

25.05.2022

BEREITSTELLUNG QUALITÄTSGESICHERTER VOC- AUFNAHMERATEN FÜR AXIALE PASSIVSAMMLER

M.Sc. Florian Schühle

Fachbereich 4.2 „Materialien und Luftschadstoffe“

Motivation

Deutsche Umweltstudie zur Gesundheit
(German Environmental Survey – GerES)

www.bam.de

Motivation

German Environmental Survey "GerES"

- Representative Studie des Umweltbundesamts (UBA) in Kooperation mit dem Robert-Koch-Institut (RKI) in über 600 repräsentativen Haushalten
- beinhaltet
 - Persönlichen Fragebogen (verwendete Produkte, Gewohnheiten, ...)
 - Human-Biomonitoring (HBM) – Blut- und Urinproben
 - Umweltbelastungen im Wohnumfeld
 - Trinkwasser
 - Hausstaub
 - Schallpegel
 - **Analyse innenraumrelevanter flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) mit axialen Passivsammlern und TD-GC-MS-Analyse**

Motivation

German Environmental Survey "GerES"

- Bestimmung der Schadstoffbelastung der Bevölkerung
- Identifikation von Schadstoffquellen und Expositionspfaden
 - Basis für
 - Bewertung der Wirkung von Umweltschutzmaßnahmen
 - Entwicklung spezifischer Maßnahmen zum Bevölkerungsschutz

Motivation

Vorteile der passiven Probenahme

1. Einfachheit

- Probenahme kann von Laien durchgeführt werden
- Benötigt kein spezielles Equipment

2. Kosteneffizienz und Ökologie

- Kein Energieverbrauch bei der Probenahme
- Nur Versandkosten für die Sammler und Kosten der Laboranalyse

3. Repräsentativität

- kumulative Sammlung über lange Zeiträume möglich
- Gewohntes Verhalten wird weniger beeinflusst (z.B. durch Lärm von Pumpen oder anwesendem Personal)

