TEXTE

74/2013

Erfassung der Zahl feiner und ultrafeiner Partikel aus Bürogeräten während der Druckphase zur **Entwicklung eines** Prüfverfahrens für das Umweltzeichen Blauer Engel für Bürogeräte mit Druckfunktion



UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3708 95 301 UBA-FB 001743

Erfassung der Zahl feiner und ultrafeiner Partikel aus Bürogeräten während der Druckphase zur Entwicklung eines Prüfverfahrens für das Umweltzeichen Blauer Engel für Bürogeräte mit Druckfunktion

von

Dr. Mathias Barthel Dr. Stefan Seeger Dipl.-Ing. Monika Rothhardt Dr. Olaf Wilke

Dr. Wolfgang Horn Elevtheria Juritsch

Dr. Oliver Hahn Dr. Oliver Jann

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter http://www.uba.de/uba-info-medien/4566.html

verfügbar. Hier finden Sie auch eine Kurz- sowie eine englische Fassung.

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Durchführung Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

der Studie: Fabeckstr. 44-46

12203 Berlin

Abschlussdatum: August 2011

Herausgeber: Umweltbundesamt

Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau Tel.: 0340/2103-0

Telefax: 0340/2103 2285

E-Mail: info@umweltbundesamt.de

Internet: http://www.umweltbundesamt.de

http://fuer-mensch-und-umwelt.de/

Redaktion: Fachgebiet III 1.3 Ökodesign, Umweltkennzeichnung,

Umweltfreundliche Beschaffung

Dr. Jörn-Uwe Thurner

Dessau-Roßlau, August 2013

Berichts-Kennblatt

1.	Berichtsnummer UBA-FB	2.		3.	
4.	Titel des Berichts				
		und ultrafeiner Partikel aus Bürd fahrens für das Umweltzeichen			
funk				3	3
5.	Autor(en), Name(n), Vorna	ame(n)	8.		hlussdatum
	Dr. Barthel, Mathias Dr. Seeger, Stefan			31.08	3.2011
	DiplIng. Rothhardt, Moni	ka			
	Dr. Wilke, Olaf,				
	Dr. Horn, Wolfgang				
	Juritsch, Elevtheria Dr. Hahn, Oliver,				
	Dr. Jann, Oliver				
6.	Durchführende Institution				
	Bundesanstalt für Material Fachbereich 4.2	Iforschung und -prüfung (BAM)	9.	Veröf	fentlichungsdatum
	Fabeckstraße 44-46		10.	LIFOI	PLAN-Nr.
	D-12203 Berlin		10.		95 301
7.	Fördernde Institution (Nan	no Anschrift)	11.	Seite	
' .	Torderride institution (Nam	ne, Ansonnt)	11.		inkl. Anhang
	Umweltbundesamt, Postfa	ach 14 06,			
	06813 Dessau-Roßlau		10	Litoro	turan sahan
			12.		aturangaben nne Anhang
			13.		llen und Diagramme
				31 on	nne Anhang
			14.	Abbilo	dungen
15.	Zusätzliche Angaben			94 oh	nne Anhang
16.	Kurzfassung				
		altenden öffentlichen Diskussion			
		missionen aus Bürogeräten mit haben zur Entwicklung einer T			
		ung unter Standardbedingunger			
		en Charakterisierung dieser Ae			
		ende Emissions-Prüfverfahren d vie in die Prüfstandards ECMA			
		nem internationalen Ringversuc			
		sion von Fein- und Ultrafeinpart			
		einbart und Produktprüfungen			
		nem Bürogerätepool die Partike olbeprobungsmethoden und A			
		en. Die ermittelten Quantitäten			
		en liefern einen Beitrag zur d			
		Grundlage für die Risikobewer	tung i	m Ver	gleich mit anderen Aerosol-
emis	ssionsquellen.				
17.	Schlagwörter				
	Bürogeräte				
	Laserdrucker Partikelemissionen				
18.	Preis	19.		20	0.

Inhaltsverzeichnis

Vo	prwort	9
1.	Einleitung	10
	1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung	10
	1.2 Inhaltliche Schwerpunkte	
2.	Geräte und Methoden	
	2.1 Emissionsmesskammern	15
	2.2 Klimamessung	18
	2.3 Messung von Staub, feinen- und ultrafeinen Partikeln	19
	2.3.1 Aerosolmessgeräte	
	2.3.2 Methoden und Geräte der qualitativen Aerosolanalytik	22
3.	Auswahl und Eigenschaften der untersuchten Bürogeräte	28
	3.1 Bürogeräteauswahl	28
	3.2 Geräteeigenschaften	
4.	Untersuchungen und Ergebnisse	31
	4.1 Qualitative Analyse	31
	4.1.1 XRF-Analytik	
	4.1.2 GC-MS-Analytik	
	4.1.3 Untersuchungen zur Volatilität der Partikel	
	4.1.4 Zusammenfassung der qualitativen Untersuchungen	
	4.2 Quantitative Untersuchungen	68
	4.2.1 Modellbildung der Aerosolmessung in einer	
	Emissionsmesskammer	
	4.2.2 Quantitativer Vergleich von Aerosolemissionen aus LPD	
	4.2.3 Vergleich von Partikelgrößenverteilungen	
	4.2.4 Einflüsse methodischer Faktoren	
	4.2.5 Zusammenfassung der quantitativen Messungen	
5.	Ringversuch	
	5.1 Quantitative Untersuchungen im Ringversuch	
	5.2 Ergebnisse	
	5.3 Abschätzung der Unsicherheit	102
	5.3.1 Abschätzung der Unsicherheit ohne Kenntnis der Verteilung	
	der Messwerte	103
	5.3.2 Abschätzung der Unsicherheit bei bekannter Verteilung der	404
	Messwerte	
_	5.3.3 Messunsicherheit und die Einhaltung von Prüfwerten	
6.		109
	6.1 Ergänzende Abbildungen zu Kap. 4.1	
	6.2 Ergänzende Tabellen zu Kap 4.1	
7	6.3 Ergänzende Abbildungen zu Kap 4.2	
7.	Zusammenfassung	
8.	Literaturverzeichnis	142
N /1 :4	taliodarlista das praiakthaglaitandan Eypartankraisas	4.40
En.	tgliederliste des projektbegleitenden Expertenkreisestwurf RAL-UZ-122 Anhang S-M	

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	1 m³-Emissionsmesskammer, kompletter Messplatz	17
Abb. 2:	5 m³-Emissionsmesskammer mit zweiflügeliger Tür, kompletter Messplatz	18
Abb. 3:	Schematische Darstellung der Abscheideeffizienz einer	
7 (55. 0.	Kaskadenimpaktorstufe mit einem Cutpoint von 1 µm.	23
Abb. 4:	Schematische Darstellung der Phasenübergänge der	0
	verdampfbaren ultrafeinen Partikel bei Verwendung des	
	Thermokonditionierers	27
Abb. 5:	Übersicht der Druckleistungen der BITKOM-Geräteliste	
Abb. 6:	Übersicht der Druckleistungen für s/w- und f-Bürogeräte der	20
7 (00. 0.	BITKOM-Liste, schwarze Balken markieren die Geräte des BAM-	
	Pools	29
Abb. 7:	Typisches Impaktionsmuster der deponierten Partikel auf den	
7100.7.	Kaskadenimpaktorstufen 1 bis 4, hier am Beispiel von LPD 8	
Abb. 8:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 7 mit Zuordnung	0 1
7100. 0.	der detektierten Elemente	35
Abb. 9:	XRF-Spektren der Toner-Probe zu LPD 7, der Papier-Proben	00
7100. 0.	sowie des Polycarbonat-Substrats	38
Abb. 10:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 7	
Abb. 11:	Br-Summenpeaks (PU) der Br-Kα- und Br-Kβ-Linien sowie Sb-	····· 7 1
Λυυ. 11.	Kα-LinienΚα-Linien	13
Abb. 12:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 2	
Abb. 13:	Strukturformeln von Decamethylcyclopentasiloxan (D5, links) und	40
ADD. 13.	Octamethyltrisiloxan (L3, rechts).	47
Abb. 14:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 5	
Abb. 14. Abb. 15:		
	Allgemeine Strukturformel eines o-Phthalsäureesters	49
Abb. 16:	Massenspektrum einer hexabromierten Verbindung, die in	5 0
Λhh 17:	Spuren im Aerosol von LPD 9 gefunden wurde	53
Abb. 17:	Strukturformel von 1,1'-[1,2-ethandiylbis(oxy)]bis[2,4,6-tribromo]-	E A
Abb 10.	benzol (CAS-Nr.: 37853-59-1) BTBPE).	54
Abb. 18:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 3 mit	EG
A L L 40.	Zuordnung der identifizierbaren Substanzen.	56
Abb. 19:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 6 mit	
A I- I- 00-	Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	57
Abb. 20:	Chromatogramm einer Probe des verwendeten Papiers nach	50
ALL 04		58
Abb. 21:	Chromatogramm einer Probe des Kunststoffs aus der Nähe der	50
A.I. 00	Fuser-Einheit von LPD 4 nach Thermoextraktion bei 180 °C	59
Abb. 22:	Allgemeine Strukturformel eines polybromierten Diphenylethers	00
A.I. 00	mit (m + n) Brom-Atomen.	60
Abb. 23:	Allgemeine Strukturformel eines polybromierten Biphenyls mit	00
	(m + n) Brom-Atomen.	60
Abb. 24:	GC-MS-Spektrum der Kunststoffprobe Fuser-Einheit LPD 7	
Abb. 25:	GC-MS-Spektrum der Kunststoffprobe Führungsteil LPD 7	
Abb. 26:	GC-MS-Spektrum der Kunststoffprobe Fuser-Einheit LPD 9	62
Abb. 27:	Massenspektrum der bromierten Verbindung in den Kunststoff-	
	Einhausungen der Fuser-Einheiten von LPD 7 und LPD 9	63
Abb. 28:	GC-MS-Ergebnisse des Drucker-Aerosols sowie der am	
	Druckprozess beteiligten potentiellen Partikelquellen am Beispiel	
	von LPD 4.	64
Abb. 29:	Partikelanzahlkonzentrations-Zeitkurven für LPD 4 mit ohne	
	(blau) und mit Thermokonditionierung bei 400 °C (orange)	66

Abb.	30:	Partikelanzahlkonzentrations-Zeitkurven für LPD 7 mit ohne	
		(blau) und mit Thermokonditionierung bei 400 °C (orange)	66
Abb.	31:	Aerosolentnahme an zwei Positionen aus einer 1 m³-	
		Emissionsmesskammer mit horizontaler Luftzirkulation und einem	
		zentrisch angeordneten LPD	70
Abb.	32:	Vergleich der akkumulierten Partikelanzahlkonzentration an den	
		Positionen 1 und 2 in einer 1 m³-Emissionsmesskammer	70
Abb.	33:	Verhältnis der Partikelverluste durch Koagulation (K),	
		Wanddeponierung (D)	
		und Luftaustausch (AE) bei verschiedenen Luftwechselraten	71
Abb.	34:	Zeitverlauf der Partikelanzahlkonzentration bei Betrieb eines LPD	
		in einer 1 m³-ETC.	73
Abb.	35:	Zeitverlauf der Partikelemissionsrate <i>PER(t)</i> und des Integrals	
		nach Gleichung (4).	74
Abb.	36·	Ablaufplan der Partikelemissionsmessungen	
Abb.		Quantifizierung der Partikelemissionen, Übersicht der	
, ,,,,,	01.	Messergebnisse	77
Abb.	38.	Quantifizierung der Partikelemissionen, Einfluss der	, ,
ADD.	50.	Kammergröße	77
Abb.	30.	Beispiel für einen Einschaltpeak in der Bereitschaftsphase	1 1
ADD.	39.	(grüner Kasten, der rote Kasten markiert die Druckphase)	70
Abb.	4O:	Partikelemissionen, bezogen auf die Zahl der gedruckten Seiten	19
ADD.	40.		90
۸bb	11.	(pp) oder die Dauer der Partikelemission ($\Delta t = t_{stop} - t_{start}$)	
Abb.		Box-Diagramm des Quotienten PER10 / TP/pp	
Abb.		Abhängigkeit der Partikelemission vom Druckvolumen	81
Abb.		Partikelgrößenspektren von LPD7 und LPD10	
Abb.		Partikelemissionsraten PER(t) für LPD7 und LPD10	83
Abb.	45:	Partikelgrößenspektrum von 5 nm bis 20 µm für LPD3 während und nach der Druckphase	84
Abb.	46:	Gegenüberstellung der im OPC erfassten Partikelfraktion mit der	
		im EEPS erfassten Fraktion anhand des Vergleichsparameters	
		<i>TP/pp</i>	85
Abb.	47:	Abhängigkeit der Partikelemission von Kammergröße und	
		Luftwechsel	86
Abb.	48:	Vergleichbarkeit zweier Butanol-CPCs	86
Abb.	49:	Vergleich zwischen Butanol-CPCs und EEPS	87
Abb.	50:	Effekt der Zähleffizienz eines wasserbasierten CPCs	
Abb.	51:	Vergleichsgröße TP, berechnet aus unkorrigierten und durch	
		Kalibrierung korrigierten EEPS-Messdaten im Vergleich mit B-	
		CPC-Daten	89
Abb.	52:	Partikelverlustfaktor ß in den 1 m³- und 5 m³-	
	·	Emissionsmesskammern der BAM	77
Abb.	53·	Partikelanzahlkonzentration während und nach der Druckphase	
		für ein LPD mit sehr geringer Partikelemission	91
Abb.	54·	Vergleich der Einzelergebnisse der Labore	
Abb.		Vergleich zwischen Labor- und Zweitauswertung	
Abb.		Vergleich der Ergebnisse verschiedener Aerosolmessgeräte: 1)	00
7100.	00.	TSI- CPC 3775; 2) Grimm-CPC 5.403; 3) Grimm-CPC 5.414	aa
Abb.	57·	Vergleich der Ergebnisse aus Geräteserien.	
Abb.		Vergleich der Ergebnisse aus Messkammern unterschiedlicher	100
AUU.	50.	Größe	100
Abb.	50.	Häufigkeitsverteilungen der Vergleichsgröße TP/pp für D10	
Abb.			
ADD.	ou.	Messunsicherheit und Verteilung von Messwerten	107

	e Abbildungen zu Kap. 4.1	
Abb. 8-1:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 1 mit Zuordnung	
	der detektierten Elemente	109
Abb. 8-2:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 2 mit Zuordnung	
	der detektierten Elemente	109
Abb. 8-3:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 3 mit Zuordnung	
	der detektierten Elemente	110
Abb. 8-4:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 4 mit Zuordnung	
	der detektierten Elemente	110
Abb. 8-5:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 5 mit	
	Zuordnung der detektierten Elemente.	
Abb. 8-6:	nicht vorhanden	111
Abb. 8-7:	siehe Abbildung 8	
Abb. 8-8:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 8 mit	444
411 00	Zuordnung der detektierten Elemente	111
Abb. 8-9:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 9 mit	440
	Zuordnung der detektierten Elemente	112
Abb. 8-10:	XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 10 mit	440
411 40 4	Zuordnung der detektierten Elemente	
Abb. 10-1:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 1	
Abb. 10-2:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 2	
Abb. 10-3:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 3	
Abb. 10-4:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 4	
Abb. 10-5:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 5	
Abb. 10-6:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 6	115
Abb. 10-7:	siehe Abbildung 10	440
Abb. 10-8:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 8	
Abb. 10-9:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 9	
Abb. 10-10:	XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 10	
Abb. 12-1:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 1	118
Abb. 12-2:	siehe Abbildung 12	440
Abb. 12-3:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 3	
Abb. 12-4:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 4	119
Abb. 12-5:	siehe Abbildung 14	440
Abb. 12-6:	Analyse wurde nicht durchgeführt	
Abb. 12-7:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 7	
Abb. 12-8:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 8	
Abb. 12-9:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 9	
Abb. 12-10:	·	121
Abb. 18-1:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 1 mit	400
Abb 10 0.	Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	122
Abb. 18-2:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 2 mit	400
Abb 40 2.	Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	122
Abb. 18-3:	siehe Abbildung 18	
Abb. 18-4:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 4	100
Abb 10 5.	mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	123
Abb. 18-5:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 5	400
Abb 10 C.	mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	123
Abb. 18-6:	siehe Abbildung 19 CC Chromatogramm des Tonors (schwarz) von LPD 7	
Abb. 18-7:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 7	104
Λhh 10 0·	mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	124
Abb. 18-8:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 8	104
	mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	124

Abb. 18-9:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 9	
	mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	125
Abb. 18-10:	GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 10	
	mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen	125
Ergänzende	e Abbildungen zu Kap 4.2	
Abb. 43-1:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD1	132
Abb. 43-2:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD2	132
Abb. 43-3:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD3	133
Abb. 43-4:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD4	133
Abb. 43-5:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD5	134
Abb. 43-6:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD6	134
Abb. 43-7:	siehe Abbildung 43	
Abb. 43-8:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD8	135
Abb. 43-9:	Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD9	135
Abb. 43-10:	siehe Abbildung 43	135
Abb. 44-1:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD1	136
Abb. 44-2:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD2	136
Abb. 44-3:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD3	137
Abb. 44-4:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD4	137
Abb. 44-5:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD5	138
Abb. 44-6:	nicht ausgewertet	
Abb. 44-7:	siehe Abbildung 44	
Abb. 44-8:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD8	138
Abb. 44-9:	Partikelemissionsraten <i>PER(t)</i> und Stromaufnahmekurve für	
	LPD9	139
Abb. 44-10:	siehe Abbildung 44	

Tabellenverzeichnis

Tab.	1:	Parameter der eingesetzten Emissionsmesskammern	16
Tab.	2:	Parameter der verwendeten Aerosolmessgeräte	22
Tab.	3:	Cutpoints der Kaskadenimpaktor-Stufen für einen Volumenstrom von 10 l/min.	24
Tab.	4 ·	Technische Daten des BAM-Pools	
Tab.		Größenaufgelöste Ergebnisse der XRF-Analyse von deponierten	23
Tab.	J.	Partikeln	3/1
Tab.	6.	XRF-Ergebnisse von vier untersuchten Toner-Proben	
Tab.		Kurzkennzeichen der deklarierten Flammschutzmittel und deren	01
Tab.	١.	Bedeutung.	40
Tab.	Q٠	Ergebnisse der XRF- Analyse von strukturellen Komponenten in	+ 0
ı ab.	0.	der Nähe der Fuser-Einheit mit entsprechenden Kurzkennungen	12
Tab.	٥.	Ergebnisse der GC-MS-Analyse der belegten	42
Tab.	9.	Kaskadenimpaktorstufen der zehn untersuchten Laserdrucker	15
Tab.	10.		40
Tab.	10.	GC-MS-Ergebnisse der Aerosolsamples von LPD 2 im Vergleich zu Toner und Papier.	5 1
Tab	11.		31
Tab.	11.	GC-MS-Ergebnisse der Aerosolsamples von LPD 5 im Vergleich zu Toner und Papier.	5 0
Tab	10.		52
Tab.	12.	Ergebnisse der GC-MS-Analyse von Tonerproben nach Thermoextraktion bei 180 °C.	55
Tab	12.		ວວ
Tab.	13.	Verbindungen die im Rahmen der Untersuchungen von	
		Kunststoffproben aus der Nähe der Fuser-Einheiten von LPD 7	61
Tab.	11.	und LPD 9 gefunden wurden.	
Tab.		Berechnete Werte für TP mit und ohne Thermokonditionierung	
		Technische Daten der Druckphasen	
Tab.		Übersicht der Ergebnisse der Partikelemissionsmessungen	
Tab.		Partikelemissionen im Einschaltpeak	
Tab.		Quantitativer Vergleich von Butanol-CPCs und EEPS	
Tab.		Ausrüstung der Teilnehmer des Ringversuchs	
Tab.		Daten der im Ringversuch eingesetzten Bürogeräte	
Tab.		Verteilung der Serienbürogeräte auf die teilnehmenden Labore	
Tab.		Messergebnisse des Ringversuchs	
Tab.	23:	Statistische Parameter der Ergebnisse des Ringversuchs	103
Ergä	inzende	e Tabellen zu Kap 4.1	
Tab.	10.1:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 1	126
Tab.	10.2:	siehe Tabelle 10	
Tab.	10.3:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 3	127
Tab.	10.4:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 4	128
Tab.	10.5:	siehe Tabelle 11	
Tab.	10.6:	Aerosol-Probe von LPD 6 konnte auf Grund zu geringer	
		Partikelkonzentrationen nicht analysiert werden	
Tab.	10.7:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 7	129
	10.8:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 8	
	10.9:	GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 9	

Vorwort

Das Forschungsvorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes mit Mitteln des Umweltforschungsplanes als Projekt zur Weiterentwicklung der Vergabegrundlagen des Umweltzeichens Blauer Engel für Bürogeräte mit Druckfunktion gefördert. Im Vorhaben wurden Bürogeräte mit Laserdruckfunktion untersucht, welche in diesem Bericht generell als "Laserdrucksysteme" oder abgekürzt als LPD (nach der englischen Bezeichnung Laser Printing Devices) bezeichnet werden. Laserdrucksysteme verwenden Laser sowie eine thermische Fixierung von Tonern, um schwarz-weiße oder farbige Ausdrucke auf Papier und anderen Medien nach dem elektrophotographischen Prinzip zu erzeugen. Solche Geräte können zusätzliche Funktionen wie Scannen, Kopieren und Faxen aufweisen. Drucker, die auf anderen Funktionsprinzipien basieren, wie z.B. Tintenstrahldrucker, waren nicht Gegenstand dieses Forschungsvorhabens. Diesem Bericht gingen zwei von der BAM-Fachgruppe 4.2 bearbeitete Forschungsvorhaben voraus, deren Ergebnisse bereits in der Reihe UBA-Texte unter den Nummern 71/03 sowie 35/08 veröffentlicht wurden. Der Bericht von 2003 stellt Grundlagen aus den Bereichen Innenraumluftqualität, Emissionsmessungen in Prüfkammern und Bewertung von Emissionen dar und macht theoretische Betrachtungen zum Verständnis der Konzentrationsverläufe bei Kammermessungen. Der Bericht von 2008 stellt die Ergebnisse von im Zeitraum von 2004 bis 2007 durchgeführten Untersuchungen an Laserdrucksystemen vor. Diese wurden für eine Überarbeitung des Prüfverfahrens für die Bestimmung von Emissionen aus Hardcopygeräten zur Vergabe des Umweltzeichens "Blauer Engel" für Bürogeräte verwendet.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Forschungsvorhaben konzentriert sich auf die Erfassung partikulärer Emissionen im Fein- und Ultrafeinstaubbereich aus Bürogeräten mit Laserdruckfunktion. Vor dem Hintergrund einer öffentlichen Diskussion über mögliche, mit diesen Emissionen verbundene Gefahren wurde die BAM vom UBA damit beauftragt, eine Messmethode für diese Emissionen zu entwickeln, die bestehende Vergabegrundlage für das Umweltzeichen "Blauer Engel" um den Aspekt Partikelemission zu erweitern und die partikulären Emissionen physikalisch und chemisch zu analysieren. Eine daraus resultierende Vergabegrundlage wird dem RAL zur Vorbereitung einer Expertenanhörung mit den interessierten Kreisen in diesem Jahr vorgelegt werden.

Fragen zum Emissionsverhalten von Laserdrucksystemen und Schlussfolgerungen für eine Vergabegrundlage sowie die Zwischenergebnisse des Vorhabens wurden in drei Sitzungen eines projektbegleitenden Expertenkreises diskutiert. Dem Expertenkreis gehörten Vertreter der für RAL-UZ 122 akkreditierten deutschen Prüfinstitute, der EC-MA, der BITKOM sowie des Umweltbundesamtes an. Die Mitglieder des Expertenkreises werden im Anhang namentlich aufgeführt.

Allen Mitwirkenden des projektbegleitenden Expertenkreises wird an dieser Stelle für die konstruktive Begleitung des Projektes gedankt.

1. Einleitung

1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Zur Verbesserung der Innenraumluftqualität ist es notwendig, gasförmige oder partikuläre Luftverunreinigungen gezielt zu vermindern. Eine Voraussetzung hierfür ist die Identifikation von Quellen inklusive einer quantitativen, physikalischen und stofflichen Beschreibung ihrer Emissionen. Zu den wesentlichen Emissionsquellen flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) in Innenräumen gehören insbesondere Ausstattungsmaterialien, Bauprodukte, Möbel und Bürogeräte. Zahlreiche Quellen von Fein- und Ultrafeinstäuben (z.B. Verbrennungsvorgänge: Kamin, Kerzen, Rauchen, Nahrungszubereitung) tragen ebenfalls zu einer Verschlechterung der Innenraumluftqualität bei (für eine Übersicht siehe z.B. Afsari et al 2005¹). Die Mortalität durch Atemwegs- und Herzkreislauferkrankungen steigt mit zunehmender Staubkonzentration, und zwar im Allgemeinen stärker durch die feinere PM2,5-Staubfraktion als durch die gröbere PM10-Fraktion.² Hinweise auf eine besondere Wirksamkeit ultrafeiner Partikel beim Menschen ergeben sich aus epidemiologischen Untersuchungen ^{3,4} zur Verunreinigung der Luft durch Aerosole. In Innenräumen, an Arbeitsplätzen sowie generell in der Umwelt werden Fein- und Ultrafeinstäube daher als potentiell gesundheitsgefährdend betrachtet. 5,6,7,8

¹ Afshari A., Matson U., Ekberg L. E.: Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: A study conducted in a full-scale chamber, Indoor Air (2005) 15 p141–150

² Rödelsperger K., Brückel B., Podhorsky S., Schneider J.: Abschlussbericht zum Projekt F 2075 "Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz – Teil 2" im Auftrag der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (2009)

³ Wichmann H. E., Heinrich J., Peters A.: Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub. In: Wichmann H. E., Schlipköter H. W., Fülgraff F. (Hrsg.) "Fortschritte in der Umweltmedizin".Ecomed-Verl.-Ges. (2002)

⁴ Wichmann H. E.: Epidemiologie ultrafeiner Teilchen. BIA-Report. St. Augustin. HVBG (2003) p53-86

⁵ Abt E., Suh H., Allen G. und Koutrakis P.: Characterization of Indoor Particle Sources. Environ. Health Perspect. (2000) 108 (1) p35–44

⁶ Ibald-Mulli A., Wichmann H.-E., Kreyling W. and A. Peters, A.: Journal of Aerosol Medicine (2002) 15(2) p189-201

⁷ Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz (2008) Springer Medizin Verlag

⁸ Politis M. et. al.: Global NEST Journal, (2008) Vol. 10, No 3, p439-452

Aerosolemissionen aus Bürogeräten, im engeren Sinne dieser Studie aus Laserdrucksystemen, werden seit einigen Jahren in zahlreichen Fachpublikationen beschrieben. Parallel dazu wird nach Indizien und Belegen für eine potentielle Beeinträchtigung der Gesundheit von exponierten Personen gesucht. Selbsthilfeorganisationen sowie Anbieter von nachrüstbaren Schutzausrüstungen stellen - mit variierenden Argumentationen - eine Beeinträchtigung der Gesundheit von exponierten

⁹ Bake D., Moriske H.-J., Untersuchungen zur Freisetzung feiner und ultrafeiner Partikel beim Betrieb von Laserdruck-Geräten, Umweltbundesamt UBA, (2006)

¹⁰ Seeger S., Wilke O., Bücker M., Jann O.: Time- and Size-Resolved Characterization of Particle Emissions from Office Machines. Proc. Int. Conf. Healthy Buildings (2006), Lisboa, Portugal, Vol. II p447-450

Wilke O., Jann O., Brödner D., Schneider U., Krocker CH., Kalus S., Seeger S., Bücker M.: Prüfung von Emissionen aus Bürogeräten während der Druckphase zur Weiterentwicklung des Umweltzeichens Blauer Engel für Laserdrucker und Multifunktionsgeräte unter besonderer Berücksichtigung der Sicherung guter Innenraumluftqualität, Forschungsbericht: Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Förderkennzeichen (UFOPLAN) 204 95 373 / UBA-FB 001159 - Abschlussbericht 35 (2008) 8, p1-164; Hrsg.: Umweltbundesamt (UBA) ISSN 1862-4804

¹² Schripp, Wensing, Uhde, Salthammer, He, Morawska: Evaluation of Ultrafine Particle Emissions from Laser Printers Using Emission Test Chambers Environ. Sci. Technol. 42, (2009) p4338–4343

¹³ Schripp, Mulakampilly, Delius, Uhde, Wensing, Salthammer, Kreuzig, Bahadir, Wang, Morawska: Comparison of ultrafine particle release from hardcopy devices in emission test. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 69(3) (2009) p71-76

¹⁴ Morawska, He, Johnson, Jayaratne, Salthammer, Wang, Uhde, Bostrom, Modini, Ayoko, Mcgarry, Wensing: An Investigation into the Characteristics and Formation Mechanisms of Particles Originating from the Operation of Laser Printers. Environ. Sci. Technol. 43 (2009) p1015–1022

¹⁵ Gallardo M., Romero P., Sanchez-Quevedo M. C., Lopez-Caballero J. J.: Siderosilicosis due to photocopier toner dust, The Lancet Vol. 334 (1994)

¹⁶ Smola, Georg & Hohensee, Gesundheitsgefahren durch Laserdrucker. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 62, (2002) p295-301

¹⁷ Siegmann, S., Jansing, P.-J.: Innenraumbelastung durch Laserdrucker und Fotokopiergeräte, Prakt. Arb. Med 2: 6-11 (2005)

¹⁸ Kagi N. et al.: Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printer Building and Environment 42 (2007) p1949–1954

¹⁹ Mersch-Sundermann et. al.: Evaluierung möglicher Beziehungen zwischen Emissionen aus Büromaschinen, insbesondere aus Fotokopierern und Laserdruckern, und Gesundheitsbeeinträchtigungen bzw. Gesundheitsschäden bei exponierten Büroangestellten, Abschlussbericht Projekt UFO-Plan FKZ 705 62 449, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin, (2007)

Presseerklärung BfR 07/2008 vom 18.04.2008, BfR schließt gesundheitliche Beeinträchtigungen durch Emissionen aus Büromaschinen nicht aus, BfR 2008, http://www.bfr.bund.de/cd/11029, siehe auch: Gesundheitliche Bewertung Nr. 014/2008 des BfR vom 31. März 2008

Personen bis hin zur Berufsunfähigkeit in einen Zusammenhang mit Partikelemissionen aus Laserdrucksystemen.²¹

Eine vergleichende Auswertung der Fachliteratur hinsichtlich signifikanter Daten und Befunde zur Bewertung der Partikelemissionen aus Laserdrucksystemen wird unter anderem durch folgende Aspekte erschwert:

- Messtechnische Randbedingungen sind unzureichend dokumentiert, nicht vergleichbar oder nicht übertragbar.
- Untersuchungsszenarien und -bedingungen variieren von in-situ-Messungen in Kopierzentren und Büros bis zu standardisierten Untersuchungen in Emissionsmesskammern.
- Verwendete Aerosolmesstechniken und -messgrößen (massen- oder anzahlbasiert) sind nicht einheitlich oder nicht vergleichbar.
- Art, Materialien und Konstruktionsalter der untersuchten Bürogeräte sowie der eingesetzten Tonermaterialien variieren. Die verfügbare Fachliteratur bildet insgesamt mindestens 15 Jahre Entwicklungsgeschichte der Laserdrucktechnik ab.
- Viele Studien beziehen jeweils einige wenige Geräte als Einzelfälle ein, nur wenige Studien widmen sich systematischen Vergleichen in nicht deckungsgleichen Gerätepools.

Einige wichtige Fakten lagen jedoch bei Projektbeginn vor: 9,10,11,12,13,14

- Laserdrucksysteme emittieren Aerosole im Grenzbereich zwischen ultrafeinen und feinen Partikeln. Maxima der anzahlbasierten Partikelgrößenverteilungen liegen üblicherweise zwischen 5 und 300 nm Partikeldurchmesser.
- Tonerpartikel mit Durchmessern > 1 µm, so, wie sie in den Tonerkartuschen als Pulver vorhanden sind, tragen zur Anzahl emittierter Partikel praktisch nicht bei. Das gelegentlich kolportierte Szenario einer massiven, direkten Freisetzung von Tonerpulver bei normalem Betrieb als "Tonerstaub" ist mit den Resultaten einschlägiger Aerosolemissionsmessungen nicht in Einklang zu bringen.

Vor diesem Hintergrund initiierte das UBA das hier berichtete Forschungsprojekt, um die Natur der Partikelemissionen weiter aufzuklären und um die Vergabegrundlage

²¹ Stelting H.-J.: Krank durch Toner – Erfahrungen mit einer Nanopathologie, Umweltmed Forsch Prax 11 (5) (2006) p329 – 337

RAL-UZ-122 des Umweltzeichens Blauer Engel für Bürogeräte diesbezüglich zu aktualisieren. Aktualisierungen einer Vergabegrundlage für das Umweltzeichen Blauer Engel werden regelmäßig vorgenommen. Bürogeräte mit Druckfunktion können bereits seit 1996 mit dem Blauen Engel gekennzeichnet werden. Die Nutzung des Zeichens ist freiwillig und muss vom Zeichennehmer bei der RAL (RAL gemeinnützige GmbH, Sankt Augustin) beantragt werden. Dabei ist die Einhaltung spezifischer in Vergabegrundlagen festgelegter Anforderungen nachzuweisen. Für Drucker galt früher die Vergabegrundlage RAL-UZ-85, für Kopier entsprechend RAL-UZ-62 und für Multifunktionsgeräte die RAL-UZ-114. Diese Vergabegrundlagen wurden 2003 zusammen mit einem neuen Prüfverfahren veröffentlicht und waren bis Ende 2006 gültig. Ab Juni 2006 wurde parallel eine neue Vergabegrundlage für Bürogeräte mit Druckfunktion (RAL-UZ-122) mit einem aktualisierten Prüfverfahren und angepassten zulässigen Emissionsraten eingeführt, die ab Januar 2007 die alten Vergabegrundlagen zusammenfasste und ablöste. Der 2001 von der ECMA (European Computer Manufacturer Association) erstmals veröffentlichte Standard ECMA-328, der ebenfalls die Bestimmung von Emissionen aus elektronischen Geräten zum Inhalt hat, wurde ab 2006 mit RAL-UZ-122 harmonisiert. Der daraus resultierende Standard ECMA-328, 2nd Edition, diente als Vorlage für den ISO/IEC-Standard 28360 vom September 2007.

Die bei Abschluss dieser Studie gültige Version der Vergabegrundlage behandelt die stofflichen Emissionen TVOC, Ozon, Benzol, Styrol und gravimetrisch messbaren Staub. Eine präzisere Erfassung der Ultrafein- und Feinstaubemissionen erfordert eine messtechnische und methodische Erweiterung. Für die aktuelle Studie konnten wichtige Erkenntnisse aus einem von der BAM zuvor bearbeiteten Forschungsvorhaben genutzt werden: ¹¹

- Es bedarf eines speziellen Prüfverfahrens mit festgelegten Bedingungen, um die Emission von Fein- und Ultrafeinpartikeln aus Bürogeräten vergleichbar zu erfassen. Dies ist eine Voraussetzung um im Rahmen der Vergabe des Umweltzeichens Blauer Engel begrenzende Anforderungen zu stellen und deren Einhaltung zu prüfen.
- Erste vergleichende Untersuchungen des Partikelemissionsverhaltens von Laserdrucksystemen unter standardisierten Meßbedingungen in Emissionsmesskammern ließen die Integration der Partikelemissionsmessung in die Vergabegrundlage RAL-UZ-122 als Ergänzung des bisherigen Prüfablaufs machbar erscheinen. Eine separate Prüfung erschien nicht notwendig.

1.2 Inhaltliche Schwerpunkte

Darauf aufbauend wurden im vorliegenden Vorhaben die folgenden inhaltlichen Schwerpunkte gesetzt:

- a) Detaillierte Charakterisierung partikelförmiger Emissionen aus Laserdrucksystemen:
 - Chemische Charakterisierung partikelförmiger Emissionen aus Bürogeräten und Identifizierung von Quellen.
 - Physikalische Charakterisierung partikelförmiger Emissionen aus Bürogeräten während der Druckvorbereitung und der Druckphase hinsichtlich Größenverteilung, Massen- und Anzahlkonzentrationen, Dynamik und Ausbreitungsverhalten.
 - Vergleichende Messungen zur Ermittlung des Emissionsverhaltens verschiedener, aktuell am Markt verfügbarer Fabrikate zur Beurteilung der Relevanz der Partikelemissionen.
 - Untersuchung des Alterungsverhaltens von Druckgeräten hinsichtlich der Partikelemissionen durch Wiederholungsmessungen an ausgewählten Geräten, die zugleich einen Referenzpool bilden.
- b) Weiterentwicklung von Prüfstandards für die Messung von Partikelemissionen:
 - Klärung der Einflüsse methodischer Faktoren auf Partikelmessungen mit verschiedenen
 - Aerosolmessgeräten und in Emissionsmesskammern unterschiedlicher Größe und Art
 - Vergleich von Druckern mit unterschiedlichem Emissionsverhalten
 - Vergleich unterschiedlicher Methoden der Datenauswertung
 - Erarbeitung eines Vorschlags zur Integration der Partikelemissionsmessung in die aktuelle Vergabegrundlage RAL-UZ-122 sowie eines Vorschlags für geeignete Messgrößen
 - Integration der Charakterisierung von Partikelemissionen in Emissionsmesskammern in die Standards ECMA-328 und ISO 28360

c) Qualitätssicherung:

- Einrichtung eines Referenzpools von ausgewählten Druckgeräten. Damit wird eine zusätzliche Möglichkeit geschaffen werden, die Verlässlichkeit von Prüfergebnissen zu bestätigen und Vergleichsmessungen mit anderen Messinstituten zu erleichtern.
- Konzeption von Vergleichsmessungen mit anderen Messinstituten.

2. Geräte und Methoden

2.1 Emissionsmesskammern

Emissionsmesskammern dienen dazu, unter standardisierten und weitgehend konstanten Versuchsbedingungen die durch Kontaminationsquellen in die Luft abgegebenen Substanzen reproduzierbar zu bestimmen. Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens wurden zwei Emissionsmesskammern mit Volumina von 1 m³ und 5 m³ und gleichen Standardklimabedingungen (T = 23 °C, rF = 50 %) eingesetzt. Für die Bestimmung des Emissionsverhaltens von flüchtigen organischen Verbindungen in geringen Konzentrationen bis in den unteren $\mu g/m^3$ -Bereich sind neben Klimabedingungen, Luftaustauschrate und Luftströmungsgeschwindigkeit weitergehende Anforderungen an die Emissionsmesskammern zu stellen, insbesondere:

- Weitgehend inerte Kammerwände aus Glas oder poliertem Edelstahl zur Minimierung von Wandeffekten
- · Effektive Luftdurchmischung
- Minimierung von Dichtungsmaterialien, die Eigenemissionen sowie Adsorptionsund Desorptionseffekte verursachen k\u00f6nnen
- Reinigungsfähigkeit der Kammer, z.B. durch Ausheizen
- VOC- und staubarme Reinstluft- und Reinstwasserversorgung

Diese Anforderungen werden von beiden Kammern gleichermaßen erfüllt. Zusätzlich stellt die präzise und praktisch untergrundfreie Messung von Partikelanzahlkonzentrationen zur Bestimmung von FP- und UFP-Emissionen ab ca. 5 nm Partikeldurchmesser Anforderungen an den Blindwert der Partikelanzahlkonzentration und damit an die Qualität der Reinstluftversorgung.

Die Wahl weitgehend inerter Kammerwandmaterialien ist dadurch begründet, dass Adsorptionseffekte an den Kammerwänden möglichst gering gehalten werden, damit die Stoff- oder Partikelkonzentration in der Luft nicht durch sogenannte Wandeffekte beeinflusst wird. Neben der Beeinflussung der Stoff- oder Partikelkonzentrationen in der Luft während der Emissionsmessungen können sich diese Wandeffekte auch bei nachfolgenden Untersuchungen in Form von Memoryeffekten aus vorhergehenden Messungen störend bemerkbar machen.

Beide Kammern sind mit dem gleichen Reinstluftversorgungssystem ausgestattet. Die Reinstluftversorgung erfolgt jeweils über einen ölfreien Kompressor. Die Druckluft wird über eine nachgeschaltete Reinigungseinheit von Feuchtigkeit, VOC, Staub sowie Fein- und Ultrafeinpartikeln gereinigt. Die Reinigungseinheit (Ultrafilter Oilfreepac) besteht aus Vorfilter (Staub- und Aerosolabscheidung), Lufttrocknung (Heatless Dryer -

Kieselgel mit automatischer Regeneration), Aktivkohle-Patrone zur VOC-Absorption sowie Feinfilter und Nachfilter (Submikrofilter < 0,01 μm, Abscheidegrad 99,99999 %), um sowohl aus der Umgebungsluft zugeführte FP und UFP, als auch Aktivkohleabrieb zurückzuhalten. Die Befeuchtung der Luft erfolgt in beiden Kammern nach unterschiedlichen Prinzipien. Für die Befeuchtung wird hochreines Wasser verwendet. Es wird aus entsalztem Wasser gewonnen, das im Fall der 1 m³-Kammer zusätzlich über eine Nachreinigung (EASYpure UV D 7402) zur weiteren Entsalzung und Entfernung von eventuell vorhandenen organischen Verbindungen geführt wird. Einen Überblick über die Parameter der Emissionsmesskammern gibt die folgende Tabelle.

Tab. 1: Parameter der eingesetzten Emissionsmesskammern

Parameter	Einheit	1 m³-Kammer	5 m³-Kammer			
Volumen (Vk)	m³	1,00	4,98			
Prüfraummaße (B,H, T)	mm	750, 750, 1778	2400, 1700, 1220			
Wandmaterial		Edelstahl, poliert				
Temperatur (T)	°C	23 ± 2				
Relative Luftfeuchtigkeit (rel. F.)	%	50 ± 5				
Luftaustauschrate (n)	h ⁻¹	(1 – 4) ± 5 %	(1 – 2) ± 5 %			
Luftströmungsgeschwindigkeit	ms ⁻¹	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3			
Luftversorgung		Reinstluft				

1 m³-Kammer

Als 1 m³-Emissionsmesskammer wurde im Rahmen dieses Vorhabens eine Standard-VOC-Emissionsmesskammer der Firma Vötsch Industrietechnik GmbH eingesetzt. Sie entspricht DIN ISO 16000-9 und wurde in der Literatur bereits ausführlich beschrieben. Der Innenprüfraum ist fugenfrei aus Edelstahl mit geringer Rauhtiefe gefertigt. Der Prüfraumventilator zur Luftumwälzung wird über eine Magnetkupplung von außen angetriebenen. Die Klimatisierung der Kammer erfolgt über Manteltemperierung und Taupunktbefeuchtung. Kontakte und Öffnungen in der Kammerwand ermöglichen den

Meyer U., Möhle K., Eyerer P., et al.: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1 m³-Bauteilmesskammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994) p137 - 142

elektrischen Anschluss von Geräten sowie die Durchführung von Sensorleitungen. Durch leichten Überdruck im Prüfraum wird eine Kontamination von außen unterbunden. Zur Regenerierung der Kammer existiert ein Ausheizsystem, mit dem durch thermische Desorption bei bis zu 240 °C Memoryeffekte vermieden werden können. Die Oberfläche der prinzipiell zur Adsorption schwerflüchtiger Verbindungen befähigten Wände und Einbauten beträgt rund 7 m².



Detailansicht: Kammer beladen mit einem Laserdrucker bei geöffneter Tür.

Abb. 1: 1 m³-Emissionsmesskammer, kompletter Messplatz.

5 m³-Kammer

Die in Abb. 2 gezeigte 5 m³-Kammer erlaubt die Untersuchung großer Prüfobjekte. Sie entspricht DIN ISO 16000-9 und wurde hier zum Vergleich mit Messungen in der 1 m³-Kammern eingesetzt, um den Einflusses der Kammergröße auf die Messwerte der Partikelemission aus Laserdrucksystemen zu untersuchen. Die Emissionsmesskammer wurde von der TIRA Umweltsimulation GmbH hergestellt. Der Innenprüfraum ist fugenfrei aus Edelstahl mit geringer Rauhtiefe gefertigt. Be- und Entfeuchtung der Kammer erfolgt über Sattdampfzufuhr und Trockenluftdurchströmung. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Manteltemperiermodul mit einem wasserdurchströmten Lamellen-Wärmetauscher und elektrischen Heizelementen.



Abb. 2: 5 m³-Emissionsmesskammer mit zweiflügeliger Tür, kompletter Messplatz

Durch leichten Überdruck im Prüfraum wird eine Kontamination von außen unterbunden. Die Luftumwälzung erfolgt einerseits über die Reinstluftzuführung. Es kann andererseits ein mobiles Umluftmodul bei Bedarf im Prüfraum betrieben werden. Das Umluftmodul besteht aus einem stufenlos von außen regelbaren, elektrisch angetriebenen Ventilator in einem Edelstahlgehäuse. Eine Erhöhung des Untergrunds an FP/UFP durch Betrieb des Umluftmoduls konnte nicht festgestellt werden. Zur Regenerierung der Kammer wird ein regelbares elektrisches Ausheizmodul in den Prüfraum gestellt; eine Maximaltemperatur von 300 °C ist damit erreichbar.

2.2 Klimamessung

Die Klimamessungen in den Kammern wurden mit werkskalibrierten Geräten vorgenommen. Als externe Messgeräte kamen Klimafühler in Verbindung mit Datenloggern verschiedener Typen der Firma ALMEMO zum Einsatz. Damit war eine kontinuierliche Messung an verschiedenen Messpositionen möglich.

Messgenauigkeit der Klimafühler

<u>Feuchtesensor</u>: Typ FH A 646-R

Messbereich 5 % bis 98 % rel. Feuchte

Max. Linearitätsabweichung: ± 2 % rel. Feuchte
Betriebstemperatur: - 30 °C bis +100 °C

Nenntemperatur: $25 \, ^{\circ}\text{C} \pm 3 \, \text{K}$ Temperatursensor: NTC Typ N

Genauigkeit: 0 °C bis 70 °C ± 0,1 K

<u>Luftdrucksensor</u>: Typ FD A 612 MA

Messbereich: 0 mbar bis 1050 mbar

Genauigkeit: $\pm 0.5 \%$ (typisch $\pm 0.1 \%$ vom Endwert)

Betriebstemperatur: $25 \,^{\circ}\text{C} \pm 3 \,^{\circ}\text{K}$

2.3 Messung von Staub, feinen- und ultrafeinen Partikeln

Zur Bestimmung der Staubemissionsrate wurde bisher als klassisches Verfahren innerhalb der Vergaberichtlinie RAL-UZ-122 des Blauen Engels für Bürogeräte mit Druckfunktion die Gravimetrie eingesetzt. Dieses Verfahren ist in erster Linie effektiv für Feinstaub > 1 µm Partikeldurchmesser. Die in einem früheren UFOPLAN-Forschungsvorhaben an der BAM gravimetrisch ermittelten Staubemissionen aus Bürogeräten mit Laserdruckfunktion waren sehr gering. Weder bei 30 unterschiedlichen Tischdruckgeräten noch bei 27 Standdruckern trat eine Überschreitung des Grenzwerts von 4 mg/h auf. 51 von 57 Geräten emittierten sogar weniger als ¼ dieses Grenzwerts.¹¹

Treten ultrafeine, feine und ggf. auch grobe Partikel in einem Aerosol gemeinsam auf, können besonders die ultrafeinen Partikel aufgrund ihres geringen Beitrags zur Gesamtpartikelmasse in einem Aerosol gravimetrisch kaum – jedenfalls nicht mit der für ein Vergabekriterium erforderlichen Genauigkeit und Unterscheidungsschärfe – quantitativ nachgewiesen werden. Die Gesamtmasse in einem nur aus UFP bestehenden Aerosol kann für eine gravimetrische Messung zu gering sein; die erforderliche Abscheidung auf ein Trägermedium (Filter, Impaktorsubstrat) muss zudem mit hoher und bekannter Effizienz erfolgen. Die Gravimetrie ist keine kontinuierliche Methode und nicht in der Lage, rasche zeitliche Veränderungen zu erfassen. Die Gravimetrie stellt damit insgesamt keine geeignete Methode dar, um die anzahlbezogen dominierende Fraktion von aus Bürogeräten emittierten UFP und FP zu quantifizieren.

