

25.05.2022

---

# **Weiterentwicklung und Validierung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Bestimmung von VVOCs aus Bauprodukten und in der Innenraumluft**

**Dr. Morgane Even**

*WaBoLu Innenraumtage, Berlin*

---

Substanzen die flüchtiger sind als VOCs, mehrere Definitionen:

- **Siedepunkt** von  $<0$  °C bis 50-100 °C (*WHO*)
- Eluieren vor n-Hexan auf einer 5% phenyl / 95% methylpolysiloxan **GC Säule** (*ISO 16000-6 / EN 16516*)
- VOCs: **Dampfdruck**  $>10$  Pa (*Committee on the Effect of Climate Change on Indoor Air Quality and Public Health*)  
Mögliche VVOC Definition Dampfdruck  $> 100$  Pa oder  $> 1000$  Pa  
(Nicht offiziell- *Salthammer, Indoor Air (2016)*)

## ➤ Grenzregion zwischen VVOCs and VOCs

# Beispiele für VVOCs

**Sdp:** Siedepunkt

**P<sub>vap</sub>:** Dampfdruck

**RI:** Retentionsindex

	Substanz	Sdp (°C)	P <sub>vap</sub> bei 25°C (kPa)	RI
C <sub>1</sub>	Dichlormethan	40.0	58.0	531
	Methanol	64.6	16.9	354
C <sub>2</sub>	Acetaldehyd	20.1	120	381
	Methylformiat	31.7	78.1	401
	Ethanol	78.3	7.91	459
C <sub>3</sub>	2-Chlorpropan	35.0	68.7	477
	Propanal	48.0	42.3	511
	Acrolein	52.6	36.5	480
	Aceton	56.1	30.8	500
	Methylacetat	56.8	28.8	515
	Isopropanol	82.3	6.05	516
C <sub>4</sub>	1-Propanol	97.2	2.8	568
	1,3-Butadien	-4.5	274	394
	Vinylacetat	71.6	12	562
	n-Butanal	74.8	14.8	595
	2-Butanon	79.5	12.1	592
C <sub>5</sub>	tert-Butanol	82.4	5.43	507
	n-Pentan	36.1	68.5	500
C <sub>6</sub>	3-Methylpentan	63.2	25.3	577
	n-Hexane	69.0	20.4	600

---

VVOC Quellen in Innenraum sind vielfältig:

- Infiltration vom außen via Fenster oder Lüftungssysteme
- **Aktivitäten**: Kochen, Putzen oder Desinfektion, Tabakrauch, Duftprodukt oder Drucken
- Emission aus **Materialien**: z. B. Holzprodukte, Polyurethan-Schaumstoff-Dichtmasse, Matratzen oder Photovoltaik-Farben
- **Reaktionsprodukte**: nach Exposition mit Ozon oder Abbauprodukte
- **Ausatmung** beim Menschen

# VVOC Richtwerten

Substanz	EU-LCI	NIK	AIR	CMR Klassifizierung
	(µg/m <sup>3</sup> )			
Dichlormethan			200/2000	Karz. 2
Methanol		-		
Acetaldehyd	300	300	100/1000	Karz. 1B, Muta. 2
Methylformiat	-			
Ethanol		-		
2-Chlorpropan		(800)	800/8000	
Propanal	650	650		
Acrolein		14		
Aceton	120000	1200		
Methylacetat		-		
Isopropanol		-		
1-Propanol		-		
1,3-Butadien				Karz. 1A, Muta. 1B
Vinylacetat		-		Karz. 2
n-Butanal	650	650	100/2000	
2-Butanon	20000	20000		
tert-Butanol	620	620		
n-Pentan		-		
3-Methylpentan		-		
n-Hexan	4300	4300		Repr. 2+

