

22.05.2019

AKTUELLE RINGVERSUCHE DER BAM ZU VOC UND GERÜCHEN

Wolfgang Horn

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Ringversuche der BAM

3

Ringversuch 2018 „RR-VOC-O-BAM-VSL-2018“

9

Geruchsmessungen

13

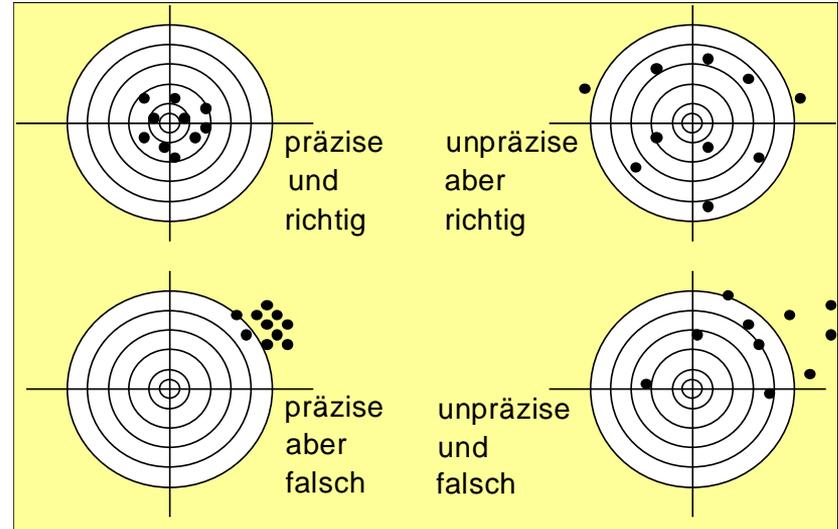
Zusammenfassung

20

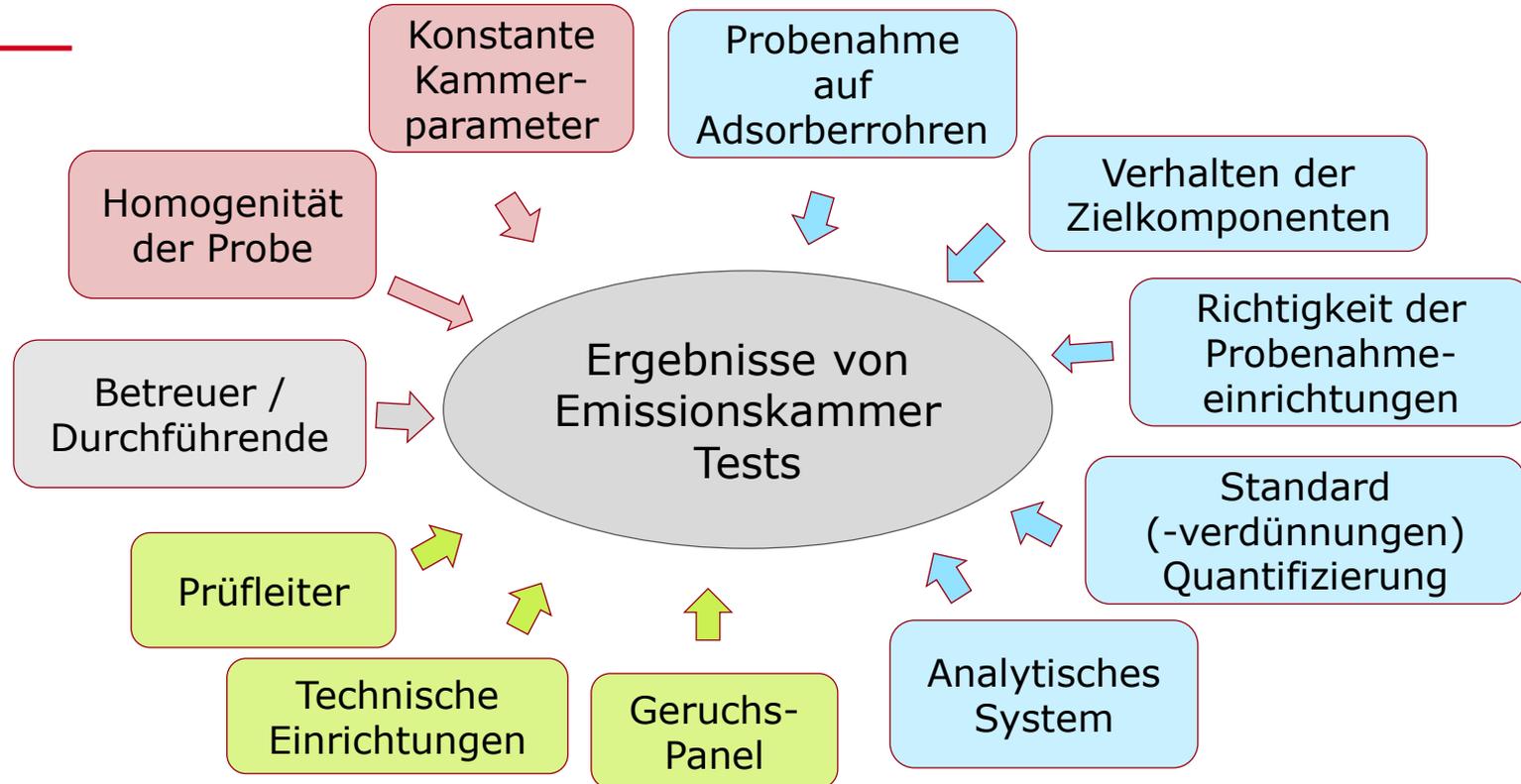
Was ist ein Ringversuch?