Die Verfahren zur Messung einer zeitabhängigen FP/UFP-Konzentration lassen sich hinsichtlich ihrer Funktionsprinzipien grob unterscheiden:²³

- Zählung von durch Partikel ausgelösten Streulichtpulsen
- Messung der von Partikeln transportierten elektrischen Ladung

Sie unterscheiden sich unter anderem hinsichtlich des Partikelgrößenbereichs, der nachweisbaren Partikelanzahlkonzentrationen und der Zeitauflösung. Neben Partikelzählern werden Partikelspektrometer eingesetzt, in denen Zählung und Partikelgrößenklassierung kombiniert werden. Dadurch ist die Messung von anzahlbasierten

²³ Baron P., Willeke K.: Aerosol Measurement – Principles, Techniques and Applications, 2nd Edition Wiley Interscience, (2005)

Größenverteilungen möglich. Partikelspektrometer unterscheiden sich zusätzlich in der Größenauflösung, d.h. der Anzahl und Breite der Partikelgrößenklassen. In diesem Forschungsvorhaben wurden verschiedene unten beschriebene Aerosolmessgeräte eingesetzt, um für die Quantifizierung von FP/UFP-Emissionen aus Bürogeräten geeignete Geräte herauszufinden.

2.3.1 Aerosolmessgeräte

Hier wird nur eine knappe Darstellung der Funktionsweise und der Leistungsdaten gegeben, ausführliche Beschreibungen finden sich in der Fachliteratur²³ oder in Herstellerinformationen.

Laserpartikelzähler (OPC, Optical Particle Counter)

Es wurde ein OPC des Typs 1.108 der Firma Grimm Labortechnik verwendet. Die in der Luft enthaltenen Partikel werden in einem definierten Volumenstrom (1,5 l/min) durch eine Messkammer geleitet und dort mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt. Durch die Analyse des gestreuten Laserlichts wird der Streulichtdurchmesser jedes Partikels bestimmt und in einer von 15 Größenklassen registriert. Die Mittelpunkte der Größenklassen liegen bei: 0,3; 0,4; 0,5; 0,65; 0,8; 1; 1,6; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10; 15 und 20 µm. Durch die Messung der Häufigkeit von Partikeln in den Größenklassen entstehen in rascher zeitlicher Folge – d. h. typischerweise alle 6 Sekunden – Momentaufnahmen der anzahlbasierten Partikelgrößenverteilung in einem Aerosol. Die maximal messbare Anzahlkonzentration liegt bei 2·10³ Partikel/cm³.

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Das für diese Studie verwendete Partikelspektrometer der Firma TSI Inc. vom Typ 3936 klassiert Partikel nach ihrer elektrischen Mobilität in einem elektrischen Feld. Ein polydisperses Aerosol wird mit einem konstanten Volumenstrom (0,3 oder 1,5 l/min) angesaugt. Durch Bestrahlung mit einem radioaktiven β-Strahler (Kr-85) wird am Geräteeingang eine definierte bipolare elektrische Ladungsverteilung im Aerosol erzeugt. Die polydispersen Partikel werden in einem laminaren Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit durch den Größenklassierer (DEMC, Differential Electrical Mobility Classifier) geleitet. Im DEMC machen - je nach Feldrichtung - entweder die positiv oder die negativ geladenen Partikel in einem senkrecht zur Strömungsrichtung angelegten radialsymmetrischen elektrischen Feld eine radiale Driftbewegung in Richtung einer Zentralelektrode. Dadurch werden die Partikeltrajektorien so beeinflusst, dass abhängig von der elektrischen Feldstärke selektiv eine Partikelfraktion mit definierter elektrischer Mobilität über eine Ausgangsöffnung zu einem Partikelzähler geleitet wird.

Eine periodische Veränderung der Feldstärke ermöglicht zeitlich nacheinander das Scannen von bis zu ca. 100 logarithmisch verteilten Partikelgrößenklassen (bis zu 32 Größenkanäle pro Dekade) innerhalb von Minuten. Als Zähleinheit wird beim SMPS üblicherweise ein separater Kondensationspartikelzähler (CPC, siehe unten) verwendet. Bei besonders rasch veränderlichen Aerosolen ist die langsame Scangeschwindigkeit nachteilig: Sehr schnelle Veränderungen können kaum erfasst werden. Die Tatsache, dass Partikel unterschiedlicher Größenklassen niemals zeitgleich, sondern seriell nacheinander, d. h. zu unterschiedlichen Zeitpunkten, gemessen werden, kann zu einer Verzerrung zwischen gemessener und wahrer Partikelgrößenverteilung führen. Der Partikelgrößenbereich eines SMPS ist variabel und liegt typischerweise zwischen einigen nm und 1 μm. Der Messbereich der Anzahlkonzentrationen ist abhängig von dem verwendeten separaten Partikelzähler.

Schnelle Partikelspektrometer

In der BAM stehen zwei Gerätevarianten der Fa. TSI Inc. zur Verfügung, die als Fast Mobility Particle Sizer (FMPS, Typ 3091) und Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS, Typ 3090) bezeichnet werden. Ein weiterer Anbieter ist Cambustion Ltd.. Diese Geräte kombinieren die Größenklassierung von Partikeln nach deren elektrischer Mobilität mit der Partikelzählung durch Messung der von Partikeln auf Elektroden transportierten elektrischen Ladung. Am Geräteeinlass wird im Aerosol über einen zweistufigen Ionisator (Corona-Charger) eine unipolare elektrische Ladungsverteilung erzeugt. Das Aerosol wird dann in einem laminaren Volumenstrom von 10 I/min durch eine Säule geführt. In der Säule sind 22 Ringelektroden konzentrisch um zylindrische Zentralelektroden übereinander gestaffelt angeordnet. Jede der Ringelektroden scheidet Partikel mit jeweils spezifischer elektrischer Mobilität ab. Dies wird durch entsprechende elektrische Feldstärken zwischen den Ring- und Zentralelektroden erreicht. Das Aerosol passiert die Säule so rasch, dass alle Stufen nahezu gleichzeitig abscheiden. Aus den einzelnen Meßsignalen wird eine anzahlbasierte Größenverteilung in 32 logarithmisch verteilten Größenkanälen berechnet.

Kondensationspartikelzähler (CPC, Condensation Particle Counter) 23

CPCs werden als Partikelzähler verwendet und sind nicht in der Lage, Partikel nach Größe zu klassieren. Größere Partikel ab ca. 250 nm Durchmesser können beim Passieren einer Laserlichtschranke direkt optisch gezählt werden. Kleinere Partikel sind aufgrund des zu geringen Streulichtsignals auf diese Weise nicht direkt zählbar. Um hohe Zähleffizienz über einen breiten Größenbereich auch für UFP und kleine FP zu erreichen, wird das Aerosol in einem CPC zunächst durch eine Zone gesättigten

Dampfs (Saturator) geleitet. Als Kondensationskerne vergrößern sich insbesondere kleinere Partikel rasch durch Anlagerung kondensierter Flüssigkeit auf einige µm Durchmesser. Danach ist auch diese Größenfraktion optisch messbar. Bei Verwendung eines CPC als Zähleinheit in einem SMPS stellt eine Steuersoftware sicher, dass die Daten aus Größenklassierungen im DEMC und Konzentrationsmessung im CPC jeweils richtig zugeordnet werden. CPCs können als stand-alone-Geräte die zeitabhängige Summenkonzentration eines Aerosols in einem bauartabhängigen Partikelgrößenbereich integral erfassen. Als Arbeitsflüssigkeiten werden Wasser (W-CPCs), Butanol (B-CPCs) oder Isopropanol (I-CPCs) verwendet. CPCs messen im unteren Konzentrationsbereich im sogenannten Single-Count-Mode (SC). Bei mittleren Konzentrationen wird das Meßsignal kontinuierlich korrigiert und bei hohen Konzentrationen schalten CPCs in den sogenannten Photometric Mode (PM), in dem keine Einzelstreusignale mehr registriert werden, sondern ein Summensignal ausgewertet wird. In dieser Studie wurden W-CPCs und B-CPCs verschiedener Hersteller miteinander verglichen (weitere Geräte werden u.a. von folgenden Herstellern angeboten: Palas, GmbH, Cesstech Ltd., PMT GmbH, AVL List GmbH; die Aufzählung ist nicht wertend und nicht vollständig).

Tab. 2: Parameter der verwendeten Aerosolmessgeräte:

-			•			
Messgerät	SMPS	EEPS FMPS	OPC		CPCs	
Hersteller / Typ	TSI 3936	TSI 3090 TSI 3091	Grimm 1.108	1 1513785		TSI 3775
Arbeitsflüssigkeit	-	-	-	Butanol	Wasser	Butanol
Prüfvolumenstrom [I/min]	wie CPC	10	1,2	0,3 (0,6)	1	1,5 (0,3)
Größenbereich ungefähre Angaben [nm]	5 - ≤1000	5,6 - 560	300 - 20000	4 - >3000	5 - >3000	4 - >3000
Größenauflösung [Klassen / Dekade]	32	16	15	-	-	-
Konzentrations- bereich [1/cm³]	1 – 10E8	min. 5E3 max. 1,5E8 kanalabhängig (EEPS) < 2E6 SC 0 – 1E5 PM 1E5 -		SC 0 - 10E4 PM 1E4 - 1E7	SC 0 – 5E4 PM 5E4 – 1E7	
Messfehler	wie CPC	k. A.	k. A.	SC: ±10 % PM: ±20 %	SC: ±10 % PM: k. A.	SC: ±10 % PM: ±20 %
Scanzeit [Sekunden]	≤ 120	0,1 (EEPS) 1 (FMPS)	6	1	1	1

SC: Single Count Mode, PM: Photometric Mode

2.3.2 Methoden und Geräte der qualitativen Aerosolanalytik

Die Generierung der Aerosolproben für die qualitativen Analysemethoden erfolgte in der 1 m³-Emissionsmesskammer entsprechend der Vorgehensweise in Anhang S-M. Es wurde jeweils im monochromen Modus auf Standard-Papier (80 g/m², Wassergehalt: 3.8 – 5.6 %, Hersteller X`tensa) gedruckt. Im Falle der XRF-Messungen erfolgte die Aerosolbeprobung mit zwei aufeinander folgenden 10-Minuten-Druckprozessen, um ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die Partikelanzahlkonzentrations-Zeitkurven sowie Klimaparameter, Stromaufnahme des LPD und Temperatur des bedruckten Papiers wurden jeweils aufgezeichnet.

Kaskadenimpaktor

Laserdrucker emittieren neben den hier untersuchten partikulären Emissionen auch VOCs und SVOCs. Diese Tatsache stellt besondere Anforderungen an die experimentelle Vorgehensweise, da bei bestimmten Probenahmetechniken die gasförmig emittierten VOCs und SVOCs auf den Substraten kondensieren können. In diesen Fällen kann nicht unterschieden werden, ob eine identifizierte Verbindung gasförmig oder partikulär emittiert wurde. Im Gegensatz dazu erlaubt die hier angewandte Probenahmetechnik mittels eines Kaskadenimpaktors diese Unterscheidung. Durch die Geometrie des in dieser Arbeit verwendeten Kaskadenimpaktors (DLPI 10, Dekati, Finnland) werden ausschließlich Partikel abgeschieden, während gasförmige Emissionen den Strömungslinien folgen und nicht auf den Substraten kondensieren können.

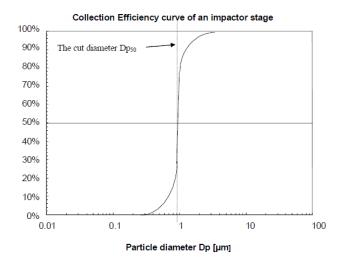


Abb. 3: Schematische Darstellung der Abscheideeffizienz einer Kaskadenimpaktorstufe mit einem Cutpoint von 1 µm.

Eine typische Abscheideeffizienz-Kurve für eine Kaskadenimpaktorstufe mit einem Cutpoint von 1 µm ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Kaskadenimpaktor wurde zur Mi-

nimierung der Untergrund-Signale je nach anschließender Analysemethode mit unterschiedlichen Substraten aus hochreinem Aluminium oder aus Polycarbonat-Folie bestückt.

Die Probenahme erfolgt unter Zuhilfenahme einer Drehschieber-Pumpe, wobei der Volumenstrom mittels eines Kugelhahn-Ventils und eines Manometers auf 10 I/min eingestellt wird. Die daraus resultierenden Cutpoints für die 13 Kaskadenimpaktorstufen sind in Tabelle 3 aufgetragen:

Tab. 3: Cutpoints der Kaskadenimpaktor-Stufen für einen Volumenstrom von 10 l/min.

Impaktor- stufe	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Cutpoint d ₅₀ (µm)	10	7	4,3	2,7	1,8	1,1	0,65	0,40	0,27	0,16	0,10	0,06	0,03

Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (µXRF)

Die Deposition der luftgetragenen Partikel erfolgte im Falle der µXRF-Analytik auf hochreinen Polycarbonat-Folien, da dieses Material bei der angewandten Methode im relevanten Spektralbereich keine Signale liefert.

Die Aerosol-Proben sowie Toner, Papier und Kunststoff-Proben aus der Nähe der Fuserunit des Laserdruckers wurden mittels eines mobilen energiedispersiven micro-X-ray-Spektrometers ($ArtTAX^{\otimes}$, Bruker Nano GmbH, zuvor R"ontec-GmbH, Berlin, Deutschland) analysiert. Das Gerät besteht aus einer luftgekühlten low-power Molybdän-Röhre, einer polykapillaren Röntgen-Optik (Durchmesser des untersuchten Probenbereichs: 100 µm), einem elektrothermisch gekühlten XFlash Detektor und einer CCD Kamera mit Justage-Laser zur Proben-Ausrichtung. Die optionale Helium-Spülung der Anregungs- und Nachweis-Strahlengänge zur Detektion leichter Elemente wurde nicht verwendet, um ein unbeabsichtigtes Entfernen der deponierten Partikel zu vermeiden. In diesem Betriebsmodus ermöglicht der Aufbau die Detektion von Elementen mit Z > 13.

Der Silizium-Drift-Detektor hat eine Energieauflösung von 160 eV für die Mn- K_{α} -Linie bei einer Zählrate von 10 kcps. Er besitzt eine aktive Oberfläche von 30 mm² und verfügt über ein 8 μ m-dickes Dura-Berillium-Fenster. Die Winkelgeometrie zwischen Primärstrahl, Probe und Detektor beträgt 0°/40° relativ zur Senkrechten auf die Probenoberfläche. Alle Messungen wurden mit einer 30 W low-power Molybdän-Röhre (50 kV,

600 μA) und einer Meßdauer von 60 s (live time) durchgeführt, um das Risiko von Strahlenschäden an der Probe zu minimieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden für jede Kaskadenimpaktorstufe mit analysierbaren Partikelmengen 4 Spektren über einen Depositions-Spot aufgenommen und anschließend gemittelt. Die so erhaltenen XRF-Spektren in einem Energiebereich bis 30 keV spiegeln eine durchschnittliche Elementzusammensetzung der abgeschiedenen Partikel wider. Im Gegensatz zur Analyse von Einzelpartikeln wird somit vermieden, dass zufällige Kontaminationen fälschlicherweise den Partikelemissionen zugerechnet werden.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Um eine untergrundfreie Probenahme mit Hilfe des Kaskadenimpaktors zu gewährleisten, müssen Verunreinigungen der verwendeten Substrate ausgeschlossen werden. Im Falle der GC-MS-Analyse wurden hochreine Aluminium-Substrate verwendet. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass hier Kontaminationen in Form von Phthalaten und Siloxanen aus dem Herstellungsprozess bzw. der Aufbewahrung in Kunststoffbehältern eine Rolle spielen. Um diese Verunreinigungen zu beseitigen wurden die verwendeten Substrate zunächst für 15 min. in Aceton in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend für 30 Minuten bei 320 °C ausgeheizt. Die so behandelten Substrate sind frei von flüchtigen organischen Kontaminanten.

Die Untersuchung der Aerosol-Proben erfolgt mit Hilfe einer Thermodesorptions-GC-MS-Einheit mit Kaltaufgabesystem. Die Aluminium-Substrate wurden aus dem Kaskadenimpaktor stufenweise in Sorptionsröhrchen aus Glas überführt und mit Edelstahlfritten in der dafür vorgesehenen Position gehalten. Die Sorptionsröhrchen und die Edelstahlfritten wurden zuvor für 10 Minuten in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und anschließend nach DIN-ISO 16000-6 für 10 Minuten bei 320 °C unter Helium-Spülgas bei einem Volumenstrom von 100 ml/min ausgeheizt. Die Probenaufgabe erfolgt mit Hilfe der Thermodesorptionseinheit (Gerstel, TDS 3) bei einer Anfangstemperatur von 40 °C (3 Minuten). Es folgt ein Aufheizen mit einem Temperatur-Gradienten von 60 °C/min auf eine Temperatur von 200 °C, welche für 7,5 Minuten gehalten wird.

Das Temperaturprogramm des GC-Ofens, welches eine optimale Separation der Komponenten ermöglichte, beginnt bei einer Ausgangstemperatur von 40 °C (Haltezeit 1 Minute). Anschließend wird mit einem Gradienten von 15 °C/min auf 310 °C aufgeheizt (Haltezeit 15 Minuten). Abschließend wird mit einem Gradienten von 5 °C/min auf eine Temperatur von 320 °C aufgeheizt, welche für weitere 5 Minuten gehalten wird. Es

ergab sich eine Gesamtlaufzeit des Temperaturprogramms von 41 Minuten. Es wurde eine Rxi-5MS-Säule (30 m x 0.25 mm x 1μ m) verwendet.

Einzelne Kunststoff-Proben sowie das verwendete Papier und die Toner-Proben wurden mittels Thermoextraktion zunächst auf Sorptionsröhrchen aus Glas, gefüllt mit Tenax TA und Edelstahlfritten, extrahiert und diese dann der TD-GC-MS zugeführt. Zur Thermoextraktion wurde eine Temperatur von 180 °C gewählt, um die Mindest-Temperatur in der Nähe der Fuser-Einheit zu simulieren. Die Probenaufgabe und GC-Analyse erfolgte in Analogie zur Analyse der Aerosol-Proben.

Zum Nachweis der bromierten Verbindungen in den Kunststoff-Proben wurde ein modifiziertes Verfahren angewandt. Die Kunststoffproben wurden zunächst für 30 Minuten in Toluol im Ultraschallbad extrahiert. Bei der gaschromatographischen Analyse wurde eine DB-5MS-Säule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) verwendet. Das angewandte Temperaturprogramm startete für 0,2 Minuten bei einer Temperatur von 110 °C mit anschließendem Aufheizen auf 200 °C bei einem Temperaturgradienten von 30 °C/min. Das weitere Aufheizen auf 300 °C erfolgte mit einem reduzierten Gradienten von 20 °C/min und die Endtemperatur von 300 °C wurde abschließend für 15 Minuten konstant gehalten. Der Nachweis von bromierten Verbindungen in den Drucker-Aerosolen erfolgt mit Hilfe einer nasschemischen Extraktion der belegten Substrate mit Dichlormethan. Die Probenaufgabe erfolgte über ein Kaltaufgabesystem (Gerstel, KAS 4) und das Temperaturprogramm begann bei einer Temperatur von 60 °C (0,1 min). Das Aufheizen auf 280 °C (3 min) und anschließend auf 345 °C (3 min) erfolgte mit einem Temperaturgradienten von 600 °C/min. Es wurde eine DB5-MS-Säule (10 m x 0,25 mm x 0,25 μm) in Verbindung mit der GC-MS-Einheit (GC: Agilent 6890; MS: Agilent 5975C) verwendet. Das Ofentemperaturprogramm startete bei einer Ausgangstemperatur von 70 °C (1 min), um anschließend mit einem Gradienten von 20 °C/min auf 300 °C (7.5 min) und weiter auf 345 °C (2 min) aufzuheizen. Die massenspektrometrische Erfassung erfolgte per Elektronenstoßionisation und das Gerät wurde im SCAN/SIM-Modus betrieben.²⁴

Thermokonditionierer

Zur Untersuchung der Volatilität der emittierten Partikel und zur Quantifizierung möglicher solider Beiträge zum Aerosol wurden Partikelkonzentrationsmessungen mit ei-

²⁴ schriftliche Mitteilung: Mechlinski A.; PiCA Prüfinstitut Chemische Analytik GmbH, Berlin (2011)

nem butanol-basierten CPC (*TSI 3775*) und einem vorgeschalteten Rotationsverdünner mit Thermokonditionierer (*TSI/Matter 379020A-30*) bei Raumtemperatur und 400 °C durchgeführt. Der Einsatz eines Rotationsverdünners vor dem Thermokonditionierer gewährleistet, dass verdampfte volatile Bestandteile beim Abkühlen auf der Strecke zum CPC nicht rekondensieren. In Abbildung 4 sind die Fälle für ein Aufheizen des Aerosols ohne Verdünnung (Fall A, links) und mit vorheriger Verdünnung (Fall B, rechts) schematisch dargestellt.

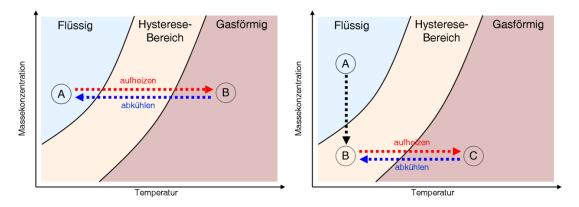


Abb. 4: Schematische Darstellung der Phasenübergänge der verdampfbaren ultrafeinen Partikel bei Verwendung des Thermokonditionierers.

Der Rotationsverdünner wurde bei den Messungen bei Raumtemperatur mit einem Verdünnungsfaktor von 125 betrieben, um den Betrieb des CPC im Einzelzählmodus zu gewährleisten. Die Messungen bei 400 °C wurden mit einem Verdünnungsfaktor von 13 durchgeführt, um die Nachweisgrenze des CPC bei niedrigen Partikelkonzentrationen nicht zu unterschreiten.

Mangels genauer Kenntnis der Massekonzentrationen der zu verdampfenden organischen Verbindungen war die zur Verhinderung der Rekondensierung notwendige Verdünnung a priori nicht bekannt. Für die gewählte Verdünnung konnte das Vorliegen von Fall B durch eine Messreihe mit Variation der Temperatur bestätigt werden.

3. Auswahl und Eigenschaften der untersuchten Bürogeräte

3.1 Bürogeräteauswahl

Auf der ersten Sitzung des projektbegleitenden Expertenkreises am 27.02.2009 wurde vom beteiligten Bundesverband Informationswirtschaft, Telekommunikation und neue Medien e.V. (BITKOM) eine Liste vorgelegt, die 82 LPD (Laserdrucksysteme) von 13 Herstellern umfasste. Die Liste enthielt sowohl s/w- und farb- Multifunktionsgeräte (Drucken Scannen, Faxen, Kopieren) als auch Drucker eines sehr breiten Leistungsbereichs (siehe Abbildung 5). Die Rahmenbedingungen des UFOPLAN-Vorhabens machten eine Auswahl erforderlich.

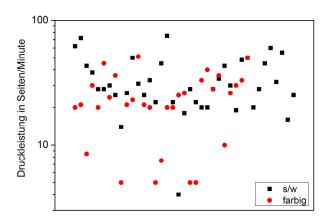


Abb. 5: Übersicht der Druckleistungen der BITKOM-Geräteliste

Für das Vorhaben wurde ein Pool von 10 LPD ausgewählt, der im Folgenden als BAM-Pool bezeichnet wird. Abb. 6 zeigt für s/w- und f- LPD der BITKOM-Liste die relative Leistungsverteilung, gemessen an der Druckgeschwindigkeit. Unter den Rahmenbedingungen dieses Vorhabens konnte keine für den ganzen Leistungsbereich repräsentative Auswahl getroffen werden, sondern der BAM-Pool wurde aus LPD mit Druckleistung bis zu 34 Seiten/Minute gebildet. Die Druckleistungen der LPD aus dem BAM-Pool sind als vertikale Balken in die Diagramme der Abbildung 6 eingetragen. Der BAM-Pool repräsentiert für beide Druckmodi jeweils mehr als 50 % des Leistungsspektrums der BITKOM-Liste.

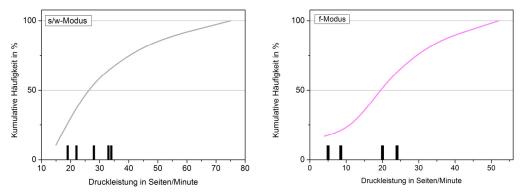


Abb. 6: Übersicht der Druckleistungen für s/w- und f-Bürogeräte der BITKOM-Liste, schwarze Balken markieren die Geräte des BAM-Pools

3.2 Geräteeigenschaften

Die technischen Daten der LPD sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 4: Technische Daten des BAM-Pools

LPD	Тур	Hersteller	Volumen (m³)	Druckgeschwindigkeit Seiten/Minute		Lüftungstyp
				f	s/w	
1	Drucker	А	0,09	20	20	k. A.
2	MFD	В	0,09	5	24	k. A.
3	Drucker	С	0,04	-	25	Blower
4	Drucker	Α	0,05	-	32	Sauger
5	Drucker	D	0,04	-	18	Blower
6	Drucker	E	0,05	7,5	7,5	k. A.
7	Drucker	В	0,08	-	33	Blower
8	Drucker	F	0,09	21	21	Blower
9	Drucker	G	0,03	-	23	Blower
10	MFD	А	0,11	-	21	Blower

MFD: Multifunktionsgerät; A,B,C,D,E,F,G: Herstellercode

Die Geräte haben kleinere bis mittlere Volumina und erfüllen alle die Voraussetzungen der geltenden RAL-UZ-122 zur Prüfung in einer 1 m³-Kammer. Der Lüftungstyp *Blower* kennzeichnet einen aktiven Luftausstoß aus mindestens einer Gehäuseöffnung durch einen Ventilator. Entsprechend wird beim Lüftungstyp *Sauger* an mindestens einer Gehäuseöffnung aktiv über einen Ventilator Luft angesaugt. Bei den mit k. A. gekennzeichneten Geräten konnte von außen keine aktive Lüftung im Betrieb festgestellt wer-

den. Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass LPD nicht zwangsläufig eine aktive Lüftung aufweisen müssen.²⁵

Die bilderzeugenden Komponenten in LPD, insbesondere die Fuser-Einheiten und verwendeten Tonersysteme, unterscheiden sich stark, abhängig von Hersteller und Gerätetyp. Die Fuser-Einheit hat die Aufgabe, den Toner thermisch auf dem Papier zu fixieren. Die Entwicklung der letzten 10 Jahre zielte vor allem auf Energieeinsparung. Dies betraf in erster Linie die Fuser-Einheiten, die bis zu 70 % der elektrischen Energie verbrauchen können. Durch Optimierung von Heizelementen und Materialien sowie durch Minimierung der aufzuheizenden Masse konnten die Fusertemperaturen, die erforderlichen Aufheizzeiten und die benötigte Energie deutlich reduziert werden. Mit diesen Modifikationen war auch eine Anpassung der Tonersysteme, insbesondere eine Reduzierung der Schmelzpunkte, erforderlich.

Die Poolgeräte wurden ab Frühjahr 2009 beschafft. Im Pool sind sieben Hersteller vertreten. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass der Pool verschiedene neuere Fusertechniken und Tonersysteme repräsentiert. Eine individuelle Analyse der in den Poolgeräten vorhandenen Fusertechniken wurde im Rahmen des Vorhabens nicht durchgeführt, da zu befürchten war, dass die dazu erforderlichen Manipulationen an den LPD möglicherweise massiven Einfluss auf deren einwandfreie Funktion, sowie auf die Reproduzierbarkeit der Emissionen zur Folge haben. Entsprechende detaillierte Informationen der Hersteller standen im Vorhaben nicht zur Verfügung. Für eine Zuordnung von Tonermaterialien und Fusertechnologien zu Herstellern und LPD-Typen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur ²⁶ verwiesen.

Aus vorhergehenden Forschungsarbeiten¹¹ in der BAM besteht ein weiterer Druckgerätepool aus älteren Tischgeräten und kleinen Standgeräten, der ab 2005 zusammengestellt wurde. Dieser Pool wird im Folgenden als Pool-2 bezeichnet. Die Messdaten aus diesem Pool werden bei der quantitativen Emissionsanalyse vergleichend herangezogen.

²⁵ siehe z.B.: www.fujixerox.co.jp/eng/company/headline/2007/0201_ene_save.html

²⁶ Final report on Task 1 "definition" for the EuP Preparatory Studies on Imaging Equipment (Lot 4), Chapter 6.2, Fraunhofer Institute for Reliability and Microintegration IZM, Berlin (2007)

4. Untersuchungen und Ergebnisse

4.1 Qualitative Analyse

Die luftgetragenen partikulären Emissionen der untersuchten Geräte wurden mit Hilfe eines Kaskadenimpaktors aus dem Aerosol abgeschieden und so der qualitativen Analytik zugänglich gemacht (vgl. Abbildung 7). Die Verwendung des 13-stufigen Kaskadenimpaktors mit deponierbaren Partikeldurchmessern von 30 nm bis 10 µm erlaubt eine größenabhängige Betrachtung der chemischen Zusammensetzung.

31

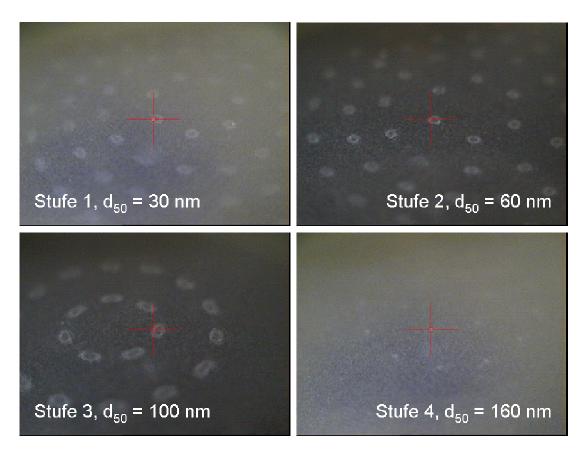


Abb. 7: Typisches Impaktionsmuster der deponierten Partikel auf den Kaskadenimpaktorstufen 1 bis 4, hier am Beispiel von LPD 8

Die qualitative Analyse der deponierten feinen und ultrafeinen Partikel erfolgte mittels der Kombination zweier Verfahren: Micro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (μ XRF) und Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS). Die Anwendung von XRF gewährleistet die Erfassung der elementaren Zusammensetzung inklusive nicht-volatiler Komponenten, die mit der TD-GC-MS nicht erfasst werden. Des Weiteren liefert diese Methode Hinweise auf substituierte organische Verbindungen, deren Substituenten Ordnungszahlen $Z \ge 13$ aufweisen. Elemente mit Z < 13 werden

mit der hier verwendeten Methode nicht detektiert, was den Nachweis organischer Verbindungen ohne entsprechende Substituenten ausschließt.

Flüchtige organische Verbindungen lassen sich mit Hilfe der TD-GC-MS-Analyse auftrennen und gegebenenfalls identifizieren. Durch die Kombination der beiden analytischen Methoden ist somit gewährleistet, dass ein umfassendes Abbild der chemischen Zusammensetzung der partikulären Emissionen erhalten wird.

Beiträge gasförmiger Emissionen zu den XRF- bzw. GC-MS-Signalen können ausgeschlossen werden, da nicht-partikuläre Emissionen im Kaskadenimpaktor nicht deponiert werden. Des Weiteren ermöglicht die Analyse von Kammerblindwerten die eindeutige Zuordnung der identifizierten Aerosol-Komponenten zu den partikulären Emissionen der Laserdrucker.

Es muss betont werden, dass die angewandte Methode ausschließlich Aussagen zur qualitativen Zusammensetzung der Partikel ermöglicht. Anhand der erhaltenen Ergebnisse lassen sich keine quantitativen Rückschlüsse auf die Konzentrationen einzelner Verbindungen ziehen.

4.1.1 XRF-Analytik

LPD-Aerosole

Zur qualitativen Analyse der emittierten Partikel wurde jeweils im monochromen Modus gedruckt. Aus diversen Untersuchungen ist bekannt, dass es sich beim Großteil der von Laserdruckern emittierten Partikel um Rekondensate schwerflüchtiger organischer Verbindungen (SVOC) handelt. Mit Hilfe der XRF-Analyse werden vornehmlich die relativ geringen Beiträge solider anorganischer Verbindungen zu den Partikelemissionen erfasst. Dabei ist zu beachten, dass sich aus den XRF-Signalen lediglich die elementare Zusammensetzung der untersuchten Partikel ableiten lässt. Es werden keine Informationen über den jeweiligen Bindungszustand oder das Vorliegen ionischer Verbindungen gewonnen.

-

²⁷ He C., Morawska L., Wang H., Jayaratne R., McGarry P., Johnson G. R., Bostrom T., Gonthier J., Authemayou S. and Ayoko G.: Quantification of the relationship between fuser roller temperature and laser printer emissions. J. Aerosol. Sci. 41 (2010) p523 – 530

²⁸ Wensing M., Schripp T., Uhde E., Salthammer T.: Ultra-fine particles release from hardcopy devices: Sources, real-room measurements and efficiency of filter accessories. Sci. Total Environ. (2008) p407, 418 – 427

Zusätzlich lassen sich mittels XRF Hinweise auf entsprechend substituierte organische Verbindungen, wie beispielsweise bromierte Kohlenwasserstoffe, erhalten.

Der Nachweis von Elementen, die auf das Vorliegen anorganischer Verbindungen hindeuten, lässt Rückschlüsse auf solide Partikel in den Drucker-Aerosolen zu. Das Vorliegen solider anorganischer Partikel in Drucker-Aerosolen wurde in der Literatur bereits diskutiert, jedoch konnte bisher keine Quantifizierung der Anzahl solider Partikel erzielt werden.¹³ In welchem Ausmaß solide anorganische Partikel eine Rolle spielen, soll durch Messung der Partikelanzahlkonzentration nach vorheriger Evaporation volatiler Bestandteile bei 400 °C geklärt werden (vergleiche Abschnitt 4.2.3).

Im Energiebereich bis 30 keV werden auf den Substraten mit den größenselektiv deponierten Partikeln mittels XRF die folgenden Elemente identifiziert: Silizium (Si), Schwefel (S), Chlor (CI), Calcium (Ca), Titan (Ti), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Brom (Br) und Spuren von Nickel (Ni) und Zink (Zn). Dabei sind die genannten Elemente vornehmlich auf den Kaskadenimpaktorstufen mit Cutpoints zwischen 60 und 160 nm nachweisbar. Ca ist das häufigste detektierbare Element und stellt bei den Geräten LPD 1, 3, 4, 5 und 10 die einzige Aerosol-Komponente dar, die mit der verwendeten XRF-Methode nachgewiesen werden kann. Metalle wie Fe, Cr, Ni und Zn werden bei 4 der 10 untersuchten Geräte gefunden (LPD 2, 7, 8 und 9). Br lässt sich in den Aerosolen von 2 Geräten eindeutig nachweisen (LPD 7 und 9), während Si und CI bei 3 Geräten auftreten (LPD 7, 8 und 9). S findet sich in nachweisbarer Menge nur bei LPD 7 und Ti bei LPD 8 und 9.

Bei LPD 6 handelt es sich um einen Low-Emitter – hier waren keine analysierbaren Partikelabscheidungen auf den Impaktorsubstraten nachweisbar.

Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Elemente, die eindeutig den Drucker-Aerosolen zugeordnet werden können, sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In Tabelle 5 werden unter 'strukturellen Komponenten' Bauteile und Baugruppen der LPD (wie z.B. Fuser-Einheit, Plastikkomponenten, Mechanik) zusammengefasst. Sofern möglich sind die einzelnen Elemente den angenommenen Quellen zugeordnet. Eine ausführliche Herleitung und Diskussion dieser Zuordnung erfolgt in einem nachfolgenden Abschnitt. Die zugehörigen XRF-Spektren sind in den Abbildungen 8.1 bis 8.10 dargestellt. Exemplarisch sind in Abbildung 8 die Spektren der Stufen 1 bis 4 aus dem Aerosol von LPD 7 gezeigt.

Tab. 5: Größenaufgelöste Ergebnisse der XRF-Analyse von deponierten Partikeln aus den untersuchten LPD.

Sofern möglich erfolgt eine Zuordnung zu den am Druckprozess beteiligten Materialien Papier (blau), Toner (grün) und strukturelle Komponenten (gelb).

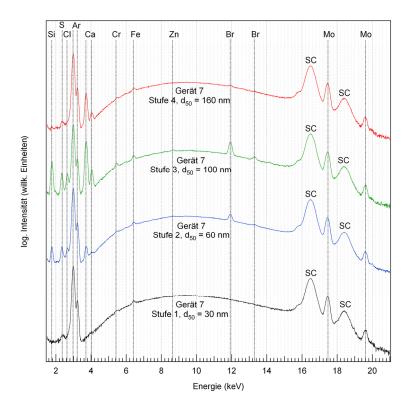
d ₅₀ (nm)	30	60					100)			160			270		
LPD 1								Ca [*]								
LPD 2		Ca [*]	Cr	Fe	Ni [*]											
LPD 3			C	Ca [*]												
LPD 4								Ca [*]								
LPD 5	Ca		(Са		Ca [*]										
LPD 6																
LPD 7		Si [*]	s*	Са	Br [*]	Si	S		CI	Ca	Si	Ø	CI [*]			
		Oi)	Ö	ы	Cr*	Fe	2	Zn [*]	Br	Ca	Zn [*]	Br			
LPD 8								Si			Si		Ca	Si	Č	Са
LFD 0								OI			31		Ca	Ti [*]	Fe	
LPD 9		CI [*]		Fe	Br [*]	Si		CI [*]	(Са	Ca	I	Ti [*]			
		Ci			וט	Ti [*]		Fe		Br	Fe		Br [*]			
LPD 10			C	Ca [*]		Ca		Ca [*]								

^{*}Element nur in Spuren nachweisbar; leere Zellen: Konzentrationen unter der Nachweisgrenze Zuordnung zu Quellen: Papier (blau), Toner (grün), strukturelle Komponenten (gelb)

In vorangegangenen Untersuchungen von Morawska et al. wurden Ca, Kohlenstoff, Fe, Ti, Si und Mg gefunden. Hiervon wurden die Beiträge von Ti und Si im Wesentlichen Verunreinigungen der Kammerluft zugeschrieben.¹⁴

Aufgrund der Probenahmetechnik, der passiven Deposition auf Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-(TEM)-Grids und der nachfolgenden Analyse von Einzelpartikeln mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX), kann in der zitierten Studie nicht abschließend zwischen Verunreinigungen der Kammerluft und Partikeln, die den Drucker-Aerosolen zuzuschreiben sind, unterschieden werden.

Im Gegensatz hierzu erlaubt die in der vorliegenden Arbeit verwendete Analyse einer Gesamtheit an deponierten Partikeln und der Abgleich mit entsprechenden Blindproben eine eindeutige Zuordnung der nachgewiesenen Elemente zu den Drucker-Aerosolen.



Argon (Ar) ist der Raumluft zuzuordnen. Streusignale sind mit SC markiert.

Abb. 8: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 7 mit Zuordnung der detektierten Elemente.

In der BITKOM-Studie wurden die Elemente Al, Cl, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Ti und Zn gefunden.²⁹ Die Probenahme mit Hilfe von Filtern und anschließender SEM/EDX-Analyse von Einzelpartikeln erlaubt auch in diesem Fall nur begrenzt Rückschlüsse auf den Ursprung der analysierten Partikel. So erfolgt keine abschließende Stellungnahme, ob die detektierten Elemente mit den Drucker-Aerosolen in direktem Zusammenhang stehen.

Zusammenfassend wurden in den vorliegenden Untersuchungen im Partikelgrößenbereich von unter 30 nm bis über 270 nm analysierbare Partikelmengen abgeschieden. Im Wesentlichen steht die näherungsweise Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch die Cutpoints der belegten Kaskadenimpaktorstufen in guter Übereinstimmung mit den Partikelgrößenverteilungen die mit Hilfe des EEPS ermittelt wurden.

²⁹ Wensing M., Delius W., Fauck C., Omelan A., Petersen J., Schripp T., Uhde E., Salthammer T.: Measurement and characterization of UFP emissions from hardcopy devices in operation. BITKOM WKI UFP Project Final Report (2010)

Lediglich bei kleinen Partikelgrößen (Kaskadenimpaktorstufe 1, d_{50} = 30 nm) liefert die XRF-Analyse außer bei LPD 5 keine Befunde, während bei nahezu allen Druckern auf dieser Stufe sichtbare Partikelabscheidungen zu beobachten waren (vgl. Abbildung 7). Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Partikeln auf Kaskadenimpaktorstufe 1 vornehmlich um organische Verbindungen handelt, die ohne entsprechende Substituenten mit Hilfe der hier verwendeten XRF-Analyse nicht detektiert werden. Diese Verbindungen sind Gegenstand der GC-MS-Analyse (vergleiche Abschnitt 4.1.2).

Des Weiteren fällt auf, dass bei einigen Druckern Partikel mit Durchmessern von 160 nm und darüber zu auswertbaren XRF-Signalen führen, während dieser Größenbereich in den anzahlbasierten Partikelgrößenverteilungen kaum eine Rolle spielt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Partikel mit einem vergleichsweise großen Durchmesser und einer entsprechend hohen Masse bereits in geringerer Anzahl zu Signalen über der Nachweisgrenze des XRF-Spektrometers führen. Die Messungen der feinen Partikel mit Hilfe des OPC (vergleiche Kapitel 4.3) bestätigen ein Vorliegen von Partikeln in diesem Größenbereich, wenngleich die Anzahl eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu den ultrafeinen Partikeln spielt.

XRF-Analyse potentieller Partikelquellen

Die Entstehung von feinen und ultrafeinen Partikeln aus Laserdruckern wird in erster Linie thermischen Prozessen zugeschrieben. Um Rückschlüsse auf die Entstehungsmechanismen und vor allem die Quellen der Partikel ziehen zu können, wurden in der vorliegenden Studie potentiell relevante Materialien untersucht. So erfolgte eine Analyse des verwendeten Papiers, des jeweiligen Toners sowie einiger struktureller Komponenten des Druckers, die bedingt durch die räumliche Enge im Gerät besonderer Hitzeeinwirkung ausgesetzt sind. Hierzu zählen insbesondere Kunststoff-Bauteile, die in der Nähe der Fuser-Einheit eingesetzt werden und Temperaturen von ca. 130 °C bis 210 °C ausgesetzt sein können.²⁸

Toner und Papier

Die Analyse von vier exemplarischen schwarzen Tonern führte zur Identifizierung von Si, Sn, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni und Zn als wesentliche Bestandteile. Eine Übersicht ist in Tabelle 6 gezeigt.

Das bei weitem intensivste Signal war jeweils dem Eisen zuzuordnen. Dies begründet sich vor allem auf der Tatsache, dass Fe(III)-Oxid Fe₂O₃ neben Polymeren, anderen Pigmenten und weiteren Zusatzstoffen den Hauptbestandteil von Tonerpulver bildet. Si-Signale deuten auf die Verwendung von nanoskaligen Si-Oxiden zur Verbesserung

der Flusseigenschaften und Ladungsstabilität hin. Teilweise kommen hier auch Silizium-Titan-Mischoxide zum Einsatz,³⁰ was das Auftreten von Ti-Signalen erklärt.

Es wird angenommen, dass einige der nachgewiesenen Übergangsmetalle dem Toner aus katalytischen Gründen zugesetzt werden, um die Polymerisation im Fixier-Schritt zu begünstigen, während es sich bei anderen möglicherweise um Verunreinigungen der als Pigment verwendeten Eisenoxyde handelt.³¹

Tab. 6: XRF-Ergebnisse von vier untersuchten Toner-Proben.

	XRF Ergebnisse der Toner-Proben
LPD 3	Si, Sn, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe
LPD 5	Si, Sn, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn
LPD 7	Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn
LPD 9	Si, Ca, Ti, Cr, Fe

In der EDX-Analyse von Toner-Proben durch Morawska et al. wurde hauptsächlich Fe, etwas Ti und Sr sowie geringe Mengen an Al und Si nachgewiesen. ¹⁴ Die Unterschiede in den Ergebnissen spiegeln wahrscheinlich in erster Linie das Vorliegen von Toner-Proben unterschiedlicher Hersteller wider.

Bei der XRF-Messung der verwendeten Papier-Charge konnten die Elemente Ca, Ti, Fe und Sr sowie geringe Beiträge von Cl nachgewiesen werden. Diese Elemente wurden auch bei detaillierteren Messungen an Büro-Papier gefunden, wobei hier zusätzlich Beiträge von Mn, Y, Ba, La und Ce detektiert wurden.³² Die Unterschiede werden zum einem auf die Unterschiede in der Nachweis-Empfindlichkeit sowie auf das Vorliegen von Büro-Papier unterschiedlicher Hersteller zurückgeführt.

³¹ Rožić M., Rožmarić Mačefat M., Oreščanin V.: Elemental analysis of ashes of office papers by EDXRF spetrometry. Nucl. Instrum Meth. B 229 (2005) p117 – 122

³⁰ http://:www.aerosil.com/product/aerosil/en/Pages/default.aspx

 $^{^{32}}$ Spence L. D., Baker A. T., Byrne J. P.: Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom. 15 (2000) p 813 – 819

Die Hauptkomponente der Element-Zusammensetzung im hier untersuchten Energiebereich ist Ca. Dies steht im Einklang mit den Befunden anderer Studien und lässt sich mit der Verwendung von Kalziumcarbonat CaCO₃ als mineralischem Füllstoff erklären.³³ Das Vorliegen von Ti wird zumindest teilweise auf die Verwendung von Ti(IV)-Oxid TiO₂ als weißes Pigment zurückgeführt. Da die Verbindungen CaCO₃ und TiO₂ im Rahmen der Papierherstellung nicht als hochreine Verbindungen eingesetzt werden, kann das Auftreten der weiteren Elemente unter anderem mit dem Vorliegen von Verunreinigungen erklärt werden.³¹

Die XRF-Spektren eines exemplarischen Toners (LPD 7), von Papier-Proben sowie der Blindwert einer unbenutzten Polycarbonat-Folie sind in Abb. 9 aufgetragen.

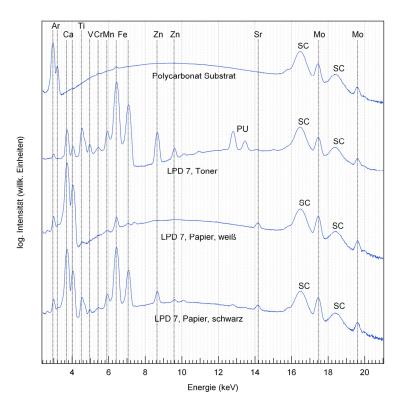


Abb. 9: XRF-Spektren der Toner-Probe zu LPD 7, der Papier-Proben sowie des Polycarbonat-Substrats.

Die Papier-Probe des schwarz bedruckten Papiers spiegelt erwartungsgemäß zusätzlich zur Elementzusammensetzung des weißen Papiers die Elemente des Toners wider. Der Blindwert des unbenutzten Polycarbonat-Substrats weist geringe Signale bei

³³ Manso M., Carvalho M. L.: Elemental identification of document paper by X-ray fluorescence spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom. *22* (2007) p164 – 170

den Energien von Fe und Cr auf, die experimentell bedingt sind und bei der Auswertung der XRF-Spektren berücksichtigt wurden.

Strukturelle Komponenten

Bauteile und Baugruppen der LPD (wie z.B. Fuser-Einheit, Plastikkomponenten, Mechanik) werden hier zusammenfassend als "strukturellen Komponenten" bezeichnet. Die hohen Temperaturen in der Nähe der Fuser-Einheit sowie die räumliche Enge innerhalb der Laserdrucker stellen besondere Anforderungen an die verwendeten Materialien, insbesondere bezüglich der Entflammbarkeit von Kunststoffteilen. Kurzkennungen seitens der Hersteller bzw. Zulieferer ermöglichen eine Identifizierung der verwendeten Kunststoffe und der zugesetzten Flammschutzmittel. Die Kurzkennungen liegen jedoch nicht in allen Fällen vor bzw. sind teilweise konstruktionsbedingt nicht zugänglich.