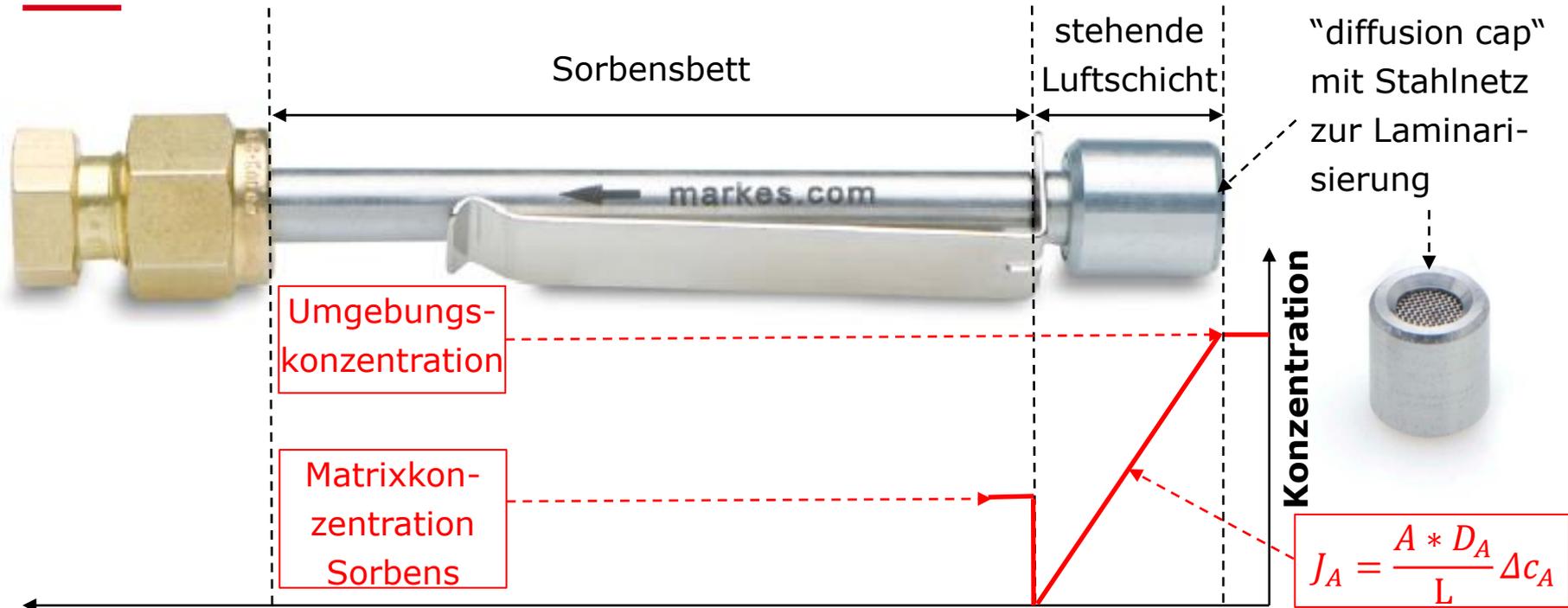
Theorie

Ideales und nicht ideales
Aufnahmeverhalten

www.bam.de

Theorie

ideales Aufnahmeverhalten



Weglänge

Theorie

ideales Aufnahmeverhalten

Basisgleichung Massenaufnahme:

$$J_A = \frac{dm_A}{dt} = \frac{A * D_A}{L} * \Delta c_A$$

Integrierte Form idealer Fall:

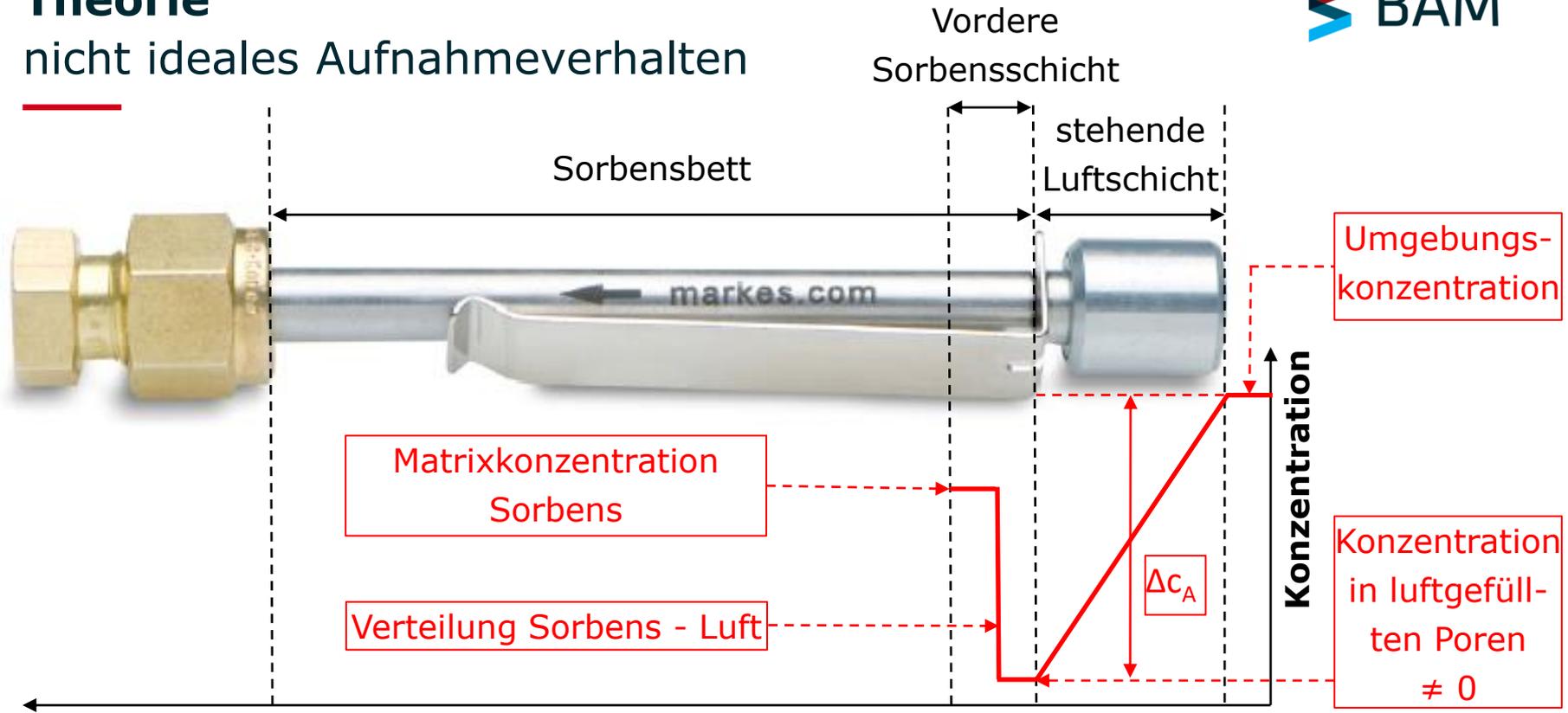
$$m_A = \frac{A * D_A}{L} * c_A * t = U_{id} * c_A * t$$