**EU-LCI/NIK:** Niedrigste interessierende Konzentration

**AIR:** Ausschuss für Innenraumrichtwerte

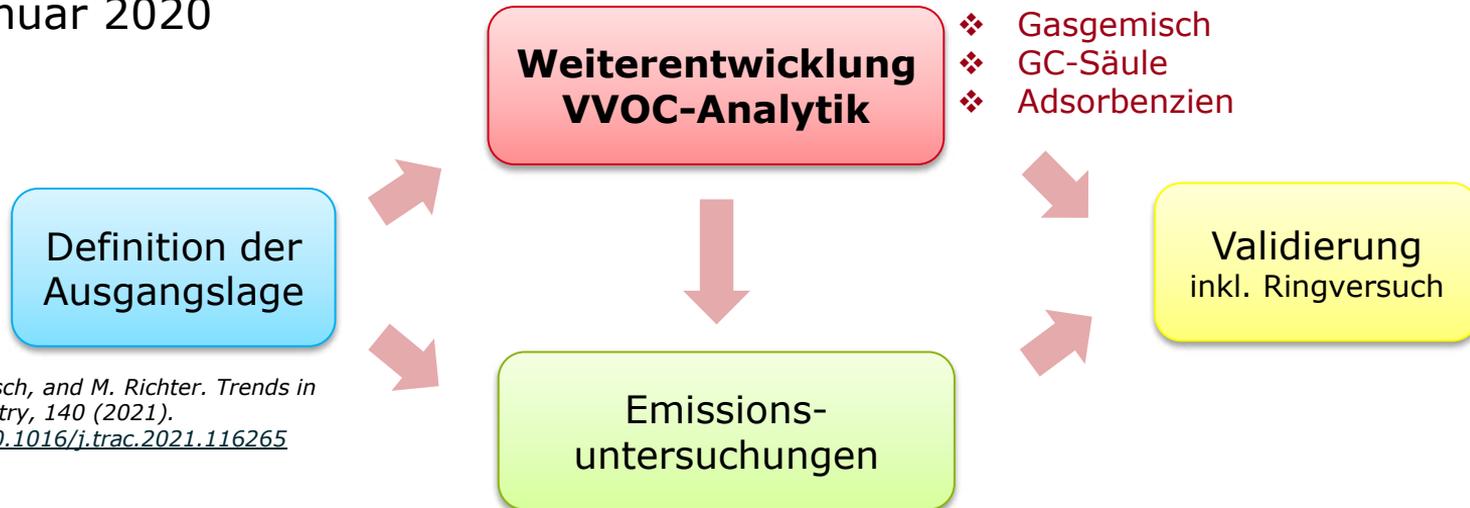
*-: auf der Bearbeitungs- oder Warteliste*

- 
- ISO 16000-3 für Carbonyle
  - ISO 16000-6 (2021):
    - Benutzung von **Gasstandards** empfohlen
    - **Unterschiedliche Adsorbenzien** (graphitierte Kohlenstoffruße, Kohlenstoffmolekularsiebe, Multi-Adsorbenzien) diskutiert
    - Mehr Sorgfalt für die **Säulenauswahl** benötigt (ISO 16000-6:2011: längere Säule oder dickeren Film)
    - Empfiehlt eine Trockenspülung vor Desorption des Rohres
  - **Nur Vorschläge** – kein experimentelles Beweis der Einsatzfähigkeit

Ressortforschungsplan des Umweltbundesamts (UBA) – Nr 3719 62 209 0

“Weiterentwicklung und Validierung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Bestimmung von VVOCs aus Bauprodukten und in der Innenraumluft”

Gestartet: Januar 2020



*Even, M., E. Juritsch, and M. Richter. Trends in Analytical Chemistry, 140 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116265>*

---

## 1) Generierung von Gasstandards

2) Säulenauswahl

3) Adsorbenzienauswahl

4) Wassermanagement

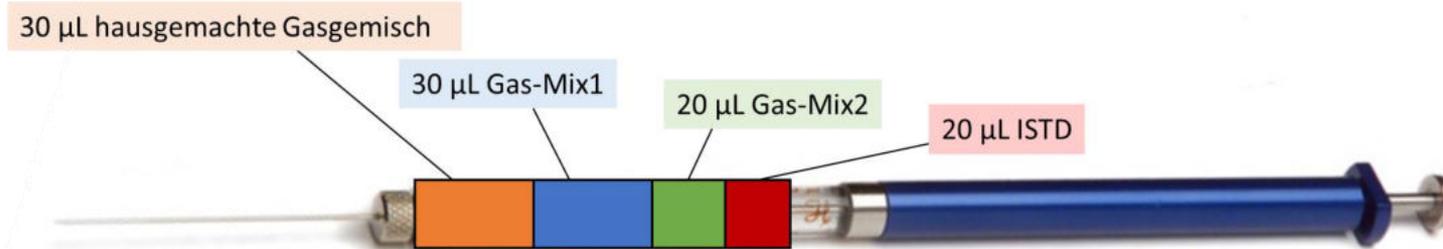
---

# 1) Generierung von Gasstandards

Eine Notwendigkeit :

