählt. An diesen ausgesuchten Bodenbelägen wurden sowohl verschiedene Thermoextraktionsversuche als auch jeweils ein 28-tägiges Prüfkammerexperiment durchgeführt. Die Ergebnisse dieser experimentellen Voruntersuchungen sind in Kap. 8 zusammengefasst.

Der Konzeptvorschlag wurde im Verlauf der weiteren Untersuchungen (Kap. 9 bis 11) konkretisiert, wobei auch die Übertragbarkeit des Verfahrens auf weitere Produktgruppen Bestandteil der Untersuchungen war. Die anhand der experimentellen Ergebnisse überarbeitete Version der Standardarbeitsanweisung ist in Kap. 12 zusammengefasst. Der letzte Entwurf vom 27.04.2007 befindet sich im Anhang II.

6 Theoretische Betrachtungen – Vergleich Prüfkammer mit Thermoextraktion

6.1 Charakteristische Verfahrenskenngrößen

Um die Thermoextraktion mit der Prüfkammermessung theoretisch vergleichen zu können, ist die Kenntnis von charakteristischen Kenngrößen vorteilhaft. Um diese einzuführen, wird zunächst auf die Massenbilanz eines mit Gas durchströmten Volumens eingegangen, in dem sich eine Quelle (= Bodenbelag) befindet:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = E_a \times A_{\text{Probe}} - \frac{\partial c}{\partial t} \times V - c \times F - [r_{\text{ads}}(c) - r_{\text{des}}] \times A_{\text{Wand}} = 0 \quad \text{Gl. 1}$$

mit:

M	=	gesamte Stoffmasse [µg];
t	=	Zeit [h];
E _a	=	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m ² h)];
A _{Probe}	=	Probenfläche [m ²];
c	=	Stoffkonzentration im Gasvolumen [µg/m ³];
V	=	Volumen [m ³];
F	=	Volumenstrom [m ³ /h];
r _{ads} (c)	=	Adsorptionsrate als Funktion der Konzentration [µg/(m ² h)];
r _{des}	=	Desorptionsrate [µg/(m ² h)];
A _{Wand}	=	Wandfläche [m ²].

In der Bilanz (Gl. 1) erscheint eine Quelle als Term mit positivem Vorzeichen und eine Senke als Term mit negativem Vorzeichen. Das Axiom der Massenerhaltung besagt, dass die Massenbilanz Null ergibt. Dies ist in einer Berechnung selbstverständlich nur dann der Fall, wenn alle Quell- und Senkenterme berücksichtigt wurden.

Der erste Term in Gl. 1 umschreibt den Bodenbelag als Quelle der emittierten Substanzen, der zweite die Massenänderung im Kammervolumen in der Gasphase, der dritte den Austrag aus dem Kammervolumen mit dem Gasstrom und der vierte Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Die in dieser Gleichung enthaltenen gerätetypischen Variablen sind für die Prüfkammer und die Thermoextraktionsgeräte in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Gerätekenngößen.

Verfahren	V [L]	A _{Wand} [dm ²]	A _{Probe} [dm ²]	F [L/h]
Emissionsprüfkammer	200	220	32	400
Gerstel TE-2	0,013	0,57	0,078	6
Markes μ-CTE Kammermodus	0,040	0,44	0,159	6
Markes μ-CTE Zellenmodus	0,002	0,15	0,132	6

Der Vergleich der gerätetypischen Variablen zeigt, dass große Unterschiede zwischen der Prüfkammer und den Thermoextraktionsgeräten bestehen. Die Gerätekenngößen des μ-CTE sind denen des TE-2 ähnlich.

Die in Tabelle 2 aufgelisteten Variablen beschreiben die Messgeräte, sie sind noch nicht die gesuchten charakteristischen Verfahrenskenngrößen. Diese erhält man, indem Gl. 1 durch die Probenfläche dividiert wird:

$$E_a - \frac{\partial c}{\partial t} \times \frac{V}{A_{\text{Probe}}} - c \times \frac{F}{A_{\text{Probe}}} - [r_{\text{ads}}(c) - r_{\text{des}}] \times \frac{A_{\text{Wand}}}{A_{\text{Probe}}} = 0 \quad \text{Gl. 2}$$

mit:

$$\frac{F}{A_{\text{Probe}}} = q = \text{flächenspezifische Lüftungsrate [m}^3\text{/(m}^2 \text{ h)}];$$

$$\frac{A_{\text{Wand}}}{A_{\text{Probe}}} = v_{\text{WP}} = \text{Verhältnis Wandfläche zu Probenfläche};$$

$$\frac{A_{\text{Probe}}}{V} = b = \text{Beladung [m}^2\text{/m}^3\text{]}.$$

In dieser Gleichung sind nun die charakteristischen Verfahrenskenngrößen enthalten. In Tabelle 3 wurde als weitere Verfahrenskenngröße die Luftwechselrate hinzugefügt.

$$\frac{F}{V} = n = \text{Luftwechselrate [h}^{-1}\text{]}$$

Tabelle 3: Charakteristische Verfahrenskenngrößen.

Verfahren	v_{WP} [-]	q [m ³ /(m ² h)]	b [m ² /m ³]	n [h ⁻¹]
Emissionsprüfkammer	6,9	1,25	1,6	2,0
Gerstel TE-2	7,3	7,69	60	460
Markes μ -CTE Kammermodus	2,8	3,77	40	150
Markes μ -CTE Zellenmodus	1,1	4,55	660	3000

Trotz der Unterschiede in den Gerätekenngößen (Tabelle 2) liegen sowohl das Verhältnis von Wandfläche zu Probenfläche als auch die flächenspezifische Lüftungsrate bei allen Verfahren in der gleichen Größenordnung. Beladung und Luftwechselrate weichen jedoch stark voneinander ab.

6.2 Empfindlichkeit der Verfahren

Für die Empfindlichkeit der Verfahren ist vor allem relevant, welche Masse an nachzuweisender Substanz auf einem Adsorber gesammelt wird. Im Fall der Prüfkammer ergibt sich diese aus dem Produkt von Stoffkonzentration und Probenahmevolumen:

$$M = c \times V \quad \text{Gl. 3}$$

Bei annähernd konstanter Konzentration und Vernachlässigung von Senkeneffekten (Kap. 6.1) kann die gesammelte Stoffmasse wie folgt berechnet werden:

$$M = E_a \times A_{\text{Probe}} \times \frac{F_{\text{Probenahme}}}{F} \times t_{\text{Probenahme}} \quad \text{Gl. 4}$$

bzw.

$$M = E_a \times \frac{F_{\text{Probenahme}}}{q} \times t_{\text{Probenahme}} \quad \text{Gl. 5}$$

Da die flächenspezifische Lüftungsrate auf 1,25 m³/(m² h) festgelegt ist und der Volumenstrom durch den Tenax TA[®]-Adsorber i. d. R. 100 mL/min = 0,006 m³/h beträgt, hängt die gesammelte Substanzmenge nur noch von der Emissionsrate der Bodenbelagsprobe und der Probenahmedauer (i. d. R. 20 bis 50 min) ab.

$$M = E_a \times \frac{0,006 \text{ m}^3 / \text{h}}{1,25 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \text{ h})} = E_a \times 0,0048 \text{ m}^2 \times t_{\text{Pr obenahme}} \quad \text{Gl. 6}$$

Im Fall der Thermoextraktion ergibt sich die auf dem Adsorber gesammelte Stoffmasse aus dem Produkt aus flächenspezifischer Emissionsrate, Probenfläche (für Gerstel TE-2 etwa 8 cm²) und Probenahmedauer:

$$M = E_a \times A_{\text{Probe}} \times t_{\text{Pr obenahme}} = E_a \times 0,0008 \text{ m}^2 \times t_{\text{Pr obenahme}} \quad \text{Gl. 7}$$

Bei gleicher flächenspezifischer Emissionsrate und Probenahmedauer wie im Prüfkammerversuch wäre die Thermoextraktion also etwa 6-mal weniger empfindlich.

Wie in Kap. 9.1 gezeigt werden wird, kann die Probenahmedauer zur Steigerung der Empfindlichkeit nicht herangezogen werden, da während der Thermoextraktion die flächenspezifische Emissionsrate innerhalb von 50 min (Probenahmedauer im Prüfkammerversuch) bereits deutlich abnimmt. Dass das im Rahmen dieses Forschungsprojektes entwickelte Kurzzeitmessverfahren mittels Thermoextraktion (für die meisten VOCs/SVOCs) dennoch empfindlicher als das Prüfkammerversuch ist, hat seine Ursache darin, dass der Bodenbelag bei der Thermoextraktion zeitnah zum Öffnen der Verpackung untersucht wird (60 min - 90 min), während in der Prüfkammer die erste Probenahme nach 72 h erfolgt. Es war zu erwarten, dass der im Vergleich zum Prüfkammerversuch vorgezogene Probenahmezeitpunkt ein im Detail unterschiedliches Emissionsverhalten zur Folge hat. Dies konnte experimentell bestätigt werden, wobei ein direkter kausaler Zusammenhang zurzeit noch nicht belegt werden kann.

7 Eingesetzte Bodenbeläge

Für die im Rahmen des Forschungsprojekts durchgeführten Untersuchungen wurden 22 Bodenbeläge eingesetzt (Tabelle 4), davon sechs für die orientierenden Voruntersuchungen. Varianten eines Bodenbelags wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur Bearbeitung spezieller Fragestellungen verwendet.

Der Einfluss der Oberflächenversiegelung (im Folgenden als Lack bezeichnet) bei elastischen Bodenbelägen auf die Ergebnisse des Kurzzeitverfahrens wurde durch vergleichende Messungen von kommerziell erhältlichen elastischen versiegelten und nicht versiegelten Bodenbelägen untersucht. Dazu wurden von den Herstellern direkt vor dem Aufbringen des Lackes Proben aus dem Herstellungsprozess entnommen.

Tabelle 4: Liste der eingesetzten Bodenbeläge.

Art des Bodenbelags	spezielle Eigenschaft	Benennung im Bericht	Voruntersuchungen	Folgeuntersuchungen
Polteppich	-	T1	X	-
Polteppich	-	T2	X	-
Polteppich	-	T3	-	X
Polteppich	-	T4	-	X
Polteppich	-	T5	-	X
Nadelvlies	-	N1	X	X
Linoleum	-	L1	X	-
Linoleum	-	L2	-	X
Linoleum	mit Lack	L3m	-	X
Linoleum	ohne Lack	L3o	-	X
Gummiboden	-	G1	X	X
Gummiboden	mit Lack	G2m	-	X
Gummiboden	ohne Lack	G2o	-	X
Gummiboden	Charge A	G3A	-	X
Gummiboden	Charge B	G3B	-	X
PVC	-	P1	X	-
PVC	-	P2	-	X
PVC	-	P3	-	X
Parkett	-	H1	-	X
Parkett	-	H2	-	X
Bodenbeschichtung	1-Schicht-System	B1	-	X
Bodenbeschichtung	3-Schicht-System	B2	-	X

Des Weiteren wurden zwei Chargen des gleichen Bodenbelags (ohne Lack) verglichen, um festzustellen, ob die geringfügigen zwangsläufigen Änderungen von Charge zu Charge mit dem Kurzzeitverfahren erfassbar sind.

Die Bodenbeläge T4 und T5 sind zwei verschiedene Polteppichböden. Beiden gemeinsam ist das Fasermaterial Polyamid-6.

8 Experimentelle Voruntersuchungen zum Vergleich von Thermoextraktion und Prüfkammerverfahren anhand sechs ausgewählter Bodenbeläge

Die Prüfkammerversuche wurden in Anlehnung an [1] durchgeführt. Probenahmen erfolgten nach einem, drei, sieben, zehn und 28 Tagen.

Untersucht wurden zunächst sechs verschiedene Bodenbeläge:

- ein Gummibodenbelag,
- ein PVC-Bodenbelag,
- ein Nadelvlies,
- ein Polteppich (Schlinge),
- ein getufteter Veloursteppich und
- ein Linoleum-Bodenbelag.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den Thermoextraktionsexperimenten fand für den dritten Tag statt, da es sich dabei um einen der beiden in den Zulassungsgrundsätzen festgeschriebenen Probenahmezeitpunkte handelt und am 28. Tag die Emissionen der meisten Bodenbeläge ein zu geringes Niveau für einen anschaulichen Vergleich aufwiesen. Beim Gummibodenbelag konnten auch die Ergebnisse des 28. Messtages herangezogen werden, so dass in diesem Fall auch mit diesen Werten verglichen wurde.

Der für das Kurzzeitmessverfahren entscheidende Probenahmetag ist der Tag, an dem das Prüfstück im Labor aus der Verpackung entnommen und innerhalb einer Stunde in den Thermoextraktor eingebracht wird (= Tag 0).

Um auch den Einfluss der Dauer der Lagerung auf die Ergebnisse der Thermoextraktion erfassen zu können und um Proben für den direkten Vergleich mit Prüfkammerproben zu erhalten, wurden bei fünf Bodenbelägen Thermoextraktionen zusätzlich nach 24 Stunden und nach 72 Stunden sowie weiterhin bei zwei Bodenbelägen nach sieben, 10 und 28 Tagen durchgeführt.

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden die Thermoextraktionen im Wesentlichen mit dem Thermoextraktor der Firma Gerstel durchgeführt. Es wurden Parameter wie Extraktionstemperatur, Lagerdauer (belüftet) vor der Extraktion, Zeit im Thermoextraktor vor der Probenahme und Dauer der Probenahme sowie die Art der Vorbereitung der Prüfstücke für die Thermoextraktion variiert. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Der Volumenstrom wurde mit einem Massenflussregler eingestellt. Die gewählten Extraktionstemperaturen betragen 40 °C und 60 °C. Die Zeit nach Einbringen des Prüfstücks in den Thermoextraktor bis zur Probenahme lag zwischen 30 min und 70 min. Eine Probenahmedauer von 10 min stellte sich als i. d. R. ausreichend heraus.

Die Thermoextraktion erwies sich in den Voruntersuchungen als sehr gut geeignetes Kurzzeitmessverfahren für den Gummibodenbelag. Bei den anderen untersuchten Bodenbelägen waren die Emissionsraten im Kammerversuch so gering, dass ein Vergleich nur bedingt möglich war. Bei den Bodenbelägen mit sehr geringen Emissionen war die Vergleichbarkeit der Gasprobenzusammensetzung nicht immer zufriedenstellend, wobei festzuhalten ist, dass in diesen Fällen die Abweichungen der absoluten Stoffkonzentrationen gering waren. Die Ursachen für die gefundenen Abweichungen waren mit Hilfe weiterer Experimente grundsätzlich zu ermitteln.

Aufgrund der höheren Emissionen, die bei der Thermoextraktion wegen des früheren Probenahmezeitpunkts auftreten, konnte die Identifizierung von Stoffen wesentlich zuverlässiger als bei der Prüfkammermessung vollzogen werden. So konnten einige Substanzen, die in geringer Konzentration in der Prüfkammer auftraten, mit Hilfe der Thermoextraktion zweifelsfrei identifiziert werden.

Die Anwendung einer höheren Temperatur (hier: 60 °C) bei der Thermoextraktion zeigte mehrere Vorteile. Zum einen kann auf diese Weise eine Zeitraf-fung simuliert werden und zum anderen werden durch Kontaminationen und durch Lagerungseffekte verursachte Veränderungen des Emissionsbildes kompensiert. Als wichtiger Faktor stellte sich auch die Vorbereitung der Prüfstücke für die Thermoextraktion heraus. Zunächst wurden die Rückseiten der Prüfstücke mit „emissionsarmem“ Aluminiumklebeband abgeklebt. Dies führte jedoch zu einer massiven Beeinflussung der Gasproben. Durch Thermoextraktion des Klebebandes konnten mehrere Substanzpeaks in den Chromatogrammen diesem eindeutig zugeordnet werden. Um die Rückseite der Prüfstücke ohne Verwendung des Klebebandes vom Gasraum abschirmen zu können, wurden für diesen Zweck zwei spezielle Prüfstückhalter konstruiert (Anhang II).

Bei der Handhabung der Prüfstücke für die Thermoextraktion ist zu berücksichtigen, dass Kontaminationen der Oberfläche durch Berührung mit den Händen wesentlich kritischer als bei Prüfkammerexperimenten und daher unbedingt zu vermeiden sind. Frisch gewaschene Hände und Latexhandschuhe ergaben keine messbare Verunreinigung der Prüfstücke. Die Verwendung von Vinylhandschuhen zur Prüfstückvorbereitung führte jedoch in der Thermoextraktion zu einer Kontamination der Gasprobe mit Chlorbenzol.

9 Einfluss der Extraktionsparameter

Im Folgenden wird der Einfluss des Probenahmezeitpunkts, des Volumensstroms, der Gasfeuchte und der Temperatur auf das Ergebnis der Thermoextraktion erörtert.

9.1 Probenahmezeitpunkt

Der Zeitpunkt der Probenahme hat einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Gasprobe. Während die flächenspezifische Emissionsrate leichtflüchtiger Substanzen (z. B. Cyclohexen) das Maximum sehr früh durchläuft und schon innerhalb der ersten 10 min abnimmt, steigt die flächenspezifische Emissionsrate von schwerer flüchtigen Substanzen innerhalb der ersten 20 bis 30 min zunächst an (z. B. Biphenyl) (Bild 10).

Da sich im Laufe der Zeit die Zusammensetzung der Gasprobe zugunsten schwerer flüchtiger Substanzen verschiebt, müsste er Start der Probenahme in den ersten Minuten nach Einbringen des Prüfstücks sehr exakt eingehalten werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Ein später liegender Probenahmezeitpunkt zwischen 30 min und 60 min erscheint zudem empfehlenswert, da mit dem Kurzzeitmessverfahren das Langzeitemissionsverhalten der Bodenbeläge simuliert werden soll.

Außer durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Substanz wird der zeitliche Verlauf der Emission auch durch die Lokalisation dieser Substanz im Prüfstück, die Größe der Oberfläche, die im Prüfstück enthaltene Gesamtmasse des Stoffes und durch Diffusionsvorgänge im Prüfstück beeinflusst. Wie im Vergleich von Bild 10 mit Bild 11 zu erkennen ist, wird das Zeitverhalten auch von der Extraktionstemperatur beeinflusst. Die höhere Extraktionstemperatur führt zu einer rascheren Abnahme der flächenspezifischen Emissionsraten und zu einer Verkürzung der Zeit bis zum Erreichen des Maximums. Im Kapitel 9.4 wird der Einfluss der Extraktionstemperatur ausführlicher erörtert.

9.2 Volumenstrom

In Bezug auf die Thermoextraktion erscheint eine Angabe von flächenspezifischen Emissionsraten geeigneter als eine Angabe von Stoffkonzentrationen. Aus der Oberfläche des Prüfstücks (hier: Bodenbelag), der Probenahmezeit und der gesammelten Masse lässt sich die flächenspezifische Emissionsrate direkt berechnen. Durch die Einbeziehung des Probenahmenvolumens lässt sich zwar die Stoffkonzentration rückrechnen, diese ist jedoch aufgrund der bei der Thermoextraktion (im Vergleich mit Realräumen) deutlich größeren flächenspezifischen Lüftungsrate wenig aussagekräftig und somit nicht zielführend. Darüber hinaus müsste beim Kurzzeitverfahren die flächenspezifische Lüftungsrate analog zum Prüfkammerversuch sehr genau festgelegt und eingehalten werden. Dies würde zu einem größeren apparativen und zeitlichen Aufwand führen, ohne dass damit ein originärer Vorteil verbunden wäre.

Gl. 8 zeigt, dass die innerhalb einer (infinitesimal) kleinen Zeitspanne emittierte Masse M proportional zur flächenspezifischen Emissionsrate E_a ist. Der Volumenstrom spielt in dieser Gleichung zunächst keine Rolle, da mit zunehmendem Volumenstrom F die Konzentration c entsprechend abnimmt und sich der Volumenstrom somit mathematisch herauskürzen lässt. Somit stellt sich die Frage, ob die flächenspezifische Emissionsrate unter den Messbedingungen der Thermoextraktion wirklich unabhängig vom Volumenstrom ist oder ob eine Abhängigkeit vom Volumenstrom besteht.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = c \times F = \frac{E_a(F?)}{q} \times F = \frac{E_a(F?) \times A}{F} \times F = E_a \times A \quad \text{Gl. 8}$$

mit:

M	= ausgetragene Stoffmasse;
t	= Zeit;
c	= Stoffkonzentration;
F	= Volumenstrom;
E_a	= flächenspezifische Emissionsrate;
q	= flächenspezifische Lüftungsrate und
A	= Prüfstückoberfläche.

Zur Klärung dieser Frage wurden mehrere Experimente durchgeführt. Zunächst wurden die Signalintensitäten zweier Messungen mit unterschiedlichem Volumenstrom innerhalb derselben Zeitspanne direkt miteinander verglichen. Die in

Bild 12 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass bei dreifachem Volumenstrom die Intensität nur wenig zunimmt. Da die Gesamtemissionsrate von Prüfstück Schwankungen unterlegen ist, lassen sich alleine daraus noch keine eindeutigen Aussagen ableiten.

Um die Schwankungen im Emissionsmassenstrom von Probe zu Probe als Fehlerquelle zu umgehen, wurde aufbauend folgendes Experiment durchgeführt:

Aus einem Bodenbelagsmaterial einer Verpackungseinheit wurden Prüfstücke ausgestanzt und zeitgleich in zwei Gerstel-Thermoextraktoren (im Folgenden Gerät A und B) eingebracht. Zunächst wurden beide Proben bei 40 °C und einem Volumenstrom von 100 mL/min vorkonditioniert. Nach 30 min erfolgte jeweils für 9 min eine Probenahme. Anschließend wurde der Volumenstrom bei einem der Geräte (A) auf 150 mL/min eingestellt und beim anderen (B) auf 50 mL/min. Bei beiden Geräten erfolgte wiederum für 9 min eine Probenahme. Nun wurde der Volumenstrom bei Gerät A von 150 mL/min auf 50 mL/min heruntergefahren, bei Gerät B von 50 mL/min auf 150 mL/min hochreguliert und anschließend jeweils eine Probe genommen. Danach wurde der Volumenstrom bei beiden Geräten auf 100 mL/min eingestellt, um die letzten beiden Proben zu nehmen.

Aus den durch Mittelung der Emissionsraten bei den jeweiligen Flussraten erhaltenen Emissionsraten sind die probenbedingten Schwankungen in der Signalintensität herausgerechnet. Aufgrund des nicht-linearen Abfalls der Emissionsrate wurde die Probenahmezeit so kurz wie möglich gehalten, dennoch muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass durch die Art der Berechnung der erhaltene Wert für die Emissionsrate bei 100 mL/min im Vergleich zu den Werten bei 50 mL/min und 150 mL/min etwas zu hoch ausfällt.

Die oben beschriebene Prozedur wurde mit einem Gummibodenbelag (Bild 13 bis Bild 15) und einem Nadelvlies (Bild 16 bis Bild 18) durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass bei leichtflüchtigen Substanzen beim elastischen Bodenbelag ein vom Volumenstrom unabhängiger Massenstrom auftritt (Bild 13). Das bedeutet, dass innerhalb einer bestimmten Zeit immer dieselbe Masse auf einem Adsorber gesammelt wird, unabhängig davon, welches Gasvolumen durch den Adsorber geflossen ist. Eine Konzentrationsangabe ist in diesen Fällen nicht sinnvoll. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Konzentrationsangabe aus der Prüfkammeruntersuchung unter der Voraussetzung einer definierten flächenspezifischen Lüftungsrate erfolgt.

Schwerer flüchtige Substanzen zeigen ein anderes Verhalten (Bild 15 und Bild 18). Bei diesen Stoffen ist eine starke Zunahme des Massenstromes mit dem Volumenstrom zu erkennen. Im Fall von Tetradecan (Bild 18) ist die Zunahme des Massenstroms bis 100 mL/min proportional zum Volumenstrom. Das bedeutet, dass sich im Thermoextraktionsrohr eine konstante Konzentration einstellt. Bei doppeltem Volumenstrom wird entsprechend doppelt so viel Masse ausgetragen und auf dem Adsorber gesammelt.

Dieses Ergebnis konnte auch durch Messungen mit dem Linoleum-Bodenbelag L2 bestätigt werden. Bei einem Vergleich der Chromatogramme für Volumenströme von 100 mL/min und 400 mL/min konnte im Retentionsbereich zwischen 3 min und 18 min kein Einfluss des Volumenstroms festgestellt werden (Bild 19). Um den Durchbruch der leichtflüchtigen Komponenten zu vermeiden, wurden die Adsorber-Röhrchen gekühlt.

Im SVOC-Bereich ist dagegen eine Zunahme der Signalintensität mit dem Volumenstrom zu erkennen (Bild 20). Ein direkt-proportionaler Zusammenhang konnte aber hier nicht gefunden werden. Demnach ist die flächenspezifische Emissionsrate eine komplexe Funktion des Volumenstroms.

Die Frage, ob die flächenspezifische Emissionsrate durch den Volumenstrom beeinflusst wird, kann somit nicht für alle Substanzen einheitlich beantwortet werden. Tendenziell kann festgestellt werden, dass bei leichtflüchtigen Substanzen die flächenspezifische Emissionsrate als konstant angesehen werden kann, während bei schwerer flüchtigen Substanzen sich im Extraktor eine konstante Gaskonzentration einstellt, die aber nicht die Sättigungskonzentration darstellt.

Der Einfluss des Volumenstroms wurde ebenfalls mit einem alternativen analytischen Verfahren überprüft. Bild 21 zeigt deutlich, dass der Volumenstrom keinerlei Einfluss auf die Substanzmenge hat, die innerhalb einer Stunde auf einer DNPH-Kartusche gesammelt wird. Es kann daher mit zwei alternativen Verfahren bestätigt werden, dass der Volumenstrom keinen Einfluss auf die flächenspezifische Emissionsrate von leichtflüchtigen Substanzen hat.

9.3 Gasfeuchte

Prüfkammermessungen werden bei einer Luftfeuchte zwischen 45 und 55 % r. F. durchgeführt, da dies dem Standardinnenraumklima entspricht. Die Luftfeuchte beeinflusst das Emissionsverhalten polarer Stoffe, indem die Freisetzung dieser Stoffe unterstützt wird.

Bild 22 zeigt die Ergebnisse der Emissionsprüfkammeruntersuchung (bei 50 % r. F.) der Bodenbelagsprobe L3m für einige Aldehyde und Ketone an den Tagen 3, 28 und 56. Während die Emissionsraten der längerkettigen Aldehyde vom Tag 3 an abnehmen, lässt sich bei den kurzkettigen Aldehyden ein stetiger Anstieg bis zum Tag 56 erkennen. Bei 2-Heptanon und Heptanal wird ein Maximum zwischen Tag 3 und Tag 28 durchlaufen. Die Ergebnisse belegen, dass die Freisetzung der leichtflüchtigen Aldehyde durch Feuchte ein sehr langsamer Prozess ist. Somit war zu überprüfen, ob in der kurzen Zeitspanne während einer Thermoextraktion eine Befeuchtung sinnvoll ist. Als Alternative wurde auch der Effekt durch Vorkonditionierung bei 50 % r. F. unter statischen Bedingungen untersucht.

9.3.1 Befeuchtung während der Extraktion

Um zu überprüfen, ob ein Einfluss von Feuchte im Gasstrom während einer Thermoextraktion vorliegt, wurden Prüfstücke von fünf verschiedenen Bodenbelägen im μ -CTE mit feuchter gereinigter Druckluft thermisch extrahiert. Die Probenahme erfolgte nach 30 min über einen Zeitraum von 15 min, nach 70 min über einen Zeitraum von 30 min und nach 150 min über einen Zeitraum von 60 min.

Für die Auswertung wurden die Peaks der Hauptkomponenten und die von weiteren polaren Komponenten integriert. Im nächsten Schritt wurde für jede Substanz der prozentuale Anteil an der Gesamtemission berechnet. Die Zusammensetzung ist in Bild 23 bis Bild 27 für die fünf verschiedenen Bodenbeläge dargestellt.

Wie in Kap. 9.1 beschrieben, fällt die flächenspezifische Emissionsrate in den ersten 60 Minuten normalerweise für leichtflüchtige Substanzen wesentlich rascher ab als für schwerer flüchtige. Letztere können in den ersten Stunden der Extraktion auch zunächst ansteigen.

Um den Einfluss der Gasfeuchte auf die Freisetzung bestimmter Stoffe besser erkennen zu können, wurde experimentell überprüft, ob es Substanzen gibt, die mit der Zeit stärker emittieren, als es nach ihrem Dampfdruck zu erwarten wäre. Dazu wurde der prozentuale Anteil jeder Substanz an der Gesamtemission bei den Probenahmen von 70 min bis 100 min und von 150 min bis 210 min mit dem prozentualen Anteil der Probenahme von 30 min bis 45 min normiert. Die Werte der Probenahme von 30 min bis 45 min wurden somit als 100 % angesetzt.

Der Gummibodenbelag G2m mit Lack ist ein Beispiel für einen Bodenbelag, bei dem kein Effekt durch Feuchte auftritt (Bild 28). Mit zunehmender Extraktionszeit verschiebt sich die Zusammensetzung wie erwartet zugunsten der schwerer flüchtigen Substanzen. Insgesamt treten in der stofflichen Zusammensetzung innerhalb des überwachten Zeitraums nur relativ geringe Änderungen auf.

Anders verhält sich der Gummiboden G2o ohne Lack. In Bild 29 ist zu erkennen, dass das Verhalten von Glycerintriacetat deutlich von dem der restlichen Substanzen abweicht. Der stark zunehmende Anteil von Glycerintriacetat zeigt, dass die Freisetzung dieser Substanz durch Feuchte begünstigt wird.

Wie in Bild 30 zu sehen, weicht das Verhalten von Hydroxycyclohexylphenylketon und p-Methoxyphenol beim Linoleum-Bodenbelag mit Lack von dem der restlichen Substanzen ab. Insbesondere p-Methoxyphenol scheint in feuchter Atmosphäre verstärkt freigesetzt zu werden. Benzophenon und Hydroxycyclohexylphenylketon sind schwerer flüchtige Substanzen, daher ist bei ihnen die Zunahme des prozentualen Anteils an der Gesamtemission mit der Zeit dieser Eigenschaft zuzuschreiben.

Das Verhalten von Hexansäure und Octansäure weicht anfangs beim Lino-leum-Bodenbelag ohne Lack von dem der restlichen Substanzen ab (Bild 31). Der zunehmende prozentuale Anteil an den beiden Carbonsäuren zeigt, dass diese Substanzen durch Feuchte vorübergehend verstärkt freigesetzt werden. Der Effekt hält jedoch nicht sehr lange an. Nach 85 min ändert sich die Zu-sammensetzung der Emissionen nur noch geringfügig, d. h., die Emissionsrate aller Substanzen nimmt somit annähernd in derselben Weise ab.

Beim Teppichboden T4 (Bild 32) weicht das Verhalten von Ethylenglykol und Caprolactam deutlich von dem der restlichen Substanzen ab. Der stark zu-nehmende prozentuale Anteil an Ethylenglykol und Caprolactam belegt, dass bei beiden Substanzen ein Einfluss der Feuchte auf die Freisetzung vorliegt. In Anbetracht dessen, dass in der Prüfkammermessung ein wesentlich höherer prozentualer Anteil an Ethylenglykol gefunden wurde als in der Thermoex-traktion (Kap. 10.1), ist im Fall des Ethylenglykols auch nach 3 Stunden noch mit einer weiteren relativen Zunahme zu rechnen.

Die Resultate der durchgeführten Versuche zeigen, dass auch bei der Ther-moextraktion ein Einfluss der Gasfeuchte auf das Emissionsbild vorliegt. Aller-dings sind die Effekte erst nach mehreren Stunden so ausgeprägt, dass nen-nenswerte Änderungen im Emissionsbild auftreten.

Allgemein ist zu bedenken, dass nach mehreren Stunden Extraktion die ab-soluten Werte der flächenspezifischen Emissionsraten in der Regel sehr stark abgefallen sind, so dass der Aufwand für eine Befeuchtung des Trägergases während der Extraktion diese für das Kurzzeitmessverfahren nicht mit den eingangs genannten Zielsetzungen vereinbar erscheinen lässt.

9.3.2 Vorkonditionierung über Mg-Nitrat-Lösung

Da die Zeit während einer Thermoextraktion wie oben dargestellt nur sehr bedingt ausreicht, um einen zur Prüfkammeruntersuchung vergleichbaren Ef-fekt der Feuchte auf die Freisetzung von polaren Stoffen zu erhalten, ist alter-nativ eine Vorkonditionierung in feuchter Atmosphäre unter statischen Bedin-gungen zur Verstärkung der feuchteabhängigen Freisetzung denkbar. Dies kann zweckmäßig und einfach z. B. durch Lagerung der Prüfstücke im abge-schlossenen Luftraum über einer gesättigten Salzlösung erreicht werden, über der sich eine stabile relative Gasfeuchte einstellt.

Im Gleichgewichtszustand liegt die relative Feuchte über einer gesättigten Magnesiumnitrat-Lösung im Temperaturbereich zwischen 21 °C und 25 °C zwischen 54,1 % und 52,9 % und somit im oberen Bereich der im Prüfkam-merexperiment gewünschten relativen Feuchte von 45 - 55 %. Da ein Boden-belag während der Vorkonditionierungsphase selbst Wasser aus dem Gas-raum aufnimmt und somit die relative Feuchte absenkt (Nichtgleichgewichts-zustand), liegt die relative Feuchte in der Praxis bis zur Einstellung des Gleich-gewichts etwas unterhalb der oben genannten Gleichgewichtswerte.

Für die Durchführung von Vorkonditionierungen unter statischen Bedingungen wurden am Boden eines Exsikkators 2 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat vorgelegt und mit 10 mL gesättigter Magnesiumnitratlösung überschichtet. Ein 10 cm x 10 cm großes Stück der untersuchten Bodenbeläge wurde ausgeschnitten und auf eine Zwischenplatte in den Exsikkator gelegt, danach wurde der Deckel dicht verschlossen. Die Temperatur lag während der Vorkonditionierung zwischen 20 °C und 25 °C. Die Bodenbeläge wurden nach 18 h ± 2 h aus dem Exsikkator entnommen und sofort weiterverarbeitet.

In Bild 33 ist für einen Linoleum-Bodenbelag und einen Teppichboden die im Exsikkator gemessene relative Feuchte gegen die Zeit aufgetragen. Zum Vergleich ist auch dargestellt, wie schnell das System auf eine Störung durch das Öffnen des Exsikkators reagiert. Dass die Feuchte mit einem Bodenbelag wesentlich langsamer auf den Gleichgewichtswert zurückkehrt belegt, dass die in den Exsikkator eingebrachten Bodenbeläge über mehrere Stunden Feuchte aufnehmen.

Im anschließenden Thermoextraktionsexperiment wurde untersucht, ob – im Vergleich mit einer zuvor durchgeführten Messung einer unbehandelten Bodenbelagsprobe – ein Effekt durch die Vorkonditionierung erkennbar ist. Ausschnitte der Chromatogramme für einen Linoleum-Bodenbelag ohne Lack mit und ohne Vorkonditionierung über einer Magnesiumnitrat-Lösung sind in Bild 34 gezeigt. Unterschiede im Emissionsbild von vorkonditioniertem und unbehandeltem Prüfstück sind nicht zu erkennen.

Der Vergleich mit und ohne Vorkonditionierung für den Teppichboden T4 zeigt eine schwache Zunahme von Essigsäure, Ethylenglykol, Propylenglykol und Caprolactam (Bild 35). Der Effekt ist jedoch nicht sehr ausgeprägt. Die Chromatogramme beider Proben stimmen sehr gut überein, was eindrucksvoll die gute Reproduzierbarkeit der Thermoextraktion belegt.

9.4 Temperatur

Bei einer Erhöhung der Extraktionstemperatur sind Auswirkungen auf die stoffliche Zusammensetzung der Emissionen zu berücksichtigen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Emission zu, jedoch nicht für jede Substanz in gleichem Maße. Zum einen können höhere Temperaturen theoretisch zu chemischen Reaktionen führen, zum anderen sind grundlegende physikalisch-chemische Prozesse zu berücksichtigen.

Mit zunehmender Temperatur steigen einerseits der Dampfdruck der im Prüfstück enthaltenen Substanzen und andererseits die Mobilität der Moleküle im Festkörper an. Je nachdem, welcher der beiden Prozesse geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die Emission entweder durch die Geschwindigkeit des Abtransports von der Oberfläche (verdampfungskontrolliert) oder durch die Geschwindigkeit der Diffusion zur Oberfläche (diffusionskontrolliert) limitiert. Die Mobilität kann dabei auch durch stärkere Bindung an die Bodenbelagsmatrix behindert sein. Während bei diffusionskontrollierten Prozessen die Form des Moleküls entscheidend ist und bei starker Bindung an die Matrix die Polarität von Bedeutung ist, sind beim verdampfungskontrollierten Prozess vorrangig die thermodynamischen Eigenschaften der Substanz von Bedeutung.

Nur im letzten Fall ist eine Korrelation mit gaschromatographischen Daten (Kovats-Index) erfolgreich.

Bei erhöhter Temperatur können auch Änderungen der Prüfstückemissionen infolge von thermischen Reaktionen oder Oxidationsprozessen auftreten. Letzteres kann durch Verwendung von Helium oder Stickstoff als Trägergas ausgeschlossen werden. Aufgrund der bei der Thermoextraktion vorliegenden Geometrie und der Strömungsverhältnisse können Diffusionsprozesse in der Gasphase vernachlässigt werden, so dass kein physikalischer Einfluss des Trägergases erwartet wird.

Untersucht wurde zunächst der Einfluss einer Erhöhung der Extraktionstemperatur von 40 °C auf 60 °C. Es stellte sich heraus, dass die Anwendung der höheren Temperaturstufe mehrere Vorteile bietet:

- Die Temperaturerhöhung auf 60 °C hat einen zeitraffenden Effekt.
- Veränderungen des Emissionsbildes durch oberflächennahe Abreicherung infolge der Lagerung werden besser ausgeglichen.
- Oberflächliche Kontaminationen werden besser ausgetragen.

Systematische Nachteile einer thermischen Extraktion bei 60 °C, wie z. B. das Auftreten von Zerfallsprodukten infolge thermischer Reaktionen, konnten im Rahmen dieses Forschungsvorhabens in keinem Fall beobachtet werden.

Die Extraktionstemperatur hat einen großen – in gewissen Grenzen berechenbaren – Einfluss auf die Emissionsrate der einzelnen emittierten Substanzen. In der Regel korreliert die Zunahme von Emissionsraten mit dem Kovats-Index des betrachteten Stoffes.

Im Fall der thermischen Extraktion des Gummibodenbelags G1 variierte durch die Erhöhung der Temperatur von 40 °C auf 60 °C die substanzspezifische Zunahme der Emissionsrate ($[r_{60\text{ °C}}/r_{40\text{ °C}}]-1$) um 200 % bis 650 % für $t_{\text{Start}} = 0$ min ($t_{\text{Start}} =$ Start der Probenahme) und um 100 % bis 400 % für $t_{\text{Start}} = 40$ min. Wie anhand der blauen Gerade in Bild 36 zu sehen ist, kann im Fall des Gummibodenbelags die substanzspezifische Zunahme der Emissionsrate ($[r_{60\text{ °C}}/r_{40\text{ °C}}]-1$) aufgrund einer Zunahme der Temperatur von 40 °C auf 60 °C gut mit Hilfe der Retentionszeit bzw. des Kovats-Index und eines Proportionalitätsfaktors (Steigung der Geraden) berechnet werden. Die Geradensteigung hängt jedoch wiederum vom Zeitpunkt der Probenahme ab.

Durch die Anwendung höherer Temperaturen findet eine systematische Wichtung zugunsten von schwerer flüchtigen Komponenten statt (Bild 36). Man erkennt an der Abweichung im oberen Indexbereich, dass die Annahme eines verdampfungskontrollierten Prozesses für große Moleküle nicht mehr erfüllt ist.

In Bild 37 sind die Datenpunkte des Teppichbodens T4 wiedergegeben. Eine Korrelation zwischen der Zunahme der Emissionsrate und dem Kovats-Index trifft für die meisten Substanzen zu, vier Substanzen zeigen jedoch eine sehr schlechte Korrelation. Durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur von 30 °C auf 60 °C nimmt die Emission von Ethylenglykol, Propylenglykol, Caprolactam und Essigsäure übermäßig stark zu.

Der große Fehler in der Quantifizierung von Ethylenglykol und Propylenglykol hat seine Ursache darin, dass diese Substanzen bei 30 °C kaum nachweisbar waren. Die Auswertung erfolgte daher bei Ethylenglykol, Propylenglykol, Caprolactam und Essigsäure an Hand der charakteristischen Massen 31, 45, 113 bzw. 60 u/e.

Die beobachteten Phänomene können wie folgt erklärt werden:

In Abhängigkeit von den Eigenschaften eines Bodenbelages sind polare Substanzen mit der Fähigkeit zur Bildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen, wie z. B. Ethylenglykol und Propylenglykol, gegebenenfalls sehr fest an die Matrix gebunden. Wassermoleküle können die gebundenen VOC-Moleküle aus der Verbindung mit der Matrix verdrängen, da sie stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und auf diese Weise Energie freigesetzt wird, die zum Aufbrechen der Bindung zwischen einem VOC-Molekül und der Matrix benötigt wird. Somit werden unter dem Einfluss der Gasfeuchte über Wasserstoffbrückenbindungen an die Matrix gebundene Substanzen nach und nach aus einem Bodenbelag emittieren. Die Energie zum Aufbrechen der Bindungen zur Matrix kann dem Material auch in Form von thermischer Energie, d. h. durch Einwirkung höherer Temperaturen, zugeführt werden. Wird eine Thermoextraktion demzufolge bei höheren Temperaturen durchgeführt, so ist zu erwarten, dass die Emission dieser Substanzen im Vergleich mit unpolaren Substanzen mit ähnlicher Retentionszeit deutlich stärker zunimmt. In der Prüfkammer wird ein Bodenbelag von Luft mit einer relativen Feuchte von ca. 50 % umspült. Erst nach 72 h findet die erste Probenahme statt. Die Wassermoleküle haben somit Zeit, in den Bodenbelag hineinzudiffundieren und polare organische Moleküle aus der Bindung mit der Matrix zu verdrängen. Die verdrängten organischen Moleküle haben wiederum Zeit, auch aus tieferen Bereichen an die Oberfläche zu diffundieren und schließlich aus dem Bodenbelag zu emittieren. Bei der Thermoextraktion steht diese Zeit jedoch nicht zur Verfügung. Als Schnelltest eingesetzt, soll die Analyse nach ein bis zwei Stunden abgeschlossen sein. Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur für stark an die Matrix gebundene polare Moleküle stellt aus den genannten Gründen die einzige Möglichkeit dar, ein dem Prüfkammervorgang vergleichbares Emissionsbild zu erhalten.

Oberflächenkontaminationen können auch bei sorgfältigem Arbeiten nicht hundertprozentig ausgeschlossen werden. Durch Anwendung höherer Verfahrenstemperaturen werden diese schneller entfernt als bei niedrigen. So konnte eine Chlorbenzolkontamination, die nach der Verwendung von Vinylhandschuhen auftrat, nach 40 min bei 40 °C noch detektiert werden, bei 60 °C nach derselben Zeit jedoch nicht. Dagegen können die Emissionen, die tatsächlich aus dem Prüfstück stammen, bei höheren Temperaturen prinzipiell besser detektiert werden (s. o.). Eine höhere Extraktionstemperatur hat somit auch den Vorteil, dass das Verfahren in Bezug auf oberflächliche Verunreinigungen nicht so empfindlich reagiert.

Ab Juni 2005 stand ein Prototyp eines weiteren Thermoextraktors (μ -CTE, Fa. Markes) zur Verfügung. Eine Gegenüberstellung dieses Prototypen mit dem TE-2 der Fa. Gerstel ist im Kapitel 4 beschrieben.

4 Kommerziell erhältliche Geräte

Zurzeit (Stand 27.04.2007) sind zwei verschiedene Geräte zur Durchführung von Thermoextraktionsversuchen kommerziell erhältlich: der TE- 2 der Firma Gerstel und der μ -CTE der Firma Markes.

Der Thermoextraktor TE-2 der Firma Gerstel (Bild 1) ist wie folgt aufgebaut (Bild 2): In einem Glasrohr wird die zu untersuchende Probe (der Bodenbelag) temperiert. Die dabei emittierten flüchtigen Substanzen werden durch einen Trägergasstrom auf geeignete Festphasenadsorber überführt. Die Beladung der Adsorber erfolgt entgegen der späteren Desorptions- bzw. Elutionsrichtung.

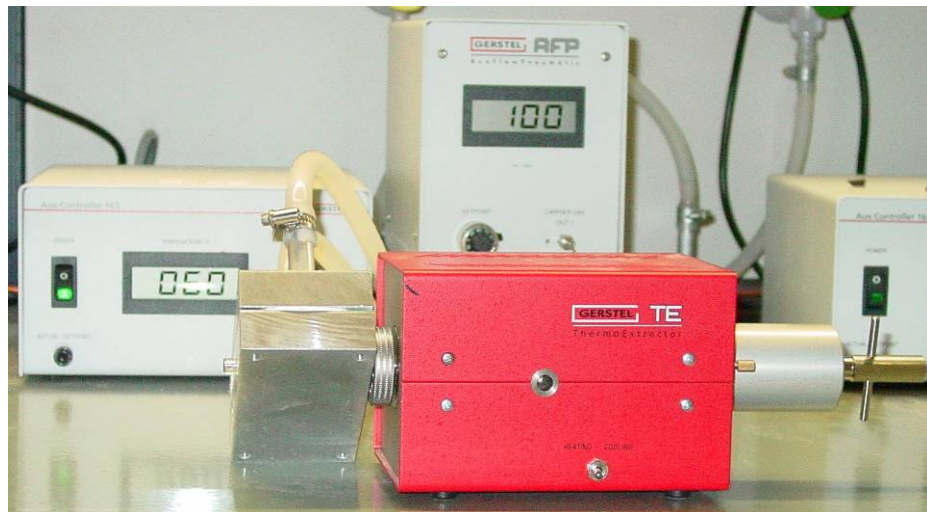


Bild 1: Thermoextraktor TE-2 der Fa. Gerstel mit Massenflussregler und Temperatursteuerung.

Insofern ein Vergleich zwischen Prüfkammermessung und Thermoextraktionsuntersuchung im Rahmen der Überprüfung auf Übereinstimmung nicht vorrangiges Ziel ist, muss das Emissionsbild quantitativ und auch qualitativ nicht hundertprozentig vergleichbar sein. Die Anwendungsfähigkeit des Verfahrens wird nicht durch zusätzlich auftretende Peaks beeinträchtigt, lediglich wenn Peaks fehlen, nimmt die Aussagekraft im Sinne der Zielsetzung ab.

10 Aussagekraft der Thermoextraktion – Anwendung auf diverse Bodenbeläge

Im Rahmen der in diesem Kapitel gezeigten Chromatogramme wurden alle Thermoextraktionsuntersuchungen im μ -CTE der Firma Markes bei einem Volumenstrom von 100 mL/min durchgeführt. Als Extraktionsgas wurde gereinigte Druckluft eingesetzt.

Für die textilen Bodenbeläge wurde ein Prüfstückhalter mit einer frei emittierenden Fläche von 0,32 m² angefertigt, um auf den Einsatz von Aluminiumklebeband verzichten zu können (Bild 5).