Ein Ringversuch ist eine Methode der externen Qualitätssicherung für Messverfahren sowie Mess- und Prüflaboratorien.

Grundsätzlich werden **identische Proben** mit identischen Verfahren oder mit unterschiedlichen Verfahren untersucht.

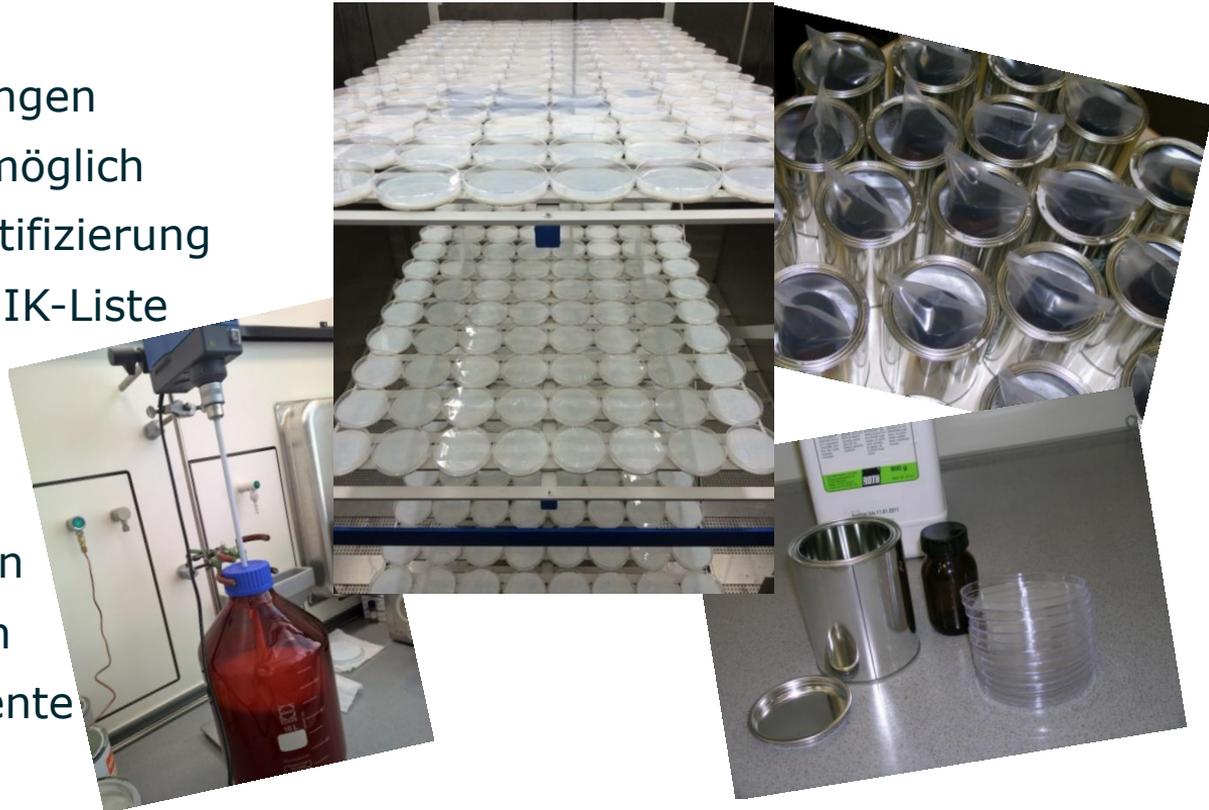


Einflüsse auf Emissionskammermessungen



Ringversuche organisiert durch die BAM

-
- Emissionskammermessungen
 - Mehr als eine Beladung möglich
 - Identifizierung und Quantifizierung
 - Komponenten-Auswahl NIK-Liste des AgBB-Schemas
 - Beladung nur 7 Tage
 - Hohe Zahl von Wiederholungsmessungen
 - Ausführlicher Fragebogen
 - 2018 auch Toluoläquivalente
-



Wichtige Voraussetzungen

- Homogenes Untersuchungsmaterial
 - Prüfung im Vorfeld
 - Prüfung durch Kammermessung
- Gut messbare VOC-Konzentrationen in der Kammer
- Stabile Phase des Abklingens
- Enger Zeitraum der Probenahme auch bei Teilnehmern (Lagerstabil?)