Die Materialien der Kunststoffeinhausungen der Fuser-Einheiten bestehen vornehmlich aus glasfaserverstärkten Polyestern (PBT, PET), Acrylnitril Butadien Styrol (ABS) oder Polycarbonat (PC). Als Flammschutzmittel finden in erster Linie polybromierte aromatische Kohlenwasserstoffe (FR(16), FR(17)), aber auch halogenfreie Organophosphat-Verbindungen (FR(40)) Anwendung. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der verwendeten Flammschutzmittel entsprechend der Kennzeichnung von Seiten der Hersteller nach ISO 1043-4.

Tab. 7: Kurzkennzeichen der deklarierten Flammschutzmittel und deren Bedeutung.

Flammschutzmittel	Beschreibung
FR (16)	aromatic brominated compounds excluding brominated diphenyl ether and biphenyls
FR (17)	aromatic brominated compounds excluding brominated diphenyl ether and biphenyls in combination with antimony compounds
FR (40)	halogen-free organic phosphorous compound

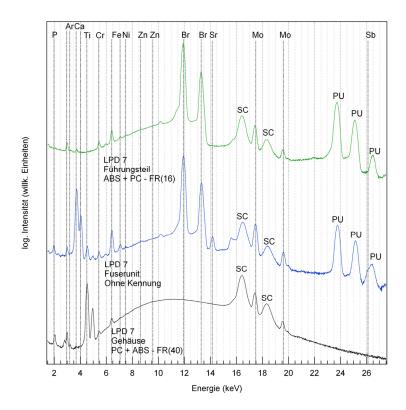
Nach RAL-UZ-122 sind für die Kunststoffe der Gehäuse und Gehäuseteile halogenhaltige Polymere und Zusätze von halogenorganischen Verbindungen als Flammschutzmittel nicht zulässig. Jedoch sind von dieser Regelung unter anderem "Sonderteile aus Kunststoff, die in unmittelbarer Nähe von Heiz- und Fixiereinrichtungen installiert sind", ausgenommen. Diese dürfen jedoch keine PBB (polybromierte Biphenyle), PBDE (polybromierte Diphenylether) oder Chlorparaffine enthalten.³⁴

In einer Arbeit von Wensing et al. konnte mittels GC-MS-Analyse Trixylyl-Phosphat, eine als Flammschutzmittel eingesetzte Organophosphor-Verbindung, in einem Drucker-Aerosol nachgewiesen werden. Hierbei kann auf Grund der Probenahmetechnik nicht abschließend zwischen gasförmigen und partikulären Emissionen unterschieden werden. Obwohl entsprechende XRF-Signale sowie Kennzeichnungen eine Verwendung von phosphororganischen Verbindungen in den Kunststoff-Bauteilen der hier untersuchten Drucker belegen, konnten bei den Untersuchungen der BAM keine Phosphor-Signale in den Drucker-Aerosol-Proben beobachtet werden.

Die Abbildungen 10.1 bis 10.10 im Anhang zeigen XRF-Spektren verschiedener Kunststoff-Bauteile, die in thermisch exponierten Bereichen der Drucker, insbesondere in direkter Nachbarschaft zur Fuser-Einheit, gefunden wurden. Abbildung 10 zeigt exemplarisch die Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 7. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der untersuchten Komponenten sowie deren Kurzkennungen zusammengefasst. Dabei werden die Befunde bezüglich der Elemente Si, P, Br und Sb aufgeführt, da diese Elemente im Zusammenhang mit den partikulären Emissionen aus

³⁴ Vergabegrundlage für Umweltzeichen, Bürogeräte mit Druckfunktion (Drucker, Kopierer, Multifunktionsgeräte) RAL-UZ 122, Ausgabe Juni (2006)

Laserdruckern von besonderem Interesse sind. Die elementare Zusammensetzung der strukturellen Komponenten soll an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert werden.



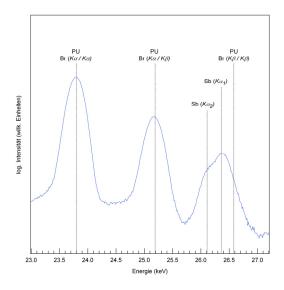
Die Elementzuordnung erfolgt mit Hilfe der $K\alpha$ -Linien des jeweiligen Elements. Streusignale sind mit SC und Summen-Peaks sind mit PU gekennzeichnet. Abb. 10: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 7.

Bei sechs von zehn untersuchten Laserdruckern ist die Verwendung von bromierten Flammschutzmitteln an Hand der Kurzkennungen eindeutig deklariert, während in den übrigen Fällen die XRF-Spektren ebenfalls auf das Vorliegen bromierter Verbindungen hinweisen. Alle untersuchten Geräte weisen somit mindestens eine strukturelle Komponente in einem thermisch exponierten Bereich auf, deren XRF-Spektrum Rückschlüsse auf bromierte Flammschutzmittel zulässt. Bis auf LPD 3 und LPD 4, wo Brom nur in Spuren nachweisbar ist, sind die Brom-Signale bei 11.92 bzw. 13.29 keV jeweils die dominanten Signale. Bei acht der zehn untersuchten Drucker werden außerdem Antimon-Signale bei einer Energie von 26.11 und 26.36 keV (Kα) beobachtet. Die Signale werden teilweise von den Br-Summenpeaks überlagert, können jedoch eindeutig vom Br-(Kβ/Kβ)-Summenpeak unterschieden werden (vgl. Abbildung 11).

Tab. 8: Ergebnisse der XRF- Analyse von strukturellen Komponenten in der Nähe der Fuser-Einheit mit entsprechenden Kurzkennungen

	Bezeichnung/Kurzkennung	XRF Ergebnis		
LPD 1	Fuser-Einheit Teil 1/PBT-GF30-FR(17) Fuser-Einheit Teil 2/PBT-GF30-FR(17)	Br, Sb Br, Sb		
LPD 2	Fuser-Einheit Teil 1/ohne Kennung Fuser-Einheit Teil 2/ohne Kennung Fuser-Einheit Teil 3/PET-(GF+MD)40-FR(17) Fuser-Einheit Schmiermittel			
LPD 3	Fuser-Einheit unten/ohne Kennung Fuser-Einheit oben/ohne Kennung	Si, P P, Br*		
LPD 4	Fuser-Einheit Teil 1/ohne Kennung Fuser-Einheit Teil 2/PC+ABS-FR(40)	Si, P, Br* P, Br*		
LPD 5	Fuser-Einheit/PET-GF40-FR(17)	P, Br, Sb		
LPD 6	Fuser-Einheit/PBT-GF30-FR(17) KS, Nähe Fuser-Einheit/PC+ABS-FR(40)	P*, Br, Sb P, Br*		
LPD 7	Fuser-Einheit/ohne Kennung Aussengehäuse/PC+ABS-FR(40) Führungsteil/ABS+PC-FR(16)	P, Br, Sb P Br, Sb		
LPD 8	Fuser-Einheit/PET-(GF+MD)40-FR(17) Fuser-Einheit Klappe/PBT-I-GF30-FR(17) Fuser-Einheit Schmiermittel	P, Br, Sb Br, Sb Br, Sb		
LPD 9	Fuser-Einheit/PET-(GF+MD)40-FR(17) Aussengehäuse/ohne Kennung Papierausgabe Führungsteil/ohne Kennung Andrück-Rolle/ohne Kennung	P, Br, Sb - - -		
LPD 10	Fuser-Einheit/ohne Kennung Papierausgabe Führungsteil/PC+SAN-(MS+TD)20FR	P, Br, Sb Si		

*Element nur in Spuren nachweisbar, KS= Kunststoffstruktur



Anhand der teilweise überlagerten Signale bei 26.11 und 26.36 keV kann eine eindeutige Identifizierung von Antimon erfolgen.

Abb. 11: Br-Summenpeaks (PU) der Br-Kα- und Br-Kβ-Linien sowie Sb-Kα-Linien.

Das Vorliegen von Sb-Signalen weist auf die – nur teilweise durch entsprechende Kurzkennungen deklarierte – Verwendung von Antimon(III)-Oxid Sb₂O₃ hin, was der Verbesserung der flammhemmenden Wirkung von bromierten Flammschutzmitteln dient. Die flammhemmende Verbindung ist SbBr₃, welches beim Erhitzen von Sb₂O₃ in Gegenwart von bromierten Flammschutzmitteln gebildet wird. Auf Grund des relativ hohen Dampfdrucks von SbBr₃ bei den erhöhten Temperaturen in der Nähe der Fuser-Einheit wäre eine Beteiligung von SbBr₃ an den partikulären Emissionen denkbar. Da Antimon-Signale zwar in strukturellen Komponenten beobachtet werden, nicht jedoch im Aerosol, können mögliche Beiträge von SbBr₃ zum Aerosol ausgeschlossen werden.

Die Andruck-Rolle eines Laserdruckers sorgt dafür, dass das Papier beim Durchlaufen der Fuser-Einheit mit konstantem Druck gegen die Fuser-Rolle gedrückt wird. Lediglich im Fall von LPD 9 war diese Komponente der Analyse-Methode zugänglich. Obwohl dieses Element hohen Temperaturen ausgesetzt ist, konnten keine Indikatoren für Flammschutzmittel, wie beispielsweise Br oder P, nachgewiesen werden.

In allen Laserdruckern bis auf LPD 1 sind Komponenten verbaut, deren XRF-Spektren in Kombination mit den entsprechenden Kurzkennungen auf die Verwendung von Organophosphor-Verbindungen als Flammschutzmittel hinweisen. Im Gegensatz zur Studie von Wensing et al. konnten diese Beiträge in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht im Aerosol nachgewiesen werden.²⁸

Zuordnung der nachgewiesenen Elemente zu potentiellen Quellen

Basierend auf den Befunden zur Elementzusammensetzung von Toner und Papier kann ein Großteil der in den Drucker-Aerosolen gefundenen Elemente diesen Quellen zugeordnet werden.

Die Elemente Si, Cr, Fe, Ni und Zn werden im Toner und in einzelnen Drucker-Aerosolen gefunden. Diese Elemente werden folglich dem Toner als Hauptquelle zugeordnet. Im Falle von Si spielen Beiträge aus Siloxanen eine Rolle (vgl. Kapitel 4.1.2). Die Zuordnung von Fe zum Toner wird gestützt durch die Ergebnisse von Morawska et al.¹⁴

Ca wird im Aerosol von allen Druckern außer dem des Low-Emitters LPD 6 nachgewiesen. Das Vorkommen von Ca wird dem Papier zugeschrieben, da dies CaCO₃ als wesentliche anorganische Komponente aufweist und Papierabrieb einen plausiblen Mechanismus der Partikelentstehung in diesem Zusammenhang darstellt. Diese Zuordnung steht des Weiteren im Einklang mit den Ergebnissen von Morawska et al.¹⁴

Titan tritt sowohl im Papier als auch im Toner auf und kann somit keiner der beiden Quellen eindeutig zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu wird CI ausschließlich im Papier gefunden.

Die Zuordnung zu den verschiedenen Quellen ist in Tabelle 5 entsprechend farblich hervorgehoben. Auf Grund des Nachweises von Br-haltigen Verbindungen in den strukturellen Komponenten der Laserdrucker und der entsprechenden Kennzeichnungen wird davon ausgegangen, dass die Br-Anteile der Aerosole dieser Quelle zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wird von den GC-MS-Ergebnissen (vergleiche Abschnitt 4.1.2) gestützt. Hierbei ist zu beachten, dass Brom mit Hilfe der verwendeten XRF-Methode sehr effizient nachgewiesen werden kann, sodass bereits geringe Mengen zu qualitativen Hinweisen auf Br-haltige Verbindungen führen können. Aus den vorgestellten Ergebnissen lassen sich keine quantitativen Aussagen über Beiträge von Br-haltigen Verbindungen zum Aerosol treffen.

4.1.2 GC-MS-Analytik

Zur Identifizierung schwerflüchtiger organischer Verbindungen, die einen Großteil der partikulären Emissionen aus Laserdrucksystemen ausmachen, wurde für jede Stufe des Kaskadenimpaktors mit sichtbaren Partikelabscheidungen eine Thermodesorptions-GC-MS-Analyse durchgeführt. Des Weiteren wurden in Analogie zur Vorgehensweise bei der XRF-Analyse Papier, Toner und strukturelle Komponenten analysiert. Um ein möglichst vollständiges Bild der an der Partikelentstehung beteiligten SVOCs

zu erhalten, wurden unterschiedliche GC-Methoden angewandt (vergleiche Kapitel 2.4).

Drucker-Aerosol

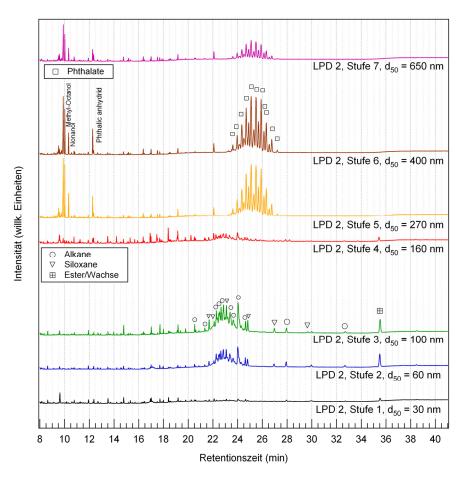
Im Rahmen der GC-MS-Analyse von deponierten Partikeln aus den Drucker-Aerosolen konnten Verbindungen aus den Substanzklassen der Alkane, Alkene, Siloxane, Phthalate und Ester bzw. Wachse nachgewiesen werden. Eine Übersicht über das Vorkommen der unterschiedlichen Substanzklassen bei den 10 untersuchten Geräten ist in Tabelle 9 gezeigt. In der Übersicht wird auf die mit Hilfe des Kaskadenimpaktors erzielte größenabhängige Information über die Partikelzusammensetzung verzichtet. Größenaufgelöste Ergebnisse können den Abbildungen 12.1 bis 12.10 sowie den Tabellen 10.1 bis 10.10 entnommen werden. In den Abbildungen 12 und 14 sind exemplarisch die größenaufgelösten Chromatogramme von LPD 2 und LPD 5 gezeigt; die zugehörigen tabellarischen Auflistungen finden sich in den Tabellen 10 und 11.

Tab. 9: Ergebnisse der GC-MS-Analyse der belegten Kaskadenimpaktorstufen der zehn untersuchten Laserdrucker.

LPD	GC-MS-Ergebnisse							
1	Alkane	Alken		Phthalate	Ester/Wachse			
2	Alkane		Siloxane	Phthalate	Ester/Wachse	Alkohole		
3	Alkane	Alkene	Siloxane	Phthalate	Ester/Wachse	Aromat		
4	Alkane		Siloxane	Phthalate	Ester/Wachse			
5	Alkane				Ester/Wachse			
6								
7	Alkane			Phthalate	Ester/Wachse	Essigsäure- Ester		
8			Siloxane	Phthalate	Ester/Wachse			
9	Alkane	Alkene	Siloxane	Phthalate	Ester/Wachse			
10	Alkane	Alken						

Es konnten in allen Aerosol-Proben mit Ausnahme von LPD 6 schwerflüchtige organische Verbindungen nachgewiesen werden. Bei LPD 6 handelt es sich um einen Low-Emitter. In diesem Fall lagen keine analysierbaren Partikelabscheidungen vor. Bei den beobachteten SVOCs kann nur in Einzelfällen eine eindeutige Identifizierung der Verbindungen erfolgen. Dies liegt vor allem in der starken Fragmentation der Moleküle begründet. Durch das Fehlen der Molekülionen-Signale kann anhand spezifischer Fragmente oft nur eine Zuordnung zu einer Substanzklasse erfolgen. In nahezu allen Drucker-Aerosolen mit Ausnahme von LPD 8 konnten signifikante Mengen an Alkanen

detektiert werden. Bei den nachgewiesenen Alkanen handelt es sich um wachsartige Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von C_{20} – C_{36} . Die Zuordnung erfolgt mit Hilfe der Retentionszeiten der entsprechenden Alkan-Standards. Hierbei ist zu beachten, dass die Retentionszeiten identischer Verbindungen beim Vergleich unterschiedlicher Drucker variieren können. Dies ist durch Änderungen in der GC-MS-Analysemethode bedingt und wurde bei der Zuordnung berücksichtigt.



Dargestellt sind die Kaskadenimpaktorstufen auf denen analysierbare Mengen an Partikeln deponiert waren, hier die Stufen 1 bis 7 mit Cutpoints d50 von 30 bis 650 nm.

Abb. 12: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 2.

Langkettige Alkene werden in den Aerosolen von LPD 1, 3, 9 und 10 gefunden. Octadecen (LPD 9) und Docosen (LPD 1 und 9) können eindeutig identifiziert werden. Bei fünf der untersuchten Drucker, LPD 2, 3, 4, 8 und 9, wurden Siloxane im Aerosol gefunden. Hierbei kann anhand der auftretenden Fragmente zwischen cyclischen und linearen Siloxanen unterschieden werden. Typische Massenfragmente der höher homologen Siloxane sind unter anderem m/Z = 295, 355, 369 und 429. Während bei cyclischen Siloxanen die Fragmente m/Z = 355 und 429 intensiv beobachtet werden, treten diese Fragmente bei den linearen Siloxanen nur mit vergleichsweise geringer

Intensität auf. Entsprechend ist die Bildung der Ionen mit m/Z = 295 und 369 bei cyclischen Siloxanen nur mit geringer Intensität zu beobachten.³⁵ In den vorliegenden Fällen überwiegt der Anteil cyclischer Siloxane, wobei eine eindeutige Identifizierung der Ringgröße durch das Fehlen der Molekül-Peaks erschwert wird. Beiträge von Siloxanen zu Emissionen aus LPD wurden bereits in anderen Arbeiten diskutiert.^{14,36,37} Die nachgewiesenen Siloxane konnten bei der Untersuchung von potentiellen Quellen für die Partikelentstehung keiner der analysierten Komponenten zugeordnet werden. Wie im Abschnitt der XRF-Analyse struktureller Komponenten diskutiert, wurden in zwei Fällen (LPD 2 und 8) in der Nähe der Fuser-Einheit vorgefundene Schmiermittel mit Hilfe der XRF analysiert, ohne dass hier ein Si-Anteil nachgewiesen werden konnte.

Abb. 13: Strukturformeln von Decamethylcyclopentasiloxan (D5, links) und Octamethyltrisiloxan (L3, rechts) als Beispiele für ein cyclisches und ein lineares Siloxan.

Trotz der Negativ-Befunde wird davon ausgegangen, dass der Ursprung der Siloxane vornehmlich in ihrer Verwendung als temperaturbeständiges Schmiermittel liegt, da insbesondere die thermisch exponierten Bereiche für die Analytik nur schwer zugänglich sind. Bestimmte Siloxane werden außerdem als Kunststoffzusatz in Polycarbonaten und Gummi-Mischungen eingesetzt.³⁸ Unter Berücksichtigung der de-

³⁶ Wilke O., Seeger S., Bresch H., Brödner D., Juritsch E., Jann, O.: Sampling and characterisation of ultrafine particles released from laser printers. Proceedings of the 11th International Conference on Indoor Air and Climate. Copenhagen, (2008), ID 239

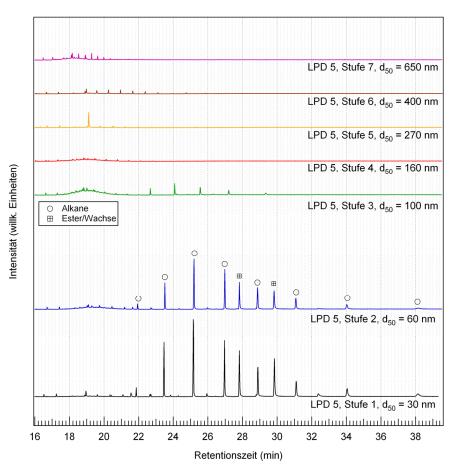
_

³⁵ Pickering G.R., Olliff C.J., Rutt K.J.: The Mass Spectrometric Behaviour of Dimethylcyclosiloxanes, Org. Mass Spectrom. 10 (1975) p1035 – 1045

³⁷ Wensing M., Delius W., Omelan A.; Uhde E., Salthammer T., He C., Wang, H., Mortawska L.: Ultra-fine particles (UFP) from laser printers: chemical and physical charaterization. Proceedings of Healthy Buildings, Syracuse (2009), ID 171

³⁸ Wypych G.: Handbook of Plasticizers, ChemTec Publishing (2004)

tektierten Si-Beiträge in den XRF-Spektren der strukturellen Komponenten sind Beiträge zu dieser Substanzklasse aus den Kunststoffteilen ebenfalls denkbar.



Dargestellt sind die Kaskadenimpaktorstufen auf denen analysierbare Mengen an Partikeln deponiert waren, hier die Stufen 1 bis 7 mit Cutpoints d_{50} von 30 bis 650 nm.

Abb. 14: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 5.

Phthalsäureester (Phthalate, vergleiche Abbildung 15) spielen im Drucker-Aerosol von sieben der untersuchten Geräte eine Rolle (LPD 1, 2, 3, 4, 7, 8 und 9). Das Auftreten der Phthalate wird mit der Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen in Verbindung gebracht. Die gasförmige Emission von Phthalaten aus Innenraum-Baumaterialien ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen.^{39,40,41} Dabei wurde eine starke Temperatur-

³⁹ Wilke O., Jann O.: Bestimmung von Weichmacheremissionen aus unterschiedlichen Materialien in Messkammern, Tagungsband 4. Freiberger Polymertag, Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie, Freiberg, G/1-G/11; (1999)

Wilke O., Jann O., Brödner D.: VOC- und SVOC-Emissionen aus Fuhbodenaufbauten und den dafür verwendeten Materialien. Gefahrst Reinhalt Luft 63 (2003) p92 – 98

abhängigkeit der Emissionen beobachtet, was angesichts der hohen Temperaturen während des Druckprozesses die Emission von Phthalaten plausibel erscheinen lässt. Während in der Gasphase hauptsächlich Verbindungen wie Di(2-ethylhexyl)-Phthalat (DEHP), Di-n-butyl-Phthalat (DBP) und Benzyl-butyl-Phthalat (BBP) mit Siedepunkten zwischen 340 und 370 °C eine Rolle spielen, werden im Falle der partikulären Emissionen mit Ausnahme von DEHP, was im Aerosol von LPD 4 nachgewiesen wurde, auch schwerflüchtigere höhere homologe Phthalate beobachtet. So konnten im Fall von LPD 2 Di-iso-nonyl-Phthalate eindeutig identifiziert werden.

Abb. 15: Allgemeine Strukturformel eines o-Phthalsäureesters.

Mit Ausnahme des Aerosols von LPD 10 und des Aerosols von Low-Emitter LPD 6 können in allen Aerosolen langkettige Kohlenwasserstoffe mit einer Estergruppe nachgewiesen werden. Ester von langkettigen Fettsäuren mit langkettigen Alkoholen werden per Definition auch als Wachse bezeichnet. Der Nachweis dieser Verbindungen im Papier ermöglicht eine eindeutige Zuordnung zu dieser Quelle. Ein Vergleich der Retentionszeiten der beobachteten Wachse mit denen der Alkanstandards und eine Analyse der auftretenden Massenfragmente nach Elektronenstoßionisation lässt Rückschlüsse auf die Kettenlänge der Alkylreste zu. Demzufolge handelt es sich um Ester mit insgesamt mehr als 20 Kohlenstoffatomen. Des Weiteren werden in einzelnen Drucker-Aerosolen Verbindungen gefunden, die charakteristisch für das jeweilige Gerät sind. Hierzu zählen Alkohole, Essigsäure-Ester sowie nicht eindeutig identifizierbare aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen. Die Befunde decken sich teilweise mit den Ergebnissen anderer Studien. Bei Untersuchungen partikulärer Emissionen, die im Rahmen der BITKOM-Studie durchgeführt wurden, konnten vor allem langkettige Alka-

 41 Wensing M., Uhde, E., Salthammer T.: Plastics additives in the indoor environment – flame retardants and plasticizers. Sci. Total Environ. 339 (2005) p19 – 40

ne zwischen C21 und C48 sowie Siloxane nachgewiesen werden. Auch hier wurden sowohl cyclische als auch lineare Siloxane gefunden. Bei zwei von 26 untersuchten Geräten wurden außerdem phosphororganische Verbindungen identifiziert.²⁹ Auf Grund der Probenahmetechnik kann hier nicht eindeutig entschieden werden, ob die nachgewiesenen Verbindungen den ultrafeinen partikulären Emissionen zuzuschreiben sind oder ob diese gasförmig emittiert wurden. Typische VOCs, die in zurückliegenden Untersuchungen beispielsweise von Wilke et al. 11 im Zusammenhang mit gasförmigen Emissionen aus LPD nachgewiesen wurden, sind unter anderem 1-Butanol, Benzol, Ethylbenzol, Styrol, Xylol, Toluol, Phenol, Cyclohexan und Heptan. In einer Arbeit von Morawska et al. werden Ethylbenzol, o,m,p-Xylol, Styrol, Pentadecan (C₁₅-Alkan), Hexadecan (C₁₆-Alkan), Heptadecan (C₁₇-Alkan) und Dimethylphthalat gefunden und als mögliche Bestandteile partikulärer Emissionen diskutiert. 14 Die angegebenen Verbindungen können in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden, und es wird davon ausgegangen, dass sie bei der Partikelbildung keine oder nur eine untergeordnete Rolle, beispielsweise als Co-Kondensate, spielen. Dies liegt vor allem darin begründet, dass die relativ leicht flüchtigen VOCs unter den gegebenen Bedingungen nicht oder nur in geringem Umfang kondensieren und zur Partikelbildung beitragen. Aufgrund der Abscheidecharakteristik des verwendeten Kaskadenimpaktors werden die vornehmlich gasförmigen Verbindungen nicht erfasst. Der Nachweis der längerkettigen Alkane (> C₂₀) in den Aerosolen der hier untersuchten Geräte lässt erkennen, dass Verbindungen mit höheren Siedepunkten zunehmend zur Aerosolbildung beitragen.

Tab. 10: GC-MS-Ergebnisse der Aerosolsamples von LPD 2 im Vergleich zu Toner und Papier.

Die chemische Zusammensetzung ist nach Partikeldurchmessern entsprechend der Kaskadenimpaktorstufen geordnet (d_{50} : Cutpoint der jeweiligen Stufe).

	A	Toner	Papier		
Stufen 2 – 3 (d ₅₀ = 60 – 100 nm)			tufen 5 – 7 270 – 650 nm)		
RT (min)	Verbindung	RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung
20,5	C ₂₄ -Alkan	10,0	Methyl-Octanol	C ₂₄ -Alkan	
21,4	C ₂₅ -Alkan	10,3	n-Nonanol		
21,7	Siloxan	12,3	Phthalsäure- Anhydrid		
22,1	Siloxan	23,6 – 27,2	Isononyl-Phthalate		
22,3	C ₂₆ -Alkan			C ₂₆ -Alkan	
22,7	C ₂₆ -Alkan				
22,9	C ₂₆ -Alkan				
23,1	Siloxan				
23,4	C ₂₇ -Alkan			C ₂₇ -Alkan	
23,6	C ₂₇ -Alkan				
24,0	C ₂₇ -Alkan				
24,6	C ₂₈ -Alkan			C ₂₈ -Alkan	
24,8	Siloxan				
27,0	Siloxan				
27,9	C ₃₀ -Alkan			C ₃₀ -Alkan	
29,7	Siloxan				
32,7	C ₃₂ -Alkan				
35,5	Ester/Wachs				Ester/Wachs

Betrachtet man die größenaufgelösten GC-MS-Ergebnisse, so fällt auf, dass die chemische Zusammensetzung der Partikel bei einigen Geräten mit dem Partikeldurchmesser variiert. So werden beispielsweise bei LPD 2 auf den Stufen 2 und 3, entsprechend Cutpoints von 60 – 100 nm, Partikel mit einer identischen chemischen Zusammensetzung aus vornehmlich Alkanen, Siloxanen und Estern/Wachsen gefunden. Auf den Stufen 5 – 7, entsprechend Cutpoints von 270 – 650 nm, lassen sich vor allem Isononyl-Phtahlate nachweisen (vergleiche Abbildung 12 und Tabelle 10). Ähnliche Beobachtungen zur Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Partikelgröße lassen sich bei den Geräten LPD 1, LPD 3 und LPD 4 machen.

Im Gegensatz hierzu weisen die Geräte LPD 5, LPD 7, LPD 8, LPD 9 und LPD 10 auf den belegten Kaskadenimpaktorstufen eine im Wesentlichen homogene chemische Zusammensetzung auf (vergleiche Abbildung 14 und Tabelle 11).

Tab. 11: GC-MS-Ergebnisse der Aerosolsamples von LPD 5 im Vergleich zu Toner und Papier.

Die chemische Zusammensetzung ist nach Partikeldurchmessern entsprechend der Kaskadenimpaktorstufen geordnet (d50: Cutpoint der jeweiligen Stufe).

	Aerosol LPD 5 Stufen 1 – 3 I ₅₀ = 30 – 100 nm)	Toner LPD 5	Papier
RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung
21,9	C ₂₀ -Alkan	C ₂₀ -Alkan	
23,5	C ₂₂ -Alkan	C ₂₂ -Alkan	
25,2	C ₂₄ -Alkan	C ₂₄ -Alkan	
27,0	C ₂₆ -Alkan	C ₂₆ -Alkan	
27,8	Ester/Wachs		Ester/Wachs
28,9	C ₂₈ -Alkan	C ₂₈ -Alkan	
29,8	Ester/Wachs		Ester/Wachs
31,1	C ₃₀ -Alkan	C ₃₀ -Alkan	
34,0	C ₃₂ -Alkan	C ₃₂ -Alkan	
38,1	C ₃₄ -Alkan		

Polybromierte aromatische Kohlenwasserstoffe

Polybromierte aromatische Kohlenwasserstoffe finden als flammhemmende Kunststoffzusätze Verwendung. Die Emission dieser Verbindungsklasse aus elektronischen Geräten ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen.^{42,43,44} Auf Grund des Siedepunktbereichs wird ein Großteil dieser Verbindungen zu den SVOCs gezählt und sie kommen somit als potentielle Bestandteile der partikulären Emissionen in Frage.

⁴³ Destaillats H., Maddalena R. L., Singer B. C., Hodgson A. T., McKone, T. E.: Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs. Atmos. Environ. 42 (2008) p1317 – 1388

⁴² Maddalena R. L., McKone, T. E., Destaillats H., Russell, M. Hodgson A. T., Perino C.: Quantifying pollutant emissions from office equipment. Final report, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, (2009)

⁴⁴ Kemmlein S., Hahn O., Jann O.: Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. Atmos. Environ. 37 (2003) p5485 – 5493

Auf Grund der Ergebnisse aus der XRF-Analyse, die im Falle von LPD 7 und LPD 9 eine Beteiligung bromierter Verbindungen an den partikulären Drucker-Emissionen nahelegen, wurde eine weiterführende GC-MS-Analyse bei den Aerosolen dieser Geräte durchgeführt. Da bromierte Verbindungen mit der standardmäßigen GC-MS-Methode nicht nachgewiesen werden können, wurde hierfür eine modifizierte Methode angewandt (siehe Kapitel 2.4.3).

Die gezielte Untersuchung der Aerosole von LPD 7 und LPD 9 in Hinblick auf bromierte Verbindungen lieferte im Falle von LPD 7 keine Ergebnisse, während bei LPD 9 Spuren einer hexabromierten Verbindung nachgewiesen wurden. Das entsprechende Massenspektrum ist in Abbildung 16 dargestellt.

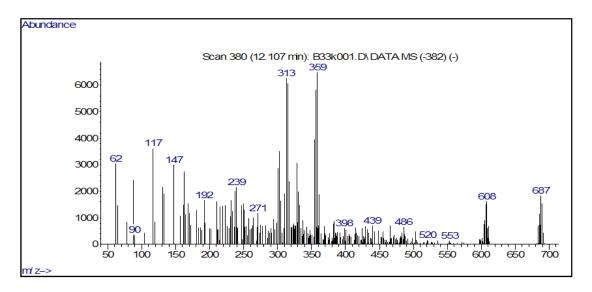


Abb. 16: Massenspektrum einer hexabromierten Verbindung, die in Spuren im Aerosol von LPD 9 gefunden wurde.

Ein Abgleich mit der NIST-Datenbank⁴⁵ ergab eine vergleichsweise schlechte Übereinstimmung von 37 % mit dem Massenspektrum von 1,1'-[1,2ethandiylbis(oxy)]bis[2,4,6-tribromo]-benzol (CAS-Nr.: 37853-59-1) (BTBPE). Die entsprechende Strukturformel ist in Abbildung 17 dargestellt. Die schlechte Übereinstimmung lässt sich unter Berücksichtigung der niedrigen Signalintensität und des daraus resultierenden geringen Signal-Rausch-Verhältnisses verstehen.

⁴⁵ NIST Standard Reference Database 1A, The NIST Mass Spectrometry Data Center, (2008)

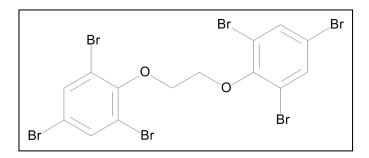


Abb. 17: Strukturformel von 1,1'-[1,2-ethandiylbis(oxy)]bis[2,4,6-tribromo]-benzol (CAS-Nr.: 37853-59-1) BTBPE).

Aus den erhaltenen Ergebnissen wird geschlossen, dass BTBPE in Spuren im Aerosol von LPD 9 vorliegt. Die Frage, ob sich die Br-Signale der XRF-Spektren durch die vergleichsweise niedrigen Konzentrationen der hexabromierten Verbindung erklären lassen, kann nicht abschließend geklärt werden.

Es wird vermutet, dass weitere bromhaltige Beiträge eine Rolle spielen könnten, insbesondere da im Falle des Aerosols von LPD 7 trotz positiven Br-Befundes bei den XRF-Messungen kein gaschromatographischer Nachweis von bromierten Verbindungen erbracht werden konnte.

BTBPE wird häufig als Flammschutzmittel in diversen Kunststoffen eingesetzt und mit Sb_2O_3 als Synergist verwendet. Die Verbindung geht bei Temperaturen um 240 °C zu Großteilen in die Gasphase über und fragmentiert ab 340 °C in erster Linie zu 2,4,6-Tribromphenol und Vinyl-Tribromphenylether. 46,47,48

Wie im Abschnitt zur GC-MS-Analyse der strukturellen Komponenten ausführlicher diskutiert, konnte BTBPE nicht als Bestandteil des Kunststoffes in der Nähe der Fuser-Einheit von LPD 9 identifiziert werden. Die Tatsache, dass 2,4,6-Tribromphenol in den entsprechenden Materialien detektiert wurde, könnte daraus resultieren, dass ursprünglich vorliegendes BTBPE während der Analyse fragmentiert ist. Eine weitere

 47 Balabanovich A. I., Luda M. P., Camino G., Hornung A.: Thermal decomposition behavior of 1,2-bis-(2,4,6-tribromophenoxy)ethane. J. Anal. Appl. Pyrol. 67 (2003) p95 - 107

⁴⁶ Covaci A., Harrad S., Abdallah M. A.-E., Ali N., Law R. J., Herzke D., de Wit C. A.: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Int. 37 (2011) p532 – 556

⁴⁸ Balabanovich A. I., Luda M. P., Operti L.: GC/MS Identification of Pyrolysis Products from 1,2-bis-(2,4,6-tribromophenoxy)ethane. Journal of Fire Sciences 22 (2004) p269 – 292

mögliche Erklärung besteht darin, dass das im Aerosol gefundene BTBPE unter Hitzeeinwirkung aus bromierten Vorläufer-Verbindungen entstanden ist.

GC-MS-Analyse potentieller Partikelquellen

Zur Analyse der am Druckprozess beteiligten Materialien erfolgte zunächst eine Thermoextraktion der flüchtigen Bestandteile, welche anschließend gaschromatographisch analysiert wurden. Im Gegensatz zu nasschemischen Extraktionsmethoden werden bei der Thermoextraktion die Verbindungen analysiert, die unter Einfluss von Hitze evaporiert werden und somit während des Druckprozesses zur Aerosolbildung beitragen können. Die Extraktionstemperatur von 180 °C wurde so gewählt, dass die thermischen Bedingungen in der Nähe der Fuser-Einheit nachempfunden werden.

Toner und Papier

Die Analyse der Tonerproben ergab, dass sich die flüchtigen Bestandteile vor allem aus langkettigen, teilweise verzweigten Alkanen und Alkenen, Estern, sowie nicht immer eindeutig identifizierbaren aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammensetzen. Eine Übersicht über die Ergebnisse der GC-MS-Analyse der Tonerproben ist in Tabelle 12 dargestellt. Exemplarisch sind in den Abbildungen 18 und 19 die Chromatogramme der Toner von LPD 3 und LPD 6 gezeigt, während die der anderen Geräte in den Abbildungen 18.1 bis 18.10 zu finden sind.

Tab. 12: Ergebnisse der GC-MS-Analyse von Tonerproben nach Thermoextraktion bei 180 °C.

Tonerprobe von LPD	GC-MS-Ergebnisse				
1	Benzoldicarboxylsäureester, Aromaten, 1-Heptacosanol, Alkane ($C_{21}-C_{35}$)				
2	Styrol, Propensäureester, Benzaldehyd, 1-Dodecen, 1-Chloro-Dodecan, Benzophenon, Alkane ($C_{16}-C_{32}$)				
3	Phenol, Acetophenon, Biphenyl, Alkane ($C_{15}-C_{34}$), Benzoesäureester, Aromaten				
4	Aromat, Benzylpropionsäureester, Alkane (C ₂₉ – C ₃₆)				
5	1-Octanol, Phenoxypropanol, Aromaten, Alkane (C ₂₀ – C ₃₂)				
6	Styrol, Aromaten, Alkane (C ₂₄ – C ₃₅)				
7	2-Allylphenol, Benzoldicarboxylsäureester, Terephthalsäureester, Alkane $(C_{22}-C_{28})$				
8	1-Tridecen, Cyclododecan, Ether, C ₂₁ -Alkan, Propensäureester, Squalan, C ₂₄ -Alken				
9	Cyclohexadecan, Hexadecansäure, Aromat, Propensäureester, C ₂₇ -Alkan, Squalen, Cholesterol				
10	Acetophenon, Butensäureester, Aromaten, Alkane (C ₂₉ – C ₃₅)				

Im Falle der Toner-Proben kann es durch die Temperatur von 180 °C während der Thermoextraktion zur Polymerisation und anderen Nebenreaktionen kommen. Demzufolge spiegeln die erfassten Verbindungen nicht zwangsläufig die Zusammensetzung des Toners wieder, geben aber Hinweise auf Verbindungen, die vom Drucker emittiert werden und potentiell zur Partikelentstehung beitragen. Bei einem Teil der aus den Toner-Proben extrahierten Verbindungen wird davon ausgegangen, dass sie auf Grund ihrer relativ niedrigen Siedepunkte nicht zur Partikelbildung beitragen.

Es fällt auf, dass der Toner des Low-Emitters LPD 6 (vergleiche Abbildung 19) eine mit den Tonern der anderen Geräte vergleichbare chemische Zusammensetzung aufweist. So liegen auch hier Alkane mit Kettenlängen von C_{24} – C_{35} vor, die bei anderen Geräten sowohl im Toner zu finden sind als auch einen wesentlichen Bestandteil der partikulären Emissionen ausmachen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Zusammensetzung des Toners nicht der ausschlaggebende Faktor für die geringe Partikelemissionsrate von LPD 6 ist.

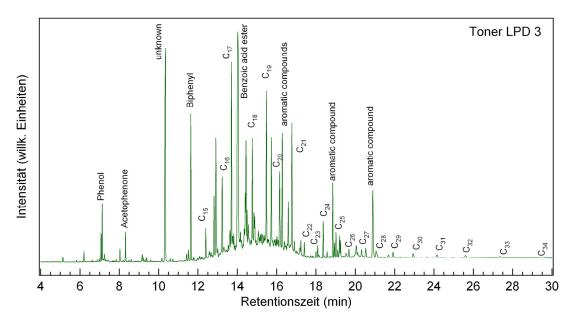


Abb. 18: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 3 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen.

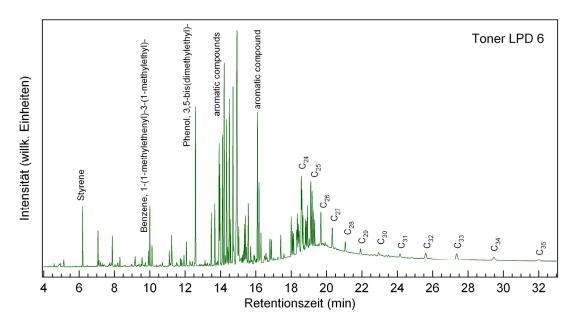


Abb. 19: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 6 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen.

Bei der Analyse des verwendeten Papiers konnten mit Retentionszeiten von 31,1; 35,7 und 41,8 Minuten Verbindungen nachgewiesen werden, die in nahezu allen Drucker-Aerosolen mit Ausnahme von LPD 6 und LPD 10 gefunden wurden (siehe Abbildung 20). Alle drei verfügen über die charakteristischen Fragmente mit den Massenzahlen 239, 255, 267 und 283. Dabei treten die Fragmente mit m/Z = 239 und 255 vergleichsweise intensiv auf.

Aufgrund der Massendifferenzen von $\Delta m = 28$ zwischen den Massefragmenten 239 und 267 sowie 255 und 283 wurde auf den Verlust einer CO-Gruppe geschlossen. Dieser kann im Rahmen einer McLafferty-Umlagerung erfolgen und erklärt die Massenzahlen der beobachteten Fragmente. Eine eindeutige Identifizierung der Verbindungen kann nicht erfolgen, es wird aber vermutet, dass es sich dabei um Ester mit langkettigen Alkylresten handelt. Ein Vergleich der Retentionszeiten mit denen der Alkanstandards legt eine Gesamtanzahl an Kohlenstoffatomen > 20 nahe.

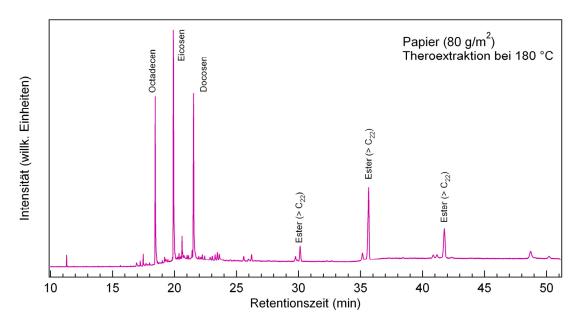


Abb. 20: Chromatogramm einer Probe des verwendeten Papiers nach Thermoextraktion bei 180 °C.

Des Weiteren konnten die Alkene Octadecen (C_{18} , RT = 18.5 min), Eicosen (C_{20} , RT = 19.9 min) und Docosen (C_{22} , RT = 21,5 min) als flüchtige Inhaltsstoffe des Papiers identifiziert werden. Alkene werden unter anderem als Produkte bei der Esterpyrolyse gebildet, wobei die Temperatur von 180 °C bei der Thermoextraktion zu niedrig liegt, um von einer Pyrolyse der ebenfalls nachgewiesenen Ester im Zuge der Probenextraktion auszugehen. Es wird angenommen, dass es sich bei den beobachteten Alkenen um Produkte aus der Papierherstellung handelt. Docosen wird im Aerosol von zwei der untersuchten Drucker, LPD 1 und LPD 9, gefunden, während Octadecen im Aerosol von LPD 9 nachgewiesen werden kann.

Strukturelle Komponenten

Die Analyse der strukturellen Komponenten eines Laserdruckers gestaltet sich durch die Vielzahl der unterschiedlichen Materialien sehr aufwendig. Aus diesem Grund wurden nur in Einzelfällen Kunststoffe aus thermisch exponierten Bereichen analysiert.

An Hand von zwei Beispielen, LPD 4 und LPD 7, wurden Kunststoff-Proben aus der Nähe der Fuser-Einheit untersucht. Die Analyse der Kunststoff-Probe des Gehäuses der Fuser-Einheit führte im Falle von LPD 4 zur Identifizierung eines Oxaspirodions und von Phosphorsäuretriphenylester als Bestandteile des Kunststoffes (siehe Abbildung 21). Beide Verbindungen konnten im Aerosol von LPD 4 nicht nachgewiesen werden.

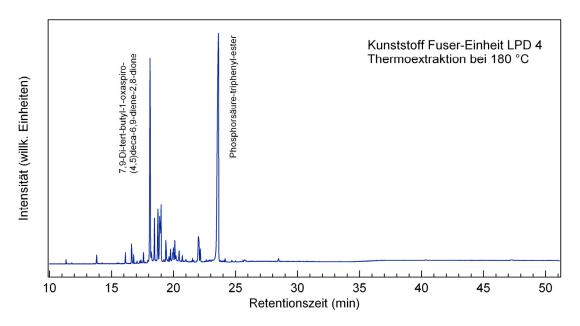


Abb. 21: Chromatogramm einer Probe des Kunststoffs aus der Nähe der Fuser-Einheit von LPD 4 nach Thermoextraktion bei 180 °C.

Der Nachweis von Phosphorsäuretriphenylester bestätigt die Annahme von Wensing et al., dass die in einzelnen Drucker-Aerosolen beobachteten phosphororganischen Verbindungen möglicherweise aus den strukturellen Komponenten in Fuser-Nähe stammen. Das Ergebnis deckt sich außerdem mit der Kurzkennung FR(40), die auf das Vorliegen phosphororganischer Flammschutzmittel hinweist. Im vorliegenden Fall von LPD 4 konnte Phosphorsäuretriphenylester jedoch nicht im Aerosol nachgewiesen werden.

Da vor allem die Quelle der bromierten Verbindungen in den Kunststoffen aus der Nähe der Fuser-Einheit vermutet wird, wurden diese Materialien bei den betroffenen Geräten LPD 7 und LPD 9 mit zwei gesonderten Methoden analysiert.

Die RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic Equipment) schränkt bereits seit Juli 2006 die Verwendung von bromierten Flammschutzmitteln in elektrischen und elektronischen Bauelementen ein. ⁴⁹ Insbesondere ist der Zusatz von polybromierten Biphenylen (PBBs) und polybromierten Diphenylethern (PBDEs) streng reglementiert. So ist die Verwendung von Deca-BDE in

⁴⁹ Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (2003)

elektrischen und elektronischen Anwendungen in der EU seit Juli 2008 verboten, ⁵⁰ und bestimmte Anteile der kommerziellen Mischungen von Penta-BDE und Octa-BDE werden auf der Liste der "Persistent Organic Pollutants" der Stockholm Konvention geführt. ⁵¹ Diese Restriktionen haben dazu geführt, dass "neue" polybromierte Flammschutzmittel entwickelt bzw. verstärkt eingesetzt wurden. ⁵² Wie in Tabelle 8 dargestellt, sind auf strukturellen Komponenten in der Nähe der Fuser-Einheiten einiger Geräte Kurzkennungen zu finden, die auf die Verwendung von bromierten Flammschutzmitteln hinweisen. Dabei werden jeweils die reglementierten polybromierten Diphenylether (vergleiche Abbildung 22) und polybromierten Biphenyle (vergleiche Abbildung 23) ausgeschlossen.

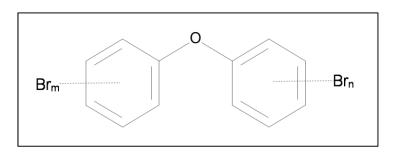


Abb. 22: Allgemeine Strukturformel eines polybromierten Diphenylethers mit (m + n) Brom-Atomen.

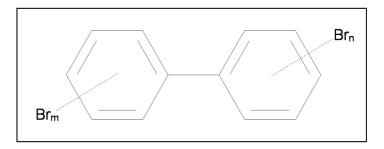


Abb. 23: Allgemeine Strukturformel eines polybromierten Biphenyls mit (m + n) Brom-Atomen.