**Stärkere Adsorbentien** werden benutzt

→ Lösungsmittel kann nicht mehr vor der Analyse entfernt werden



✓ Stabilität geprüft

---

1) Generierung von Gasstandards

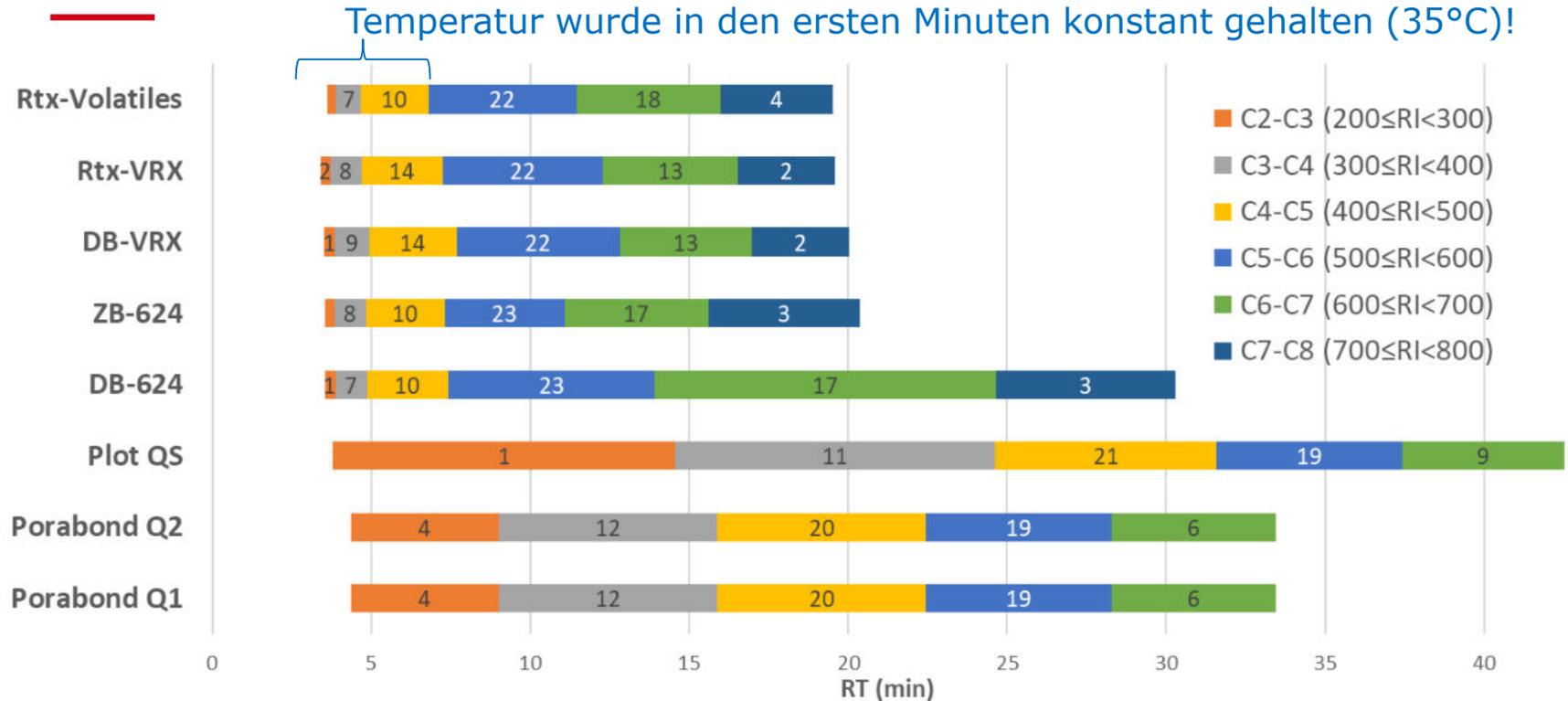
**2) Säulenauswahl**

3) Adsorbenzienauswahl

4) Wassermanagement

---

## 2) Untersuchung potenziell geeigneter Säulen



➤ **Beste Verteilung mit Porabond Q**



- 
- 1) Generierung von Gasstandards
  - 2) Säulenauswahl
  - 3) Adsorbenzienauswahl**
  - 4) Wassermanagement
-

### 3) Vorgehensweise - Adsorbententest

- Ähnlicher Versuchsaufbau wie bei Richter et al.\*
  - **Vergleich Direktinjektion des Gasgemisches und Thermodesorption von dotierten Adsorbentien**