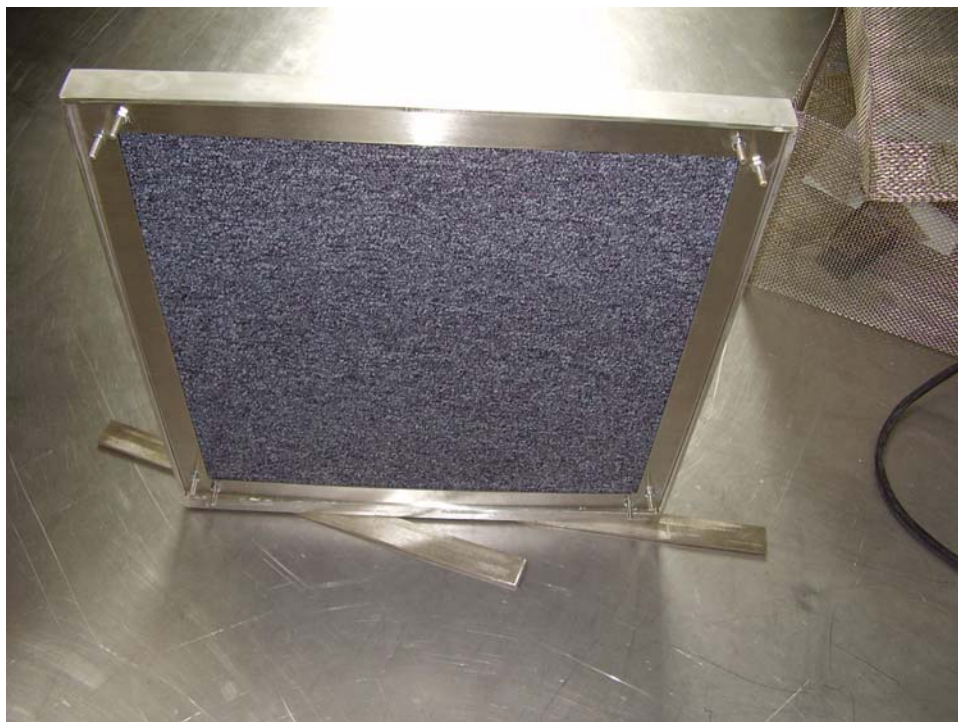


Bild 5: Prüfstückhalter für textile Bodenbeläge für die 28-tägige Prüfkammeruntersuchung.

Verglichen wurden die Thermoextraktionsuntersuchungen bei 25 °C bzw. 30 °C (für textile bzw. elastische und andere Bodenbeläge) sowie bei 60 °C mit dem in der Prüfkammeruntersuchung am dritten Tag erhaltenen Chromatogramm.

Es sollte geprüft werden, ob bei beiden Verfahren ähnliche Emissionsbilder auftreten, d. h., ob die in der Emissionsprüfkammer gefundenen Stoffe auch in der Thermoextraktion zu finden sind und zwar in einem ähnlichen Verhältnis zueinander.

10.1 Teppichböden

In Bild 38 sind die Chromatogramme aus der Prüfkammeruntersuchung denen aus der Thermoextraktionsuntersuchung bei 25 °C für den Teppichboden T4 gegenübergestellt.

Auffallend ist der deutliche Minderbefund an Ethylenglykol, Propylenglykol und Caprolactam bei der Thermoextraktionsuntersuchung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Substanzen in der Prüfkammer erst im Laufe der Zeit durch Feuchte freigesetzt werden (Kap.9.3.1). Die Vergleichbarkeit der Chromatogramme in Bild 38 ist ansonsten hervorragend, selbst kleine Details im Emissionsbild können mit dem Thermoextraktionsverfahren wiedergegeben werden.

Wie im Kap. 9.4 dargestellt, wird die Emissionsrate von Ethylenglykol, Propylenglykol und Caprolactam durch den Einsatz einer höheren Extraktionstemperatur – im Vergleich zu den anderen emittierten Stoffen – besonders stark erhöht. Das bei der Thermoextraktion bei 60 °C erhaltene Chromatogramm weist zwar insgesamt mehr (quantitative) Abweichungen im Emissionsbild auf, in Bezug auf die Peaks der oben genannten Substanzen ist die Vergleichbarkeit jedoch deutlich besser als bei 25 °C (Bild 39).

Die Vergleichbarkeit der Emissionsbilder ist beim Teppichboden T5 und einer Extraktionstemperatur von 25 °C (Bild 40) etwas schlechter als beim Teppichboden T4, dennoch ist ein charakteristisches Muster zu erkennen. Auch beim Teppichboden T5 können Propylenglykol und Caprolactam erst durch die Thermoextraktion bei 60 °C erfasst werden (Bild 41).

Die Emissionsbilder der beiden Teppichböden sind mittels Thermoextraktionsuntersuchung ebenso wie mittels Prüfkammeruntersuchung klar voneinander zu unterscheiden und dem jeweiligen Bodenbelag zuzuordnen (Bild 42).

10.2 Linoleum-Bodenbeläge

Der Vergleich der Emissionsbilder für den Linoleum-Bodenbelag L3m zeigt, dass in beiden Chromatogrammen dieselben Peaks zu finden sind (Bild 43). Das Verhältnis der Peakflächen zueinander weicht jedoch voneinander ab. Das bedeutet, dass alle emittierten Stoffe, die in der Prüfkammer gefunden wurden, mit der Thermoextraktionsuntersuchung erfasst werden können, aber auch, dass das mit den beiden Methoden erhaltene Emissionsbild zu sehr voneinander abweicht, als dass eine Übereinstimmung der Bodenbelagsproben zweifelsfrei festgestellt werden könnte.

Das Emissionsbild für die Thermoextraktion bei 60 °C stimmt mit dem der Prüfkammer in Bezug auf die Substanzen gut überein, die dem Lack zuzuordnen sind (Bild 44). Bei den für Linoleum typischen Stoffen unterscheiden sich die Emissionsbilder dagegen deutlich. Es ist zu beachten, dass die unsymmetrische Peakform der Carbonsäuren den Vergleich erschwert. (Anmerkung: Bei Carbonsäuren erhält man ein Dreieck als Peakform, wobei sich das Maximum bei größeren Substanzmengen zu höheren RT-Werten verschiebt.)

Beim Linoleum-Bodenbelag L3o und einer Extraktionstemperatur von 30 °C kann die Vergleichbarkeit der Emissionsbilder wieder als hervorragend bezeichnet werden (Bild 45). Dies zeigt, dass im Wesentlichen der Einfluss des Lackes den direkten Vergleich der Chromatogramme aus Prüfkammer und Thermoextraktion erschwert. Durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur auf 60 °C verschlechtert sich insgesamt die Vergleichbarkeit mit der Prüfkammeruntersuchung (Bild 46), die qualitative Zusammensetzung stimmt aber überein.

10.3 Gummibodenbeläge

In Bild 47 sind die Chromatogramme der Messungen des Bodenbelags G3B gezeigt. Auch bei diesem Bodenbelag ist die Vergleichbarkeit der Emissionsbilder aus der Prüfkammer und der Thermoextraktion bei 30 °C sehr gut. Dies gilt gleichermaßen für die Bodenbelagsproben G3A (Bild 48) und G2o (Bild 49).

Auch bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C ist die Vergleichbarkeit beim Bodenbelag G2o gut (Bild 50). Auffallend ist nur die starke Zunahme an Benzoesäure (RT = 23 min).

Die Feststellung, dass sich bei einem beschichteten elastischen Bodenbelag die Chromatogramme aus Prüfkammeruntersuchung und Thermoextraktion bei 30 °C bezüglich der Peakintensitäten wesentlich stärker unterscheiden als ohne den Lack, wird in Bild 51 bestätigt. In Bild 52 ist zu erkennen, dass die Extraktionstemperatur bei diesem Bodenbelag (G2m) einen großen Einfluss auf das Emissionsbild hat. Die Emissionsbilder der Prüfkammer und der Thermoextraktion bei 30 °C unterscheiden sich beim Gummibodenbelag G2m vor allem darin, dass in der Thermoextraktion bei 30 °C der Pinanpeak deutlich größer als der Phenolpeak ist. (Anmerkung: In den Chromatogrammen sind die RT-Werte beider Stoffe annähernd gleich, die Massenspektren der Substanzen unterscheiden sich aber sehr stark voneinander.) Interessant ist, dass bei diesem Bodenbelag die Vergleichbarkeit mit der Emissionsprüfkammer bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C besser wird (Bild 53).

Der Gummibodenbelag G3A entstammt einer anderen Charge als der Bodenbelag G3B, ist aber sonst mit diesem identisch. Ein Vergleich der Chromatogramme aus den Prüfkammeruntersuchungen lässt eine eindeutige Unterscheidung der beiden Chargen zu (Bild 54). Wie in Bild 55 zu sehen ist, lassen sich die Veränderungen in gleicher Weise mit Hilfe der Thermoextraktion erfassen.

Kleine Änderungen von Charge zu Charge sind normal. Bei der Festlegung der Kriterien zur Prüfung auf Übereinstimmung muss dieser Umstand berücksichtigt werden. Das Thermoextraktionsverfahren muss empfindlich genug sein, um auch diese kleinen Schwankungen erfassen zu können.

10.4 Hartbodenbeläge

Für zwei Parkettböden (H1 und H2) wurden die Chromatogramme der Emissionsprüfkammer mit denen der Thermoextraktion bei 30 °C verglichen. Die Prüfstücke für die Messungen wurden mit einer Handsäge ausgesägt (3 cm x 3 cm), anschließend wurden die Schnittkanten und die Unterseite mit emissionsarmem Aluminiumklebeband abgeklebt.

Bei den Parkettböden ist keine Vergleichbarkeit der Emissionsbilder zu erkennen (Bild 56 und Bild 57). Die Peaks um $RT = 27$ min sind vermutlich dem Klebeband zuzuordnen. In anderen Bereichen des Chromatogramms sind große Abweichungen festzustellen.

10.5 Bodenbeschichtungen

Bodenbeschichtungen wurden ebenfalls untersucht. Nach einer dreitägigen Vorkonditionierung in einer ersten Prüfkammer wurden die Prüfstücke zur Emissionsmessung in eine zweite Prüfkammer eingebracht (=Tag 0). Die Prüfstücke für die Thermoextraktion wurden ebenfalls auf diese Weise in einer separaten Prüfkammer vorkonditioniert, am Tag 0 ausgestanzt und nach Abkleben der Seitenflächen und der Unterseite mit emissionsarmem Aluminiumklebeband im μ -CTE der Firma Markes thermisch extrahiert.

Bei beiden Bodenbeschichtungen stimmen die Emissionsbilder der Thermoextraktion mit denen der Prüfkammer qualitativ nicht voll überein (Bild 58 und Bild 59). Die Hauptkomponente Benzylalkohol wurde in der Thermoextraktion übermäßig stark emittiert, weshalb die Probenahmedauer auf zwei Minuten beschränkt wurde.

Epoxidharzbodenbeschichtungen können Benzylalkohol zur Verbesserung der Oberflächenstruktur enthalten. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad kann dieser immer schlechter aus dem Bodenbelag emittieren. Der Grad der Vernetzung am Tag 3 der Prüfkammeruntersuchung ist vermutlich nicht vergleichbar mit dem am Tag 0, daher besitzen die Bodenbeschichtungen zum Zeitpunkt der Thermoextraktion ein grundsätzlich anderes Emissionsverhalten. Dies hat auch Auswirkungen auf die Emissionsraten anderer Stoffe.

11 Spezielle Fragestellungen

11.1 Prüfstückhalter

Im Rahmen der Vorversuche (Kapitel 8) stellte sich heraus, dass die Vorbereitung der Prüfstücke für die Thermoextraktion einen großen Einfluss hat. Erste Versuche, die Rückseiten der Prüfstücke mit „emissionsarmem“ Aluminiumklebeband abzudichten, führten zu einer massiven Beeinflussung der Gasproben. Durch die separate Thermoextraktion des Klebebandes konnten mehrere Substanzpeaks in den Chromatogrammen eindeutig dem Klebeband zugeordnet werden. Um die Rückseite der Prüfstücke ohne Verwendung eines Klebebandes vom Gasraum abschirmen zu können, wurde für diesen Zweck ein Prüfstückhalter konstruiert (Bild 6 und Anhang III). In diesen werden 16 ausgestanzte Prüfstückscheiben (paarweise mit ihren Rückseiten gegeneinander) eingelegt.

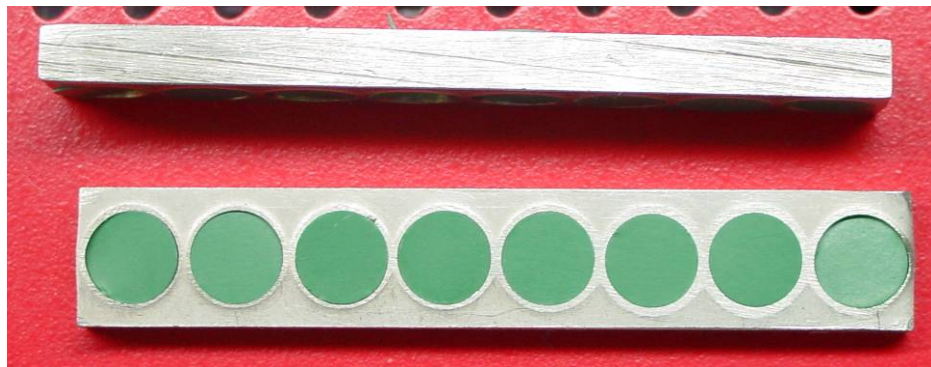


Bild 6: Prüfstückhalter aus Edelstahl (Modell IBP) für elastische Bodenbeläge; mit ausgestanzten Prüfstückscheiben.

Für textile Bodenbeläge und Bodenbeläge mit einer Dicke über 2,5 mm wurde ein spezieller Prüfstückhalter entworfen (Bild 7 und Anhang III). Die Durchführung der Voruntersuchungen erfolgte ersatzweise mit dem Prüfstückhalter für dünne Bodenbeläge, wobei die Rückseiten der acht Prüfstücke mit Teflonband vom Gasraum abgeschirmt wurden. Die Emissionen des Teflonbandes wurden bestimmt, sie waren äußerst gering.



Bild 7: Prüfstückhalter aus Edelstahl (Modell IBP) für textile Bodenbeläge; mit ausgestanzten Prüfstückscheiben.

Zum Test der Funktionstüchtigkeit des Prüfstückhalters in Hinblick auf die Versiegelung der Rückseiten wurde der Prüfstückhalter mit zwei verschiedenen Bodenbelägen bestückt, und zwar jeweils ein Prüfstück eines Bodenbelags B (Gummibodenbelag) zwischen die Prüfstücke des zweiten Bodenbelags A (PVC-Bodenbelag) (Bild 8).

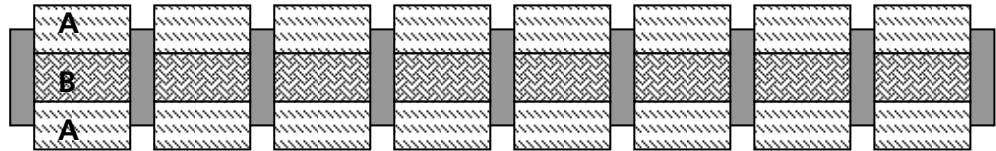


Bild 8: Längsschnitt durch den Prüfstückhalter für dünne Bodenbeläge mit Prüfstücken. Anordnung zur Prüfung der Eignung zur Versiegelung der Rückseite.

Wie in Bild 60 zu sehen ist, werden die Komponenten der inneren Proben effektiv vom gasdurchspülten Raum abgeschirmt. Lediglich leichter flüchtige Komponenten, wie z. B. Pinan, werden nicht vollständig zurückgehalten.

Die Verwendung des Prüfstückhalters wirkt sich positiv auf die Reproduzierbarkeit aus. Die ausgestanzten Prüfstücke besitzen eine definierte Größe (rel. Massenabweichung $< 1\%$ für PVC- und Gummibodenbelag). Zudem können die Prüfstücke aus verschiedenen Bereichen des Bodenbelags entnommen werden, so dass der Nachteil kleiner Prüfstücke durch den Vorteil eines repräsentativen Querschnitts aus der Materialfläche ausgeglichen werden kann.

Die ausschließliche Verwendung von Edelstahl-, Aluminium- oder Glasbauteilen ist zu empfehlen.

Das Deutsche Textil- und Teppichforschungsinstitut e. V. verwendet für die Untersuchung von Teppichböden mit dem TE 2 einen anders konstruierten Prüfstückhalter (Bild 9). Dieser wurde freundlicherweise für Vergleichsmessungen zur Verfügung gestellt (Kapitel 11.5).



Bild 9: Prüfstückhalter für textile Bodenbeläge, zur Verfügung gestellt vom Deutschen Textil- und Teppichforschungsinstitut e. V.

11.2 Einfluss der Verpackung

Die Lagerungs- und Transportbedingungen der Prüfstücke haben einen großen Einfluss auf das Messergebnis. Da mit dem Kurzzeitmessverfahren das Langzeitemissionsverhalten der Bodenbeläge simuliert werden soll, sind die Prozesse, die während dieser Zeitspanne stattfinden, prinzipiell nicht von Nachteil. Sie müssen jedoch kontrolliert und normiert werden.

Der Einfluss der Verpackung wurde experimentell abgeschätzt. Von zwei elastischen Bodenbelagsproben, die jeweils in kleine Tüten (ca. 50 mL) aus aluminiumbeschichteter Barrierefolie verpackt waren, wurde eine geöffnet und der Inhalt (je zwei Platten à 10 cm x 10 cm) auf eine kleine (ca. 50 mL) und eine große Tüte (ca. 2 L) aufgeteilt. Nach einer Woche wurden die Bodenbelagsproben entnommen und je Verpackung zwei Prüfstücke gleichzeitig im μ -CTE extrahiert.

Bild 61 und Bild 62 zeigen die flächenspezifischen Emissionsraten von insgesamt 20 Substanzen. Insbesondere für leichtflüchtige Stoffe und Dodecan konnte ein signifikanter Einfluss der Verpackung festgestellt werden. Die flächenspezifische Emissionsrate von Cyclohexen war bei der großen Verpackung um 60 % niedriger als bei der kleinen.

Es war zu erwarten, dass die Emissionsrate in der Reihenfolge „nicht umgepackt“ > „in kleine Tüte umgepackt“ > „in große Tüte umgepackt“ abnimmt. Dies trifft auf die meisten, aber nicht auf alle Stoffe zu. So scheint die Verpackungsfolie eine Quelle für Dodecan, Tetradecan und evtl. auch tert-Butylmethylphenol (Substanz 15) darzustellen.

11.3 Vergleich des Einflusses der Vorkonditionierung im Thermoextraktor, der Extraktionstemperatur und der Lagerung vor der Thermoextraktion

Zur Abschätzung des Einflusses von Vorkonditionierungs- und Temperatureffekten auf die flächenspezifische Emissionsrate in Zusammenhang mit einer längerfristigen Lagerung wurden die genannten Parameter variiert. Alle Messungen wurden mit einem Volumenstrom von 100 mL/min durchgeführt. Die Probenahmedauer betrug 10 min.

Der Vergleich der Einflussgrößen wird am Beispiel eines Gummibodenbelags für die Stoffe Styrol, Cyclohexen und Biphenyl betrachtet. Der Bodenbelag für die Messung nach der Lagerungsdauer wurde in einer klimatisierten Reinluftkabine ausgerollt gelagert. Das Ausstanzen der Prüfstücke erfolgte nach 42 h.

Die flächenspezifischen Emissionsraten zeigen erwartungsgemäß bei sofortiger Durchführung der Messung (1 h gegenüber 42 h), ohne Vorkonditionierung in der Thermoextraktionsapparatur (0 min gegenüber 50 min) und bei erhöhter Extraktionstemperatur (60 °C gegenüber 40 °C) den höchsten Wert.

Bild 63 zeigt den Vergleich für Styrol. Die flächenspezifische Emissionsrate nimmt durch die 50-minütige Vorkonditionierung im Thermoextraktionsgerät (2. bzw. 4. Balken) ähnlich stark ab wie durch die 42-stündige Lagerung bei 23 °C (5. bzw. 7. Balken), wobei die Emissionsraten bei 60 °C Extraktions-

temperatur (Balken 2 und 5) besser übereinstimmen als bei 40 °C (Balken 4 und 7). Durch eine 50-minütige Vorkonditionierung tritt ohne Lagerung (etwa um 50 % bei 60 °C und 35 % bei 40 °C) eine stärkere Abnahme der flächenspezifischen Emissionsrate auf als nach 42-stündiger Lagerung (etwa um 32 % bei 60 °C und 25 % bei 40 °C). Der Grund dürfte sein, dass nach 42-stündiger Lagerung vor allem die Oberfläche an Styrol verarmt ist, so dass ohne Vorkonditionierung ein zu geringer Wert gemessen wird. Durch die Vorkonditionierung können aus tieferen Bereichen Styrolmoleküle nachdiffundieren, wobei – im Einklang mit den experimentellen Daten – dieser Prozess durch eine höhere Temperatur zusätzlich begünstigt wird.

Das leichter flüchtige Cyclohexen (Bild 64) verhält sich weitgehend wie Styrol. Die Abnahme der Emissionsrate durch 50-minütige Vorkonditionierung ist in diesem Fall exakt gleich wie die durch 42-stündige Lagerung.

Sowohl beim Styrol als auch beim Cyclohexen ist der Einfluss der Extraktionstemperatur ohne Lagerung und ohne Vorkonditionierung (Faktor 3,5 bzw. 3,0) um 30 bis 40 % höher als mit Lagerung, mit Vorkonditionierung oder mit Lagerung und Vorkonditionierung (Faktor 2,7 bzw. 2,1).

Im Fall des schwerer flüchtigen Biphenyls tritt ein abweichendes Verhalten auf (Bild 65): Bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C beeinflussen weder der Probenahmezeitpunkt noch die Lagerungsdauer die flächenspezifische Emissionsrate. Bei 60 °C führt die 42-stündige Lagerung und insbesondere die 50-minütige Vorkonditionierung zu einer erkennbaren Abnahme der flächenspezifischen Emissionsrate. Im Vergleich mit dem Temperatureinfluss treten die beiden anderen Faktoren jedoch in den Hintergrund.

11.4 Einfluss der Zeit zwischen Auspacken und Extraktion

Die Überprüfung des Einflusses der Zeit vom Öffnen der Verpackung bis zum Einbringen in den Thermoextraktor erfolgte durch Zwischenlagerung von ausgestanzten Prüfstücken in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$. Die Parameter der Thermoextraktion wurden nicht verändert, die Vorkonditionierung im Extraktionsgerät betrug bei jeder Messung exakt 45 Minuten.

11.4.1 Für einen elastischen Bodenbelag

In Bild 66 bis Bild 68 ist die relative Abnahme der flächenspezifischen Emissionsraten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer unter standardisierten Bedingungen für einen elastischen Bodenbelag und zwei verschiedene Extraktionstemperaturen dargestellt. Eine Lagerungsdauer von 9 min wurde als 100 % gesetzt.

Auch nach vier Stunden Lagerung nahm die Emissionsrate sowohl für Styrol (Bild 66) als auch für Benzothiazol (Bild 67) nur um etwa 10 % ab. Bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C war die Abnahme noch geringer. Im Fall des schwerer flüchtigen BHTs (Di-tert-butylmethylphenol) konnte für beide Temperaturen keine Abnahme festgestellt werden (Bild 68).

Bei elastischen Bodenbelägen hat die Zeit zwischen dem Öffnen der Verpackung und dem Einbringen in den Extraktor keinen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass in dieser Zeit keine Kontamination stattfindet.

11.4.2 Für einen textilen Bodenbelag

In Bild 69 bis Bild 71 ist die relative Abnahme der flächenspezifischen Emissionsraten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer unter standardisierten Bedingungen für einen textilen Bodenbelag und zwei verschiedene Extraktionstemperaturen dargestellt. Eine Lagerungsdauer von 9 min wurde als 100 % gesetzt.

Im Gegensatz zum elastischen Bodenbelag fallen beim textilen Bodenbelag die Emissionsraten aller emittierten Substanzen in den ersten 30 min nach dem Herausnehmen aus der Verpackung rasch ab (Bild 69 bis Bild 71).

Die flächenspezifische Emissionsrate sinkt im Fall des Propylbenzols im Zeitraum von 9 bis 50 min Zwischenlagerung um etwa 20 % (Bild 69), bei Dodecan um ca. 30 % (Bild 70) und bei 4-Phenylcyclohexen um ca. 10 % (Bild 71). Nach diesem ersten raschen Abfall ist bei allen drei Substanzen für eine Extraktionstemperatur von 30 °C annähernd ein Plateau zwischen 30 min und 50 min zu erkennen. Danach sinkt die flächenspezifische Emissionsrate wieder stetig, jedoch langsamer als in den ersten 30 min.

Nach den ersten 50 min Lagerung ist bei einer Extraktionstemperatur von 45 °C die Abnahme der Emissionsrate im Vergleich mit der Messung bei 30 °C insbesondere bei Dodecan verlangsamt, da bei höheren Temperaturen die Stoffe leichter aus tieferen Schichten nachdiffundieren können. Das Verhalten in den ersten 50 min weicht hingegen nicht von dem bei 30 °C Extraktionstemperatur ab.

Im Hinblick auf ein möglichst robustes Verfahren kann bei textilen Bodenbelägen das Zeitfenster von 30 bis 40 min nach dem Öffnen der Packung bis zum Einbringen in den Thermoextraktor empfohlen werden.

11.5 Gerätevergleich

Der Vergleich der Chromatogramme aus der Thermoextraktion des Linoleum-Bodenbelags L3m zeigt, dass mit beiden Geräten (μ -CTE der Firma Markes und TE-2 der Firma Gerstel) zwar sehr ähnliche Emissionsbilder erhalten werden, im Detail aber Unterschiede auftreten können (Bild 72). Es treten keine qualitativen Abweichungen auf, jedoch sind die relativen prozentualen Anteile der Substanzen zueinander je nach Gerät unterschiedlich. Daher sollte die Übereinstimmung von Emissionsbildern immer mit demselben Gerät überprüft werden.

Die Signalintensität fällt beim μ -CTE trotz größerer Prüfstückfläche geringer aus als beim TE-2. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der besseren Umspülung des Prüfstücks durch das Trägergas im TE-2. Beim TE-2 hat die Wahl des Prüfstückhalters (Kapitel 11.1) weder einen nennenswerten Einfluss auf das Emissionsbild noch auf die Signalintensität.

Der Vergleich der beiden möglichen Betriebsmodi beim μ -CTE zeigt, dass beide Varianten ein identisches Emissionsbild ergeben. Die Intensität fällt im Zellenmodus jedoch geringer aus, als durch den Flächenunterschied zu erwarten wäre. Dies liegt möglicherweise daran, dass im Zellenmodus der Bodenbelag mittels Federkraft gegen den Deckel gedrückt wird, wodurch im Zellenmodus Undichtigkeiten entstehen können, so dass ein Teil des Gases am Adsorber-Röhrchen vorbei strömt. Dies ist beim Zellenmodus in Bezug auf die Robustheit (Fehleranfälligkeit) des Verfahrens zu berücksichtigen. Aus diesem Grund sollte der Kammermodus bevorzugt werden.

Die Emissionsbilder des Teppichbodens T4 sind in allen Geräten und Modi sehr ähnlich (Bild 73). Ein geringer Unterschied zwischen μ -CTE und TE-2 ist aber auch hier zu erkennen.

Vorsichtshalber sollte beim μ -CTE der Abstand zwischen Prüfstück und Deckel möglichst konstant gehalten werden, da dieser bei geringen Emissionen eventuell einen Einfluss auf das Ergebnis haben kann.

11.6 Analytik leichtflüchtiger Aldehyde und Ketone

Die Bestimmung der Emissionen von flüchtigen Aldehyden – wie z. B. Formaldehyd (VOC) oder Crotonaldehyd (VOC) – aus Bodenbelägen ist für die Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von großer Bedeutung. Das Kurzzeitmessverfahren zur Bestimmung der Emissionen aus Bodenbelägen muss für die Analyse mittels DNPH-Kartuschen modifiziert werden.

Im Prüfkammerversuch unterscheidet sich die Probenahme auf DNPH (Aldehyde und Ketone) deutlich von der auf Tenax TA[®] (VOCs/SVOCs). Letztere erfolgt gewöhnlich bei einem Volumenstrom von 100 mL/min, das gesammelte Volumen liegt zwischen 1 NL und 5 NL (entsprechend 10 bis 50 min). Dies entspricht den Bedingungen bei der Thermoextraktion und ist somit ohne Probleme übertragbar. Für die Probenahme auf DNPH werden jedoch 30 - 60 NL bei einem Volumenstrom von 1000 mL/min verwendet (entsprechend 30 bis 60 min Probenahme). Somit war zu klären, inwieweit das bei der DNPH-Analytik benötigte wesentlich größere Probenvolumen im Fall der Thermoextraktion ein Problem darstellen kann. Es musste experimentell überprüft werden, ob durch eine Steigerung des Volumenstroms eine Steigerung der Empfindlichkeit erreicht werden kann. Des Weiteren war zu überprüfen, ob im Fall der Thermoextraktion analog zur Emissionsprüfkammer durch Verwendung von befeuchtetem Trägergas die Freisetzung von Aldehyden und Ketonen unterstützt wird und wie sich eine höhere Extraktionstemperatur auswirkt.

11.6.1 Theorie

Die auf einer DNPH-Kartusche gesammelte Masse lässt sich aus der flächenspezifischen Emissionsrate E_a berechnen:

$$m = c \times V = \frac{E_a \times A}{F_K} \times F_P \times t = E_a \times \left(\frac{F_P}{F_K} \right) \times t \quad \text{Gl. 9}$$

mit:

c	= Konzentration,
V	= Probenvolumen,
A	= frei eintrittende Prüfstückfläche,
F_K	= Volumenstrom durch Prüfkammer,
F_P	= Volumenstrom durch DNPH-Kartusche,
t	= Probenahmedauer.

Im Fall der Prüfkammermessung wird nur ein kleiner Teil des Volumenstroms der Prüfkammerabluft durch einen Adsorber geleitet, daher kann hier der Volumenstrom durch einen Adsorber unabhängig von den Prüfbedingungen, d. h. der flächenspezifischen Lüftungsrate, erhöht werden.

Da im Prüfkammerexperiment die flächenspezifische Lüftungsrate festgelegt ist, beträgt bei einem Volumenstrom von 60 L/h bzw. 0,06 m³/h, einer flächenspezifischen Lüftungsrate von 1,25 m³/(m² h) und einer Probenahmedauer von einer Stunde der Proportionalitätsfaktor 0,0480 m² h.

$$m = E_a \times \frac{0,06 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{1,25 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{h}}} \times 1 \text{ h} = E_a \times 0,0480 \text{ m}^2 \text{ h} \quad \text{Gl. 10}$$

Im Fall der Thermoextraktion (mit dem TE-2) lautet die Gleichung:

$$m = c \times V = \frac{E_a \times A}{F_K} \times F_K \times t = E_a \times A \times t = E_a \times 0,0008 \text{ m}^2 \times t \quad \text{Gl. 11}$$

Für die Probenahmedauer t, die notwendig ist, um bei gleicher flächenspezifischer Emissionsrate die gleiche Masse auf der DNPH-Kartusche zu sammeln, erhält man somit:

$$t = \frac{0,0480 \text{ m}^2 \text{ h}}{0,0008 \text{ m}^2} = 60 \text{ h} \quad \text{Gl. 12}$$

Demnach müsste die Probenahme 60 Stunden dauern. Beim Prüfkammerversuch werden die Emissionen nach 72 Stunden bestimmt, die Probenahmedauer bei der Thermoextraktion wäre somit fast so lange wie die Wartezeit bis zur Probenahme im Fall der Prüfkammer. Da unter den Bedingungen der Thermoextraktion – aufgrund der kleineren Prüfstückmasse – die Emissionen

schneller abfallen, müsste das Prüfstück allerdings mehrfach gegen ein neues ausgetauscht werden.

Bei einer DNPH-Probenahmedauer von einer Stunde muss bei der Thermoextraktion mit einer wesentlich geringeren Empfindlichkeit gerechnet werden. Nach der Theorie ist die Thermoextraktion jedoch höchstens um den Faktor 60 weniger empfindlich als die Emissionsprüfkammer.

Die Nachweisgrenze liegt bei der DNPH-Analytik mittels Diodenarray-Detektion in der Größenordnung von $0,01\mu\text{g}$ Aldehyd. Dies entspricht bei einer Probenahmezeit von 1 h und einer Fläche von $0,0008\text{ m}^2$ einer flächenspezifischen Emissionsrate von etwa $13\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{ h})$. Unter den Bedingungen eines Prüfkammerversuchs [$1,25\text{ m}^3/(\text{m}^2\text{ h})$] entspricht dies einer Konzentration von $10\mu\text{g}/\text{m}^3$. Da die NIK-Werte der meisten Aldehyde bei $640\mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen, scheint diese Nachweisgrenze ausreichend zu sein. Beim Crotonaldehyd ist die schlechtere Nachweisgrenze jedoch als kritisch anzusehen, da diese Substanz mutagen ist. Beim Prüfkammerexperiment liegt die Nachweisgrenze bei $0,17\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es könnte also vorkommen, dass diese Substanz in der Fremdüberwachung nicht erkannt wird, obwohl sie in der Prüfkammermessung gefunden würde.

11.6.2 Experimentelles

Um zu aussagekräftigen Resultaten zu gelangen, wurden die Untersuchungen zum Verhalten der DNPH-Probenahme in Zusammenhang mit der Thermoextraktion mit einem ausgewählten Linoleum-Bodenbelag (L2) durchgeführt.

Die Experimente wurden im Thermoextraktor TE-2 der Firma Gerstel durchgeführt. Zur besseren Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen wurde der in Kapitel 11.1 beschriebene Prüfstückhalter für elastische Bodenbeläge eingesetzt, außerdem wurden vor Beginn der Versuchsreihen aus dem Bodenbelag etwa $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ große Stücke ausgeschnitten und in passgenaue Tüten aus Aluminium-Verbundfolie eingeschweißt.

Es wurden immer zwei Experimente parallel durchgeführt, wobei bei einem folgende Standardparameter eingestellt wurden: Volumenstrom $100\text{ mL}/\text{min}$, Temperatur $30\text{ }^\circ\text{C}$, Gasart trockenes Helium. Beim Parallelexperiment wurde ein Parameter verändert, entweder der Volumenstrom auf $400\text{ mL}/\text{min}$, die Temperatur auf $60\text{ }^\circ\text{C}$, oder die Gasart Helium mit 50% relativer Feuchte.

11.6.3 Reproduzierbarkeit

Um die Aussagefähigkeit der folgenden Messergebnisse beurteilen zu können, ist die Kenntnis der Standardabweichungen notwendig. Diese sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Mittelwerte und Standardabweichungen für neun aus dem Bodenbelag emittierende leichtflüchtige Aldehyde und Ketone. Verwendet wurden die Messergebnisse aus sechs Versuchen, die unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden.

Substanz	Mittelwert [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Standardabweichung [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Standardabweichung [%]
Formaldehyd	61	± 10	± 16
Acetaldehyd	1183	± 285	± 24
Aceton	648	± 214	± 33
Propionaldehyd	1486	± 235	± 16
Crotonaldehyd	79	± 17	± 22
2-Butanon	66	± 42	± 63
Cyclohexanon	778	± 93	± 12
Pentanal	877	± 65	± 7
Hexanal	4022	± 388	± 10

Die Abweichungen bleiben bei den meisten Substanzen unter 22 % und sind somit als akzeptabel bis gut einzustufen. Die größeren Abweichungen bei Aceton, 2-Butanon und Acetaldehyd lassen sich auf die Blindwerte dieser Substanzen zurückführen, da in diesen Fällen auch die Schwankung des Blindwertes mit einfließt.

Als repräsentative Substanz für besonders leichtflüchtige Aldehyde ist demnach Formaldehyd besonders geeignet. Bei den weniger leichtflüchtigen sind die Schwankungen beim Pentanal am geringsten.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der DNPH-Analysen wurden auch Versuche mit Tenax TA[®]-Adsorberröhrchen durchgeführt. Tabelle 6 enthält die flächenspezifischen Emissionsraten zweier Aldehyde und eines Ketons, die auch an Tenax TA[®] gut adsorbiert werden.

Tabelle 6: Berechnete flächenspezifische Emissionsraten für drei Substanzen.

Adsorber Probenahmezeit	Tenax TA [®] 25 – 50 min	DNPH 0 - 60 min
Hexanal	3500 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$	4000 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$
Pentanal	520 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$	880 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$
Cyclohexanon	730 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$	780 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$

11.6.4 Einfluss der Gasfeuchte

Wie in Bild 74 zu erkennen ist, ist ein Einfluss der Feuchte während der ersten Stunde nur sehr schwach ausgeprägt aber dennoch signifikant. In der zweiten Stunde zeigt sich der Effekt bereits wesentlich deutlicher (Bild 75).

Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass der bekannte Einfluss der Feuchte auf das Emissionsverhalten von Aldehyden und Ketonen generell vorhanden ist. Dass jedoch im Fall der Thermoextraktion die kurze Einwirkungszeit eine entscheidende Rolle spielt, wird in Bild 76 verdeutlicht. Gezeigt ist das Verhältnis der flächenspezifischen Emissionsraten der ersten und der zweiten Stunde Thermoextraktion. Die Emissionsraten nehmen bei Verwendung von trockenem Gas deutlich schneller ab als bei Verwendung von Gas mit 50 % relativer Feuchte. Dies gilt insbesondere für Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Beim Formaldehyd war die Emissionsrate in der zweiten Stunde fast so hoch wie in der ersten. In Anbetracht der hohen Mobilität dieses Moleküls im Festkörper und des hohen Dampfdrucks dieser Substanz kann dies nur dahingehend interpretiert werden, dass Formaldehyd mit der Zeit verstärkt freigesetzt wurde.

Auch bei der Verwendung von Tenax TA[®]-Adsorberröhrchen als Adsorbens bestätigt sich, dass innerhalb der ersten Stunde fast kein Effekt zu erkennen ist (Bild 77).

Es bleibt somit festzuhalten, dass ein dem Prüfkammervorgang vergleichbares Emissionsverhalten nur zu erwarten ist, wenn die Einwirkungszeit der Feuchte ausreichend lange (mehrere Stunden) erfolgt.

Eine längere Probenahmezeit erscheint zunächst vorteilhaft zu sein, da hiermit die Einwirkungszeit für die Feuchte verlängert wird und zudem die Ausbeute vergrößert wird. Es muss aber beachtet werden, dass bei einer Ausdehnung auf mehrere Stunden die berechnete flächenspezifische Emissionsrate immer weniger Aussagekraft besitzt, da die Emissionsraten der meisten Aldehyde und Ketone auch bei Einwirkung von Feuchte relativ rasch abfallen. Vielmehr wird im Extremfall die gesamte Masse einer Substanz aus dem Bodenbelag auf das Sammelmedium übertragen und eine Aussage über die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist nicht mehr möglich. Da die Emissionsrate aber gerade eine Aussage über die Geschwindigkeit der Emission machen sollte, wäre der berechnete Wert nicht zielführend. Eine sehr starke Freisetzung infolge der Einwirkung von Feuchte könnte auf diese Weise aber erkannt werden.

11.6.5 Einfluss der Temperatur

Als Alternative zur Freisetzung aus der Matrix durch Feuchte ist die Einwirkung höherer Temperaturen denkbar. Daher wurden auch Untersuchungen bei 60 °C durchgeführt. In Bild 78 ist der Vergleich der Emissionen bei 60 °C und 30 °C gezeigt. Die Emissionsrate ist bei 60 °C deutlich erhöht. In Bild 79 ist zu erkennen, dass die Emission bei allen Aldehyden und Ketonen um den Faktor 3 bis 4 zunimmt.

Der Faktor steigt in der Reihe Aceton-Acetaldehyd-Formaldehyd an, obwohl in dieser Reihenfolge die Mobilität im Festkörper und der Dampfdruck zunehmen. Dies deutet darauf hin, dass – ähnlich wie bei der Einwirkung von Feuchte – durch die Temperatureinwirkung die Carbonylverbindungen aus ihrer Matrix freigesetzt werden. Diese drei Substanzen zeigten bei den Versuchen zur Feuchteabhängigkeit den deutlichsten Effekt.

11.6.6 Zusammenfassung der DNPH-Ergebnisse

Die Thermoextraktion ist prinzipiell auch für die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen geeignet. Im Vergleich mit der Emissionsprüfkammer müssen jedoch deutliche Abstriche bei der Leistungsfähigkeit gemacht werden. Es ist zu erwarten, dass die Nachweisgrenze bei der Thermoextraktion etwa eine Größenordnung geringer ist als bei der Prüfkammer.

Die notwendige zusätzliche Prüfstückherstellung, Probenahme, Analytik und Auswertung hat einen sehr großen zusätzlichen Aufwand zur Folge. In Anbetracht der Zielsetzung, lediglich die Übereinstimmung zu prüfen, erscheint die ergänzende Analyse der leichtflüchtigen Aldehyde und Ketone in Zusammenhang mit der Fremdüberwachung wenig zielführend.

12 Verfahrensvorschlag

Die Thermoextraktion wird bei 60 °C Extraktionstemperatur durchgeführt, um auch stärker an die Bodenbelagsmatrix gebundene Substanzen (z. B. Ethylenglykol und Phenol) zu erfassen. Als Extraktionsgas kann KW-freie Luft, Stickstoff oder Helium eingesetzt werden. Eine Befeuchtung des Trägergases oder Vorkonditionierung des Prüfstücks vor der Extraktion ist nicht erforderlich.

Bei Bodenbelägen mit einem hohen Wassergehalt, wie z. B. bei Wollteppichen, ist keine erhöhte Extraktionstemperatur erforderlich, da das enthaltene Wasser die Bindung polarer Substanzen an die Bodenbelagsmatrix verhindert. Um die Kondensation von Wasserdampf im Adsorber zu vermeiden, müssen diese Bodenbeläge bei 25 °C thermisch extrahiert werden. (Taupunkt bei 20 °C entspricht bei 60 °C einer rel. Feuchte von nur 12 %.)

Bei Verwendung des Gerstel TE-2 besteht die Möglichkeit, zwischen splitlosem Betrieb und Betrieb mit Split zu wählen. Im splitlosen Betrieb ist ein Volumenstrom von 100 mL/min zu verwenden. Das Prüfstück wird im Extraktor 30 min vorkonditioniert, die anschließende Probenahmedauer beträgt ebenfalls 30 min. Als Ergebnis wird die flächenspezifische Emissionsrate E_a in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$ angegeben.

$$E_a = \frac{m_p}{t_p \times A} \quad \text{Gl. 13}$$

mit:

m_p = Masse auf Adsorber [μg],
 A = Prüfstückfläche [m^2],
 t_p = Probenahmedauer [h].

Der Volumenstrom muss im splitlosen Betrieb nicht exakt bestimmt und eingehalten werden, ein Volumenstrom im Bereich von mindestens 95 mL/min bis maximal 110 mL/min kann toleriert werden. Der Beginn und die Dauer der Probenahme müssen dagegen sehr genau eingehalten werden (Stoppuhr).

Beim Gerstel TE-2 ist zur Vermeidung der Verschleppung von SVOCs der Einsatz des Gerätes mit Split unter Verwendung einer Probenahmepumpe möglich. In diesem Fall ist jedoch zu beachten, dass neben dem Probenvolumen V_p (in NL) auch der Gesamtvolumenstrom F_G (in NL/h) genau bekannt sein muss, d. h. es ist darauf zu achten, dass der Massenflussregler richtig kalibriert ist (gasartabhängig!). Die flächenspezifische Emissionsrate E_a berechnet sich dann wie folgt:

$$E_a = \frac{m_p}{V_p} \times \frac{F_G}{A} \quad \text{Gl. 14}$$

mit:

- m_p = Masse auf Adsorber [μg],
- A = Prüfstückfläche [m^2],
- F_G = Gesamtvolumenstrom [NL/h],
- V_p = Probenvolumen [NL].

Im Betrieb mit Split muss der Gesamtvolumenstrom 90 Nml/min (= 5,4 NL/h) und der Volumenstrom durch den Adsorber 60 Nml/min betragen. Das Probenahmevolumen ergibt sich als Produkt aus dem Volumenstrom durch den Adsorber und der festgelegten Probenahmedauer von 30 min (\Rightarrow 1,8 NL). Eine Vergrößerung des Probenvolumens durch Erhöhung des Volumenstromes oder durch Verlängerung der Probenahmedauer ist nicht erlaubt, da dies zu Veränderungen im Emissionsbild führen und einen Vergleich mit Daten aus Messungen im splitlosen Modus erschweren würde.

Der splitlose Betrieb ist aufgrund der um 50 % höheren Empfindlichkeit vorzuziehen. Bei Verwendung des Markes μ -CTE ist lediglich der splitlose Betrieb möglich. Bei diesem Gerät können Verschleppungen dadurch vermieden werden, dass alle Teile, die mit den Emissionen in Berührung kommen, vor der nächsten Messung ausgetauscht werden.

Zur Übersicht sind die Extraktionsparameter für elastische und textile Bodenbeläge in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Zusammenstellung der Extraktionsparameter für elastische und textile Bodenbeläge.

Adsorber	Tenax TA®
Extraktionstemperatur	60 °C
Start der Probenahme	nach 30 min
Betriebsart: ohne Split	
Gesamtvolumenstrom	100 mL/min ^a
Probenahmedauer	30 min
Betriebsart: mit Split	
Gesamtvolumenstrom	90 NmL/min ^b
Probenvolumen	1,8 NL
Volumenstrom durch Adsorber	60 NmL/min ^c

^a 100 mL/min entsprechen i. d. R. etwa 90 NmL/min.

^b Einzustellen am Massenflussregler der Gaszuführung für die Extraktionsapparatur.

^c Einzustellen an der Probenahmepumpe.

13 Reproduzierbarkeit

13.1 Laborinterne Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens

In Bild 80 sind die prozentualen Anteile der Emissions-Hauptkomponenten für einen Gummibodenbelag ohne Lack dargestellt. Es wurden drei Proben verwendet, die aus zwei Verpackungseinheiten stammen. Die Standardabweichung der prozentualen Anteile an der Gesamtemission übersteigt für keine Komponente 15 %. Ein Toleranzbereich von ± 40 % (Wert dient nur der Orientierung) kann gut eingehalten werden. Die Reproduzierbarkeit ist für diesen Bodenbelag als hervorragend einzustufen, da ein großer Teil dieses Fehlers auf die GC-MS-Analytik und das Integrieren der Peaks zurückzuführen ist.

Dass bei beschichteten Bodenbelägen die Schwankungen stärker ausgeprägt sind, ist in Bild 81 zu sehen. Es wurden vier Proben verwendet, die aus vier Verpackungseinheiten stammen. Ein Toleranzbereich von ± 40 % kann für zwei Komponenten, deren prozentualer Anteil an der ohnehin geringen Gesamtemission sehr klein ist, nicht eingehalten werden. Dies kann auf den größeren analytischen Fehler aufgrund der geringen Stoffmenge zurückgeführt werden. Aber auch im Fall der Komponente 2 liegt die Standardabweichung bei 40 %, der Toleranzbereich wird also nur knapp eingehalten. Insgesamt ist die Reproduzierbarkeit in Hinblick auf verfahrensunabhängige Fehlerquellen zufriedenstellend.

Nach bisheriger Einschätzung wird die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in erheblichem Maße von der Vorbehandlung des Bodenbelags und der repräsentativen Entnahme der Prüfstücke bestimmt.