_

⁵⁰ European Court of Justice, Cases C-14/06 and C-295/06, Judgement of the Court, 1 April 2008, Directive 2002/95/EC and Commission Decision 2005/717/EC; 2008http:// curia.europa.eu. accessed July 2010

⁵¹ Ashton M., Kantai T., Kohler P.M., Roemer-Mahler A., Templeton J.: Summary of the Fourth Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: 4–8 May (2009), http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx.

⁵² Covaci A.., Harrad S., Abdallah M. A.-E., Ali N., Law R. J., Herzke D., de Wit C. A.: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Int. 37 (2011) p532 – 556

Entsprechend der Kennungen konnten in den untersuchten Kunststoffproben der Fuser-Einheiten von LPD 7 und LPD 9 weder PBBs noch PBDEs nachgewiesen werden.

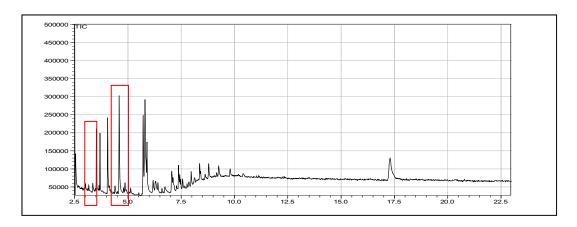
Es wurden die Verbindungen 2,4,6-Tribromphenol (Bromol), Spuren von Tetrabrombisphenol A sowie zwei weitere bromierte Aromaten identifiziert. Eine eindeutige Identifizierung dieser Aromaten war mangels des entsprechenden Molekül-Signals nicht möglich. Das Fragmentationsmuster weist jedoch auf Isomere von Tetrabromxylol hin. Anhand der Datenlage kann nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich bei den monocyclischen Verbindungen nicht um Fragmente eines ursprünglich größeren bromierten Moleküls handelt. Im Zuge der durchgeführten Analyse wäre eine Fragmentation denkbar. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 13 dargestellt und die entsprechenden Chromatogramme sind in den Abbildungen 24, 25 und 26 gezeigt.

Tab. 13: Verbindungen die im Rahmen der Untersuchungen von Kunststoffproben aus der Nähe der Fuser-Einheiten von LPD 7 und LPD 9 gefunden wurden.

			GC-MS-Ergebnisse			
Gerät	Bauteil	Kurzkennung	RT (min)	Verbindung		
Fuser-Einhe Führungstei	Fuser Fiebeit	ahna Kannung	3,525	bromierter Aromat		
	ruser-⊑inneit	ohne Kennung	4,592	bromierter Aromat		
	Führungsteil	ABS+PC-FR(16)	4,392	2,4,6-Tribromphenol (Bromol)		
LPD 9 Fus	Fuser-Einheit	PET-(GF+MD)40-	9.092	2,4,6-Tribromphenol (Bromol)		
	ruser-Einneit	FR(17)	14,033	Tetrabrombisphenol A*		

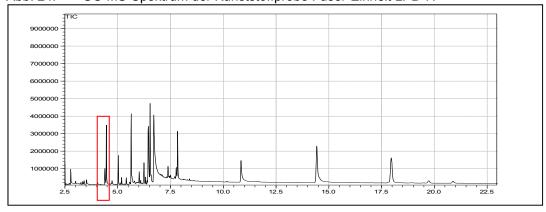
^{*} Verbindung nur in Spuren nachweisbar

Die Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus der XRF-Analyse. In den entsprechenden Kunststoffproben weist das XRF-Spektrum jeweils ein dominantes Br-Signal auf. Sofern vorhanden, stimmen die Kurzkennungen der Kunststoffbauteile mit dem Befund überein.



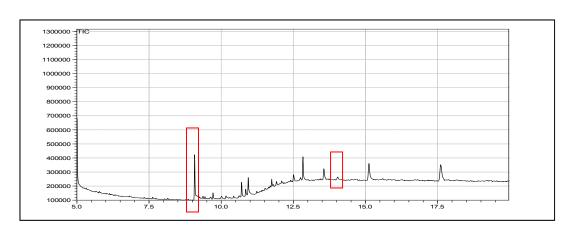
Rot markiert sind zwei nicht näher idenitfizierbare bromierte Aromaten bei Retentionszeiten von 3.53 bzw. 4.59 min.

Abb. 24: GC-MS-Spektrum der Kunststoffprobe Fuser-Einheit LPD 7.



Rot markiert ist 2,4,6-Tribromphenol (Bromol).

Abb. 25: GC-MS-Spektrum der Kunststoffprobe Führungsteil LPD 7.



Rot markiert sind 2,4,6-Tribromphenol (Bromol) und Tetrabrombisphenol A bei Retentionszeiten von 9.09 bzw. 14.03 min.

Abb. 26: GC-MS-Spektrum der Kunststoffprobe Fuser-Einheit LPD 9.

Die Durchführung einer weiteren Analyse der Kunststoffteile, die jeweils die Fuser-Einheit der Geräte LPD 7 und LPD 9 umschließen, lieferte in beiden Fällen Hinweise auf eine bromierte Verbindung, deren Massenspektrum in Abbildung 27 dargestellt ist.

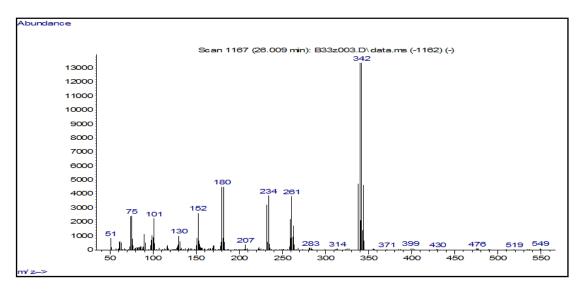


Abb. 27: Massenspektrum der bromierten Verbindung in den Kunststoff-Einhausungen der Fuser-Einheiten von LPD 7 und LPD 9.

Die Verbindung koeluiert unter den gewählten Verbindungen mit 4-Brombiphenyl, was jedoch keine Rückschlüsse auf die Struktur erlaubt. Aus den gebildeten Massefragmenten lässt sich das Vorliegen von drei Brom-Atomen ableiten und es wird ein Aromat als Strukturelement vermutet. Da als Referenz-Standard eine Mischung der gängigen polybromierten Diphenylether und Biphenyle, sowie weiterer bromierter Verbindungen wie Tetrabrombisphenol A, Pentabromphenol, Hexabrombenzol und Tetrabromxylol verwendet wurde und keine Übereinstimmung vorliegt, können diese Verbindungen ausgeschlossen werden.

Zuordnung der nachgewiesenen Aerosolbestandteile zu potentiellen Quellen

Die im Aerosol nachgewiesenen langkettigen Alkane sind nach den erhaltenen Ergebnissen vornehmlich Beiträgen aus dem Toner zuzuordnen. Des Weiteren werden die beobachteten langkettigen Ester dem Papier zugeschrieben, ebenso wie die Alkene Ocatdecen und Docosen.

Mit der standardmäßig angewandten GC-MS-Methode konnten keine Inhaltsstoffe der Aerosole in den Kunststoffteilen nachgewiesen werden. Es bleibt zu erwähnen, dass nur ein geringer Anteil der verwendeten Materialien gaschromatographisch untersucht wurde.

Die Erkenntnisse aus der Analyse der bromhaltigen Verbindungen legen nahe, dass die im Aerosol von LPD 9 nachgewiesene Verbindung im Zusammenhang mit den bromierten Verbindungen aus den strukturellen Komponenten steht. Im Falle des Aerosols von LPD 7, welches ebenfalls Br-Signale in der XRF-Analyse lieferte, konnte kein gaschromatographischer Nachweis bromierter Verbindungen erbracht werden.

Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Quelle der Siloxane im Drucker-Aerosol bei der Verwendung dieser Substanzklasse als thermisch stabiles Schmiermittel zu suchen ist. Außerdem werden die Phthalate Beiträgen aus Kunststoffteilen zugeordnet, wobei bei der Analyse der potentiellen Quellen für die beiden letztgenannten Zuordnungen keine Belege gefunden wurden.

Abbildung 28 zeigt am Beispiel von LPD 4 die Gegenüberstellung der nachgewiesenen Verbindungen des Aerosols, des Kunststoffs aus der Nähe der Fuser-Einheit, des Toners sowie des verwendeten Papiers.

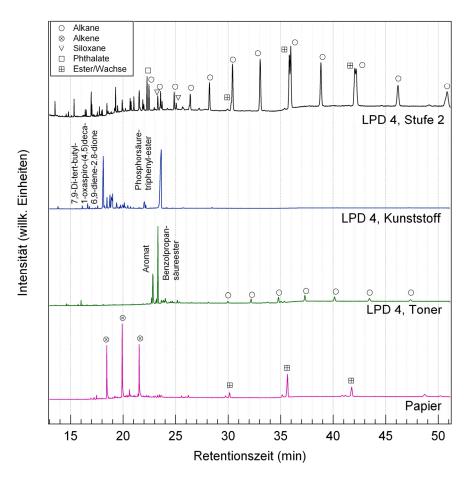


Abb. 28: GC-MS-Ergebnisse des Drucker-Aerosols sowie der am Druckprozess beteiligten potentiellen Partikelquellen am Beispiel von LPD 4.

4.1.3 Untersuchungen zur Volatilität der Partikel

Die partikulären Emissionen von Laserdruckern wurden anhand von zwei Beispielen aus dem Gerätepool hinsichtlich ihrer Volatilität bzw. hinsichtlich eines möglichen Anteils solider Partikel untersucht. Hierfür wurden zwei Geräte ausgewählt, deren qualitative Aerosol-Analyse unterschiedliche Anteile solider Partikel vermuten lässt. Dabei wurde in erster Linie ein positiver Calcium-Befund in den XRF-Ergebnissen als Hinweis auf solide Partikel gewertet, da die Calcium-Beiträge zum Aerosol vor allem festem Calcium-Carbonat CaCO₃, welches bei der Papierherstellung Verwendung findet, zugeschrieben werden.

Die XRF-Ergebnisse der deponierten Partikel von LPD 4 haben gezeigt, dass hier lediglich Spuren von Calcium in einem Partikelgrößenbereich um 160 nm vorliegen. Im Gegensatz hierzu zeigt die XRF-Analyse von LPD 7 deutliche Beiträge von Calcium auf den Stufen mit den Cutpoints 60, 100 und 160 nm sowie Beiträge von Silizium, Eisen, Chrom und Zink die ebenfalls als Beiträge zu einer soliden Partikelfraktion in Frage kommen.

Ein Butanol-CPC wurde mit einer vorgeschalteten Kombination aus Rotationsverdünner und Thermokonditionierer ausgerüstet. Partikelemissionsmessungen wurden jeweils bei Betrieb des Thermokonditionierers mit Raumtemperatur sowie bei 400 °C durchgeführt. Aus den Daten wurden entsprechend der Vorgehensweise in RAL-UZ-122, Anhang S-M die Gesamtpartikelanzahlen TP für die beiden Temperaturen berechnet. Das kurzzeitige Aufheizen des Aerosols im Thermokonditionierer auf Temperaturen um 400 °C führt zur Verdampfung eines Großteils der partikulären Emissionen, da diese vorwiegend aus semivolatilen organischen Verbindungen bestehen. Die Anzahlkonzentrations-Zeitkurven bei Raumtemperatur bzw. 400 °C für die Geräte LPD 4 bzw. LPD 7 sind in den Abbildungen 29 bzw. 30 dargestellt. Die Ergebnisse für TP sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Dort ist der Anteil solider Partikel nach Thermokonditionierung bei 400 °C angegeben. Bezugsgröße ist die Zahl der bei Raumtemperatur emittierten Partikel (TP).

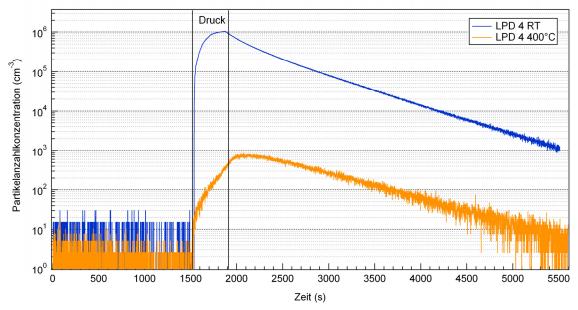


Abb. 29: Partikelanzahlkonzentrations-Zeitkurven für LPD 4 ohne (blau) und mit Thermokonditionierung bei 400 °C (orange).

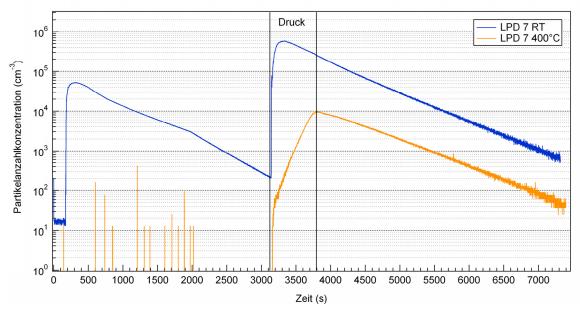


Abb. 30: Partikelanzahlkonzentrations-Zeitkurven für LPD 7 ohne (blau) und mit Thermokonditionierung bei 400 °C (orange).

Tab. 14: Berechnete Werte für TP mit und ohne Thermokonditionierung.

	Berechnete Vergleic	chsgröße <i>TP</i>	Anteil solider Partikel (%)
	Raumtemperatur	400 °C	
LPD 4	6,0E11	1,2E9	0,2
LPD 7	7,4E11	1,4E10	1,9

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Befunden der XRF-Analytik. Während die XRF-Ergebnisse bei LPD 4 nur geringe Anteile an soliden Ca-haltigen Partikeln anzeigen, weisen die Resultate bei LPD 7 auf deutliche Beiträge an Ca, Si, Fe, Cr und Zn hin.

Versuche, die soliden Partikel nach Evaporation des Hauptbestandteils der Aerosole mit Hilfe des Kaskadenimpaktors zu deponieren und anschließend zu analysieren, scheiterten an zu geringen Partikelkonzentrationen.

4.1.4 Zusammenfassung der qualitativen Untersuchungen

Die XRF-Analyse identifizierte die Elemente Silizium (Si), Schwefel (S), Chlor (CI), Calcium (Ca), Titan (Ti), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Brom (Br) und Spuren von Nickel (Ni) und Zink (Zn) als Bestandteile der Aerosole von Laserdrucksystemen.

Die Untersuchung von Papier, Toner und strukturellen Komponenten mittels XRF führte zur Zuordnung einiger Elemente zu potentiellen Partikelquellen: So werden die Cahaltigen Anteile in erster Linie dem Papierabrieb zugeschrieben, während Si, Cr, Fe, Ni und Zn Anteilen aus dem Toner zugeordnet werden. Im Falle des Si werden außerdem Anteile an Siloxanen vermutet. Der Nachweis substantieller Br-Konzentrationen in den strukturellen Komponenten der Drucker legt einen Zusammenhang bromierter Flammschutzmittel mit den Br-Anteilen in zwei der zehn untersuchten Aerosole nahe.

Im Rahmen der GC-MS-Analysen konnten vor allem Alkane, Alkene, Siloxane, Phthalate und Ester als Beiträge zu den partikulären Emissionen identifiziert werden. Im Aerosol eines Druckers wurde eine bromierte Verbindung nachgewiesen.

Die Untersuchungen der am Druckprozess beteiligten Materialien ermöglicht eine Zuordnung der beobachteten SVOCs zu einzelnen Quellen: während langkettige Alkane $(C_{20}-C_{36})$ vornehmlich im Toner wiedergefunden wurden, konnten langkettige Ester als Bestandteil des Papiers identifiziert werden. Außerdem wurden hier Alkene mit Kettenlängen von $C_{18}-C_{22}$ nachgewiesen, die teilweise auch in den Aerosolen auftreten.

Als Ursprung der Phthalate werden die Kunststoffteile vermutet, während der Nachweis von Siloxanen ihrer Verwendung als Schmiermittel zugeschrieben wird. In beiden Fällen konnte jedoch kein eindeutiger Beleg dieser Zuordnung erfolgen.

In den strukturellen Komponenten wurden bromierte Verbindungen gefunden, die im Zusammenhang mit einer Verwendung als bromierte Flammschutzmittel gesehen werden und ursächlich für die im Aerosol nachgewiesene Verbindung sein können. Eine abschließende Bewertung kann anhand der Datenlage nicht erfolgen.

Untersuchungen zur Volatilität der deponierten Partikel führten zur Identifizierung nichtvolatiler Rückstände nach Erhitzen des Aerosols auf 400 °C. In Kombination mit den Kenntnissen zur Elementzusammensetzung der partikulären Emissionen lässt sich die Beteiligung solider anorganischer Partikel in der Größenordnung um 1 % ableiten.

4.2 Quantitative Untersuchungen

4.2.1 Modellbildung der Aerosolmessung in einer Emissionsmesskammer

Im Laserdruckprozess werden schwarze und/oder farbige Tonerpulver mit typischen Korngrößen oberhalb 1 µm aus den Tonerkartuschen entnommen und durch elektrische Aufladung auf das Papier aufgetragen. Dadurch entsteht das Druckbild welches unmittelbar anschließend auf dem Papier in der sogenannten Fixiereinheit thermisch bei ca. 150-200 °C fixiert wird. Mit diesem Vorgang verbunden sind das Aufschmelzen des aufgetragenen Tonerpulvers, eine erhebliche thermische und mechanische Einwirkung auf das Papier sowie die Aufheizung einiger Bauteile des Laserdruckers, wie z.B. Fixiereinheit, Transportwalzen etc.. Während des Druckvorgangs werden volatile Substanzen verdampft und als Gase freigesetzt, einige dieser Gase bilden dann durch Abkühlung und Rekondensation oder auch durch chemische Reaktionen Partikel. Voraussetzungen für die Nukleation von Partikeln sind hohe Gaskonzentrationen und effektive Abkühlung. Auch durch den mechanischen und thermischen Stress des Papiers entstehen Partikel. Durch den in Laserdrucksystemen vorhandenen Luftstrom werden die Partikel als Aerosole aus den Gehäusen heraus transportiert und gelangen in die Umgebung. Der Entstehungsprozess ist insgesamt komplex und individuell geräteabhängig. Zu berücksichtigen sind auch Verschmutzungseffekte nach längerem Gebrauch. Die Verhältnisse innerhalb der LPD-Gehäuse sind im Detail kaum modellierbar oder generalisierbar. Es ist davon auszugehen, dass sich in den Gehäusen die Konzentrationen von Gasen und Partikeln, die Lufttemperatur und die Temperatur von Materialien und Bauteilen räumlich und zeitlich drastisch verändern. Direkt am Entstehungsort der Partikel im Gehäuse kann die Koagulationsrate im Aerosol sehr hoch sein bis das Aerosol - spätestens durch Austrag aus dem Gehäuse - verdünnt wird. An den weiter unten gezeigten Zeitverläufen der Partikelgrößenverteilungen ist zu beobachten, dass die aus LPD in die Kammer oder in die Umgebung emittierten Aerosolkonzentrationen und Aerosolgrößenverteilungen sich teilweise zeitlich stark verändern. Für die quantitative Analyse wird im Weiteren vereinfachend angenommen, dass die Aerosolbildungsprozesse in den LPD-Gehäusen ablaufen und die beobachteten Veränderungen der Partikelgrößenverteilungen dominant durch veränderliche Bedingungen in den LPD-Gehäusen hervorgerufen sind. Solche veränderlichen Bedingungen können z.B. sein: Temperaturschwankung der Fixiereinheit, bedingt durch Regelungszyklen, Anstieg von Luftfeuchte und -temperatur sowie der Konzentrationen volatiler Stoffe im Gehäuse mit fortschreitender Druckdauer, Veränderung des Luftstroms, Kontamination von Oberflächen mit kondensierten volatilen Stoffen. Da all diese Effekte nicht im Einzelnen berücksichtigt werden können, wird ein LPD im Weiteren vereinfachend als eine veränderliche Aerosolquelle betrachtet.

Ein Aerosol, emittiert von einer Quelle in einer Emissionsmesskammer, unterliegt einer Reihe von Einflüssen auf dem Weg vom Entstehungsort bis zum Messgerät, die sich auf die Partikelgrößenverteilung, die Partikelkonzentration und die chemische Zusammensetzung auswirken können.

- Strömungseffekte,
- Kammerluftwechsel, Wanddeposition und Koagulation
- Temperatur- und Feuchteveränderung
- chemische Reaktionen mit anderen emittierten Stoffen

Diese Faktoren werden im Folgenden in ihrer Bedeutung für Partikelemissionsmessung an einem Bürogerät in einer Emissionsmesskammer diskutiert.

Strömungseffekte treten besonders dann auf, wenn ein Aerosol in einer Kammer starken Strömungsgradienten oder Scherströmungen unterworfen ist. Eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung kann die Folge sein; kleinere Partikel < 1 µm sind weniger stark beeinflusst als große. Abb. 31 zeigt die Situation in einer 1 m³-Kammer mit einer maximalen Strömungsgeschwindigkeit von ca. 0,3 m/s. Die Aerosolquelle ist in der Mitte der Kammer aufgestellt, ein Ventilator verteilt die von rechts eingespeiste Austauschluft in der eingezeichneten Richtung. Die beiden Positionen markieren die Aerosolentnahme aus der Kammer. Die Strömungsbedingungen an den beiden Positionen unterscheiden sich extrem. Das Auftreten von Turbulenzen an den Entnahmestellen und um das Prüfobjekt herum ist wahrscheinlich.

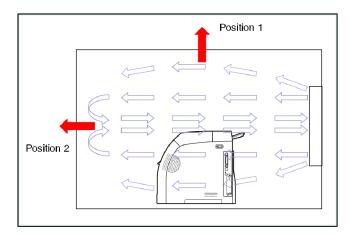


Abb. 31: Aerosolentnahme an zwei Positionen aus einer 1 m³-Emissionsmesskammer mit horizontaler Luftzirkulation und einem zentrisch angeordneten LPD

Während des Betriebs eines LPD wurde exemplarisch der zeitliche Verlauf der akkumulierten Partikelanzahlkonzentration im Partikelgrößenbereich 300 nm – 20 µm an den Positionen 1 und 2 gemessen. Die akkumulierte Partikelanzahlkonzentration ist die Summe der Anzahlkonzentrationen über einen definierten Partikelgrößenbereich. Die Messkurven sind praktisch identisch. Laufzeiteffekte sind nicht zu beobachten.

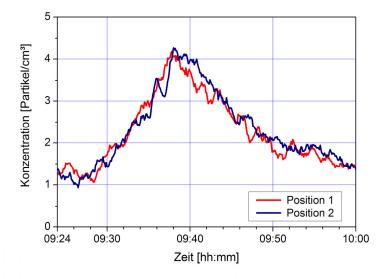


Abb. 32: Vergleich der akkumulierten Partikelanzahlkonzentration an den Positionen 1 und 2 in einer 1 m³ -Emissionsmesskammer.

Für Partikel unterhalb 300 nm Durchmesser ist aufgrund ihrer sehr viel geringeren Trägheit ebenfalls kein Einfluss der Messposition zu erwarten. Insgesamt ist damit der Strömungseinfluss bei den genannten Bedingungen vernachlässigbar.

Die Aerosolverdünnung durch den Luftwechsel (AE), die Deponierung von Partikeln auf den Kammerwänden (D) und die Koagulation (K), d.h. die Bildung weniger größerer Partikel aus vielen kleineren, bewirken eine stetige Reduzierung der Partikelanzahl-

71

konzentration. Die Koagulation ist in etwa proportional zum Quadrat der Anzahlkonzentration und verändert zeitabhängig die Partikelkonzentration und Partikelgrößenverteilung, nicht jedoch die Partikelmassenkonzentration. Der Zusammenhang zwischen diesen Faktoren ist in Abb. 33 gezeigt.⁵³ Dort ist das Verhältnis der Verlustraten über der Luftwechselrate aufgetragen. Bei Luftwechselraten ab ca. 1,3 h⁻¹ dominieren für Partikel unterhalb 1 μm Durchmesser in Emissionsmesskammern mit konstantem Luftwechsel und guter Durchmischung die Partikelverluste durch Luftwechsel. In diesen Fällen ergibt sich - wie unten gezeigt - ein exponentielles Abfallen der Partikelanzahlkonzentration nach Emissionsende.

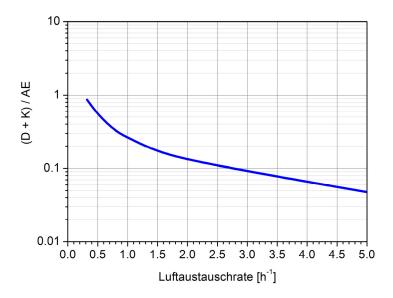


Abb. 33: Verhältnis der Partikelverluste durch Koagulation (K), Wanddeponierung (D) und Luftaustausch (AE) bei verschiedenen Luftwechselraten

Die zirkulierende Luft in der Emissionsmesskammer wird, abhängig von Kammervolumen und Luftwechsel, nur gering durch Druckaktivitäten erwärmt. Im Gehäuse des LPD treten hingegen extreme Temperaturgradienten auf und die Temperaturen können sich u.U. zeitlich rasch verändern. An der Fuser-Einheit eines LPD entstehen Temperaturspitzen bis ca. 200 °C. Ab ca. 20 cm Distanz zum LPD-Gehäuse ist die Temperaturschwankung der Kammerluft minimal und der Temperatureinfluss auf das Aerosol daher eher gering. Die Luftfeuchte während einer Druckaktivität verändert sich drastisch; beim Fixieren des Toners verdampft ein Teil des im Papier enthaltenen Wassers. Im

⁵³ Jamriska M. and Morawska L: Quantitative Assessment of the Effect of Surface Deposition and Coagulation on the Dynamics of Submicrometer Particles Indoors, Aerosol Science and Technology 37 (2003) p425–436

72

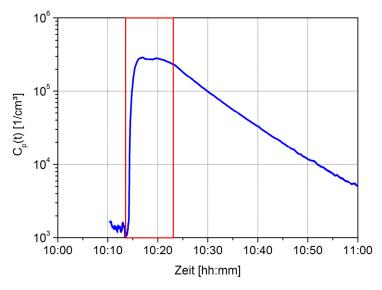
Extremfall können in kleinen Kammern kondensierende Bedingungen auftreten und Wasser scheidet sich an den Kammerinnenwänden ab. Dies kann die Messungen sämtlicher Emissionen (VOC, SVOC, Aerosole) beeinflussen. In der Prüfanweisung RAL-UZ-122, Anhang S-M sind deshalb Vorsorgemaßnahmen beschrieben, um die maximale Feuchte auf ca. 80 % rF zu begrenzen. Bei größeren Kammervolumina und höheren Luftwechseln ist die Feuchtezunahme sehr viel schwächer. Durch entsprechende Vergleiche von Partikelemissionsspektren eines LPD, gemessen in verschiedenen Kammervolumina, kann der Einfluss der Feuchte auf das emittierte Aerosol qualitativ abgeschätzt werden.

Als Partner für chemische Reaktionen im Aerosol kommt vor allem das emittierte Ozon in Betracht. Die Konzentration beider Reaktanden entscheidet über die Stärke dieses Effekts. Damit ist der Entstehungsort bzw. die Quelle beider Reaktanden die Zone mit der höchsten Wahrscheinlichkeit für das Auftreten chemischer Reaktionen. Für die Aerosolmessung kann davon ausgegangen werden, dass chemische Reaktionen im Aerosol nach Verlassen des Gerätegehäuses generell eher unwahrscheinlich sind. Frühere Untersuchungen in der BAM konnten weder für den Faktor Feuchtezunahme noch für den Faktor Ozonkonzentration einen signifikanten Zusammenhang mit der Partikelemission feststellen. Die Modellbildung für eine Aerosolmessung in einer Emissionsmesskammer kann als Ergebnis der obigen Faktorenabschätzung in guter Näherung von vereinfachten Bedingungen ausgehen. Die primäre Messgröße ist die akkumulierte Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$ in einem definierten Partikelgrößenbereich. Einige Messgeräte bieten zusätzlich die Möglichkeit der kontinuierlichen Aufzeichnung der Partikelgrößenverteilung. Absolute Höhe und Dynamik von $C_p(t)$ wird wesentlich durch folgende Größen bestimmt:

- Quellstärke des LPD
- Kammergröße
- Partikelverluste in der Kammer, primär durch den Luftwechsel, auch durch weitere Faktoren

Die Quellstärke des LPD ist beeinflusst durch dessen spezifische Produkteigenschaften und durch die Druckaktivität (Dauer, Seitenzahl, Druckmodus). Bei gerätebedingten unterschiedlichen Druckaktivitäten ist für einen Produktvergleich eine Normierung auf die Dauer der Druckaktivität, den Umfang der gedruckten Seiten oder einen anderen Vergleichsparameter erforderlich. Die Kammergröße entscheidet darüber, in welchem Konzentrationsbereich innerhalb der Messgeräte-Nachweisgrenzen $C_p(t)$ gemessen wird. Im Extremfall können unempfindlichere Aerosolmessgeräte kleine Emissionen in

einer großen Kammer nicht mehr registrieren. Abbildung 34 zeigt ein Beispiel für den Verlauf von $C_p(t)$ mit einem exponentiellen Abfall nach Ende der Partikelemission; die Druckaktivität ist durch einen roten Kasten markiert.



Der rote Kasten markiert die Druckzeit zwischen 10:13 und 10:23 Uhr in einer Kammer mit AER = 4 h-1.

Abb. 34: Zeitverlauf der Partikelanzahlkonzentration bei Betrieb eines LPD in einer 1 m³ -ETC.

Die Partikelverluste in der Kammer können durch eine Partikelverlustrate β beschrieben werden, die sich aus der Anpassung einer Kammerresponsefunktion des Typs

$$R(t) \propto e^{-\beta t} \tag{1}$$

an $C_p(t)$ nach Ende der Emissionen ergibt. Die Quellstärke kann als zeitabhängige Rate (PER(t)) berechnet werden. $C_p(t)$ und PER(t) sind über ein Faltungsintegral miteinander verknüpft, welches die Responsefunktion R(t) enthält.

$$C_p(t) = \int_{t-0}^{t-\tau} PER(t) \cdot R(t-\tau) d\tau$$
 (2)

Hat die Responsefunktion die in Gleichung (1) angegebene einfache Form, kann durch Dekonvolution des Faltungsintegrals die Rate *PER(t)* mit der Einheit [Parti-kel/Zeiteinheit] analytisch ermittelt werden.

$$PER(t) = V_K \cdot \left(\frac{dC_p(t)}{dt} - \beta \cdot C_p(t)\right)$$
 (3)

Die Zeitableitung von $C_p(t)$ kann numerisch bestimmt werden.

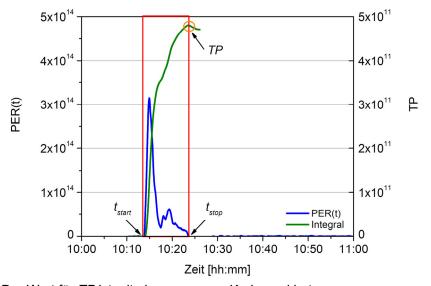
Die Formel (3a) beschreibt eine mathematisch äquivalente alternative Berechnung von PER(t), die nur bekannte Größen wie das Kammervolumen V_K , die Konzentration $C_p(t)$ und die Zeitdifferenz Δt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten enthält.

$$PER(t) = V_K \cdot \left(\frac{C_p(t) - C_p(t - \Delta t) \cdot \exp(-\beta \Delta t)}{\Delta t \cdot \exp(-\beta \Delta t)} \right)$$
(3a)

Durch Integration von PER(t) erhält man die totale Anzahl TP der während einer Druckaktivität emittierten Partikel. t_{start} kennzeichnet den Beginn der Druckphase.

$$TP = \int_{t_{start}}^{t_{stop}} PER(t) dt$$
 (4)

Die Abb. 35 zeigt die nach Gleichungen (3, 3a) und (4) berechneten Größen PER(t) und TP. Der Zeitpunkt t_{stop} kennzeichnet den Rückgang der Emissionsrate auf null, bzw. unter ein wählbares Limit. Der Wert für TP kann aus der Integralkurve an der Stelle t_{stop} entnommen oder numerisch nach Gleichung (4) berechnet werden.



Der Wert für TP ist mit einem orangen Kreis markiert.

Abb. 35: Zeitverlauf der Partikelemissionsrate PER(t) und des Integrals nach Gleichung (4).

Das Ende der Partikelemission, t_{stop} , fällt nicht immer - so wie hier gezeigt – genau mit dem Ende der Druckaktivität zusammen sondern muss jeweils vor der Berechnung von TP aus dem Verlauf von der Partikelemissionsrate PER(t) ermittelt werden. Durch die Differenz

$$t_{stop} - t_{start}$$
 (5)

ist die Emissionsdauer bestimmt. Mit *TP* steht eine Basis-Vergleichsgröße für die quantitative Analyse von Partikelemissionen zur Verfügen, die in den folgenden Abschnitten verwendet wird. Wenn Druckereignisse unterschiedlicher Dauer oder Seitenzahl mitei-

nander verglichen werden sollen, kann TP z.B. auf die Zahl der gedruckten Seiten bezogen werden, dadurch ist die Vergleichsgröße TP/pp [-] definiert (pp steht hier für den englischen Ausdruck <u>printed page</u>). Andere alternative Definitionen von Vergleichsgrößen sind möglich. Als eine alternative Vergleichsgröße wird die über eine Standarddruckzeit von 10 Minuten gemittelte Emissionsrate, PER_{10} , vorgeschlagen. Die Berechnung von PER_{10} in der Einheit [Partikel / 10 Minuten] ist in Gleichung (6) beschrieben:

$$PER_{10} = TP \cdot \frac{10}{t_{Druck}[min]} \tag{6}$$

Die Zeit *t*_{Druck} ist hierbei die Dauer der Druckaktivität in der Einheit [min].

4.2.2 Quantitativer Vergleich von Aerosolemissionen aus LPD

In diesem Abschnitt wird zunächst nur die akkumulierte Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$ betrachtet. Nachfolgende Abschnitte analysieren die beobachteten Partikelgrößenverteilungen. Die Aerosolemissionen der LPD des Gerätepools wurden mehrfach bestimmt und nach dem im Kapitel 4.2.1 beschriebenen Schema ausgewertet. Die Messungen liefen nach folgendem Plan ab, der sich an dem Messablauf aus der bestehenden Prüfvorschrift RAL-UZ-122, Anhang 2 orientierte:

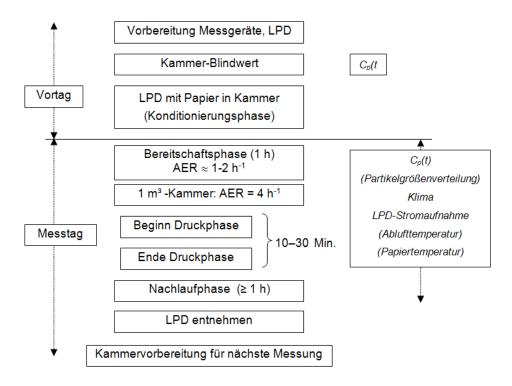


Abb. 36: Ablaufplan der Partikelemissionsmessungen

Einzelne Messungen wurden am gleichen Tag mit einer Ruhephase von mindestens einer Stunde zwischen den Messungen wiederholt. Am Messtag wurden die Parameter Klima (Temperatur, Feuchte) und Stromaufnahme des LPD kontinuierlich aufgezeichnet. Zusätzlich wurden für einige Messungen über einen Infrarotsensor über dem Papierablagefach die Temperatur des bedruckten Papiers und - sofern vorhanden - an den Ausblasöffnungen die Ablufttemperatur gemessen. Die Aerosolmessungen erfolgten über Edelstahl- oder Schlauchleitungen aus leitfähigem Kunststoff von maximal 1,5 m Länge. Scharfe Knicke oder Krümmungen der Leitungen wurde vermieden. Die Leitungen ragten auf 30 % bis 50 % der Kammerhöhe etwa 10 cm tief in die Kammern hinein. In der nachfolgenden Tabelle sind die Daten der Druckphasen für die Pooldrucker aufgeführt.

Tab. 15: Technische Daten der Druckphasen

LPD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Seitenzahl Farbmodus	210	50	-	-	-	75	-	220	-	-
Dauer Farbmodus [min]	10	10	-	-	-	10	-	10	-	-
Seitenzahl s/w-Modus	210	160	250	250	160	75	333	220	230	210
Dauer s/w- Modus [min]	10	10	8,9	7,8	8,7	10	10	10	10	10

In Abbildung 37 werden die Ergebnisse der Messungen, umgerechnet auf die Vergleichsgröße *PER*₁₀ gezeigt. Die Abbildung enthält alle in 1 m³- oder 5 m³- Emissionsmesskammern durchgeführten Messungen. LPD 6 fällt durch extrem niedrige Partikelemissionen auf. Bei LPD 1 und 2 liegen im Farbmodus signifikant höhere Partikelemissionen vor, die LPD 6 und 8 lassen keine Unterschiede zwischen den Modi erkennen. Die beobachteten relativ engen Streuungen der als gültig angesehenen Messwerte (schwarze und blaue Datenpunkte) erlauben eine Unterscheidung der Partikelemissionen der Bürogeräte. Rot markiert sind Ergebnisse von Wiederholungsmessungen am gleichen Tag. Diese können, wie am Beispiel LPD 2 und 9 zu erkennen ist, zu größeren Streuungen der Datenpunkte führen. Vergleichsmessungen in der 5 m³-Emissionsmesskammer sind in Abb. 38 gezeigt und ermöglichten die Abschätzung des Einflusses des Kammervolumens. Es konnte kein eindeutiger Trend beobachtet werden, da für einige LPD die Messwerte aus der größeren Kammer im oberen, für

77

andere hingegen im unteren Streubereich liegen. Eine Ausnahme hiervon bilden die durch einen Kreis markierten Resultate des Druckers LPD 9 aus der 5 m³-Kammer. Die Werte liegen extrem oberhalb der entsprechenden Werte aus der 1 m³-Kammer. Ein offensichtlicher Grund hierfür konnte nicht ermittelt werden.

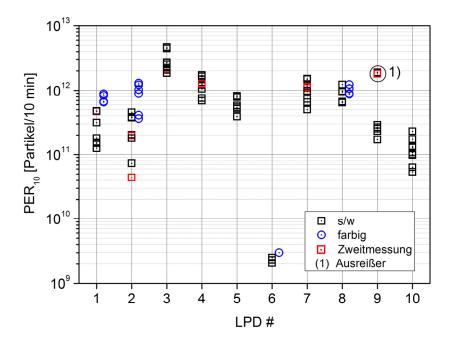


Abb. 37: Quantifizierung der Partikelemissionen, Übersicht der Messergebnisse

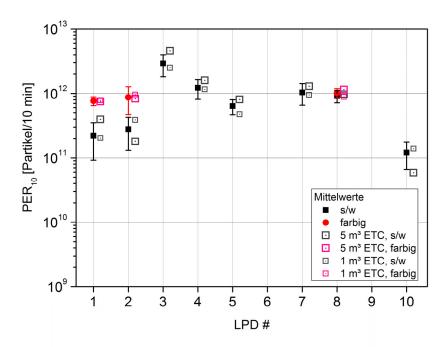


Abb. 38: Quantifizierung der Partikelemissionen, Einfluss der Kammergröße

Die statistischen Daten inklusive Streubreiten der gültigen Messwerte wurden numerisch ausgewertet und sind in Tab. 16 zusammengestellt.

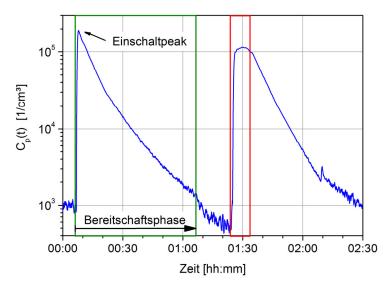
Tab. 16: Übersicht der Ergebnisse der Partikelemissionsmessungen

LPD	,	ı	2	2	3	4	5	(6	7	8	3	9	10
PER ₁₀	s/w	f	s/w	f	s/w	s/w	s/w	s/w	f	s/w	s/w	f	s/w	s/w
arithm. Mitttel- wert	2,2E11	7,6E11	2,8E11	8,7E11	2,9E12	1,2E12	6,4E11	2,3E9	3,0E9	1,0E12	9,1E11	1E12	5,2E11	1,2E11
Min	1,3E11	6,5E11	7,5E10	3,6E11	1,9E12	6,9E11	3,9E11	2,1E9	а	5E11	6,5E11	8,8E11	1,7E11	5,4E10
Max	4,8E11	8,9E11	4,5E11	1,3E12	4,7E12	1,7E12	8,2E11	2,5E9	а	1,5E12	1,3E12	1,2E12	1,9E12	2,3E11
Streu- breite	3,5E11	2,3E11	3,8E11	1,9E10	2,8E12	1,0E12	4,3E11	4E8	а	1,0E12	6E11	3,6E11	1,7E12	1,8E11
Std. Abw.	1,3E11	1,2E11	1,4E11	4,0E11	1,1E12	4,1E11	1,7E11	2,2E8	а	3,8E11	2E11	1,7E11	6,8E11	5,4E10
Var. Koeff.	0,58	0,16	0,5	0,46	0,38	0,34	0,26	0,1	а	0,37	0,22	0,16	b	0,45

fett: Extremwerte, a: nur ein Messwert vorhanden, b: nicht ausgewertet

Die Spannweite der Variationskoeffizienten reicht von 10 % bis 58 %. Da alle gültigen Messungen unter reproduzierbaren, identischen Bedingungen gemacht wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Streuungen hauptsächlich produktspezifisch beeinflusst sind. Reproduzierbare Meßbedingungen können bei Zweitmessungen am gleichen Tag nicht immer unterstellt werden. Es wird deshalb empfohlen, bei Prüfung nach RAL-UZ-122 eine Zweitmessung eines Prüfobjekts am gleichen Tag nicht zuzulassen.

Einige LPD zeigten bereits beim Einschalten zu Beginn der Bereitschaftsphase Partikelemissionen. Diese sogenannten Einschaltpeaks wurden nach der gleichen Prozedur wie oben beschrieben ausgewertet.



Bereitschaftsphase: grüner Kasten, Druckphase: rote Kasten

Abb. 39: Beispiel für einen Einschaltpeak in der Bereitschaftsphase

Tab. 17 enthält die aus dem Einschaltpeak berechnete Gesamtpartikelzahl TP_{Peak} im Vergleich zur Gesamtpartikelzahl aus der Druckphase TP. Wie Abbildung 39 zeigt, kann das Maximum des Einschaltpeaks kurzfristig das Maximum von $C_p(t)$ während der Druckphase übersteigen. Die Menge der emittierten Partikel, TP_{Peak} , ist jedoch in allen Beispielen deutlich kleiner als TP bzw. aufgrund eines fehlenden Einschaltpeaks nicht bestimmbar.

Tab. 17: Partikelemissionen im Einschaltpeak

LPD	1		2	3	4	5	6	7	8		9	10
	s/w	f	s/w	s/w	s/w	s/w	s/w	s/w	s/w	f	s/w	s/w
TP _{Peak}	1,7E11	2,3E11	n. A.	5,0E11	n. A.	n. A.	n. A.	5,0E9	1,2E11	1,5E11	1,4E10	n. A.
TP _{Druck}	2,3E11	1,1E12	-	2,2E12	-	-	-	1,4E12	1,3E12	1,4E12	3,0E11	-
TP _{Peak}	0,74	0,21	-	0,23	-	-	-	0,004	0,09	0,10	0,05	-

n. A.: kein Einschaltpeak vorhanden

Wie in 4.2.1 dargestellt, sind verschiedene quantitative Vergleichsgrößen für die Partikelemission möglich. In der folgenden Abbildung sind die Varianten TP/pp und PER_{10} gegenübergestellt. Hierbei wurden Daten aus dem BAM-Pool und dem Pool-2 verwendet. Die Daten sind nach PER_{10} –Größe sortiert.

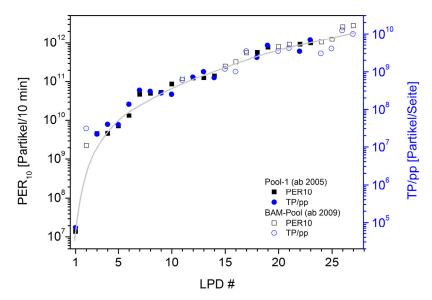


Abb. 40: Partikelemissionen, bezogen auf die Zahl der gedruckten Seiten (pp), rechts, oder die Dauer der Partikelemission ($\Delta t = t_{stop} - t_{start}$), links

Es ergeben sich keine drastischen Veränderungen in der Rangfolge. Als Vergleichsgrößen sind daher TP/pp und PER_{10} gleichermaßen geeignet. Die statistische Auswertung des Quotienten aus PER_{10} und TP/pp zeigt die nächste Abbildung. Der gemittelte Umrechnungsfaktor beträgt 206.

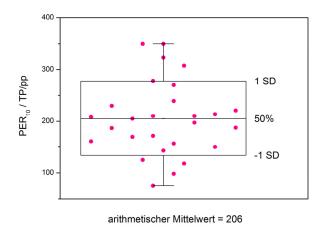


Abb. 41: Box-Diagramm des Quotienten PER_{10} / TP/pp (SD = Standardabweichung)

Während des Projektverlaufs wurden Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt. Zwangsläufig war damit der Faktor Druckvolumen - d.h. die Gesamtzahl der von einem LPD zu einem bestimmten Zeitpunkt gedruckten Seiten - bei sonst konstanten Bedingungen veränderlich. Die folgende Abbildung stellt die Vergleichsgröße TP/pp als Funktion des Druckvolumens dar. Für keinen der LPD ist ein starker Trend

außerhalb der bereits diskutierten Streuung zu höheren oder niedrigeren Werten mit wachsendem Druckvolumen zu verzeichnen.

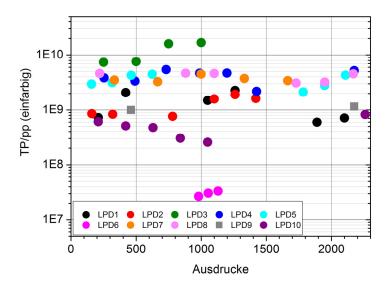
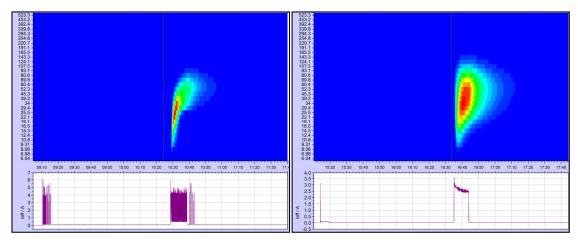


Abb. 42: Abhängigkeit der Partikelemission vom Druckvolumen

Trotz dieses günstigen Befunds wird im Anhang S-M der RAL-UZ-122 die maximale Vorbeanspruchung der zu prüfenden LPD beschränkt, da auch andere Emissionsmessungen im Rahmen der Vergabegrundlage durch die Vorbeanspruchung beeinflusst werden.

4.2.3 Vergleich von Partikelgrößenverteilungen

Während der Bereitschafts-, Druck- und Nachlaufphase wurden mit dem EEPS Partikelgrößenverteilungen aufgezeichnet. Alle Spektren sind im Anhang beigefügt. In Abb. 43 werden zwei extrem unterschiedliche Spektren gegenübergestellt, um die Bandbreite der beobachteten Spektrenformen zu illustrieren. 82



LPD7, Spektrentyp 1

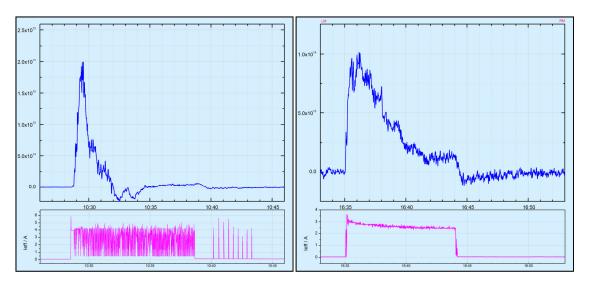
LPD10, Spektrentyp 2

Vertikale Achsen oben: Partikeldurchmesser [nm] in 32 logarithmisch verteilten Partikelgrößenklassen, Partikelanzahlkonzentration: lineare Farbkodierung, dunkelblau kleinste Werte, rot höchste Werte. Horizontale Achsen: Zeit [hh:mm]. Vertikale Achsen unten: Stromaufnahme [Ampere].