- Dotierung erst nur im trockenen Stickstoff

$$WFR_{Analyt} = \frac{\frac{A_{Analyt}}{A_{IS}}_{TDS}}{\text{Mittelwert} \left( \frac{A_{Analyt}}{A_{IS}}_{Dir \text{ vor und nach}} \right)}$$

- Mehr Substanzen, mehr Adsorbentien

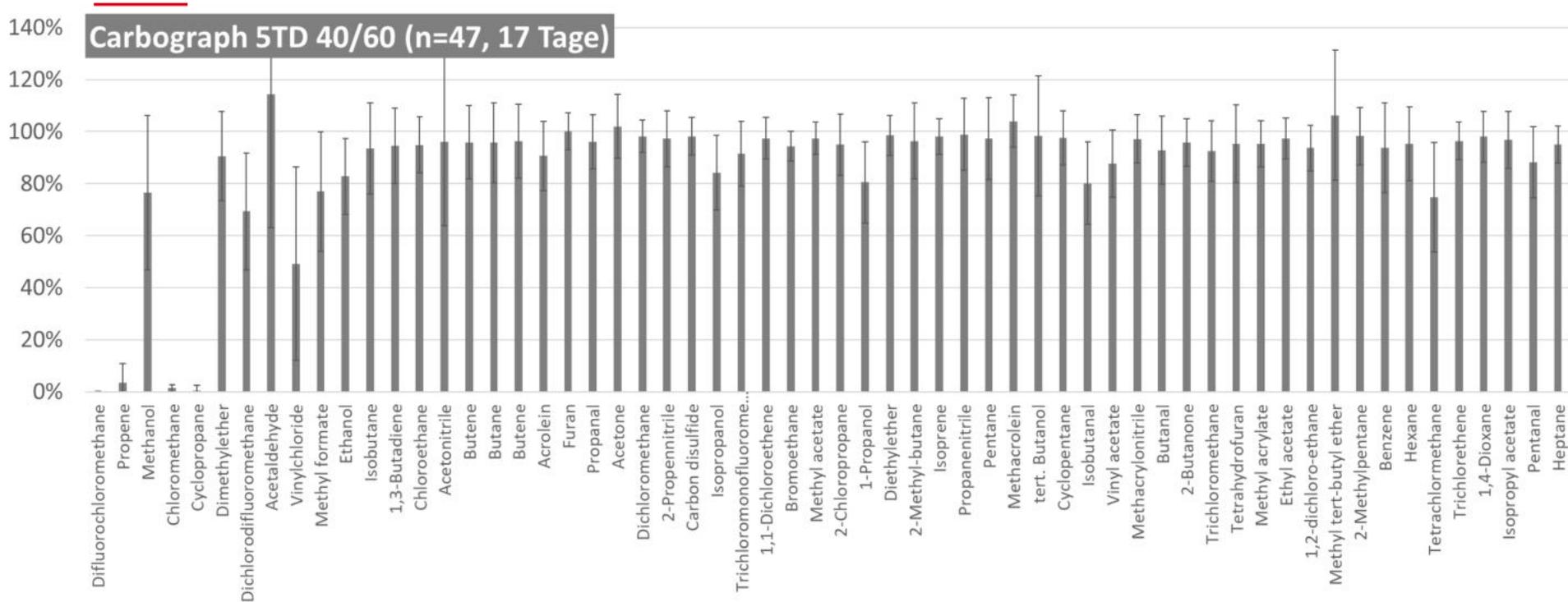
- Was kann welches Adsorbens?
- Mit welcher Kombination können alle VVOCs vermessen werden?

\*Richter et al., J. Chromatogr. A (2020)