Zeitlich gewichtete mittlere Konzentration:

$$c_A = \frac{m_A}{U_{id} * t}$$

Theorie

nicht ideales Aufnahmeverhalten



Weglänge

1. Mit zunehmender Probenamedauer nimmt die Analyt-Konzentration in den Poren der vorderen Schicht des Sorbens zu, Δc_A nimmt ab und die Massenaufnahme wird verlangsamt:

$$J_A = \frac{dm_A}{dt} = \frac{A * D_A}{L} * \Delta c_A$$

2. Deswegen werden experimentell bestimmte effektive Aufnahmeraten U_{eff} benötigt:

$$U_{eff} = \frac{m_A}{c_{A,0} * t}$$

Hintergrund

existierende Referenzdaten

www.bam.de

existierende Referenzdaten DIN EN ISO 16017-2

In den meisten Fällen wurden die **Aufnahmeraten für den Bereich der Außenluft** bei typischen städtischen Hintergrundbelastungen bestimmt, d. h. bei Konzentrationen von **wenigen Mikrogramm** an Benzol, Toluol oder Xylol **je Kubikmeter**. Die Aufnahmeraten wurden entweder im Laboratorium mit Hilfe von Prüfgasen ermittelt oder direkt gegen ein oder mehrere Probenahmesysteme eines Referenzmessverfahrens gemessen. Die Prüfgase selbst wurden mit einem Referenzmessverfahren (üblicherweise mit einer Probenahme, bei der ein an einer Pumpe angeschlossenes Sorptionsröhrchen eingesetzt wird) geprüft. In Literaturhinweis [19] sind **Aufnahmeraten für den Innenraumluftbereich** angegeben, wobei die Konzentrationen der hergestellten Prüfgase typische Innenraumluftkonzentrationen, d. h. **ungefähr 1 mg/m³ und ungefähr 2 mg/m³ an Gesamt-VOC**, aufwiesen.

Wie in Anhang A erläutert, müssen die Aufnahmeraten für die Bereiche Luft am Arbeitsplatz, Innenraum- und Außenluft nicht identisch sein, da eine **Abhängigkeit der Aufnahme rate von der Expositionszeit und der Konzentration** besteht. Dieser Effekt ist für nicht ideale Sorbenzien, z. B. Tenax TA, ausgeprägter.

Hintergrund

existierende Referenzdaten DIN EN ISO 16017-2

Tabelle 1 — Aufnahmeraten von Sorptionsröhrchen (ohne Membran), wie in 5.1 festgelegt — Anwendung bei der Luft am Arbeitsplatz

Verbindung	Sorbens	Niveau ^a	Aufnahmerate ^b	
			cm ³ /min	ng (μl/l) ⁻¹ min ⁻¹
Kohlenwasserstoffe				
1,3-Butadien	Molekularsieb 13X	A	0,59	1,30
n-Pentan	Chromosorb 106	A	0,50	1,46
	Carbopack B ^c	B	0,60	1,77
n-Hexan	Chromosorb 106	A	0,50	1,77
Benzol	Tenax TA ^d	A	0,41	1,3
	Porapak Q	A	0,42	1,37
	Tenax GR	B	0,57	1,81
	Chromosorb 106 ^e	B	0,54	1,72
n-Heptan	Chromosorb 106	A	0,48	1,95
	Tenax TA ^e	A	0,43	1,77
	Carbotrap B	B	0,47	1,94
Toluol	Tenax TA ^e	B	0,44	1,67
	Tenax GR	B	0,56	2,12
	Chromosorb 106	B	0,52	1,94
	Carbopack B	B	0,55	2,06
n-Octan	Chromosorb 106	A	0,46	2,13
	Tenax TA ^e	A	0,43	2,00
Xylol	Tenax TA ^e	B	0,42	1,82
	Chromosorb 106	B	0,48	2,10
	Tenax GR	B	0,57	2,48