Ringversuch	Anzahl Teilnehmer
ILS_BAM_DIBt-07	26
RR-VOC-BAM_2009	35
RR-VOC-BAM_2012	46
RR-VOC-G-BAM-2014	54
RR-VOC-O-BAM-2016	50
RR-VOC-O-BAM-VSL-2018	51

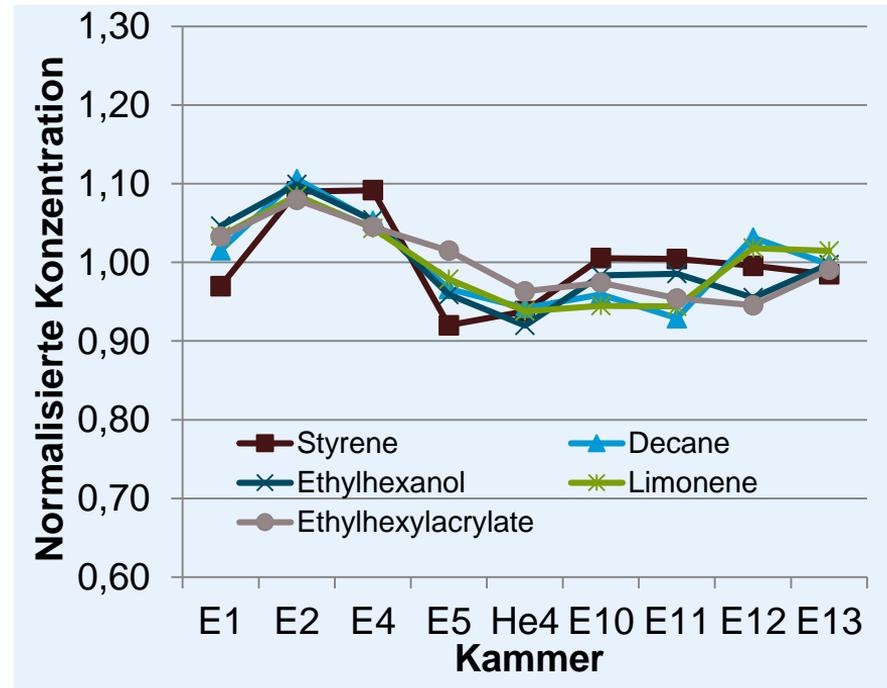
Ringversuche VOC (+ Geruch): Auswahl Untersuchungsmaterial

- Acryldichtmassen riechen (rochen?) deutlich (nur sehr wenige VOC / z.T. analytisch eher schwierig)
- Industriell hergestellte Produkte zeigen meist sehr eingeschränktes Spektrum an VOC / Geruch
- Reproduzierbarkeit muss bestimmt werden → hoher zeitlicher Aufwand sowohl für VOC als auch für Geruch
- Geruch dotieren!

Ringversuch	Material
ILS_BAM_DIBt-07	Acryldichtmasse
RR-VOC-BAM_2009	Dotierter Lack (flüssig)
RR-VOC-BAM_2012	Beschichtete Furnierplatte
RR-G-BAM-2012	Acryldichtmasse
RR-VOC-G-BAM-2014	Dotierter Lack (ausgehärtet)
RR-VOC-O-BAM-2016	Dotierter Lack (ausgehärtet)
RR-VOC-O-BAM-VSL-2018	Dotierter Lack (ausgehärtet)

Qualitätssicherung im Vorfeld für die Produktauswahl (Testmaterial) 2014

- Wiederholungsmessungen wurden ca. 8- bis 10-fach durchgeführt
- Kammermessungen komplett (bislang 7 Tage)
- VOC analytisch unterschiedlich (höhere Unterschiede bei Komponenten wie Hexanal, N-Methylpyrrolidon, etc.)



Horn et. al, 2017: Application of a novel reference material in an international round robin test on material emissions testing, Indoor Air, Vol. 28, 181-187

Dotierung wasserbasiertes Lacksystem

- Vorhaben: **Referenzmaterial** für Emissionsmessungen
- Erfolgreich in 2014
- Definierte Aushärtebedingungen
- Reproduzierbare Emissionen



Auch 2016 und 2018: Dotiertes Lacksystem

- Probenherstellung an der BAM incl. Aushärtung, dann Versand

Dotierte VOC:

2014: Hexanal, Styrol, n-Decan, 2-Ethylhexanol, Limonen, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, 2-Ethylhexylacrylat, Dimethylphthalat, n-Hexadecan

2016: 2-Propoxyethanol; n-Butylacetate, Styrol, 1,3,5-Trimethylbenzol, n-Decan, 3-Caren, n-Dodecan, Texanol, p-Cresol, D6, MIT

2018: Triethylamin, Toluol, 2-Propoxyethanol, Styrol, Cyclohexanon, Camphen, n-Decan, Octanal, p-Cymol, Butylglycolacetat, Dimethyladipat, BHT, Eicosane

Auswertung RR-VOC-G-BAM-2018



Parameter Auswahl:

- Referenzwert:
 - Mittelwert aller Ergebnisse?
 - Mittelwert Ergebnisse Expert-Labs.!
- Standardabweichung Referenzwert
 - Alle Ergebnisse?
 - Expert-Labs.!