Versuche, bei denen strikt auf eine gleiche Entnahme und Vorbehandlung der Bodenbelagsproben geachtet wurde, zeigten eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Hierzu wurde zunächst ein Prüfstückpool bestehend aus 200 ausgestanzten Prüfstücken gebildet. Daraus wurden jeweils 40 Prüfstücke zusammen in fünf kleinen Aluminiumfolienbeuteln verpackt und dann drei Tage

gelagert. Für die Versuchsreihe – je fünf Extraktionen bei 60 °C und 40 °C – wurden die Prüfstücke eines Beutels direkt nach dem Öffnen des Beutels für zwei parallel durchgeführte Thermoextraktionen (jeweils bei 60 °C und 40 °C) eingesetzt. Bei einer Thermoextraktionstemperatur von 60 °C bzw. 40 °C lag die relative Standardabweichung des Flächenintegrals der Hauptkomponente Benzothiazol bei 4,1 % bzw. 8,8 %. Die relative Standardabweichung des Summenwerts lag bei 5,4 % bzw. 9,6 % (Bild 82). Wie in Bild 83 zu sehen ist, war die Abweichung der relativen Zusammensetzung der Gasproben ebenfalls gering. Sowohl in Bezug auf die Absolutwerte der flächenspezifischen Emissionsraten als auch in Bezug auf die prozentualen Anteile waren die Ergebnisse bei der höheren Extraktionstemperatur besser reproduzierbar.

Des Weiteren belegt die gute Übereinstimmung der Chromatogramme vor und nach einer 18-stündigen Vorkonditionierung in einem geschlossenen Exsikkator (Kap. 9.3.2) eindrücklich die hervorragende Reproduzierbarkeit des Verfahrens im Fall eines Teppichbodens und eines Linoleumbodenbelags.

13.2 Vergleich zwischen 6 Untersuchungsstellen

Zusätzlich zur laborinternen Reproduzierbarkeit wurde ein Vergleich mit weiteren Labors durchgeführt, da hier erfahrungsgemäß deutlich größere Abweichungen auftreten. Der vorrangige Zweck des Vergleichs war, die Anwendungsreife und die Verständlichkeit der Standardarbeitsanweisung zu überprüfen und diese zu optimieren. Die Durchführung eines Ringversuchs war nicht Ziel des Laborvergleichs. Es sei daher ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Bedingungen, wie sie für einen Ringversuch erforderlich sind, nicht vorlagen und auch die Auswertung den entsprechenden Anforderungen nicht gerecht wird.

Für den Laborvergleich wurde in Absprache mit dem Auftraggeber ein PVC-Bodenbelag ausgewählt und in 15 cm x 15 cm große Stücke geschnitten. Die Versendung der Bodenbelagsproben erfolgte in der Art, dass jeweils vier Platten in einer Tüte aus aluminiumbeschichteter Barrierefolie verpackt waren. Da sich der Bodenbelag als sehr zäh erwies, wurden für das Zuschneiden und Verpacken der Bodenbelagsproben insgesamt mehrere Stunden benötigt.

Die Versuche wurden bei 30 °C und bei 60 °C Extraktionstemperatur durchgeführt. Vier Laboratorien (Lab 1, 3, 4 und 5) setzten den TE-2 der Firma Gerstel und drei den μ -CTE der Firma Markes ein (Lab 1, 2 und 5). Für die Auswertung des Laborvergleichs wurde keine Substanzliste mitgeliefert. In Tabelle 8 sind die Hauptkomponenten aufgelistet, die von mehreren Labors identifiziert und quantifiziert wurden. Um die Ergebnisse der Labors mit denen des IBP vergleichen zu können, wurde für jedes Labor und jedes Gerät die identifizierten und quantifizierten Ergebnisse abgeglichen und anschließend der prozentuale Anteil der einzelnen Komponenten berechnet und gegenübergestellt.

Die Verständlichkeit der Standardarbeitsanweisung wurde als gut bewertet, es gab in Bezug auf die Durchführung der Messung keine Unklarheiten. Einzelne Punkte konnten im Detail noch optimiert werden. Eine wesentliche Fehlerquelle stellt die Datenauswertung dar. Die Angabe von flächenspezifischen Emissionsraten erscheint gegenüber der Angabe von Konzentrationen noch gewöhnungsbedürftig. Da keine Referenzmessung vorlag und von Seiten des DIBt noch keine Vorgaben für die Bewertung einer Übereinstimmung im

Rahmen der Fremdüberwachung vorliegen, gab es im Zusammenhang mit der Ergebnisdarstellung Unsicherheiten.

Tabelle 8: Liste der identifizierten und quantitativ ausgewerteten Substanzen bei der Analyse des PVC-Bodenbelags P3.

Substanz	IBP	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
Heptan	X		X	X	X	X
Methylcyclohexan	X		X	X	X	X
Hexanal	X			X	X	X
Hexamethylcyclotrisiloxan	X			X	X	X
Nonan	X	X	X	X	X	X
Phenol	X	X		X	X	X
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	X	X	X	X	X	X
Octamethylcyclotetrasiloxan	X	X		X		X
2-Ethyl-1-hexanol	X	X	X	X	X	X
Undecen	X	X	X	X	X	X
Undecan	X	X	X	X	X	X
2-Ethylhexansäure	X	X		X	X	X
Dodecan	X	X	X	X		
Tetradecan	X	X	X	X	X	X
1-Dodecanol	X	X	X		X	
Pentadecan	X	X	X	X	X	X
1-Tridecanol	X	X	X	X		X
Hexadecan	X	X	X	X	X	X
Heptadecan	X	X		X	X	X
Octadecan	X	X			X	X
Methylhexadecanoat	X	X			X	X
Anzahl der Substanzen	21	17	13	18	18	19

x identifiziert und quantifiziert

Drei Labors (Lab 1, Lab 2 und IBP) führten Mehrfach-Bestimmungen mit dem μ -CTE durch. In Bild 84 und Bild 85 sind die Ergebnisse der übereinstimmend identifizierten und quantifizierten Substanzen inklusive Fehlerbalken für die Extraktionstemperatur 30 °C bzw. 60 °C dargestellt. Die internen Standardabweichungen der prozentualen Anteile waren bei allen drei Labors sehr gering. Die Unterschiede zwischen den Labors waren deutlich größer, wobei das Emissionsmuster in allen Fällen zumindest vergleichbar war.

Die Gegenüberstellung aller Messungen mit der Messung am IBP ist in Bild 86 bis Bild 99 wiedergegeben. Bei allen ist eine größere Abweichung zur Messung am IBP festzustellen, das Muster ist aber i. d. R. vergleichbar. Im Fall der Messungen bei 60 °C (Bild 86 bis Bild 92) trat grundsätzlich eine größere Anzahl übereinstimmend identifizierter und quantifizierter Substanzen auf als bei den Messungen bei 30 °C (Bild 93 bis Bild 99).

14 Zusammenfassung

Die Intensität der Emissionen variierte bei den untersuchten Bodenbelägen deutlich. Der TVOC-Wert betrug am dritten Tag bis zu $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und am 28. Tag bis zu $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die meisten Bodenbeläge lagen beim TVOC-Wert am dritten Tag im Bereich von ca. 100 bis $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und am 28. Tag im Bereich von ca. 5 bis $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies muss im Hinblick auf den Vergleich zwischen Thermoextraktion und Prüfkammer beachtet werden.

In bestimmten Fällen ist der Einfluss der Temperatur auf das Ergebnis des Kurzzeitmessverfahrens besonders ausgeprägt. Die Beobachtung, dass Ethylenglycol nur bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ detektiert werden konnte, Cyclohexanol (beim Nadelvlies) jedoch besser bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$, zeigt, dass neben substanzabhängigen Eigenschaften (hier die hohe Polarität) auch andere Einflüsse – wie z. B. oberflächennahe Emission vs. Emission aus dem Inneren des Prüfstücks – Einfluss nehmen. Diese Effekte können prinzipiell durch Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten bei zwei Temperaturen erfasst werden, jedoch steht dies dem Ziel der Entwicklung eines einfachen Verfahrens entgegen.

Insbesondere im Fall polarer Substanzen treten im 28-Tage-Kammerversuch Effekte auf (wie z. B. langsame Zeitabläufe oder Senken- und Sekundärquelleneffekte), die vom Kurzzeitmessverfahren nicht simuliert werden können. Dieses Problem kann durch den direkten Vergleich einer TE-Referenzmessung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu Beginn des Zulassungsverfahrens mit einer TE-Prüfmessung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu späteren Zeitpunkten gelöst werden.

Nach Optimierung des Kurzzeitmessverfahrens konnte bei den meisten untersuchten textilen und elastischen Bodenbelägen eine oft bis ins Detail der Chromatogramme sehr gute Vergleichbarkeit der Emissionsbilder, d. h. der qualitativen Zusammensetzung und der prozentualen Anteile der einzelnen Stoffe an der Gesamtemission, von Prüfkammer und Thermoextraktion bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden werden.

Bei elastischen Bodenbelägen mit Lack war die Vergleichbarkeit der Emissionsbilder von Prüfkammer und Thermoextraktion bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ qualitativ sehr gut, es traten aber größere Abweichungen in den prozentualen Anteilen der einzelnen Peaks an der Gesamtemission auf.

Bei einem der untersuchten elastischen Bodenbeläge mit Lack war die Vergleichbarkeit mit der Thermoextraktion bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich besser als mit der bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei bestimmten Substanzen traten bei der Extraktion bei 25 bzw. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ systematisch Minderbefunde auf. Durch die Extraktion bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sind aber alle Stoffe, die in der Prüfkammeruntersuchung gefunden werden, erfassbar.

Da bei einigen Bodenbelägen die prozentualen Anteile einzelner Peaks an der Gesamtemission bei den beiden Verfahren teils deutlich voneinander abweichen, ist ein Ableiten der Übereinstimmung aus dem Vergleich des Emissionsbildes aus der Thermoextraktionsuntersuchung und der Prüfkammeruntersuchung nicht bei jedem Bodenbelag möglich. Abweichungen traten insbesondere bei elastischen Bodenbelägen mit Oberflächenversiegelung auf.

Die Verwendung von feuchtem Trägergas zeigt erst nach mehreren Stunden einen deutlichen Effekt auf das Emissionsverhalten.

Eine Vorkonditionierung der Bodenbelagsproben bei 53 % r. F. unter statischen Bedingungen in einem Exsikkator über einer gesättigten Magnesiumnitratlösung brachte keinen nennenswerten Effekt auf das Emissionsverhalten von polaren Stoffen.

Kleine Änderungen des Emissionsbildes können auch von Charge zu Charge des gleichen Bodenbelags auftreten. Diese (zu tolerierenden) Abweichungen konnten gleichermaßen mit der Thermoextraktion wie auch mit der Prüfkammer erkannt werden.

Das Thermoextraktionsverfahren ist in der bisherigen Ausführung für Holzböden und Bodenbeschichtungen nicht geeignet. Im Fall der Bodenbeschichtungen kann die Aussagekraft der Thermoextraktion durch Optimierung der Prüfstückpräparation und der Vorkonditionierung voraussichtlich in ausreichendem Maße gesteigert werden. Bei Holzbodenbelägen ist die Herstellung der Prüfstücke zu überarbeiten, wobei hier auch alternative Verfahren der Emissionsprüfung, bei denen größere Prüfstücke untersucht werden können, auf ihre Eignung geprüft werden sollten.

Die eingesetzte DNPH-Analytik mit Diodenarray-Detektor ist aufgrund schlechter Nachweisgrenzen nur eingeschränkt anwendbar. Eine Steigerung der Empfindlichkeit des analytischen Verfahrens, z. B. durch den Einsatz von Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie, wäre hilfreich, bei manchen Aldehyden sind jedoch die hohen Kartuschenblindwerte limitierend. Für die Prüfung auf Übereinstimmung im Rahmen der Fremdüberwachung erscheint die zusätzliche Analyse der leichtflüchtigen Aldehyde und Ketone nicht unbedingt notwendig zu sein.

Die reale flächenspezifische Emissionsrate ist für leichtflüchtige Substanzen unabhängig vom Volumenstrom, eine Angabe als Konzentration ist daher nicht zielführend.

Die Thermoextraktion kann als Hilfsmittel für die Produktentwicklung empfohlen werden. Zu diesem Zweck können weiterführende Untersuchungen über das im Anhang beschriebene Verfahren hinaus eingesetzt werden.

Aussagen über das Emissionsverhalten eines Bodenbelags im Prüfkammerexperiment können zwar prinzipiell – entsprechende Erfahrung vorausgesetzt – aus Thermoextraktionsexperimenten abgeleitet werden, sie unterliegen aber aufgrund des komplexen Aufbaus und der mehr oder weniger ausgeprägten Inhomogenität von Bodenbelägen einer sehr großen Unsicherheit.

Die Reproduzierbarkeit eines Kurzzeitmessverfahrens auf der Basis der thermischen Extraktion ist sehr gut. Es bietet sich eine erste Messung mit dem Thermoextraktionsverfahren parallel zur Prüfkammermessung an. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser ersten Thermoextraktion mit denen später durchgeführter Thermoextraktionen im Rahmen der Fremdüberwachung oder der werkseigenen Produktionskontrolle ist hilfreich bei der Beantwortung der Frage, inwieweit sich spätere Chargen eines Produkts von denen der geprüften Charge unterscheiden.

Die Anwendung einer höheren Temperatur (60 °C) bei der Thermoextraktion hat mehrere Vorteile. Zum einen kann eine Zeitraffung erzielt bzw. simuliert werden und zum anderen werden Veränderungen des Emissionsbildes sowohl durch Kontaminationen als auch durch Lagerungseffekte besser ausgeglichen.

Als geeignetes Zeitfenster für die Probenahme hat sich der Bereich zwischen 30 min und 60 min gezeigt.

Die Lagerungs- und Transportbedingungen der Prüfstücke haben einen großen Einfluss auf das Messergebnis. Da mit dem Kurzzeitmessverfahren das Langzeitemissionsverhalten der Bodenbeläge simuliert werden soll, sind die Prozesse, die während dieser Zeitspanne stattfinden, prinzipiell nicht von Nachteil. Sie müssen jedoch weitgehend kontrolliert und normiert werden.

Vergleichsmessungen ergaben nur kleine Unterschiede im Ergebnis zwischen der Gasprobenzusammensetzung bei Verwendung des Thermoextraktionssystems der Firma Gerstel und desjenigen der Firma Markes. Nach bisherigem Ergebnisstand erscheinen beide Systeme für den angestrebten Verwendungszweck geeignet.

Es wird empfohlen, parallel zur Erstprüfung in der Emissionsprüfkammer eine Thermoextraktionsmessung bei 60 °C durchzuführen, mit der die darauf folgenden Messergebnisse verglichen werden können.

15 Abgleich mit der Zielsetzung des Vorhabens

- ☑ Bei fast allen verglichenen Bodenbelägen war die qualitative Zusammensetzung des Emissionsbildes bei der Thermoextraktionsuntersuchung identisch mit dem der Prüfkammeruntersuchung. Das Kurzzeitmessverfahren besitzt somit eine hohe Aussagekraft in Hinblick auf die Emissionseigenschaften in der Prüfkammer.
- ☑ Wenn als Referenz für die Prüfung auf Übereinstimmung parallel zur Prüfkammeruntersuchung eine Thermoextraktionsuntersuchung durchgeführt wird, kann das Emissionsbild aus den nachfolgenden Messungen mit dem aus der Referenzmessung verglichen werden. Damit ist die Interpretation der Ergebnisse wesentlich vereinfacht. Eine wissenschaftliche Auswertung und Begründung der Abweichung zwischen Prüfkammeruntersuchung und Thermoextraktionsuntersuchung entfällt.
- ☑ Beim Kurzzeitmessverfahren sind, insbesondere bei elastischen Bodenbelägen mit Oberflächenversiegelung und Lack, die prozentualen Anteile einzelner Peaks an der Gesamtemission Schwankungen von bis zu 50 % unterworfen. Diese sind zu einem großen Teil auf die Inhomogenität der Bodenbelagsproben zurückzuführen. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit ist in Hinblick auf die Prüfung auf Übereinstimmung aber gegeben. So konnte gezeigt werden, dass auch kleine Änderungen, wie sie von Charge zu Charge auftreten, mit der Thermoextraktion gut erfasst werden können.
- ☑ Das Kurzzeitmessverfahren wurde so konzipiert, dass Schwankungen infolge von Abweichungen der Betriebsparameter wie Extraktionstemperatur, Volumenstrom oder Probenahmezeitpunkt gegenüber den Schwankungen aufgrund der Inhomogenität der Bodenbelagsproben und weiterer vom eigentlichen Kurzzeitmessverfahren unabhängiger Fehlerquellen (u. a. Analytik) in den Hintergrund treten.
- ☑ Der Zeitaufwand und der apparative Aufwand für das im Rahmen dieses Forschungsprojektes entwickelte Kurzzeitmessverfahren sind wesentlich geringer als für eine dreitägige Prüfkammeruntersuchung. Für die Vorbereitung des Prüfstücks, die Vorkonditionierung im Extraktor und die VOC-Probenahme aus der Gasphase (Blindwert und Probe) werden maximal 2 Stunden benötigt. Somit ist der Zeitbedarf etwa so groß wie der für die anschließende GC-MS-Analyse. Bei ausreichender GC-MS-Kapazität des Labors ist die gesamte Prozedur innerhalb eines Arbeitstages durchführbar.
- ☑ Die Handhabung der Thermoextraktionsgeräte ist einfach, es werden keine besonderen Kenntnisse benötigt. Für die Herstellung der Prüfstücke wäre eine von Hand zu bedienende Stanzmaschine nach dem Prinzip eines Lochers vorteilhaft.

16 Literatur

- [1] Zulassungsgrundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen – Stand Juni 2004. DIBt-Mitteilungen 4/2004, S. 119 ff..
- [2] DIN EN ISO 16000-9: Ausgabe:2006-06: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren. Beuth-Verlag, Berlin.
- [3] DIN EN ISO 16000-10, Ausgabe:2006-06: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfzellen-Verfahren. Beuth-Verlag, Berlin.
- [4] DIN EN ISO 16000-11, Ausgabe:2006-06: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke. Beuth-Verlag, Berlin.
- [5] DIN ISO 16000-6: Ausgabe:2004-12:Innenraumluftverunreinigungen – Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf TENAX TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID. Beuth-Verlag, Berlin.
- [6] Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten. Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB), DIBt-Mitteilungen 1/2001, pp 3-12. Neuester Stand: September 2005; abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/dokumente/AgBB-Bewertungsschema2005.pdf>.
- [7] Wilke, O.; Jann, O.; Brödner, D.: Emissionsverhalten von Teppichklebstoffen sicher bestimmen, Gerstel Aktuell, 32, 2004, S. 4 – 5.
- [8] VDA 278: Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkstoffen. Ausgabe September 2002.
- [9] Toyota: Test Method for Measuring Volatile Substances Under Heat Desorption Method, Rev. 1, März 2005.
- [10] Dr. Vankann: Thermoextraktionsverfahren. 5. Sitzung ad hoc-Gruppe „Bodenbeläge und Klebstoffe“, Anlage 3, 17.12.2003.

Anhang I Diagramme

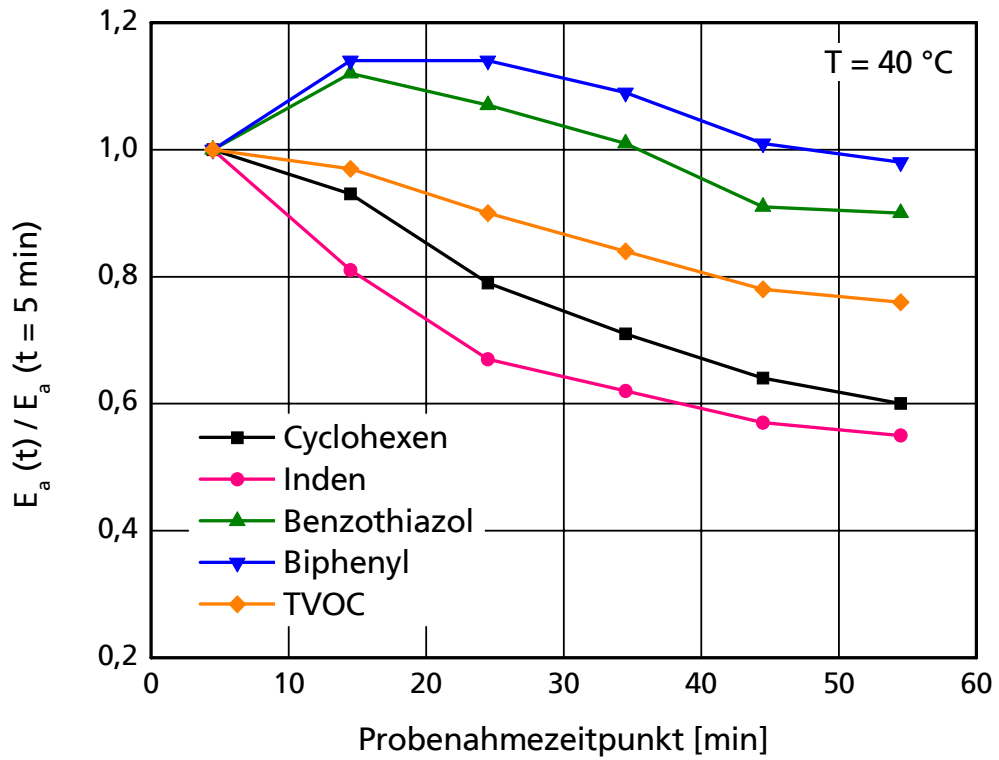


Bild 10: Verlauf der flächenspezifischen Emissionsraten ausgewählter Emissionen des Gummibodenbelags bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C.

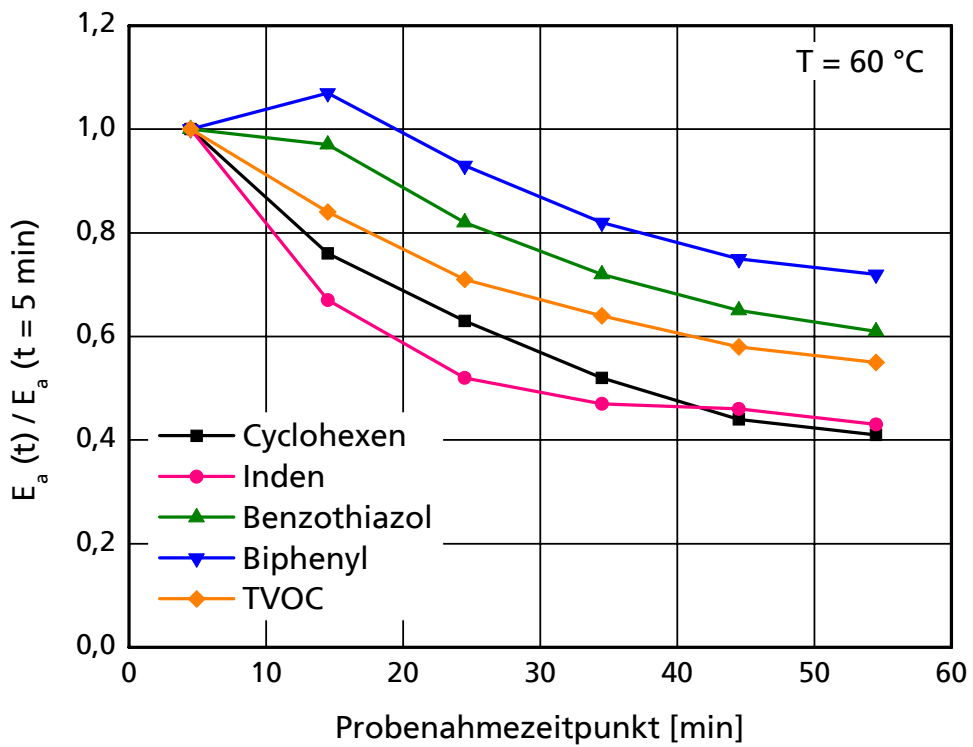


Bild 11: Verlauf der flächenspezifischen Emissionsraten ausgewählter Emissionen des Gummibodenbelags bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C.

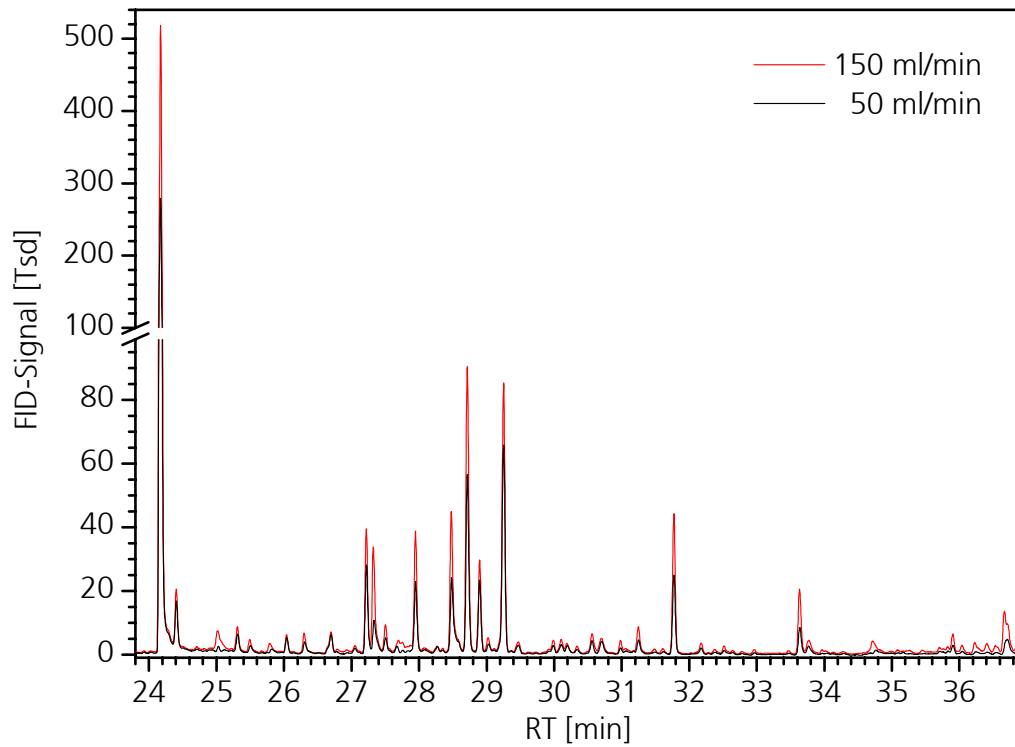


Bild 12: Vergleich der Emissionsintensitäten des Gummibodenbelags G1 bei 40 °C im Gerstel TE-2 bei einem Volumenstrom von 50 mL/min und 150 mL/min. Die Probenahme erfolgte auf Tenax TA[®]-Adsorberröhrchen von t = 40 min - 49 min nach Extraktionsbeginn.

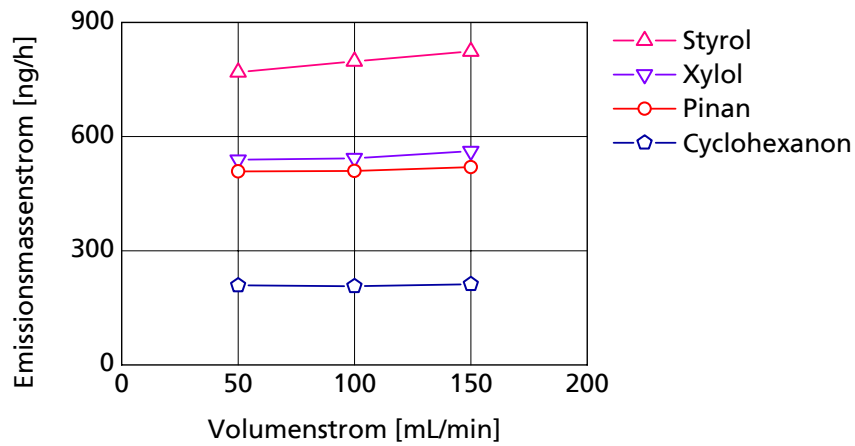


Bild 13: Emissionsmassenstrom in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Gummibodenbelag G1 bei 40 °C im Gerstel TE-2.

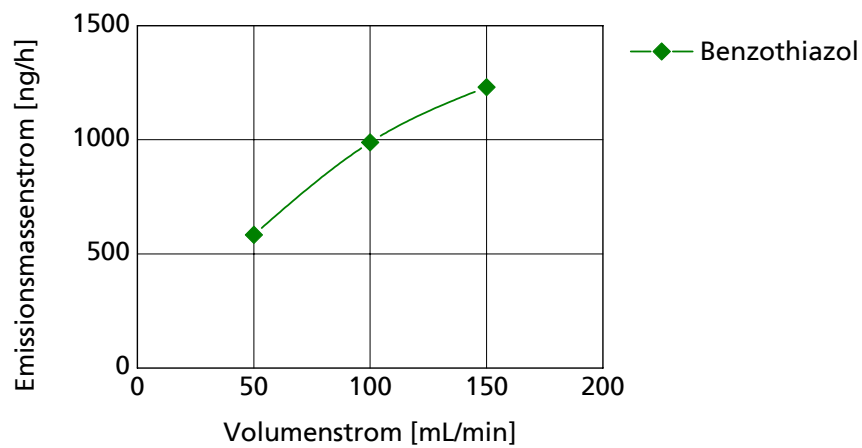


Bild 14: Emissionsmassenstrom in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Gummibodenbelag G1 bei 40 °C im Gerstel TE-2.

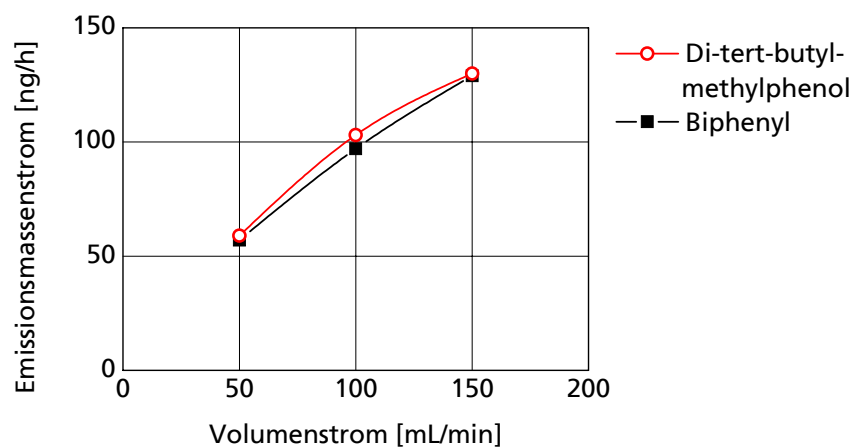


Bild 15: Emissionsmassenstrom in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Gummibodenbelag G1 bei 40 °C im Gerstel TE-2.

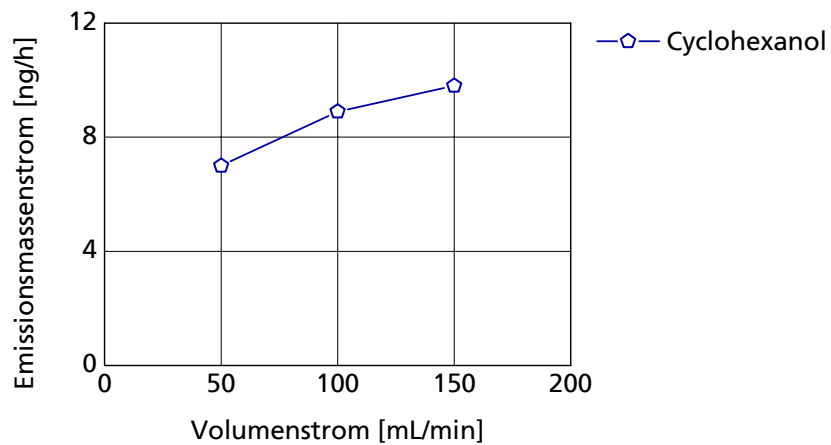


Bild 16: Emissionsmassenstrom in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Nadelvlies N1 bei 40 °C im Gerstel TE-2.

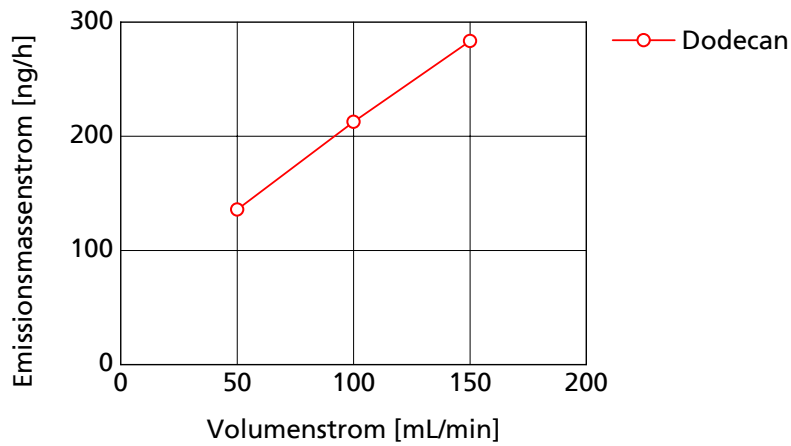


Bild 17: Emissionsmassenstrom in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Nadelvlies N1 bei 40 °C im Gerstel TE-2.

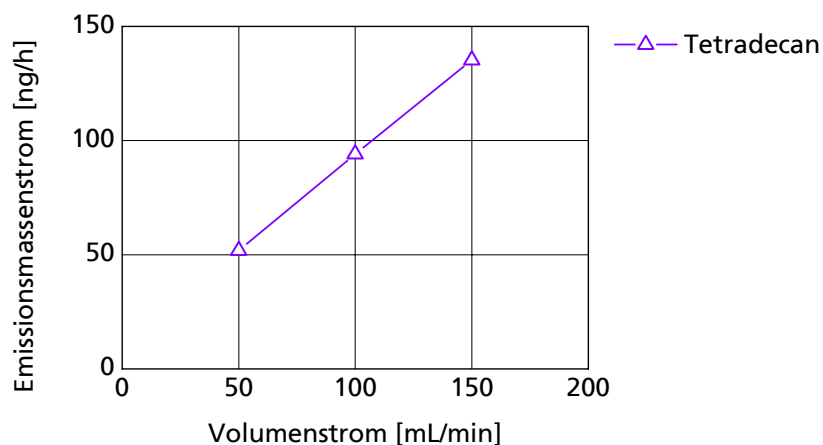


Bild 18: Emissionsmassenstrom in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Nadelvlies N1 bei 40 °C im Gerstel TE-2.

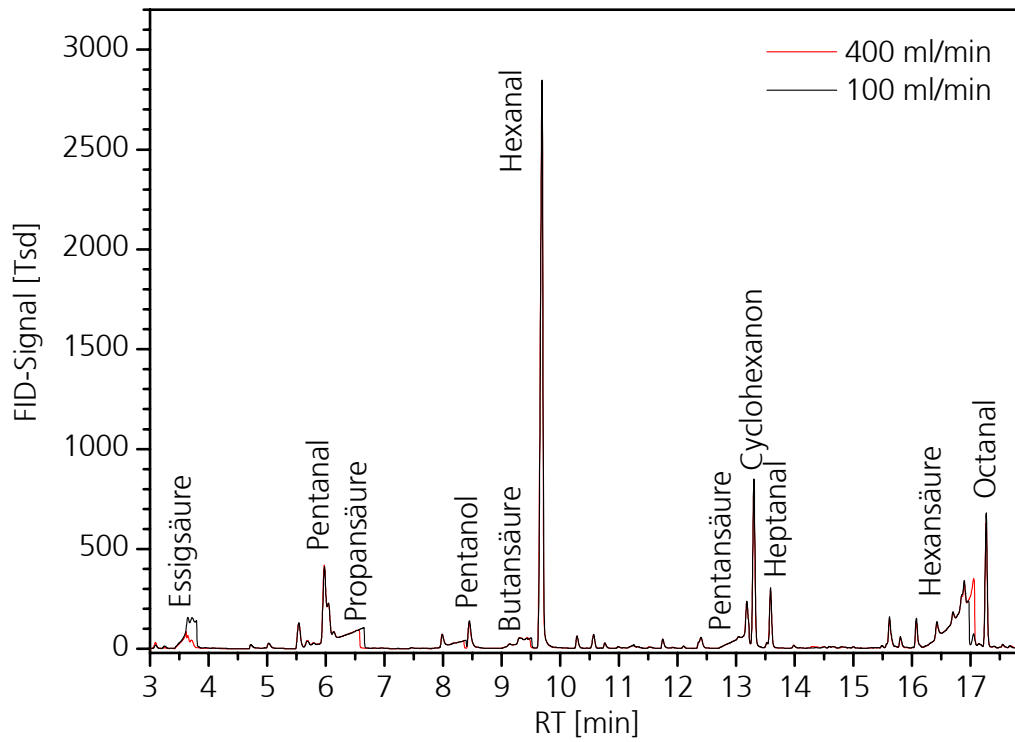


Bild 19: Vergleich der Emissionsintensitäten des Linoleum-Bodenbelags L2 bei einem Volumenstrom von 100 mL/min und 400 mL/min. Probenahme auf Tenax TA[®]-Adsorberröhrchen von t = 25 min - 50 min.

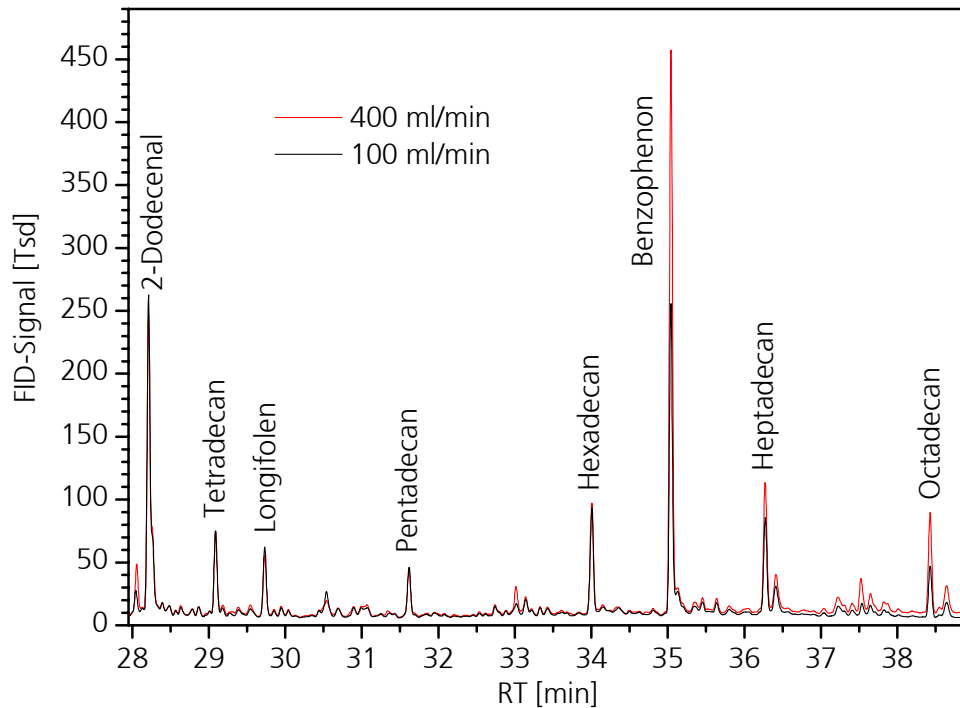


Bild 20: Vergleich der Emissionsintensitäten des Linoleum-Bodenbelags L2 bei einem Volumenstrom von 100 mL/min und 400 mL/min. Probenahme auf Tenax TA®-Adsorberröhrchen von t = 25 min - 50 min.

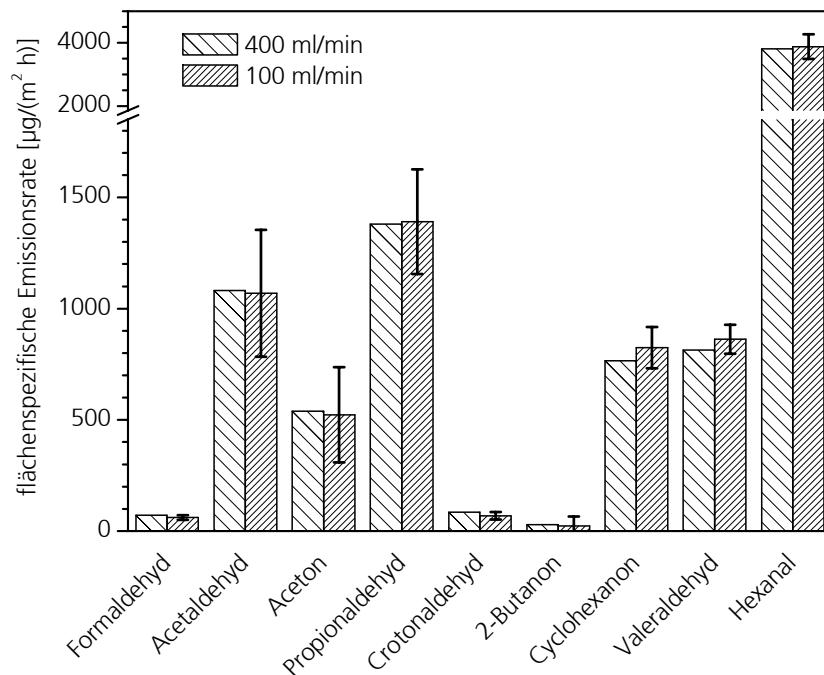


Bild 21: Vergleich der flächenspezifischen Emissionsraten bei einem Volumenstrom von 100 mL/min und 400 mL/min. Probenahme auf DNPH-Kartuschen von t = 0 min - 60 min. Die Werte für 100 mL/min wurden über 6 Messungen gemittelt.

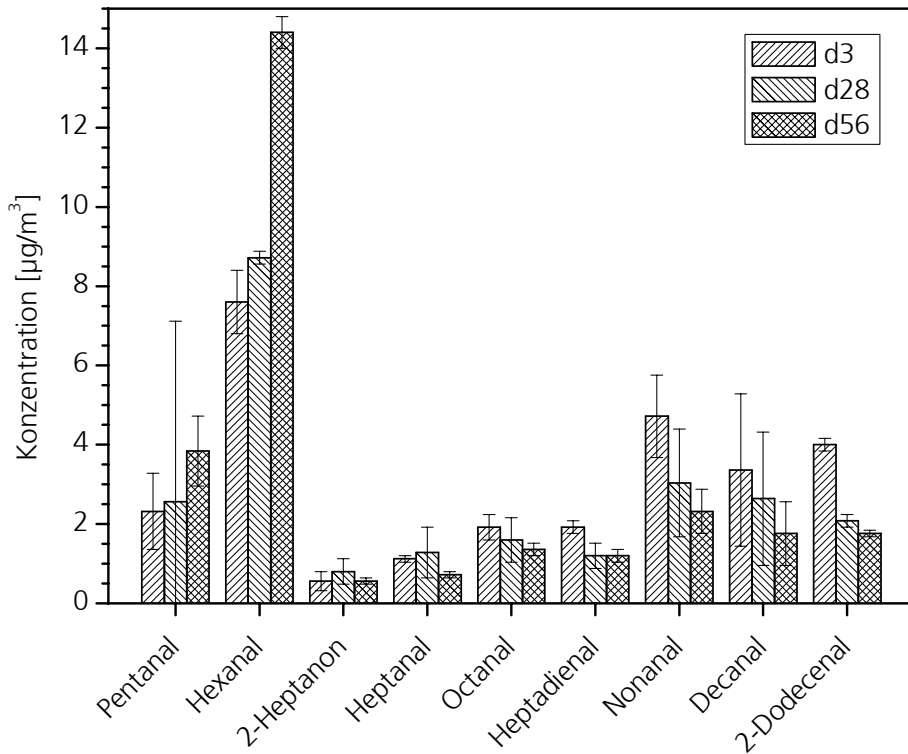


Bild 22: Konzentration ausgewählter Aldehyde und Ketone in der Emissionsprüfkammer für den Linoleum-Bodenbelag L3m an den Tagen 3, 28 und 56.

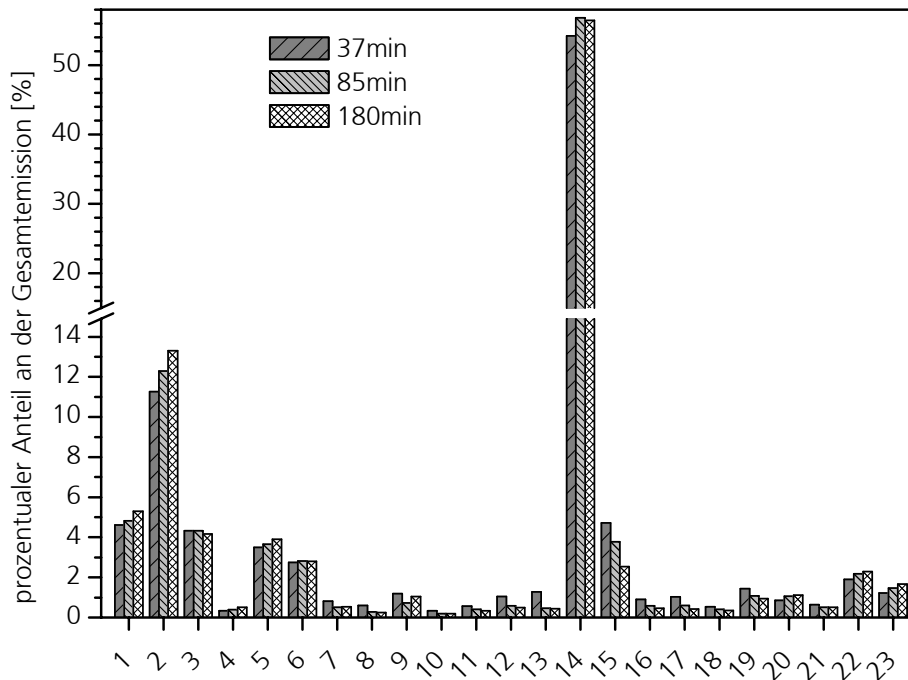


Bild 23: Gummibodenbelag G2m mit Lack im μ -CTE bei 30 °C und etwa 50 % r. F.. Anteil der 23 Hauptkomponenten an der Gesamtemission in drei verschiedenen Probenahmezeiträumen: 37 min = Extraktion von 30 min bis 45 min, 85 min = Extraktion von 70 min bis 100 min und 180 min = Extraktion von 150 min bis 210 min.