Tabelle 2 — Aufnahmeraten von Passivsammlern (ohne Membran), wie in 5.1 festgelegt — Anwendungen bei Außen- und Innenraumluf

Verbindung	Sorbens	Expositionszeit	Aufnahmerate (Standardabweichung) cm ³ /min	Aufnahmerate (Standardabweichung) ng (μl/l) ⁻¹ min ⁻¹	Anzahl unabhängiger Beurteilungen	Bemerkungen	Literaturhinweise
Benzol	Tenax TA	1 Woche	0,46	1,45	1	Laborvergleich	19
Benzol	Tenax TA	2 Wochen	0,32 (0,01)	1,03 (0,04)	2	1 Labor-/1 Feldvergleich	19, 20
Benzol	Tenax TA	4 Wochen	0,22 (0,03)	0,70 (0,09)	3	2 Labor-/1 Feldvergleich(e)	19, 20, 21
Benzol	Carbograph TD-1 oder Carbopack B	1 Woche	0,67 (0,06)	2,14 (0,21)	2	1 Labor-/1 Feldvergleich	11, 22
Benzol	Carbograph TD-1 oder Carbopack B	2 Wochen	0,63 (0,07)	2,02 (0,22)	4	1 Labor-/3 Feldvergleich(e)	11, 20, 22
Benzol	Carbograph TD-1 oder Carbopack B	4 Wochen	0,58 (0,05)	1,85 (0,15)	4	1 Labor-/3 Feldvergleich(e)	11, 20, 22
Benzol	Chromosorb 106	1 Woche	0,48 (0,03)	1,52 (0,08)	2	1 Labor-/1 Feldvergleich	11, 22
Benzol	Chromosorb 106	2 Wochen	0,47 (0,06)	1,47 (0,22)	5	1 Labor-/4 Feldvergleich(e)	11, 20, 22, 23, 24
Benzol	Chromosorb 106	4 Wochen	0,40 (0,08)	1,28 (0,25)	4	1 Labor-/3 Feldvergleiche	11, 20, 22, 24
Benzol	Amborsorb XAD-4	1 Woche	0,38	1,21	1	1 Laborvergleich	26

Hintergrund

existierende Referenzdaten "The Diffusive Monitor 7"

DIFFUSIVE UPTAKE RATES ON PERKIN-ELMER SORBENT TUBES

NOTE: This list has been compiled from sources available to CAR/Working Group 5. It is not complete, and although every care has been taken in its preparation, no guarantee can be given of its accuracy. Nor does the list imply a preference for this type of sampler.

Users of the data are strongly advised to consult the original source material to determine the level of confidence and range of applicability of the values.

Hydrocarbons

Compound	Sorbent	Level	Uptake Rate**	Source
1,3-butadiene	Mol.sieve 13X	A	1.3	14
	n-pentane	Chrom.106	A	1.46
n-hexane	Carbopack B*	B	1.77	2
	Chrom. 106	A	1.77	15
benzene	Tenax TA¶	A	1.3 (8 hour)	16
	Tenax TA¶	B	0.64 (29 day)	3
	Porapak Q	A	1.37	16
	Tenax GR	B	1.81	17
n-heptane	Chrom. 106*	B	1.72	4
	Chrom. 106	A	1.95	15
	Tenax TA*	A	1.77	15
	Carbotrap B	B	1.94	2
toluene	Tenax TA*	B	1.67	4
	Tenax TA	B	1.2 (29 day)	3
	Tenax GR	B	2.12	17
	Chrom. 106	B	1.94	4
	Carbopack B	B	2.06	2

X3. DIFFUSIVE UPTAKE (SAMPLING) RATES FOR THE AXIAL PASSIVE (DIFFUSIVE) SAMPLING TUBES DESCRIBED IN 7.3 PACKED WITH VARIOUS TYPES OF SORBENT AT 20°C

NOTE X3.1—This list has been compiled from sources available to ASTM. It is not complete. Unless otherwise stated, rates refer to eight hour exposure using samplers without a membrane in the diffusion cap. Users of the data are strongly advised to consult the original source material to determine the level of confidence and the range of applicability of the values.