Komponente	MW _a µg/m ³	rel. Sta %	MW _R µg/m ³	rel. Sta _R %
Anzahl	47	47	24	24
Triethylamine	54	30	59	28
Toluene	16	31	17	30
2-Propoxyethanol	31	28	31	27
Styrene	52	24	54	25
Cyclohexanone	17	39	16	30
Camphene	37	23	37	21
n-Decane	38	28	39	27
Octanal	43	25	44	20
p-Cymene	48	22	49	22
Butylglycol acetate	52	25	51	25
Dimethyl adipate	44	27	45	28
BHT	50	29	55	28

rel. Stabw.: Relative Standardabweichung; MW: Mittelwert; Index a: Alle; Index R: Referenz

Referenzwert

Auswertung RR-VOC-G-BAM-2018

Toluoläquivalente

Ergebnisse mit Toluoläquivalenten zeigen eine deutlich höhere Standardabweichung. Vergleich mit den Werten der substanzspezifischen Daten Unterschiede bei der Quantifizierung

Komponente	MW _a µg/m ³	rel. Sta %	MW _R µg/m ³	rel. Sta _R %
Anzahl	49	49	24	24
Triethylamine	29	37	30	29
Toluene	17	33	17	30
2-Propoxyethanol	14	49	12	30
Styrene	53	33	54	29
Cyclohexanone	11	44	11	30
Camphene	38	29	38	23
n-Decane	39	39	39	30
Octanal	27	31	27	27
p-Cymene	63	33	64	30
Butylglycol acetate	36	37	35	29
Dimethyl adipate	30	43	31	30
BHT	66	45	77	30

rel. Stabw.: Relative Standardabweichung; MW: Mittelwert; Index

a: Alle;

Index R: Referenz

Referenzwert

Auswertung RR-VOC-G-BAM-2018

Toluoläquivalente

Ergebnisse mit Toluoläquivalenten zeigen eine deutlich höhere Standardabweichung. Vergleich mit den Werten der substanzspezifischen Daten Unterschiede bei der Quantifizierung

Komponente	MW _a	rel. Sta	MW _a	rel. Sta
	µg/m ³	%	µg/m ³	%
Anzahl	49	49	47	47
Triethylamine	29	37	54	30
Toluene	17	33	16	31
2-Propoxyethanol	14	49	31	28
Styrene	53	33	52	24
Cyclohexanone	11	44	17	39
Camphene	38	29	37	23
n-Decane	39	39	38	28
Octanal	27	31	43	25
p-Cymene	63	33	48	22
Butylglycol acetate	36	37	52	25
Dimethyl adipate	30	43	44	27
BHT	66	45	50	29

rel. Stabw.: Relative Standardabweichung; MW: Mittelwert; Index

a: Alle;

Index R: Referenz

Substanz spezifisch
Quantifiziert

Auswertung RR-2016 und RR-2018

Komponente	MW _a	rel. Stabw _a	MW _R	rel. Stabw _R
	µg/m ³	%	µg/m ³	%
2016 Anzahl	50	50	21	21
2-Propoxyethanol	53,7	35,7	58,9	30,0
n-Butyl acetate	15,4	48,0	15,5	30,0
Styrene	39,0	21,5	37,6	16,5
1,3,5-Trimethylbenzene	48,1	21,9	46,0	16,6
n-Decane	30,8	21,8	29,9	18,6
3-Carene	83,3	24,5	80,9	24,5
n-Dodecane	46,3	22,0	44,0	21,5
Texanol	65,4	31,0	62,5	21,9
p-Cresol	5,1	41,6	5,2	30,0
MIT	4,5	57,3	5,1	30,0
D6	6,5	39,2	6,0	27,5

Komponente	MW _a	rel. Sta	MW _R	rel. Sta _R
	µg/m ³	%	µg/m ³	%
2018 Anzahl	47	47	24	24
Triethylamine	54	30	59	28
Toluene	16	31	17	30
2-Propoxyethanol	31	28	31	27
Styrene	52	24	54	25
Cyclohexanone	17	39	16	30
Camphene	37	23	37	21
n-Decane	38	28	39	27
Octanal	43	25	44	20
p-Cymene	48	22	49	22
Butylglycol acetate	52	25	51	25
Dimethyl adipate	44	27	45	28
BHT	50	29	55	28

rel. Stabw.: Relative Standardabweichung; MW: Mittelwert; Index a: Alle;
Index R: Referenz