### 3) Einzeladsorbentien

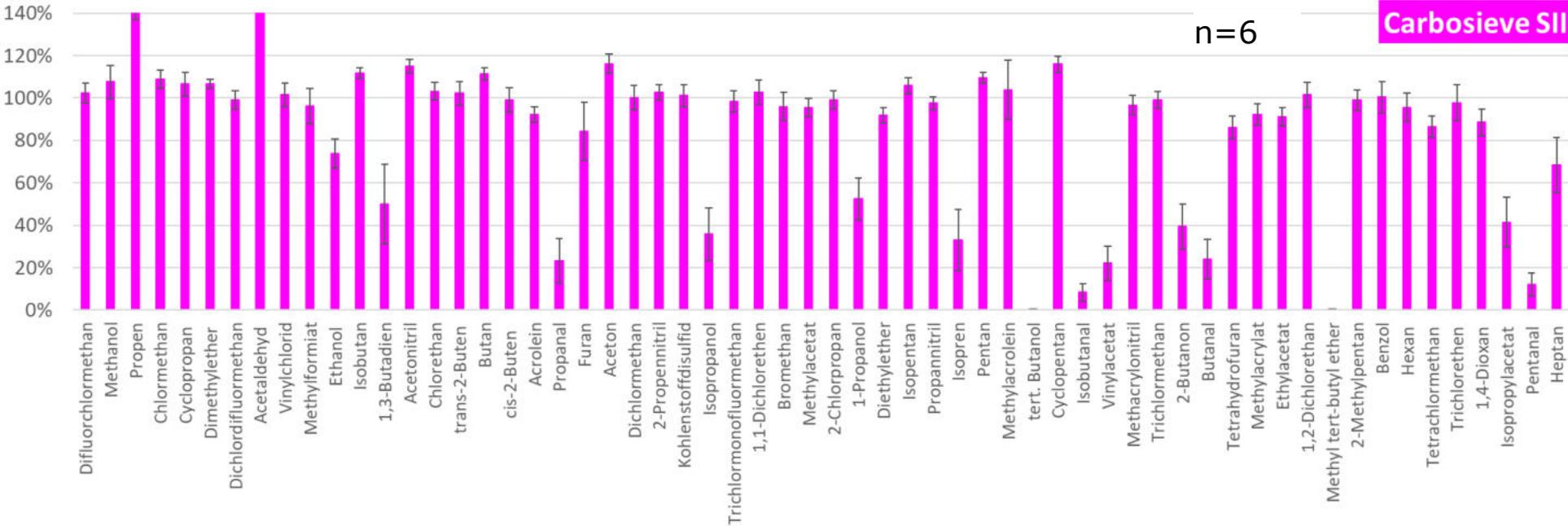
	Adsorbens	Flüchtigkeitsbereich	Hersteller	Meshgröße	Desorption T (°C)
Polymere	Tenax® TA	C <sub>6</sub> -C <sub>26</sub>	Supelco	80/100	300
	Tenax® GR	C <sub>7</sub> -C <sub>30</sub>	Supelco	60/80	300
	Chromosorb® 106	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	Supelco	60/80	225
Graphitierte Ruße (GCB)	Carbopack B	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	Supelco	60/90	330
	Carbopack X	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	Supelco	60/80	350
	Carbopack Z	C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	Supelco	60/80	330
	Carbograph 1TD	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	MARKES	60/80	330
	Carbograph 5TD	C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	MARKES	20/40+40/60	350
Kohlenstoff-molekularsiebe (CMS)	Carboxen 569	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Supelco	20/45	330
	Carboxen 1000	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Supelco	60/80	330
	Carboxen 1003	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Supelco	40/60	330
	Carboxen 1018	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	Supelco	60/80	330
	Carbosieve SII	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Supelco	60/80	330
	Carbosieve SIII	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Supelco	60/80	330
	Carbosieve G	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	Supelco	60/80	190

### 3) Vergleich Einzeladsorbenzien Carbograph 5TD 40/60



➤ Geeignet für die meisten Substanzen – Bestätigt *Schieweck et al., Anal. Bioanal. Chem. (2018)*

