

Laborvergleich der AGÖF „Flüchtige organische Verbindungen im Innenraum“ Juni 2004

Einleitung

Im Rahmen Ihres Qualitätssicherungssystems führte die Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute e.V. (AGÖF) mit ihren Mitgliedsinstituten im Juni 2004 einen Laborvergleich „Flüchtige organische Verbindungen“ im Innenraum durch, dessen Ergebnisse im folgenden vorgestellt werden sollen.

Zum Laborvergleich zugelassen waren alle Mitglieder der AGÖF, die sich mit der Untersuchung und Bewertung von chemischen Substanzen in Innenräumen beschäftigen. Daher war eine Teilnahme auch für Mitglieder möglich, die nur die Probenahme durchführen und die entsprechenden Analysen bei einem Partnerlabor durchführen lassen.

Es wurde bewusst eine praxisnahe Situation vorgegeben. Ein Tagungsraum, von dem eine erhöhte VOC-Belastung durch Voruntersuchungen bekannt war, wurde gleichzeitig von mehreren Teilnehmern beprobt. Dieser Tagungsraum stellt den größten Bereich eines Passivhauses dar (zuzüglich eines Vorraums und kleinerer Nebenräume). Die Belüftung wird in der Regel durch eine Lüftungsanlage (mit Wärmetauschung) gesichert, jedoch ist zusätzlich eine Lüftung durch Fenster beziehungsweise Türen möglich. Als Emissionsquellen für die erhöhten VOC-Belastungen im Raum sind vor allem Fußboden (Linoleum inklusive Verlegewerkstoffe) sowie Leimbinder anzusehen.

Durchführung

Die Durchführung der Beprobung orientierte sich an den Vorgaben der VDI-Richtlinien 4300 Blatt 1 und 6. Für die Durchführung des Laborvergleichs wurde die Lüftungsanlage beginnend etwa zwölf Stunden vor dem Untersuchungszeitraum bis zum Ende der Probenahmen abgeschaltet. Türen und Fenster des Raumes wurden für den gleichen Zeitraum soweit als möglich geschlossen gehalten, das Betreten des Raumes erfolgte zum Zweck der Beprobung in geschlossenen Gruppen. Durch die Teilnehmer wurden jeweils die klimatischen Parameter Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit erfasst (Mittelwert 23,7°C und 50,5 % relative Feuchtigkeit).

Den Teilnehmern wurden keine Vorgaben bezüglich der Verwendung analytischer Verfahren oder des Umfangs zu analysierender Substanzen gemacht. Es wurden jedoch ausschließlich Kurzzeitprobenahmen entweder in Anlehnung an die ISO DIN 16000-6 (Entwurf) oder auf Aktivkohle- beziehungsweise Anasorb-Adsorption basierende Verfahren verwendet. Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen wurden von einigen Teilnehmern ergänzend DNPH-basierte Methoden eingesetzt, drei Teilnehmer führten eine Formaldehydbestimmung in Anlehnung an VDI 3484 Blatt 1 / 2 (Adsorption in destilliertem Wasser) durch. Eine ergänzende Übersicht findet sich in den Tabellen.

Von elf Teilnehmern wurden Ergebnisse erhalten und in die Auswertung einbezogen. Hierbei ergab sich, dass ein Labor fünf Proben auf Aldehyde und Ketone mittels DNPH-Kartusche untersucht hatte und ein weiteres Labor drei Ergebnisangaben für die anderen VOC basierend jedoch auf drei unterschiedlichen Analyseverfahren abgab (dies geschah, da „reine“ Probennehmer Ihre Proben an schon beteiligte Mitglieder weitergaben).

Ergebnisse

In den folgenden beiden Tabellen finden sich die Ergebnisangaben der Teilnehmer 1 - 11 (linke Seite) sowie die berechneten Mittelwerte, Mediane und Standardabweichungen. Es wurden nur Angaben zu Substanzen aufgenommen, die zumindest von vier Teilnehmern quantifiziert wurden. Zudem sind zur Abgrenzung Angaben über die verwendeten analytischen Verfahren aufgeführt. Wurden für einen Analyten Messwerte mit unterschiedlichen Methoden gewonnen, so wurden die entsprechenden Ergebnisse des Teilnehmers mit einem kleinen „a“ gekennzeichnet. Es wurden Mittelwerte, Mediane, Standardabweichung und prozentuale Standardabweichung **ausreißerbereinigt** berechnet. Ausreißer wurden jedoch unter den Einzelergebnissen in [eckigen Klammern] angegeben.