Referenzwert

rel. Stabw.: Relative Standardabweichung; MW: Mittelwert; Index a: Alle;
Index R: Referenz

Referenzwert

Parallel zu den VOC-Messungen konnte auch der Geruch bewertet werden:

Nach der 16000-28 + SOP mit weiteren Details

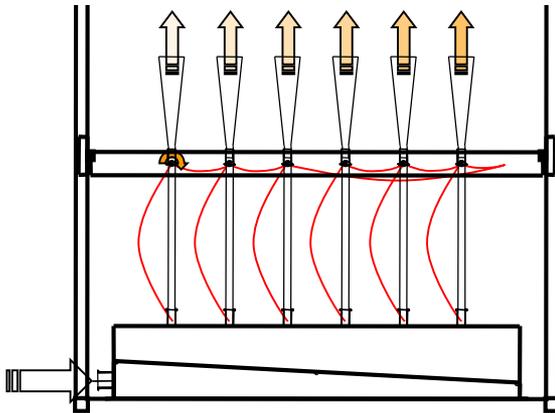
Von 10 Laboren wurde die „Empfundene Luftqualität“ (pi) und von 13 Laboren die „Akzeptanz“ bewertet

Geruchsbewertung verschiedene Skalen

Empfundene Intensität

0 pi = 20 mg/m³

Aceton in Luft
nach oben „offen“



Akzeptanz

klar akzeptabel

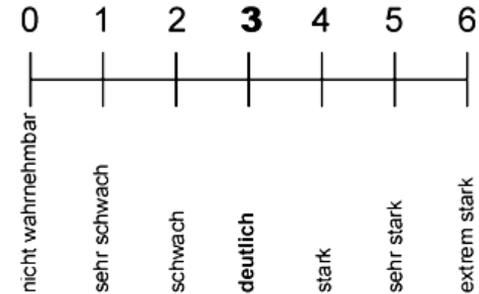
gerade akzeptabel
gerade unakzeptabel

klar unakzeptabel

Hedonik:



Intensität



Geruchsbewertung gemäß
ISO 16000-28

- a) Empfundene Intensität p_i im Vergleich zum Aceton Vergleichsmaßstab
- b) Hedonik parallel zu p_i
- c) Bewertung des Geruchs gemäß M1 auf Akzeptanz
- d) Einige auch auf Intensität.

Bewertung	Anzahl Teiln.	MW	Rel. Stabw. %
p_i	10	10,7	22
Hedonik	10	-2,3	45
Akzeptanz	13	-0,41	66
Akzeptanz $n \geq 15$	11	-0,38	62

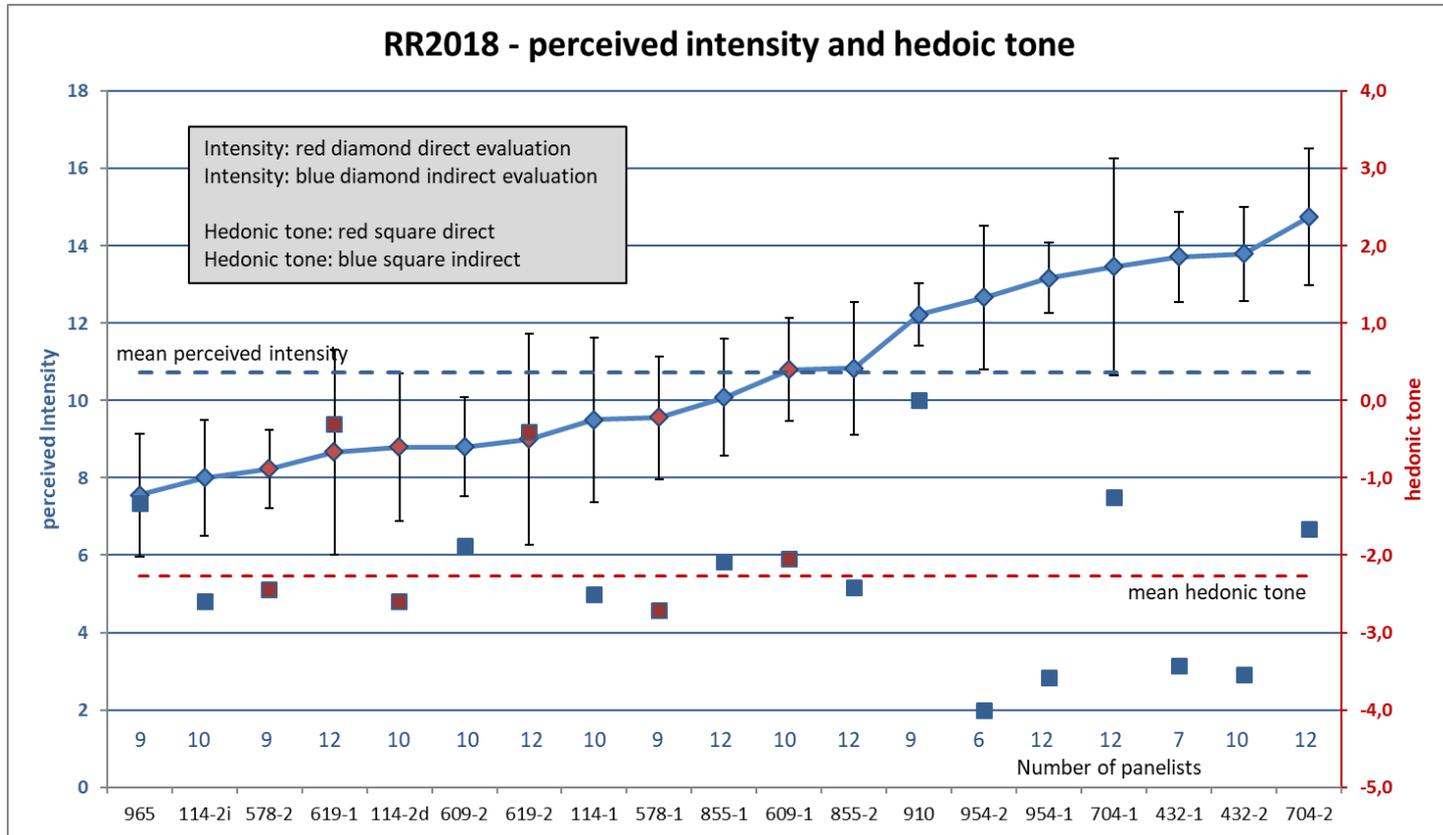
Seit 2014 dotieren wir die Proben mit geruchlich aktiven Komponenten.

