

TEXTE

131/2024

Abschlussbericht

Weiterentwicklung und Validierung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Bestimmung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) bei Emissionsmessungen aus Bauprodukten und in der Innenraumluft

von:

Dr. Morgane Even, Eleni Juritsch, Dr. Matthias Richter
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 131/2024

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und
Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3719 62 209 0
FB001462

Abschlussbericht

Weiterentwicklung und Validierung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Bestimmung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) bei Emissionsmessungen aus Bauprodukten und in der Innenraumluft

von

Dr. Morgane Even, Elevtheria Juritsch, Dr. Matthias
Richter
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Abschlussdatum:

Februar 2024

Redaktion:

Fachgebiet II1.3 Innenraumhygiene, gesundheitsbezogene Umweltbelastungen
Dr. rer. nat. Ana Maria Scutaru

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, September 2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Weiterentwicklung und Validierung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Bestimmung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) bei Emissionsmessungen aus Bauprodukten und in der Innenraumluft

Ziel dieses Forschungsprojekts war es, eine leistungsfähige Gesamtstrategie zur Bestimmung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) auf Grundlage der Prüfmethode aus ISO 16000-6 in Verbindung mit EN 16516 vorzuschlagen. Es soll bei Emissionsmessungen sowohl aus Bauprodukten als auch in der Innenraumluft angewendet werden können und ein großes Emissionsspektrum abdecken, um möglichst wenige Einzelprüfungen durchführen zu müssen. Als Gegenstand für sämtliche Untersuchungen diene ein 60-komponentiger Testgasstandard. Mit dessen Hilfe erfolgten dann schließlich systematische Eignungsuntersuchungen für Chromatographiesäulen und Adsorbentien für die Probenahme, die Untersuchung der Einflüsse von Luftfeuchtigkeit, Probenahmenvolumen und -volumenstrom auf die Analyse, Untersuchungen zum Umgang mit Feuchtigkeit in der Probenluft, die Bestimmung von Wiederfindungsraten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie der Robustheit des Verfahrens und der Messunsicherheit im Rahmen der Verfahrensvalidierung. Die entwickelte Messmethode wurde im Rahmen einer Emissionsmessung an einem Polyurethanschaum erprobt. Im Ergebnis entstand eine robuste Methode, die es erlaubt, komplexe VVOC-Gemische mit sehr guter Auflösung und niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu analysieren. Ferner wurde ein Vorschlag zur Erweiterung des zu erfassenden Flüchtigkeitsspektrums bis C₂₂ erarbeitet, der zwar nicht vollständig validiert werden konnte, jedoch die prinzipielle Machbarkeit zeigt.

Abstract: Further development and validation of an efficient method for the determination of very volatile organic compounds (VVOC) in emission measurements from building products and in indoor air