Bewertung der Ergebnisse

Bewertungen von Raumluftbelastungen mit flüchtigen organischen Substanzen

setzt die Kenntnis der Unsicherheit des Verfahrens voraus. Neben der laboreigenen internen Validierung kommt hierbei den Laborvergleichen und Ringversuchen zur Einschätzung der Unsicherheiten eine besondere Bedeutung zu. Wenn auch Ringversuche, bei denen Probenahmeröhrchen mit bekannten Substanzkonzentrationen beaufschlagt werden - jährlich etwa durch das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitsschutz (BIA) angeboten - fehlt es doch an praxisnahen Versuchen, bei denen die Bedingungen der Probenahme einbezogen werden. Im Rahmen ihres Qualitätssicherungssystems hat nun die AGÖF einen Laborvergleich in einem Proberaum organisiert. Die (vergleichsweise) geringe Zahl der Teilnehmer sowie die Tatsache, dass einigen Laboren als Unterauftragnehmer mehrfache Ergebnisabgaben ermöglicht wurden, erschwert die Auswertung des Laborabgleichs. Dennoch lassen sich einige wichtige Erkenntnisse gewinnen:

Für eine bedeutende Zahl an Substanzen werden in (vergleichsweise) geringen Konzentrationsbereichen (Mittelwert bis etwa 10 µg/m³) relative Standardabweichungen von 50 % festgestellt. Für Substanzen höherer Konzentrationsbereiche (Mittelwert deutlich über 10 µg/m³) lassen sich zumeist bessere relative Standardabweichungen ermitteln (unter 30 %).

Die Auswertung zeigt außerdem:

- Der Vergleich verschiedener Adsorptionsmedien (Aktivkohle/ Anasorb und Tenax) führt bei nicht polaren Substanzen (Alkane, Aromaten, Terpene) zu vergleichbaren Ergebnissen.
- Bei Einsatz von Aktivkohle mit CS₂-Elution (ohne die Ergänzung durch Anasorb mit polarem Lösungsmittel) sollte sich die Auswertung auf unpolare Substanzen beschränken (im Raum befindliche polare Verbindungen werden unzureichend erfasst).
- Teilnehmer, die ihre Proben demselben Labor zur Auswertung überlassen, können mit diesem Versuch ihre Probenahmemethode überprüfen.

Schwerpunkt

Tabelle 1: Ergebnisse I des Laborabgleichs „Flüchtige organische Verbindungen im Innenraum“ der AGÖF, Juni 2004 – VOC ohne Aldehyde und Ketone