Abb. 43: Partikelgrößenspektren von LPD7 und LPD10

Abb. 43 zeigt unten jeweils den Verlauf der Stromaufnahme der Geräte. An diesen Diagrammen sind sowohl die Zeitpunkte der Einschaltung der Geräte als auch die Druckphasen erkennbar. Auffallend sind die Strukturen der Stromaufnahme, die auf unterschiedliche Temperaturregelungen der Fusereinheiten der LPDs zurückzuführen ist. Die hier gezeigten Verläufe sind repräsentativ für den untersuchten Gerätepool, d.h. die LPD zeigen entweder den einen oder den anderen Regelungstyp. Die Partikelgrößenverteilung bei LPD7 verändert ihre Form rasch bereits während der Druckphase, primär entstehen Partikel ab 5-10 nm, zum Ende der Druckphase und danach bleibt die Partikelgrößenverteilung annähernd konstant. Dieses Verhalten wird im Weiteren als Spektrentyp 1 klassifiziert. Bei LPD10 wird das Aerosol von Anfang an breit verteilt emittiert, dieser Spektrentyp wird im Weiteren als Spektrentyp 2 bezeichnet. In beiden Spektren nimmt die Konzentration - bedingt durch den Luftwechsel - mit der Zeit ab. In der nächsten Abbildung sind die Partikelemissionsraten für LPD10 und LPD7 gezeigt.

83



LPD7, Emissionstyp A

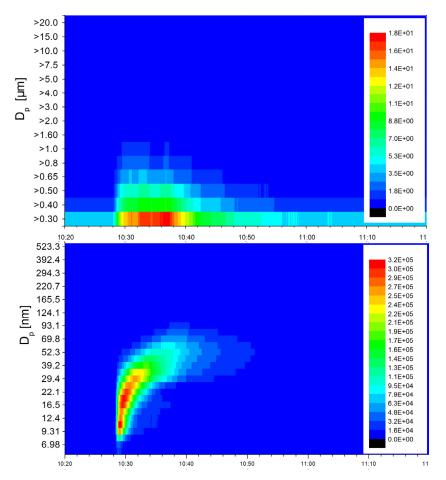
LPD10, Emissionstyp B

Vertikale Achsen, oben: Partikelemissionsrate [1/d], unten: Stromaufnahme [Ampere]. Horizontale Achsen: Zeit [hh:mm].

Abb. 44: Partikelemissionsraten PER(t) für LPD7 und LPD10

Es sind zwei extreme Emissionstypen unterscheidbar. Während bei LPD7 die Emissionsrate schon nach ca. der Hälfte der Druckphase auf null zurückgegangen ist (Emissionstyp A), emittiert LPD10 über die gesamte Druckphase mit variabler Rate (Emissionstyp B). Die Ratenverläufe der Geräte im untersuchten Pool liegen zwischen diesen extremen Beispielen, dies bestätigt für die hier untersuchten LPD frühere Befunde mit anderen Bürogeräten. Eine Korrelation zwischen Emissionstypen und den zuvor gezeigten unterschiedlichen Stromaufnahmecharakteristiken kann nicht festgestellt werden. Die Spektrentypen 1 und 2 der Partikelgrößenverteilung korrelieren jeweils mit den Emissionstypen A und B.

Bei einigen Messungen wurde der gesamte messtechnisch mögliche Partikelgrößenbereich von ca. 5 nm bis 20 µm durch Kombination von EEPS und OPC gemessen. Exemplarisch sind für LPD3 in der folgenden Abbildung die Partikelgrößenverteilungen gezeigt.



Vertikale Achsen: Partikeldurchmesser [nm], horizontale Achsen: Zeit [hh:mm], Farbkode: Partikelanzahlkonzentration [1/cm³], oben OPC-Daten, unten EEPS-Daten

Abb. 45: Partikelgrößenspektrum von 5 nm bis 20 µm für LPD3 während und nach der Druckphase.

Das OPC-Spektrum zeigt sehr geringe Beiträge im Größenbereich 300 nm bis 1 μ m. Die Maximalkonzentrationen in jeder Größenklasse liegen bei < 20 Partikel/cm³ nahe der unteren Nachweisgrenze des OPC. Die Maximalkonzentrationen im Größenbereich 5,6 nm bis ca. 100 nm, gemessen mit dem EEPS, liegen um mindestens 4 Größenordnungen darüber. Messungen an allen anderen LPD des Pools ergeben vergleichbare Resultate: Der Beitrag im Größenbereich > 300 nm zur Gesamtzahl emittierter Partikel kann bei der quantitativen Erfassung vernachlässigt werden. Im Bereich > 1 μ m sind keine Beiträge oberhalb der Nachweisgrenze zu beobachten. Tonerpulverpartikel mit Durchmessern > 1 μ m sind in typischerweise von LPD emittierten Aerosolen daher nicht nachweisbar.

Dieser Befund ist noch einmal in der folgenden Abbildung zusammengefasst. Es wurde für alle LPD die Vergleichsgröße *TP/pp* zum einen für den Bereich des OPC (300 nm - 20µm) und zum anderen für den Bereich des EEPS (5,6 – 560 nm] berechnet und gra-

phisch gegenübergestellt. Der Anteil der OPC-Fraktion beträgt maximal 1/1000 der EEPS-Fraktion.

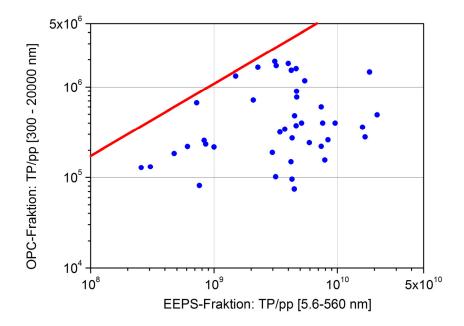
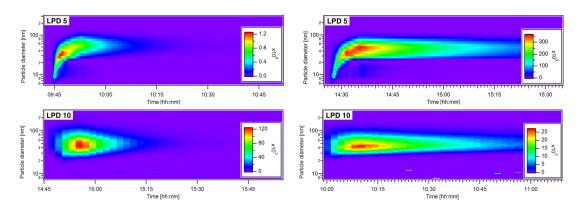


Abb. 46: Gegenüberstellung der im OPC erfassten Partikelfraktion mit der im EEPS erfassten Fraktion anhand des Vergleichsparameters *TP/pp*

4.2.4 Einflüsse methodischer Faktoren

Einfluss von Kammervolumen und -luftwechsel auf die Partikelgrößenverteilungen

Für die zuvor diskutierten extrem unterschiedlichen Spektrentypen 1 und 2 ergibt der Vergleich in Emissionsmesskammern von 1 und 5 m³ Volumen und Luftwechselraten von rund 4 und 1 h⁻¹ keine Unterschiede in den Partikelgrößenverteilungen. Lediglich das Abklingen der Partikelkonzentration verläuft aufgrund des höheren Luftwechsels in der 1 m³-Kammer schneller. Der Vergleich ist in der folgenden Abbildung gezeigt, die Zeitabschnitte sind jeweils gleich lang. Wie bereits auch schon für die Messgröße *TP* festgestellt, ergibt sich aus unterschiedlichen Kammergrößen kein Trend der systematischen Veränderung von Partikelgrößenspektren. In Abschnitt 4.2.1 wurde von der vereinfachenden Annahme ausgegangen, dass die Aerosolbildungsprozesse in den LPD-Gehäusen ablaufen und die beobachteten Veränderungen der Partikelgrößenverteilungen dominant durch veränderliche Bedingungen in den LPD-Gehäusen hervorgerufen sind. Diese Annahme wird durch die Vergleichsmessungen bestätigt.



Vertikale Achsen: Partikeldurchmesser [nm], horizontale Achsen: Zeit [hh:mm], Farbcode: Partikelanzahlkonzentration [1/cm³]

Abb. 47: Abhängigkeit der Partikelemission von Kammergröße und Luftwechsel (LW). Links: 1 m³-Kammer mit hohem LW, rechts 5 m³-Kammer mit kleinem LW.

Einfluss von Aerosolmessgeräten

Die Abb. 48 zeigt exemplarisch für LPD 1 und 2 einen Vergleich der Messdaten zweier Butanol-CPC (Grimm 5.414 und TSI 3775). Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden die Daten des Grimm-CPC mit dem Faktor 1,2 multipliziert. Die Kurven entsprechen sich quantitativ, sowie in allen Verlaufsdetails.

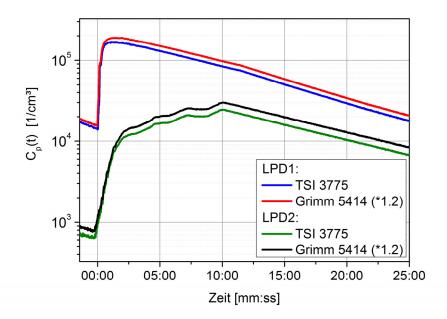


Abb. 48: Vergleichbarkeit zweier Butanol-CPCs

Der Vergleich innerhalb einer größeren Gruppe verschiedener Aerosolmessgeräte wird anhand der Ergebnisse des Ringversuchs diskutiert.

In der folgenden Abbildung werden Messdaten der Butanol-CPCs Grimm 5.414 und TSI 3775 mit Messdaten des EEPS anhand von drei unabhängigen Messungen an LPD4 verglichen. Der guantitative Vergleich ist in Tabelle 18 dargestellt.

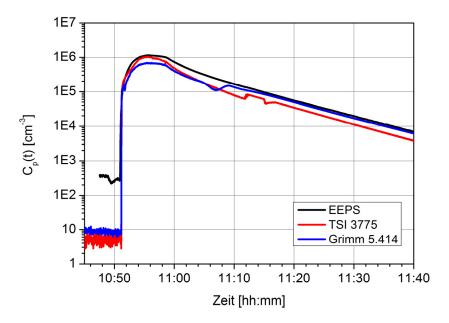


Abb. 49: Vergleich zwischen Butanol-CPCs und EEPS (Emissionen aus LPD4)

Tab. 18: Quantitativer Vergleich von Butanol-CPCs und EEPS (Emissionen aus LPD4)

	EEPS	TSI 3775	Grimm 5.414
TP/pp	5,6E9	4,0E9	3,3E9

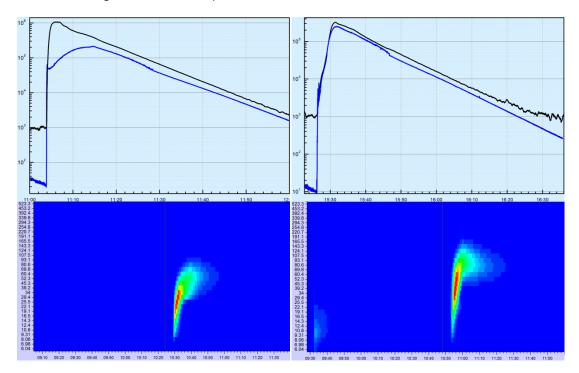
Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der diskutierten Einflussfaktoren sehr gut überein. Die Zähleffizienz von CPCs für Partikel < 50 nm wird durch die Arbeitsflüssigkeit einerseits und andererseits durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikeloberfläche beeinflusst. ^{54,55} Aus diesem Grund wurde ein exemplarischer Vergleich zwischen einem Wasser-CPC (TSI 3785) und dem EEPS durchgeführt. Das

⁵⁵ Petäjä T., Mordas G., Manninen H., Aalto P. P., Hämeri K. and Kulmala M.: Detection efficiency of a water-based TSI Condensation Particle Counter 3785. Aerosol Science And Technology 40 (200) p1090-1097

⁵⁴ Mordas G., Manninen H. E., Petäjä T., Aalto P. P., Hämeri K. and Kulmala M.: On Operation of the Ultra-Fine Water-Based CPC TSI 3786 and Comparison with Other TSI Models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007). Aerosol Sci. Technol. 42 (200) p152-158

EEPS ist aufgrund seines Funktionsprinzips unsensibel gegenüber den Eigenschaften der Partikeloberflächen.

Im Vergleich der Meßsignale ($C_p(t)$) ist zu erkennen, dass der Wasser-CPC eine deutlich reduzierte Zähleffizienz zeigt, wenn der Schwerpunkt der Emission bei Partikeln mit Durchmesser ≤ 50 nm liegt (Abb. 50 links). Tragen auch Partikel > 50 nm zur Emission bei (Abb. 50 rechts), so sind die Abweichungen deutlich kleiner. Die reduzierte Zähleffizienz ist auf die hydrophoben Oberflächeneigenschaften der emittierten Aerosole zurückzuführen. Aufgrund des Größeneffekts wäre die Ermittlung einer Korrekturfunktion schwierig. Wasser-CPCs werden daher zur Messung von Partikelemissionen aus Bürogeräten nicht empfohlen.



Oben: $C_p(t)$ -Kurven für EEPS (schwarz) und W-CPC TSI 3785 (blau) in der Druck- und Nachlaufphase. Unten: Partikelgrößenverteilungen in Bereitschafts- Druck- und Nachlaufphase. Farbkode: Partikelanzahlkonzentration, vertikale Achsen: Partikeldurchmesser [nm]; alle horizontale Achsen: Zeit [hh:mm]

Abb. 50: Effekt der Zähleffizienz eines wasserbasierten CPCs, abhängig von der Partikelgröße, gezeigt an Beispielspektren von LPD7 (links) und 9 (rechts)

Das EEPS der BAM wurde im Jahr 2010 während eines Kalibrierworkshops des Schweizer Bundesamts für Metrologie (METAS) mit verschiedenen CPCs verglichen. Mit einem CAST (Combustion Aerosol Standard) -Generator für Rußpartikel wurden hierbei Partikel verschiedener Durchmesser und Anzahlkonzentrationen an einem Messplatz zur Verfügung gestellt. Die Daten dieses Workshops wurden benutzt, um

eine Korrekturfunktion für das EEPS zu entwickeln. In der folgenden Abbildung ist der Effekt dieser Korrektur im Vergleich mit den Messdaten von CPCs dargestellt. Für 90 Parallelmessungen von EEPS und B-CPC ergibt sich über 4 Größenordnungen eine deutlich bessere Übereinstimmung der korrigierten EEPS-Daten.

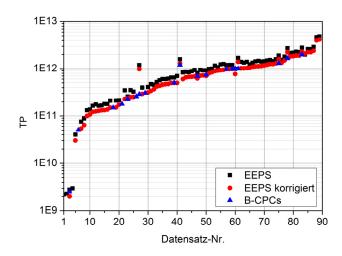


Abb. 51: Vergleichsgröße TP, berechnet aus unkorrigierten und durch Kalibrierung korrigierten EEPS-Messdaten im Vergleich mit B-CPC-Daten

Einfluss von gefitteten Hilfsparametern und Auswertealgorithmen auf quantitative Ergebnisse

Im Kapitel 4.2.1 wurde das mathematische Model der Berechnung quantitativer Ergebnisse vorgestellt: Als empirische Größe geht der Partikelverlustfaktor β ein, der bei jeder Auswertung durch einen Fit bestimmt wird. In der folgenden Abbildung sind für die 1 m³- und die 5 m³-Kammern der BAM die aus den Messdaten ermittelten Werte aufgetragen.

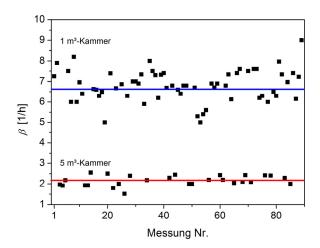


Abb. 52: Partikelverlustfaktor β [1/h] in den 1 m³- und 5 m³- Emissionsmesskammern der BAM

Zwar streuen die in der 1 m³-Kammer ermittelten Werte etwas stärker als die der 5 m³-Kammer, diese Streuungen in β beeinflussen die berechneten Ergebnisse im Vergleich mit anderen zur Streuung beitragenden Faktoren nur unwesentlich, d.h. um weniger als 20 %.

Die in Kapitel 4.2.1 verwendete totale Anzahl emittierter Partikel TP (siehe Formel 4) kann auch nach folgendem Näherungsverfahren berechnet werden, wenn die Zeitpunkte t_{start} und t_{stop} zuvor bestimmt wurden:

1. Aus dem Datensatz der geglätteten Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$ wird die Differenz, ΔC_p [cm⁻³], zwischen den Zeitpunkten t_{start} und t_{stop} berechnet:

$$\Delta C_{p} = C_{p} \left(t_{stop} \right) - C_{p} \left(t_{start} \right) \tag{7}$$

2. Aus $C_p(t)$ wird das arithmetische Mittel C_{av} [cm⁻³] zwischen den Zeitpunkten t_{start} und t_{stop} berechnet. Der Index n steht dabei für die Anzahl der Messwerte zwischen den Zeitpunkten t_{start} und t_{stop} .

$$C_{av} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_{p,i}}{n}$$
 (8)

3. TP ergibt sich dann aus:

$$TP = V_{K} \left(\frac{\Delta C_{p}}{t_{stop} - t_{start}} + \beta \cdot C_{aV} \right) \left(t_{stop} - t_{start} \right)$$
 (9)

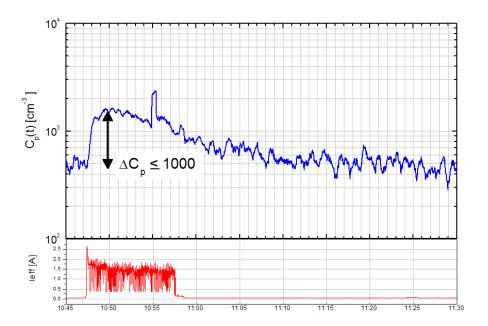
 ΔC_p : Differenz von $C_p(t)$ zwischen t_{start} und t_{stop} , [cm⁻³]

 C_{AV} : arithmetisches Mittel von $C_p(t)$ zwischen t_{start} und t_{stop} , [cm⁻³]

 V_k : Prüfkammervolumen [cm³] \mathcal{B} : Partikelverlustrate [s¹¹]

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der etwas einfacheren Berechnung, deshalb wurde es für das Prüfverfahren im Anhang S-M der RAL-UZ-122 übernommen. Für $\Delta C_p \leq 1000~{\rm cm}^{-3}$ ist eine Berechnung von TP nicht sinnvoll, da alle einfließenden Größen nicht mit der erforderlichen Präzision aus den Messwerten bestimmt werden können. Im Anhang S-M der RAL-UZ-122 wird eine Regelung für diesen Fall vorgeschlagen, der in der folgenden Abbildung illustriert ist. In diesen Fällen wird die Messgröße TP als nicht quantifizierbar bezeichnet.

91



Vertikale Achsen, oben: Partikelemissionsrate [1/d], unten: Stromaufnahme [Ampere]. Horizontale Achsen: Zeit [hh:mm].

Abb. 53: Partikelanzahlkonzentration während und nach der Druckphase für ein LPD mit sehr geringer Partikelemission

4.2.5 Zusammenfassung der quantitative Messungen

Die quantitativen Messungen haben gezeigt, dass Partikelemissionen aus LPD sich hinsichtlich Menge und Größenverteilung der Partikel voneinander unterscheiden. Beiträge oberhalb 1 µm Partikeldurchmesser zur Zahl der freigesetzten Partikel sind an der Nachweisgrenze der eingesetzten zählenden Messverfahren und können gegenüber Beiträgen aus dem Größenbereich bis etwa 300 nm vernachlässigt werden. Die Unterschiede der Partikelgrößenverteilungen und ihre beobachteten zeitlichen Veränderungen machen ein nach Partikelgrößenklassen differenzierendes Vergabekriterium für die Prüfung nach RAL-UZ-122 nicht sinnvoll. Deshalb wird die über den relevanten Partikelgrößenbereich akkumulierte Anzahlkonzentration $C_p(t)$ als primäre Messgröße vorgeschlagen. Wie bereits dargestellt, können auf dieser Basis Vergleichsgrößen wie z.B. TP/pp oder PER₁₀ berechnet werden. Diese Vergleichsgrößen sind für einen Vergleich der Partikelemissionen von LPD sowie zur Festlegung eines Vergabekriteriums geeignet. Das hier vorgestellten Prüf- und Auswerteverfahren wurde in einem Ringversuch getestet, über den im nachfolgenden Kapitel berichtet wird. Betrachtungen zu Messfehlern und ihre Berücksichtigung bei der Überprüfung von Vergabekriterien beziehen die Ergebnisse dieses Ringversuchs mit ein und werden deshalb im Kapitel 5.3. ausführlich behandelt.

5. Ringversuch

Das aktuell von der BAM erarbeitete und als Entwurf vorliegende Prüfverfahren Anhang S-M der Vergabegrundlage RAL-UZ-122 für den Blauen Engel beschreibt, ebenso wie die mit zeitlichem Vorlauf entwickelte und im Jahr 2010 verabschiedete Norm ECMA-328, 5th edition,⁵⁶ eine Methode zur Messung der Partikelanzahlkonzentration. Messungen der Emission von feinen- und ultrafeinen Partikeln mit zählenden Verfahren zum Zweck der Bildung und Überprüfung von Beurteilungskriterien oder der Vergabe von Gütesiegeln, sind gegenwärtig eine fachlich anspruchsvolle Aufgabe, da entsprechende nationale oder internationale Standards bezüglich der Kalibrierung von Messgeräten erst seit kurzem verfügbar oder noch in der Entwicklung sind. 57,58 Ein wichtiges erstes Beispiel für anzahlbasierte Messung von UFP-Emissionen zum Zweck der Regulierung von Umweltbelastungen ist in der europäischen EURO 6 Fahrzeugabgasregelung⁵⁹ enthalten. Der methodische Teil der EURO 6, der Emissionen > 23 nm Partikeldurchmesser berücksichtigt, wurde in der Arbeitsgruppe des Particle Measurement Programme der UN/ECE⁶⁰ entwickelt. Ein wesentlicher Aspekt bestand in der Absicherung der intra- und inter-Laboratory Vergleichbarkeit und Qualität der Messungen durch Ringversuche. 61,62 Die tatsächlich auftretenden Messungenauigkeiten sowie die Probleme bei der Reproduzierbarkeit (Vergleichspräzision und Wiederholpräzision) konnten erst auf empirischer Basis ermittelt werden.

⁵⁶ ECMA-328, Dezember 2010, 5th Edition, Determination of Chemical Emission Rates from Electronic Equipment, ECMA, Genf

⁵⁷ ISO 15900, 2009, Determination of particle size distribution - Differential electrical mobility analysis for aerosol particles

⁵⁸ ISO 27891 - Entwurf, Aerosol particle number concentration - Calibration of condensation particle number counters

⁵⁹ Verordnung (EG) Nr. 715/2007 vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge

⁶⁰ Homepage der Arbeitsgruppe: http://live.unece.org/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29grpe/pmp22.html

⁶¹ Giechaskiel B. et.al.: Particle Measurement Programme (PMP) Light-Duty Inter-Laboratory Exercise: Repeatability and Reproducibility of the Particle Number Method, Aerosol Science and Technology 42, Iss. 7 (2008)

⁶² Giechaskiel B. et.al.: Evaluation of the particle measurement programme (PMP) protocol to remove the vehicles' exhaust aerosol volatile phase, Science of the Total Environment Vol. 408, Iss. 21 (2010)

Eine lediglich auf ein einzelnes Labor gestützte Analyse der Reproduzierbarkeit hätte die Abweichungen unterschätzt. Es ist zudem auch aus diversen Messworkshops und Gerätevergleichen der letzten Jahre⁶³ bekannt, dass selbst unter gut kontrollierten Bedingungen und mit eng definierten Aerosolen u.U. erhebliche Abweichungen auftreten können.

Vor diesem Erfahrungshintergrund war es sinnvoll, dass vor Beratung über die neue RAL-UZ-122 Vergabegrundlage und auch schon begleitend zur Diskussion um Vergabekriterien praktische Erprobungen zur Sicherstellung der Qualität der Erfassung der Partikelemissionen aus Bürogeräten im Rahmen eines Ringversuches durchgeführt werden. Eine entsprechende Erweiterung des UFOPLAN Forschungsprojekts fand die ungeteilte Zustimmung im projektbegleitenden Expertenkreis sowie des Umweltbundesamts. Die im Ringversuch gewonnenen Daten bieten gemeinsam mit den übrigen Messdaten dieser Studie die Möglichkeit zur Abschätzung der Messunsicherheit des Prüfverfahrens.

5.1 Quantitative Untersuchungen im Ringversuch

Teilnehmer

Für den Ringversuch wurden 5 Teilnehmer (je ein Labor aus den USA und Japan, 3 Teilnehmer aus Deutschland) aus dem Kreis der für die derzeit gültige RAL-UZ-122 akkreditierten Prüflabore ausgewählt. Die Zahl der an einer Teilnahme interessierten Institute war höher als die maximal mögliche Teilnehmerzahl; herstellerunabhängigen Instituten wurde Vorrang gegeben. Die Teilnehmer inklusive BAM werden im Folgenden anonymisiert mit Labor 1 bis Labor 6 bezeichnet; die Nummerierung entspricht nicht der chronologischen Reihenfolge der Messungen.

Den Teilnehmern sei an dieser Stelle herzlich für die engagierte Mitwirkung, besonders auch bei der Beseitigung unerwarteter Probleme sowie für die rasche Durchführung, Auswertung und Bereitstellung der Messdaten gedankt.

⁶³ Kalibrierworkshops METAS, Schweiz, http://www.metas.ch/metasweb/Fachbereiche/Partikel und Aerosole

Messgeräte und Einrichtungen, Bürogeräte und Prüfmethode

Folgende Partikelmesstechnik und Prüfkammern standen in den Laboren zur Verfügung:

Tab. 19: Ausrüstung der Teilnehmer des Ringversuchs

	Partikelmess-	ETC					
Labor	technik	Größe [m³] / Wandmaterial	Nomineller Luftwechsel Vorlauf / Druckphase [h ⁻¹]				
1	B-CPC (TSI 3776) FMPS ¹	2 / Edelstahl	1/4				
2	B-CPC (Grimm 5.414) W-CPC (TSI 3785) EEPS ¹ SMPS (TSI 3936)	1 / Edelstahl 5 / Edelstahl	1/4 1/1				
3	FMPS ¹	1 / Glas	1/3				
4	B-CPC (Grimm 5.403)	1,25 / Edelstahl	k. A.				
5	B-CPC (Grimm 5.414)	1 / Edelstahl	5 / 4 - 5				
6	B-CPC (TSI 3775) EEPS ¹	1 / Edelstahl	1/4				

¹ TM TSI Inc.

Es wurden CPCs mit Butanol als Arbeitsflüssigkeit verwendet. Aus dem für das Forschungsprojekt gebildeten Bürogerätepool wurden die LPD Nr. 8 und 10 für den Ringversuch ausgewählt, die im Folgenden als D8 und D10 bezeichnet werden. Ausschlaggebend für die Auswahl waren:

- der signifikante Unterschied in der Menge der emittieren Partikel pro gedruckter Seite,
- die unterschiedliche Streuung in den in der BAM wiederholt gemessenen Emissionsdaten,
- die gleiche Druckgeschwindigkeit und die damit nahezu gleiche Seitenzahl in der Druckphase,
- 4. die Möglichkeit, einen farb- und einen s/w-Drucker zu vergleichen, und
- 5. die im Vergleich mit anderen Geräten relativ geringe Störanfälligkeit.

Die folgende Tabelle stellt die wichtigsten Daten dieser Geräte zusammen:

Tab. 20: Daten der im Ringversuch eingesetzten Bürogeräte

Gerät	D8	D10	
Funktion(en)	Drucker	Drucken, Kopieren, Scannen, Fax	
Art	Tischgerät	Tischgerät	
Volumen [m³]	0,138	0,110	
Druckgeschwindigkeit [p /min] farbig s/w	21 21	n. a. 21	
Lüftungstyp	Blower	Blower	

Der Lüftungstyp "Blower" kennzeichnet Geräte, die über einen Ventilator an mindestens einer Gehäuseöffnung Luft ausstoßen.

Die Geräte wurden jeweils mit OEM-Tonerkartuschen (OEM = Original-Equipment-Manufacturer, Erstausstatterqualität) ausgestattet und in Originalverpackung an die Labore versendet. Als Papiersorte wurde - wie bei den vorausgegangenen Messungen in der BAM - ausschließlich der Typ DeskTop X'tensa 80 g/m² (Hersteller: IGEPA, Vertrieb: Roy Schulz GmbH) verwendet. Das Papier stammt aus einer Lieferung und wurde den Teilnehmern aus dem Vorrat der BAM zugeteilt und mit den Geräten versendet. Es war beabsichtigt, Geräte zu verwenden, die bereits vor dem Ringversuch im Umfang von mehr als 1000 Ausdrucken durch die Messungen an der BAM beansprucht waren. Aufgrund irreparabler, transportbedingter Beschädigungen mussten während des Ringversuchs neue Ersatzgeräte beschafft werden. Dadurch bedingt ist ein zusätzlicher Aspekt, nämlich der Serienvergleich von Geräten gleichen Typs, hinzugekommen. Dieser Aspekt wurde bisher aufgrund des erheblichen Kosten- und Zeitaufwands noch nicht systematisch untersucht.

In der nachfolgenden Tabelle sind die vorbeanspruchten Originalbürogeräte aus dem Pool der BAM mit #1 gekennzeichnet, die nachbeschafften Seriengeräte sind entsprechend fortlaufend nummeriert. Die Tabelle gibt an, welche Seriengeräte in den Laboren jeweils verwendet wurden.

Tab. 21: Verteilung der Serienbürogeräte auf die teilnehmenden Labore

Labor	D8	D10
1	#1	#3
2	#1	#1
3	#1	#1
4	#1	#2
5	#2	#2
6	#2	#4
Kontrollmessung	#1	#2

Die Ringversuchsteilnehmer waren aufgefordert, an den Bürogeräten je mindestens eine Partikelemissionsmessung entsprechend Abschnitt 8.6 des Standards ECMA-328 durchzuführen und eine Ergebnisauswertung nach diesem Standard vorzunehmen. Einige Labore haben Mehrfachmessungen durchgeführt. Der BAM wurden die Original-Messdaten für eine Zweitauswertung zur Verfügung gestellt. Nach Rücklieferung der Geräte an die BAM erfolgte dort eine Kontrollmessung der Partikelemissionen. Aufgrund der Beschädigungen konnte nicht an allen Seriengeräten eine Kontrollmessung durchgeführt werden.

5.2 Ergebnisse

In allen Laboren wurde die Prüfung gemäß ECMA-328 erfolgreich durchgeführt. Bei einigen Anlieferungen wiesen, wie bereits oben erwähnt, besonders die per Luftfracht transportierten Geräte Beschädigungen und z.T. sehr erhebliche Verschmutzungen durch austretendes Tonerpulver auf. Trotz Vorsorgemaßnahmen, wie die vorherige Entnahme und dichter Verpackung sämtlicher Verbrauchsmaterialien und Behälter mit Überschuss-Toner, konnten die Verschmutzungen nicht vollständig vermieden werden. Die betroffenen Geräte wurden in den Laboren jeweils vor der Messung gereinigt. Hierbei wurde in keinem Fall ein externer Fachservice in Anspruch genommen. Zwischen den Verschmutzungen und den Resultaten der Partikelemissionsmessungen konnte keine Korrelation gefunden werden. Insbesondere konnte eine durch die Verschmutzungen bedingte signifikante Erhöhung der Partikelemissionen nicht beobachtet werden.

Die Angaben in der Tabelle 22 basieren, soweit nicht anders angemerkt, auf den Auswertungen der in ECMA-328 definierten Messgröße TP (Total Number of Emitted Par-

ticles). Die Zahl der gedruckten Seiten und damit die Druckphasenlängen wurde von den Laboren leicht unterschiedlich gewählt: Für die Messung an D8 wurden zwischen 190 und 250 Seiten und für die Messung an D10 zwischen 210 und 250 Seiten ausgedruckt. Deshalb wird in der Tabelle 22 sowie im Folgenden als Vergleichsparameter der als TP/pp (Total Particles per printed pages) bezeichnete Quotient aus TP und der Seitenzahl in der Druckphase verwendet. In zwei Fällen traten Fehler in der Auswertung auf: In einem Fall wurde das Auswerteverfahren nach ECMA-328 fehlerhaft durchgeführt, im zweiten Fall war die Auswertung richtig durchgeführt worden, das Protokoll enthält jedoch in der Ergebnisdarstellung einen trivialen Rechenfehler.

Tab. 22: Messergebnisse des Ringversuchs

	T		T	
Labor	D8 (f) TP/pp	D10 (s/w) TP/pp	Prüfablauf	Ergebnis- Berechnung
1	8,3E9 7,4E9	3,2E9 * 8,8E8	ok	ok
2	4,2E9 5,9E9 4,3E9 5,1E9	8,2E8 1,1E9 * 6,3E8 5,1E8 3,1E8 2,6E8 4,8E8 6,2E8	ok	ok
3	5,3E9	1,1E8	ok	ok
4	3,5E9 3,4E9 3,2E9	2,2E8 1,6E8 2,0E8 2,1E8 1,5E8	Problem bei Wahl und Reproduzierbar- keit der Druck- phasendauer	Fehler ¹
5	3,5E9 3,3E9	8,5E7 * 1,6E8	ok	Fehler ²
6	6,4E9	3,7E8	ok	ok
Kontrolle	5,5E9	4,7E8	ok	ok

¹ Fehler in der Berechnung, Datenauswertung erfolgte nur durch BAM

Der Vergleich aller Ergebnisse nach Laboren ist in Abb. 54 gezeigt. Der Kontrollwert wurde nach Rücklieferung der Geräte an die BAM gemessen. Drei rot markierte Werte für D10 werden als gerätebedingte Ausreißer bewertet, da sie weit vom Mittelwert über

² Fehler in der Ergebnisdarstellung, Korrektur durch BAM

^{*} als Ausreißer nicht in Wertung berücksichtigt

alle Labore entfernt sind und die Werte der Labore für D8 keine Auffälligkeit zeigen. Die Messergebnisse im Ringversuch lassen eine signifikante Unterscheidung der Partikelemissionen aus den Geräten D8 und D10 zu. Beiträge zu der beobachteten Streuung der Messergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

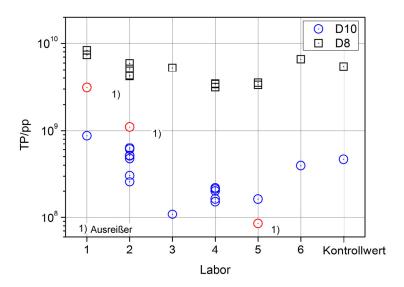


Abb. 54: Vergleich der Einzelergebnisse der Labore

In Abb. 55 werden jeweils für D8 und D10 die Ergebnisse der Labore mit der Zweitauswertung derselben Messdaten durch die BAM verglichen. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

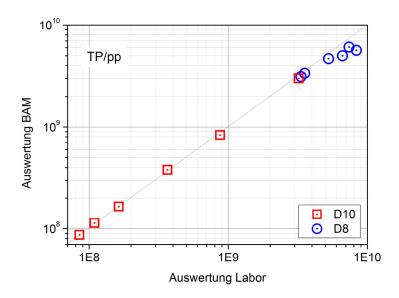


Abb. 55: Vergleich zwischen Labor- und Zweitauswertung

In Abb. 56 ist der Vergleich der Ergebnisse sortiert nach den verwendeten Aerosolmessgeräten dargestellt; Ausreißerwerte sind nicht eingetragen. Parallelmessungen
mit verschiedenen Aerosolmessgeräten waren nicht Bestandteil des Ringversuchs.
Auffallend ist die generelle gute Übereinstimmung zwischen den Geräten TSI 3775
(CPC) und EEPS. Die Kondensationspartikelzähler 2) und 3) haben dagegen bei jeweils enger Streuung niedrigere Werte gemessen.

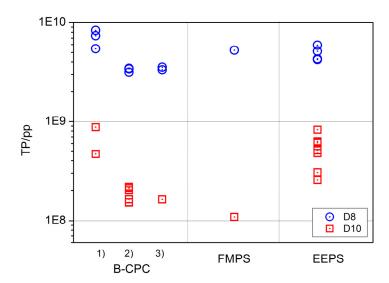
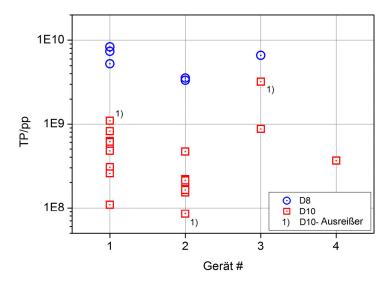


Abb. 56: Vergleich der Ergebnisse verschiedener Aerosolmessgeräte: 1) TSI- CPC 3775; 2) Grimm-CPC 5.403; 3) Grimm-CPC 5.414

Wird die Streuung der Daten jeweils getrennt nach Messgeräten analysiert, so ist erkennbar, dass die individuelle Reproduzierbarkeit der Emissionen für die beiden Geräte sehr unterschiedlich ausfällt. Der Serieneinfluss auf die Streuung der Ergebnisse liegt innerhalb der Streuung der individuellen Einzelwerte eines Geräts. Der Zusammenhang ist in Abbildung 57 gezeigt. Zum besseren Vergleich wurden hier für D10 nur Messwerte der relativ gut übereinstimmenden Messgeräte EEPS und TSI CPC 3775 verwendet. Der Streueinfluss unterschiedlicher Messgeräte ist bei dieser Darstellung daher klein. Für D8 wurden alle vorhandenen Messwerte berücksichtigt.



Berücksichtigt sind für D10 nur Messwerte der Messgeräte EEPS und TSI 3775; Ausreißerwerte sind mit dargestellt

Abb. 57: Vergleich der Ergebnisse aus Geräteserien

Der Einfluss der Kammergröße auf die Ergebnisse ist in Abb. 58 dargestellt. Hier wurden Messwerte aus zwei Laboren verwendet. Die Messwerte der CPCs Grimm-5.403 und -5.414 wurden zum Vergleich der Streuung auf einer breiteren Datenbasis um einen konstanten Faktor korrigiert und als gefüllte Symbole dargestellt; Ausreißerwerte sind nicht enthalten.

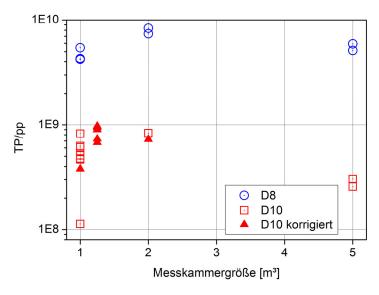


Abb. 58: Vergleich der Ergebnisse aus Messkammern unterschiedlicher Größe

Es bestehen keine starken Korrelationen und kein Trend zwischen Messwerten und Kammergrößen. Zusammengefasst tragen folgende Faktoren unterschiedlich stark zur Streuung der Messergebnisse bei:

- 1. Stabilität der Auswertealgorithmen des Prüfverfahrens
- 2. Reproduzierbarkeit der Partikelemissionen (individuelle prüfobjektbedingte Streuung)
- 3. Serieneinfluss der Streuung der Partikelemissionen
- von der Prüfobjektbeanspruchung abhängige Einflüsse auf die Partikelemissionen
- 5. messtechnisch bedingte Abweichungen zwischen Laboren

Der Faktor 1 kann vernachlässigt werden, das Auswerteverfahren ist stabil und Ergebnisse sind unabhängig vom Auswerter. Der Faktor 2 ist dominant: Alle D8-Seriengeräte streuen nur relativ gering, hingegen ist eine deutlich größere Streuung bei allen D10-Seriengeräten erkennbar. Der Serieneinfluss liegt in der Größenordnung der Reproduzierbarkeit der Emissionen, es trat nur ein offensichtlicher Ausreißer bei einem der D10-Seriengeräte im Ringversuch auf. Die Faktoren 2 und 3 können auf der vorhandenen Datenbasis nicht getrennt bewertet werden. Faktor 4 ist nicht dominant: Beanspruchungsabhängige Einflüsse, also insbesondere Veränderungen des Partikelemissionsverhaltens mit der Gesamtzahl der gedruckten Seiten, können zwar nicht ausgeschlossen werden, die gute Übereinstimmung der Kontrollmessungen mit den zuvor gemessenen Werten deutet jedoch darauf hin, dass dieser Effekt nicht besonders groß ausfällt. Ein systematischer Trend ist zudem nicht zu erkennen. Das Prüfverfahren RAL-UZ-122, Anhang S-M limitiert diesen Faktor zudem durch eine Beschränkung der Gerätevorbeanspruchung. Der Faktor 5 - die messtechnische Abweichung zwischen den Laboren - trägt erkennbar, insbesondere bei D10, zur Streuung bei. Hier gehen die Größe der Prüfkammer und in stärkerem Maße die Abweichungen der verwendeten Messgeräte ein. Für beide Bürogeräte ist dieser Faktor jedoch jeweils vergleichbar mit der bereits diskutierten Reproduzierbarkeit der Emissionen.

Zusammenfassung: Ergebnisse Ringversuch

Die beobachteten Ergebnisabweichungen zwischen den Laboren werden maßgeblich durch die in einem Fall relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Partikelemissionen sowie durch die messtechnischen Abweichungen beeinflusst. Während die Reproduzierbarkeit der Emissionen eine direkte, nicht beeinflussbare Eigenschaft des Prüfobjekts ist, könnten die messtechnischen Abweichungen - insbesondere die Abweichun-

gen der Messgeräte - im Prinzip durch Korrekturfaktoren oder durch Kalibrierung ausgeglichen werden. Der Umfang des Ringversuchs erlaubt keine detaillierte multifaktorielle Analyse, auf deren Grundlage eine solche Korrektur erfolgen könnte. Eine Verringerung der beeinflussbaren Streufaktoren ist wünschenswert, aber keine Voraussetzung zur Anwendung des Verfahrens für Produktprüfungen. Die Erfahrungen aus dem Ringversuch machen eine konservative Abschätzung der Messunsicherheit möglich. Damit ist das Prüfverfahren anwendbar, wenn nicht zu strenge Ansprüche an die Messunsicherheit bzw. an die signifikante Unterscheidbarkeit von Partikelemissionen gestellt werden. Dies muss bei der Festlegung von Vergabekriterien und Vergabewerten berücksichtigt werden.

In den Prüfprotokollen wurden keine grundsätzlichen Probleme mit dem Prüfablauf berichtet. Die aufgetretenen Fehler bei der Ergebnisberechnung gaben Anlass zu einer entsprechend verbesserten Anleitungen im Anhang S-M der RAL-UZ-122.

Insgesamt kann der Ringversuch als Nachweis dafür gewertet werden, dass der Standard ECMA-328 eine brauchbare Basis für das Prüfverfahren RAL-UZ-122, Anhang S-M darstellt.

5.3 Abschätzung der Unsicherheit für eine Einzelmessung nach RAL-UZ-122, Anhang S-M

Bei jeder Produktprüfung nach RAL-UZ-122, Anhang S-M stellt die Messung der Partikelemission eine Einzelmessung dar. Die zur Messunsicherheit dieser Einzelmessung beitragenden Faktoren können methodisch bedingt nicht einzeln quantifiziert werden. Damit scheidet eine individuelle Ermittlung der Messunsicherheit bei jeder Einzelmessung aus. Eine Typ B -Evaluierung der Messunsicherheit nach dem Leitfaden GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement)⁶⁴ ist jedoch machbar unter der Voraussetzung, dass die Streuung der Messwerte realistisch abgeschätzt werden kann. Hierfür kann das vorhandene Datenmaterial herangezogen werden. Für zwei Prüfobjekte stehen insgesamt ca. 20 unter vergleichbaren Bedingungen gewonnene Messergebnisse aus dem Ringversuch sowie Messungen der BAM zur Verfügung. Auf dieser Datenbasis werden im Folgenden zwei Abschätzungen der Messunsicherheit

⁶⁴ Guide to the expression of Uncertainty in Measurement GUM (JCGM 2008), siehe auch die deutsche Vornorm DIN V ENV 13005 (aktuelle Ausgabe:1999-06)

vorgenommen, die bei konservativer Auslegung zur Abschätzung der maximalen Messunsicherheit einer Einzelmessung nach RAL-UZ-122 herangezogen werden können.

5.3.1 Abschätzung der Unsicherheit ohne Kenntnis der Verteilung der Messwerte Zur Analyse der Streuung wurden aus den Messdaten der Tabelle 22 die in Tab. 23 aufgeführten statistischen Parameter berechnet. Die als Ausreißer markierten Messwerte wurden hierbei nicht berücksichtigt:

Tab. 23: Statistische Parameter der Ergebnisse des Ringversuchs

Parameter		D8 (f) TP/pp	D10 (s/w) TP/pp
arithmetisches Mittel:	9	4,6E9	4,9E8
maximaler Einzelwert:	X max	8,3E9	8,8E8
minimaler Einzelwert:	X min	3,3E9	1,1E8
Spannweite aller Messwerte:	Δх	5,0E9	7,7E8
maximale Spannweite innerhalb einer Serie:	Δs	5,2E9	3,0E8
maximale Spannweite innerhalb eines Labors:	ΔL	1,7E9	3,7E8

Bei einer Typ B -Evaluierung der Messunsicherheit nach GUM, Abschnitt 4.3.7, wird ein maximales Intervall mit Breite abgeschätzt, in dem alle Messwerte praktisch mit der Wahrscheinlichkeit 1 liegen. Eine Abschätzung der Unsicherheit erfolgt dann also nicht unter der Annahme einer kontinuierlichen Verteilung der Messwerte (z.B. Normalverteilung oder logarithmische Normalverteilung). Aus diesem Intervall ergibt sich als Messunsicherheit:

$$u = \frac{x_{max} - x_{min}}{\sqrt{12}} \tag{10}$$

Der Erwartungswert der Messgröße ist dann der Mittelpunkt des Intervalls:

$$m = \frac{x_{max} + x_{min}}{2} \tag{11}$$

Auf Basis eines Vergleichs von 10 Bürogeräten ist die Annahme berechtigt, dass das Gerät D10 ein Repräsentant der maximal zu erwartenden Streuung von Messergebnissen ist.

Das maximale Unsicherheitsintervall der Messergebnisse für D10 kann demnach mit:

$$u_{max} = \frac{\Delta_{X_{D10}}}{\sqrt{12}} \tag{12}$$

abgeschätzt werden, wobei der Wert Δ_{XDI0} aus Tabelle 23 verwendet wird. Die relative Unsicherheit einer Einzelmessung der Partikelemission nach RAL-UZ-122, Anhang S-M ergibt sich danach - maximal abgeschätzt - zu:

$$\delta = \frac{u_{max}}{m_{D10}} = 0.45 \tag{13}$$

Für einen Einzelmesswert x_i ergibt sich damit die Unsicherheit u und das Konfidenzintervall zu:

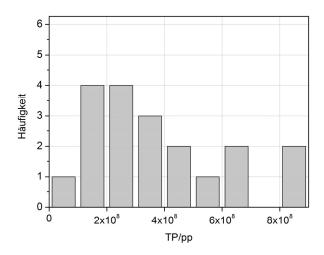
$$u = 0.45 \cdot x_i \tag{14}$$

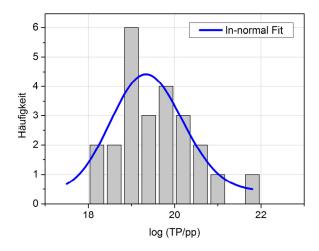
und

$$[(x_i - u) \le x_i \le (x_i + u)] \tag{15}$$

Bei dieser Maximalfehlerbetrachtung ist als ein Ergebnis des Ringversuchs festzustellen, dass die Partikelemissionen der beiden Geräte D8 und D10 signifikant unterschieden werden konnten.