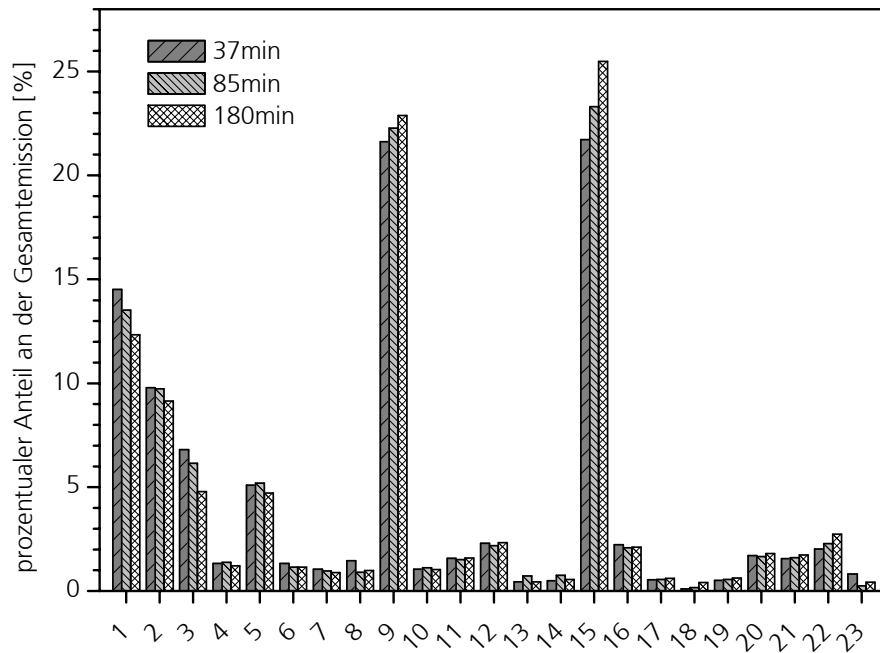


Bild 24: Gummibodenbelag G2o ohne Lack im μ -CTE bei 30 °C und etwa 50 % r. F.. Anteil der 23 Hauptkomponenten an der Gesamtemission in drei verschiedenen Probenahmezeiträumen: 37 min = Extraktion von 30 min bis 45 min, 85 min = Extraktion von 70 min bis 100 min und 180 min = Extraktion von 150 min bis 210 min.

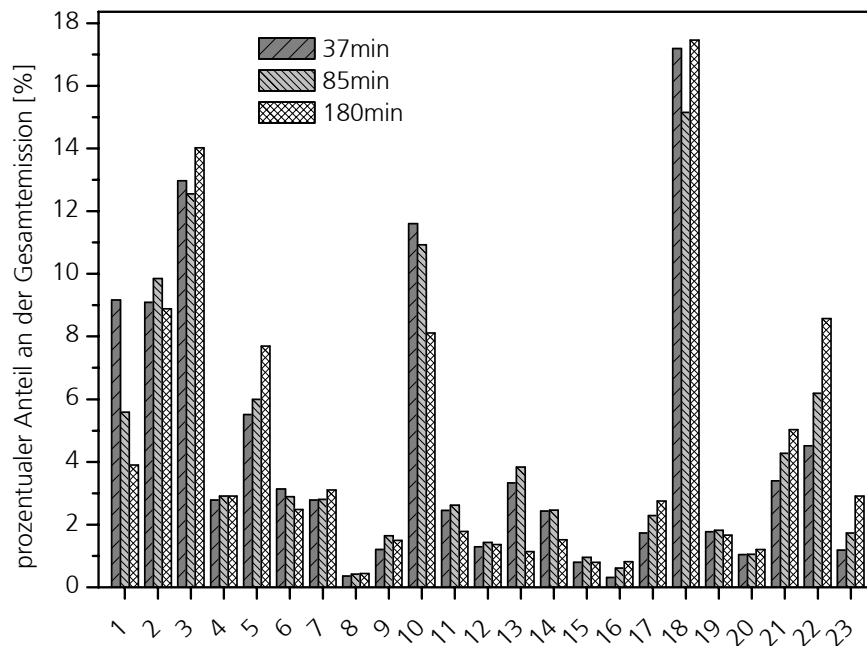


Bild 25: Linoleum-Bodenbelag L3m mit Lack im μ -CTE bei 30 °C und etwa 50 % r. F.. Anteil der 23 Hauptkomponenten an der Gesamtemission in drei verschiedenen Probenahmezeiträumen: 37 min = Extraktion von 30 min bis 45 min, 85 min = Extraktion von 70 min bis 100 min und 180 min = Extraktion von 150 min bis 210 min.

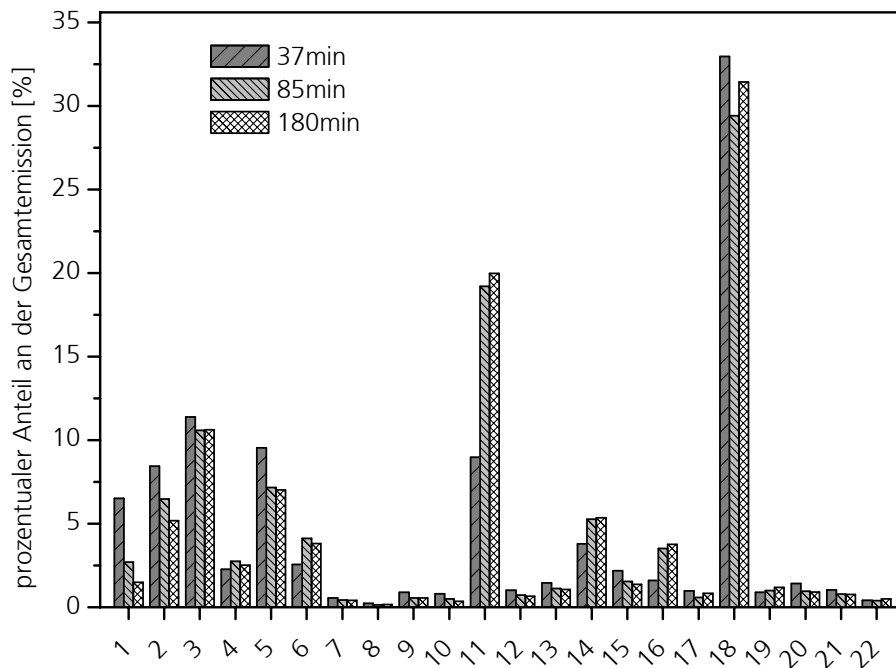


Bild 26: Linoleum-Bodenbelag L3o ohne Lack im μ -CTE bei 30 °C und etwa 50 % r. F.. Anteil der 22 Hauptkomponenten an der Gesamtemission in drei verschiedenen Probenahmezeiträumen: 37 min = Extraktion von 30 min bis 45 min, 85 min = Extraktion von 70 min bis 100 min und 180 min = Extraktion von 150 min bis 210 min.

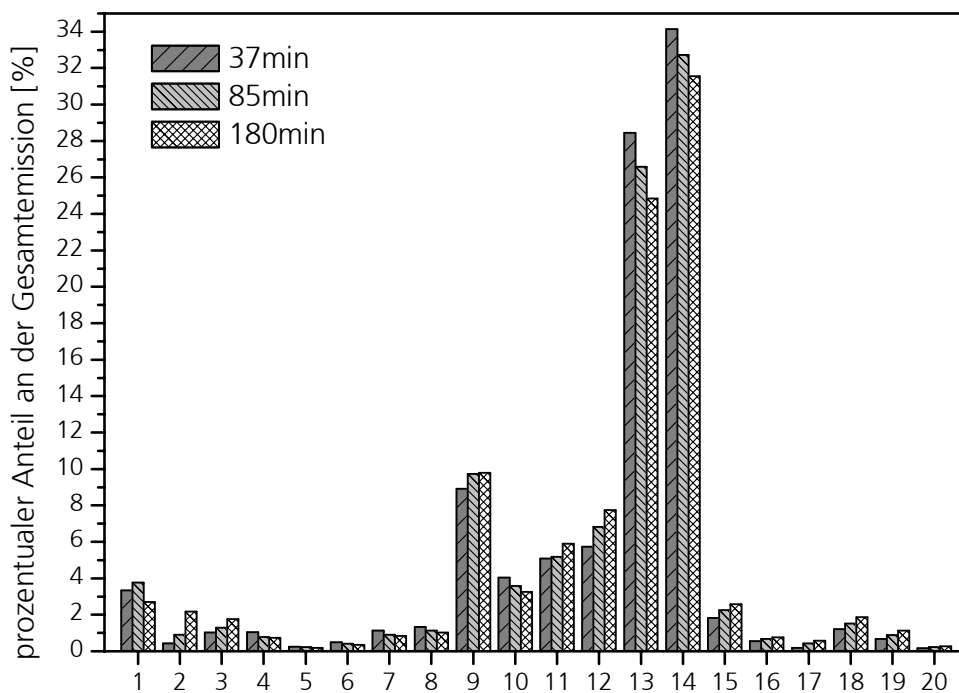


Bild 27: Teppichboden T4 im μ -CTE bei 30 °C und etwa 50 % r. F.. Anteil der 20 Hauptkomponenten an der Gesamtemission in drei verschiedenen Probenahmezeiträumen: 37 min = Extraktion von 30 min bis 45 min, 85 min = Extraktion von 70 min bis 100 min und 180 min = Extraktion von 150 min bis 210 min.

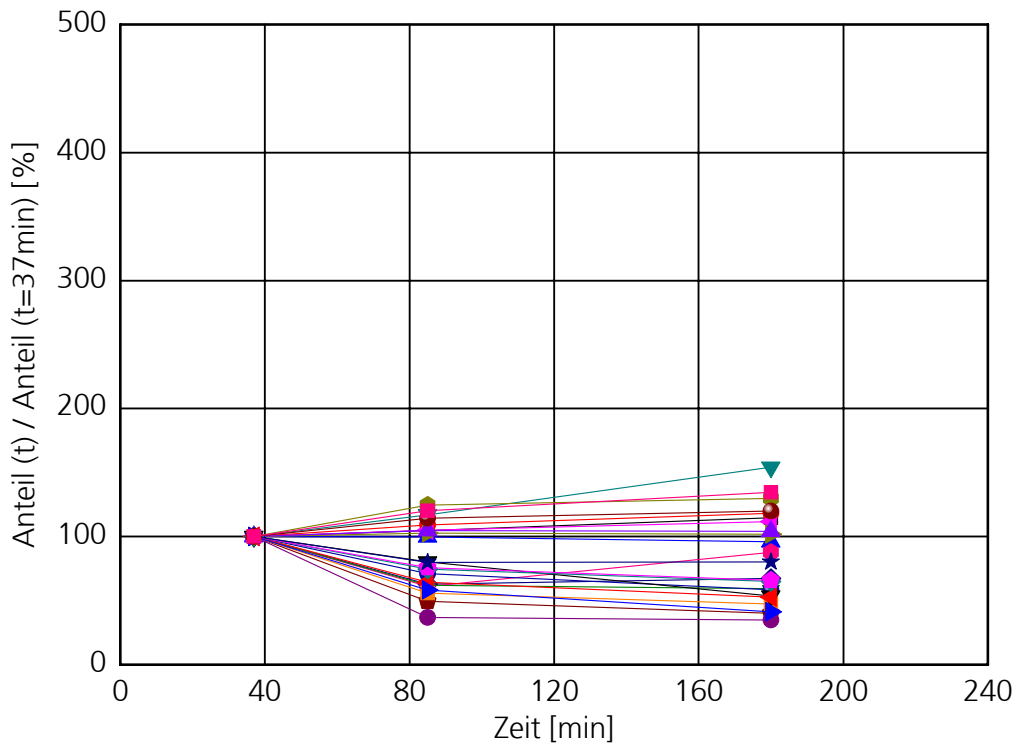


Bild 28: Veränderung der prozentualen Anteile der 23 Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Extraktionszeit für einen Gummibodenbelag mit Lack bei 30 °C und etwa 50 % r. F. normiert mit dem Wert bei t = 37 min.

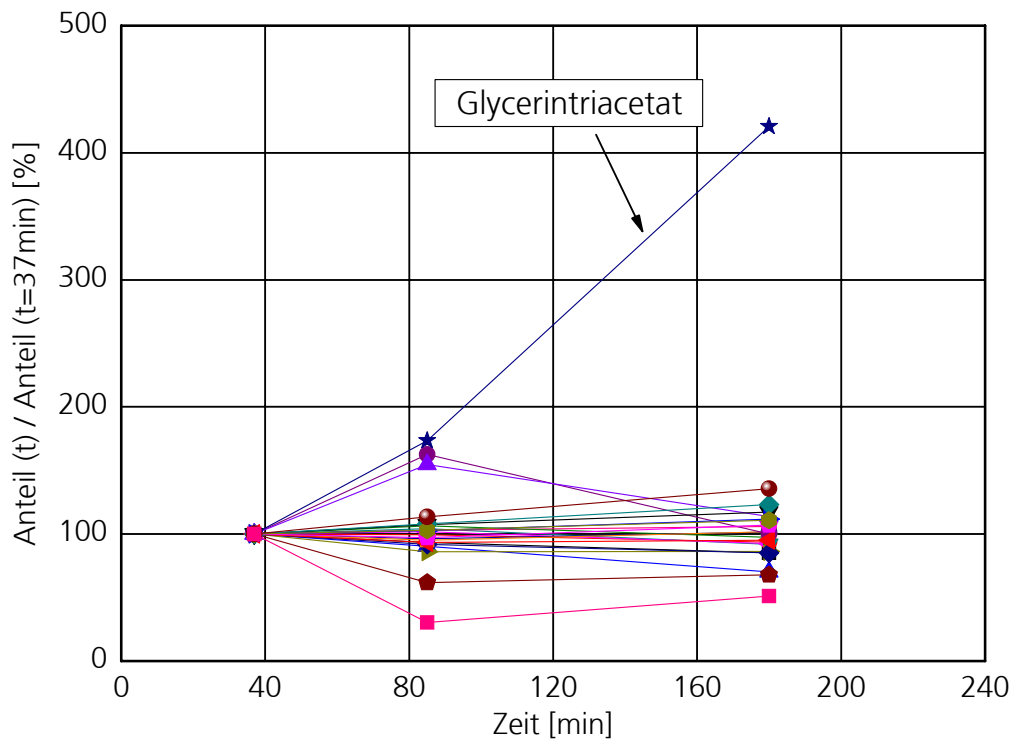


Bild 29: Veränderung der prozentualen Anteile der 23 Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Extraktionszeit für einen Gummibodenbelag ohne Lack bei 30 °C und etwa 50 % r. F. normiert mit dem Wert bei t = 37 min.

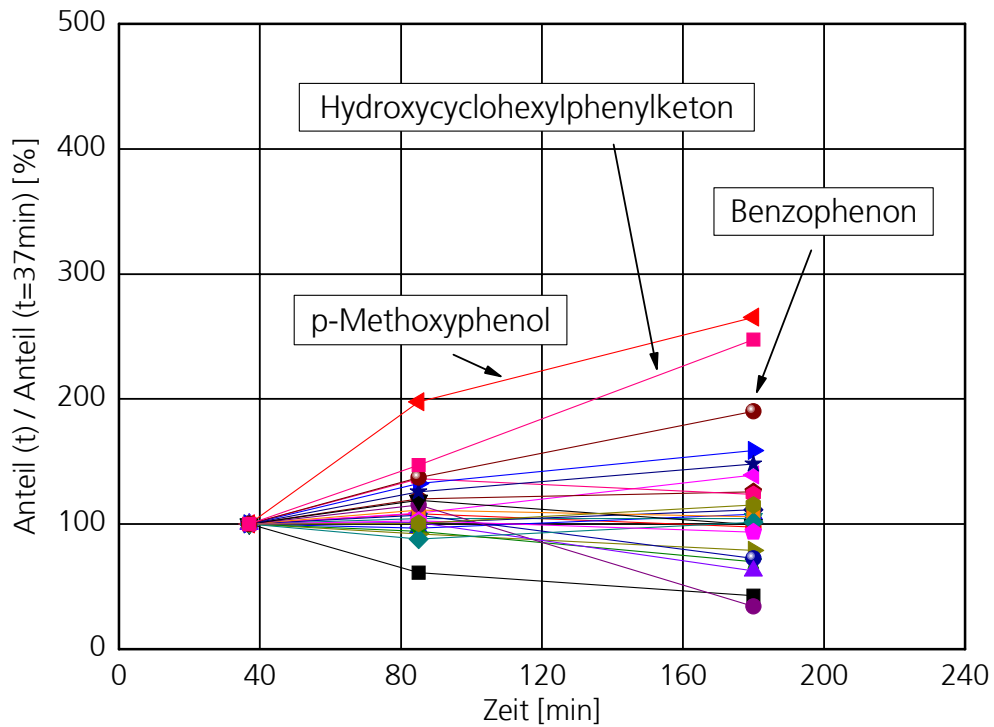


Bild 30: Veränderung der prozentualen Anteile der 23 Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Extraktionszeit für einen Linoleum-Bodenbelag mit Lack bei 30 °C und etwa 50 % r. F. normiert mit dem Wert bei t = 37 min.

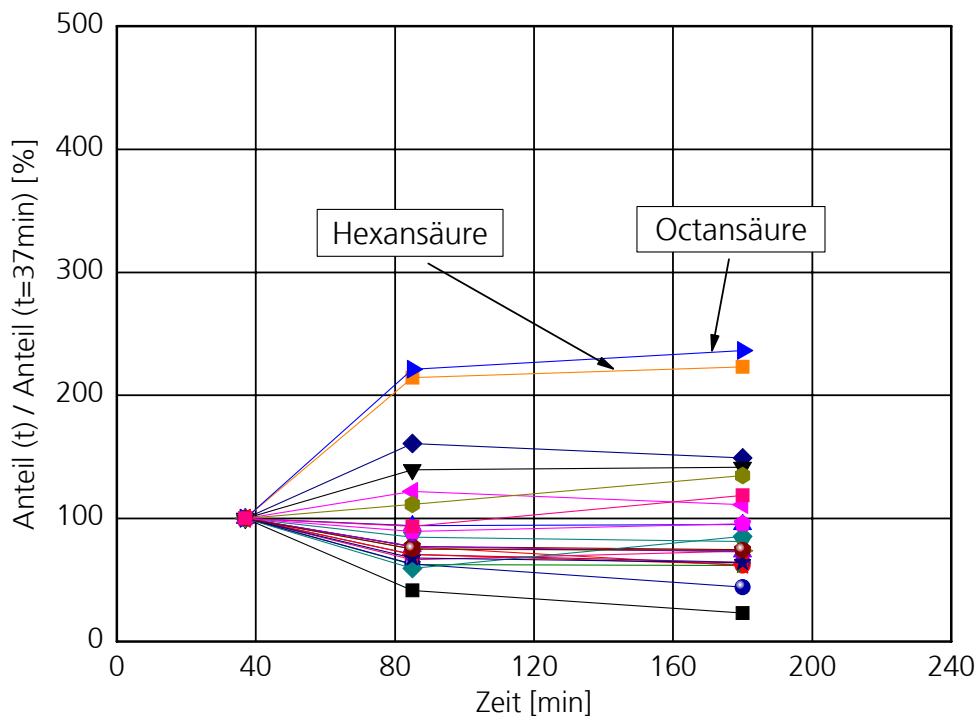


Bild 31: Veränderung der prozentualen Anteile der 22 Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Extraktionszeit für einen Linoleum-Bodenbelag ohne Lack bei 30 °C und etwa 50 % r. F. normiert mit dem Wert bei t = 37 min.

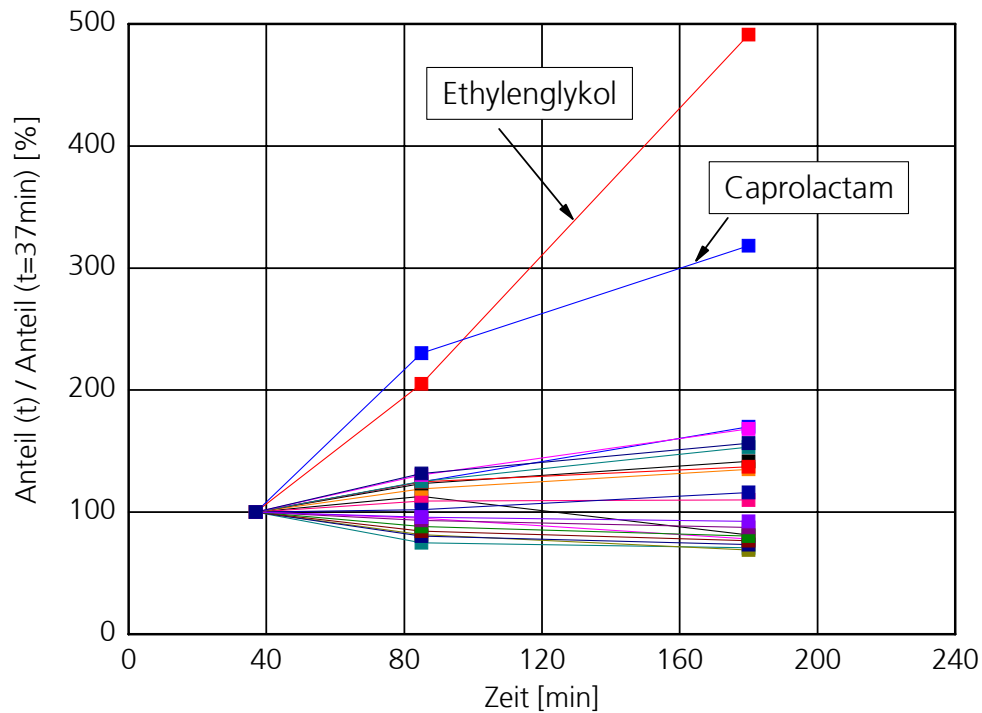


Bild 32: Veränderung der prozentualen Anteile der 20 Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Extraktionszeit für den Teppichboden T4 bei 30 °C und etwa 50 % r. F. normiert mit dem Wert bei t = 37 min.

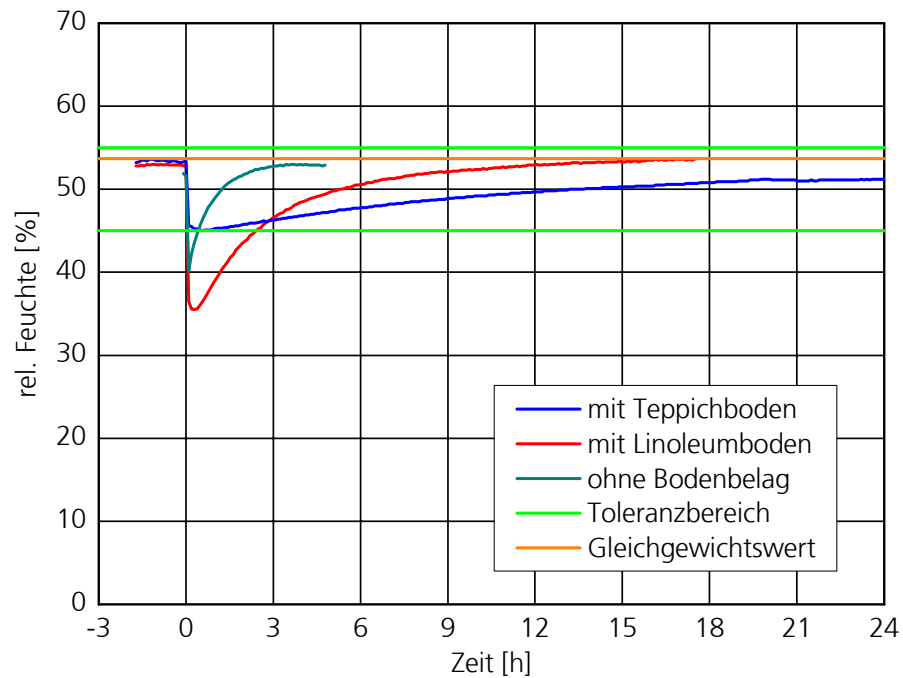


Bild 33: Zeitverlauf der gemessenen relativen Feuchte in einem Exsikkator über einer Magnesiumnitratlösung beim Einbringen eines Bodenbelags bzw. beim Öffnen und wieder Schließen des Exsikkators.

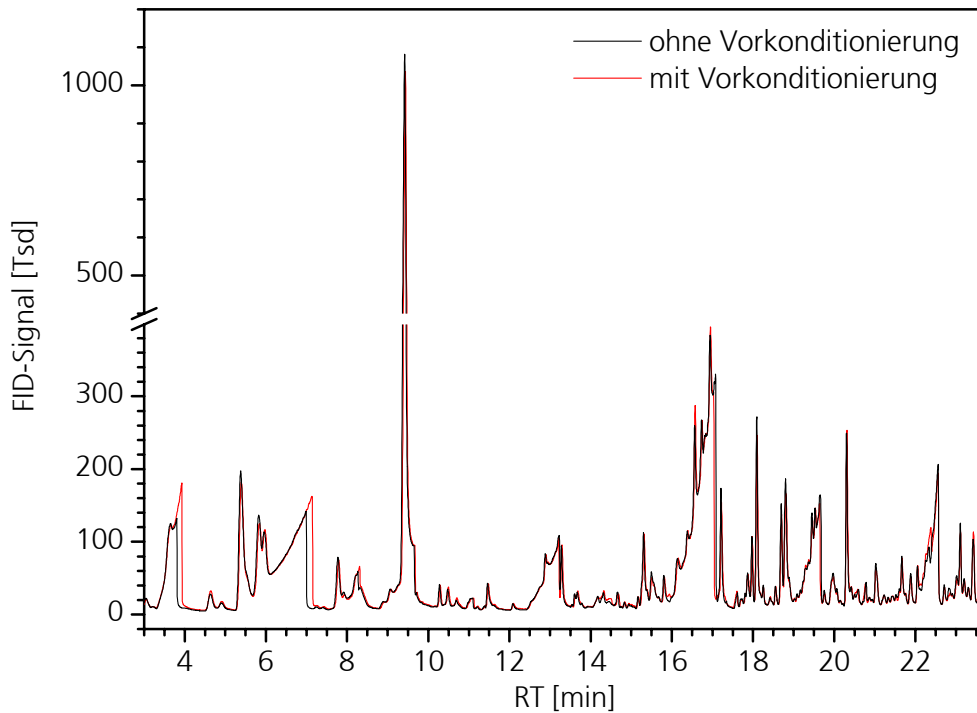


Bild 34: Linoleum-Bodenbelag ohne Lack im μ -CTE bei 30 °C mit und ohne Vorkonditionierung im Exsikkator bei 50 % r. F..

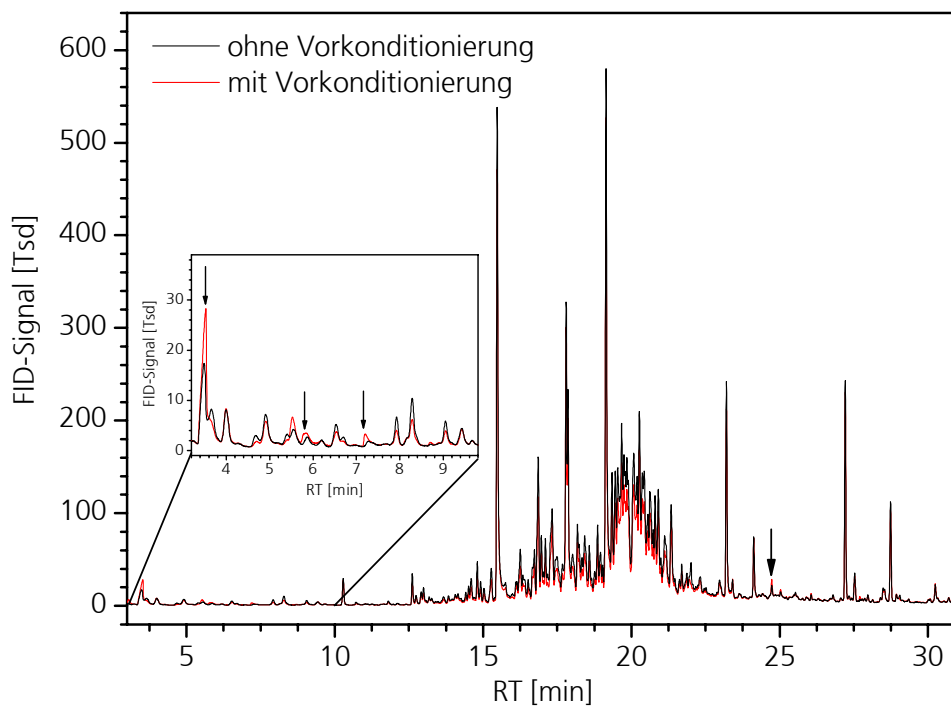


Bild 35: Teppichboden T4 im μ -CTE bei 30 °C mit und ohne Vorkonditionierung im Exsikkator bei 50 % r. F..

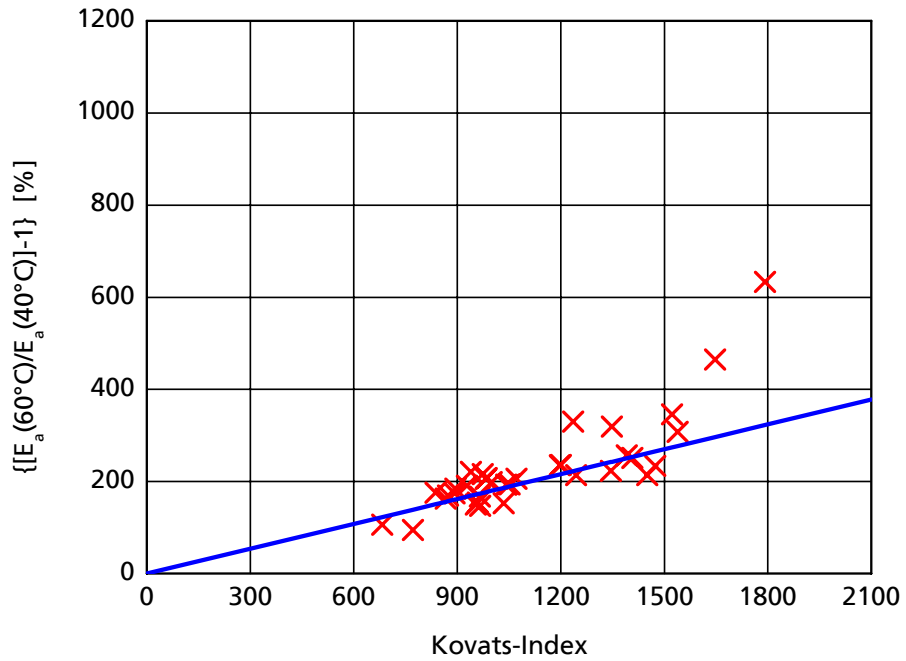


Bild 36: Verhältnis der Peakflächen der Thermoextraktion bei 60 °C und bei 40 °C am Beispiel der Probenahme nach 40 Minuten für den Gummiboden G1. Der Kovats-Index wird aus den Retentionszeiten berechnet und ist ein Maß für die Anzahl der C-Atome im Molekül (z. B. 900 = C₉-n-Alkan).

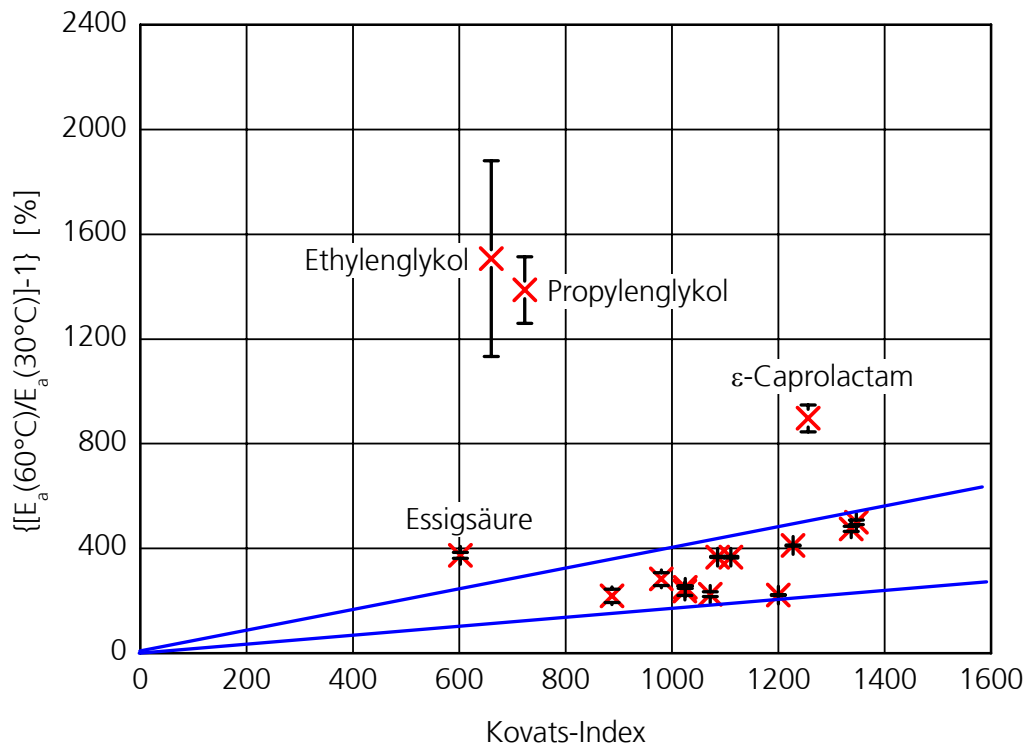


Bild 37: Korrelation zwischen der Zunahme der flächenspezifischen Emissionsrate und dem Kovats-Index für den Teppichboden T4.

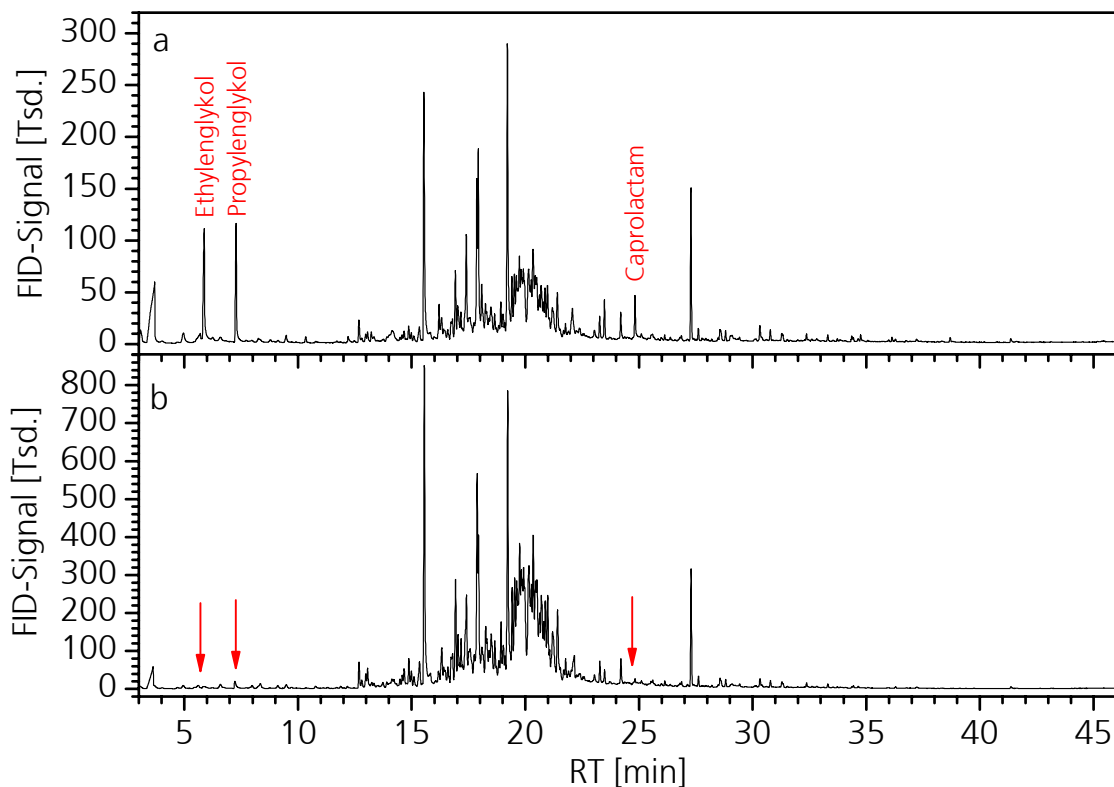


Bild 38: Vergleich der Emissionsbilder für Teppichboden T4 a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 25 °C.

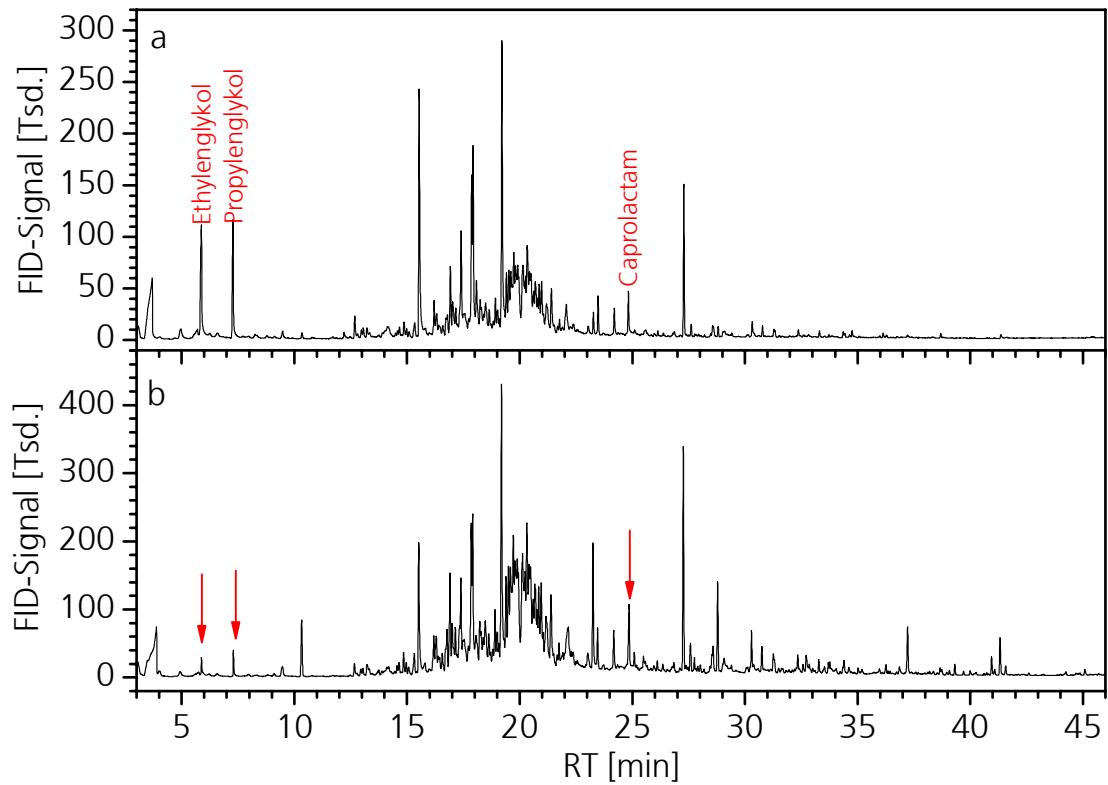


Bild 39: Vergleich der Emissionsbilder für Teppichboden T4 a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 60 °C.

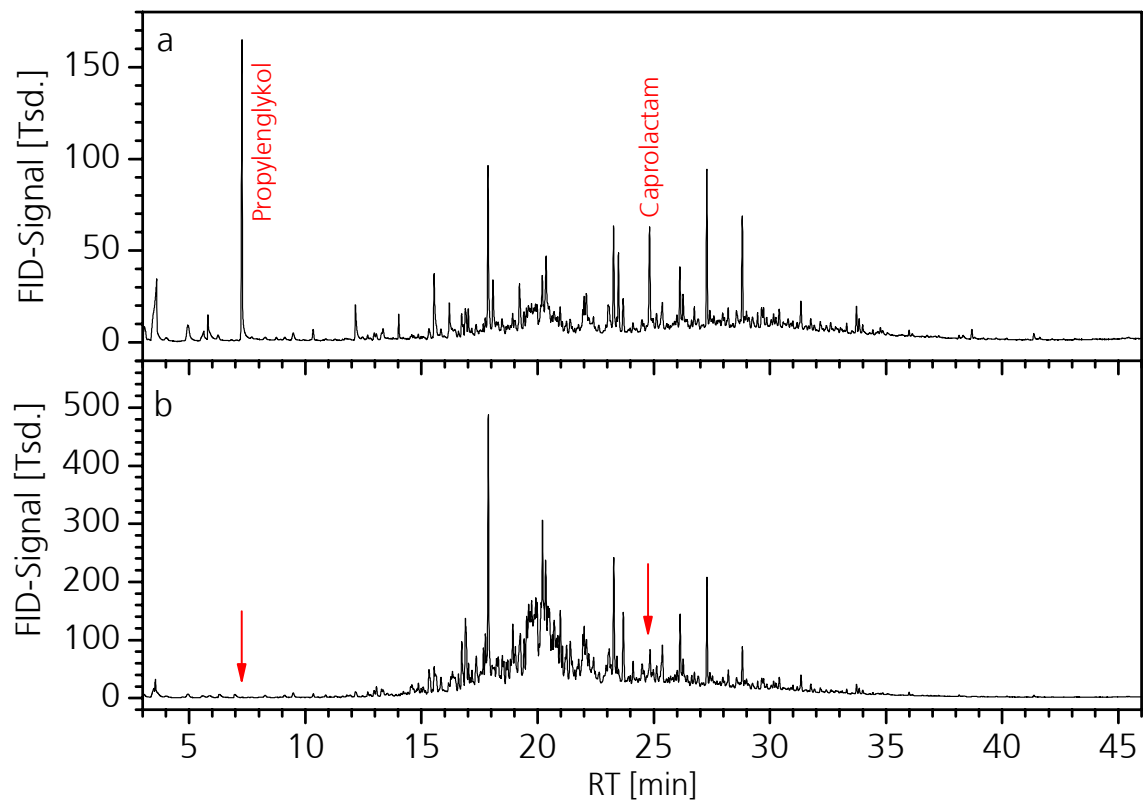


Bild 40: Vergleich der Emissionsbilder für Teppichboden T5 a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 25 °C.

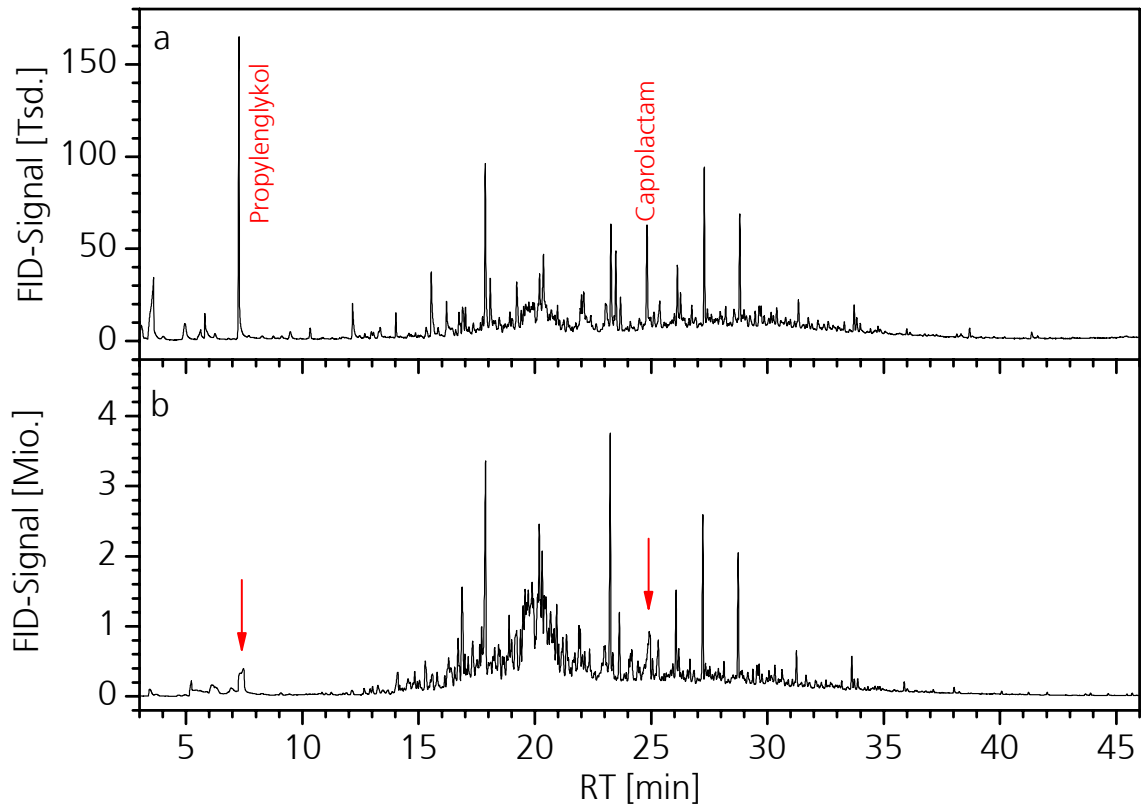


Bild 41: Vergleich der Emissionsbilder für Teppichboden T5 a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 60 °C.

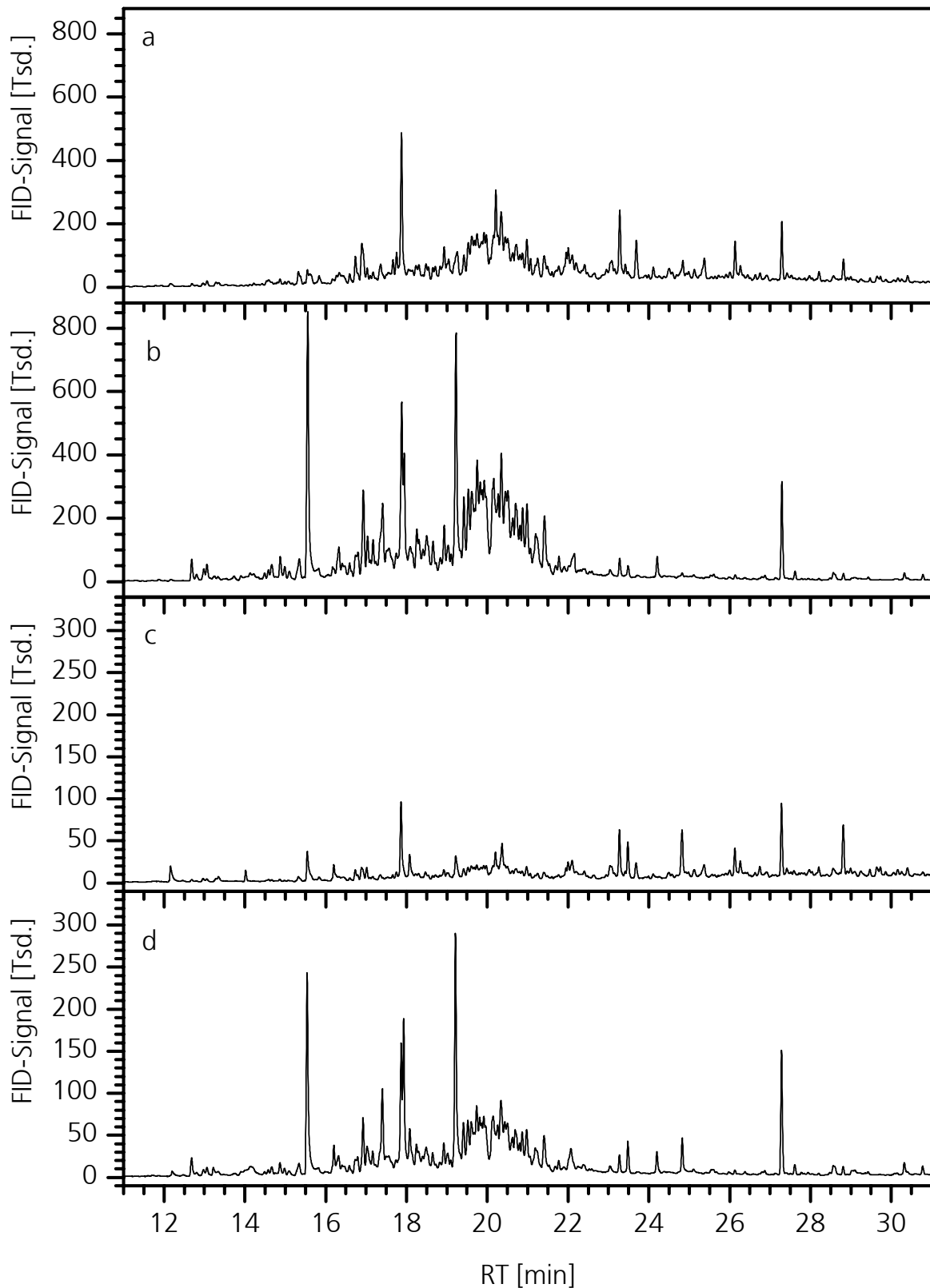


Bild 42: Vergleich der Emissionsbilder zweier Teppichböden a) T5 im μ -CTE bei 25 °C, b) T4 im μ -CTE bei 25 °C, c) T5 in Emissionsprüfkammer am Tag 3, d) T4 in Emissionsprüfkammer am Tag 3.