The aim of this research project was to propose a powerful strategy for the determination of very volatile organic compounds (VVOC) based on the test method described in ISO 16000-6 in conjunction with EN 16516. It should be applicable for measurements of emissions from building products as well as in indoor air and cover a large emission spectrum in order to have to perform as few individual tests as possible. A test gas standard consisting of 60 components was used for all investigations. With the help of this standard, systematic suitability tests for chromatography columns and adsorbents for sampling, the investigation of the influences of air humidity, sampling volume and volume flow on the analysis, investigations on the handling of humidity in the sample air, the determination of recovery rates, detection and determination limits as well as the robustness of the method and the measurement uncertainty in the context of method validation were carried out. The developed measurement method was finally tested in the context of an emission test on a polyurethane foam. The result was a robust method that allows complex VVOC mixtures to be analysed with very good resolution and low detection and determination limits. Furthermore, a proposal for extending the volatility spectrum to be analysed up to C₂₂ was developed. This proposed approach could not be fully validated, but the feasibility could be shown in principle.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis	12
Abkürzungsverzeichnis	15
Zusammenfassung.....	16
Summary	22
1 Definition der Ausgangslage.....	28
1.1 Methodik.....	28
1.2 VVOC	29
1.2.1 Definition	29
1.2.2 Quellen für VVOC.....	29
1.2.3 Richtlinien mit Berücksichtigung von VVOC	30
1.3 Methoden zur Analyse von VVOC.....	30
1.3.1 Normen und Prüfvorschriften.....	31
1.3.2 Adsorbenzien für die aktive Probenahme	32
1.3.3 Analyse mittels Thermodesorptions-GC/MS (TD-GC/MS)	35
1.3.4 Herausforderungen der Quantifizierung	39
1.3.5 Umgang mit Luftfeuchtigkeit bei Probenahme und Analyse.....	40
1.3.6 Zusammenfassung	41
2 Generierung von gasförmigen VVOC-Gasgemischen	42
2.1 Herstellung.....	45
2.2 Untersuchung auf Reaktivität der in den Mischungen enthaltenden Substanzen.....	46
2.2.1 Reaktivität in Lösungen.....	46
2.2.2 Reaktivität in der Gasphase	48
2.2.2.1 Reaktivität der Substanzen aus dem Hausgemisch mit den kommerziellen Gasgemischen	49
3 Systematische Untersuchung geeigneter Chromatographiesäulen.....	51
3.1 Auswahl von Chromatographiesäulen	51
3.2 Vorgehensweise bei der Eignungsuntersuchung und Bewertung	52
3.3 Ergebnisse des Säulenvergleichs.....	53
3.3.1 Optimierung der Messmethoden	53
3.3.1.1 Porabond Q.....	53
3.3.1.2 QS-BOND.....	53
3.3.1.3 „624“-Phasen	53

3.3.1.4	„VRX“-Phasen.....	54
3.3.1.5	Rtx® Volatiles	55
3.3.2	Verteilung der Analyten über die Gesamtlaufzeit	56
3.3.3	Qualität der Trennung	57
3.3.4	Zusammenfassung	59
4	Systematische Untersuchung geeigneter Adsorbenzien.....	61
4.1	Auswahl von Adsorbenzien.....	61
4.1.1	Vorgehensweise bei der Eignungsuntersuchung und Bewertung.....	61
4.1.2	Ergebnisse des Adsorbenzienvergleichs	63
4.1.2.1	Polymere.....	64
4.1.2.2	Graphitierte Ruße (GCB)	65
4.1.2.3	Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS)	67
4.1.3	Zusammenfassung	69
4.2	Kombinationen von Adsorbenzien zur Erfassung eines breiten VVOC-Spektrums	69
4.2.1	Auswahl potenziell geeigneter Adsorbenskombinationen.....	69
4.2.2	Imitation einer realen Probenahme in trockener Luft.....	72
4.2.2.1	Vergleich von Dotierverfahren	72
4.2.2.2	Einfluss des Probenahmevervolumens.....	73
4.2.2.3	Einfluss der Analytkonzentration.....	73
4.3	Umgang mit Feuchtigkeit in der Probenluft	74
4.3.1	Wasseraufnahme der Adsorbenzien.....	74
4.3.2	Wasserentfernung vor der Analyse	75
4.3.2.1	Trockenspülung der Rohre.....	75
4.3.2.2	Split	80
4.3.2.3	Trocknungsmittel.....	81
5	Validierung eines Gesamtanalysenverfahrens.....	83
5.1	Kriterien	83
5.1.1	Wiederfindungsraten.....	83
5.1.2	Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	84
5.1.3	Robustheit.....	84
5.1.4	Messunsicherheit.....	84
5.1.4.1	Analytkonzentration in der Gasmaus	85
5.1.4.2	Unsicherheitsbeitrag durch die Kalibrierfunktion	86
5.1.4.3	Methodenpräzision.....	87