5.3.2 Abschätzung der Unsicherheit bei bekannter Verteilung der Messwerte Zu Analyse der Streuung wurden als "worst case" die Messdaten für D10 aus der Tabelle 22 verwendet. Ausreißer wurden nicht berücksichtigt. Wie die Häufigkeitsanalyse zeigt, sind die Messwerte eher mit einer logarithmischen Normalverteilung als mit einer linearen Normalverteilung in Einklang zu bringen. Dies ist in den folgenden Abbildungen illustriert:





Oben: Häufigkeitsverteilung der Vergleichsgröße TP/pp auf linearer Skala Unten: Häufigkeitsverteilung der Vergleichsgröße TP/pp auf logarithmischer Skala Blaue Kurve: angepasste logarithmische Normalverteilung (natürlicher Logarithmus)

Abb. 59: Häufigkeitsverteilungen der Vergleichsgröße TP/pp für D10

Die Parameter der angepassten In-Normalverteilung für D10 sind:

Median: μ = 19,45

Std.-Abweichung: σ = 0,6924

Mit den folgenden Formeln können diese Parameter auf die lineare Skala zurücktransformiert werden: ⁶⁵

$$\sigma^* = e^{\sigma} \quad \text{und} \quad \mu^* = e^{\mu} \tag{16}$$

 σ^* wird als *multiplikative Standardabweichung* bezeichnet. Die Fehlerintervalle um μ^* ergeben sich dann zu:

$$\left[\mu^*/_{\sigma^*} \leq \mu^* \leq \mu^* \cdot \sigma^*\right] \tag{17}$$

für das Signifikanzniveau 68,3 %, sowie zu:

$$\left[\mu^{*}/(\sigma^{*})^{2} \leq \mu^{*} \leq \mu^{*} \cdot (\sigma^{*})^{2}\right]$$
(18)

für das Signifikanzniveau 95,5 %.

Die zurücktransformierten Werte sind:

Median des Vergleichsparameters TP/pp: $\mu^* = 3E8$

Std.-Abweichung: $\sigma^* = 1,9$

Für das Signifikanzniveau 95,5 % folgt schließlich als maximale Abschätzung des Fehlerintervalls einer Einzelmessung x_i der Partikelemission nach RAL-UZ-122, Anhang S-M:

$$[0,3 \cdot x_i \leq x_i \leq x_i \cdot 3,6] \tag{19}$$

_

⁶⁵ Limpert E., Stahel W. A., Abbt M.: Log-Normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues, Bio-Science, Vol. 51, No. 5 (2001) p341-352

5.3.3 Messunsicherheit und die Einhaltung von Prüfwerten

Der Vergleich von Messgrößen mit Prüfwerten erfordert den Nachweis, dass die Messgröße innerhalb bestimmter Grenzen liegt. Beim Umgang mit Prüfwerten kann entweder die Unsicherheit im analytischen Ergebnis bei der Bewertung des Vergleichs berücksichtigt werden oder aber ein Prüfwert kann, unter Berücksichtigung der typischen Messunsicherheit, gesetzt werden. Hier wird aus praktischen Erwägungen heraus die zweite Strategie verfolgt. Als Toleranzbereich wird die zuvor bestimmte maximale Messunsicherheit um den Prüfwert angenommen. Bei dieser Vorgehensweise ist eine Fehlerberechnung bei jeder einzelnen Produktprüfung nicht erforderlich. Einen einfachen Ansatz, um ein Messergebnis mit einem Prüfwert zu vergleichen, stellt die Abbildung 60 dar.

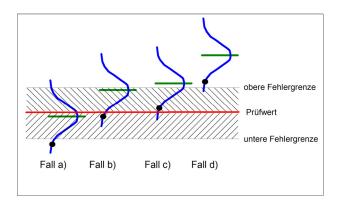


Abb. 60: Messunsicherheit und Verteilung von Messwerten - Einhaltung bzw. Überschreitung eines Prüfwerts

Der Prüfwert ist in Abbildung 60 als rote Linie gemeinsam mit seinem Toleranzbereich eingezeichnet. Mögliche Messwerte und ihre Verteilungen sind durch Punkte bzw. durch blaue Linien angedeutet. Grün markiert sind die zugehörigen maximalen Erwartungswerte, d.h. die theoretisch zu erwartenden Mittelwerte aus vielen Einzelmessungen. Bei konservativer Auslegung wird unterstellt, dass die Messpunkte jeweils an der

⁶⁷ EURACHEM/CITAC (2007): Use of uncertainty information in compliance assessment. EURACHEM/CITAC Guide, First Edition

⁶⁶ EURACHEM/CITAC (2004): Leitfaden Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, Übersetzung der 2. Auflage des EURACHEM/CITAC-Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"

Untergrenze der 95,5 % Wahrscheinlichkeitsintervalls der Verteilungen liegen. Die Fälle a) und d) beschreiben dann eine eindeutige Unter- bzw. Überschreitung eines Prüfwerts, da die entsprechenden Erwartungswerte mit hoher Wahrscheinlichkeit unterhalb bzw. oberhalb des Prüfwerts liegen. Im Fall b) ist der Messwert kleiner oder gleich dem Vergabewert. Der Erwartungswert liegt dann - wie eingezeichnet - noch innerhalb des Toleranzintervalls. Im Fall c) ist dies nicht mehr der Fall, mit einer Wahrscheinlichkeit > 50 % liegt der Erwartungswert oberhalb des Toleranzbereichs.

Die Fälle b) und c) können nach Konvention geregelt werden. Die folgende Vorgehensweise zur Interpretation von Messergebnissen wird für die Vergabegrundlage RAL-UZ-122 vorgeschlagen (vergleiche Quelle ⁶⁷, Appendix A, Fig. A1 für mögliche alternative Regelungen): Die Messunsicherheit wird teilweise zugunsten des Prüfobjekts ausgelegt. In den Fällen c) und d) gilt der Prüfwert als nicht eingehalten. In den Fällen a) und b) gilt ein Prüfwert als eingehalten. Diese Regelung ist unabhängig von der absoluten Lage der Obergrenze des Toleranzbereichs. Jedoch richtet sich die maximal akzeptierte Differenz zwischen Erwartungswert und Prüfwert nach der Obergrenze des Toleranzbereichs. Wie in 5.3.2 ausgeführt, liegt diese – maximal abgeschätzt auf dem Signifikanzniveau 95,5 % – bei dem 3,6-fachen Prüfwert, wenn eine logarithmische Normalverteilung der Messwerte angenommen wird. Wird hingegen eine Gleichverteilung der Messwerte angenommen, so liegt die obere Toleranzgrenze beim 1,45-fachen des Prüfwerts. Für beide Auslegungen lassen sich Argumente finden.

Zum Vergleich des Prüfwerts mit einem Messwert sollte dieser als Zehnerpotenz angegeben und auf eine Dezimalstelle aufgerundet werden (das heißt. z. B. 1,5E8 anstatt 0,15E9 oder 15E7).

6. Ergänzende Abbildungen

6.1 Ergänzende Abbildungen zu Kap. 4.1

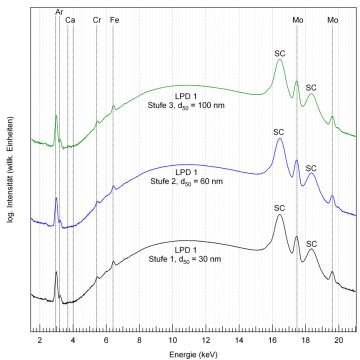


Abb. 8-1: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 1 mit Zuordnung der detektierten Elemente

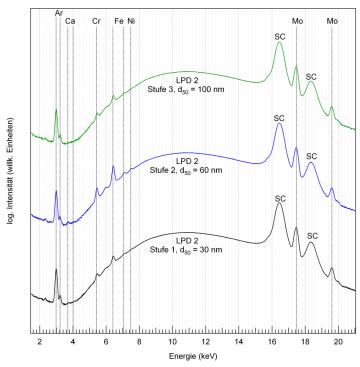


Abb. 8-2: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 2 mit Zuordnung der detektierten Elemente

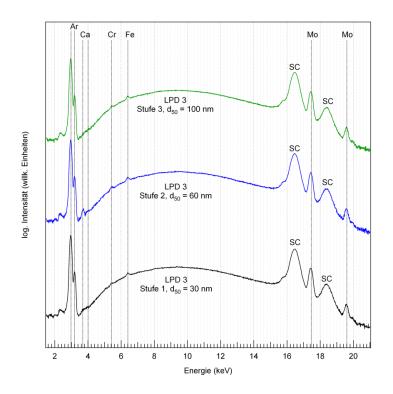


Abb. 8-3: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 3 mit Zuordnung der detektierten Elemente

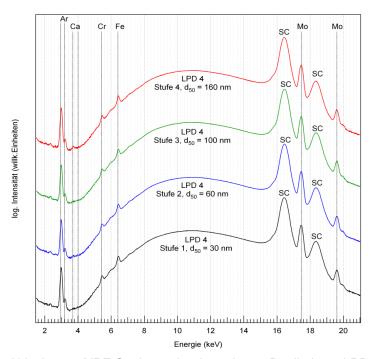


Abb. 8-4: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 4 mit Zuordnung der detektierten Elemente

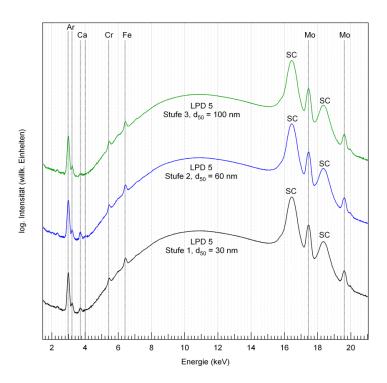


Abb. 8-5: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 5 mit Zuordnung der detektierten Elemente.

Abb. 8-6: nicht vorhanden Abb. 8-7: siehe Abbildung 8

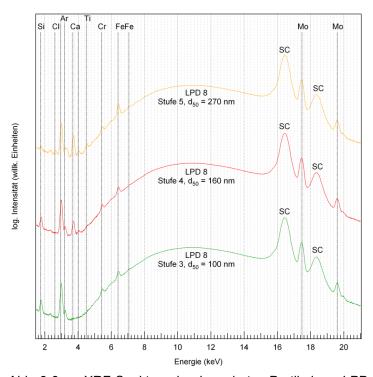


Abb. 8-8: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 8 mit Zuordnung der detektierten Elemente

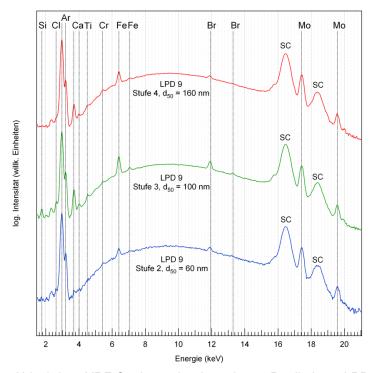


Abb. 8-9: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 9 mit Zuordnung der detektierten Elemente

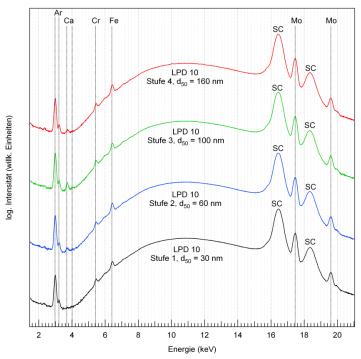


Abb. 8-10: XRF-Spektren der deponierten Partikel von LPD 10 mit Zuordnung der detektierten Elemente

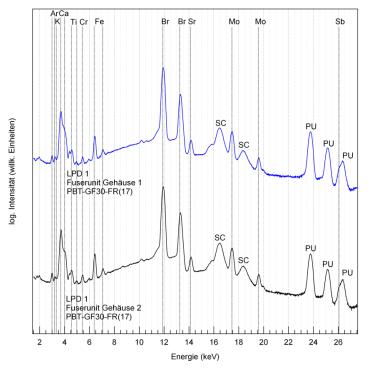


Abb. 10-1: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 1

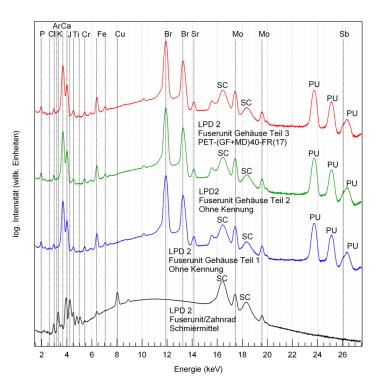


Abb. 10-2: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 2

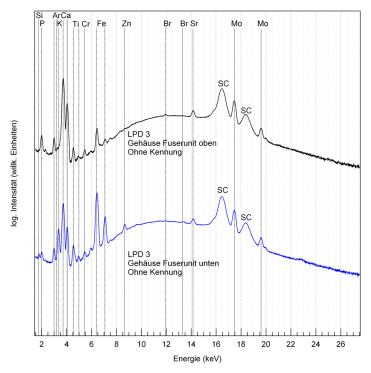


Abb. 10-3: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 3

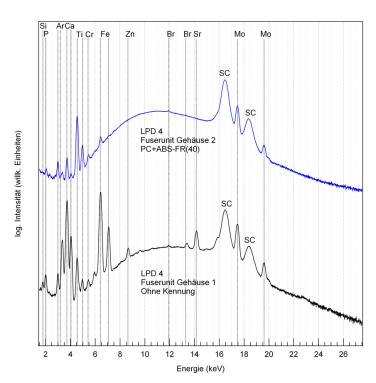


Abb. 10-4: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 4

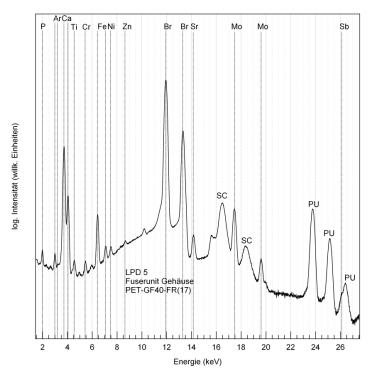


Abb. 10-5: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 5

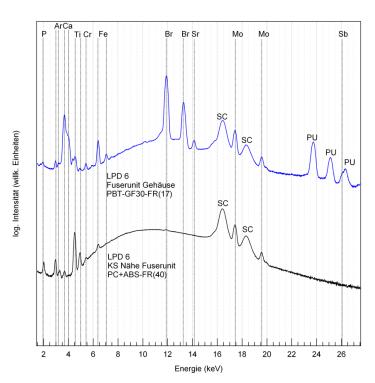


Abb. 10-6: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 6

Abb. 10-7: siehe Abbildung 10

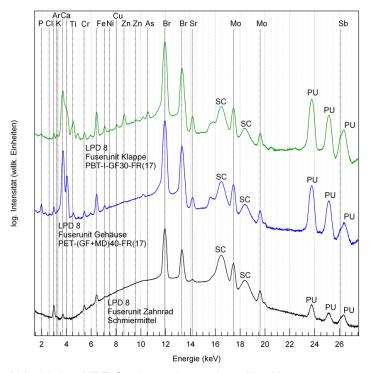


Abb. 10-8: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 8

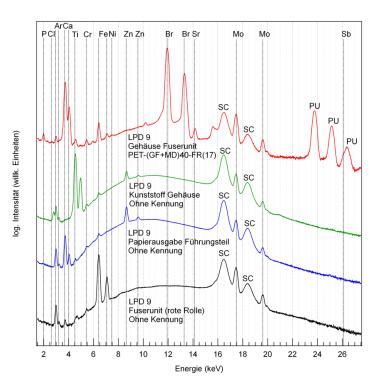


Abb. 10-9: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 9

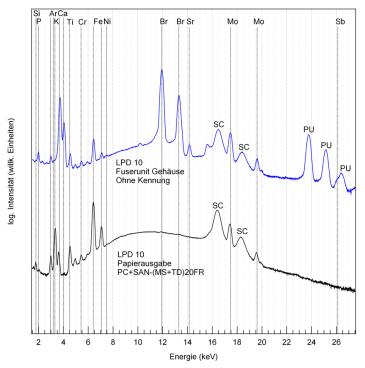


Abb. 10-10: XRF-Spektren der strukturellen Komponenten von LPD 10

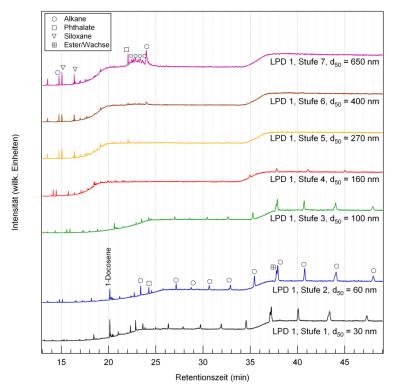


Abb. 12-1: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 1

Abb. 12-2: siehe Abbildung 12

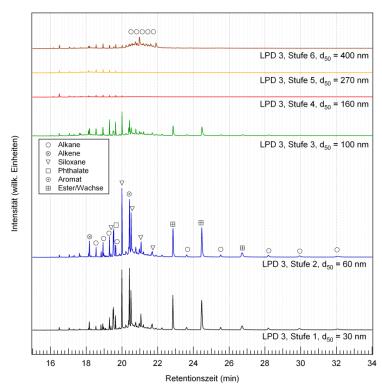


Abb. 12-3: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 3

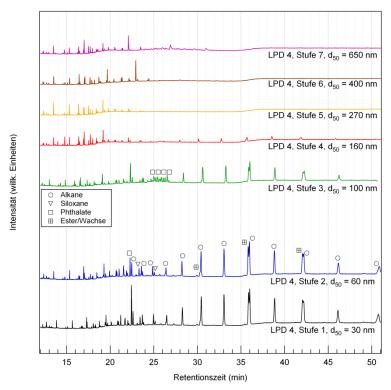


Abb. 12-4: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 4

Abb. 12-5: siehe Abbildung 14

Abb. 12-6: Analyse wurde nicht durchgeführt

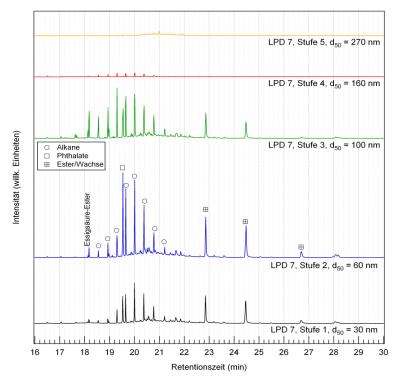


Abb. 12-7: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 7

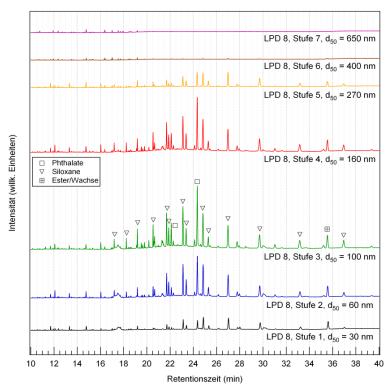


Abb. 12-8: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 8

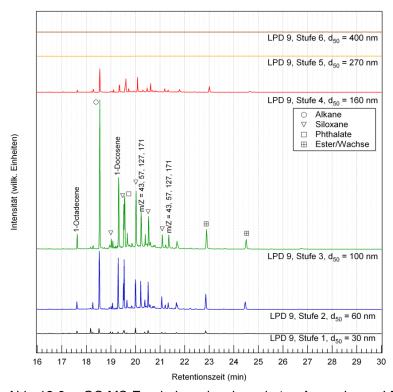


Abb. 12-9: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 9

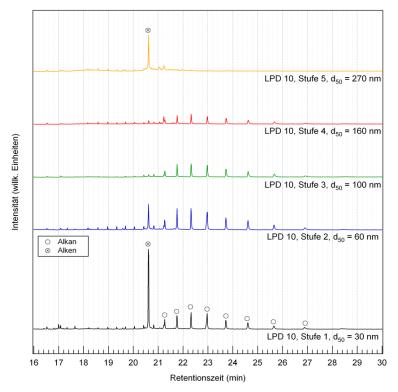


Abb. 12-10: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 10

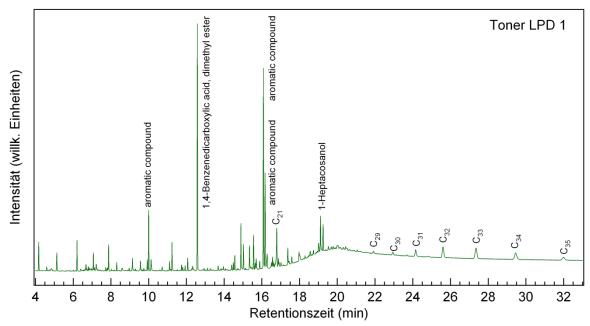


Abb. 18-1: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 1 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

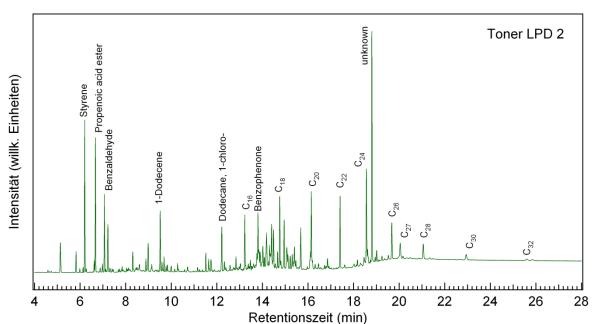


Abb. 18-2: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 2 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

Abb. 18-3: siehe Abbildung 18

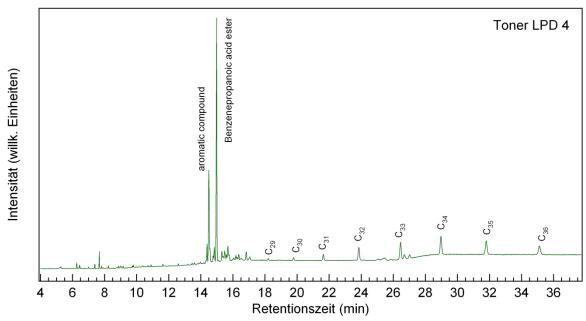


Abb. 18-4: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 4 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

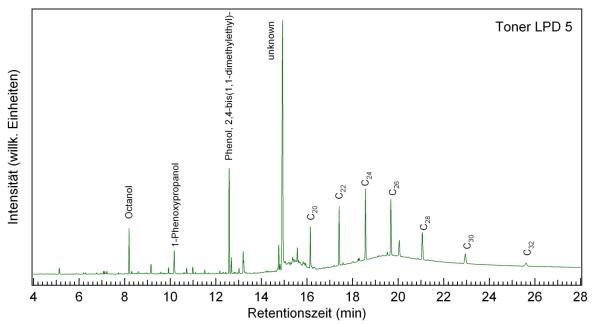


Abb. 18-5: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 5 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

Abb. 18-6: siehe Abbildung 19

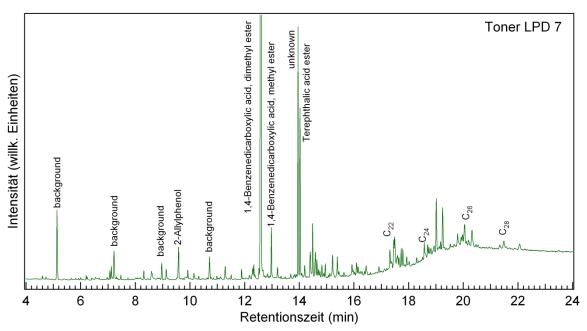


Abb. 18-7: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 7 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

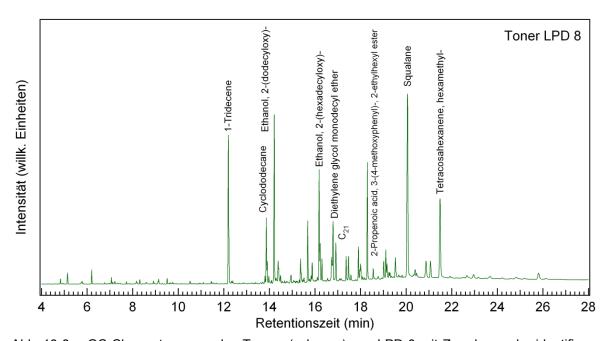


Abb. 18-8: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 8 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

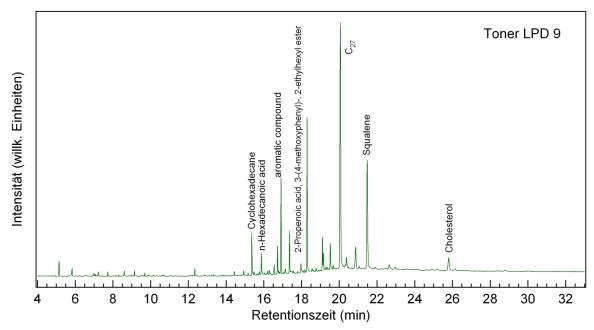


Abb. 18-9: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 9 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

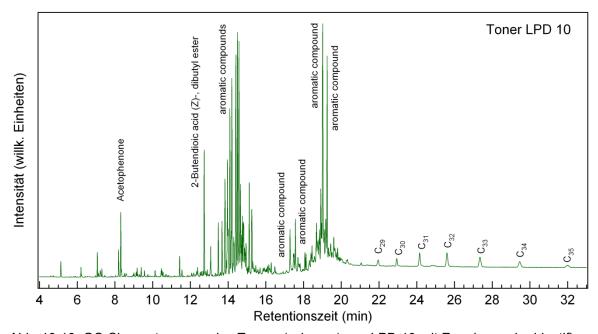


Abb. 18-10: GC-Chromatogramm des Toners (schwarz) von LPD 10 mit Zuordnung der identifizierbaren Substanzen

6.2 Ergänzende Tabellen zu Kap 4.1

Tab. 10.1: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 1.

Aerosol von LPD 1				Toner von	
Stufen 1 – 4 (d ₅₀ = 30 – 160 nm)		Stufe 7 (d ₅₀ = 650 nm)		LPD 1	Papier
RT (min)	Verbindung	RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung
20,1	1-Docosen	14,8	Alkan		1-Docosen
23,4	C ₂₆ -Alkan	15,1	Siloxan		
24,3	Phthalat	16,4	Siloxan		
27,2	C ₂₉ -Alkan	22,1	Phthalat	C ₂₉ -Alkan	
28,8	C ₃₀ -Alkan	22,4 – 24,0	C ₂₆ – C ₂₇	C ₃₀ -Alkan	
30,7	C ₃₁ -Alkan			C ₃₁ -Alkan	
32,9	C ₃₂ -Alkan			C ₃₂ -Alkan	
35,5	C ₃₂ -Alkan				
37,8	Ester/Wachs				Ester/Wachs
37,9	C ₃₃ -Alkan			C ₃₃ -Alkan	
40,8	C ₃₄ -Alkan			C ₃₄ -Alkan	
44,1	C ₃₅ -Alkan			C ₃₅ -Alkan	
48,0	C ₃₆ -Alkan			_	-

Tab. 10.2: siehe Tabelle 10

Tab. 10.3: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 3.

Aerosol LPD 3					
Stufen 1 – 3 (d ₅₀ = 30 – 100 nm)		Stufe 6 (d ₅₀ = 400 nm)		Toner LPD 3	Papier
RT (min)	Verbindung	RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung
18,2	Alken	20,2 – 22,0	Alkane		
18,6	C ₂₃ -Alkan			C ₂₃ -Alkan	
18,9	C ₂₄ -Alkan			C ₂₄ -Alkan	
19,3	C ₂₅ -Alkan			C ₂₅ -Alkan	
19,5	cyclisches Siloxan				
19,6	Phthalat				
19,7	C ₂₆ -Alkan			C ₂₆ -Alkan	
20,0	lineares Siloxan				
20,4	Aromat				
20,5	cyclisches Siloxan				
21,1	cyclisches Siloxan				
21,7	cyclisches Siloxan				
22,9	Ester/Wachs				Ester/Wachs
23,6	C ₃₀ -Alkan			C ₃₀ -Alkan	
24,5	Ester/Wachs				Ester/Wachs
25,5	C ₃₁ -Alkan			C ₃₁ -Alkan	
26,7	Ester/Wachs				Ester/Wachs
28,2	C ₃₂ -Alkan			C ₃₂ -Alkan	
29,9	C ₃₃ -Alkan			C ₃₃ -Alkan	
32,1	C ₃₄ -Alkan			C ₃₄ -Alkan	

Tab. 10.4: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 4.

Aerosol LPD 4				Toner LPD	Domine
Stufen 1 – 4 (d ₅₀ = 30 – 160 nm)		Stufe 4 (d ₅₀ = 160 nm)		4	Papier
RT (min)	Verbindung	RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung
22,3	Di-(2-ethylhexyl)-Phthalat	25,0 – 26,6	Phthalate		
22,5	C ₂₆ -Alkan				
23,3	cyclisches Siloxan				
23,6	C ₂₇ -Alkan				
24,9	C ₂₈ -Alkan				
25,1	cyclisches Siloxan				
26,4	C ₂₉ -Alkan			C ₂₉ -Alkan	
28,2	C ₃₀ -Alkan			C ₃₀ -Alkan	
30,3	Ester/Wachs				Ester/Wachs
30,4	C ₃₁ -Alkan			C ₃₁ -Alkan	
33,0	C ₃₂ -Alkan			C ₃₂ -Alkan	
35,8	Ester/Wachs				Ester/Wachs
36,0	C ₃₃ -Alkan			C ₃₃ -Alkan	
38,8	C ₃₄ -Alkan			C ₃₄ -Alkan	
42,1	Ester/Wachs				Ester/Wachs
42,2	C ₃₅ -Alkan			C ₃₅ -Alkan	
46,2	C ₃₆ -Alkan			C ₃₆ -Alkan	
50,9	C ₃₇ -Alkan				

Tab. 10.5: siehe Tabelle 11

Tab. 10.6: Aerosol-Probe von LPD 6 konnte auf Grund zu geringer Partikelkonzentrationen nicht analysiert werden.

Tab. 10.7: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 7.

Aerosol LPD 7		Toner LPD 7	Papier	
Stufen 1 – 3 (d ₅₀ = 30 – 100 nm)		Toner Li B i	i apiei	
RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung	
18,2	Essigsäure-Ester			
18,6	C ₂₃ -Alkan			
18,9	C ₂₄ -Alkan	C ₂₄ -Alkan		
19,3	C ₂₅ -Alkan			
19,5	Phthalat			
19,7	C ₂₆ -Alkan	C ₂₆ -Alkan		
20,0	Alkan			
20,4	C ₂₇ -Alkan			
20,8	Alkan			
21,2	C ₂₈ -Alkan	C ₂₈ -Alkan		
22,9	Ester/Wachs		Ester/Wachs	
24,5	Ester/Wachs		Ester/Wachs	
26,7	Ester/Wachs		Ester/Wachs	

Tab. 10.8: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 8.

		1		
Aerosol LPD 8 Stufen 1 – 4 (d ₅₀ = 30 – 160 nm)		Toner LPD 8	Papier	
		101101 21 2 0		
RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung	
17,2	cyclisches Siloxan			
18,2	cyclisches Siloxan			
19,2	cyclisches Siloxan			
20,5	cyclisches Siloxan			
21,7	cyclisches Siloxan			
21,9	lineares Siloxan			
22,1	Phthalat			
23,1	cyclisches Siloxan			
23,4	lineares Siloxan			
24,3	Phthalat			
24,8	cyclisches Siloxan			
25,3	cyclisches Siloxan			
27,0	cyclisches Siloxan			
29,7	cyclisches Siloxan			
33,2	cyclisches Siloxan			
35,6	Ester/Wachs		Ester/Wachs	
37,0	cyclisches Siloxan			

Tab. 10.9: GC-MS-Ergebnisse des deponierten Aerosols von LPD 9.

Aerosol LPD 9		Toner LPD 9	Donier
Stufen 1 – 4 ($d_{50} = 30 - 160 \text{ nm}$)		Toner LFD 9	Papier
RT (min)	Verbindung	Verbindung	Verbindung
17,6	1-Octadecen		1-Octadecen
18,6	Alkan		
19,0	Siloxan		
19,3	1-Docosen		1-Docosen
19,5	cyclisches Siloxan		_
19,6	Phthalat		
20,0	Siloxan		
20,2	nicht identifizierbar (m/Z = 43, 57, 127, 171)		
20,5	Siloxan		
21,1	Siloxan		
21,4	nicht identifizierbar (m/Z = 43, 57, 127, 171)		
22,9	Ester/Wachs		Ester/Wachs
24,5	Ester/Wachs		Ester/Wachs

6.3 Ergänzende Abbildungen zu Kap 4.2

Achsenbeschriftungen der folgenden Abbildungen: Farbcode oben: Partikelanzahlkonzentration [1/cm³], Vertikale Achsen, oben: Partikeldurchmesser [nm], unten: Stromaufnahme [Ampere]. Horizontale Achsen: Zeit [hh:mm]

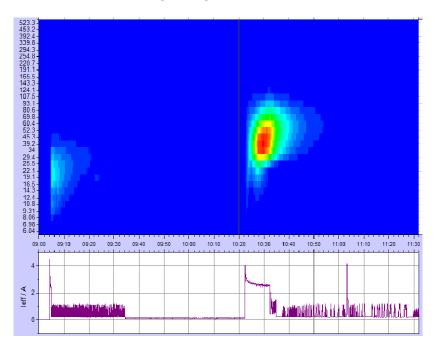


Abb. 43-1: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD1

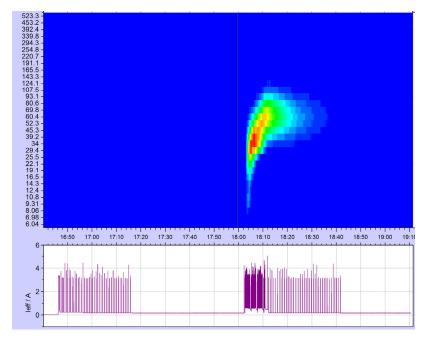


Abb. 43-2: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD2

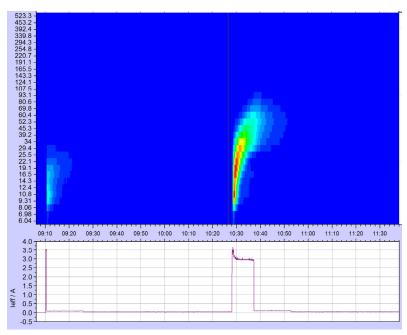


Abb. 43-3: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD3

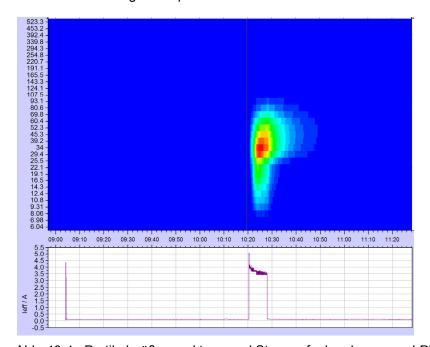


Abb. 43-4: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD4

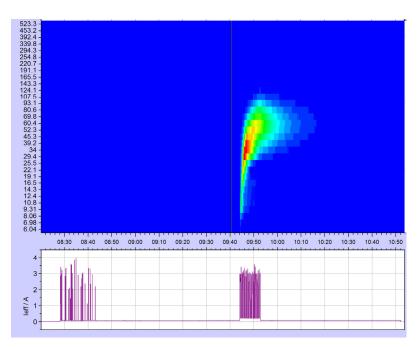


Abb. 43-5: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD5

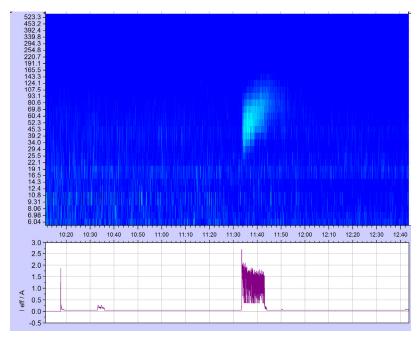


Abb. 43-6: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD6

Abb. 43-7: siehe Abbildung 43

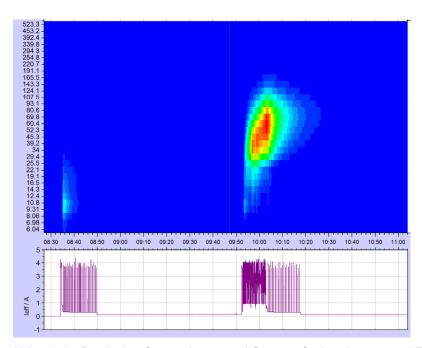


Abb. 43-8: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD8

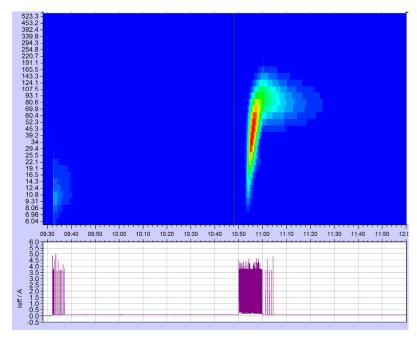


Abb. 43-9: Partikelgrößenspektrum und Stromaufnahmekurve von LPD9

Abb. 43-10: siehe Abbildung 43

Achsenbeschriftungen der folgenden Abbildungen: Vertikale Achsen, oben: Partikelemissionsrate [1/d], unten: Stromaufnahme [Ampere]. Horizontale Achsen: Zeit [hh:mm.

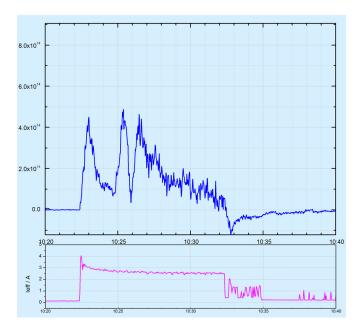


Abb. 44-1: Partikelemissionsraten PER(t) und Stromaufnahmekurve für LPD1

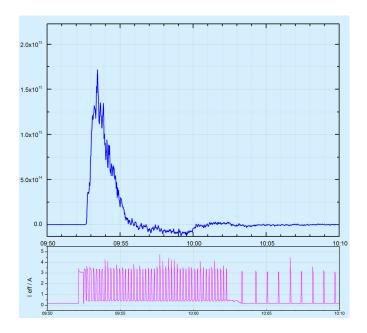


Abb. 44-2: Partikelemissionsraten *PER(t)* und Stromaufnahmekurve für LPD2

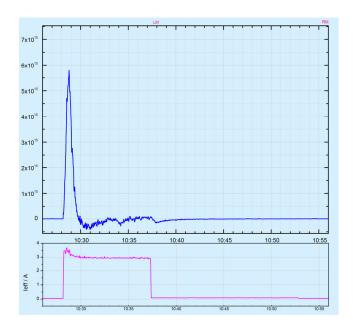


Abb. 44-3: Partikelemissionsraten PER(t) und Stromaufnahmekurve für LPD3

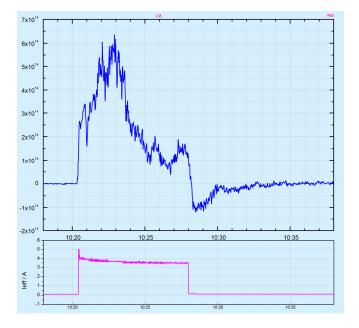


Abb. 44-4: Partikelemissionsraten PER(t) und Stromaufnahmekurve für LPD4

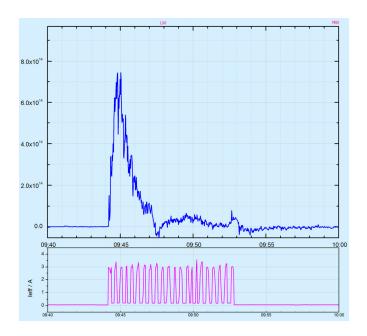


Abb. 44-5: Partikelemissionsraten PER(t) und Stromaufnahmekurve für LPD5

Abb. 44-6: nicht ausgewertet

Abb. 44-7: siehe Abbildung 44

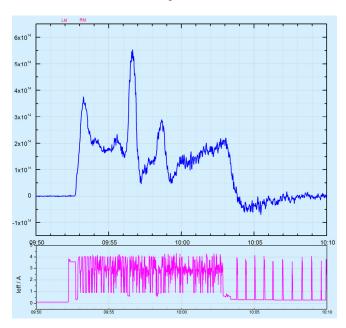


Abb. 44-8: Partikelemissionsraten *PER(t)* und Stromaufnahmekurve für LPD8

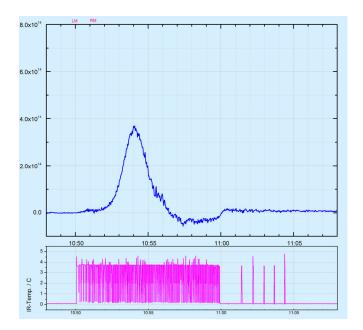


Abb. 44-9: Partikelemissionsraten PER(t) und Stromaufnahmekurve für LPD9

Abb. 44-10: siehe Abbildung 44

7. Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der anhaltenden öffentlichen Diskussion um mögliche gesundheitliche Risiken von Ultrafein- und Feinstaubemissionen aus Bürogeräten mit Laserdruckfunktion wurde vom Umweltbundesamt ein Forschungsvorhaben zur Entwicklung einer Testprozedur für die Quantifizierung der emittierten Partikel durch Zählung unter Standardbedingungen in Emissionsmesskammern, sowie zur physikalischen und chemischen Charakterisierung dieser Aerosole initiiert. Als Ergebnis konnte die Partikelzählung in das bestehende Emissions-Prüfverfahren des Umweltzeichens, Blauer Engel' nach RAL-UZ-122, Annex S-M, sowie in die Prüfstandards ECMA-328 und ISO/IEC 28360 integriert werden. Die Methode wurde in einem internationalen Ringversuch erfolgreich getestet. Auf dieser Basis können Prüfwerte für die Emission von Fein- und Ultrafeinpartikeln im Rahmen der Vergabe des Umweltzeichens Blauer Engel vereinbart und Produktprüfungen vorgenommen werden. Im zweiten Themenschwerpunkt wurden an einem Bürogerätepool die Partikelemissionen chemisch analysiert. Durch eine Kombination von Aerosolbeprobungsmethoden und Analyseverfahren konnten Partikelemissionsquellen identifiziert werden. Die ermittelten Quantitäten, Größenverteilungen, chemischen Zusammensetzungen und Quellen liefern einen Beitrag zur detaillierten Beschreibung der Aerosolemissionen und schaffen eine Grundlage für die Risikobewertung im Vergleich mit anderen Aerosolemissionsquellen.

The continuous public debate on possible adverse health effects of fine- and ultrafine particle emissions from laser printing devices induced the German Federal Environment Agency (UBA) to start a research project aiming at the development of a test procedure for particle counting under standard conditions in environmental test chambers. The chemical analysis of the aerosols was a second aim of the project. As an outcome, the quantification of particle emissions was integrated into the test scheme Annex S-M (testing of chemical emissions) of the existing German standard RAL-UZ-122 for awarding the German Blue Angel ecolabel to laser printing devices, as well as into the harmonized international test standards ECMA-328 und ISO/IEC 28360. The procedure for aerosol measurement was successfully tested in an international round robin. After approval of these modifications by RAL the German RAL-UZ-122 guideline considers quantitative criteria related to fine and ultrafine particle emissions as well as a respective test procedure for product testing and awarding the Blue Angel ecolabel. As a result of the second main focus of the project some particle sources within laser printing devices could be identified by coupling of analytical methods. The identified source contributions, the analysis of the chemical composition of the particles and their size distributions add on the knowledge on these emissions and may enhance the environmental risk assessment in comparison with other aerosol sources.