NOTE X3.2—The source material does not always give the applicable temperature. See EN 13528-3 for the relationship between diffusive sampling rate and temperature.

NOTE X3.3—The uptake rates quoted in Table X3.1 and Table X3.1 have been assigned levels of confidence as follows:

- A = Full validation according to CEN protocols.
- B = Partial validation according to CEN protocols.
- C = Calculated – ideal value.
- D = Calculated from dynamic breakthrough volume.
- E = Calculated from sorption isotherm.
- F = Experimental observation.

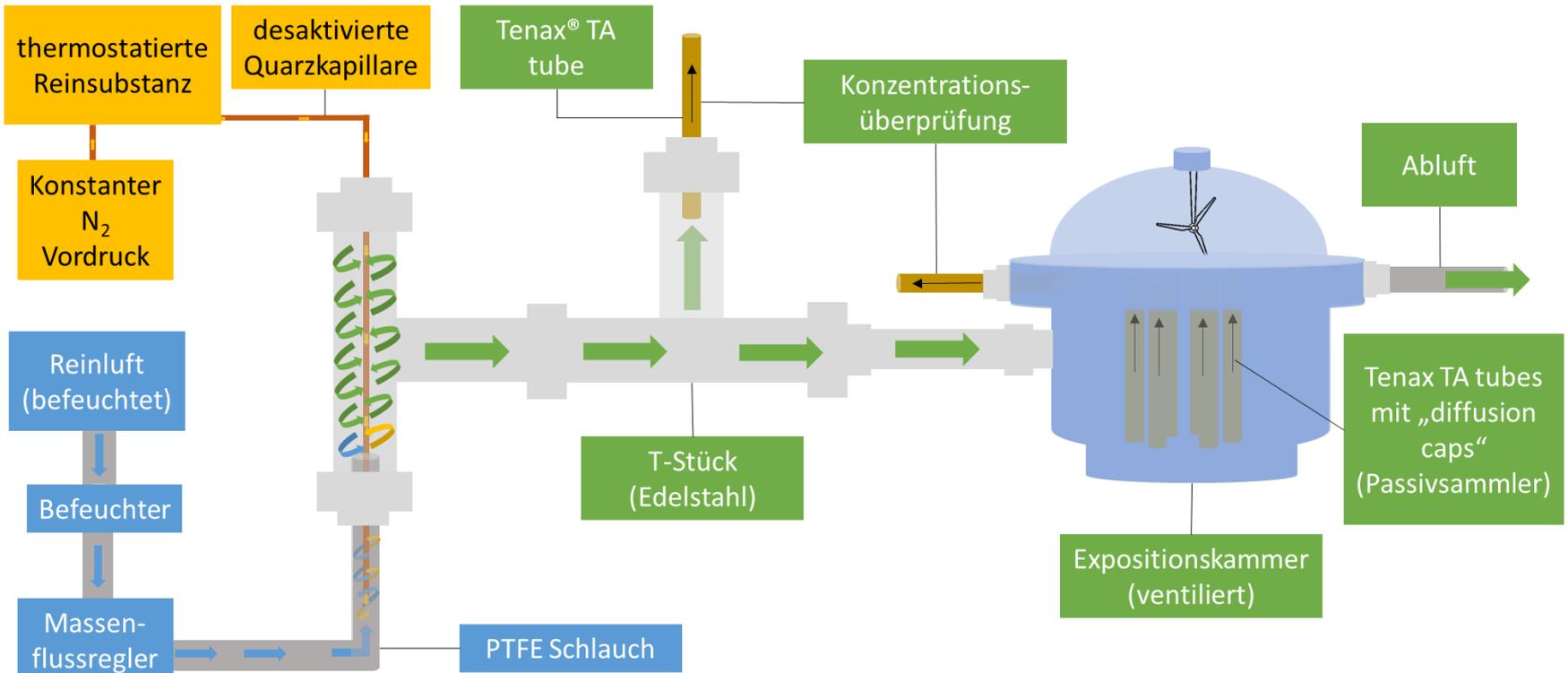
Methoden

Prüfgasgenerierung und Aufnahmeratenbestimmung

www.bam.de

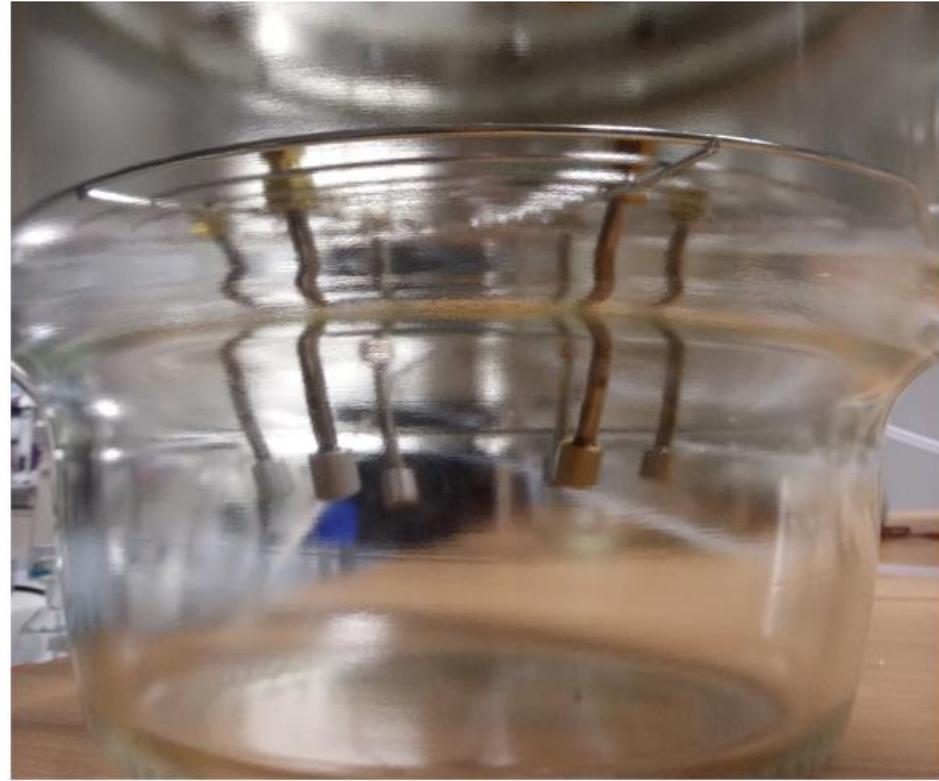
Methoden

Versuchsaufbau für die Aufnahmeratenbestimmung



Methoden

Versuchsaufbau für die Aufnahmeratenbestimmung



Ergebnisse

Ausgewählte, im Rahmen des Vorhabens bestimmte Aufnahmeraten für Reinsubstanzen