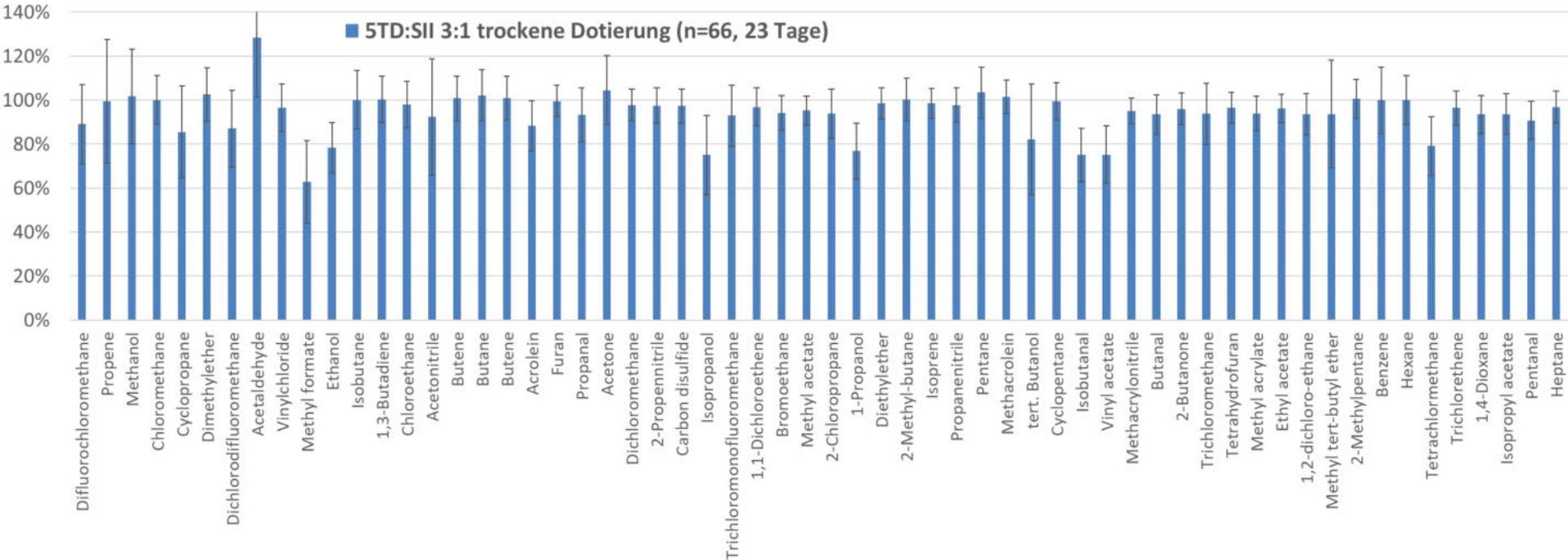
# 3) Vergleich Einzeladsorbenzien Carbosieve SII



➤ Füllt die Lücken im vorderen Bereich

# 3) Multibett Adsorbenzien

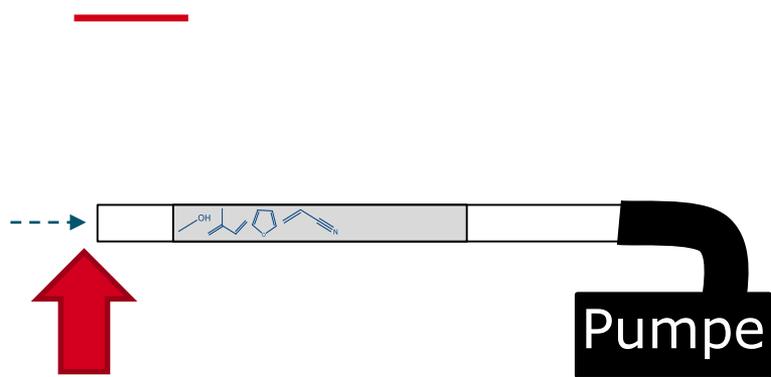
## 5TD:SII 3:1



➤ Geeignet für alle Substanzen

- 
- 1) Generierung von Gasstandards
  - 2) Säulenauswahl
  - 3) Adsorbenzienauswahl
  - 4) Wassermanagement**
-