8. Literaturverzeichnis

- 1 Afshari A., Matson U., Ekberg L. E.: Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: A study conducted in a full-scale chamber, Indoor Air (2005) 15 p141–150
- 2 Rödelsperger K., Brückel B., Podhorsky S., Schneider J.: Abschlussbericht zum Projekt F 2075 "Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz Teil 2" im Auftrag der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (2009).
- Wichmann H. E., Heinrich J., Peters A.: Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub. In: Wichmann H. E., Schlipköter H. W., Fülgraff F. (Hrsg.) "Fortschritte in der Umweltmedizin". Ecomed-Verl. -Ges. (2002)
- 4 Wichmann H. E.: Epidemiologie ultrafeiner Teilchen. BIA-Report. St. Augustin. HVBG (2003) p53-86
- Abt E., Suh H., Allen G. und Koutrakis P.: Characterization of Indoor Particle Sources. Environ. Health Perspect. (2000) 108 (1) p35–44.
- bald-Mulli A., Wichmann H.-E., Kreyling W. and A. Peters, A.: Journal of Aerosol Medicine (2002) 15(2) p189-201
- 7 Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz (2008) Springer Medizin Verlag
- 8 Politis M. et. al.: Global NEST Journal, (2008) Vol. 10, No 3, p439-452
- 9 Bake D., Moriske H.-J., Untersuchungen zur Freisetzung feiner und ultrafeiner Partikel beim Betrieb von Laserdruck-Geräten, Umweltbundesamt UBA, (2006) Februar
- 10 Seeger S., Wilke O., Bücker M., Jann O.: Time- and Size-Resolved Characterization of Particle Emissions from Office Machines. Proc. Int. Conf. Healthy Buildings (2006), Lisboa, Portugal, Vol. II p447-450.
- Wilke O., Jann O., Brödner D., Schneider U., Krocker CH., Kalus S., Seeger S., Bücker M.: Prüfung von Emissionen aus Bürogeräten während der Druckphase zur Weiterentwicklung des Umweltzeichens Blauer Engel für Laserdrucker und Multifunktionsgeräte unter besonderer Berücksichtigung der Sicherung guter Innenraumluftqualität, Forschungsbericht: Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Förderkennzeichen (UFOPLAN) 204 95 373 / UBA-FB 001159 Abschlussbericht 35 (2008) 8, p1-164; Hrsg.: Umweltbundesamt (UBA) ISSN 1862-4804
- 12 Schripp, Wensing, Uhde, Salthammer, He, Morawska: Evaluation of Ultrafine Particle Emissions from Laser Printers Using Emission Test Chambers Environ. Sci. Technol. 42, (2009) p4338–4343
- 13 Schripp, Mulakampilly, Delius, Uhde, Wensing, Salthammer, Kreuzig, Bahadir, Wang, Morawska: Comparison of ultrafine particle release from hardcopy devices in emission test. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 69(3) (2009) p71-76
- Morawska, He, Johnson, Jayaratne, Salthammer, Wang, Uhde, Bostrom, Modini, Ayoko, Mcgarry, Wensing: An Investigation into the Characteristics and Formation Mechanisms of Particles Originating from the Operation of Laser Printers. Environ. Sci. Technol. 43 (2009) p1015–1022
- 15 Gallardo M., Romero P., Sanchez-Quevedo M. C., Lopez-Caballero J. J.: Siderosilicosis due to photocopier toner dust, The Lancet Vol. 334 (1994)
- 16 Smola, Georg & Hohensee, Gesundheitsgefahren durch Laserdrucker. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 62, (2002) p295-301

- 17 Siegmann, S., Jansing, P.-J.: Innenraumbelastung durch Laserdrucker und Fotokopiergeräte, Prakt. Arb. Med 2: 6-11 (2005)
- 18 Kagi N. et al.: Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printer Building and Environment 42 (2007) p1949–1954
- Mersch-Sundermann et. al.: Evaluierung möglicher Beziehungen zwischen Emissionen aus Büromaschinen, insbesondere aus Fotokopierern und Laserdruckern, und Gesundheitsbeeinträchtigungen bzw. Gesundheitsschäden bei exponierten Büroangestellten, Abschlussbericht Projekt UFO-Plan FKZ 705 62 449, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin, (2007)
- 20 Presseerklärung BfR 07/2008 vom 18.04.2008, BfR schließt gesundheitliche Beeinträchtigungen durch Emissionen aus Büromaschinen nicht aus, BfR 2008, http://www.bfr.bund.de/cd/11029, siehe auch: Gesundheitliche Bewertung Nr. 014/2008 des BfR vom 31. März 2008
- 21 Stelting H.-J.: Krank durch Toner Erfahrungen mit einer Nanopathologie, Umweltmed Forsch Prax 11 (5) (2006) p329 337
- Meyer U., Möhle K., Eyerer P., et al.: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1 m³-Bauteilmesskammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. Staub Reinhaltung der Luft 54 (1994) p137 142.
- 23 Baron P., Willeke K.: Aerosol Measurement Principles, Techniques and Applications, 2nd Edition Wiley Interscience, (2005)
- 24 schriftliche Mitteilung: Mechlinski A.; PiCA Prüfinstitut Chemische Analytik GmbH, Berlin (2011)
- 25 siehe z.B.: www.fujixerox.co.jp/eng/company/headline/2007/0201_ene_save.html
- 26 Final report on Task 1 "definition" for the EuP Preparatory Studies on Imaging Equipment (Lot 4), Chapter 6.2, Fraunhofer Institute for Reliability and Microintegration IZM, Berlin (2007)
- 27 He C., Morawska L., Wang H., Jayaratne R., McGarry P., Johnson G. R., Bostrom T., Gonthier J., Authemayou S. and Ayoko G.: Quantification of the relationship between fuser roller temperature and laser printer emissions. J. Aerosol. Sci. 41 (2010) p523 530
- Wensing M., Schripp T., Uhde E., Salthammer T.: Ultra-fine particles release from hardcopy devices: Sources, real-room measurements and efficiency of filter accessories. Sci. Total Environ. (2008) p407, 418 427
- Wensing M., Delius W., Fauck C., Omelan A., Petersen J., Schripp T., Uhde E., Salthammer T.: Measurement and characterization of UFP emissions from hard-copy devices in operation. BITKOM WKI UFP Project Final Report (2010)
- 30 http://:www.aerosil.com/product/aerosil/en/Pages/default.aspx
- 31 Rožić M., Rožmarić Mačefat M., Oreščanin V.: Elemental analysis of ashes of office papers by EDXRF spetrometry. Nucl. Instrum Meth. B 229 (2005) p117 122
- 32 Spence L. D., Baker A. T., Byrne J. P.: Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom. 15 (2000) p 813 819
- 33 Manso M., Carvalho M. L.: Elemental identification of document paper by X-ray fluorescence spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom. 22 (2007) p164 170
- 34 Vergabegrundlage für Umweltzeichen, Bürogeräte mit Druckfunktion (Drucker, Kopierer, Multifunktionsgeräte) RAL-UZ 122, Ausgabe Juni (2006)
- 35 Pickering G.R., Olliff C.J., Rutt K.J.: The Mass Spectrometric Behaviour of Dimethylcyclosiloxanes, Org. Mass Spectrom. 10 (1975) p1035 1045
- Wilke O., Seeger S., Bresch H., Brödner D., Juritsch E., Jann, O.: Sampling and characterisation of ultrafine particles released from laser printers. Proceedings of

- the 11th International Conference on Indoor Air and Climate. Copenhagen, (2008), ID 239
- Wensing M., Delius W., Omelan A.; Uhde E., Salthammer T., He C., Wang, H., Mortawska L.: Ultra-fine particles (UFP) from laser printers: chemical and physical charaterization. Proceedings of Healthy Buildings, Syracuse (2009), ID 171
- 38 Wypych G.: Handbook of Plasticizers, ChemTec Publishing (2004)
- Wilke O., Jann O.: Bestimmung von Weichmacheremissionen aus unterschiedlichen Materialien in Messkammern, Tagungsband 4. Freiberger Polymertag, Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie, Freiberg, G/1-G/11; (1999)
- 40 Wilke O., Jann O., Brödner D.: VOC- und SVOC-Emissionen aus Fuhbodenaufbauten und den dafür verwendeten Materialien. Gefahrst Reinhalt Luft 63 (2003) p92 98
- Wensing M., Uhde, E., Salthammer T.: Plastics additives in the indoor environment flame retardants and plasticizers. Sci. Total Environ. 339 (2005) p19 40
- 42 Maddalena R. L., McKone, T. E., Destaillats H., Russell, M. Hodgson A. T., Perino C.: Quantifying pollutant emissions from office equipment. Final report, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, (2009)
- 43 Destaillats H., Maddalena R. L., Singer B. C., Hodgson A. T., McKone, T. E.: Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs. Atmos. Environ. 42 (2008) p1317 1388
- 44 Kemmlein S., Hahn O., Jann O.: Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. Atmos. Environ. 37 (2003) p5485 5493
- 45 NIST Standard Reference Database 1A, The NIST Mass Spectrometry Data Center, (2008)
- 46 Covaci A., Harrad S., Abdallah M. A.-E., Ali N., Law R. J., Herzke D., de Wit C. A.: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Int. 37 (2011) p532 556
- 47 Balabanovich A. I., Luda M. P., Camino G., Hornung A.: Thermal decomposition behavior of 1,2-bis-(2,4,6-tribromophenoxy)ethane. J. Anal. Appl. Pyrol. 67 (2003) p95 107
- 48 Balabanovich A. I., Luda M. P., Operti L.: GC/MS Identification of Pyrolysis Products from 1,2-bis-(2,4,6-tribromophenoxy)ethane. Journal of Fire Sciences 22 (2004) p269 292
- 49 Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (2003)
- 50 European Court of Justice, Cases C-14/06 and C-295/06, Judgement of the Court, 1 April 2008, Directive 2002/95/EC and Commission Decision 2005/717/EC; 2008http:// curia.europa.eu. accessed July 2010
- Ashton M., Kantai T., Kohler P.M., Roemer-Mahler A., Templeton J.: Summary of the Fourth Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: 4–8 May (2009), http://chm.pops.int/-Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx.
- 52 Covaci A..; Harrad S., Abdallah M. A.-E., Ali N., Law R. J., Herzke D., de Wit C. A.: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Int. 37 (2011) p532 556
- Jamriska M. and Morawska L: Quantitative Assessment of the Effect of Surface Deposition and Coagulation on the Dynamics of Submicrometer Particles Indoors, Aerosol Science and Technology 37 (2003) p425–436

- Mordas G., Manninen H. E., Petäjä T., Aalto P. P., Hämeri K. and Kulmala M.: On Operation of the Ultra-Fine Water-Based CPC TSI 3786 and Comparison with Other TSI Models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007). Aerosol Sci. Technol. 42 (200) p152-158
- Petäjä T., Mordas G., Manninen H., Aalto P. P., Hämeri K. and Kulmala M.: Detection efficiency of a water-based TSI Condensation Particle Counter 3785. Aerosol Science And Technology 40 (200) p1090-1097
- 56 ECMA-328, Dezember 2010, 5th Edition, Determination of Chemical Emission Rates from Electronic Equipment, ECMA, Genf
- 57 ISO 15900, 2009, Determination of particle size distribution Differential electrical mobility analysis for aerosol particles
- 58 ISO 27891 Entwurf, Aerosol particle number concentration Calibration of condensation particle number counters
- Verordnung (EG) Nr. 715/2007 vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge
- 60 Homepage der Arbeitsgruppe: http://live.unece.org/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29grpe/pmp22.html
- 61 Giechaskiel B. et.al.: Particle Measurement Programme (PMP) Light-Duty Inter-Laboratory Exercise: Repeatability and Reproducibility of the Particle Number Method, Aerosol Science and Technology 42, Iss. 7 (2008)
- 62 Giechaskiel B. et.al.: Evaluation of the particle measurement programme (PMP) protocol to remove the vehicles' exhaust aerosol volatile phase, Science of the Total Environment Vol. 408, Iss. 21 (2010)
- 63 Kalibrierworkshops METAS, Schweiz, http://www.metas.ch/metasweb/Fachbereiche/Partikel_und_Aerosole
- Guide to the expression of Uncertainty in Measurement GUM (JCGM 2008), siehe auch die deutsche Vornorm DIN V ENV 13005 (aktuelle Ausgabe:1999-06)
- 65 Limpert E., Stahel W. A., Abbt M.: Log-Normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues, BioScience, Vol. 51, No. 5 (2001) p341-352
- 66 EURACHEM/CITAC (2004): Leitfaden Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, Übersetzung der 2. Auflage des EURACHEM/CITAC-Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"
- 67 EURACHEM/CITAC (2007): Use of uncertainty information in compliance assessment. EURACHEM/CITAC Guide, First Edition

Mitglieder des projektbegleitenden Expertenkreises

Frau Dr. Brigitte Lahm Hewlett-Packard GmbH HQ-TRE Schickardstr. 32 71034 Böblingen

Frau Kerstin Thies RICOH DEUTSCHLAND GmbH Vahrenwalder Straße 315 30179 Hannover

Herr Hans van Heiningen Océ-Technologies B. V. P. O. Box 101 NL 5900 MA VENLO

Herr Dr. Michael Wensing Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) Material Analysis and Indoor Chemistry Bienroder Weg 54E 38108 Braunschweig

Herr Thomas von der Heyden BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung Alte Heerstraße 111 53757 Sankt Augustin

Herr Dr. Bernd Maciej TÜV Rheinland LGA Products GmbH TÜV Rheinland Group Tillystr. 2 90431 Nürnberg

Herr Martin Wesselmann (*) Bau-Institut Hamburg-Harburg Eißendorfer Str. 77 21073 Hamburg

Herr Manfred Santen Greenpeace Große Elbstrasse 39 22767 Hamburg

Frau Isabel Richter Bitkom Bundesverband Informationswirtschaft, Telekommunikation und neue Medien e.V. Albrechtstraße 10 10117 Berlin

Herr Dr. Jan Fiedler (*) Umweltbundesamt FG II 1.3 Corrensplatz 1 14195 Berlin

Herr Klaus Bandel TÜV-Rheinland Am Grauen Stein 51105 Köln Herr Dr. Heinz-Jörn Moriske Umweltbundesamt FG II 1.3 Corrensplatz 1 14195 Berlin

Herr Dr. Jörn-Uwe Thurner Umweltbundesamt FG III 1.3 Umweltkennzeichnung, Umweltdeklaration, Umweltfreundliche Beschaffung Postfach 1406 D-06813 Dessau

Herr Dr. Olaf Wilke BAM Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung FG 4.2 Unter den Eichen 87 12205 Berlin

Herr Dr. Stefan Seeger BAM Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung FG 4.2 Unter den Eichen 87 12205 Berlin

Herr Dr. Mathias Barthel BAM Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung FG 4.2 Unter den Eichen 87 12205 Berlin

Gäste

Herr Dr. Oliver Jann BAM Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung FG 4.2 Unter den Eichen 87 12205 Berlin

Frau Stefanie Protz TÜV Rheinland LGA Products GmbH TÜV Rheinland Group Tillystraße 2 90431 Nürnberg

Herr Dr. Axel Hahn (*) BfR Bundesinstitut für Risikobewertung Thielallee 88-92 14195 Berlin

Herr Jens Küllmer BMU Robert-Schuman-Platz 3 D - 53175 Bonn

(*) zeitweilige Teilnahme

Expertenkreistreffen

Der Expertenkreis traf sich währen der Laufzeit des Vorhabens dreimal, am 27.02.2009, 17.02.2010 und am 29.09.2010, in der BAM in Berlin.



März 2012

Prüfverfahren für die Bestimmung von Emissionen aus Hardcopygeräten Entwurf

im Rahmen der Vergabe des Umweltzeichens Blauer Engel für Bürogeräte mit Druckfunktion nach RAL-UZ-122

Inhaltsverzeichnis

Vorwor	t	3
1. Definitionen		
2. Messgeräte		
3. Prüfobjekte		
3.1	Auswahl	8
3.2	Vorbereitung des Prüfobjektes	8
3.3	Verbrauchsmaterialien	9
Messung in der Emissionsprüfkammer		
4.1	Allgemein	9
4.2	Prüfablauf (siehe auch 8.1 Ablaufplan)	11
4.3	Qualitätssichernde Maßnahmen	12
4.4	Klima, Schwarzwert bzw. Farbwert-Ermittlung, Druckerkontrolle	12
	VOC	13
4.6	VVOC	15
	Ozon	15
4.8	Staub	16
	Feine und ultrafeine Partikel	18 25
5. Auswertung und Prüfbericht		
6. Prüfinstitute		
7. Literatur		28
8. Erläu	iterungen und Beispiele	30
8.1	1	30
8.2	Messaufbau für Prüfgeräte	31
8.3	Druckvorlage 5 % Flächendeckung, schwarz	32
8.4	Druckvorlage für die Prüfung von Farbgeräten, 20 % Flächen-	
	deckung	33
8.5	Beispiel für den Verlauf von Klima, Stromverbrauch und	
	Ozonkonzentration während einer Prüfung	34
8.6	·	35
8.7	Verlauf der Ozonkonzentration während des Druckens	36
	Technische Informationen zu Aerosolmessgeräten	37
8.9	Vorbereitende Maßnahmen zur Sicherstellung der	
	Messbereitschaft von Aerosolmessgeräten	37

Vorwort

Das vorliegende Prüfverfahren ist zur Umsetzung neuer Anforderungen der Vergabegrundlage für das Umweltzeichen Blauer Engel bezüglich des Emissionsverhaltens (VOC, Ozon, gravimetrisch messbarer Staub, feine und ultrafeine Partikel) von Hardcopygeräten (Drucker, Kopierer und Multifunktionsgeräte) angepasst worden. Es basiert auf dem Prüfverfahren vom Juni 2003 [1, 2], auf dem von der ECMA International (European Association for Standardizing Information and Communication Systems) erarbeiteten Standard ECMA-328 (6th edition 2011, [3]) und den internationalen Normen ISO 16000-9 (Entwurf) für die Emissionsmesskammern [4] und DIN ISO 16000-6 für die VOC-Analytik [5]. Der Standard ECMA 328 wird auch als ISO-Standard (ISO/IEC 28360) vorliegen.

Die Berücksichtigung dieser Standards ist für die Anwendung des Prüfverfahrens eine unbedingte Voraussetzung, sofern sie dem Prüfverfahren nicht widersprechen.

Ziel des Prüfverfahrens ist die zuverlässige Ermittlung von Emissionsraten oder von Emissionsmengen innerhalb einer kurzen zur Verfügung stehenden ununterbrochenen Druckzeit von in der Regel deutlich unterhalb einer Stunde mittels eines dynamischen Prüfkammerverfahrens bei einer definierten Luftaustauschrate.

Da die Geräte selbst auch eine gewisse VOC-Emission aufweisen können, die allerdings im Laufe der Zeit abnimmt, ist im Prüfverfahren auch die Bestimmung der VOC-Emissionsraten in einer Bereitschaftsphase gefordert.

Die ermittelten Emissionsraten sind als systemspezifische Emissionsraten zu verstehen, da Drucker, Kopierer oder Multifunktionsgerät nur in Verbindung mit den eingesetzten Verbrauchsmaterialien (z.B. Toner, Tinte, Papier) ihr spezifisches Emissionsverhalten aufweisen.

Die ermittelten Emissionsraten oder Emissionsmengen dürfen die in der Umweltzeichen - Vergabegrundlage aufgeführten zulässigen Grenzen nicht überschreiten.

Hierbei wird grundsätzlich davon auszugehen sein, dass die Geräte nicht ununterbrochen drucken, wofür sie auch nicht ausgelegt sind, sondern dass die Berücksichtigung eines Nutzungsfaktors < 1 zweckmäßig ist. Die so modellhaft berechenbaren Raumluftkonzentrationen sind in der Realität stark von Adsorptionseffekten an Oberflächen in den Räumen beeinflusst, so dass die in der Realität zu erwartenden Konzentrationen eher geringer sein werden als die berechneten.

Die Überarbeitung des Prüfverfahrens erfolgte im Rahmen eines vom Umweltbundesamt (UBA) geförderten Projektes (Förderkennzeichen 3708 95 301) bei der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) mit fachlicher Unterstützung von Prüfinstituten, Herstellern, UBA und Verbänden. Eine ausführliche Darstellung ist dem vom UBA zu veröffentlichenden Abschlussbericht zu entnehmen (2011).

1. Definitionen

Aerosol

Suspension von Partikeln (fest und/oder flüssig) in einem Gas.

Aerosolmessgerät

Im Sinne dieses Prüfverfahrens ein Gerät zur Bestimmung der zeitabhängigen Partikelanzahlkonzentration eines Aerosols innerhalb eines definierten Partikelgrößenbereichs und mit einer bestimmten Zeitauflösung.

Akkumulierte Partikelanzahlkonzentration C_p(t) [cm⁻³]

Zeitabhängige Partikelanzahlkonzentration in einem definierten Partikelgrößenbereich.

Beladungsfaktor

Quotient aus dem Volumen des Prüfobjekts und dem Volumen der leeren Emissionsprüfkammer

Bereitschaftsphase

Versuchsanordnung unter Normalklima, bei der sich das Prüfobjekt eingeschaltet und betriebsbereit in der Kammer befindet. Die Bereitschaftsphase schließt direkt an die Konditionierungsphase ohne nochmaliges Öffnen der Kammer an. Erläuterung: Zu Beginn der Bereitschaftsphase wird das Prüfobjekt eingeschaltet. Danach wird das Prüfobjekt mit den Standard-Werkseinstellungen gemäß den Vorgaben der Vergabegrundlage für RAL-UZ-122 betrieben.

Blindwert

Hintergrund-Konzentration des Meßsystems (Emissionsprüfkammer, Probenahmerohr und Analysengerät) für einzelne Substanzen sowie TVOC und FP/UFP.

Druckphase

Prüfung des Prüfobjektes im Druckbetrieb im direkten Anschluss an die Bereitschaftsphase ohne Öffnen der Kammer. Die Druckphase beginnt mit dem Ausdruck des ersten Blatts und endet entsprechend mit dem Ausdruck des letzten Blatts.

Emissionsprüfkammer

Abgeschlossenes Behältnis mit Ein- und Auslass sowie regelbaren Betriebsparametern (Klima, Luftaustauschrate) zur Bestimmung der Emissionen (VOC, Ozon, Staub, feine und ultrafeine Partikel) aus Prüfobjekten unter Luftdurchfluss (siehe auch [4]).

Emissionsrate SER_u [µgh⁻¹]

Diese Größe beschreibt die Masse des Analyten (VOC, Ozon, Staub), die von einem Prüfobjekt pro Zeiteinheit emittiert wird.

Feine Partikel FP

Partikel mit einem Partikeldurchmesser zwischen 0,1 µm und 2,5 µm.

Gemittelte Partikelanzahlkonzentration

Zeitlich gleitender Durchschnittswert der gemessenen Partikelanzahlkonzentration, gebildet über Zeitintervalle von 31 Sekunden.

Kammerbeladung

Einstellen eines Prüfobjekts in die Emissionsprüfkammer.

Kondensationspartikelzähler CPC (engl. Condensation Particle Counter)

Aerosolmessgerät zur Messung Partikelanzahlkonzentration.

Anmerkung: Im Rahmen dieser Prüfanweisung wird ein CPC als "standalone" – Messgerät verwendet um innerhalb eines geräteabhängigen Partikelgrößenbereichs eine akkumulierte Partikelanzahlkonzentration zu messen.

Konditionierungsphase

Versuchsanordnung unter Normalklima, bei der sich das Prüfobjekt zur Konditionierung mit bereits eingelegtem Papier in der Kammer befindet, der Netzschalter auf "ein" geschaltet ist, aber der Netzstecker nicht an die Stromversorgung angeschlossen ist (Grund für diese Vorgehensweise ist, dass das Gerät aus diesem Status mit dem Stecken des Netzsteckers in die Bereitschaftsphase übergeht, ohne dass die Kammer geöffnet werden muss).

Luftaustauschrate n [h-1]

Das Verhältnis des Reinluftvolumens, das stündlich in die Emissionsprüfkammer eingebracht wird, zum freien Volumen der unbeladenen Emissionsprüfkammer, das in identischen Einheiten zu bestimmen ist, ausgedrückt in Luftwechseln pro Stunde.

Luftdurchflussrate [m³h-1]

Luftvolumenstrom, welcher der Emissionsprüfkammer pro Zeiteinheit zugeführt wird.

Luftströmungsgeschwindigkeit v [ms⁻¹]

Luftgeschwindigkeit über der Oberfläche des Prüfobjektes (Abstand zehn Millimeter).

Nachlaufphase

Versuchsanordnung, bei der sich das Prüfobjekt bei gleicher Luftaustauschrate wie in der Druckphase noch in der Kammer befindet, der Druckvorgang aber schon abgeschlossen ist. Die Nachlaufphase schließt sich direkt an die Druckphase ohne Öffnen der Kammer an.

Normalklima

Standardklimabedingungen: 23°C ± 2 K, 50 ± 5 % relative Luftfeuchtigkeit nach ISO 554 [6].

Ozonhalbwertszeit

Zeit, die, ausgehend von einer Ozonanfangskonzentration, vergeht, bis diese Konzentration auf die Hälfte gesunken ist.

Partikel

Kleine in Luft oder Gas suspendierbare Teilchen mit definierten physikalischen Grenzen und bestehend aus flüssigen und/oder festen Stoffen

Partikelemissionsrate PER(t) [s⁻¹]

Zeitabhängige systemspezifische Rate während der Druck- und Nachlaufphase.

Partikelgröße / Partikeldurchmesser

Physikalische Größe zur Beschreibung der physischen Dimension eines Partikels.

Anmerkung: Der Begriff Partikelgröße wird oft als Synonym für den Partikeldurchmesser verwendet. Der Begriff Partikeldurchmesser wird auch verwendet, um Partikel in Partikelgrößenklassen einzuteilen.

Partikelverlustkoeffizient β [s⁻¹]

Koeffizient zur Beschreibung von Partikelverlusten in einer Emissionsprüfkammer

Prüfobjekt

Zu untersuchendes Hardcopygerät mit Verbrauchsmaterial (Toner oder Tinte und Papier).

Schnelle Aerosolmessgeräte

Messgeräte mit hoher Zeitauflösung und mit Partikelgrößen-Klassierung.

Standard-Partikelemissionsrate PER₁₀ [Partikel / 10 min]

Diese Größe gibt die Anzahl der während einer 10-minütigen Druckphase emittierten Partikel an. PER₁₀ wird als Prüfergebnis aus der gemessenen akkumulierten Partikelanzahlkonzentration berechnet.

Staub

Im Sinne dieses Prüfverfahrens die gravimetrisch messbare Partikelfraktion in einem Aerosol

Total Volatile Organic Compounds TVOC

Gesamtgehalt an flüchtigen organischen Verbindungen., d. h. die Summe der Konzentrationen der identifizierten und nicht identifizierten flüchtigen organischen Verbindungen, die bei gaschromatographischer Trennung auf einer unpolaren Säule zwischen n-Hexan und n-Hexadekan eluieren, einschließlich dieser Verbindungen.

TP [-]

Anzahl der emittierten Partikel, TP wird als Prüfergebnis aus der gemessenen akkumulierten Partikelanzahlkonzentration auf Basis der Dauer der Partikelemission berechnet.

Ultrafeine Partikel UFP

Partikel mit einem Partikeldurchmesser kleiner oder gleich 0,1 µm.

VOC, Flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds)

Generell: Organische Verbindungen, die von dem Prüfobjekt emittiert und in der Kammerluft nachgewiesen werden. Im Sinne dieses Prüfverfahrens, die identifizierten und nicht identifizierten organischen Verbindungen, die bei gaschromatographischer Trennung auf einer unpolaren Säule zwischen n-Hexan und n-Hexadekan eluieren, einschließlich dieser Verbindungen.

VVOC, Sehr flüchtige organische Verbindungen (Very Volatile Organic Compounds)

Im Sinne dieses Prüfverfahrens die identifizierten und nicht identifizierten organischen Verbindungen, die bei gaschromatographischer Trennung auf einer unpolaren Säule vor n-Hexan eluieren (z.B. Ethanol, Isopropanol, Aceton, Pentan).

2. Messgeräte

- Emissionsprüfkammer gemäß Abschnitt 4.1
- Geräte für Klimamessung mit Aufzeichnungsmöglichkeit gemäß Abschnitt 4.4.1
- Colour-Mouse zur Ermittlung des Schwarzwertes und der Farbwerte gemäß Abschnitt 4.4.2
- Strommessgerät gemäß Abschnitt 4.4.3
- Systeme, Adsorbentien für Luftprobenahme gemäß Abschnitten 4.5 und 4.6
- Kapillargaschromatograph mit Thermodesorptionseinheit, gekoppelt an ein Massenspektrometer mit Auswerteeinheit (Beispiel siehe Abschnitt 8.6)
- Ozonanalysator gemäß Abschnitt 4.7
- Staubmessplatz gemäß Abschnitt 4.8
- Aerosolmessgerät gemäß Abschnitt 4.9

3. Prüfobjekte

3.1 Auswahl

Die Verantwortung für die Anlieferung des Prüfobjekts liegt beim Auftraggeber der Prüfung. In der Regel wird ein Gerät produktionsfrisch aus der laufenden Serie oder als Prototyp angeliefert. Es liegt in der Verantwortung des Herstellers, dass sich der Prototyp nicht vom späteren Seriengerät unterscheidet und die unter 3.2 genannte Maximalzahl von Ausdrucken vor der Prüfung eingehalten werden kann. Der Inhalt der Lieferung sowie Funktionsfähigkeit und Eignung des Prüfobjekts für eine Prüfung nach diesem Prüfverfahren werden vom Prüflabor kontrolliert. Das Prüfobjekt wird anschließend in der Originalverpackung bei Normalklima gelagert. Die Prüfung sollte zeitnah, spätestens jedoch zehn Arbeitstage nach Anlieferung erfolgen.

3.2 Vorbereitung des Prüfobjektes

Die Steuerung und Kontrolle des Prüfobjekts und des Druckprozesses in der geschlossenen Prüfkammer wird von außerhalb kontrolliert.

Der Stromverbrauch in der Bereitschaftsphase und im Druckbetrieb sowie die Druckgeschwindigkeiten werden durch Probeausdrucke von Testseiten (5 % Flächendeckung, schwarz, bzw. 20 % Flächendeckung, farbig) mit zeitlichem Abstand von mindestens einem Tag vor der Prüfung ermittelt.

Hierfür sind maximal zwei 10-minütige Testzyklen zulässig. Die Gesamtzahl von Ausdrucken (herstellerseitig, durch das Prüfinstitut oder durch Dritte) vor einer Prüfung nach diesem Prüfverfahren ist auf maximal 1000 Seiten begrenzt, eine Überschreitung ist nur zur Beseitigung eventueller technischer Störungen zulässig. Die Vorbereitung des Prüfobjekts inklusive dabei eventuell auftretender Fehlfunktionen sowie die Einhaltung der Kriterien werden im Protokoll dokumentiert.

Das Prüfobjekt ist, ausreichend mit Verbrauchsmaterialien befüllt, am Tag vor der Prüfung in die Prüfkammer einzubringen. Es ist darauf zu achten, dass die Pa-

pierablage geordnet erfolgen kann. Gegebenenfalls ist ein zusätzlicher Auffangbehälter aus inertem Material zu verwenden.

In Absprache mit dem Hersteller ist für elektrofotografische Geräte ein Druckmodus auszuwählen, der eine maximale Druckdauer ermöglicht. Dabei sind die ermittelten Druckgeschwindigkeiten sowie die Aufnahmekapazitäten der Papierkassetten und Papierausgabefächer zu berücksichtigen. Für Tintenstrahldrucker ist die Standardeinstellung (normale Druckqualität) auszuwählen.

Ein Gerät soll mit der Konfiguration geprüft werden, die eine 10-minütige Druckzeit ermöglicht. Bei Geräten, die bauartbedingt eine Druckzeit von 10 Minuten nicht erreichen können, wird mit der maximal möglichen Druckdauer geprüft. Dabei soll eine Anzahl von 150 gedruckten Seiten nicht unterschritten werden.

3.3 Verbrauchsmaterialien

Toner, Tinte

Die für das jeweilige Gerät als Originalausstattung vom Hersteller gelieferte Toneroder Tintenmodule oder entsprechende im Gerät befindliche Toner oder Tinten müssen im Typ mit dem in den Produktunterlagen ausgewiesenen übereinstimmen. Die genaue Bezeichnung der Toner- oder Tintenmodule sind dem Prüfinstitut mitzuteilen, so dass eine Wiederbeschaffung erfolgen kann.

Toner- oder Tintenmodule werden nach Angaben des Herstellers bis zur Prüfung eingelagert. (Nach Abstimmung mit dem Hersteller können sie auch im Gerät verbleiben.) Es gelten bei der Lagerung die gleichen Bedingungen wie für das Prüfobjekt. Toner oder Tinten sind in ausreichend Mengen zur Verfügung zu stellen.

<u>Papier</u>

Für die Untersuchungen muss Papier im Format DIN A4 mit einer Papierfeuchtigkeit zwischen 3,8 % und 5,6 % eingesetzt werden. Die flächenbezogene Masse muss im Bereich von 60 Gramm bis 80 Gramm pro Quadratmeter liegen. Die Papierfeuchtigkeit kann in Anlehnung an die DIN EN 20287 (1994-06) [7] bestimmt werden.

Empfehlung: Durch vorherige Untersuchung des Papiers (z.B. nach RAL-UZ 14) kann ein Beitrag des Papiers zur VOC-Emission ggf. abgeschätzt und bei entsprechender Papierauswahl minimiert werden.

Aus prüftechnischen Gründen sollte die Papierfeuchtigkeit 4 % nicht überschreiten. Höhere Papierfeuchtigkeit kann zur Kondensation beim Druckbetrieb in der Kammer führen und so den Einsatz größerer Kammern oder größerer Luftaustauschraten erforderlich machen.

4. Messung in der Emissionsprüfkammer

4.1 Allgemein

Emissionsprüfkammern und die an sie zu stellenden Anforderungen sind in [1, 2, 3, 4] beschrieben. Je nach Volumen des zu untersuchenden Prüfobjekts ist eine Kammer mit einem passenden Volumen (siehe Formel 1) auszuwählen. Das Volumen eines Prüfobjekts ist gegeben durch den kleinsten umfassenden Quader.

Prüfkammern müssen ausreichend abdichtbare Durchführungen durch die Wand besitzen, um Kabel für Stromversorgung und Steuerung hindurchzuführen sowie die Aerosolmessungen und die parallele Probenahme für VOC, Staub, Ozon und FP/UFP zu ermöglichen. Die Prüfkammern haben den in [4] beschriebenen Anforderungen zu entsprechen. Dies bedeutet insbesondere:

- Reinstluftversorgung (VOC-, ozon-, staub-, FP und UFP-arm)
- Reinstwasserversorgung
- Kammerwände aus Glas oder Edelstahl
- Weitgehender Verzicht auf Dichtungsmaterialien
- Effektive Luftdurchmischung

Folgende Prüfbedingungen sind in Analogie zu [4] einzuhalten:

•	Temperatur	$23 ^{\circ}\text{C} \pm 2 ^{1}$
•	Relative Luftfeuchtigkeit	50 % ± 5 % ¹
•	Regelbare Luftaustauschrate	
	Große Kammer (V > 5 m³)	(1 <u><</u> n <u><</u> 2) ± 5 %
	Kleine Kammer (V ≤ 5 m³)	(1 <u><</u> n <u><</u> 5) ± 5 %
•	Luftströmungsgeschwindigkeit	0,1 - 0,3 ms ⁻¹

Als Emissionsmesskammern haben sich nach [2] sowohl 1 m³-Kammern als auch größere Kammern mit Volumina > 5 m³ (z.B. 20 m³) bewährt. Kammern sind als geeignet anzusehen, wenn sie neben der Einhaltung obiger Bedingungen ausreichend geringe Blindwerte für VOC, Ozon, UFP/FP und Staub aufweisen und ausreichend große Ozonhalbwertszeiten gewährleisten.

Vor dem ersten Einsatz der Kammern und wiederholend sind diese auf die Einhaltung der Anforderungen zu überprüfen. Dabei sind folgende Kammerblindwerte bei einer Luftaustauschrate von $n = 1 h^{-1}$ zu unterschreiten:

Einzelsubstanzen	2	µgm⁻³
TVOC	20	µgm⁻³
Ozon	4	µgm⁻³
Staub	10	µgm⁻³
FP/UFP (akkumulierte Partikelanzahlkonzentration)	2000	cm ⁻³

Die untere Nachweisgrenze der für die Emissionsprüfung nach Abschnitt 4.9 geeigneten Messgeräte kann ggf. zur Überprüfung des Kammerblindwerts für FP/UFP nicht ausreichend sein. Bei Überprüfung dieses Kammerblindwerts sind geeignete Messgeräte mit entsprechend niedriger unterer Nachweisgrenze der Partikelanzahlkonzentration zu verwenden. Die Ozonhalbwertszeit der Kammer ist bei einer Luftaustauschrate von n = 1 h⁻¹ zu überprüfen. Hierzu ist eine Konzentration von 0,1 bis 0,2 ppm in der Kammer vorzulegen. Beträgt die Ozonhalbwertszeit

¹ Kurz nach der Kammerbeladung und während der Prüfung in der Druckphase werden sich diese Klimaanforderungen im Allgemeinen nicht aufrechterhalten lassen.

mindestens zehn Minuten, so ist die Prüfkammer geeignet für die Ozonbestimmung. Ist die Ozonhalbwertszeit kleiner als zehn Minuten, so ist die Kammer in geeigneter Weise zu reinigen, bis o. g. Zielwert erreicht wird. Bei anderen Luftaustauschraten als n = 1 h⁻¹ treten auch abweichende Ozonhalbwertszeiten auf. Der Blindwert für FP/UFP ist mit einem ausreichend empfindlichen Messgerät (in der Regel ein Kondensationspartikelzähler, CPC) zu überprüfen.

Die für die Messung benötigten Luftaustauschraten sind regelmäßig mittels eines unabhängigen Verfahrens, z.B. Tracergasverfahren nach DIN EN 717-1 (2005) [8], in unbeladenem Zustand zu überprüfen und zu dokumentieren.

4.2 Prüfablauf (siehe auch 8.1 Ablaufplan)

In den Kammern ist für die Bestimmung des Blindwertes und für die Prüfung in der Bereitschaftsphase eine Luftaustauschrate von n = 1 h⁻¹ einzustellen. Das Prüfobjekt ist, ausreichend mit Verbrauchsmaterial befüllt, am Tag vor der Prüfung in die Prüfkammer einzubringen. Die Klimaaufzeichnung beginnt mit dem Start der Konditionierungsphase. Die Messungen für feine und ultrafeine Partikel beginnen 5 bis 10 Minuten vor Beginn der Bereitschaftsphase. Die VOC-Messungen beginnen 20 Minuten vor Ende der Bereitschaftsphase. Eine Aufzeichnung der Ozonkonzentration kann erfolgen.

Nach Ende der Bereitschaftsphase erfolgt in großen Kammern eine Einstellung der Luftaustauschrate auf n = 1 - 2 h⁻¹. In kleinen Kammern (bis 5 m³) erfolgt eine Einstellung auf einen Wert von n = 1 - 5 h⁻¹ (falls notwendig, trockener Zuluftstrom (< 10 % rel. F.)) um die aufgrund der Wasserabgabe des Papiers beim Drucken ansteigende relative Luftfeuchtigkeit unterhalb kritischer Werte (\leq 85 %) zu halten.

Keinesfalls darf eine Kondensation von Wasser in der Kammer erfolgen, da dies zu einer unzulässigen Beeinflussung der Messergebnisse führt.

Mit Beginn der Druckphase sind die Probenahmen für VOC, Ozon und Staub zu starten. Diese sind bis zum Ende der Nachlaufphase (VOC nur ein Luftwechsel) fortzusetzen. Die Nachlaufphase läuft maximal über einen Zeitraum von vier Luftwechseln (bei vierfachem Luftwechsel eine Stunde, bei einfachem Luftwechsel über vier Stunden).

Die Prüfung im Schwarzweißmodus wird mit der Druckvorlage nach Abschnitt 8.3 durchgeführt, für die Prüfung im Farbmodus wird die Druckvorlage nach Abschnitt 8.4 verwendet.

Die Auswahl der für das Prüfobjekt benötigten Kammergröße erfolgt nach dem Kriterium für den Beladungsfaktor:

$$0.01 < \frac{V_{EUT}}{V_{K}} < 0.25$$
 (1)

V_{EUT}: Volumen des Prüfobjekts (EUT: equipment under test) [m³]

 V_K : Volumen der leeren Prüfkammer [m^3]

Im Zweifelsfall ist die Entscheidung für eine kleinere Kammer zu treffen, da hier die sich einstellenden Konzentrationen größer sind und damit die Meßunsicherheit verringert wird. Während der Prüfung darf sich nur ein Prüfobjekt in der Kammer

befinden. Während der Prüfung darf weder die Emissionsmesskammer geöffnet werden, noch dürfen sich darin Personen während der Prüfung in der Kammer aufhalten. Beim Auftreten von Störungen (z. B. Papierstau) ist die Prüfung zu wiederholen. Durch eine sorgfältige Vorbereitung der Prüfung sind derartige Störungen weitgehend auszuschließen.

4.3 Qualitätssichernde Maßnahmen

Qualitätssichernde Maßnahmen bei Anwendung des Prüfverfahrens sind eine unabdingbare Voraussetzung zur Ermittlung zuverlässiger Emissionsraten. Ein Überblick hierzu ist dem ECMA-Standard 328 [3] bzw. ISO/IEC 28360 zu entnehmen.

Die zugelassenen Prüfinstitute sind zur regelmäßigen Teilnahme an einem Vergleichsversuch verpflichtet. Die Vergleichsversuche werden von der BAM organisiert.

4.4 Klima, Schwarzwert bzw. Farbwert-Ermittlung, Druckerkontrolle

Klima

Für den Prüfzyklus und die Auswertung der Messergebnisse ist die Aufzeichnung der Klimadaten über den gesamten Prüfablauf notwendig. Dazu wird ein Messsystem mit angeschlossenem Datenlogger benötigt. Nach Durchführung der Kalibrierung sind mindestens folgende Messgenauigkeiten zu gewährleisten:

Temperatur: ± 0,5 K Relative Luftfeuchtigkeit: ± 3,0 %

In Abschnitt 8.5 ist der Klimaverlauf während einer Prüfung als Beispiel aufgeführt. Hierfür kann beispielsweise das Gerät Almemo 3290-8 der Firma Ahlborn mit kalibriertem Messfühler FH A 646-R und kontinuierlicher Datenaufzeichnung verwendet werden.

Schwarzwert- bzw. Farbwert-Ermittlung

Zur Vorbereitung der Prüfung von Hardcopygeräten auf Emissionen ist der Ausdruck einer Druckvorlage mit 5 % Flächendeckung, schwarz, bzw. 20 % Flächendeckung (je 5 % pro Farbe [schwarz, magenta, cyan, gelb]) notwendig (siehe Abschnitt 8.3 [9] bzw. 8.4).

Die benötigten Druckvorlagen werden den anerkannten Prüfinstituten von der BAM zur Verfügung gestellt.

Die Ermittlung des Schwarzwertes (L*) bzw. der Farbwerte (L*, a*, b*) nach CIE [10] erfolgt aus einem entsprechenden Ausdruck z.B. mit der Color Mouse CM2C (Savvy Systems Limited, USA).

Der ermittelte Schwarzwert bzw. die Farbwerte sind im Prüfprotokoll festzuhalten.

Kontrolle EUT

Entsprechend den vom Hersteller vorgegebenen Steuermöglichkeiten des Prüfobjekts ist die Steuerung und Kontrolle des Druckfortschrittes zu realisieren. Insbe-

sondere in der Bereitschafts- und Druckphase soll der Betriebszustand des Druckers kontinuierlich dokumentiert werden. Dies kann z.B. über die Messung der elektrischen Stromaufnahme des Prüfgeräts erfolgen. Hierfür können Multimeter (z.B. Multimeter M 3850 M, Metex Corp., im Messbereich 20 A, mit Datenlogger zum elektronischen Erfassen der Messwerte) verwendet werden.

Anhand des zeitlichen Verlaufs der Stromaufnahme sind der Druckbeginn und das Druckende sowie Unregelmäßigkeiten und Störungen im Betrieb zu erkennen. In Abschnitt 8.5 ist exemplarisch der Verlauf der Stromaufnahme mit Zuordnung zu den Betriebszuständen abgebildet.

4.5 VOC

Für VOC ist die Probenahme mittels Tenax TA bei anschließender Thermodesorption nach [5] und Analyse mittels GC / MSD durchzuführen. Die Prüfbedingungen sind so zu wählen, dass eine Erfassung der Einzelsubstanzen mit einer Konzentration von \geq 1,0 µg/m³ und von Benzol mit einer Konzentration von \geq 0,25 µg/m³ sichergestellt ist.

Positive Benzolbefunde sind im Zweifelsfall durch eine zweite unabhängige Probenahme (z.B. mittels Carbotrap oder Aktivkohle) zu überprüfen. Die Probenahme ist mindestens zu folgenden Zeitpunkten vorzunehmen:

- a) Blindwert vor Kammerbeladung
- b) zwanzig Minuten vor Ende der einstündigen Bereitschaftsphase (für zwanzig Minuten mit 100 bis 200 ml/min) als Doppelbestimmung
- c) Von Beginn der Druckphase durchgehend bis zu dem Zeitpunkt, an dem ein einfacher Luftwechsel in der Nachlaufphase vollzogen ist (mit 100 bis 200 ml/min) als Doppelbestimmung

Es sind möglichst alle Substanzen zu identifizieren und über die aus der Kalibrierung ermittelten relativen Responsefaktoren zum internen Standard individuell zu quantifizieren. Wenn Substanzen nicht identifizierbar sind oder die relativen Responsefaktoren nicht ermittelt werden können, ist die Quantifizierung unter Annahme des Responsefaktors von Toluol durchzuführen.

Zur Angabe des TVOC-Wertes ist die Summe der Konzentrationswerte aus allen identifizierten und nicht identifizierten Substanzen zu bilden, deren Retentionszeiten zwischen n-Hexan und n-Hexadekan und deren Emissionsraten über den folgenden Werten liegen.

Bei Messungen in Kammern ≤ 5 m³: SER_B $\geq 0,005$ mg/h, SER_{DN} $\geq 0,05$ mg/h. Bei Messungen in Kammern > 5 m³: SER_B $\geq 0,02$ mg/h, SER_{DN} $\geq 0,2$ mg/h.

Ergänzend hierzu ist, wie in [5] beschrieben, der TVOC-Wert unter Zugrundelegung des Responsefaktors von Toluol zu ermitteln.

Die für die nachfolgenden Berechnungen zu verwendenden Konzentrationen sind aus den Messwerten durch Abzug der entsprechenden Blindwerte zu ermitteln.

Anmerkung: Dabei ist insbesondere der Blindwert des Tenaxrohres zu beachten, da dieser normalerweise einen Großteil des (Gesamt-)Blindwertes ausmacht.

Berechnung der Emissionsrate während der Bereitschaftsphase

Die Berechnung der Emissionsrate während der Bereitschaftsphase erfolgt mit der Konzentration aus der Probenahme der letzten zwanzig Minuten der einstündigen Phase näherungsweise nach nachstehender Gleichung:

$$SER_{B} = c_{B} \cdot n_{B} \cdot V_{K} \tag{2}$$

$$C_B = \frac{m_{\text{VOC}_B}}{V_B} \tag{3}$$

c_B: VOC-Konzentration [μgm⁻³] während der Bereitschaftsphase *SER_B*: VOC-Emissionsrate [μgh⁻¹] während der Bereitschaftsphase

 m_{VOCB} : analysierte Masse [µg] des (der) VOC während der Bereitschaftsphase

 n_B : Luftwechsel [h⁻¹] während der Bereitschaftsphase

 V_K : Prüfkammervolumen [m³]

 V_P : Probenahmevolumen [m³] während der Bereitschaftsphase

Berechnung der Emissionsrate während der Druckphase

Die Berechnung der Emissionsrate während der Druckphase erfolgt mit der Konzentration aus der Probenahme von Beginn der Druckphase bis zu dem Zeitpunkt, an dem ein einfacher Luftwechsel in der Nachlaufphase vollzogen ist, durch folgende Gleichung:

$$SER_{DN} = \frac{\frac{m_{VOC_{DN}}}{V_{P}} \cdot n_{DN}^{2} \cdot V_{K} \cdot t_{G} - SER_{B} \cdot n_{DN} \cdot t_{G}}{n_{DN} \cdot t_{D} - e^{-n_{DN} \cdot (t_{G} - t_{D})} + e^{-n_{DN} \cdot t_{G}}}$$
(4)

 SER_{DN} : VOC-Emissionsrate [µgh⁻¹] ermittelt aus Druck- und Nachlaufphase SER_B : VOC-Emissionsrate [µgh⁻¹] ermittelt aus der Bereitschaftsphase

 $m_{VOC\,DN}$: analysierte Masse [µg] des (der) VOC während der Druck- und Nach- laufphase

 n_{DN} : Luftwechsel [h⁻¹] während der Druck- und Nachlaufphase

 t_D : reine Druck- bzw. Kopierzeit [h] t_G : Gesamtprobenahmezeit [h] V_K : Prüfkammervolumen [m³]

V_P: Probenahmevolumen [m³] während der Druck- und Nachlaufphase

Das in Abschnitt 8.6 beschriebene Probenahme- und Analysenverfahren ist für ein breites Spektrum emittierbarer Verbindungen geeignet. Eine Zusammenstellung von Verbindungen, die bei Emissionsmessungen von Druck- und Kopiergeräten auftreten können, ist ebenfalls Abschnitt 8.6 zu entnehmen.

4.6 VVOC

VVOCs, welche bei der VOC-Probenahme mittels Tenax erfasst werden, sind wie VOCs zu quantifizieren und im Prüfbericht aufzulisten. In den TVOC-Wert sind die VVOCs nicht einzubeziehen.

Besonders bei Anwesenheit leichtflüchtiger Lösemittel in Tinten von Tintenstrahldruckern (laut Information des Antragstellers bzw. Sicherheitsdatenblatt) ist darauf zu achten, dass die Prüfergebnisse nicht durch einen "Durchbruch" verfälscht werden. Dazu sind ggf. zwei Tenaxrohre hintereinander zu schalten oder die für die Benzolbestimmung mittels Carbotrap durchgeführte Probenahme auszuwerten.

4.7 Ozon

Grundlage des Messverfahrens ist vorzugsweise die flammenlose Reaktion von Ozon mit Ethylen. Die dabei auftretende Chemilumineszenz wird photometrisch erfasst. Die Prüfung der Ozonemission von Druckern und Kopierern ist wie folgt durchzuführen:

- a) Bestimmung des Blindwertes
- In der Bereitschaftsphase kann bereits eine Aufzeichnung der Ozonkonzentration erfolgen. Für eine Quantifizierung reicht in der Regel die kurzzeitige Ozonemission nicht aus.
- c) Ozonbestimmung beim Drucken / Kopieren

Die Ozonbestimmung erfolgt von Beginn der Druckphase und wird bis zur Beendigung der Nachlaufphase fortgeführt. Die Konzentrationsaufzeichnung muss mindestens alle 30 Sekunden erfolgen, und sollte nach Möglichkeit alle 15 Sekunden oder sogar in kürzeren noch Abständen erfolgen.

Die Ozonbildungsrate wird aus dem Anstieg der Ozonkonzentration in der Anfangsphase ermittelt. Unter diesen Bedingungen ist kaum mit Ozonverlusten durch chemische Reaktionen mit Luftinhaltsstoffen und durch Austrag infolge des Luftwechsels zu rechnen. Zudem resultiert der Konzentrationsanstieg aus der Emission während des Druckens / Kopierens, also unter den tatsächlichen Betriebsbedingungen.

Der Zusammenhang zwischen Masse und Konzentration besteht in:

$$m = c \cdot V_{\kappa} \tag{5}$$

m: Ozonmasse [mg]

c: Ozonkonzentration [mg/m 3] V_K : Prüfkammervolumen [m 3]

Der Emissionsrate entspricht der Massenzuwachs in der Zeiteinheit Δt:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{\Delta c \cdot V_{\kappa}}{\Delta t} \tag{6}$$

 Δm : generierte Ozonmasse [mg]

 Δc : Änderung der Ozonkonzentration [mg/m³]

 Δt : betrachtetes Zeitintervall [min]

$$SER_{u} = \frac{\Delta c \cdot V_{\kappa} \cdot p \cdot 60}{\Delta t \cdot T \cdot R} \tag{7}$$

SER_u: Ozon-Emissionsrate [mg/h]]

p: Luftdruck [Pa]

T: absolute Temperatur [K]

R: Gaskonstante [PaK⁻¹], (für Ozon 339,8 [PaK⁻¹])

Für die Berechnung der Ozonemissionsrate ist ein Zeitintervall von zwei Minuten zu verwenden. Dabei sind als Messintervall die Punkte zu verwenden, bei denen die größte Steilheit einer Ausgleichs-Kurve für das Zeitintervall berechnet wird (c_2 - c_1 = maximal).

Beispiel für ein Ozonmessgerät

Ozonanalysator Modell 3010 (Hersteller: UPM, Umwelt Pollution-Messtechnik). Mit diesem Gerät wird die Ozonkonzentration kontinuierlich bestimmt.

4.8 Staub

Zur Ermittlung der Staubemissionsrate wird eine gravimetrische Methode angewendet.