Teilnehmernummer	1	2	7	9	5	6	3	4	8	10	11						
Adsorptionsmedium	A			ANA	A	A/ ANA	T			T+ Carb	-	A					
Desorption	CS ₂		-	CS ₂	CS ₂ +Me	CS ₂ / Di+ Me	TD			-	CS ₂	Anzahl gewerte- ter Teil- nehmer	Mittel- wert [µg/m ³]	Median [µg/m ³]	Stabw. [µ/m ³]	prozent- uale Stabw. [%]	
Alkane	Angaben in µg/m ³																
n-Hexan	3	<2	-	1,9	2,7	3	4	5	[15]	3	3	8	3,2	3	0,9	28,9	
n-Heptan	6	-	-	5,4	10	6	5	12	[29]	4	4	8	6,6	5,7	2,9	44,3	
n-Oktan	6	-	-	4,9	5,3	6	5	9	[17]	4	4	8	5,5	5,2	1,6	28,9	
n-Nonan	6	-	-	4,2	5,1	6	11	8	6	3	8	9	6,4	6	2,4	37,2	
n-Dekane	10	-	-	8,1	8,9	10	14	4	8	5	[21]	8	8,5	8,5	3,1	36,6	
n-Undekane	6	-	-	6,1	6,1	7	3	9	6	5	[14]	8	6,0	6,1	1,7	28,1	
n-Dodekane	2	-	-	1,7	1,8	2	3	2	2	<2	[4]	7	2,1	2	0,4	20,6	
n-Tridekane	1	<2	-	<1,5	1,7	<1	3	2	1	<2	2	6	1,8	1,9	0,7	42,0	
n-Tetradekane	1	<2	-	2,1	3,1	1	2	3	3	<2	4	8	2,4	2,6	1,1	44,4	
n-Pentadekane	1	3	-	<2	1,6	<1	2	2	2	<2	2	7	1,9	2	0,6	30,7	
n-Hexadecane	1	-	-	<2	1,1	<1	<1	2	1	<2	2	5	1,4	1,1	0,5	37,4	
Cyclohexan	2	1,8	<5	<3	4,5	2	1	2	<2	[8]	<5	6	2,2	2	1,2	53,4	
Aromaten																	
Benzol	1	<1	<1	<2	2	<1	1	1	1	<2	<1	5	1,2	1	0,4	37,3	
Toluol	8	10,2	16	4,7	13	11	6	7	1	7	7	11	8,3	7	4,1	49,7	
Ethylbenzol	1	2,3	1	1,1	[5,2]	1	1	2	1	<2	1	9	1,3	1	0,5	40,1	
m,p-Xylol	3	6,4	3	3	[30]	3	3	5	4	<2	4	9	3,8	3	1,2	31,3	
o-Xylol	2	2	1	1,7	2,8	2	2	3	2	<2	2	10	2,1	2	0,5	26,7	
n-Propylbenzol	1	<1	1	1,2	1	1	2	2	1	<2	1	9	1,2	1	0,4	34,8	
2-Ethyltoluol	2	2,6	2	2,1	4,6	2	3	3	-	<2	6	9	3,0	2,6	1,4	45,9	
3,4-Ethyltoluol	6	6,6	5	5,8	11	6	6	6	-	2	2	10	5,6	6	2,5	44,7	
1,2,3-Trimethylbenzol	3	6,7	2	2,1	1,6	3	4	4	3	<2	3	10	3,2	3	1,4	44,7	
1,2,4-Trimethylbenzol	11	11	9	9	6,8	11	14	16	11	5	9	11	10,3	11	3,1	29,8	
1,3,5-Trimethylbenzol	3	1,7	2	2,4	2,1	3	3	4	3	<2	2	10	2,6	2,7	0,7	26,7	
Indan	1	-	-	-	<1	1	2	2	1	-	-	5	1,4	1	0,5	39,1	
p-Cymol	3	-	-	2,6	<1	3	4	-	-	<2	-	4	3,2	3	0,6	19,0	
Alkohole																	
n-Butanol	-	<5	<5	-	-	13	15	12	11	<5	<5	4	12,8	12,5	1,7	13,4	
2-Ethyl-1-hexanol	-	<5	3	-	9,9	6	20	16	-	3	3	7	8,7	6	6,9	79,5	
Terpenoide Verbindungen																	
alpha-pinen	91	92,7	76	74	93	91	73	103	64	44	85	11	80,6	85	16,7	20,7	
beta-Pinen	7	4,4	6	7	6,5	7	9	11	6	4	7	11	6,8	7	1,9	28,5	
delta3-Caren	23	29,7	18	18	22	24	31	34	17	15	19	11	22,8	22	6,3	27,7	
Limonen	96	112,8	92	84	91	98	99	102	84	[52]	95	10	95,4	95,5	8,5	9,0	
Ester																	
Ethylacetat	15	7,5	12	12,4	<1	21	9	18	9	14	4	10	12,2	12,2	5,1	41,7	
n-Butylacetat	1	<5	3	<2	<1	1	<1	2	1	<2	3	6	1,8	1,5	1,0	53,6	
TXIB	-	-	-	<2,5	<1	1	3	5	1	<2	-	4	2,5	2	1,9	76,6	
Mehrwertige Alkohole/Ether																	
1,2-PG	-	-	-	-	-	172	119	127	59	-	-	4	119,3	123	46,4	39,0	
EGMB	-	-	<5	-	-	4	19	17	2	<5	<5	4	10,5	10,5	8,7	83,2	
EGMP	-	-	<5	-	-	4	11	15	1	<5	<5	4	7,8	7,5	6,4	82,5	
1,2-PGMM	-	-	-	-	-	17	16	9	10	<5	-	4	13	13	4,1	31,4	
Siloxane																	
D 3	10	<5	10	8,3	-	10	7	15	21	3	17	9	11,3	10	5,5	48,8	
D 4	8	[16,7]	10	8,9	-	9	8	12	10	5	10	9	9,0	9	1,9	21,5	
D 5	3	5,4	4	4,5	-	4	7	6	-	<2	5	8	4,9	4,8	1,3	26,1	

Schwerpunkt

Tabelle 2: Ergebnisse II des Laborabgleichs „Flüchtige organische Verbindungen im Innenraum“ der AGÖF, Juni 2004 – Aldehyde und Ketone