# 4) Methoden der Wasserentfernung

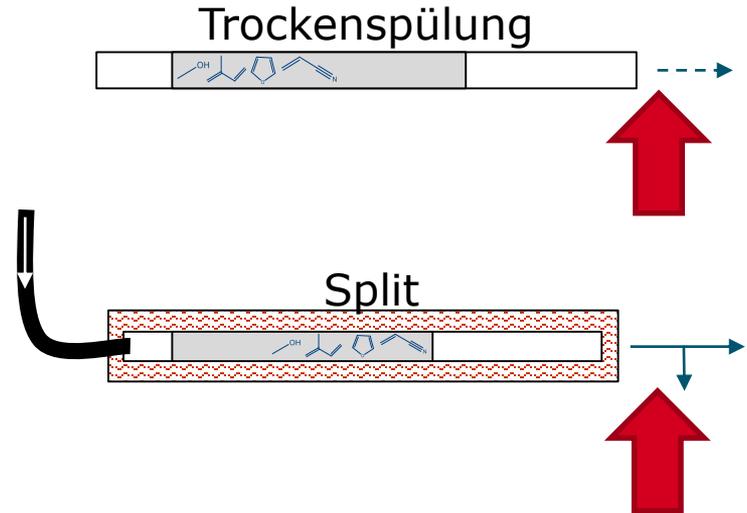


mit Trockenmittel

Kein/wenig Wasser auf dem Rohr

**Bei der Probenahme**

GROSSER ANALYTVERLUST

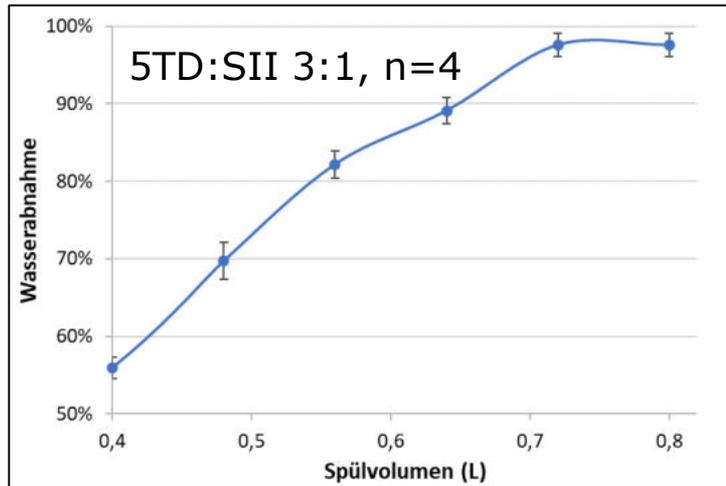


Wasser aus dem Rohr entfernen

**Nach der Probenahme**

# 4) Wassermanagement - Trockenspülung

- Dauer der Trockenspülung optimiert  
(für eine Probenahme von 0,8 L, Fluss: 80 mL/min)

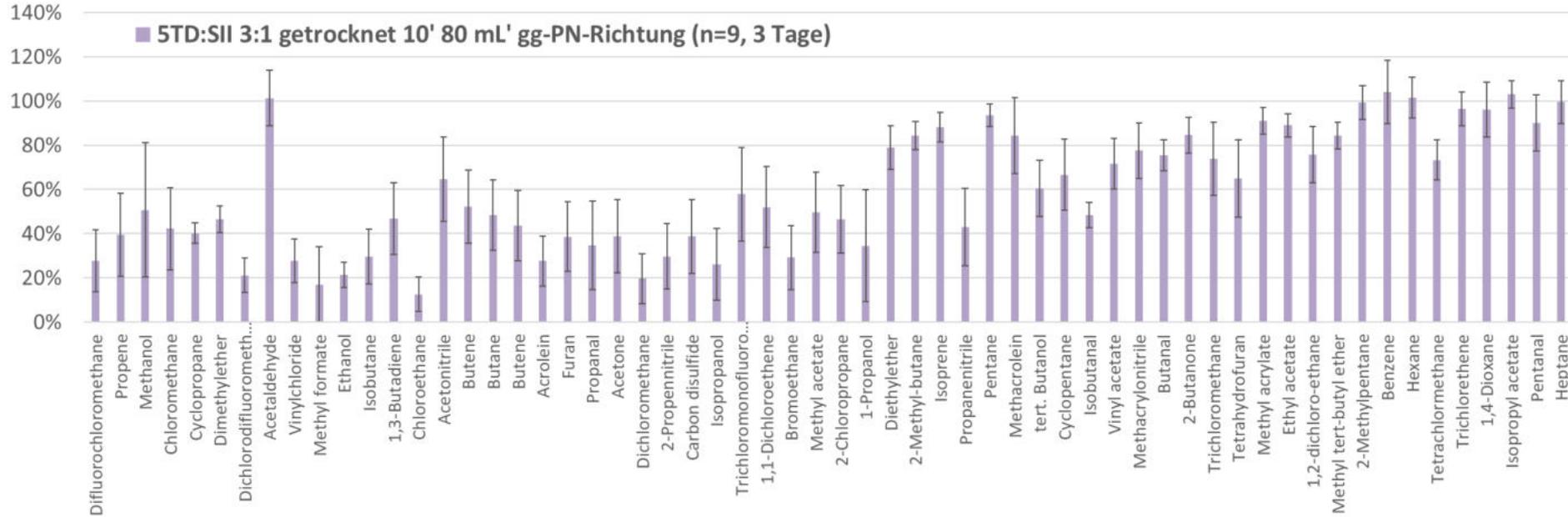


N <sub>2</sub> Volumina	Wasserabnahme	
	Mittelwert	STABW
0,8 L gg-PN (n=10)	<b>106%</b>	10%
0,4 L PN (n=5)	<b>56%</b>	1%
0,8 L PN (n=68)	<b>99%</b>	5%