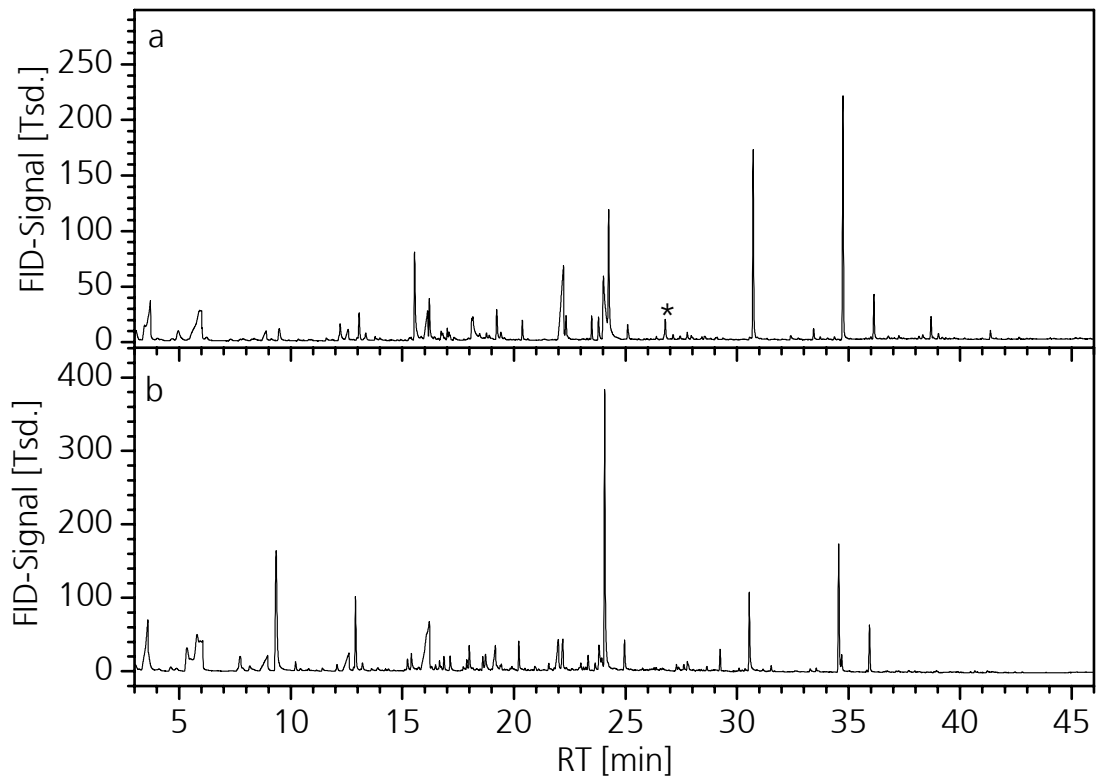


Bild 43: Vergleich der Emissionsbilder für Linoleum-Bodenbelag L3m a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C. * Tenax-Artefakt.

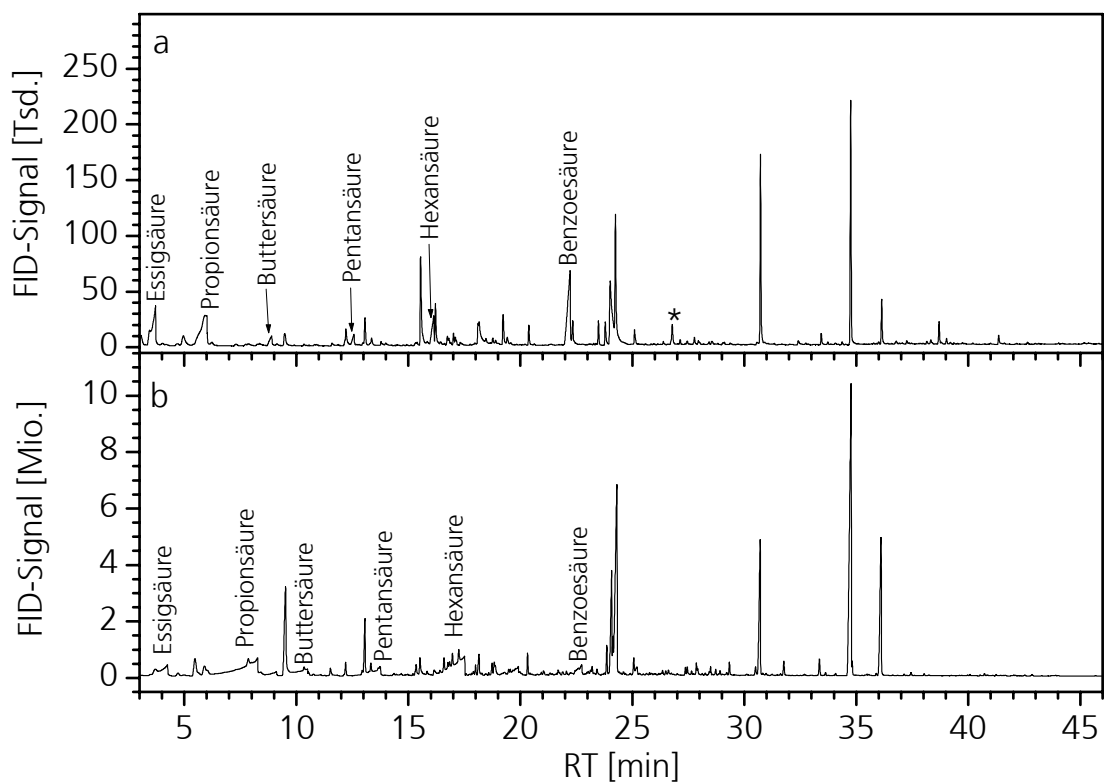


Bild 44: Vergleich der Emissionsbilder für Linoleum-Bodenbelag L3m. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 60 °C. * Tenax-Artefakt.

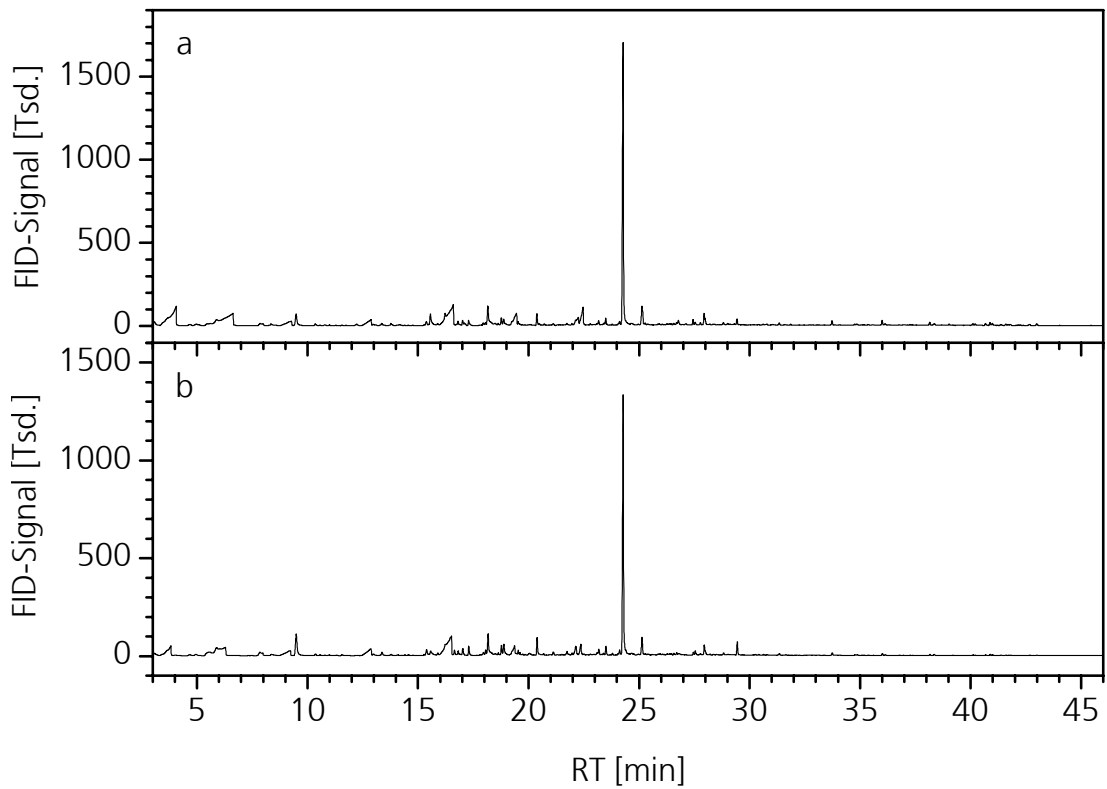


Bild 45: Vergleich der Emissionsbilder für Linoleum-Bodenbelag L3o. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C.

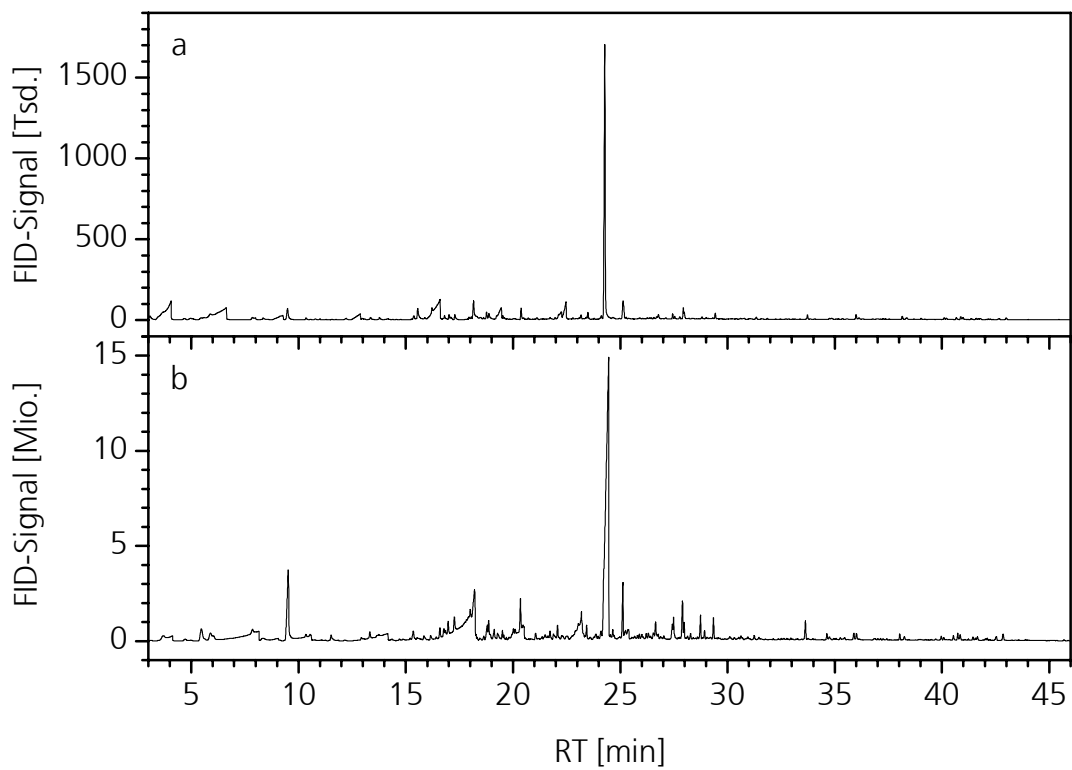


Bild 46: Vergleich der Emissionsbilder für Linoleum-Bodenbelag L3o. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 60 °C.

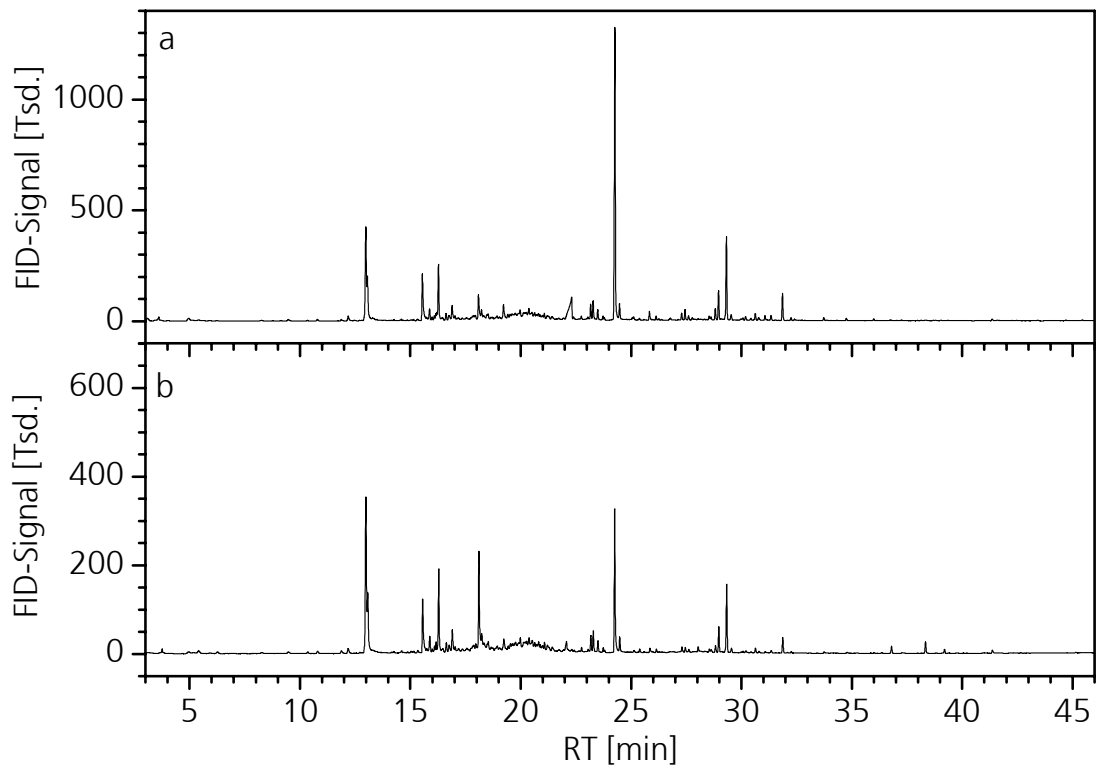


Bild 47: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G3B. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C.

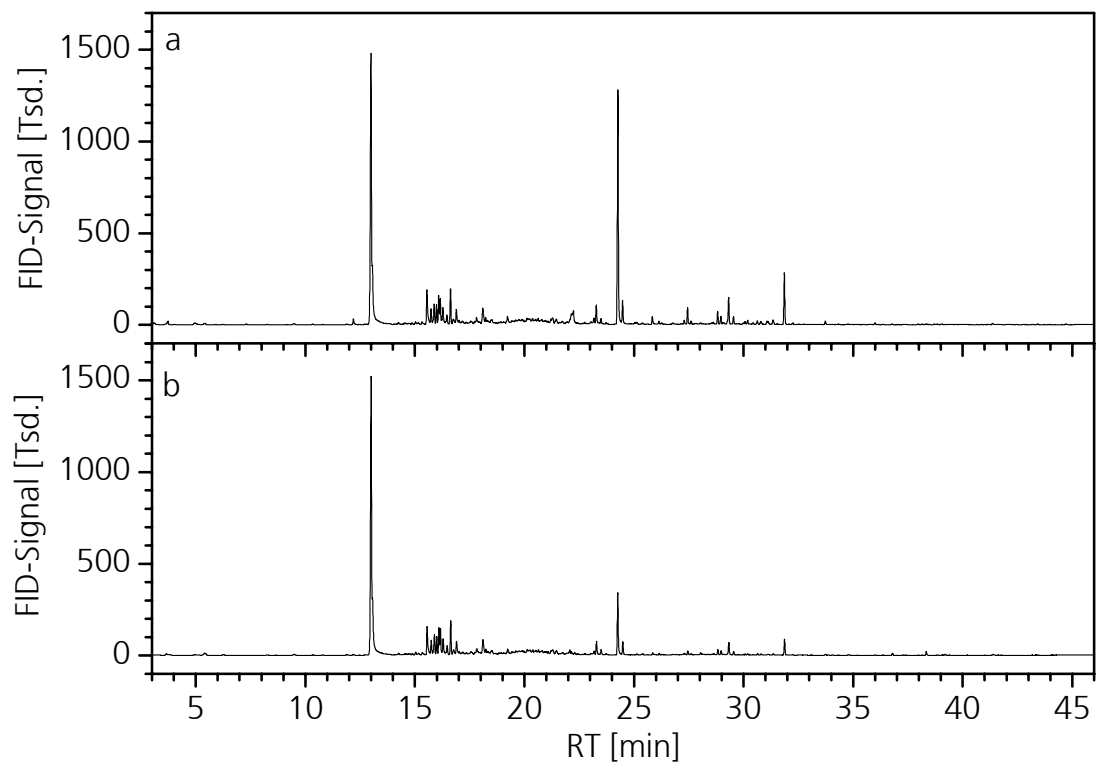


Bild 48: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G3A. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C.

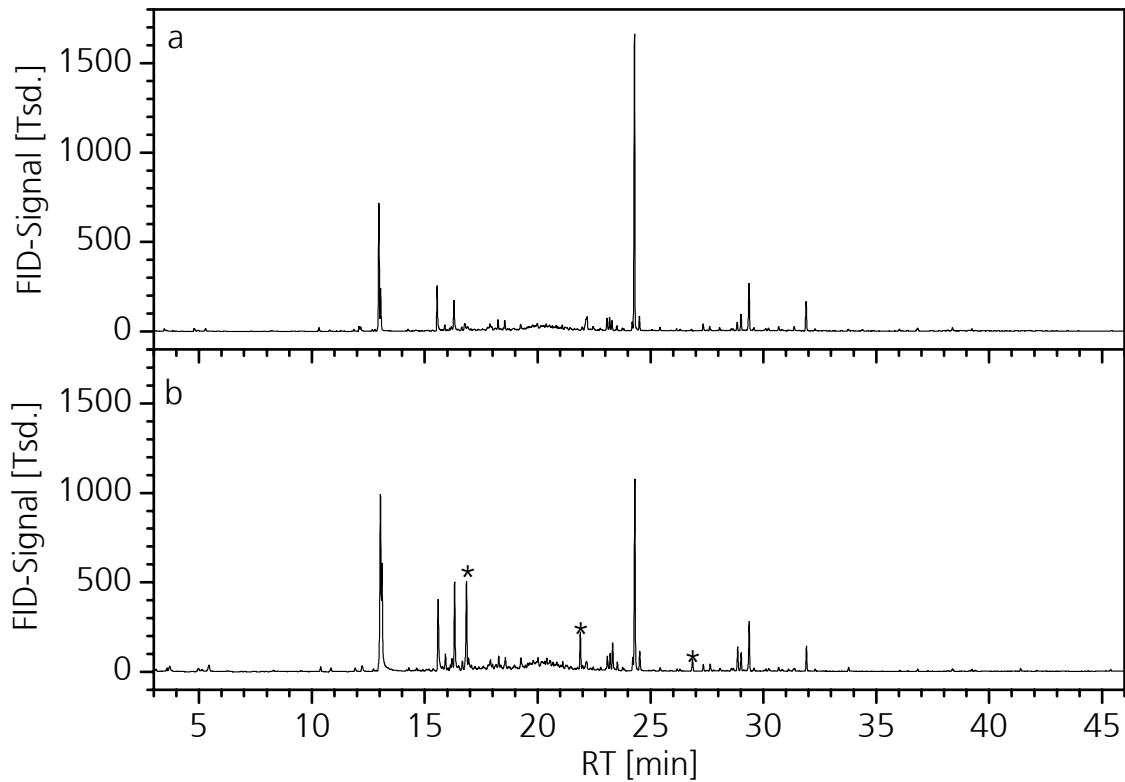


Bild 49: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G20. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) im μ -CTE bei 30 °C. * μ -CTE-Blindwerte (Methylsiloxane).

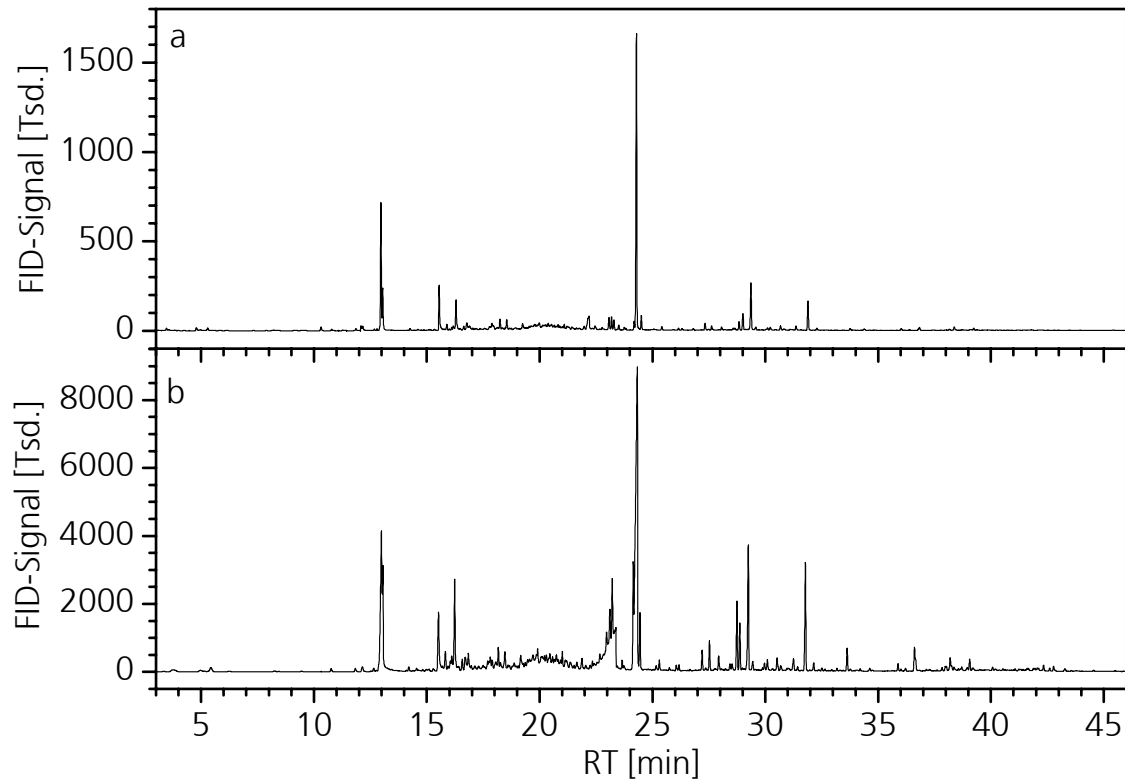


Bild 50: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G20. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) im μ -CTE bei 60 °C.

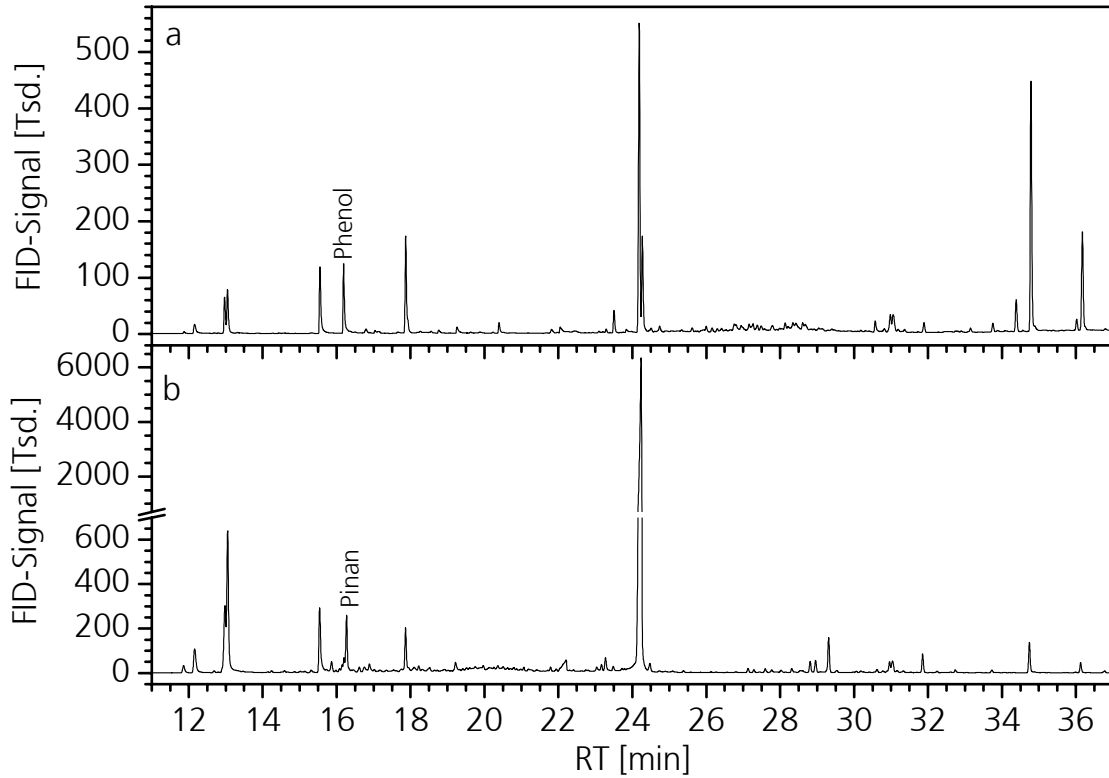


Bild 51: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G2m. a) in Prüfkammer am Tag 3, b) im μ -CTE bei 30 °C.

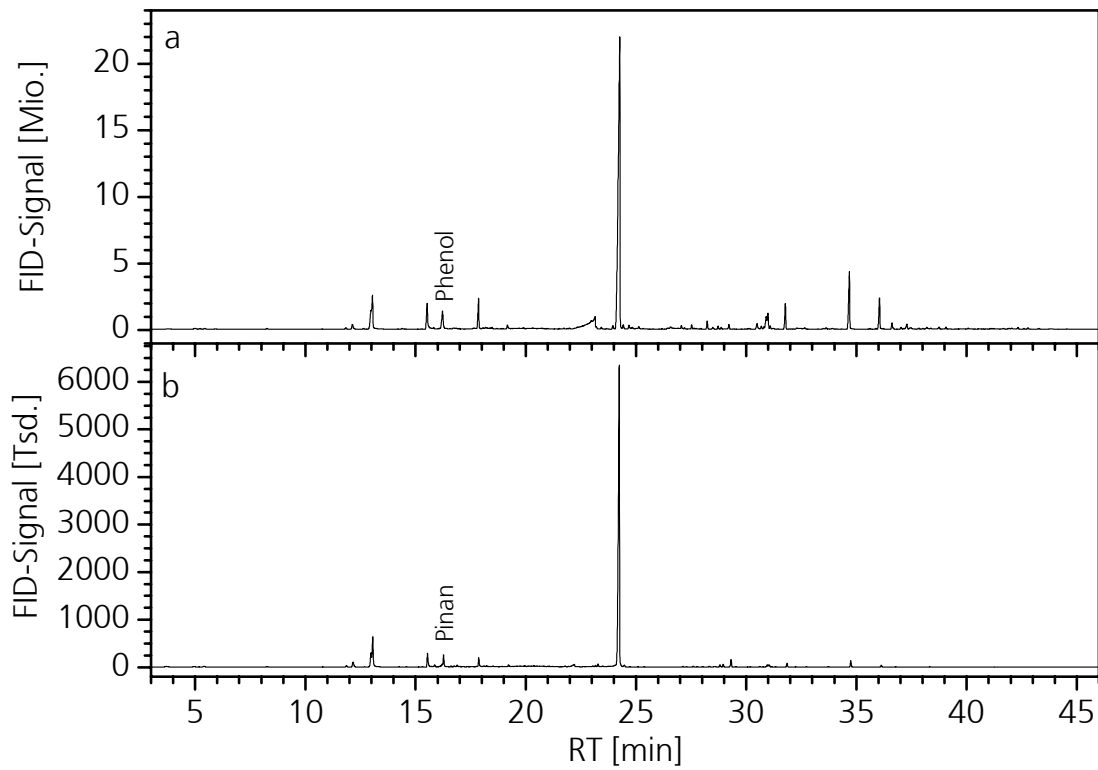


Bild 52: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G2m im μ -CTE. a) bei 60 °C, b) bei 30 °C.

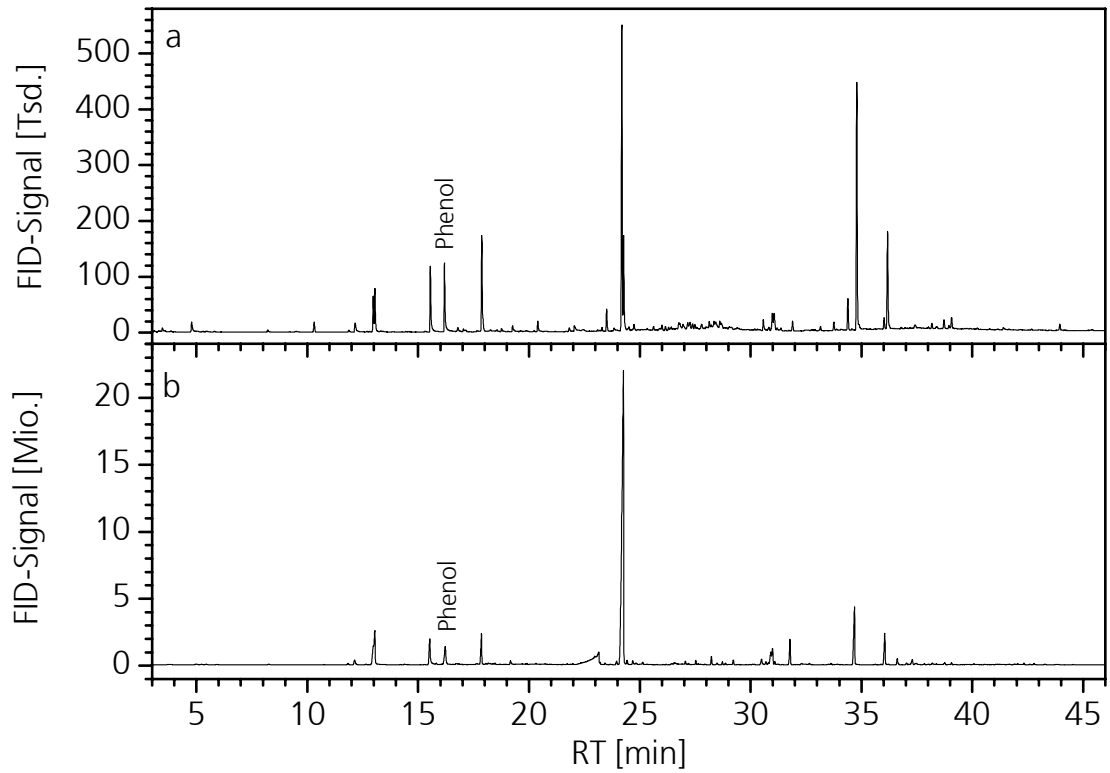


Bild 53: Vergleich der Emissionsbilder für Gummibodenbelag G2m. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) im μ -CTE bei 60 °C.

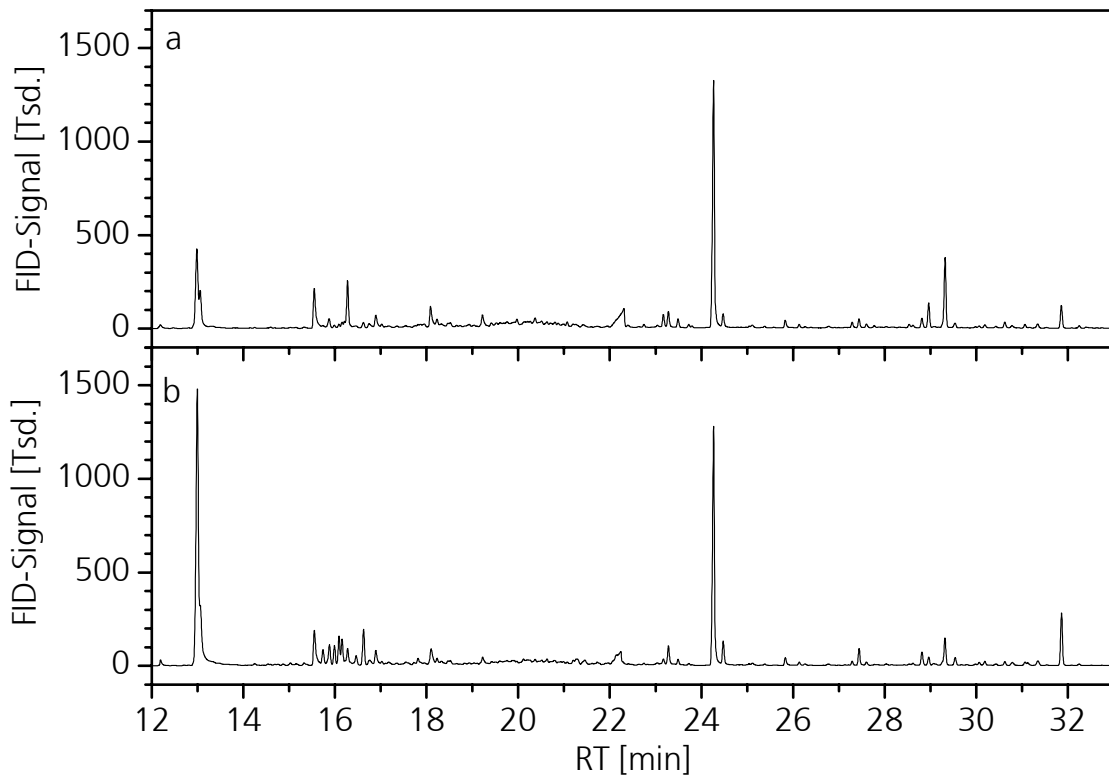


Bild 54: Vergleich der Emissionsbilder für Emissionsprüfkammer am Tag 3. a) Gummibodenbelag G3B, b) Gummibodenbelag G3A.

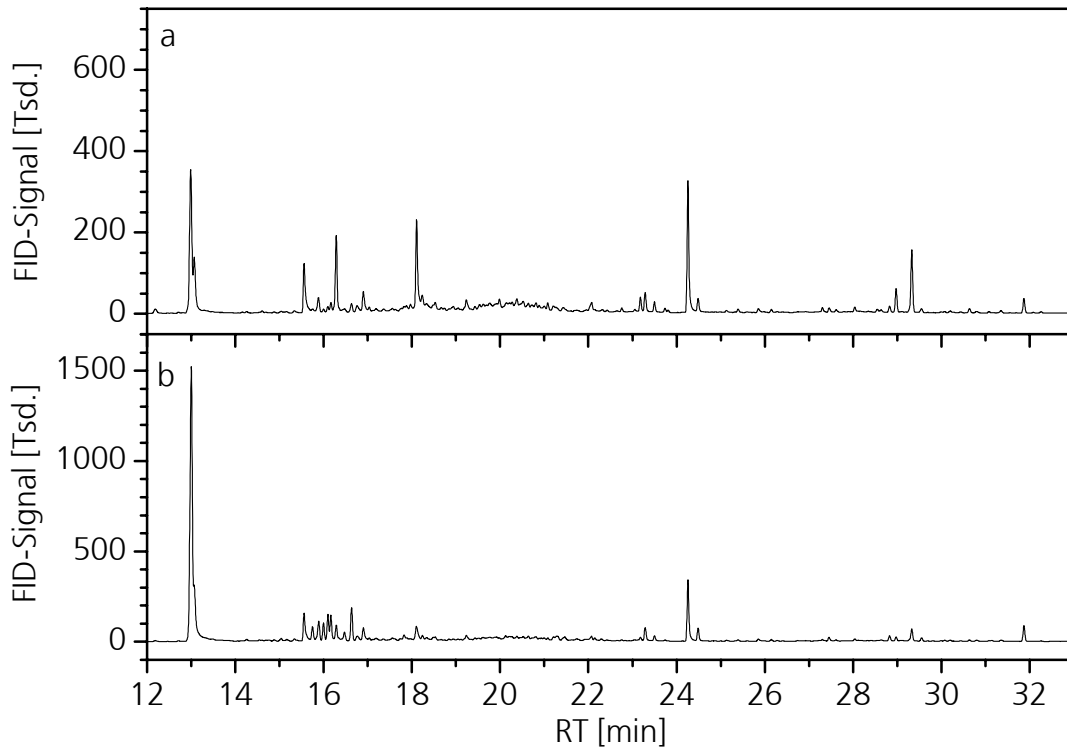


Bild 55: Vergleich der Emissionsbilder für μ -CTE bei 30 °C. a) Gummibodenbelag G3B, b) Gummibodenbelag G3A.

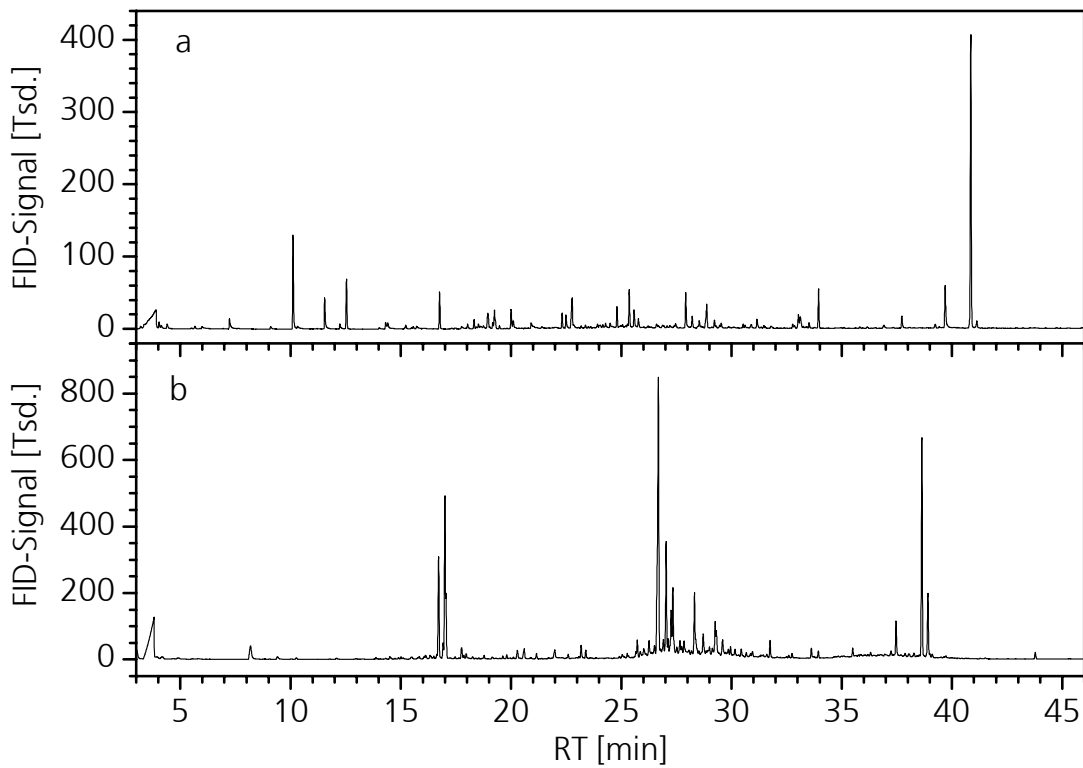


Bild 56: Vergleich der Emissionsbilder für Parkett H1 a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C.

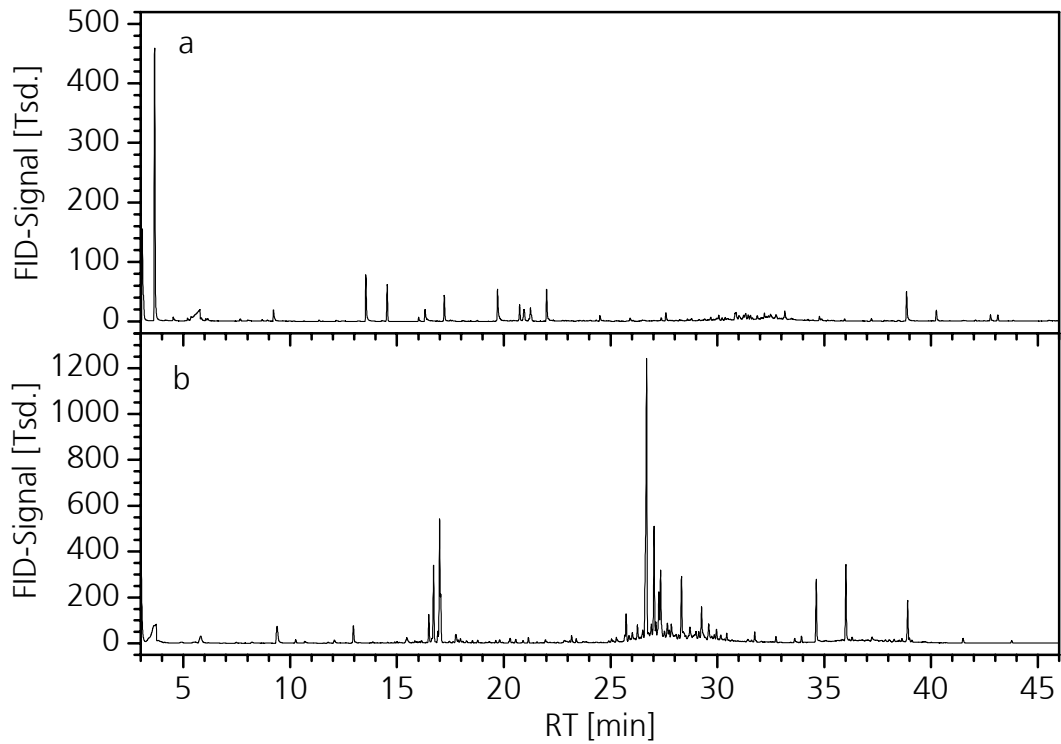


Bild 57: Vergleich der Emissionsbilder für Parkett H2 a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) im μ -CTE bei 30 °C.

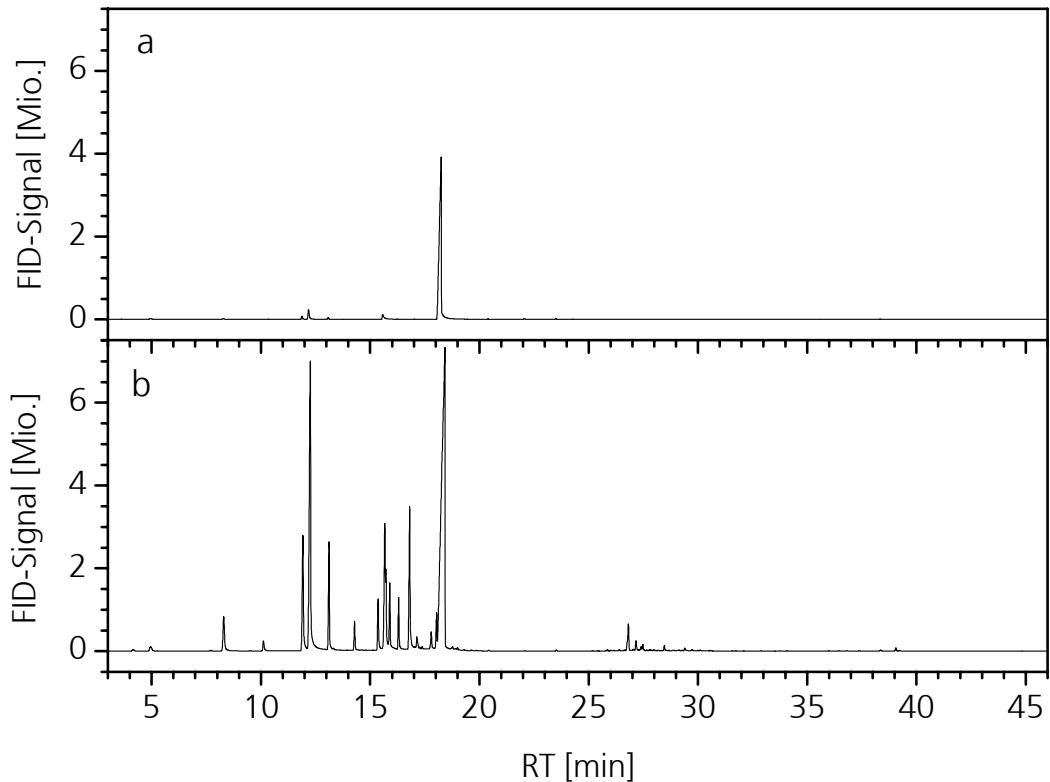


Bild 58: Vergleich der Emissionsbilder für Bodenbeschichtung B2. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C.

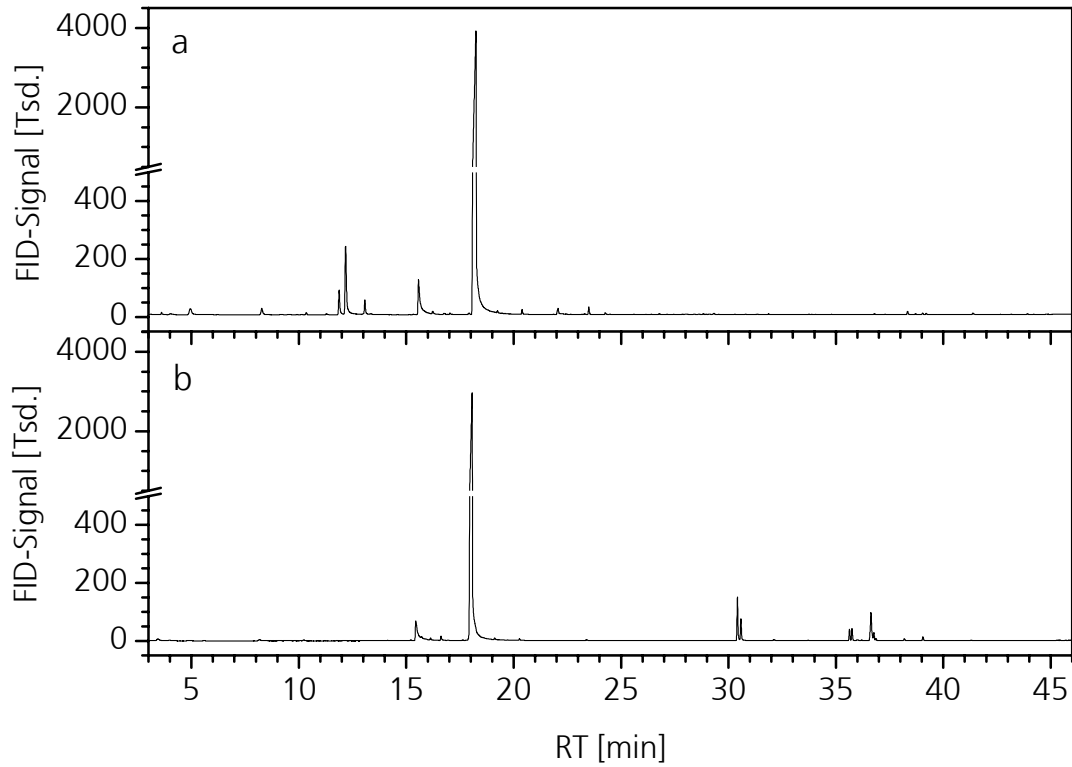


Bild 59: Vergleich der Emissionsbilder für Bodenbeschichtung B1. a) Emissionsprüfkammer am Tag 3, b) μ -CTE bei 30 °C.