Zunächst nur pi-Bewertungen abgefragt, dann auch Akzeptanz (M1-Label)

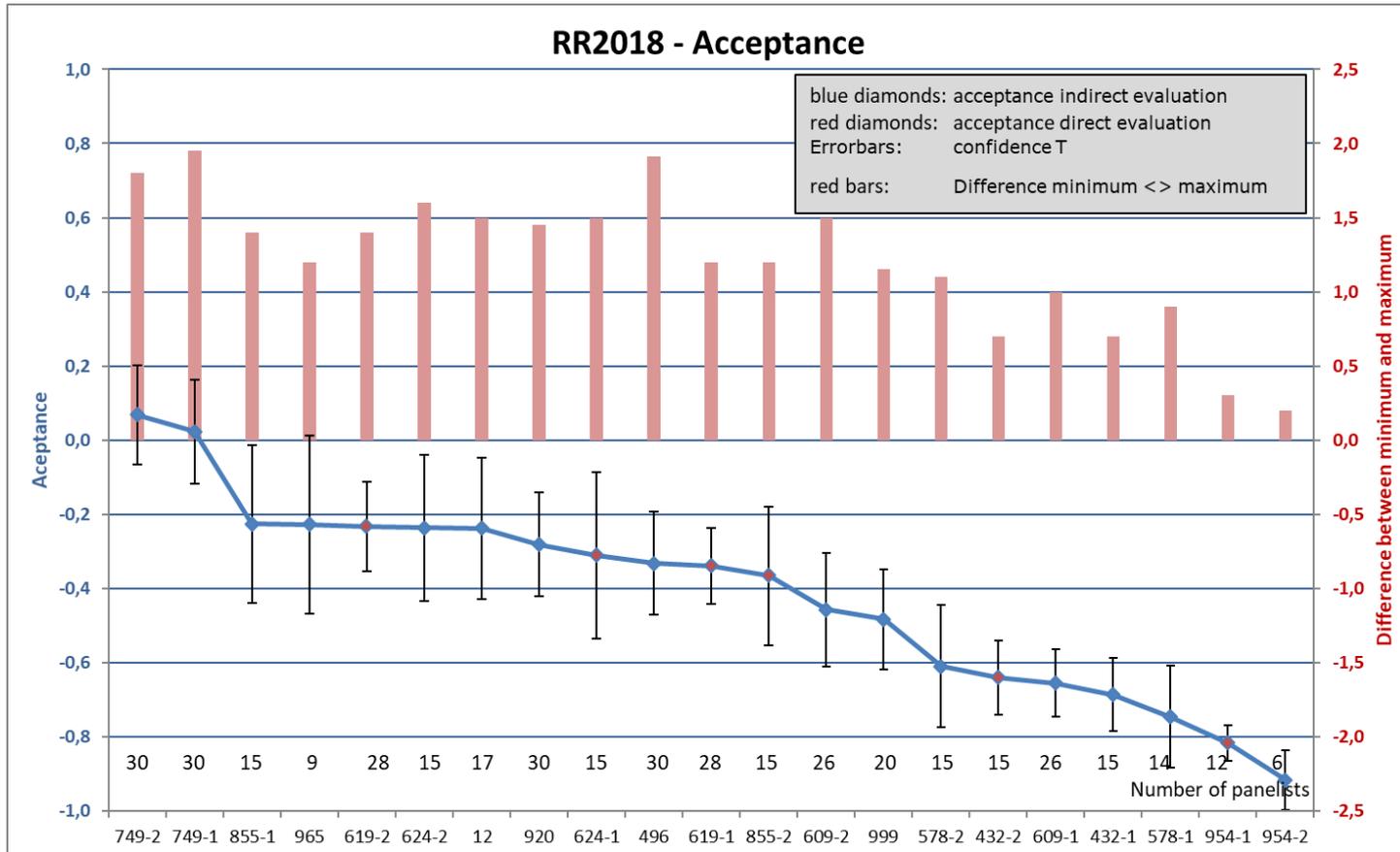
	2012	2014	2016	2018
pi	4,4	6,5	9,06	10,7
Hedonik	-0,4	-0,5	-1,88	-2,3
Teiln.	14	17	15	10
Akzeptanz		0,33	-0,30	-0,41
Teiln.		5	13	13