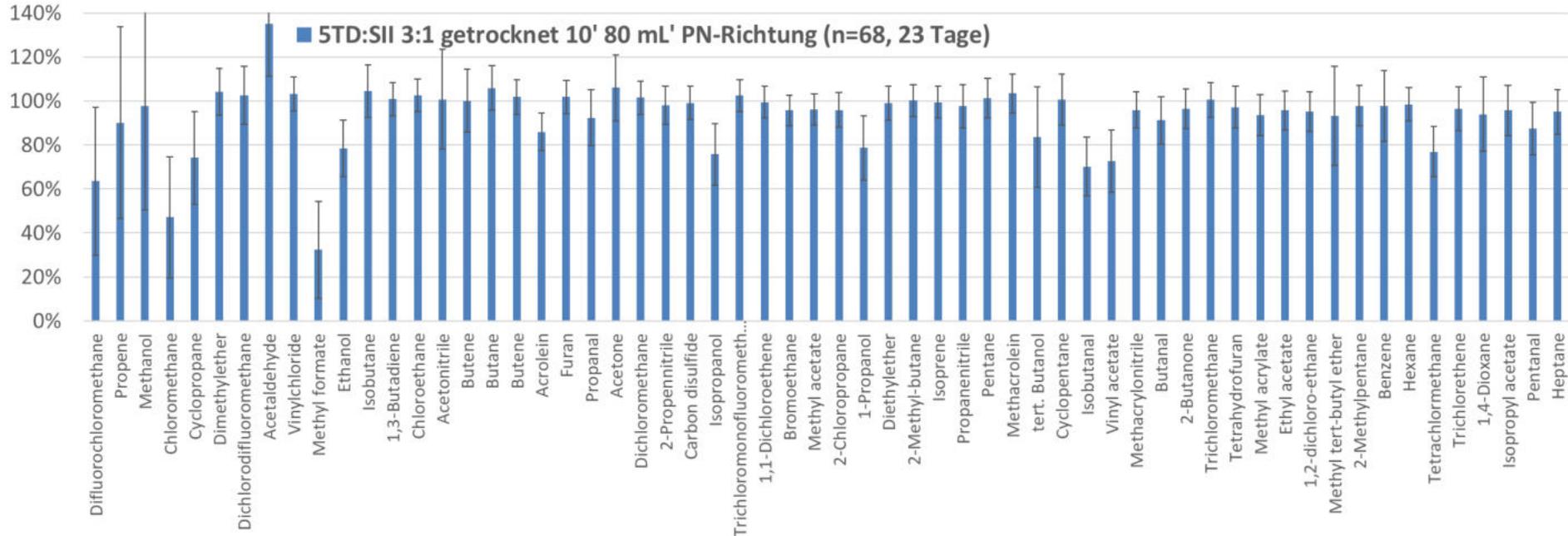
*PN: Probenahmerichtung*

*gg-PN: entgegen Probenahmerichtung*

# 4) Wassermanagement - Trockenspülung entgegen der Probenahmerichtung



# 4) Wassermanagement - Trockenspülung in Probenahmerichtung

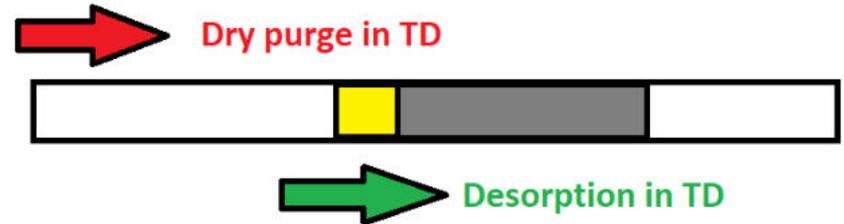


# 4) Wassermanagement - Trockenspülung Technische Lösungen

## Entgegen Probenahmerichtung:



- Probiert, **niedrige Wiederfindungsraten**



## In Probenahmerichtung:



- Untersuchungen für diesen Sommer geplant



# Methodenvalidierung – Laufend für C5TD



- 
- Stabilen **Gasstandard** erzeugt
  - **Geeignete Säule** (Porabond Q) ausgewählt
  - **Carbograph 5TD** passend für 56/60 Analyten
    - Validierung wird momentan durchgeführt (kein Wassermanagement benötigt)
  - Passende **Adsorbenzienkombination (5TD:SII 3:1)** für 60 Analyten ausgewählt
    - Technische Lösungen zu Trockenspülung in Probenahme-Richtung werden untersucht
  - Lösungen für Kombination mit VOC-Analytik werden geprüft

---

# Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Morgane Even

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin, Germany

[morgane.even@bam.de](mailto:morgane.even@bam.de)

T: + 49 30 8104-3066

---



E. Juritsch

Dr. M. Richter

[www.bam.de](http://www.bam.de)