www.bam.de

Ergebnisse

Ergebnisse der durchgeführten Experimente

Temperatur: $23 \pm 0,5$ °C; RH (Relative Humidity): 50 ± 5 %; Anströmgeschwindigkeit: $3 - 20$ cm s⁻¹. RSD = Relative Standardabweichung (Relative Standard Deviation).

Verbindung	CAS	Mittlere Konzentration [µg/m ³]	n	RSD [%]	Expositionszeit [min]	Massenaufnahme [ng]	n	RSD [%]	Aufnahmerate [mL/min]
Hexan	110-54-3	99	8	7	9961	239	5	4	0,24
Toluol	108-88-3	103	11	8	10118	385	5	8	0,37
Ethylbenzol	100-41-4	102	10	15	10215	408	6	7	0,39
1,2,4-Trimethyl-benzol	95-63-6	99	9	14	10256	412	6	4	0,41
Ethylacetat	141-78-6	105	10	11	10264	251	4	8	0,23
Benzylalkohol	100-51-6	82	10	16	10016	329	4	8	0,4
Limonen	5989-27-5	73 / 87	7 / 9	5 / 4	10014 / 10091	286 / 329	6 / 6	6 / 1	0,39 / 0,37
Tetrachlorethen	127-18-4	80	11	5	10118	276	6	11	0,34
Benzol	71-43-2	71	11	5	10113	218	6	5	0,30
Benzol	71-43-2	102	2	2,2	272	13	8	3	0,47