Pi-Wert von 7 als Grenzwert! Korreliert mit Akzeptanz (positiv)

Empfundene Intensität und Hedonik 2018



Akzeptanz / Intensität 2018



VOC-Konzentration 3-Caren und Geruch

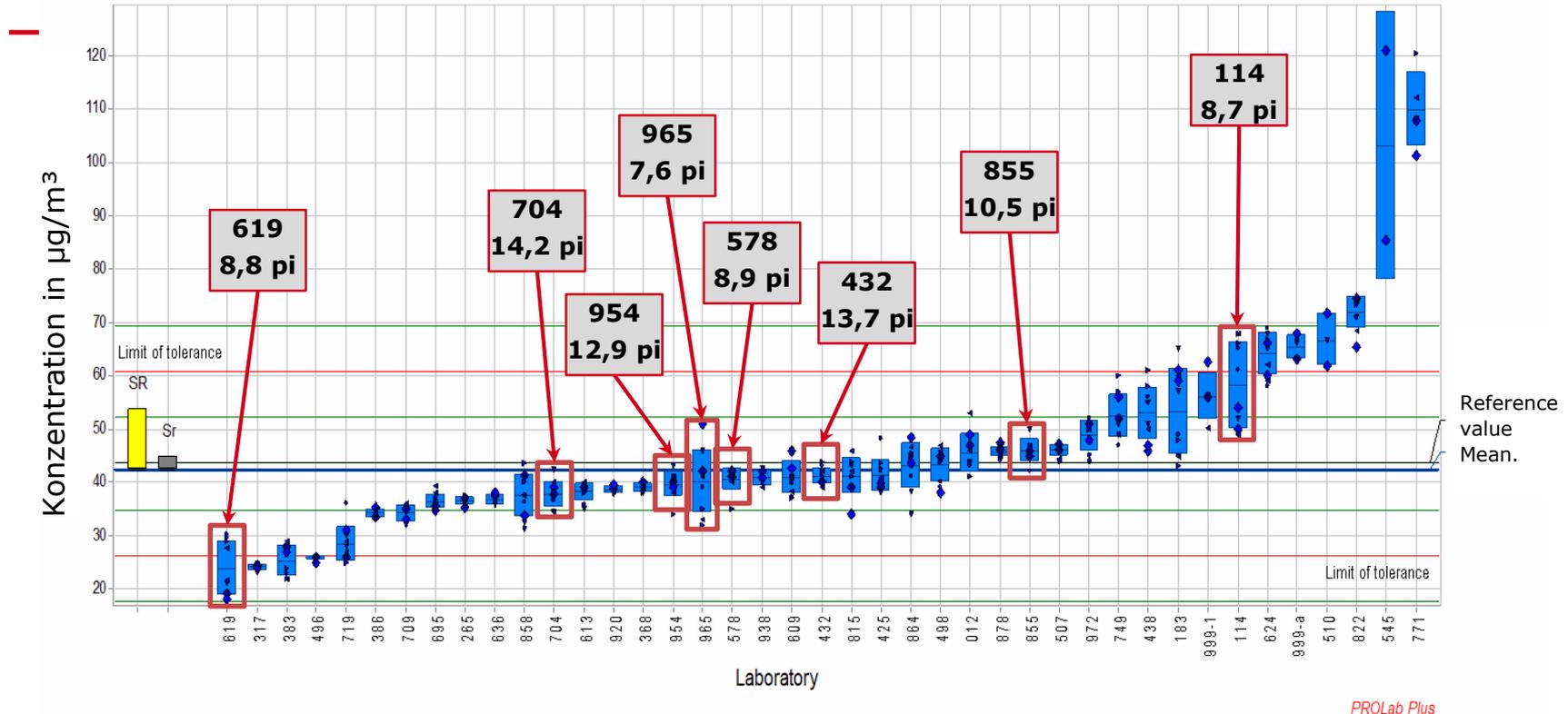
(empfundene Intensität und Akzeptanz)