Probenahme

Die Luftprobenahme erfolgt von Beginn der Druckphase bis zum Ende der Nachlaufphase. Während dieser Zeitspanne wird der Prüfkammer mittels einer Pumpe Luft entnommen und durch einen Glasfaserfilter gesaugt. Das durch den Filter gesaugte Luftvolumen (in m^3) wird gemessen. Durch Differenzwägung des Filters erhält man die absolute Staubauswaage in μg . Aus beiden Werten lässt sich die Staubkonzentration in der Prüfkammer (in $\mu g m^{-3}$) und daraus die spezifische Emissionsrate (in $\mu g h^{-1}$) berechnen.

Standardbedingungen der gravimetrischen Staubmessung

Staubfilter Glasfaserfilter mit Halterung

Probenahmeort vorzugsweise mittig an der Kammerwand

Probenahme- bis maximal 80 % der Luftdurchflussrate in der Kam-

mer

volumenstrom während der Probenahmephase Probenahmezeit: gesamte Druck- und Nachlaufzeit

Durchführung der gravimetrischen Staubmessung - Klimakorrektur

Die zur gravimetrischen Staubmessung eingesetzten Glasfaserfilter (Messfilter) müssen vor der Messung in einem klimatisierten Raum (Wägeraum) gelagert und im dort herrschenden Klima bis zur Massekonstanz konditioniert werden. Da sich auch geringste unvermeidbare Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit im Wägeraum auf die Masse der Glasfaserfilter auswirken, wird mindestens ein unbeladener Glasfaserfilter (Referenzfilter) zur gleichen Zeit wie die Messfilter vor der Staubprobenahme (tara) gewogen, um den Einfluss des Klimas auf die Filtermasse durch eine Klimakorrektur zu minimieren.

Klimabedingungen im Wägeraum:

Temperatur: $23^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ K}$ relative Luftfeuchtigkeit: $50 \% \pm 5 \%$

Während der Staubprobenahme wird Luft durch den Messfilter gesaugt. Da die relative Luftfeuchtigkeit dieser Luft von der im Wägeraum abweichen kann, muss der Messfilter nach der Staubprobenahme wieder bis zur Massekonstanz im Wägeraum konditioniert werden.

Der Referenzfilter wird die ganze Zeit im Wägeraum belassen und bei der Wägung der Staubauswaage (Bruttowägung) des Messfilters wieder gewogen. Die beim Referenzfilter ermittelte Massedifferenz zwischen der ersten und der zweiten Wägung ist auf Klimaveränderungen zurückzuführen und wird von der ermittelten Bruttomasse des Messfilters subtrahiert bzw. addiert.

Ermittlung der absoluten Staubauswaage des Messfilters (Klimakorrektur)

$$m_{St} = (m_{MF_{brutto}} - m_{MF_{tara}}) + (m_{RF_1} - m_{RF_2})$$
 (8)

 m_{St} : ausgewogene Staubmasse (klimakorrigiert) [µg]

 $m_{MF\ brutto}$: Masse des konditionierten Messfilters nach der Staubprobenahme [µg] $m_{MF\ tara}$: Masse des konditionierten Messfilters vor der Staubprobenahme [µg] $m_{RF\ 1}$: Masse des konditionierten Referenzfilters zeitgleich mit Messfilter gewo-

gen vor der Staubprobenahme [µg]

 $m_{RF\,2}$: Masse des konditionierten Referenzfilters zeitgleich mit Messfilter gewo-

gen nach der Staubprobenahme [µg]

Berechnung der Staubkonzentration und -emissionsrate

$$SER_{u_{St}} = \frac{m_{St} \cdot n \cdot V_{K} \cdot t_{G}}{V_{P} \cdot t_{D}}$$
 (9)

$$C_{St} = \frac{m_{St}}{V_{P}} \tag{10}$$

Staubkonzentration in der Prüfkammer [µgm⁻³] C_{St}:

SER_{u St}: Staubemissionsrate [µgh⁻¹]

ausgewogene Staubmasse (klimakorrigiert) [µg] m_{St} :

Luftwechsel [h⁻¹] n:

._G: V_K: V_P: t_D : reine Druck- bzw. Kopierzeit [min] Gesamtprobenahmezeit [min] Prüfkammervolumen [m³]

Volumen der durch den Glasfaserfilter gesaugten Luft [m³]

Beispielequipment für ein gravimetrisches Staubmessverfahren

Ultramikrowaage Typ UMX2/M Pumpe Fa. Müller **GSA 50**

Gasdurchflussmesser Fa. Schlumberger REMUS 4 G 1,6

Glasfaserfilter Fa. Schleicher & Schuell, Durchmesser 50 mm

Feine und ultrafeine Partikel 4.9

Die Erfassung der Anzahl feiner und ultrafeiner Partikel mit Hilfe eines Aerosol-Messgeräts erfolgt zusätzlich zur gravimetrischen Bestimmung der Staubemission nach 4.8 und ersetzt diese nicht.

4.9.1 Anforderungen an ein Aerosolmessgerät

Die hier definierten Anforderungen sind als Mindestanforderungen zu verstehen. Das Aerosolmessgerät muss in der Lage sein, die akkumulierte Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$ innerhalb der nachstehend definierten Größen- und Konzentrationsbereiche mit der angegebenen Zeitauflösung aufzuzeichnen.

Die Messbereitschaft des Aerosolmessgeräts muss gemäß den Anforderungen und Kriterien in Abschnitt 8.9 zuvor sichergestellt werden.

<u>Partikelgrößenbereich</u>

Partikelemissionen müssen mindestens in dem für elektrofotografische Geräte als relevant angesehenen Größenintervall 7-300 nm anzahlbasiert erfasst werden. Die vom Messgerätehersteller spezifizierte Detektionseffizienz für Partikel an der Untergrenze des Größenintervalls muss mindestens 50 % betragen.

Partikelanzahlkonzentrationsbereich

CPCs:

Die untere Partikelanzahlkonzentrations-Nachweisgrenze soll innerhalb des zuvor definierten Partikelgrößenbereichs 1 cm⁻³ betragen.

Die obere Partikelanzahlkonzentrations-Nachweisgrenze im zuvor definierten Partikelgrößenbereich soll mindestens bei 10⁷ cm⁻³ liegen. Die Verwendung einer kalibrierten Aerosol-Verdünnungsstufe mit definiertem Verdünnungsfaktor kann hierfür erforderlich sein.

Schnelle Aerosolmessgeräte:

Die untere Nachweisgrenze für die Partikelanzahlkonzentration soll im Größenkanal, der der unteren Partikelgrößen-Nachweisgrenze von 7 nm am nächsten liegt, maximal 5000 cm⁻³ betragen.

Die entsprechende obere Nachweisgrenze soll im Größenkanal, der der oberen Partikelgrößen-Nachweisgrenze von 300 nm am nächsten liegt, mindestens 10⁶ cm⁻³ betragen.

Die genannten Werte beziehen sich auf Partikelanzahlkonzentrationen, die auf die Breite der jeweiligen Partikelgrößenklasse normiert sind $(dN/dlogD_P)$ sowie auf eine Zeitauflösung von 1 s.

Zeitauflösung

Die Aufzeichnung der Partikelanzahlkonzentration soll mit einer Frequenz von mindestens 0,5 Hertz erfolgen.

Verbindung zwischen Aerosolmessgerät und Emissionsprüfkammer

Die Schlauch-Verbindung zwischen dem Probenahme-Port der Emissionsprüfkammer und dem Aerosolmessgerät soll aus einem elektrisch leitfähigen Material (z.B. leitfähiger Silikonschlauch, Edelstahl) bestehen und eine Länge von 3 m nicht überschreiten. Knicke und Querschnittsveränderungen sowie scharfe Krümmungen in der Verbindung sind zu vermeiden. Im Idealfall ist die Verbindung geradlinig. Der Verbindungsschlauch soll mindestens 10 cm tief in die Emissionsmesskammer hineinragen.

Qualitätssicherung

Die verwendeten Aerosolmessgeräte müssen außerdem die folgenden Merkmale aufweisen:

- Geräteseitig kontrollierte Volumenströme
- Automatische Anzeige von Fehlfunktionen während der Messung
- Export von Messdaten zur Auswertung
- Anzeige der individuellen vom Benutzer zu wählenden Geräteeinstellungen
- Einstellbarkeit oder Synchronisierbarkeit von Zeit und Datum
- Messung der Elektrometer-Rauschpegel bei schnellen Aerosolmessgeräten
- Eine detaillierte Beschreibung von Reinigungs- und Wartungsprozeduren muss vorliegen

4.9.2 Durchführung der Messung

Die Konzentration feiner und ultrafeiner Partikel soll während der Bereitschafts-, der Druck- und der Nachlaufphase in einem speicherbaren Datensatz aufgezeichnet werden.

Bei Verwendung von CPCs sollte der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration im Zeitbereich während und nach der Druckphase frei von Unregelmäßigkeiten, wie beispielsweise plötzlichen stufenartigen Änderungen in $C_P(t)$, sein. Eventuell auftretende Stufen sollten eine maximal akzeptable Höhe von 15.000 cm⁻³ nicht überschreiten. Zur Vermeidung solcher Störeinflüsse wird die Verwendung einer kalibrierten Aerosol-Verdünnungsstufe mit definiertem Verdünnungsfaktor (z.B. 1/1000) empfohlen.

Anmerkung zu stufenartigen Änderungen der Partikelanzahlkonzentration bei CPCs: Bei niedrigen Konzentrationen arbeitet der CPC im Einzelzähl-Modus (Single Count Mode). Bei zunehmender Partikelanzahlkonzentration wird das Meßsignal korrigiert. Bei hohen Konzentrationen wechselt der CPC automatisch in den Photometrischen Modus (Photometric Mode). Der Konzentrationsbereich, in dem der Wechsel erfolgt, liegt typischerweise zwischen 10.000 und 50.000 cm⁻³. In diesem Bereich können, abhängig vom verwendeten Korrekturalgorithmus, die beschriebenen Unregelmäßigkeiten auftreten.²

Bei Verwendung schneller Aerosolmessgeräte können, bedingt durch plötzliche Fluktuationen der Elektrometerströme, peakartige, sehr kurze Unregelmäßigkeiten auftreten, die jedoch in der Regel nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Prüfergebnis haben.

Unter Verwendung geeigneter Software (ggf. der Messgerät-Software) sollen die aufgenommenen Messwerte vor der weiteren Auswertung hinsichtlich eventuell auftretender Fehlfunktionen und Unregelmäßigkeiten überprüft werden.

Der Datensatz kann zur weiteren Auswertung in eine Datei geeigneten Formats exportiert werden.

4.9.3 Berechnung des Prüfergebnisses

Als Prüfergebnisse werden die Anzahl der emittierten Partikel *TP* sowie die Standard-Partikelemissionsrate *PER*₁₀ berechnet. Hierfür werden einige weiter unten

² Richard, Gilham and Quincey: Measurement and mitigation of response discontinuities of a widely used condensation particle counter, Journal of Aerosol Science, Volume 40, Issue 7, July (2009) p633-637

beschriebene Hilfsgrößen bestimmt. Basis der Berechnung ist der Datensatz der gemessenen akkumulierten Partikelanzahlkonzentration $C_P(t)$.

Bei Verwendung einer Verdünnungsstufe ist $C_P(t)$ entsprechend um den Verdünnungsfaktor zu korrigieren. Der korrigierte Datensatz und/oder die Datei mit den korrigierten Werten sind eindeutig zu bezeichnen. Der korrigierte Datensatz ist in diesem Fall Basis der weiteren Berechnung.

 $C_P(t)$ wird als Funktion der Zeit in einem Diagramm darstellt, welches optional dem Protokoll beigefügt werden kann.

Für die Auswertung ist es erforderlich, den Datensatz der Partikelanzahlkonzentration $C_P(t)$ zu glätten. Hierfür wird das Verfahren des gleitenden Mittelwerts³ über ein Zeitintervall von 31 s verwendet. Der geglättete Datensatz und/oder die Datei mit den geglätteten Werten sind eindeutig zu bezeichnen. In den nachfolgend beschriebenen Auswerteschritten wird nur der Datensatz der geglätteten Partikelanzahlkonzentration verwendet.

Anmerkung:

Häufig verwendete Auswerteprogramme (z.B. EXCEL, ORIGIN, IGOR und andere) stellen Funktionen zur Berechnung des gleitenden Mittelwerts zur Verfügung.

Anmerkung zum zeitlichen Verlauf von $C_p(t)$:

 $C_p(t)$ kann nach dem Ende der Druckphase kontinuierlich abfallen. Dieses Verhalten kennzeichnet das Ende der Partikelemissionen mit dem Abschluss der Druckphase. $C_p(t)$ kann nach dem Ende der Druckphase auch weiter zunehmen oder für eine kurze Weile konstant bleiben bevor der Abfall einsetzt. Dieses Verhalten kennzeichnet eine nach dem Ende der Druckphase für eine Weile andauernde Partikelemission. Die im Folgenden beschriebenen Auswerteschritte sind für beide Varianten gleichermaßen anwendbar.

³ siehe z.B. Lohninger H.: "Grundlagen der Statistik", elektronisches Buch, http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/cc_moving_average.html

Auswerteschritte:

 Der geglättete Verlauf der akkumulierten Partikelanzahlkonzentration wird als Funktion der Zeit ca. 5 Minuten vor Beginn der Druckphase, während der Druckphase und mindestens 30 min danach darstellt. Das Diagramm ist Bestandteil des Protokolls. Abbildung 4.9.1 zeigt ein Beispiel; zur Illustration wurden hier zusätzlich verschiedene, in den nachfolgenden Schritten verwendete Markierungen, sowie der gemessene Verlauf der Partikelanzahlkonzentration C_P(t) dargestellt.

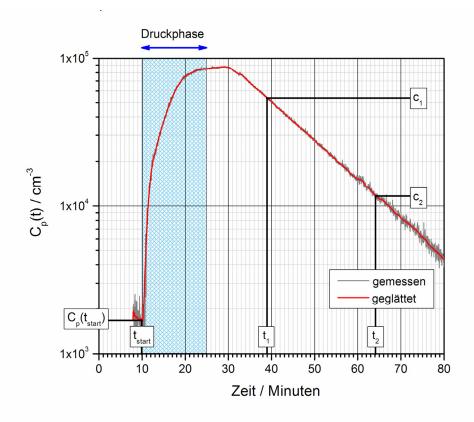


Abbildung 4.9.1: Zeitlicher Verlauf der Partikelanzahlkonzentration (Beispiel)

- 2. Die Wertepaare c_1 , t_1 und c_2 , t_2 werden, wie in Abbildung 4.9.1 angegeben, aus dem geglätteten Verlauf der Partikelanzahlkonzentration möglichst genau abgelesen oder mittels eines Cursors bestimmt. Hierbei soll t_1 im bei logarithmischer Darstellung linear abfallenden Bereich, mindestens 5 Minuten nach Ende der Druckphase liegen, und t_2 soll mindestens 25 Minuten nach t_1 gewählt werden.
- 3. Berechnung des Partikelverlustkoeffizienten β [s⁻¹]:

$$\beta = \frac{\ln \binom{c_1}{c_2}}{t_2 - t_1} \tag{11}$$

Anmerkung: Die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ muss in der Einheit [s] berechnet werden.

- 4. Die Werte t_{start} und $C_p(t_{start})$ werden aus dem geglätteten Verlauf der Partikelanzahlkonzentration (vergleiche Abbildung 4.9.1) möglichst genau abgelesen oder mittels eines Cursors bestimmt.
- 5. Die Zeitdifferenz Δt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten der Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$ wird ermittelt.

Anmerkung: Δt muss die Einheit [s] haben.

6. PER(t) [s⁻¹] wird unter Verwendung von Δt , β und dem Datensatz der geglätteten Partikelanzahlkonzentration berechnet.

$$PER(t) = V_{\kappa} \left(\frac{C_{\rho}(t) - C_{\rho}(t - \Delta t) \exp(-\beta \cdot \Delta t)}{\Delta t \exp(-\beta \cdot \Delta t)} \right)$$
(12)

 $C_p(t)$: geglätteten Verlauf der Partikelanzahlkonzentration [cm⁻³]

 V_K : Prüfkammervolumen [cm³]

Δt: Zeitdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten [s]

β: Partikelverlustkoeffizient [s⁻¹]

Anmerkung: $C_p(t)$ hat üblicherweise die Einheit [cm⁻³]. Das Kammervolumen V_k muss entsprechend in die Einheit [cm³] umgerechnet werden. Δt muss in der Einheit [s] eingesetzt werden.

7. PER(t) und die geglättete $C_p(t)$ - Kurve werden entsprechend dem Beispiel in Abbildung 4.9.2 aufgetragen. Das Diagramm ist Bestandteil des Protokolls.

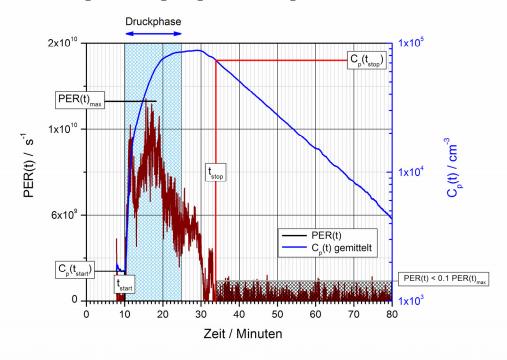


Abbildung 4.9.2: Auftragung von PER(t) und $C_p(t)$ (Beispiel).

8. Aus dem Diagramm entsprechend Abbildung 4.9.2 werden die Werte t_{stop} und $C_p(t_{stop})$ möglichst genau abgelesen oder mittels eines Cursors bestimmt. t_{stop} markiert dabei den Punkt auf der Zeitachse, ab dem PER(t) dauerhaft, d.h. mindestens für die folgenden 10 Minuten, unterhalb 10 % des Maximalwertes von PER(t) bleibt.

Anmerkung: In manchen Fällen kann die berechnete Emissionsrate PER(t) durch Einflüsse, die in den Berechnungen nicht berücksichtigt werden können, negative Werte annehmen. Vor und nach der Druckphase sollen die Absolutwerte der Abweichungen von PER(t) unterhalb der Nulllinie 5 % des Maximalwertes von PER(t) nicht übersteigen.

9. Aus dem Datensatz der geglätteten Partikelanzahlkonzentration wird die Differenz, ΔC_p [cm⁻³], zwischen den Zeitpunkten t_{start} und t_{stop} berechnet:

$$\Delta C_{p} = C_{p} \left(t_{stop} \right) - C_{p} \left(t_{start} \right) \tag{13}$$

Für $\Delta C_p \leq 1000~{\rm cm}^{-3}$ kann eine Berechnung von TP nicht erfolgen. In diesem Fall wird der Messwert TP im Prüfbericht als "nicht quantifizierbar" bezeichnet. Die nachfolgenden Berechnungsschritte sind dann nicht erforderlich.

10. Aus dem Datensatz der geglätteten Partikelanzahlkonzentration wird das arithmetische Mittel C_{av} [cm-3] zwischen den Zeitpunkten t_{start} und t_{stop} berechnet. Der Index n steht dabei für die Anzahl der Messwerte zwischen den Zeitpunkten t_{start} und t_{stop} .

$$C_{av} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_{p,i}}{n}$$
 (14)

11. Die Berechnung von TP erfolgt gemäß:

$$TP = V_{\kappa} \left(\frac{\Delta C_{p}}{t_{stop} - t_{start}} + \beta \cdot C_{av} \right) \left(t_{stop} - t_{start} \right)$$
 (15)

 ΔC_p : Differenz von $C_p(t)$ [cm⁻³] zwischen t_{start} und t_{stop} ,

 C_{av} : arithmetisches Mittel von $C_p(t)$ [cm⁻³] zwischen t_{start} und t_{stop} ,

 V_K : Prüfkammervolumen [cm³] β : Partikelverlustkoeffizient [s⁻¹]

 t_{stop} - t_{start} : Emissionsdauer [s]

Anmerkung: ΔC_p und C_{av} haben die Einheit [cm⁻³]. ß wird in der Einheit [s⁻¹] bestimmt. Zur korrekten Anwendung der Formel müssen das Kammervolumen V_k in der Einheit [cm³] und die Emissionsdauer t_{stop} - t_{start} in der Einheit [s] verwendet werden.

12. Die Standard-Partikelemissionsrate *PER*₁₀ für eine Druckphase mit 10 Minuten (bzw. 600 Sekunden) Dauer wird gemäß folgender Formel aus *TP* berechnet:

$$PER_{10} = TP \cdot \frac{600}{t_{Druck}} \tag{16}$$

Die Dauer der Druckphase t_{Druck} muss in der Einheit [s] verwendet werden.

5. Auswertung und Prüfbericht

Im Prüfbericht sind die vollständige Prüfung sowie die vollständige Auswertung für das Prüfobjekt zu dokumentieren.

Hierbei sind insbesondere folgende Angaben aufzunehmen:

Angaben zum Prüflabor:

- Name und vollständige Adresse
- Name der verantwortlichen Person

Angaben zum Prüfobjekt:

- Genaue Produktbezeichnung, Angabe Tisch-/Standgerät, Geräte-Nummer,
 Druck- oder Kopiergeschwindigkeit nach Herstellerangabe,
- Produktionsdatum
- Eingangsdatum
- Art der Verpackung
- Lagerung bis zur Prüfung
- Untersuchungsdatum/ -zeitraum
- Bezeichnung des verwendeten Verbrauchsmaterials (z.B. Chargennummern, Typbezeichnungen, Identifikationsnummern)
- Volumen oder äußere Abmessungen des Prüfobjekts

Angaben zur Prüfung:

- Untersuchungsdatum/ -zeitraum
- Schwarzwert bzw. Farbwerte der Ausdrucke
- Untersuchungsbedingungen (Typ und Größe der Kammer, Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Luftwechsel bzw. Luftvolumenstrom)
- Einhaltung der Bedingung für den Beladungsfaktor (siehe Formel 1)
- Beschreibung des verwendeten Aerosolmessgeräts:
 - Hersteller, Typ und Seriennummer
 - Name und Version der Software
 - Datum der letzen Kalibrierung oder Wartung
 - Aktuell verwendete Geräteeinstellungen
 - Typ und Verdünnungsfaktor, falls eine Aerosol-Verdünnungsstufe verwendet wurde
 - Ergebnis der Maßnahmen zur Sicherstellung der Messbereitschaft des Aerosolmessgeräts nach Abschnitt 8.9
- Beginn, Ende und Dauer von Vorbereitungs-, Druck- und Nachlaufphase
- Druckgeschwindigkeit während der Prüfung
- Druckmodus während der Prüfung (schwarz/weiß, farbig; einseitiger oder beidseitiger Druck)
- Anzahl der bedruckten Blätter

- Zeitpunkt und Dauer der Luftprobenahme, Volumen und Volumenstrom der Luftprobenahme für VOC, Ozon und Staub
- Bezeichnungen der VOC-, Ozon- und Staubproben
- Bezeichnung und Speicherort der Dateien mit kontinuierlich aufgezeichneten Messwerten (Klima, Ozon, unkorrigierte sowie ggf. korrigierte Partikelanzahlkonzentration)

Angaben zur Auswertung:

- Name, CAS-Nr. und Konzentration der identifizierten VOC, sowie Konzentration der nicht identifizierten VOC von Bereitschaftsphase und Druckphase sowie berechnete Emissionsraten; Benzol und Styrol sind in jedem Fall auch gesondert aufzuführen
- Angabe des TVOC-Wertes als Summe der quantifizierten und nicht identifizierten Verbindungen (relevanter Wert für Vergabegrundlage), sowie ergänzend unter Berechnung mit dem Responsefaktor von Toluol
- Angabe von VVOCs, wenn gefunden
- Ozonhalbwertszeit der leeren Kammer und aus Nachlaufphase
- Ozonkonzentration und berechnete Ozonemissionsrate im Druckbetrieb
- Gravimetrisch bestimmte Staubmasse und daraus ermittelte Staubemissionsrate
- Angabe der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für VOC-, Ozon-, und Staubemissionsraten,
- Diagramm gemäß Abschnitt 4.9.3, Auswerteschritt 1,
- Diagramm gemäß Abschnitt 4.9.3, Auswerteschritt 7,
- Wertetabelle der gemäß Abschnitt 4.9.3 ermittelten Hilfsgrößen: t_1 , t_2 , c_1 , c_2 , β , t_{start} , $C_p(t_{start})$, t_{stop} und $C_p(t_{stop})$, ΔC_p , und C_{av}
- Prüfergebnisse TP und PER₁₀
- Bericht über Störungen und Abweichungen von Prüfalgorithmen
- Zusammenfassung der Ergebnisse durch das Prüfinstitut in Hinblick auf die Umweltzeichenkriterien (ggf. Hinweis, dass die ermittelte Emissionscharakteristik nur in Verbindung mit dem untersuchten Tonertyp und Papier gilt)
- Unterschrift unter der Zusammenfassung, die nochmals die genaue Gerätebezeichnung enthalten muss

6. Prüfinstitute

Die Emissionsprüfung darf nur von geeigneten Instituten durchgeführt werden. Prüfinstitute sind geeignet, wenn sie über die notwendigen apparativen Einrichtungen und ein Qualitätsmanagementsystem verfügen (bzw. für den Bereich dieser Prüfungen akkreditiert sind) und über die erfolgreiche Teilnahme an einschlägigen Rundversuchen oder Vergleichsmessungen ihre Befähigung zur Durchführung der in diesem Anhang beschriebenen Prüfungen nachgewiesen haben. Gleiches gilt für Prüflaboratorien der Hersteller.

Der Nachweis über die Einhaltung dieser Anforderungen kann gegenüber der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Fachgruppe "Materialien und Luftschadstoffe", erbracht werden. Bei vorliegender Eignung wird diese schriftlich bestätigt.

7. Literatur

- 1 Prüfverfahren für die Bestimmung von Emissionen aus Hardcopygeräten im Rahmen der Umweltzeichenvergabe für Bürogeräte nach RAL-UZ 62, 85 und 114. www.blauer-engel.de
- 2 Entwicklung einer Prüfmethode und Untersuchungen zur Begrenzung von Emissionen aus Druckern und Kopiergeräten im Rahmen der Umweltzeichenvergabe. UBATexte 71/2003, Umweltbundesamt, Berlin (2003)
- 3 ECMA-Standard 328 6th edition (2011) Detection and measurement of chemical emissions from electronic equipment
- 4 DIN ISO 16000-9: Bauprodukte Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren
- 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
- 6 ISO 554, Ausgabe 1976-07, Normalklimate für die Konditionierung und / oder Prüfung; Anforderungen
- 7 DIN EN 20287, Ausgabe 1994-09, Papier und Pappe Bestimmung des Feuchtegehaltes - Wärmeschrankverfahren (ISO 287:1985); Deutsche Fassung EN 20287: 1994
- 8 DIN EN 717-1, Ausgabe 2005-01, Holzwerkstoffe Bestimmung der Formaldehydabgabe Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode
- 9 DIN 33870, Ausgabe 2001-01 Informationstechnik Büro- und Datentechnik Anforderungen und Prüfungen für die Aufbereitung von gebrauchten Tonermodulen schwarz für elektrophotographische Drucker, Kopierer und Fernkopierer
- 10 CIE Dokument Nr.15, Colorimetry (2004)

Weiterführende Literatur:

Rockstroh J., Jann O., Wilke O., Horn W.: Development of a reliable test method for laser printers, copiers and multifunctional devices in emission test chambers, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft (2005), 65, p71 – 80

Jann O., Rockstroh J., Wilke O.: Influence of emissions from hardcopy devices to indoor air quality, Proceedings of Indoor Air Conf., Beijing, Vol.2 (2005) p2123 – 2128

Seeger S., Wilke O., Bücker M., Jann O.: Time- and size-resolved characterization of particle emissions from office machines with printing function, Healthy Buildings, (2006), 2, p447-450

Wilke O., Jann O., Brödner D., Schneider U., Krocker C., Kalus S., Seeger S., Bücker M.: Prüfung von Emissionen aus Bürogeräten während der Druckphase zur Weiterentwicklung des Umweltzeichens Blauer Engel für Laserdrucker und Multifunktionsgeräte unter besonderer Berücksichtigung der Sicherung guter Innenraumluftqualität, Forschungsbericht 204 95 373, UBA-FB 001159, (2008), UBA-Texte 35/08. (ausschließlich als Download unter http://www.umweltbundesamt.de verfügbar)

Schripp T., Wensing M., Uhde E., Salthammer T., He C., Morawska L.: Evaluation of ultrafine particle emissions from laser printers using emission test chambers, Environ. Sci. Technol., 42 (2008) p4338 – 4343

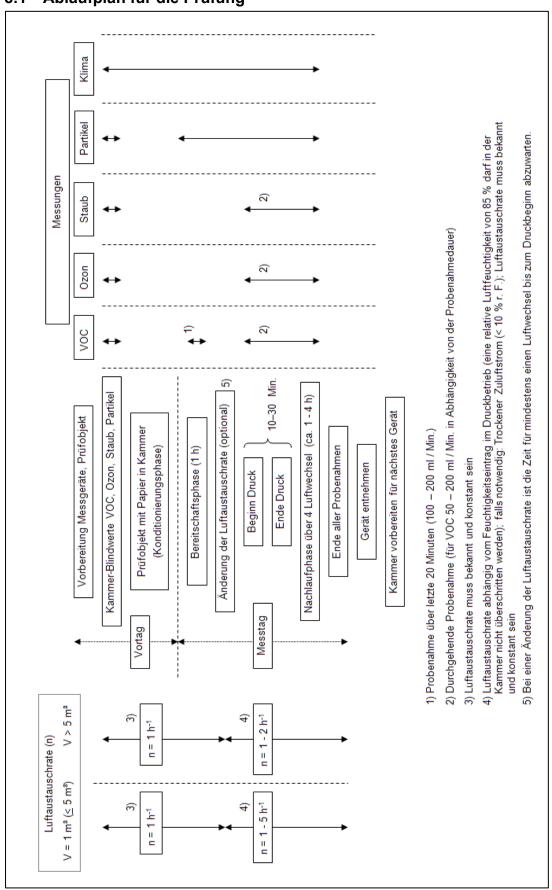
M. Wensing, T. Schripp, E. Uhde, T. Salthammer: Ultra-fine particles release from hard-copy devices: Sources, real-room measurements and efficiency of filter accessories, Sci. Total Environ. 407 (2008) p418 – 427

Schripp T., Mulakampilly S. J., Delius W., Uhde E., Wensing M., Salthammer T., Kreuzig R., Bahadir M., Wang L., Morawska L.: Comparison of ultrafine particle release from hard-copy devices in emission test chambers and office rooms, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 69 (2009) p71 – 76.

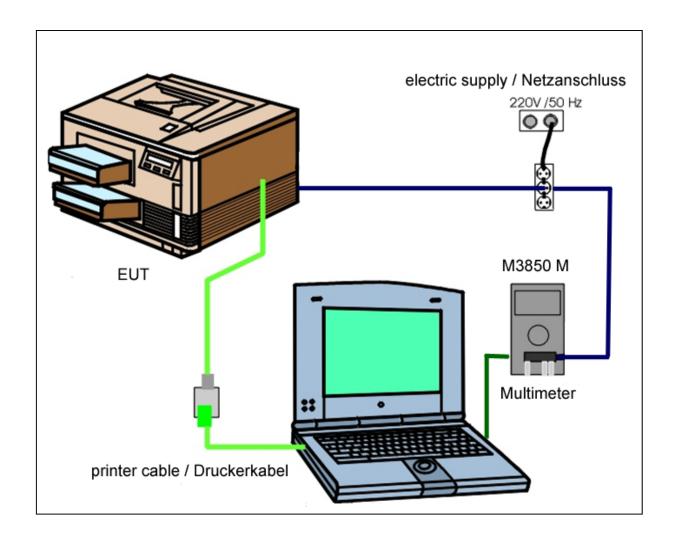
Seeger S., Barthel., M., Thurner J.-U.: Prüfverfahren (Blauer Engel) für Bürogeräte unter Berücksichtigung feiner und ultrafeiner Partikelemissionen – Abschluss des UFOPLAN-Vorhabens, Schriftenreihe des Vereins für Wasser- Boden- und Lufthygiene e.V., Band 141 (CD-ROM), 18. WaBoLu-Tagung, Berlin, (2011), www.wabolu.de/output/veroeff_7.php

8. Erläuterungen und Beispiele

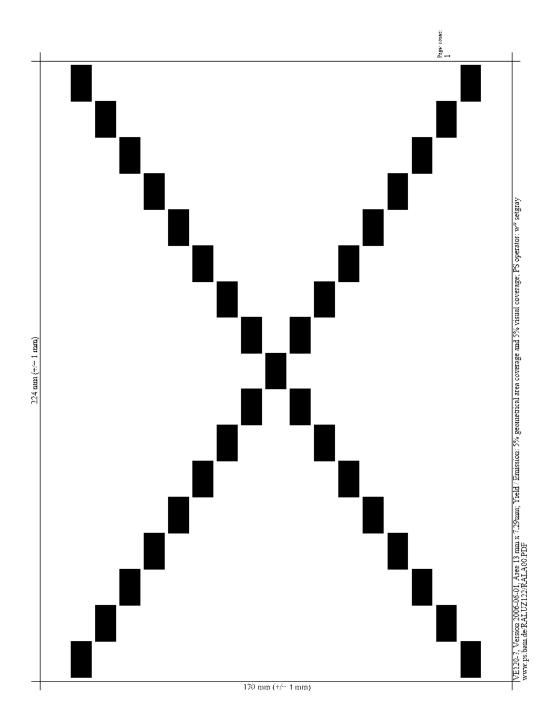
8.1 Ablaufplan für die Prüfung



8.2 Messaufbau für Prüfgeräte

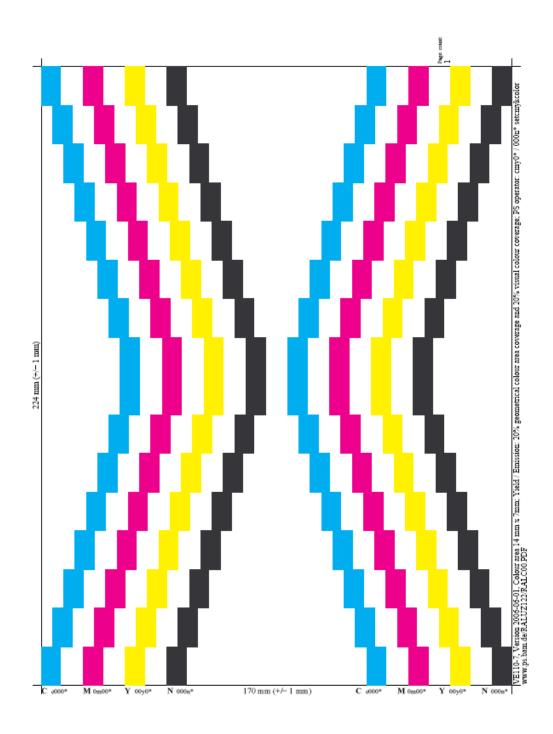


8.3 Druckvorlage 5 % Flächendeckung, schwarz (siehe DIN 33870 [9]



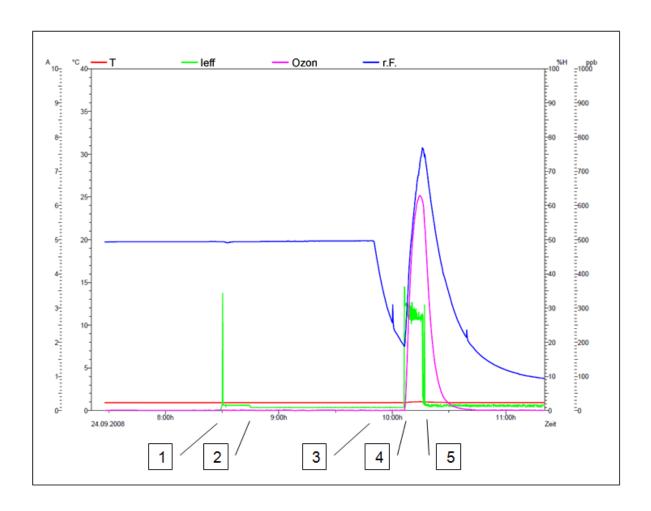
Die Druckvorlage ist abrufbar unter http://www.ps.bam.de/RALUZ122.

8.4 Druckvorlage für die Prüfung von Farbgeräten, 20 % Flächendeckung



Die Druckvorlage ist abrufbar unter http://www.ps.bam. de/RALUZ122.

8.5 Beispiel für den Verlauf von Klima, Stromverbrauch und Ozonkonzentration während einer Prüfung



Die Beladung am Vortag ist nicht dargestellt!

- 1 Beginn Bereitschaftsphase (8:30 Uhr)
- 2 Energiesparmodus beginnt
- 3 Luftwechselumstellung, Absenkung der Luftfeuchtigkeit
- 4 Beginn Druckphase
- 5 Ende Druckphase, Beginn Nachlaufphase

8.6 Beispiel für ein erprobtes VOC - Messverfahren (vgl. [2], [5])

Probenahmerohre: Tenax TA (Rohrlänge 178 mm, AD 6 mm, ID 4 mm, 200 mg Tenax TA (60-80 mesh) mit Glaswollstopfen); Probenahmevolumen > 1,0 l (100 ml/min). Vor der Probenahme sind die Tenax-Rohre mit in Methanol gelöstem internen Standard zu spiken.

Die Kalibrierung erfolgt, indem die Kalibriersubstanzen, gelöst in Methanol, auf Tenax-Rohre aufgegeben (gespikt) werden, und zur Simulation einer Probenahme mit einem Liter synthetischer Luft oder Stickstoff (Reinheit 5.0) gespült wird, wobei das vom Spiken auf dem Tenax verbliebene Methanol desorbiert wird.

Analysensystem:

Thermodesorption / Kaltaufgabesystem Gerstel TDS-2 / KAS-3 (Programm 40 – 280 °C mit 40 Kmin⁻¹, halten 5 min bei 280 °C / Kryofokussierung bei minus 150 °C, Aufheizen mit 10 Ks⁻¹ auf 290 °C / He-Fluss 35 mlmin⁻¹)

HP GC 5890 II + HP-MSD 5972 (Säule HP 1; 60 m; 0,25 mm; 0,25 μ m; Temperaturprogramm 40 °C für 4 min, 5 Kmin⁻¹ auf 140°C, 10 Kmin⁻¹ auf 240 °C, 25 Kmin⁻¹ auf 290 °C, halten für 3 min / MSD: scan 25 - 400; 1,9 scans / sec; 300 °C; NBS - 75K - Datenbank)

<u>Auswahl auftretender Verbindungen</u>

Acetophenon Phenol

n-Alkane (C10-C16) Propylenglykol

Benzaldehyd Siloxane (z.B. D3-D6)

Benzol Styrol
BHT (2,6-Di-tert.-Butyl-4-Methylphenol) Toluol

Ethylbenzol Trimethylbenzole

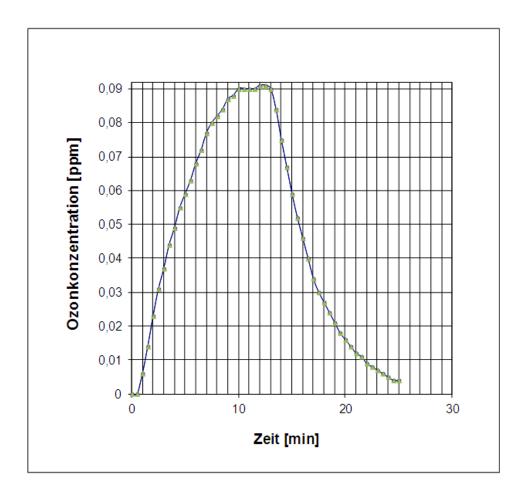
Ethylhexanol Xylole

ungesättigte Aldehyde (C6-C10)

n-Butanol

n-Propylbenzol

8.7 Verlauf der Ozonkonzentration während des Druckens bei hoher Konzentration (Angaben in pp



Für die Berechnung der Emissionsrate wird die Ozonhalbwertszeit aus der abfallenden Flanke (nach Beendigung des Druckvorganges) des Ozonkonzentrationsverlaufs bestimmt.

8.8 Technische Informationen zu Aerosolmessgeräten

Anmerkungen zum Partikelgrößenbereich

Die untere Nachweisgrenze der Partikelgröße - ist der kleinste Partikeldurchmesser, bei dem die Zähleffizienz eines spezifischen Aerosolmessgeräts bei 50 % liegt. Die entsprechende obere Nachweisgrenze ist der größte Partikeldurchmesser, bei dem die Zähleffizienz eines spezifischen Aerosolmessgeräts bei 50 % liegt.

Anmerkungen zum Partikelanzahlkonzentrationsbereich

Die untere Nachweisgrenze der Partikelanzahlkonzentration ist die Konzentration, die mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 95 % von der gemessenen Untergrund-Konzentration (bedingt durch die gerätespezifische Fehler-Zählrate) unterschieden werden kann. Die Fehler-Zählrate ist die Zählrate, die nicht durch Partikel bedingt wird.

8.9 Vorbereitende Maßnahmen zur Sicherstellung der Messbereitschaft von Aerosolmessgeräten

Dieser Anhang beschreibt obligatorische Maßnahmen zur Sicherstellung der Messbereitschaft von Aerosolmessgeräten. Die beschriebenen Maßnahmen sollen zusätzlich zu den periodischen Wartungsmaßnahmen durchgeführt werden.

8.9.1 Schnelle Aerosolmessgeräte

Aufstellen des Instruments

- 1. Das Aerosolmessgerät und die Verbindungsschläuche werden auf Sauberkeit geprüft.
- Das Aerosolmessgerät wird so platziert, dass eine möglichst geradlinige Verbindung mit einer maximalen Länge von 3 m mit der Emissionsprüfkammer ermöglicht wird.
- 3. Zeit- und Datumsanzeige des Aerosolmessgerät, der Software und der Labor-Uhr werden synchronisiert, falls die Angaben um mehr als 1 s voneinander abweichen.

8.9.1.1 Null-Messung

Die Null-Messung soll maximal einen Tag (z.B. über Nacht) vor der EUT-Testprozedur durchgeführt werden. Um die Stabilität des Aerosolmessgeräts zu gewährleisten, sollte es zwischen Null-Messung und EUT-Testprozedur nicht ausgeschaltet werden.

- 1. Ein HEPA-Filter (Filter-Effizienz ≥ 99.99 %) wird am Aerosol-Einlass des Aerosolmessgeräts angeschlossen.
- 2. Das Aerosolmessgerät wird eingeschaltet und eine Aufwärmphase von mindestens 20 Minuten eingehalten.
- 3. Alle Betriebsparameter (Lufttemperatur, Spannungen, interner Druck und Volumenströme) werden überprüft.
- 4. Eine Nullstellung (Zeroing) gemäß der Bedienungsanleitung des Herstellers wird durchgeführt. Anschließend wird überprüft, ob die Offset- und RMS-Werte im vom Hersteller spezifizierten Bereich liegen.
- 5. Die Null-Messung wird mit angeschlossenem HEPA-Filter im Partikelanzahlkonzentrations-Modus mit einer Zeitauflösung von 1s gestartet. Die Nullmessung hat eine Mindestdauer von 2 Stunden. Die aufgenommenen Spektren werden auf Fehlermeldungen und Artefakte hin überprüft.
- 6. Die beobachteten Partikelanzahlkonzentrationen [dN] in den einzelnen Partikelgrößenkanälen sollen die entsprechenden Herstellerangaben zur Fehler-Zählrate nicht um mehr als 500 cm⁻³ überschreiten. Die Spektren sollen frei von plötzlichen Änderungen in der Partikelkonzentration sein (z.B. Zunahme/Abnahme der Konzentrations-Werte um mehr als einen Faktor 2 innerhalb einer Zeitspanne von 10 s).

8.9.1.2 Vorbereitungen für die Messung

Die folgenden Schritte werden nacheinander ausgeführt:

- 1. Alle Betriebsparameter (Lufttemperatur, Spannungen, interner Druck und Volumenströme) werden überprüft.
- Eine Nullstellung (Zeroing) gemäß der Bedienungsanleitung des Herstellers wird durchgeführt und sichergestellt, dass die Offset- und RMS-Werte der Elektrometerströme in dem vom Hersteller angegebenen Bereich liegen.
- 3. Nach einer weiteren Laufzeit von 30 Minuten wird Schritt 2 wiederholt und überprüft, ob die erhaltenen Offset-Werte der Elektrometerströme um nicht mehr als ±10 fA voneinander abweichen.
- 4. Der HEPA-Filter wird vom Aerosol-Einlass des Aerosolmessgeräts entfernt.
- 5. Der Probenahme-Volumenstrom des Aerosolmessgeräts wird überprüft. Eine geräteinterne Volumenstrom-Anzeige soll hierfür bevorzugt verwendet werden. Andernfalls muss ein externes kalibriertes Volumenstrom-Messgerät verwendet werden. Der gemessene Volumenstrom des Aerosolmessgeräts darf nicht mehr als ±10 % von dem im Kalibrier-Zertifikat angegebenen Sollwert abweichen.
- 6. Das Aerosolmessgerät wird mit dem Probenahme-Port der Emissionsprüfkammer verbunden.
- Die Partikel-Hintergrund-Konzentration in der Emissionsprüfkammer wird gemessen. Die Hintergrund-Konzentration darf die unter 4.1 angegebenen Werte nicht überschreiten.

8.9.2 CPCs

Für die Messung der Gesamtpartikelanzahlkonzentration können nur solche CPCs eingesetzt werden, die mit Isopropanol oder Butanol als Betriebsflüssigkeit betrieben werden. Die folgenden Schritte sollen vor einer Messung durchgeführt werden.

Vorbereitungen für die Messung

- Das Aerosolmessgerät wird eingeschaltet und der Vorratsbehälter wird mit der entsprechenden Betriebsflüssigkeit bis zum angegebenen Füllstand gefüllt (Vorsichtsmaßnahmen des Herstellers bezüglich des Bewegens des befüllten CPCs beachten).
- Falls der CPC für den Transport oder die Einlagerung getrocknet wurde, wird das Gerät gemäß der Betriebsanleitung des Herstellers wieder in einen betriebsbereiten Zustand versetzt.
- 3. Falls notwendig, muss das Überschuss-Reservoir des CPCs entleert werden.
- 4. Die Aufwärmphase des CPC wird gemäß Herstellerangaben eingehalten.
- 5. Der Probenahme-Volumenstrom des Aerosolmessgeräts wird überprüft. Eine geräteinterne Volumenstrom-Anzeige soll hierfür bevorzugt verwendet werden. Andernfalls muss ein externes kalibriertes Volumenstrom-Messgerät verwendet werden. Der gemessene Volumenstrom des Aerosolmessgeräts darf nicht mehr als ±10 % von dem im Kalibrier-Zertifikat angegebenen Sollwert abweichen.
- 6. Zur Überprüfung der Betriebsbereitschaft wird die Raumluft/Laborluft gemessen. Die gemessene Raumluft-Partikelanzahlkonzentration sollte etwa mindestens 1000 cm⁻³ betragen. Die Werte liegen üblicherweise höher. Andere Aerosolquellen mit ausreichend hoher Partikelanzahlkonzentration können gegebenenfalls auch für diesen Test verwendet werden. Eine Nullanzeige weist auf einen Gerätedefekt hin.
- 7. Es wird überprüft, ob bei angeschlossenem HEPA-Filter (Filter-Effizienz ≥ 99.99 %) die Partikelanzahlkonzentration nahe der unteren Nachweisgrenze ist. Falls innerhalb eines Zeitraumes von 1 min Konzentrationen > 1 cm⁻³ beobachtet werden nachdem eventuelle Lecks zwischen HEPA-Filter und Aerosol-Einlass eliminiert wurden, liegt ein Gerätedefekt vor.
- 8. Der CPC wird mit dem Probenahme-Port der Emissionsprüfkammer unter Verwendung eines leitfähigen Materials (z.B. leitfähiger Silikonschlauch, Edelstahl) mit einer maximalen Länge von 3 m verbunden.
- Die Partikel-Hintergrund-Konzentration in der Emissionsprüfkammer wird gemessen. Die Hintergrund-Konzentration darf die unter 4.1 angegebenen Werte nicht überschreiten.