Ergebnisse

Eigene und bereits publizierte 7d Aufnahmearten

7 Tage Aufnahmearten in [mL min⁻¹] (Expositionsdosis in [ppm min])

	Hexan [110-54-3]	Toluol [108-88-3]	Ethylbenzol [100-41-4]	1,2,4- Trimethyl- benzol [95-63-6]	Ethylacetat [141-78-6]	Benzylalkohol 1 [100-51-6]	Limonen [5989-27-5]	Tetrachlor- ethen [127-18-4]	Benzol [71-43-2]
Eigene Ergebnisse	0,24 (279)	0,37 (278)	0,39 (242)	0,41 (206)	0,23 (298)	0,4 (190)	0,38 (145)	0,34 (120)	0,3 / 0,47 (226 / 9)
(Won et al., 2020)	0,25 (202)*	0,32 (196)*	0,4 (173)*	0,42 (144)*	0,27 (209)*	0,37 (137)*	0,4 (130)*	0,34 (108)*	0,3 (86-345)
(Walgraeve et al., 2011)	0,25 (179)	0,40 (132)			0,29 (158)		0,35 (85)		
(Oury et al., 2006)									0,27 (108-346)
ASTM D6196			0,35		0,23		0,27		0,46 (-)
ISO 16017-2									0,46 (-)

*Werte wurden als arithmetischer Mittelwert der höchsten und niedrigsten angesetzten Expositionsdosis berechnet

(Andrietta et al. 2010)	Andrietta, L.C.G., Tomaz, E., Tresmondi, A.C.C. de L., Cremasco, M.A., 2010. Experimental determination of benzene uptake rate in Tenax TA diffusive samplers. <i>Quím. Nova</i> 33, 1034–1038. https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500005
ASTM D6196	ASTM, 2018. Practice for Choosing Sorbents, Sampling Parameters and Thermal Desorption Analytical Conditions for Monitoring Volatile Organic Chemicals in Air. ASTM International. https://doi.org/10.1520/D6196-15E01
The Diffusive Monitor 7	The Diffusive Monitor, Issue 7, 1995. HSE/CAR Working Group 5.
ISO 16017-2	DIN EN ISO 16017-2, 2003. DIN EN ISO 16017 Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 2: Diffusive sampling, 2003.
(Li et al. 2020)	Li, Q., Wang, Xiaofeng, Wang, Xianyu, Lan, Y., Hu, J., 2020. Tube-type passive sampling of cyclic volatile methyl siloxanes (cVMSs) and benzene series simultaneously in indoor air: uptake rate determination and field application. <i>Environ. Sci. Process. Impacts</i> 22, 973–980. https://doi.org/10.1039/C9EM00445A
(Oury et al. 2006)	Oury, B., Lhuillier, F., Protois, J.-C., Moréle, Y., 2006. Behavior of the GABIE, 3M 3500, PerkinElmer Tenax TA, and RADIELLO 145 Diffusive Samplers Exposed Over a Long Time to a Low Concentration of VOCs. <i>J. Occup. Environ. Hyg.</i> 3, 547–557. https://doi.org/10.1080/15459620600906613
(Roche et al. 1999)	Roche, A., Thevenet, R., Jacob, V., Kaluzny, P., Ferrari, C., Baussand, P., Foster, P., 1999. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. <i>Atmos. Environ.</i> 33, 1905–1912. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00206-4
(Walgraeve et al. 2011)	Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Van Huffel, K., Van Langenhove, H., 2011. Uptake rate behavior of tube-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions. <i>Atmos. Environ.</i> 45, 5872–5879. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.069
(Won et al. 2020)	Won, D., Yang, W., Nong, G., 2020. Developing relationships between diffusive uptake rate and chemical properties for VOC sampling, in: The 16th Conference of the International Society of Indoor Air Quality & Climate ONLINE From November 1, 2020 Paper ID ABS-0985. Presented at the Indoor Air 2020, p. 6.

Förderung

Ermöglichung des Forschungsvorhabens:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit
und Verbraucherschutz

Dieses Projekt wird im Rahmen des Ressortforschungsplans des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz durch das Umweltbundesamt (UBA) finanziert (Forschungskennzahl 3719 61 210 0)



Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Fachbereich 4.2 Materialien und Luftschadstoffe

Florian.Schuehle@bam.de

030 8104-3198

www.bam.de