PROLab Plus

VOC-Konzentration 3-Caren und Geruch

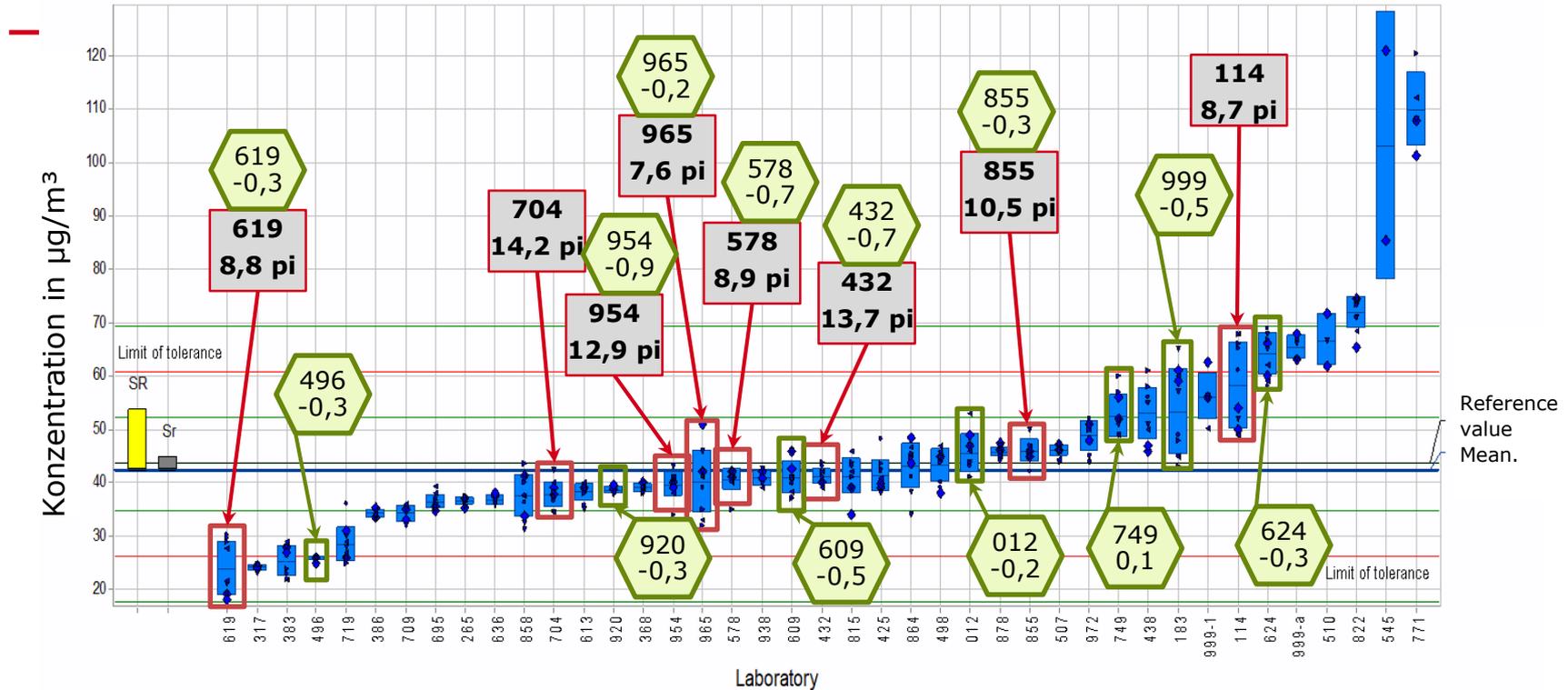
(empfundene Intensität und Akzeptanz)



PROLab Plus

VOC-Konzentration 3-Caren und Geruch

(empfundene Intensität und Akzeptanz)



PROLab Plus

-
- Kombination VOC- / Geruchsringversuch hat sich bewährt
 - VOC-Identifizierung und –Quantifizierung nötig - sehr anspruchsvoller Ringversuch
 - Akzeptanz und pi-Bewertungen zeigen gleiche Tendenz, positive Akzeptanz = pi kleiner 7 (AgBB-Wert)
 - Emissions-Referenz-Materialien (ERM) für Kammern hilfreiches Tool für QM und Ringversuche
 - Lack ist einfaches aber auch personalintensives ERM
 - BAM bietet (noch) im zweijährlichen Rhythmus Ringversuche für VOC und Geruch an (nächster 2020)
-
- Kontakt: olaf.wilke@bam.de
wolfgang.horn@bam.de
-