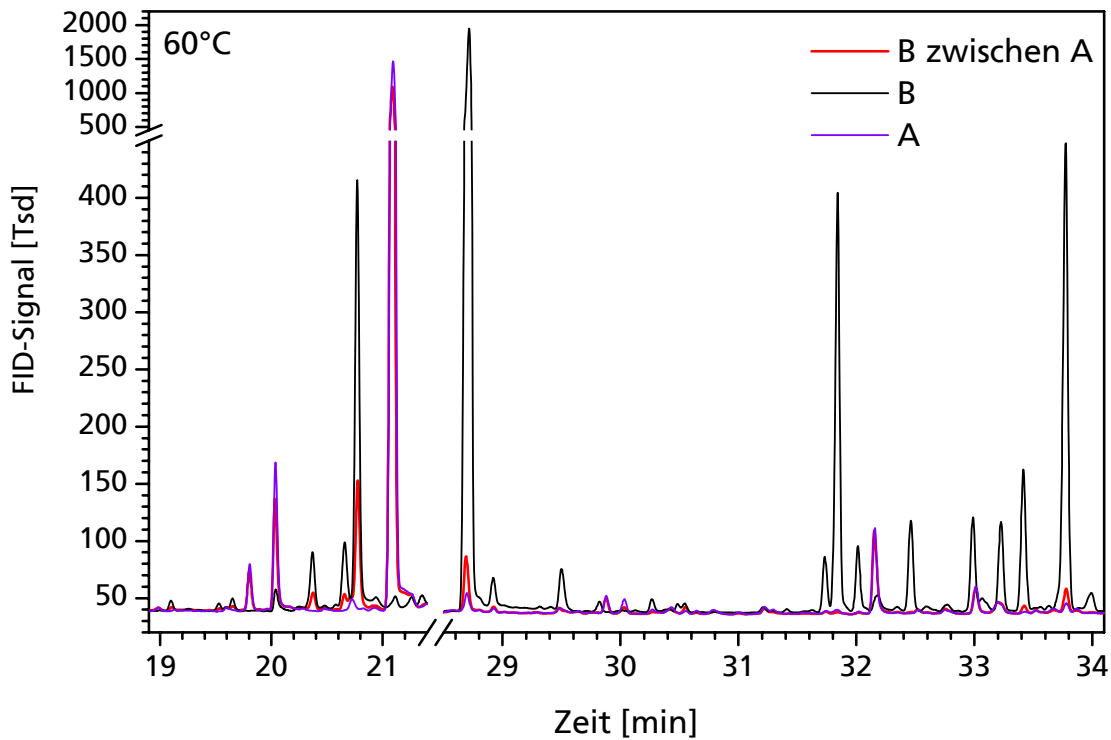


Bild 60: Funktionstest des Prüfstückhalters. Vergleich der Emissionen des Gummibodenbelags (B) mit und ohne Abschirmung durch einen PVC-Bodenbelag (A).

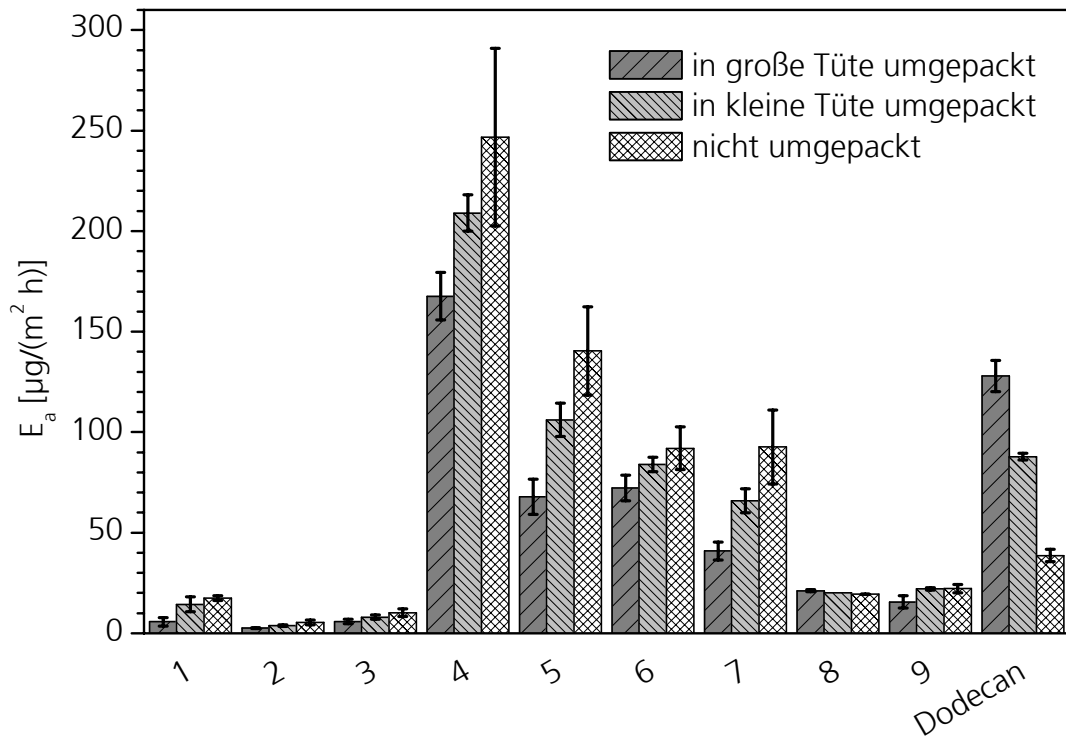


Bild 61: Einfluss der Verpackung auf die flächenspezifischen Emissionsraten.

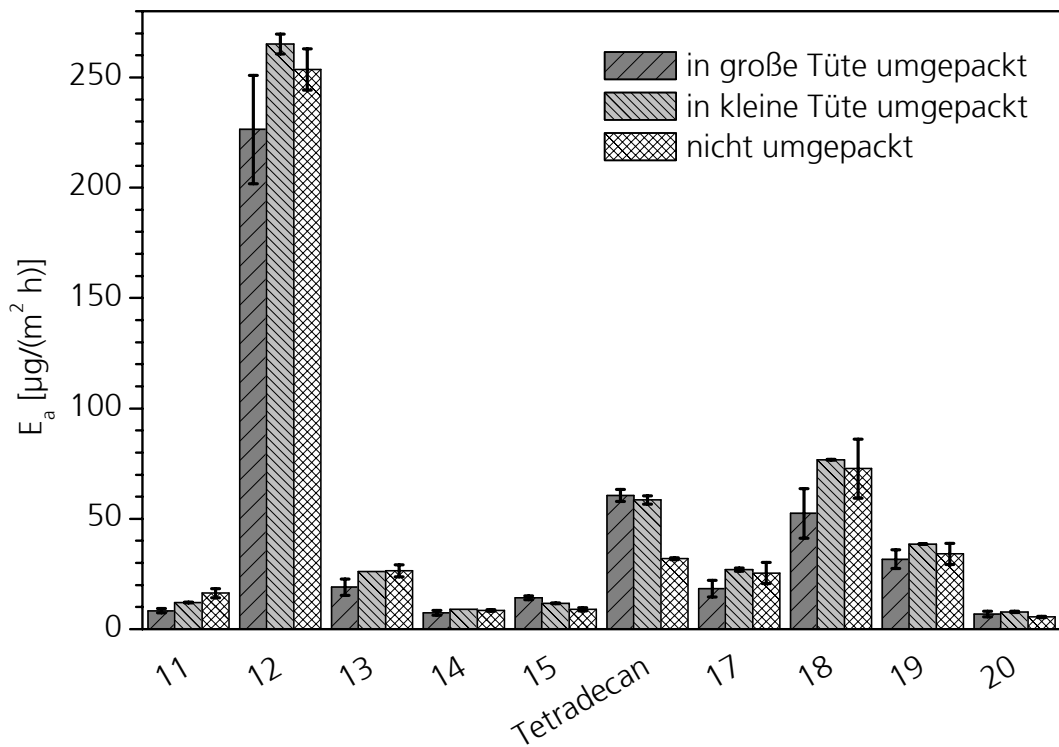


Bild 62: Einfluss der Verpackung auf die flächenspezifischen Emissionsraten.

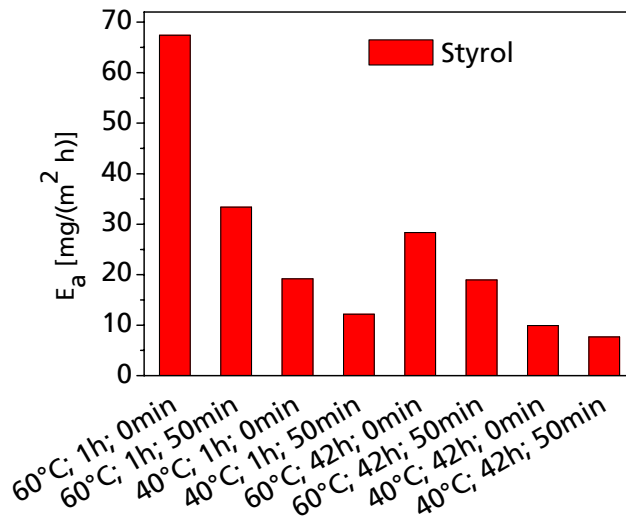


Bild 63: Vergleich des Einflusses der Vorkonditionierung, der Temperatur und der Lagerung.

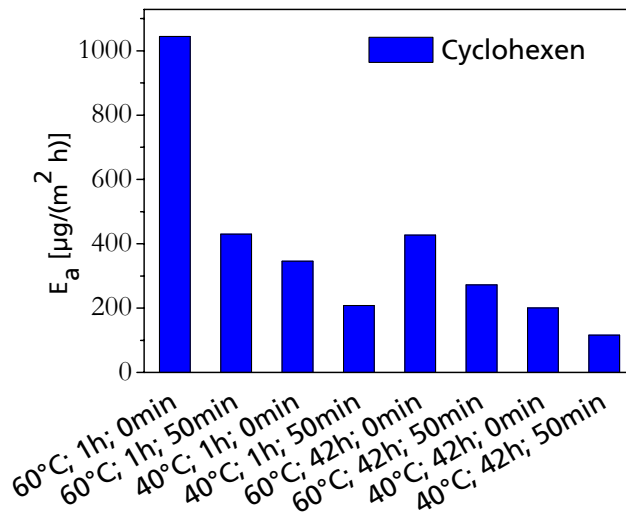


Bild 64: Vergleich des Einflusses der Vorkonditionierung, der Temperatur und der Lagerung.

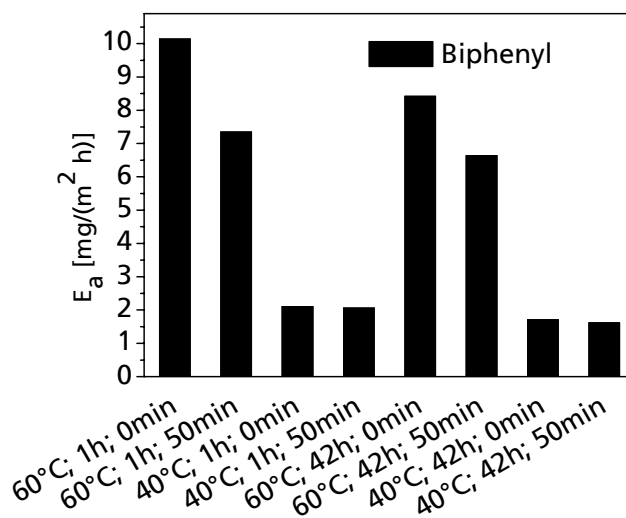


Bild 65: Vergleich des Einflusses der Vorkonditionierung, der Temperatur und der Lagerung.

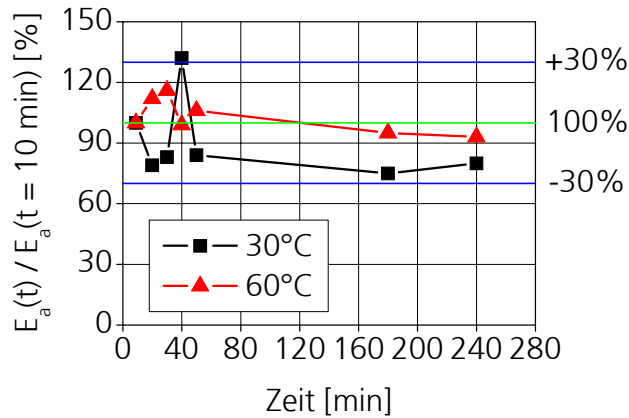


Bild 66: Einfluss der Lagerung vor der Extraktion im Fall eines elastischen Bodenbelags auf die flächenspezifische Emissionsrate von Styrol. Die Lagerung erfolgte in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$.

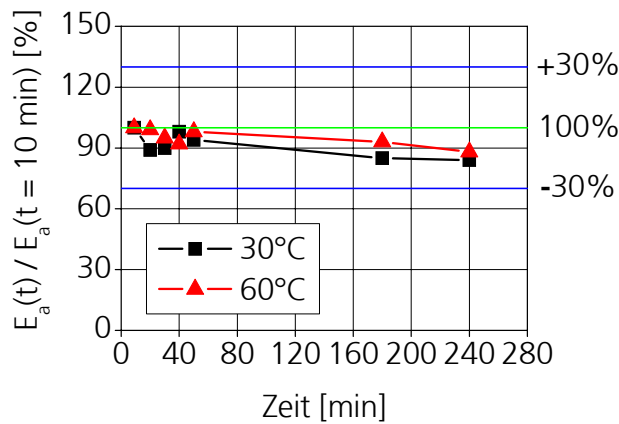


Bild 67: Einfluss der Lagerung vor der Extraktion im Fall eines elastischen Bodenbelags auf die flächenspezifische Emissionsrate von Benzothiazol. Die Lagerung erfolgte in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$.

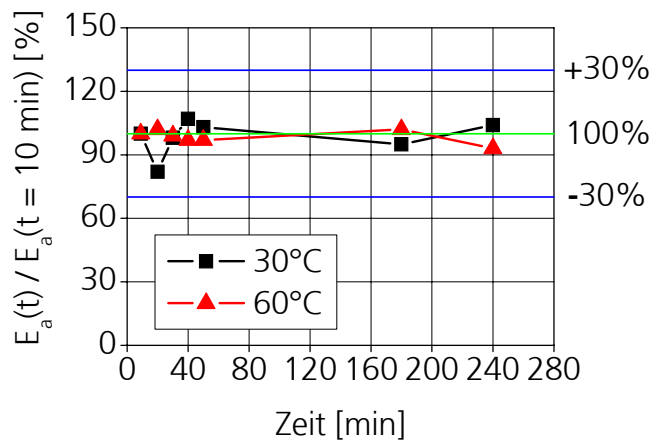


Bild 68: Einfluss der Lagerung vor der Extraktion im Fall eines elastischen Bodenbelags auf die flächenspezifische Emissionsrate von BHT. Die Lagerung erfolgte in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$.

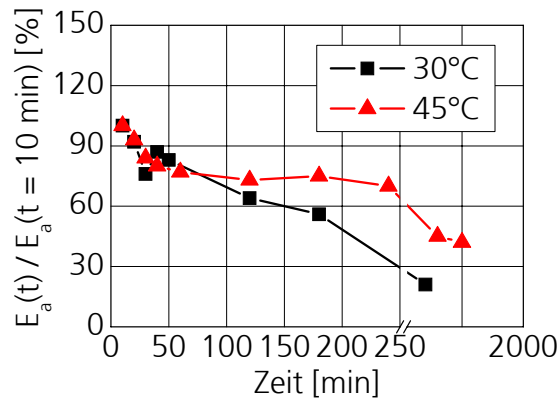


Bild 69: Einfluss der Lagerung vor der Extraktion im Fall eines textilen Bodenbelags auf die flächenspezifische Emissionsrate von Propylbenzol. Die Lagerung erfolgte in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$.

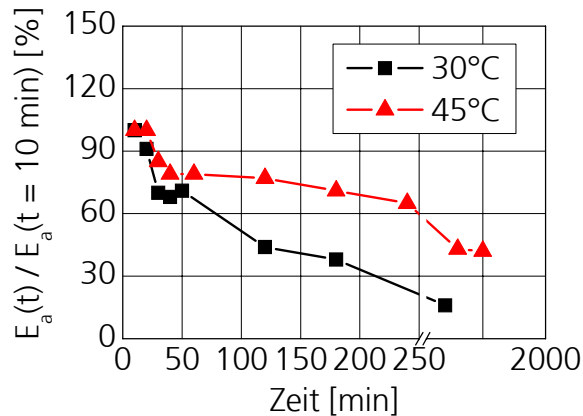


Bild 70: Einfluss der Lagerung vor der Extraktion im Fall eines textilen Bodenbelags auf die flächenspezifische Emissionsrate von Dodecan. Die Lagerung erfolgte in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$.

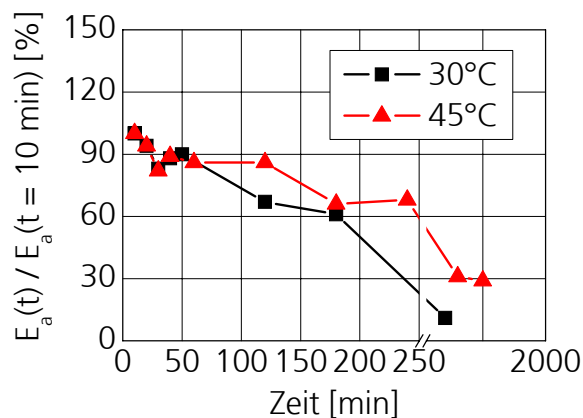


Bild 71: Einfluss der Lagerung vor der Extraktion im Fall eines textilen Bodenbelags auf die flächenspezifische Emissionsrate von 4-Phenylcyclohexen. Die Lagerung erfolgte in einer Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$.

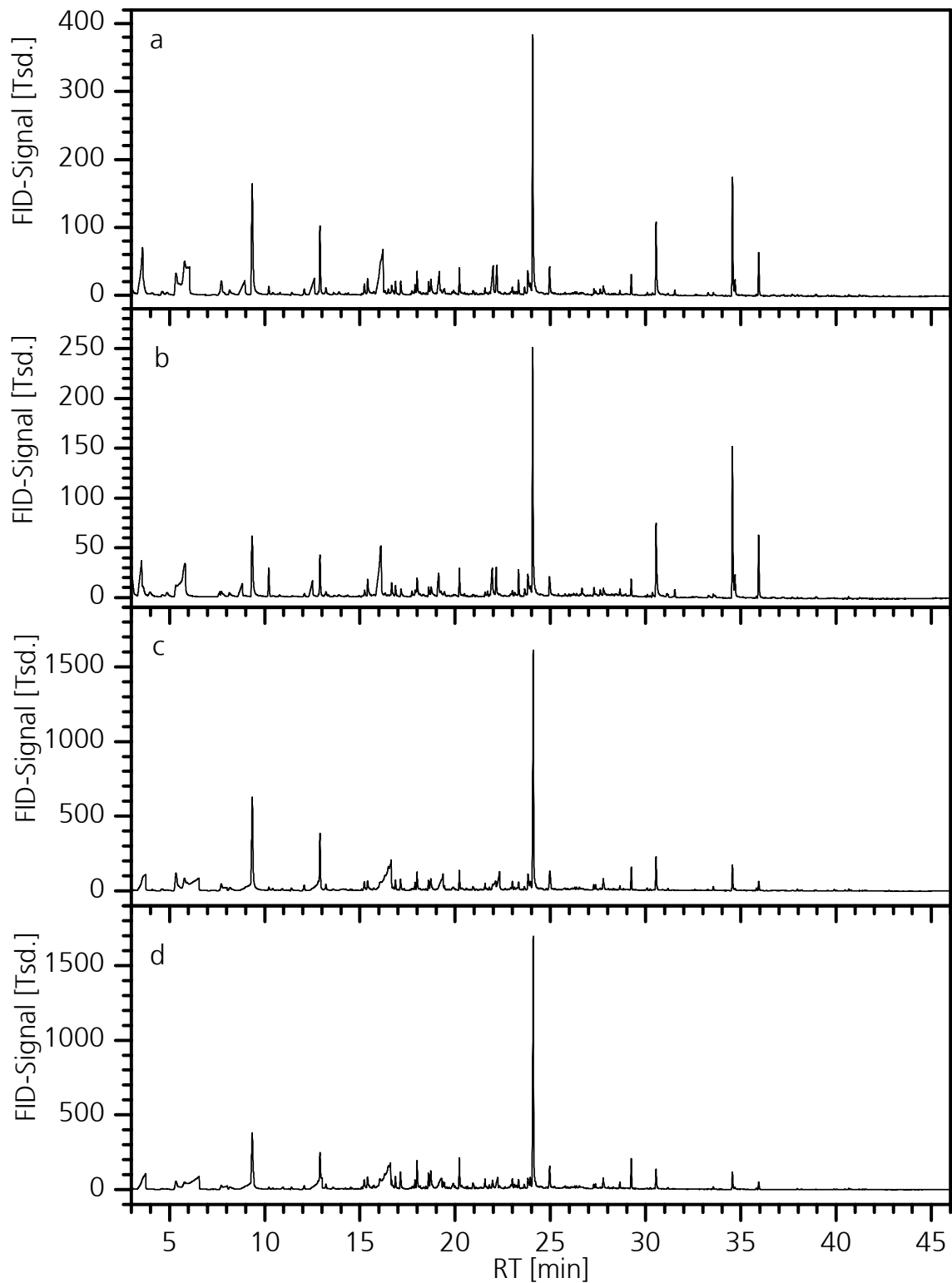


Bild 72: Vergleich der Emissionsbilder für den Linoleum-Bodenbelag L3m bei 30 °C. a) μ -CTE Kammermodus, b) μ -CTE Zellenmodus, c) TE-2 mit IBP-Prüfstückhalter, d) TE-2 mit TFI-Prüfstückhalter.

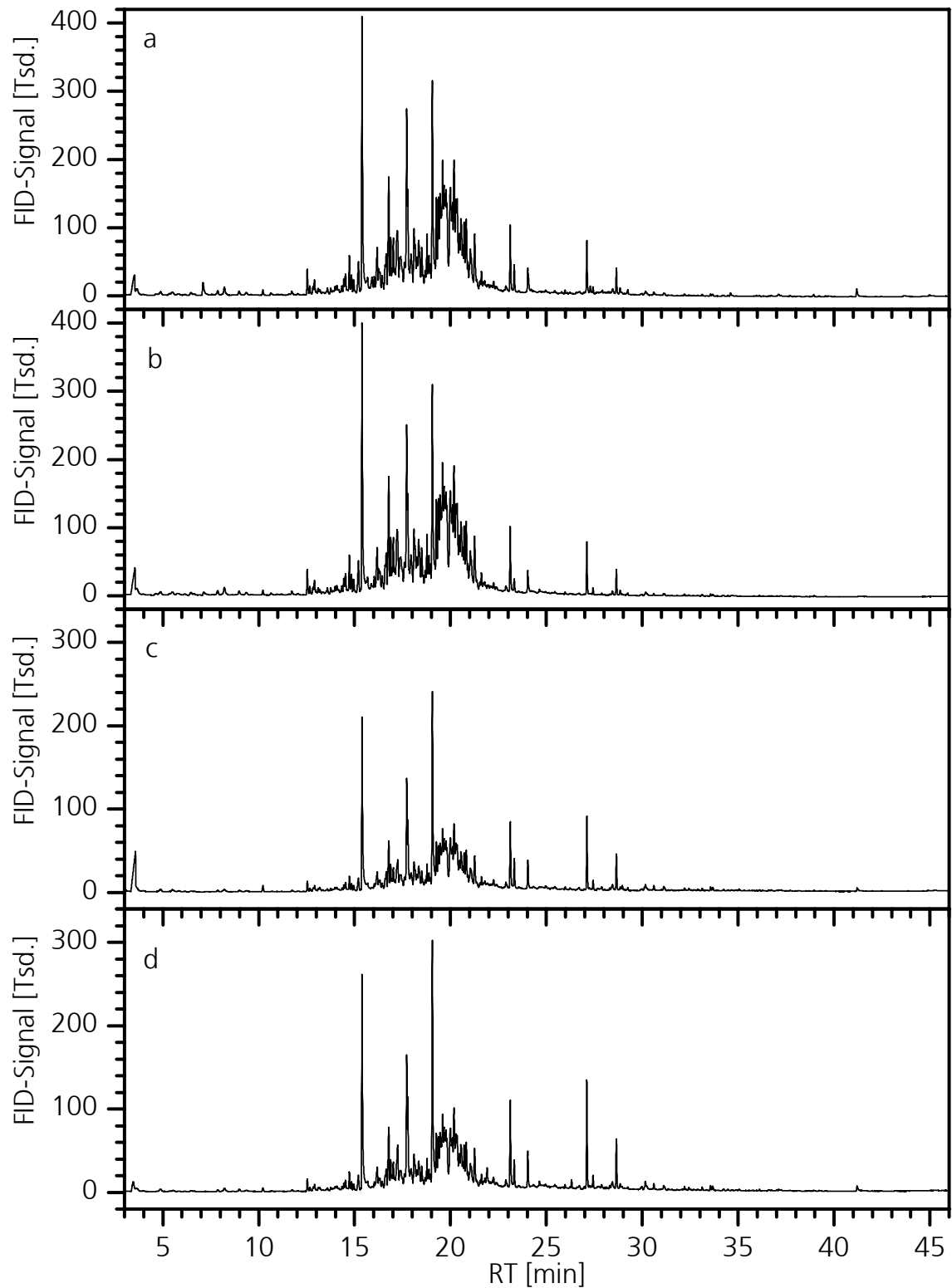


Bild 73: Vergleich der Emissionsbilder für den Teppichboden T4 bei 30 °C. a) μ -CTE Kammermodus, b) μ -CTE Zellenmodus, c) TE-2 mit IBP-Prüfstückhalter, d) TE-2 mit TFI-Prüfstückhalter.

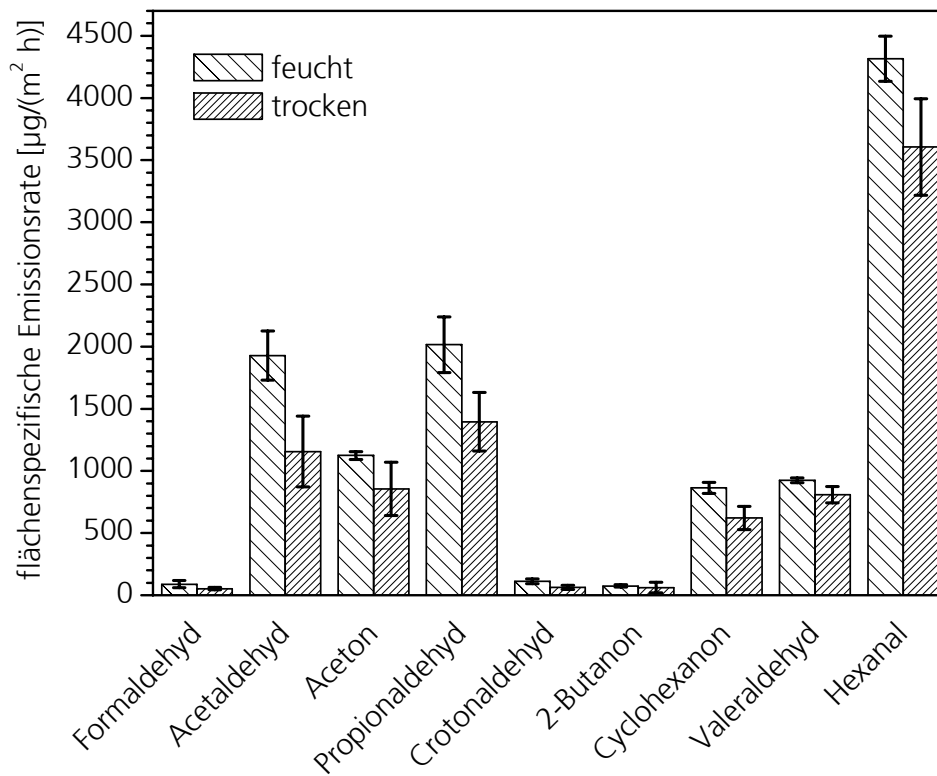


Bild 74: Vergleich der Emissionen bei Verwendung von Helium mit 50 % r. F. bzw. von trockenem Helium. Probenahme auf DNPH-Kartuschen von t = 0 min - 60 min.

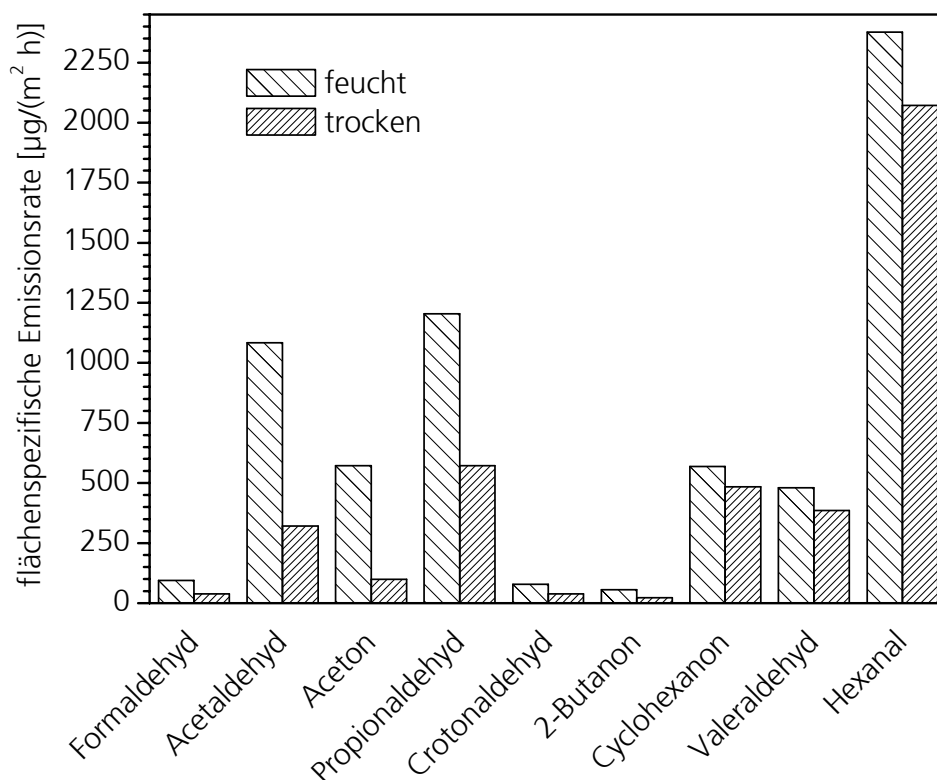


Bild 75: Vergleich der Emissionen bei Verwendung von Helium mit 50 % r. F. bzw. von trockenem Helium. Probenahme auf DNPH-Kartuschen von t = 61 min - 121 min.

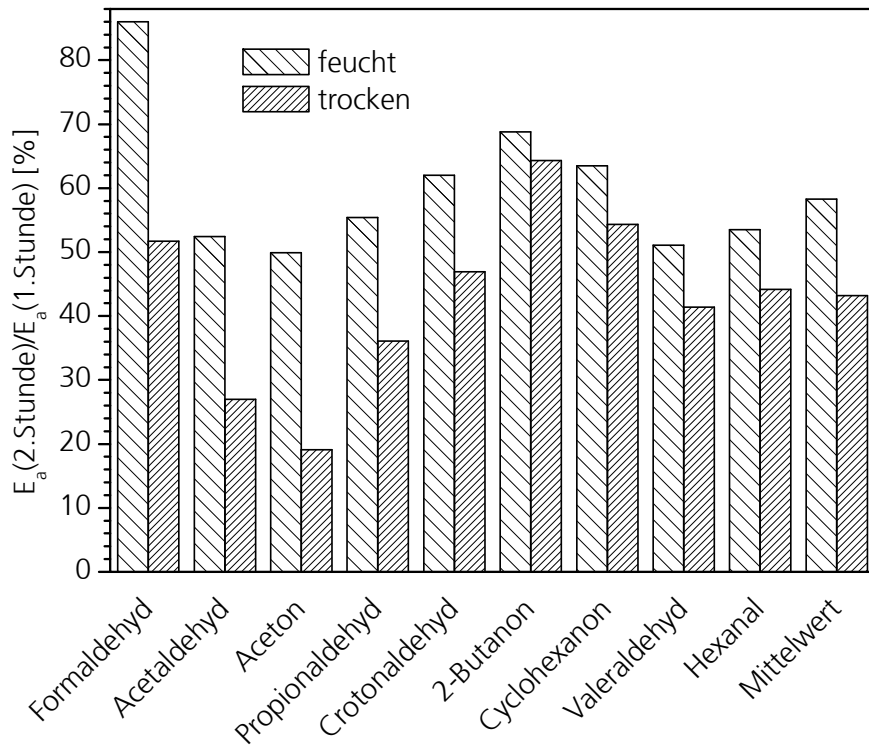


Bild 76: Abfall der Emissionen von der ersten zur zweiten Stunde bei Verwendung von Helium mit 50 % r. F. bzw. von trockenem Helium. Probenahme auf DNPH-Kartuschen.

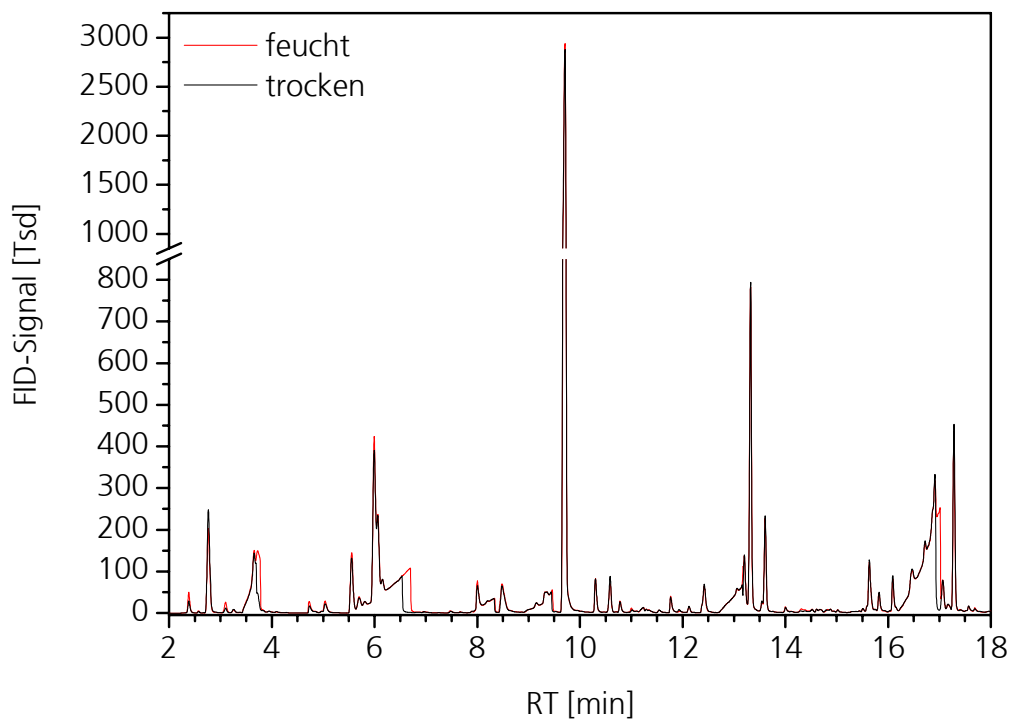


Bild 77: Vergleich der Emissionen bei Verwendung von Helium mit 50 % r. F. bzw. von trockenem Helium. Probenahme auf Tenax TA[®]-Adsorberröhrchen von t = 25 min - 50 min.

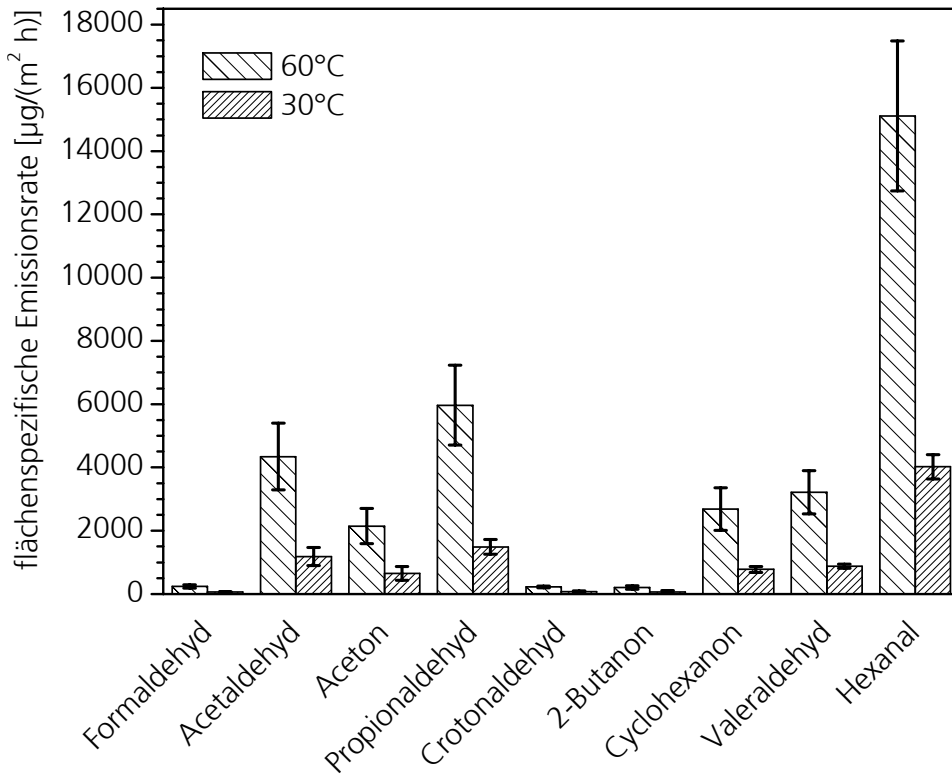


Bild 78: Vergleich der Emissionen bei 60 °C und 30 °C. Probenahme auf DNPH-Kartuschen von t = 0 min bis t = 60 min.

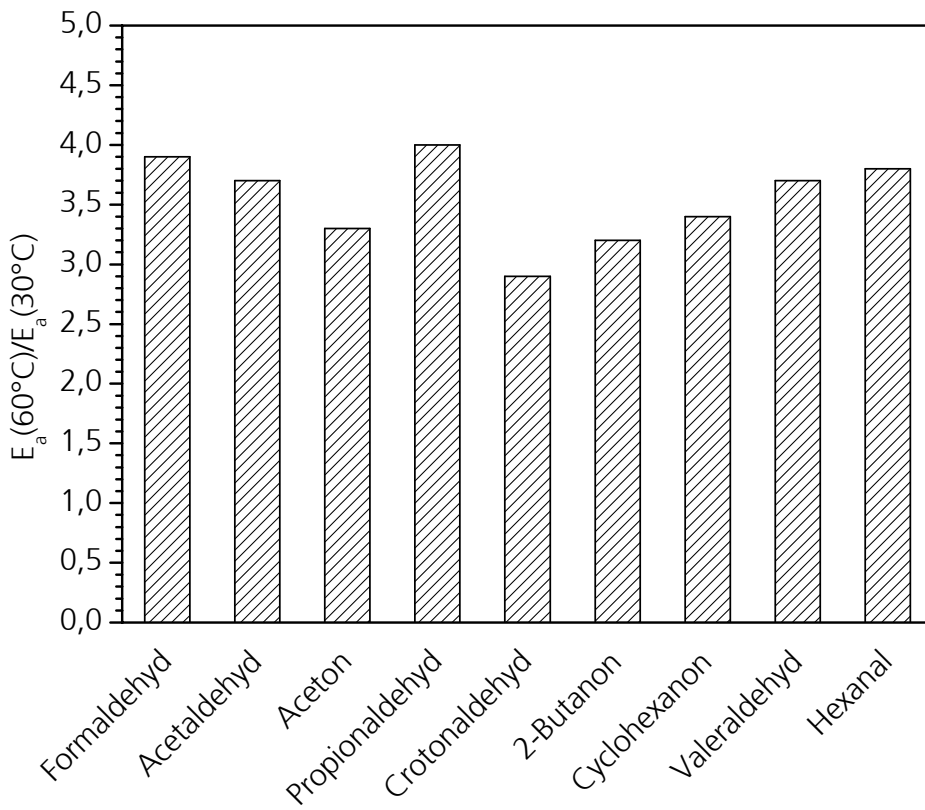


Bild 79: Zunahme der Emissionen bei einer Temperaturerhöhung von 30 °C auf 60 °C. Probenahme auf DNPH-Kartuschen von t = 0 min bis t = 60 min.

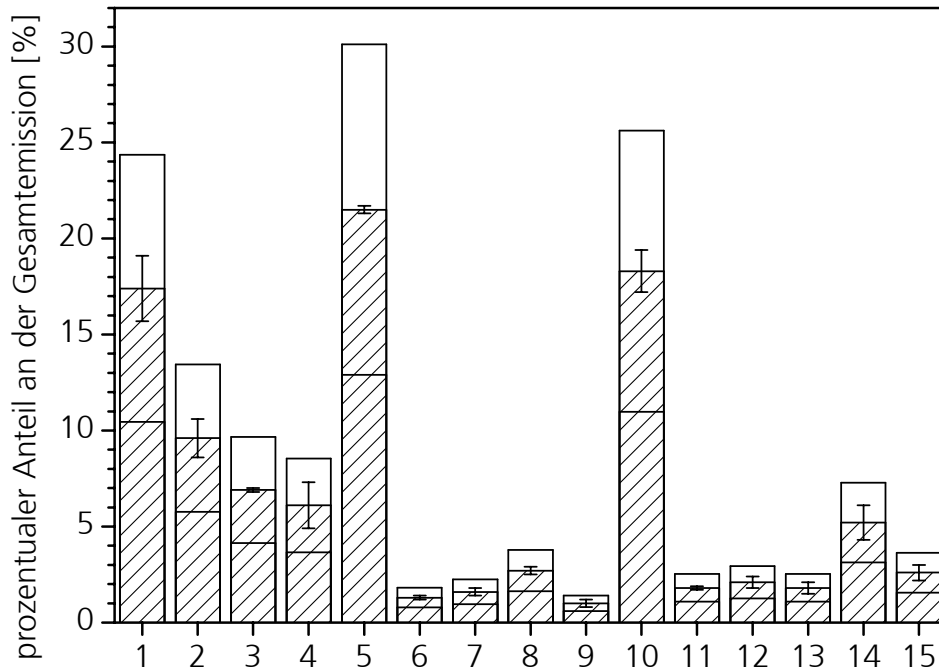


Bild 80: Prozentuale Anteile der Emissions-Hauptkomponenten beim Gummibodenbelag G2o ohne Lack. Dargestellt sind die Ergebnisse für 3 Messungen inkl. Fehlerbalken und einem Toleranzbereich von $\pm 40\%$. Thermoextraktion im μ -CTE bei 30 °C. Die Probenahme erfolgte von 45 min bis 93 min.

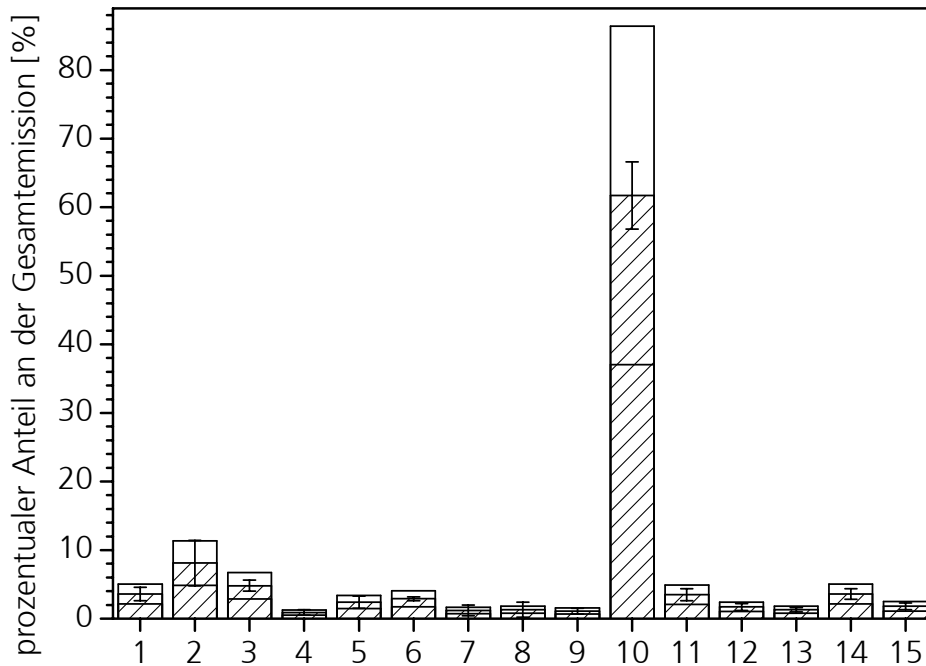


Bild 81: Prozentuale Anteile der Emissions-Hauptkomponenten beim Gummi-Bodenbelag G2m mit Lack. Dargestellt sind die Ergebnisse für 4 Messungen inkl. Fehlerbalken und einem Toleranzbereich von $\pm 40\%$. Thermoextraktion im μ -CTE bei 30 °C. Die Probenahme erfolgte von 40 min bis 70 min.

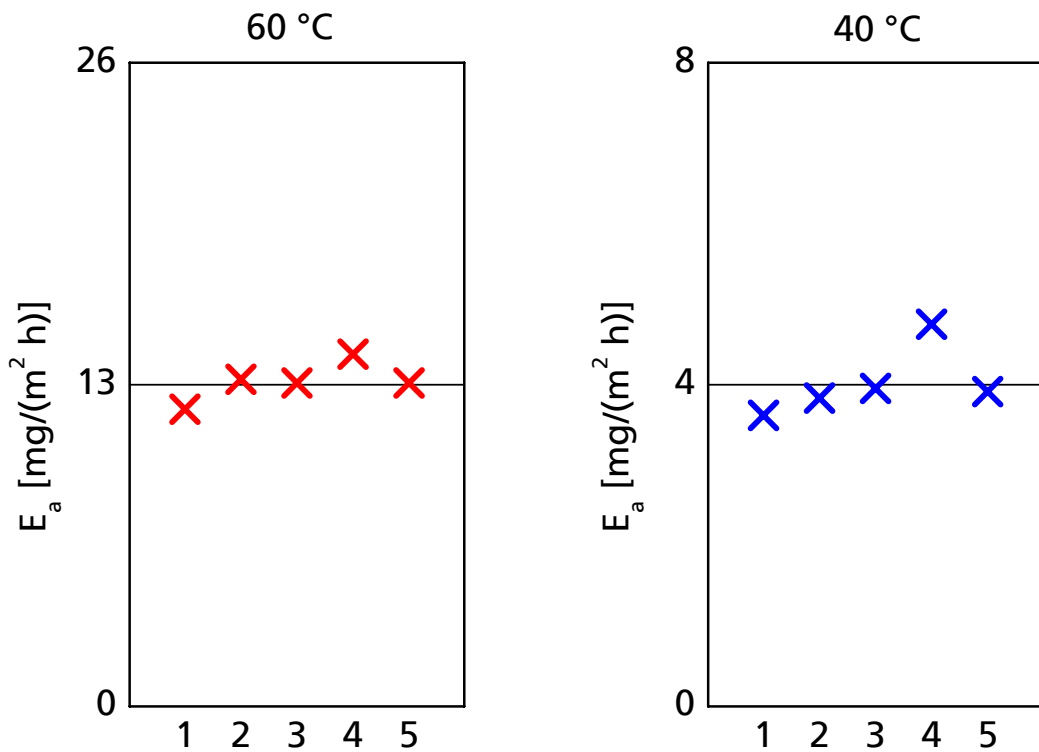


Bild 82: Vergleich der Schwankungen der Summenwerte bei fünf Messungen je Temperatur (Gummibodenbelag G1; gleiche Nummer bedeutet gleiche Verpackungseinheit).