Teilnehmer- nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1a	4a	5a	6a	9a	11a	Anzahl Gewer- ter	Mittel- wert [µg/m³]	Me- dian [µg/m³]	Stabw. [µg/m³]	pro- zentua- le Stabw. [%]	
Adsorptions- medium	-	DN PH	H ₂ O	-	-	-	H ₂ O	-	-	H ₂ O	-	DNP					Ergeb- nisse	30,3	28,1	7	22,7		
Desorption	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Acetonitril											
Formaldehyd [µ/m³]	-	40	19				28			43		30	27	27	28	33	28	10					
Teilnehmer- nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1a	4a	5a	6a	7a	11a	Anzahl gewer- teter Ergeb- nisse	Mit- telwert [µg/m³]	Me- dian [µg/m³]	Stabw. [µg/m³]	pro- zentua- le Stabw. [%]	
Adsorptions- medium	A		T		A	A/ ANA	A	T+ Carb	AN A	-	A	DNP					Ergeb- nisse						
Desorption	CS ₂		TD		CS ₂ +Me	CS ₂ / Di+ Me	-	TD	CS ₂	-	CS ₂	Acetonitril											
Aldehyde	Angaben in µg/m³																						
Acetaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[18]	-	165	174	133	170	153	165	6	160	165	15	9,4
Propanal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28	29	33	27	26	26	6	28	27,5	3	9,4	
n-Butanal	-	-	18	16	-	13	-	6	-	-	-	14	15	14	10	14	7	10	13	14	4	30,4	
n-Pentanal	-	-	41	50	-	29	-	17	30	10	<50	31	24	32	24	28	21	12	28	28,5	10	37,3	
n-Hexanal	-	[7,7]	68	66	63	67	-	48	66	50	-	69	71	67	71	62	61	13	64	66	7	11,4	
n-Heptanal	-	<5	[26]	23	5,1	12	-	7	6	8	-	6	10	6	8	6	7	12	9	7	5	56,7	
n-Oktanal	-	-	14	13	6,3	14	-	6	10	8	-	7	11	7	8	7	9	13	9	8	3	31,3	
n-Nonanal	-	-	30	28	16	24	-	14	15	7,1	-	14	16	12	19	10	19	13	17	16	7	39,0	
n-Decanal	-	-	19	21	-	4	-	4	5	6	-	<10	<8	<10	<5	<10	-	6	10	5,5	8	80,7	
Benzaldehyd	-	-	15	15	-	3	<5	-	-	<2	<5	5	8	6	4	5	-	8	8	5,5	5	62,7	
Ketone																							
2-Butanon (MEK)	7	<5	14	26	4,4	19	11	14		23	6	12	11	11	5	<12		13	13	11	7	53,4	
Propanon (Aceton)		75									<50	447	409	573	147	385		6	339	397	190	56,0	

Erläuterung zu Abkürzungen:

A: Aktivkohle

ANA: Anasorb 747

A/ANA: Verwendung von 2 Sammelröhrchen

T: Tenax

TD: Thermodesorption

T+Carb: Doppelbettssystem mit Tenax und Carbopak X

CS₂: Schwefelkohlenstoff

CS₂+Me: Elution in einem CS₂-Methanol-gemisch

CS₂/Di+Me: Elution des Aktivkohle-röhrchen erfolgte in CS₂, des Anasorb-Röhrchens in einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch

1,2-PG = 1,2-Propylenglykol

EGMB = Ethylenglykolmonobutylether

EGMP = Ethylenglykolmono-phenylether

1,2-PGMM = 1,2-Propylenglykolmono-methylether

Stabw.: Standardabweichung

„-“, = keine Angabe erhalten

Bewertung der Ergebnisse (Fortsetzung)

In einem 2003 durchgeführten Ringversuch des BIA „organische Stoffe mit Thermodesorption“ wurden laut Auswertung durch das BIA in der Regel relative Standardabweichungen kleiner 20 % ermittelt. Die dotierten Mengen auf den Röhrchen entsprachen (bei einem angenommenen Probenahmevolumen für Thermodesorptionsproben von fünf Litern) 20 bis 200 µg/m³, und damit einem höheren Konzentrationsbereich. Zudem wurden bei diesem Ringversuch nur wenige Substanzen dotiert und nur mittels Thermodesorptionsverfahren untersucht. Unter Beachtung des komplexeren Versuchsaufbaus des hier vorliegenden Laborabgleichs sind die Schwankungen daher erwartungsgemäß. Einzelne Substanzen weisen jedoch deutlich höhere Schwankungen auf, hier sind zu nennen:

- 2-Ethylhexanol
- TXIB (Hinweis: geringe Anzahl von gewerteten Messergebnissen, Konzentration zudem nahe der Bestimmungsgrenze)
- unter den mehrwertigen Alkoholen und Ethern 1,2-PG, EGMB und EGMP (Hinweis: diese Substanzen wurden nur von vier Teilnehmern quantifiziert)
- unter den Aldehyden: n-Heptanal, n-Decanal, Benzaldehyd
- sowie Aceton.

Die AGÖF plant die Fortsetzung der Laborabgleiche, um eine weitere Verbesserung der analytischen Verfahren zu erreichen.

Michael Köhler
c/o Arbeitsgemeinschaft Ökologischer
Forschungsinstitute (AGÖF) e.V.
im Energie- und Umweltzentrum
31832 Springe/ Eldagsen
Tel: 05044-9757-5, Fax: -7
Email: agoef@t-online.de