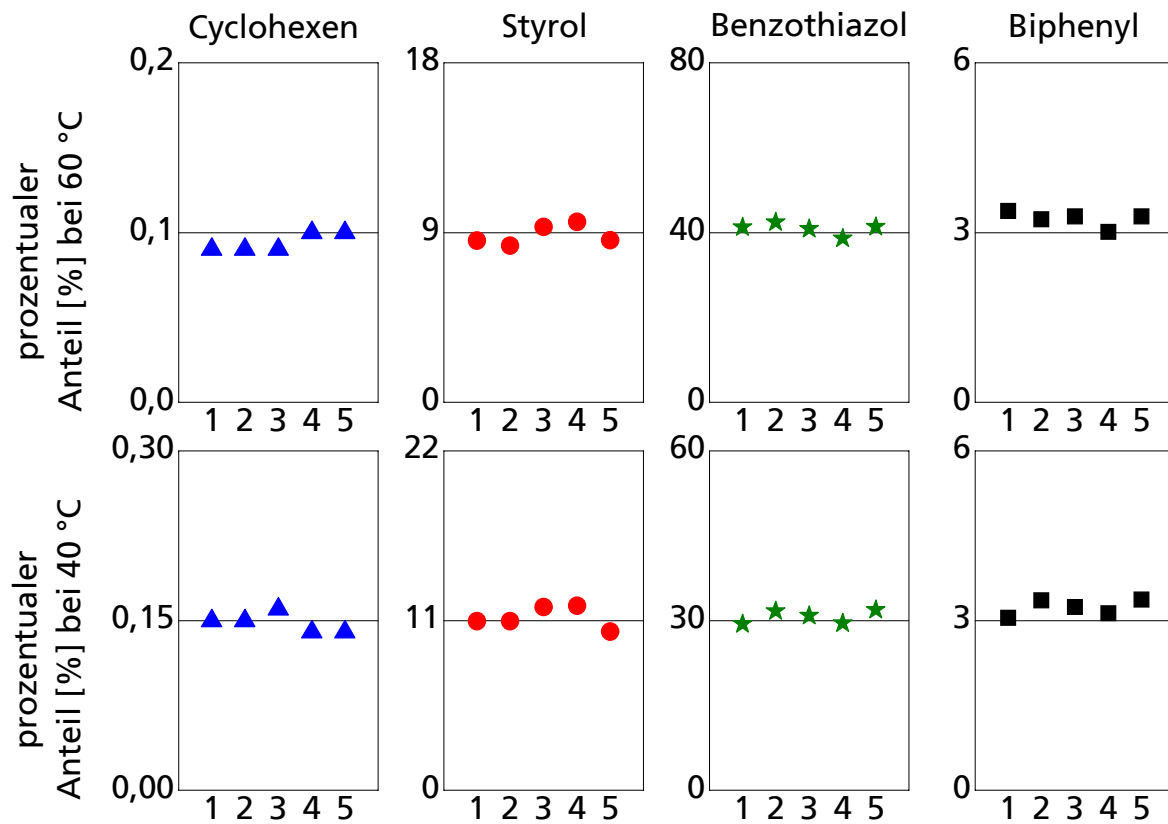


Bild 83: Vergleich der Schwankungen der prozentualen Anteile beispielhaft für vier Substanzen bei fünf Messungen je Temperatur (Gummibodenbelag G1; gleiche Nummer bedeutet gleiche Verpackungseinheit).

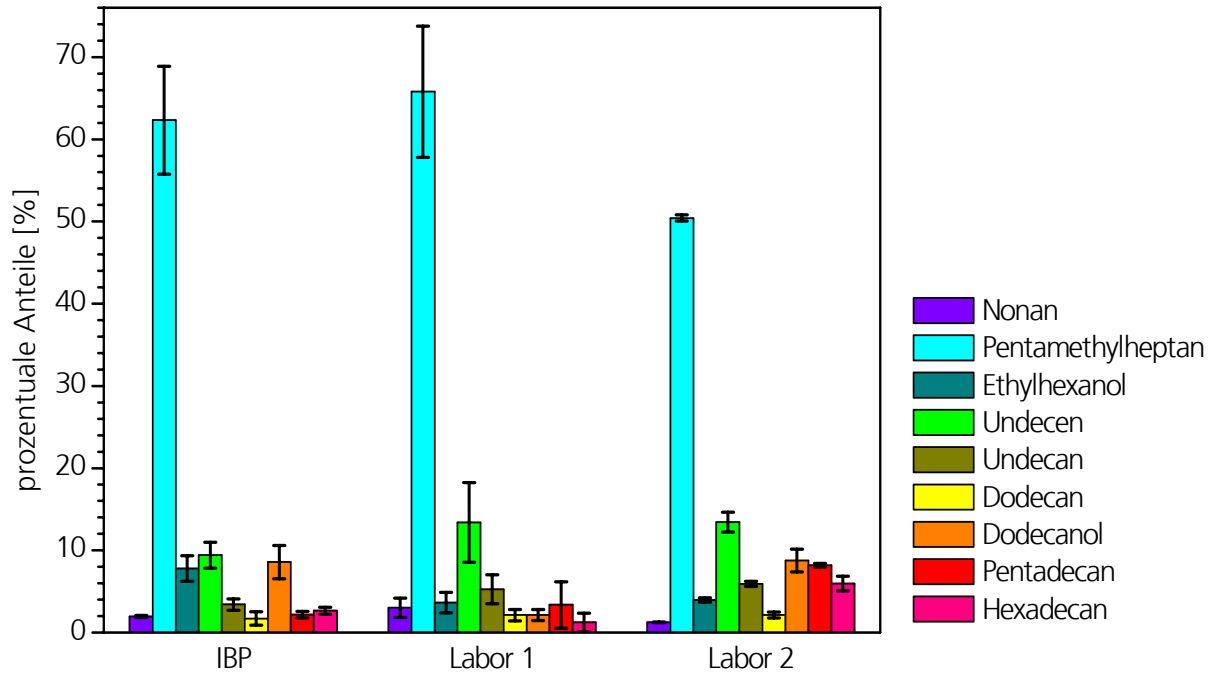


Bild 84: Laborinterne Schwankungen im Vergleich zur Abweichung zwischen drei Untersuchungsstellen bei einer Messung mit dem μ -CTE bei 30 °C.

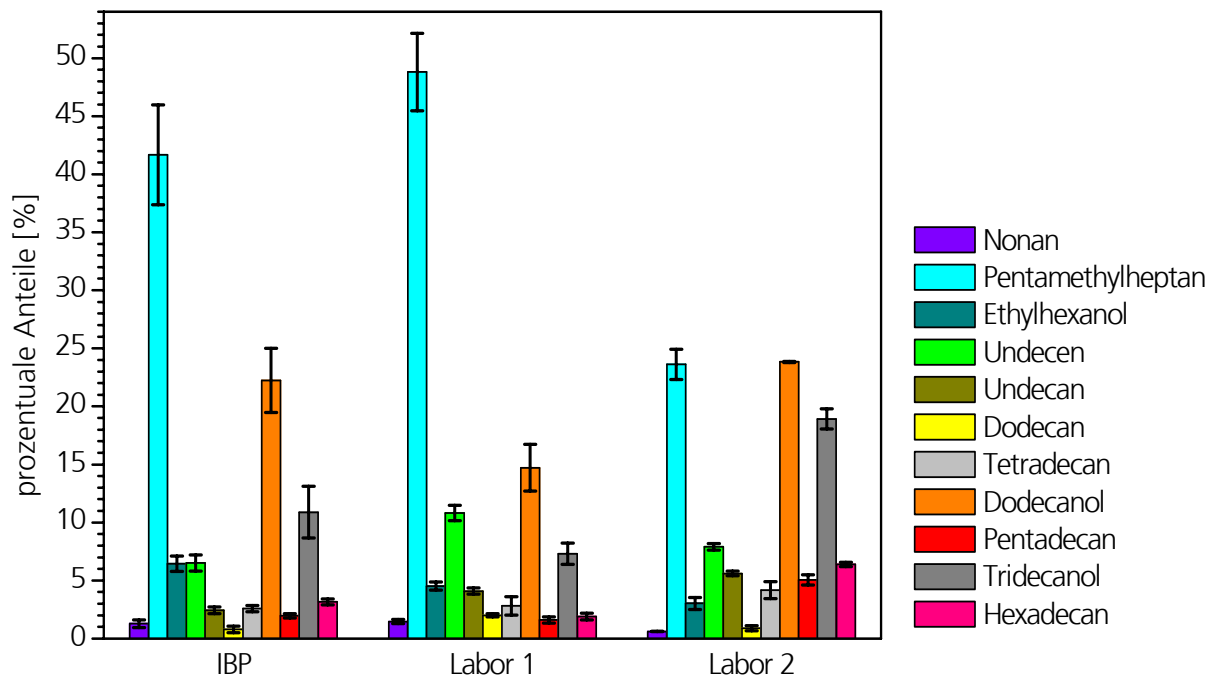


Bild 85: Laborinterne Schwankungen im Vergleich zur Abweichung zwischen drei Untersuchungsstellen bei einer Messung mit dem μ -CTE bei 60 °C.

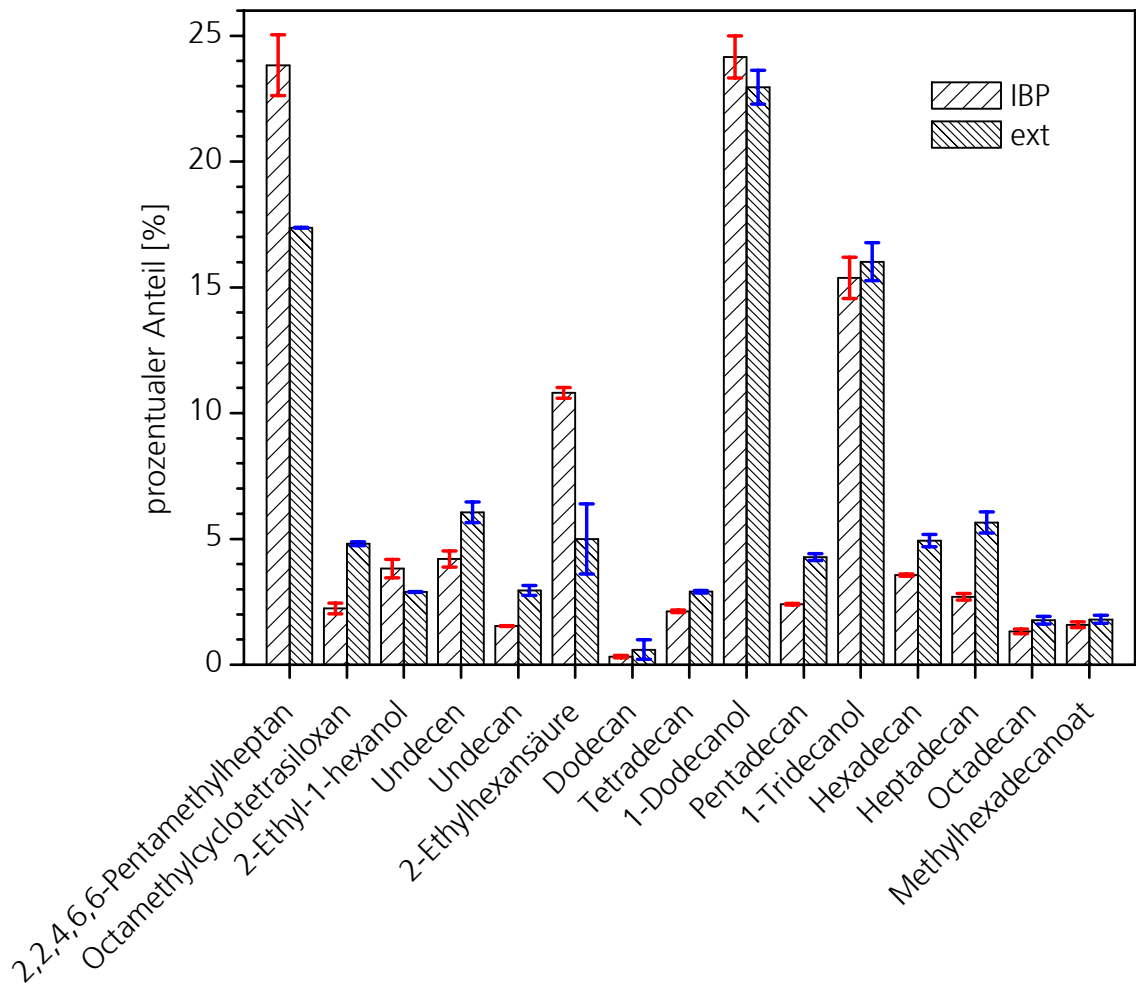


Bild 86: Messung mit dem TE-2 bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 1.

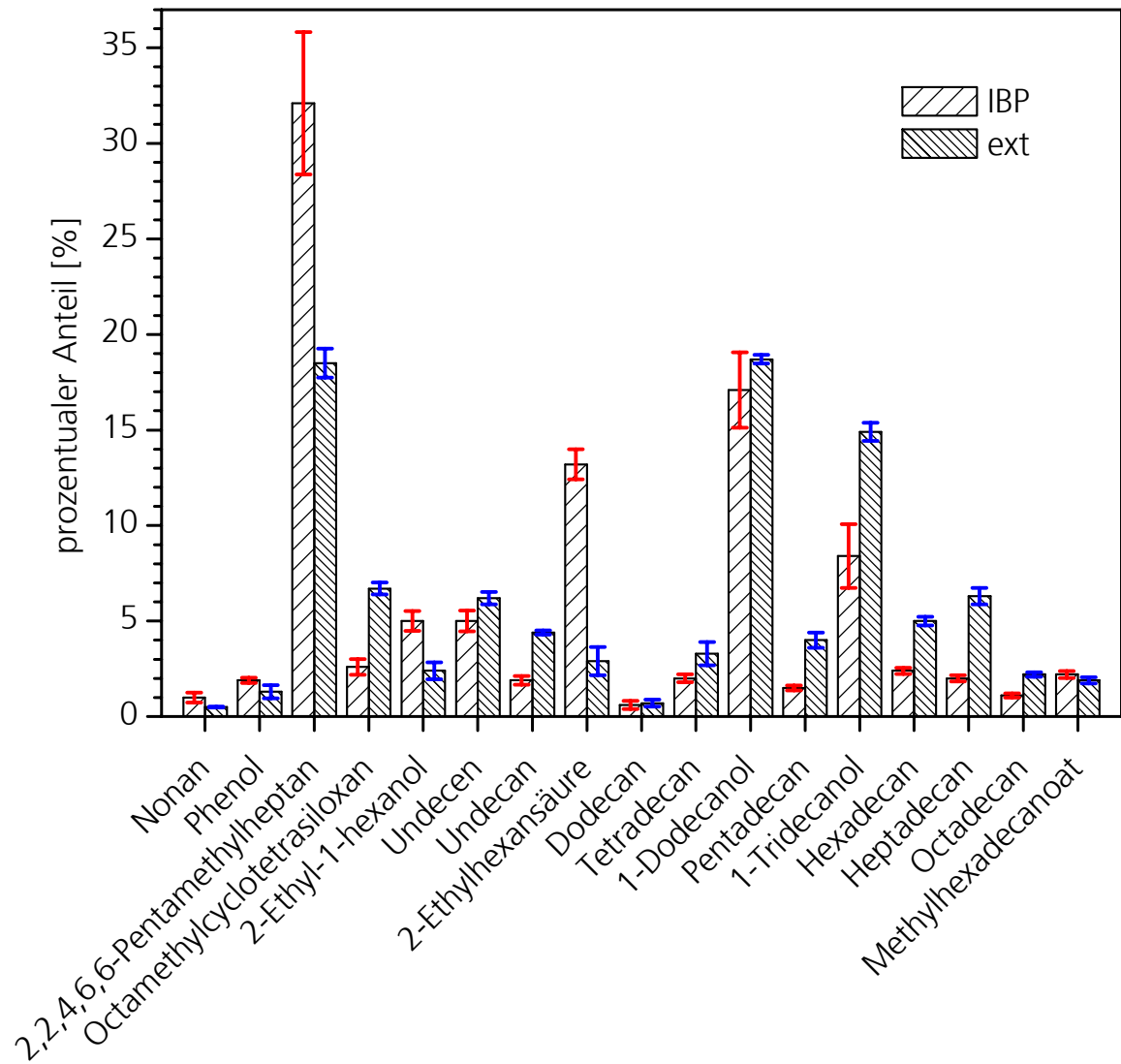


Bild 87: Messung mit dem μ -CTE bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 1.

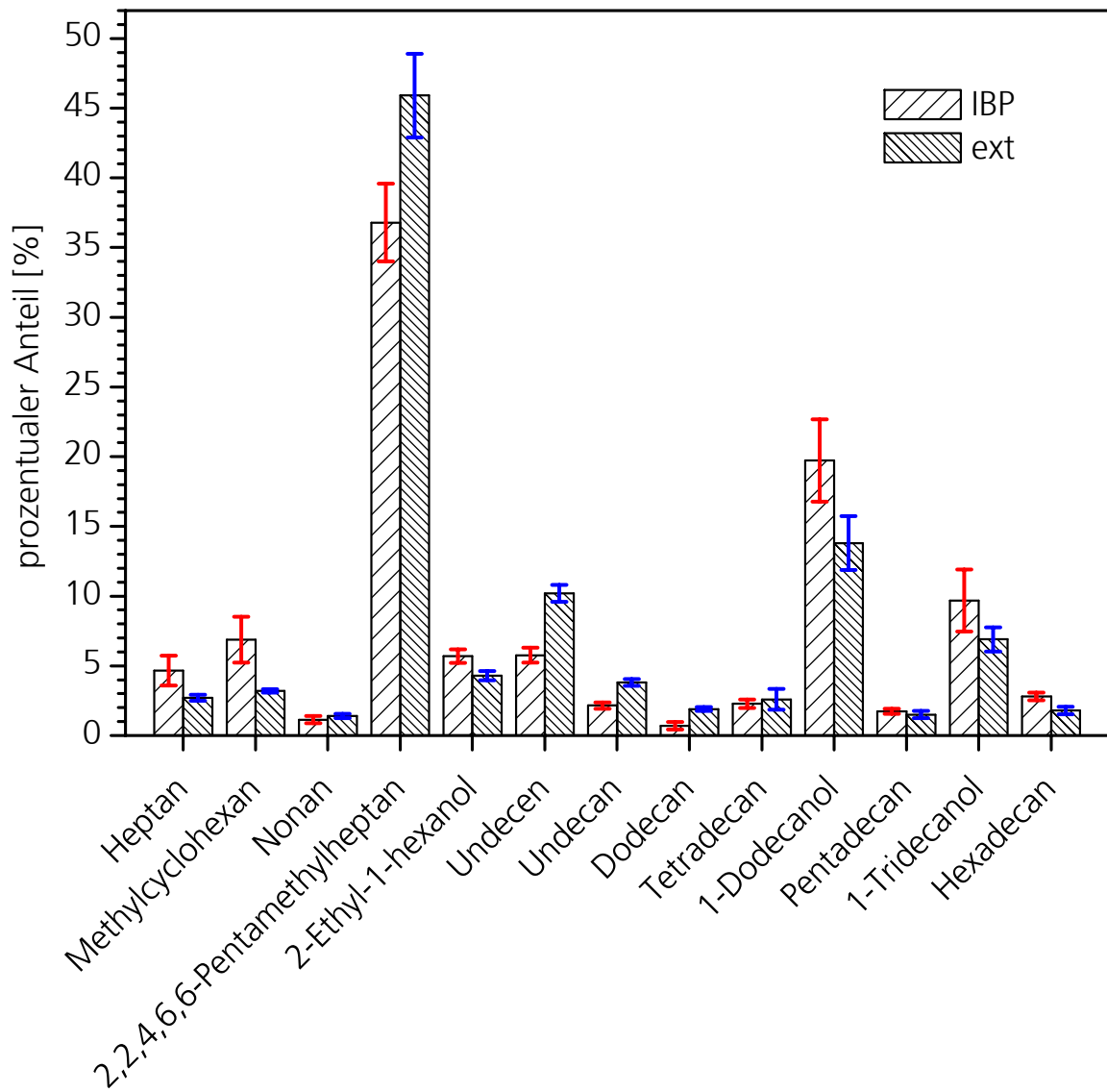


Bild 88: Messung mit dem μ -CTE bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 2.

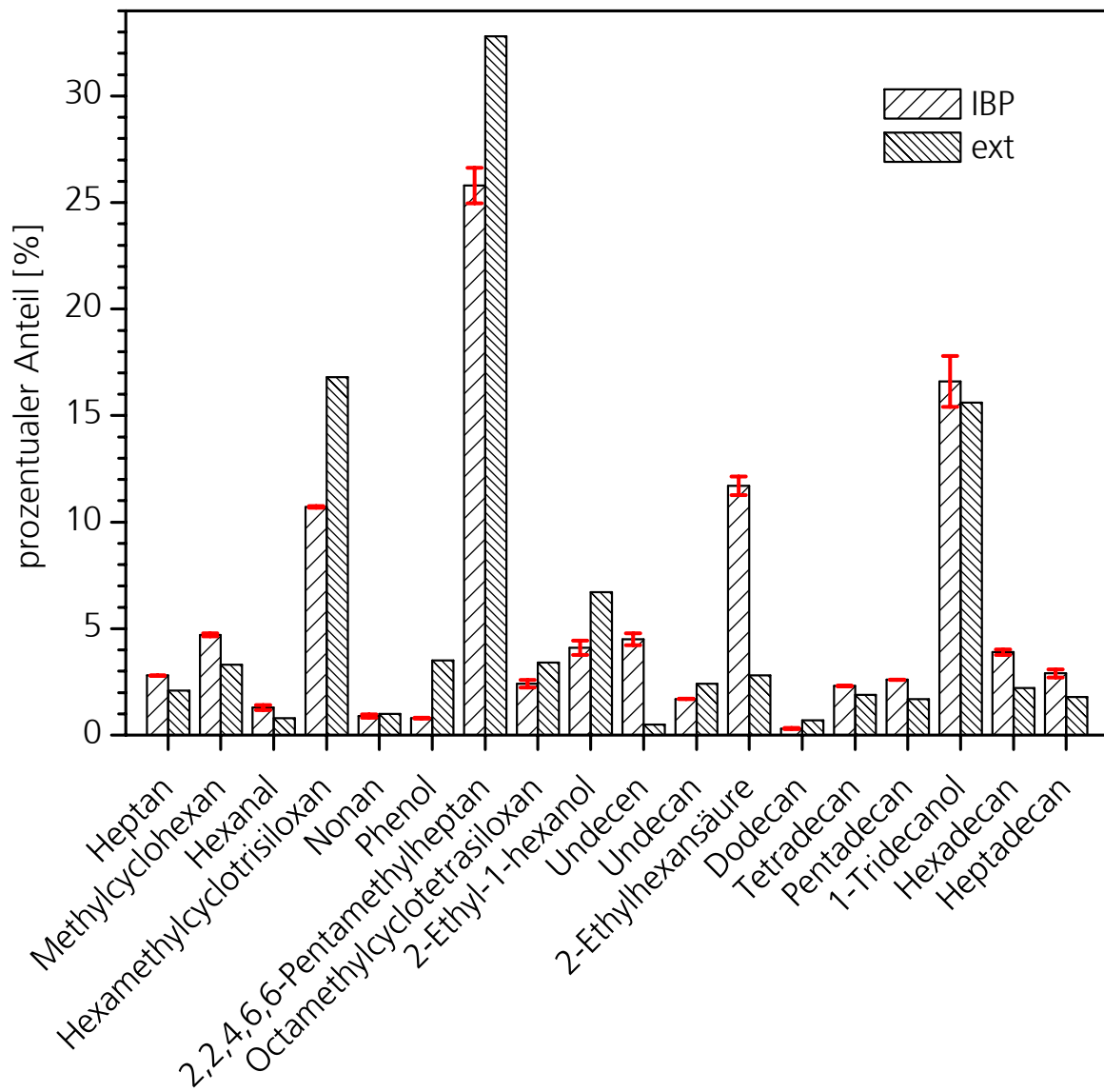


Bild 89: Messung mit dem TE-2 bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 3.

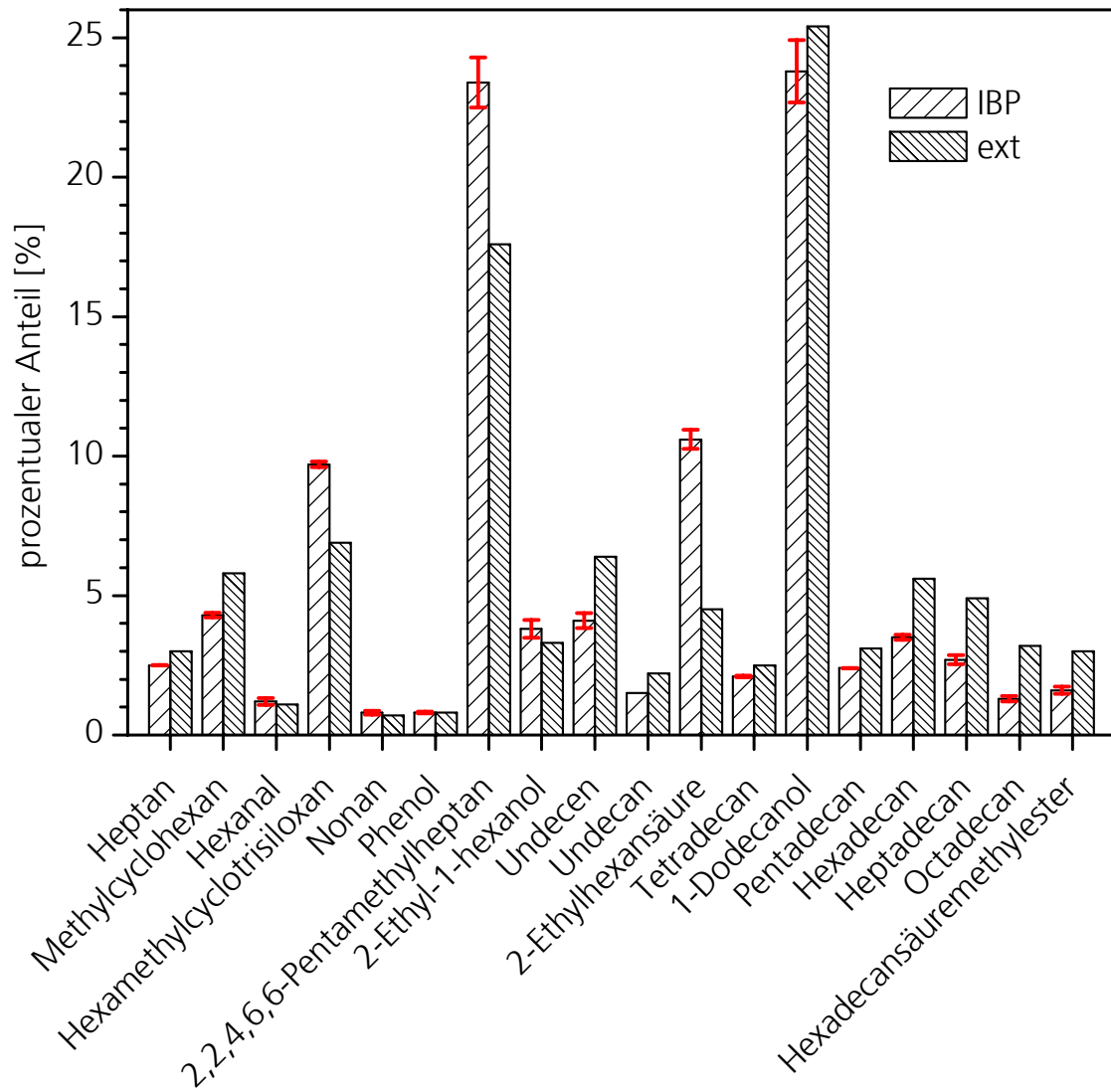


Bild 90: Messung mit dem TE-2 bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 4.

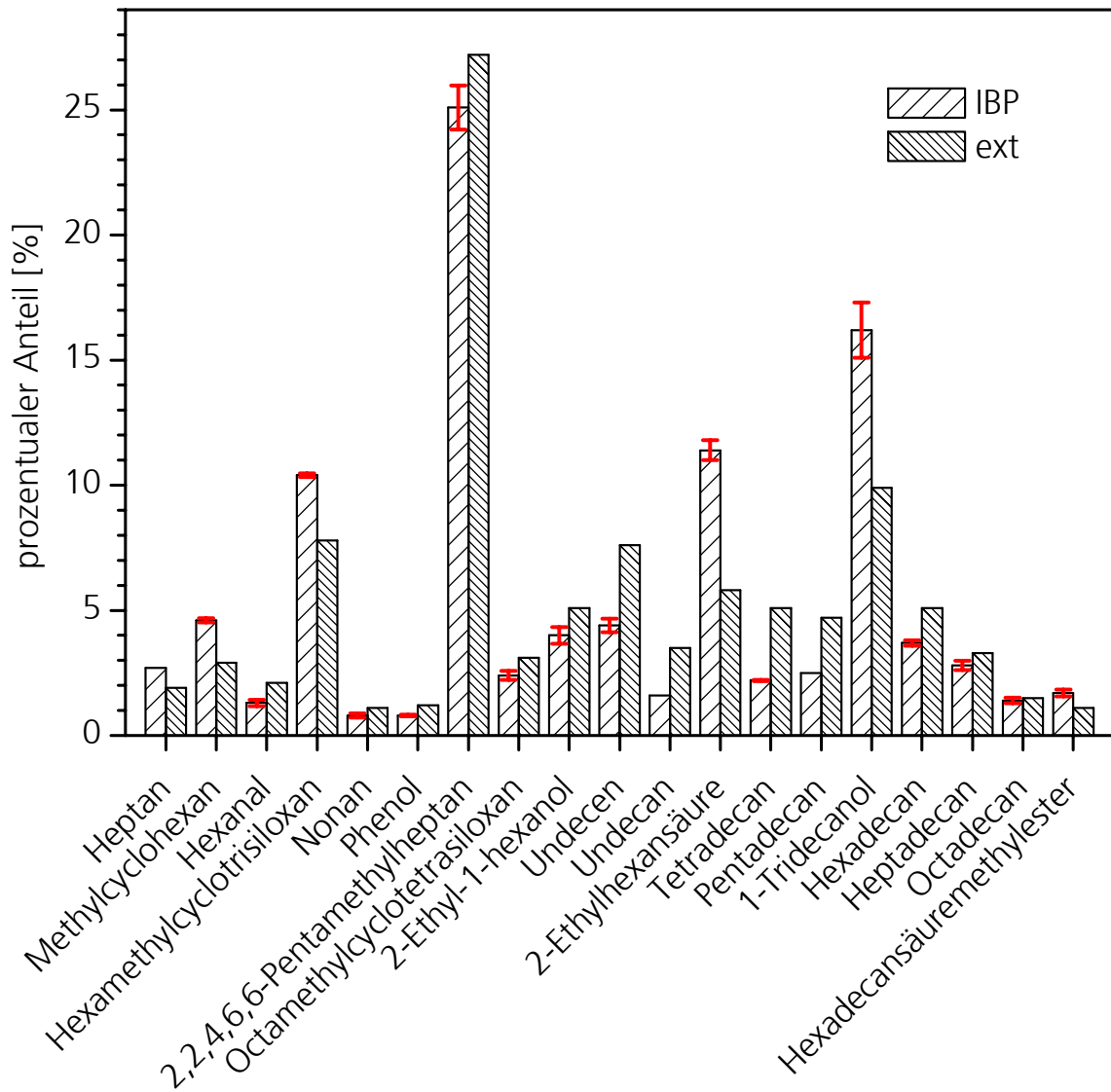


Bild 91: Messung mit dem TE-2 bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 5.

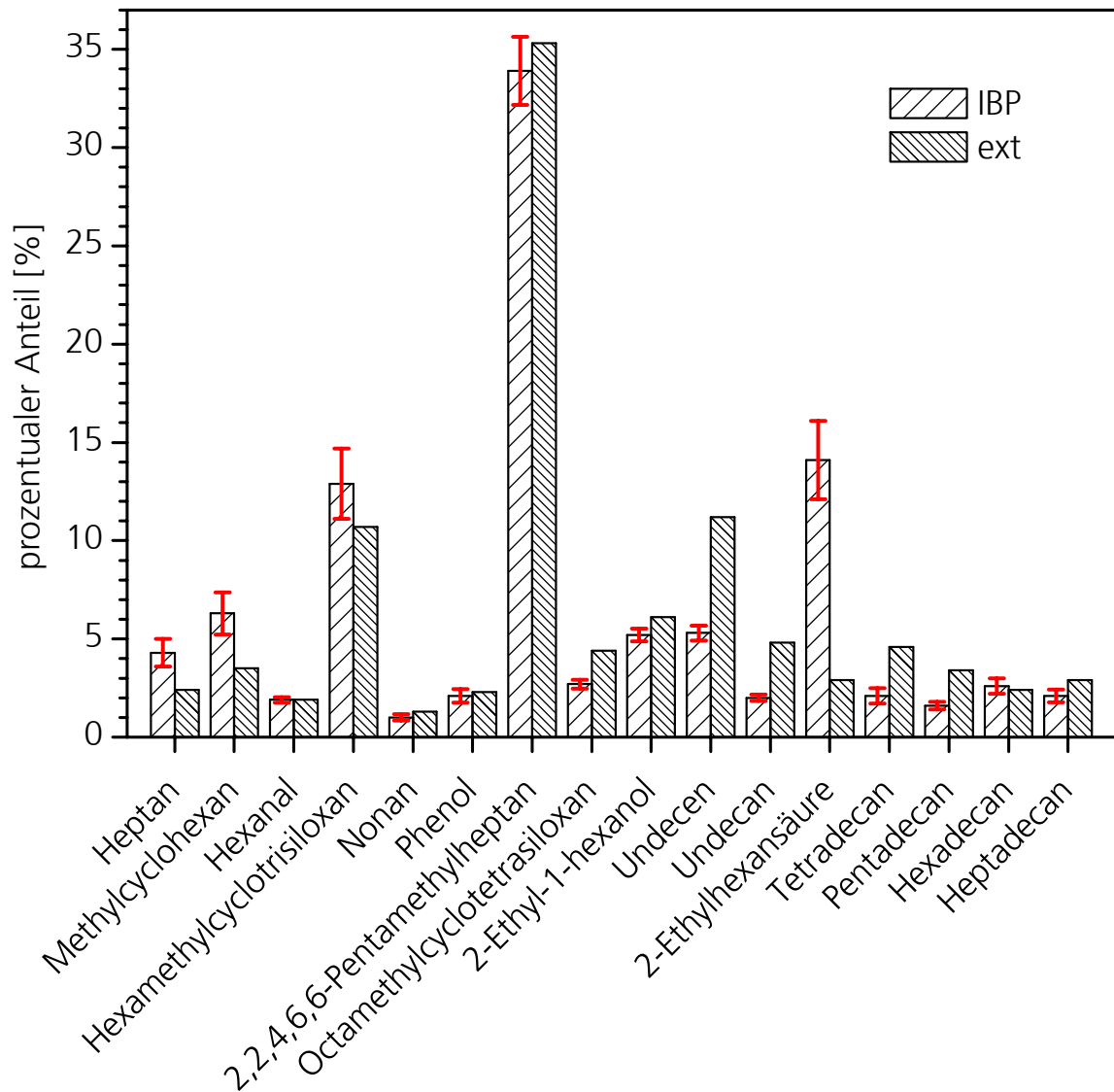


Bild 92: Messung mit dem μ -CTE bei 60 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 5.

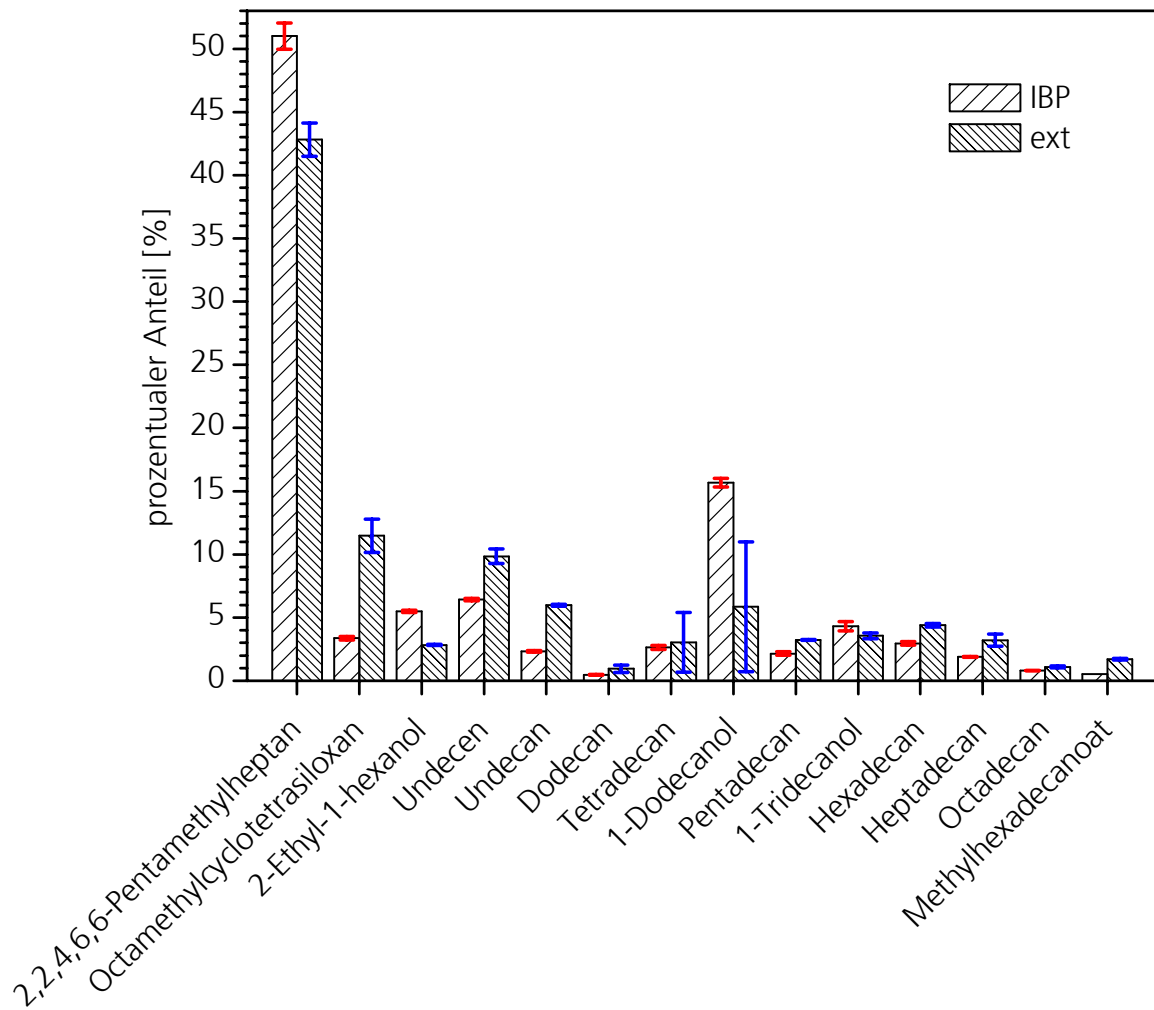


Bild 93: Messung mit dem TE-2 bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 1.

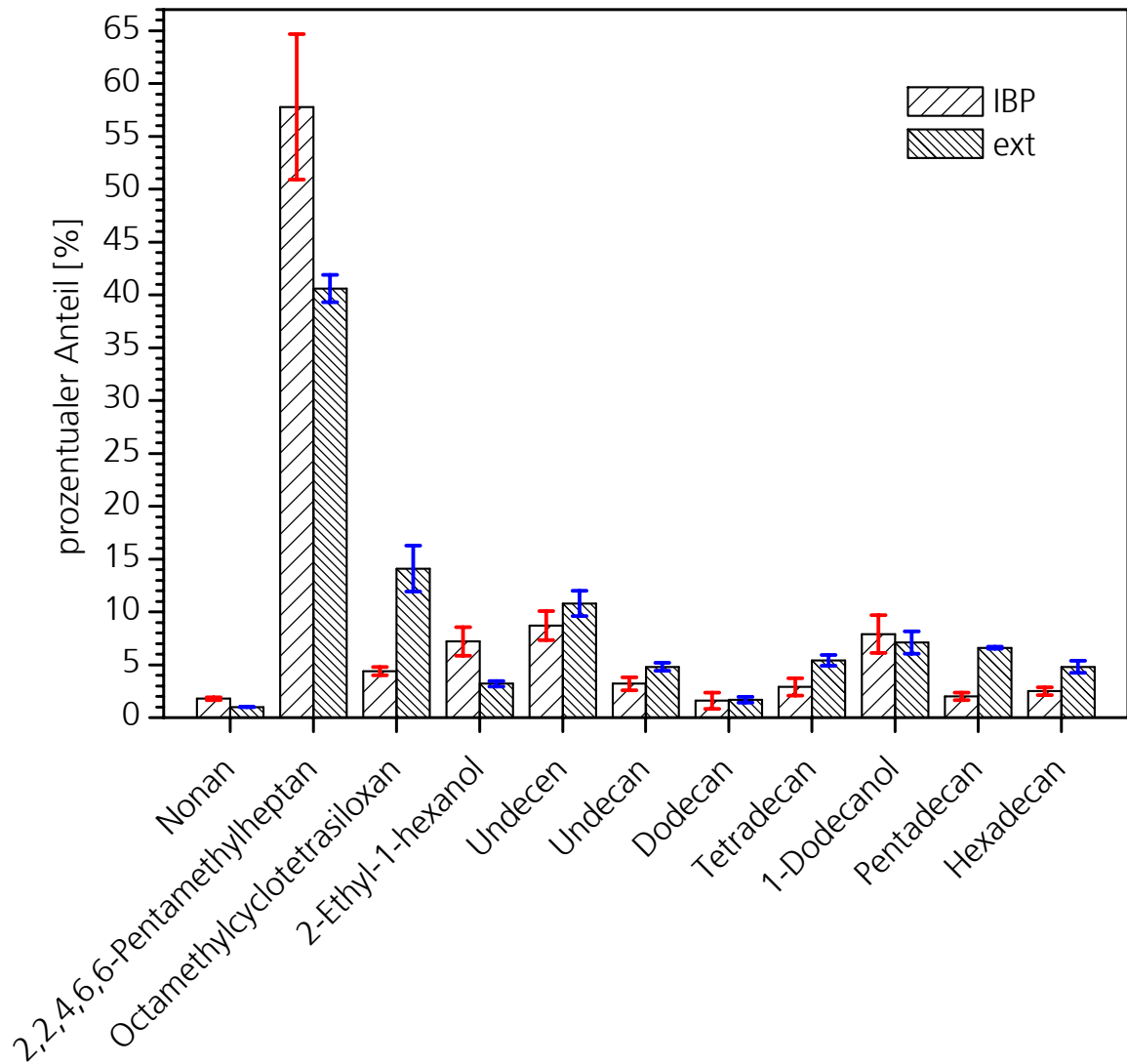


Bild 94: Messung mit dem μ -CTE bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 1.

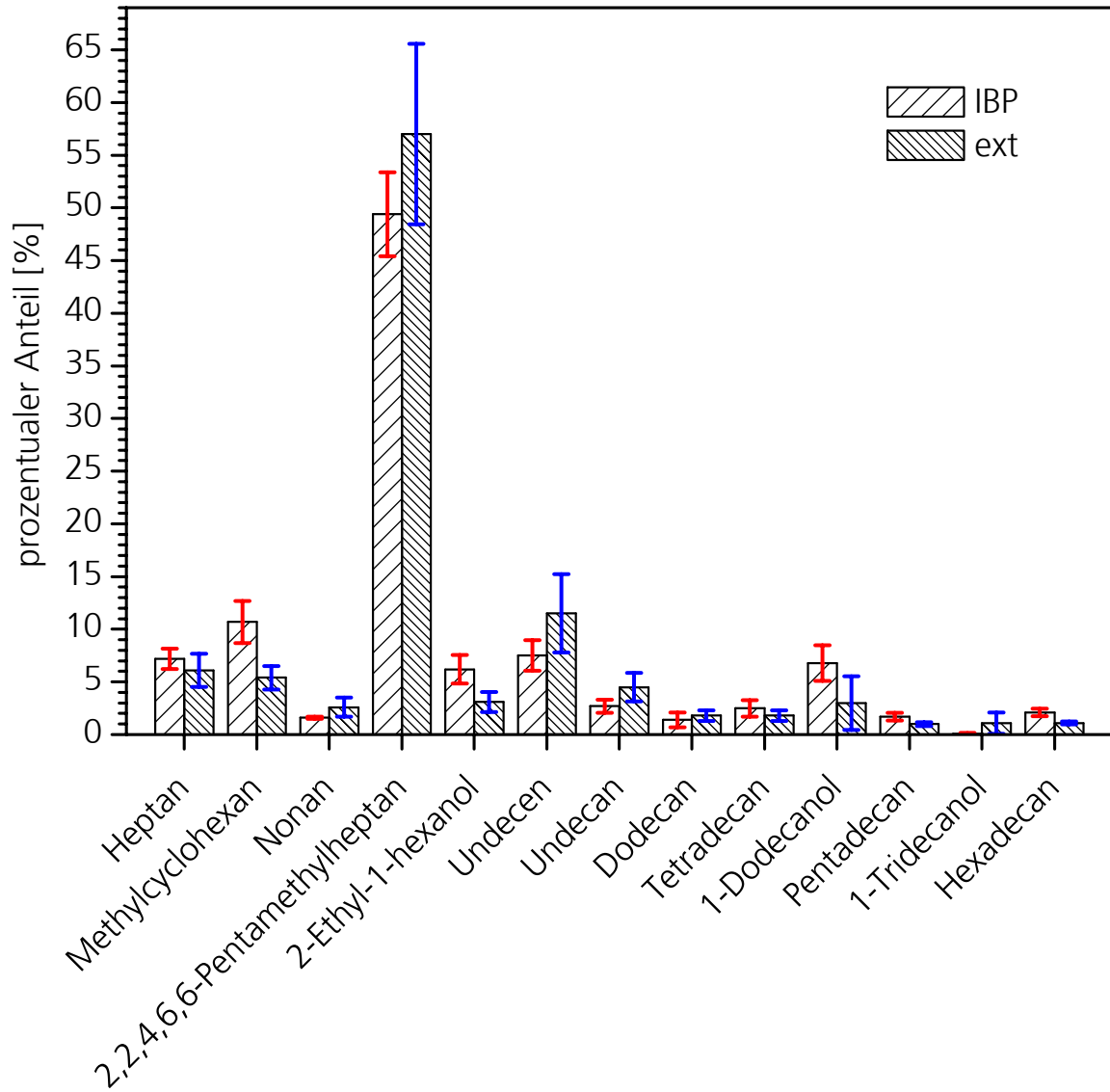


Bild 95: Messung mit dem μ -CTE bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 2.

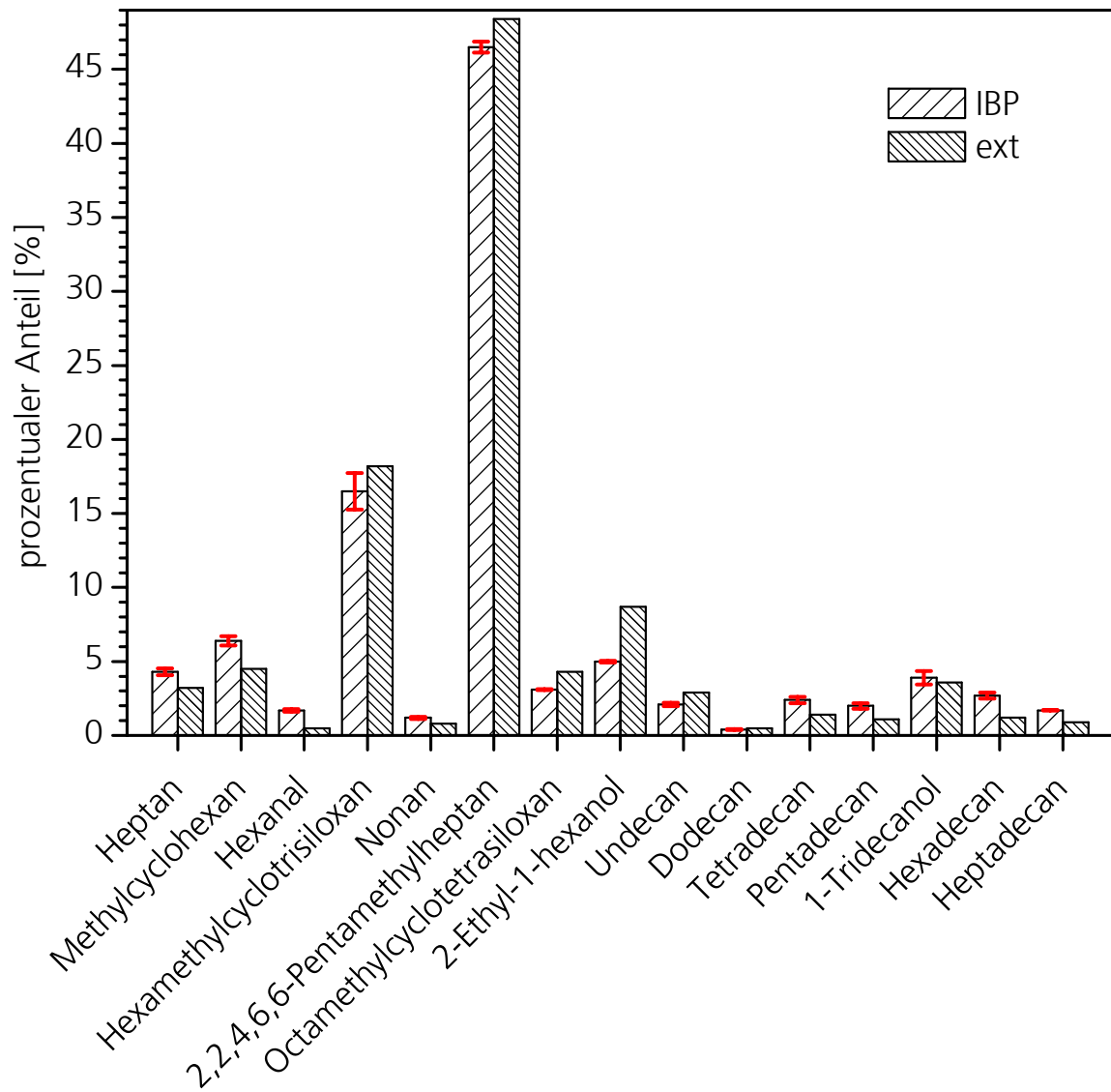


Bild 96: Messung mit dem TE-2 bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 3.

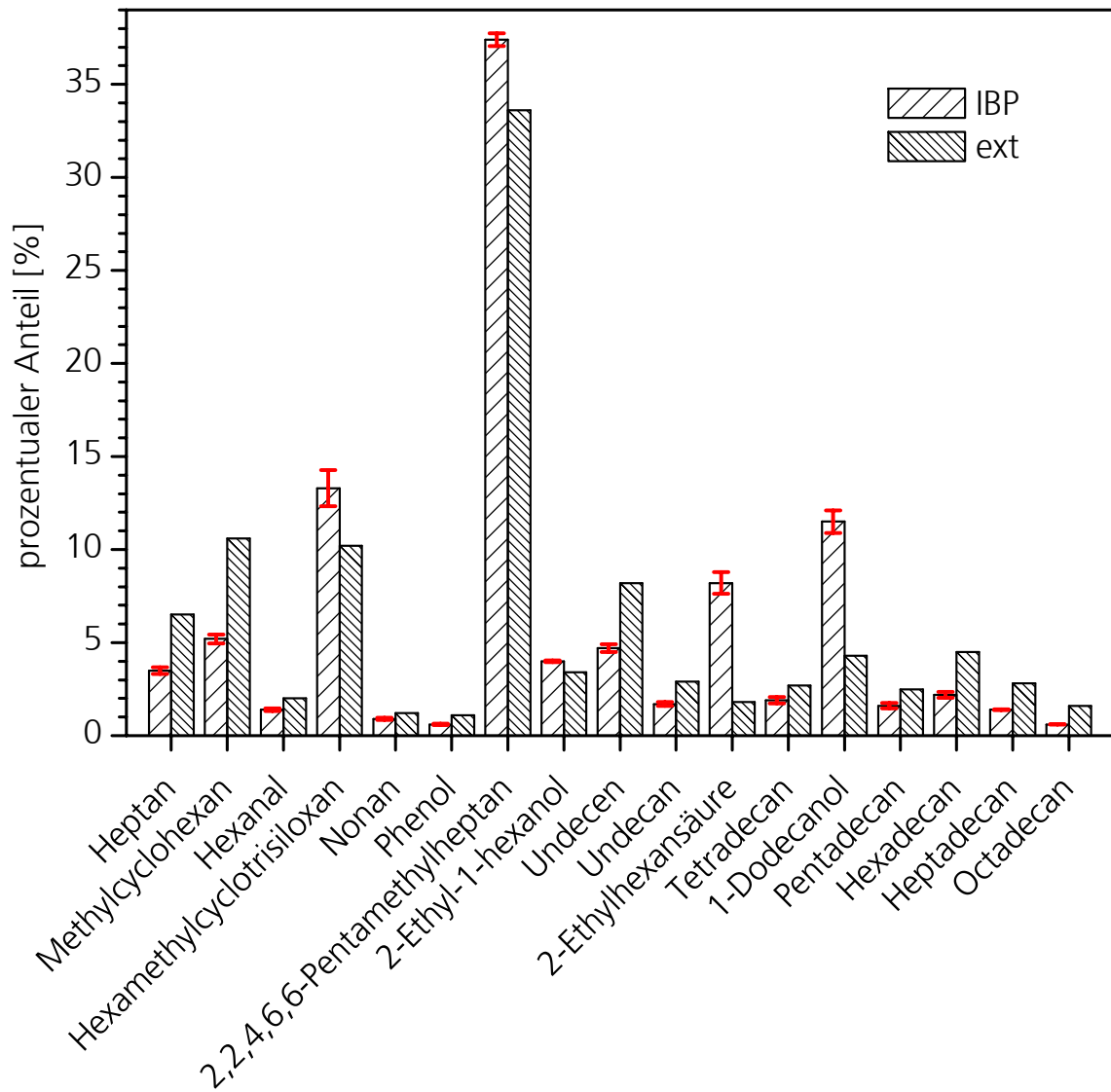


Bild 97: Messung mit dem TE-2 bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 4.

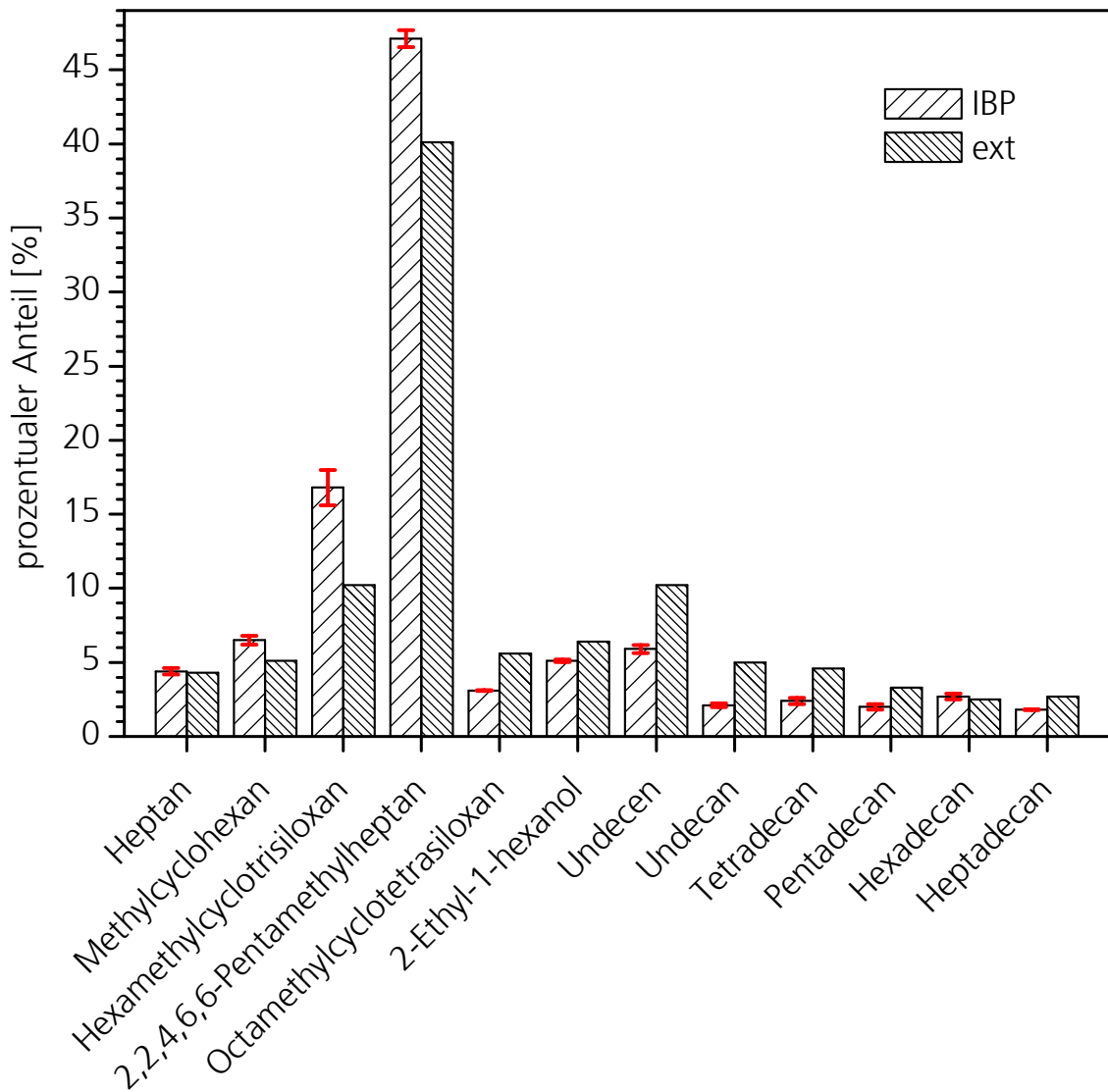


Bild 98: Messung mit dem TE-2 bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 5.

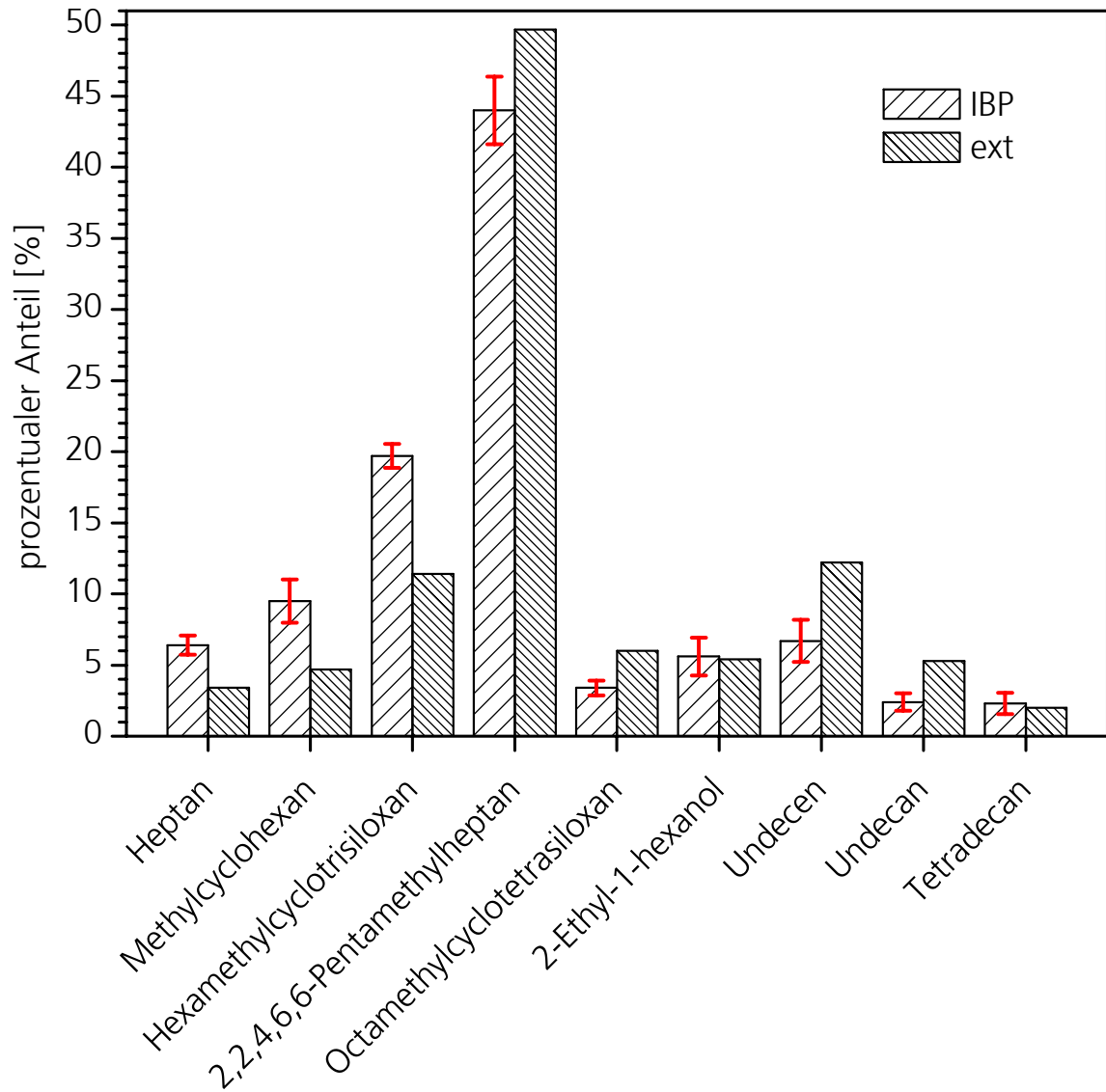


Bild 99: Messung mit dem μ -CTE bei 30 °C. Vergleich der prozentualen Anteile zwischen IBP und Labor 5.

Anhang II
Entwurf Standardarbeitsanweisung

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 1 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

Inhalt
1. Anwendungsbereich
2. Begriffe, Definitionen und Abkürzungen
3. Geräte und Materialien
3.1 Geräte (Auswahl)
3.2 Hilfsmittel und Materialien
3.3 Prüfstückhalter
4. Materialprobenahme und Lagerung
5. Anerkannte Verfahren
5.1 Thermoextraktor TE-2 (Fa. Gerstel)
5.2 Thermoextraktor μ -CTE (Fa. Markes)
5.3 3-Tage Prüfkammermessung
6. Durchführung
6.1 Thermoextraktionsverfahren
6.2 3-Tage Prüfkammermessung
7. Auswertung / Beurteilung der Übereinstimmung
8. Verwendete Normen und Literatur
Anhang: Probenahmeprotokoll

Erstellt durch: Fraunhofer-Institut für Bauphysik Abteilung Bauchemie, Baubiologie, Hygiene Fraunhoferstr. 10, 83626 Valley
--

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 2 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

1 Anwendungsbereich

Die hier genannten Kurzzeitmessverfahren sind zur Fremdüberwachung und werkseigenen Produktionskontrolle (entsprechend den DIBt Zulassungsgrundsätzen) geeignet. Durch sie werden die Materialemissionen von Bodenbelagsmaterialien charakterisiert und mit den Ergebnissen der Zulassungseignungsprüfung (28-tägige Prüfkammermessung) verglichen. Der Anwendungsbereich der Verfahren nach 5.1 und 5.2 ist auf elastische und textile Bodenbeläge beschränkt.

2 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN ISO 16000-6, DIN EN ISO 16000-9 und DIN EN ISO 16000-11 und die folgenden Begriffe.

KW-freie Luft	gereinigte synthetische (/ Press-) Luft
NL	Normliter (Volumen bei Normbedingungen)
NmL/min	Normmilliliter pro Minute (Volumenstrom bei Normbedingungen)
VOC	flüchtige organische Substanzen im Retentionsbereich C6 bis C16
SVOC	flüchtige organische Substanzen ab Retentionsbereich >C16
TD	Thermodesorption
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
TE-2	Thermoextraktor 2; Thermoextraktionssystem der Firma Gerstel
μ-CTE	micro chamber-thermal extractor; Thermoextraktionssystem der Firma Markes

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 3 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

3 Geräte und Materialien

Alle zum Einsatz kommenden Geräte und Materialien müssen den Anforderungen der geltenden Normen bzgl. Leistungsfähigkeit und Qualität genügen.

3.1 Geräte (Auswahl)

- Analysenwaage
- TD-GC-MS-Gerät nach DIN ISO 16000-6
- Thermoextraktionsapparatur (z. B. TE-2 Fa. Gerstel, μ -CTE Fa. Markes) oder
- Emissionsprüfkammer nach DIN EN ISO 16000-9
- ggf. Gasprobenehmer

3.2 Hilfsmittel und Materialien

Alle Geräte, Materialien und Teile von Prüfeinrichtungen, die in Kontakt mit dem Probenmaterial kommen, müssen vorher manuell mit Neutralreiniger und VE-Wasser gründlich gereinigt und anschließend für mindestens eine Stunde bei 80 °C ausgeheizt werden.

Hilfsmittel und Materialien:

- Tenax TA[®]-Adsorptionsröhrchen
(Das Füllen der Röhrchen, ihre Konditionierung, Lagerung usw. erfolgt entsprechend der DIN ISO 16000-6.)

Nur für Thermoextraktion:

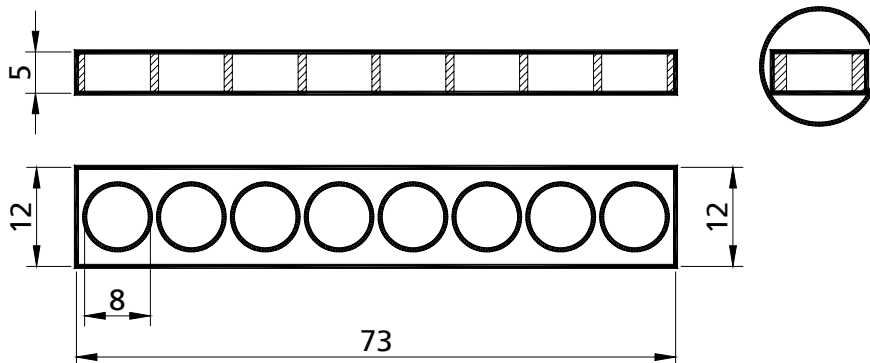
- Stanzwerkzeug (8 mm für TE-2 bzw. 45 mm für μ -CTE)
- Polypropylenplatte als Unterlage
- Stoppuhr

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 4 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

3.3 Prüfstückhalter

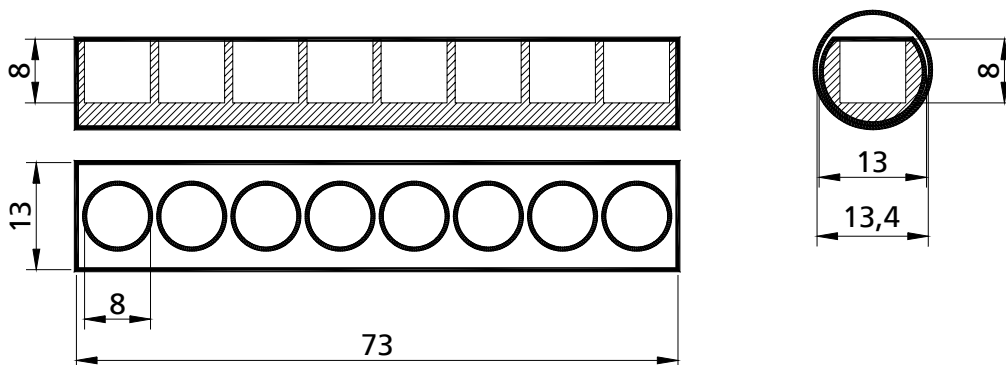
Bei Verwendung des μ -CTE der Fa. Markes sind keine Prüfstückhalter erforderlich, wenn zur Mikroammer passgenaue Prüfstücke hergestellt werden können. Für den TE-2 der Fa. Gerstel werden folgende Prüfstückhalter aus Aluminium empfohlen:

a) Prüfstückhalter für elastische Bodenbeläge



Die Prüfstücke sind beidseitig bündig zur Oberfläche in den Prüfstückhalter einzulegen, d. h. je Prüfstückhalter werden 16 Prüfstücke mit einem Durchmesser von 8 mm benötigt. Die Gesamtfläche der Prüfstücke beträgt $7,84 \text{ cm}^2$. Sollte der Bodenbelag dicker als 2,5 mm sein, sind die Prüfstückhalter für textile Bodenbeläge zu verwenden.

b) Prüfstückhalter für textile Bodenbeläge



Die Prüfstücke sind bündig zur Oberfläche in den Prüfstückhalter einzulegen. Je Prüfstückhalter werden 8 Prüfstücke mit einem Durchmesser von 8 mm benötigt. Die Gesamtfläche der Prüfstücke beträgt $3,92 \text{ cm}^2$.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 5 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

4 Materialprobenahme und Lagerung

Bei der Materialprobenahme im Werk sowie beim Transport und der Lagerung der Materialproben sind entsprechend den Zulassungsgrundsätzen die „Hinweise für die Entnahme von Bodenbelagsproben im Werk für die Emissionsprüfung“ und die Kriterien nach DIN EN ISO 16000-11 einzuhalten (siehe 8.).

Für die Thermoextraktion werden Bodenbelagsproben in Form von Platten der Größe 15 cm x 15 cm benötigt. Vier dieser Platten sollten gestapelt möglichst passgenau in Aluminiumverbundfolie eingeschweißt sein. Insgesamt sind dem Prüflabor 3 Packungen mit je vier Platten zur Verfügung zu stellen (eine davon als Rückstellprobe). Diese Vorschrift gilt ausdrücklich auch für die Referenzmessung. Die Dicke des Bodenbelags ist auf dem Entnahmeprotokoll zu vermerken.

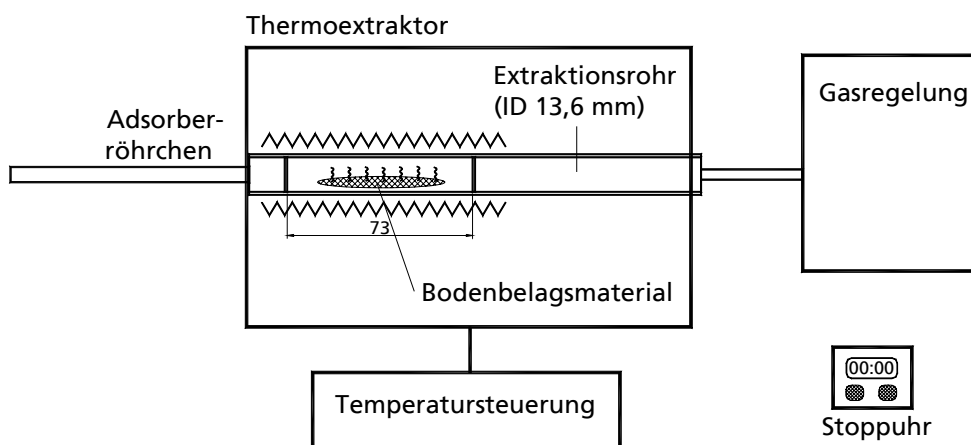
5 Anerkannte Verfahren

Die Beladung der Adsorber erfolgt entgegen der späteren Desorptions- bzw. Eluationsrichtung. Die VOC/SVOCs werden thermisch vom Tenax TA[®]-Adsorbens gelöst (Thermodesorption) und im Anschluss daran gaschromatographisch getrennt (siehe DIN ISO 16000-6).

5.1 Thermoextraktor TE-2 (Fa. Gerstel)

In einem Glasrohr wird der zu untersuchende Bodenbelag temperiert und die dabei emittierten flüchtigen Substanzen werden durch einen Trägergasstrom (z. B. KW-freie Luft) auf Tenax TA[®]-Adsorptionsröhrchen überführt. Herstellerangaben zur Bedienung des Gerätes sind zu berücksichtigen.

Schematischer Aufbau des TE-2:

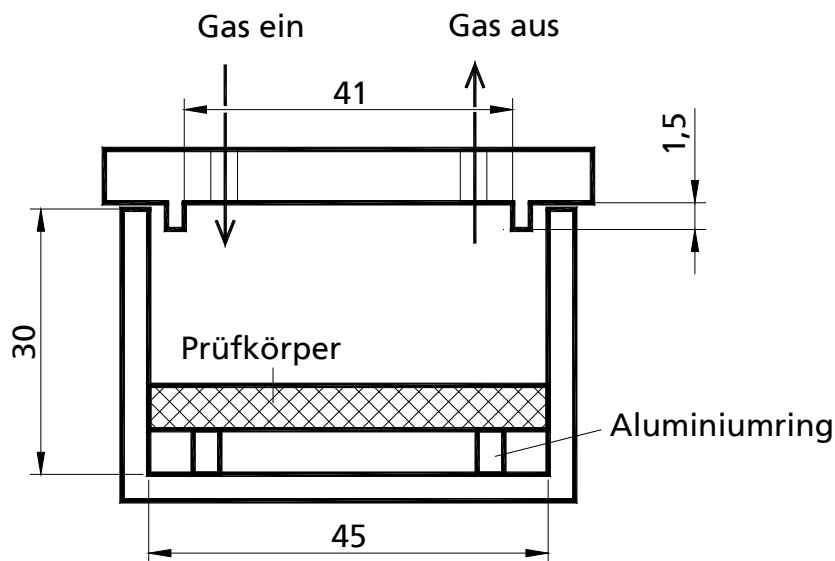


DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 6 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

5.2 Thermoextraktor μ -CTE (Fa. Markes)

In einer Mikrokammer wird der zu untersuchende Bodenbelag temperiert und die dabei emittierten flüchtigen Substanzen werden durch einen Trägergasstrom (z. B. KW-freie Luft) auf Tenax TA[®]-Adsorptionsröhrchen überführt. Herstellerangaben zur Bedienung des Gerätes sind zu berücksichtigen.

Schematischer Aufbau einer beladenen Mikrokammer:



Die Höhe des Aluminiumrings ist so zu wählen, dass zwischen Deckel und Bodenbelag ein Abstand von mindestens 15 mm bis höchstens 20 mm eingehalten wird.

5.3 3-Tage Prüfkammermessung

Zweck des Verfahrens ist die Ermittlung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bodenbelagsmaterialien mit dem Ziel der Prüfung der Übereinstimmung mit dem Bodenbelag, für den die bauaufsichtliche Zulassung erteilt worden ist. Dazu werden aus Bodenbelagsmaterialien definierte Prüfstücke hergestellt, in eine Emissionsprüfkammer eingebracht und dort unter definierten Innenraumbedingungen gelagert. Nach 72 Stunden werden Proben aus der Abluft der Prüfkammer entnommen und im Anschluss daran qualitativ und quantitativ ausgewertet. Für das genaue Vorgehen sind die Zulassungsgrundsätze [DIBt Mitteilungen 4/2004] unter Einbeziehung der DIN EN ISO 16000-9 zu beachten.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 7 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

6 Durchführung

6.1 Thermoextraktionsverfahren

6.1.1 Extraktionsparameter

Die Thermoextraktion wird bei 60 °C Extraktionstemperatur durchgeführt, um auch stärker an die Bodenbelagsmatrix gebundene Substanzen (z. B. Ethylenglykol und Phenol) zu erfassen. Als Extraktionsgas kann KW-freie Luft, Stickstoff oder Helium eingesetzt werden. Eine Befeuchtung des Trägergases oder Vorkonditionierung des Prüfstücks vor der Extraktion ist nicht erforderlich.

Bei Bodenbelägen mit einem hohen Wassergehalt, wie z. B. bei Wollteppichen, ist keine erhöhte Extraktionstemperatur erforderlich, da das enthaltene Wasser die Bindung polarer Substanzen an die Bodenbelagsmatrix verhindert. Um die Kondensation von Wasserdampf im Adsorber zu vermeiden, müssen diese Bodenbeläge bei 25 °C thermisch extrahiert werden. (Taupunkt bei 20°C entspricht bei 60 °C einer rel. Feuchte von 12 %!)

Bei Verwendung des Gerstel TE-2 besteht die Möglichkeit, zwischen splitlosem Betrieb und Betrieb mit Split zu wählen. Im splitlosen Betrieb ist ein Volumenstrom von 100 mL/min zu verwenden. Das Prüfstück wird im Extraktor 30 min vorkonditioniert, die anschließende Probenahmedauer beträgt ebenfalls 30 min. Als Ergebnis wird die flächenspezifische Emissionsrate E_a angegeben.

$$E_a = \frac{m_p}{t_p \times A} \times 600 = \frac{m_p}{A} \times 20$$

mit E_a = flächenspezifische Emissionsrate [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$]
 m_p = Masse auf Adsorber [ng],
 A = Prüfstückfläche [cm^2],
 t_p = Probenahmedauer [min]; festgelegt auf 30 min

Der Volumenstrom muss im splitlosen Betrieb nicht exakt bestimmt und eingehalten werden, ein Volumenstrom im Bereich von mindestens 95 mL/min bis maximal 110 mL/min kann toleriert werden. Der Beginn und die Dauer der Probenahme müssen dagegen sehr genau eingehalten werden (Stoppuhr).

Beim Gerstel TE-2 ist zur Vermeidung der Verschleppung von SVOCs der Einsatz des Gerätes mit Split unter Verwendung einer Probenahmepumpe erlaubt. In diesem Fall ist jedoch zu beachten, dass neben dem Probenvolumen V_p auch der Gesamtvolumenstrom F_G genau bekannt sein muss, d. h. es ist darauf zu achten, dass der Massenflussregler richtig kalibriert ist (gasartabhängig!). Die flächenspezifische Emissionsrate E_a berechnet sich dann wie folgt:

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 8 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

$$E_a = \frac{m_p}{V_p} \times \frac{F_G}{A} \times 0,6 = \frac{m_p}{A} \times 30$$

mit

- E_a = flächenspezifische Emissionsrate [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$]
- m_p = Masse auf Adsorber [ng],
- A = Prüfstückfläche [cm^2],
- F_G = Gesamtvolumenstrom [NmL/min]; festgelegt auf 90 NmL/min
- V_p = Probenvolumen [NL]; festgelegt auf 1,8 NL

Im Betrieb mit Split muss der Gesamtvolumenstrom 90 NmL/min und der Volumenstrom durch den Adsorber 60 NmL/min betragen. Das Probenahmevolumen (1,8 NL) ergibt sich als Produkt aus dem Volumenstrom durch den Adsorber und der festgelegten Probenahmedauer von 30 min.

Der splitlose Betrieb ist aufgrund der um 50% höheren Empfindlichkeit vorzuziehen. Eine Vergrößerung des Probenvolumens durch Erhöhung des Volumenstromes oder durch Verlängerung der Probenahmedauer ist nicht erlaubt, da dies zu Veränderungen im Emissionsbild führen und einen Vergleich mit Daten aus Messungen im splitlosen Modus erschweren würde.

Bei Verwendung des Markes μ -CTE ist lediglich der splitlose Betrieb möglich. Bei diesem Gerät können Verschleppungen dadurch vermieden werden, dass alle Teile, die mit den Emissionen in Berührung kommen, vor der nächsten Messung ausgetauscht werden.

Zur Übersicht sind die Extraktionsparameter für elastische und textile Bodenbeläge in Tabelle 1 zusammengestellt.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 9 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

Tabelle 1 Zusammenstellung der Extraktionsparameter für elastische und textile Bodenbeläge.

Adsorber	Tenax TA®
Extraktionstemperatur	60 °C
Start der Probenahme	nach 30 min
Betriebsart: ohne Split	
Gesamtvolumenstrom	100 mL/min^a
Probenahmedauer	30 min
Betriebsart: mit Split	
Gesamtvolumenstrom	90 NmL/min^b
Probenvolumen	1,8 NL
Volumenstrom durch Adsorber	60 NmL/min^c

^a 100 mL/min entsprechen i. d. R. etwa 90 NmL/min.

^b Einstellen am Massenflussregler der Gaszuführung für die Extraktionsapparatur.

^c Einstellen an der Probenahmepumpe.

6.1.2 Ablauf der Messung

Bei textilen Bodenbelägen sollte ein Zeitfenster von 30 bis 40 min zwischen dem Öffnen der Verpackung und dem Einbringen des Prüfstücks in den Thermoextraktor eingehalten werden. Bei elastischen Bodenbelägen ist das Prüfstück bzw. der beladene Prüfstückhalter innerhalb von 40 min in die Apparatur einzubringen. Diese Zeit kann für die Blindwert-Probenahme genutzt werden.

Es erfolgt eine Doppelbestimmung, hierfür wird eine Bodenbelagsprobe aus einer zweiten Verpackungseinheit entnommen und in gleicher Weise wie die erste thermisch extrahiert. Vor der eigentlichen Messung erfolgt jeweils eine Probenahme zur Blindwert-Bestimmung.

6.1.3 Konditionieren der Thermoextraktionsapparatur

Vor Start der Blindprobe muss das System mind. 15 min unter den Extraktionsbedingungen (siehe 6.1.1 Tabelle 1) konditioniert werden.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 10 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

6.1.4 Gewinnung der Prüfstücke

Das Ausstanzen des Prüfstücks/der Prüfstücke (inkl. Reserve) erfolgt mit einem Stanzwerkzeug (Durchmesser: 8 mm bzw. 45 mm) auf einer gereinigten Polypropylenunterlage unter Verwendung von Latexhandschuhen. Falls keine Latexhandschuhe verwendet werden, muss darauf geachtet werden, dass die Hände direkt zuvor mit nicht rückfettender Seife gewaschen wurden.

Das Bearbeiten und Lagern des Probenmaterials darf nicht in einem chemischen Laboratorium oder einem Raum, in dem erhöhte VOC-/SVOC-Emissionen auftreten können, geschehen, da hier eine Kontamination erfolgen kann.

6.1.5 Blindwert-Probenahme

Für beide Messungen einer Bodenbelagsprobe müssen die Blindwerte bestimmt werden.

- Die Blindprobe wird mit dem leeren Prüfstückhalter im Extraktionsrohr bestimmt.
- Für Betrieb ohne Split: Dauer der Probenahme: 30min.
- Für Betrieb mit Split und Probenahmepumpe: Probenahmevermögen: 1,8 NL bei 60 mL/min Volumenstrom.
- Adsorber: Tenax TA®-Röhrchen.
- Die DIN ISO 16000-6 ist zu beachten.

6.1.6 Beladen der Thermoextraktionsapparatur und thermische Extraktion

Ggf. einbringen der Prüfstücke in den Prüfstückhalter unter Verwendung von Latexhandschuhen (siehe 6.1.4). Einschleusen des Prüfstückes bzw. des beladenen Prüfstückhalters in die Thermoextraktionsapparatur nach spätestens 40 min, bei textilen Bodenbelägen frühestens nach 30 min und spätestens nach 40 min. Genaue Dokumentation der Arbeitsschritte (zeitlicher Ablauf, Fotos etc.). Beim Schließen der Thermoextraktionsapparatur wird die Stoppuhr gestartet ($t = t_0$).

Im Fall des μ -CTE muss nach dem Einbringen des Prüfstücks die Dichtigkeit durch Messung des Volumenstromes überprüft werden (richtigen Sitz des Dichtrings überprüfen).

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 11 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

6.1.7 Probenahme

- Mit Bodenbelagsmaterial im Prüfstückhalter.
- Beginn der Probenahme: nach 30 min.
- Für Betrieb ohne Split: Dauer der Probenahme: 30 min.
- Für Betrieb mit Split und Probenahmepumpe: Probenahmevervolumen: 1,8 NL bei 60 mL/min Volumenstrom.
- Adsorber: Tenax TA[®]-Röhrchen.
- Die DIN ISO 16000-6 ist zu beachten.

6.1.8 Analytische Bestimmung

- Die jeweilige Blindprobe vor jeder Materialprobe analysieren, um so Memory-Effekte auszuschließen.
- Analytische Methode analog zur Referenzmessung bei Erstprüfung, wenn möglich mit dem selben GC-MS-System, identischem Ofenprogramm, etc., da das die Auswertung erheblich vereinfacht.
- Die DIN ISO 16000-6 ist zu beachten.

6.1.9 Reinigung der Geräte

- Extraktionsrohr und Prüfstückhalter bzw. Mikrokammer und Kammerdeckel in Tensidlösung im Ultraschallbad für 10 min reinigen. Anschließend in VE-Wasser im Ultraschallbad spülen. Dann im Trockenschrank bei 80 °C trocknen.
- Der TE-2 der Firma Gerstel sollte mind. einmal täglich bei 120 °C und einem Volumenstrom von 100 mL/min für mind. 20 min ausgeheizt werden, da hier nicht alle kontaminierten Bauteile gereinigt werden können.

6.2 3-Tage Prüfkammermessung

Die Prüfstückherstellung sowie die Durchführung der Prüfung und Auswertung erfolgt analog zur Erstprüfung und ist in den „Zulassungsgrundsätzen zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen“ definiert. Abweichend davon wird die Prüfkammermessung nach drei Tagen beendet.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 12 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

7 Auswertung

Auswertung:

- Ziel ist die Überprüfung der Übereinstimmung von Referenz (Erstprüfung) und Prüfung (Fremdüberwachung). Eine Bewertung analog zur 28-Tage-Messung findet nicht statt.
- Überlagerung der Chromatogramme von Erstprüfung und Fremdüberwachung. Es ist von Vorteil, wenn bei der Thermodesorption und der Gaschromatographie Parameter verwendet werden, die mit denen der Referenzmessung exakt übereinstimmen.
- Die Makrokomponenten (die 15-30 größten Peaks) werden quantifiziert und – soweit möglich – identifiziert. Im Fall der Thermoextraktion wird die flächenspezifische Emissionsrate berechnet, bei der Prüfkammermessung die Stoffkonzentration.
- Neu hinzugekommene Peaks müssen quantifiziert und identifiziert bzw. klassifiziert (z. B. als verzweigtes Alken) werden.

Übereinstimmungskriterien:

- Vom DIBt zu ergänzen.

Bericht:

- schriftlich
- in tabellarischer Form [Angaben bei Thermoextraktion in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$]
- überlagerte Chromatogramme beilegen
- Abweichungen zwischen Referenz und Prüfung müssen kommentiert und bewertet werden.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 13 von 13
	Kurzzeitmessverfahren zur Fremdüberwachung	Stand: 27.04.2007

8 Verwendete Normen und Literatur

- Zulassungsgrundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen, Teil 1: Allgemeines Bewertungskonzept, Teil 2: Bodenbeläge und Klebstoffe, Juni 2004. Veröffentlicht in den DIBt Mitteilungen 8/2004, S. 119 ff..
- DIN ISO 16000-6: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA[®], thermische Desorption und Gaschromatographie/MSD bzw. FID.
- DIN EN ISO 16000-9: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer-Verfahren.
- DIN EN ISO 16000-11: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke.
- Informationen zu ADAM (AgBB/DIBt-Auswertemaske)
http://www.dibt.de/de/Data/Aktuelles_Ref_II_4_4.pdf.
- Hinweise für die Entnahme von Bodenbelagsproben im Werk für die Emissionsprüfung
http://www.dibt.de/de/Data/Aktuelles_Ref_II_4_5.pdf.
- IBP-Bericht BBHB-01/2007: „Entwicklung und Überprüfung eines vereinfachten Verfahrens zur Fremdüberwachung und zur werkseigenen Produktionskontrolle von VOC/SVOC-Emissionen im Rahmen der gesundheitlichen Bewertung von Innenraumbauprodukten“
- Scherer, C.; Schmohl, A.; Breuer, K.; Sedlbauer, K.; Salthammer, T.; Schripp, T.; Uhde, E.; Wensing, M.: Praktische Erfahrungen mit Thermoextraktion als Schnelltestmethode für die Emissionsuntersuchung von Bauprodukten und Kunststoffmaterialien. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 66(3), 2006, S. 87 – 93.

DIBt IBP	Gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen	Version 1 (Entwurf)
		Seite 1 von 1
	Probenahmeprotokoll Thermoextraktion	Stand: 27.04.2007

Art der Probe: Referenz Prüfung

Achtung: Sowohl die Messbedingungen als auch die Lagerungs- und Transportbedingungen müssen bei Referenz und Prüfung identisch sein !

Zeitpunkt der Entnahme der

Bodenbelagsprobe: Datum: _____ Uhrzeit: _____

Dicke des Bodenbelags: _____ mm

Beschreibung der Lagerungs-
und Transportbedingungen: _____

Interne Prüfstück-Nr.: _____

Extraktionssystem: Gerstel TE-2 Markes µ-CTE

Thermoextraktor Nr./Kammer Nr.: TE __ µ-CTE __

Gasart: KW-freie Luft Stickstoff Helium

Bodenbelagstyp: elastisch textil

(30 min Wartezeit beachten; s. 6.1.2)

ggf. Höhe des Aluminiumrings: 3 mm 6 mm __ mm (s. 5.2)

ggf. Art des Prüfstückhalters: für elast. B. [s. 3.3 a)] für text. B. [s. 3.3 b)]
 anderer: _____ (Beschreibung)

Extraktionstemperatur: 60°C 25°C (nur bei Wolle o.ä.; s. 6.1.1)

Prüfstückfläche: 7,8 cm² 3,9 cm² 15,9 cm² ____ cm²

Splitbetrieb: nein ja

Gesamtvolumenstrom: 100 mL/min 90 NmL/min

Volumenstrom durch Adsorber: 60 NmL/ min

Probenvolumen: 1,8 NL

Probenahmedauer: 30min

Adsorptionsmaterial: Tenax TA® 60/80

Untersuchung auf: VOC/SVOC

Start der Thermoextraktion: Datum: _____ Uhrzeit: _____

(entspricht t = 0 s)

Start der Probenahme [min:s]: _____ (soll: 30:00)

Ende der Probenahme [h:min:s]: _____ (soll: 1:00:00)

Probenbezeichnung: _____

Adsorberröhrchen-Nr.: _____

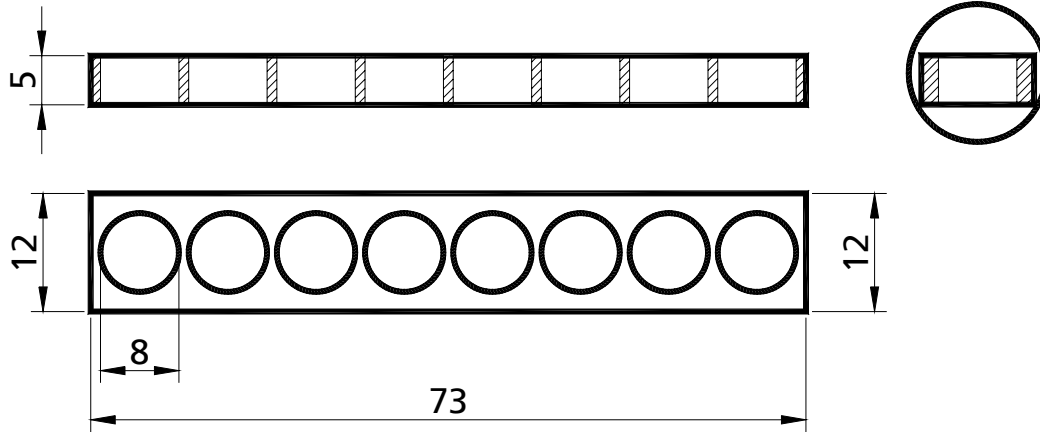
Probenahmeprotokoll ausgefüllt durch (Bearbeiter): _____

Bemerkungen:

Anhang III

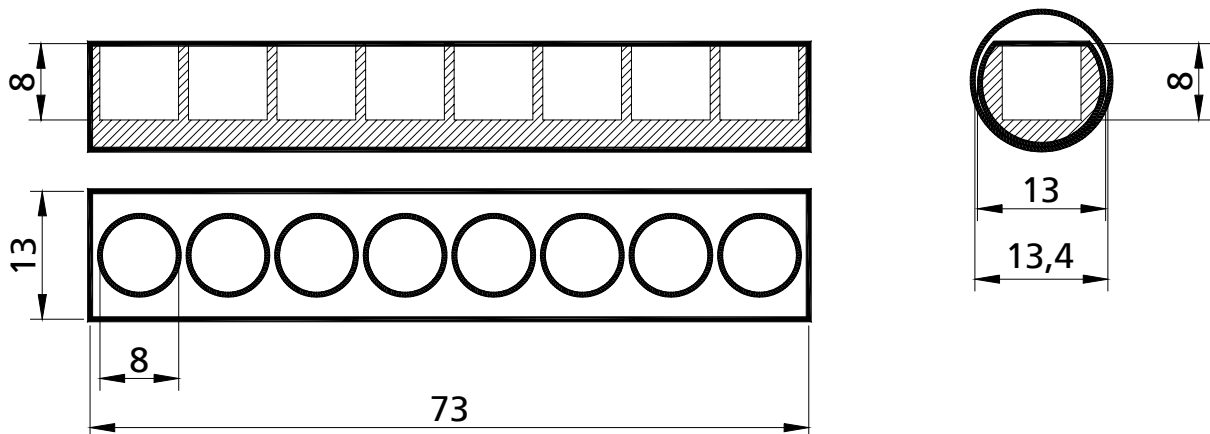
Prüfstückhalter aus Edelstahl oder Aluminium für elastische / textile Bodenbeläge

Für dünne Bodenbeläge (< 2,5 mm):



Gesamtprüfkörperfläche: 7,84 cm²

Für dicke Bodenbeläge (> 2,5 mm):



Gesamtprüfkörperfläche: 3,92 cm²