5.2	Ergebnisse der Validierung	88
5.2.1	Carbograph 5TD	88
5.2.1.1	Wiederfindungsrate	88
5.2.1.2	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	90
5.2.1.3	Robustheit	92
5.2.1.4	Messunsicherheit	95
5.2.2	Kombination Carbograph 5TD:Carbosieve™ SII (1:3) – 5TDSII4	97
5.2.2.1	Wiederfindungsrate	98
5.2.2.2	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	102
5.2.2.3	Robustheit	104
5.2.2.4	Messunsicherheit	109
6	Untersuchung einer Realprobe in der Emissionsprüfkammer	114
7	Erprobung einer Methode zur Erfassung des Substanzspektrums VVOC bis (S)VOC	116
7.1	Vorgehensweise	116
7.1.1	Testgas	116
7.1.2	Anpassung des analytischen Systems	117
7.1.3	Untersuchte Parameter	119
7.2	Ergebnisse	119
7.2.1	Wiederholbarkeit	119
7.2.2	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	121
7.3	Zusammenfassung	124
8	Quellenverzeichnis	127
A	Publikationen im Rahmen des Projekts	132
B	Anhang zu Abschnitt 2	133
B.1	Analyten mit existierenden Richtwerten (EU-LCI, NIK, AIR) sowie substanzspezifischen Parametern	133
B.2	Graphische Auswertung der Reaktivitätstests in der Gasphase	137
C	Anhang zu Abschnitt 3	144
C.1	Retentionsindizes nach Kovats für die im Vorhaben getesteten Chromatographiesäulen	144
C.2	Analytische Parameter für den Säulenvergleich	147
D	Anhang zu Abschnitt 5	151
D.1	Berücksichtigte Kalibrierlevel bei der Validierung	151

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Adsorbenzien mit Wiederfindungsraten zwischen 80 % und 120 % für VVOCs aus den angezeigten <i>LogK_{OW}</i> (a)- und <i>Sdp.</i> (b)-Regionen; Ergebnisse aus sechs früheren Studien.	33
Abbildung 2:	Zwei Arten von Injektionssystemen: links: Vorwärtsströmung Kryofokussierungsfalle; rechts: Rückwärtsströmung bei elektrisch gekühlter Multi-Sorbens-Falle.	36
Abbildung 3:	In früheren Studien verwendete Chromatographiephasen in den angegebenen <i>LogK_{OW}</i> (a)- und <i>Sdp.</i> (b)-Regionen; rot: PLOT-Säulen, blau: „624“-Phasen, grau: andere; n: Anzahl der VVOC in der Studie; Angabe der Säulendimensionen in Klammern.	37
Abbildung 4:	Beispiel für die im Projekt verwandten Gassammelgefäße (Gasmäuse).	45
Abbildung 5:	Darstellung der Generierung einer Testgasmischung in einer gasdichten Spritze.	46
Abbildung 6:	Stabilität der Ester in der Lösung nach schrittweiser Zugabe neuer Substanzen.	47
Abbildung 7:	Übereinandergelegte Chromatogramme der Standardgemische der Gruppen 1 bis 8 in den Gasmäusen GM4 (schwarz) und GM7 (blau) nach manueller Dotierung.	49
Abbildung 8:	Stabilität von LMix2 bei sukzessiver Dotierung der flüssigen Standards (einfache Bestimmung).	50
Abbildung 9:	Ausgewählte Parameter zur Bewertung der Peakform.	52
Abbildung 10:	Ausschnitt des vorderen Bereiches der Chromatogramme auf der QS-BOND.	53
Abbildung 11:	Chromatogramme der Analyse des Analytgemisches auf der DB-624; Vergleich der Messungen ohne Split und mit Splitverhältnis 1:5.	54
Abbildung 12:	Chromatogramm des Analytgemisches auf der ZB-624.	54
Abbildung 13:	Chromatogramme des 60-komponentigen Analytgemisches auf der DB-VRX.	55
Abbildung 14:	Chromatogramm des Analytgemisches auf der Rtx®-VRX Säule.	55
Abbildung 15:	Chromatogramm des Analytgemisches auf der Rtx®-Volatiles Säule.	55
Abbildung 16:	Darstellung der Analytenverteilung im Chromatogramm über die gesamte Analysendauer auf den getesteten Säulen anhand des Retentionsindex (RI) nach Kovats.	57
Abbildung 17:	Halbwertsbreiten der Peaks auf den getesteten Säulen.	58
Abbildung 18:	Asymmetriefaktoren der Peaks auf den getesteten Säulen.	59

Abbildung 19:	Chromatogramme der Analyten auf drei verschiedenen Porabond Q-Säulen (gleicher Hersteller, unterschiedliche Chargen).	60
Abbildung 20:	Vorrichtung zur parallelen Dotierung von maximal 6 Probenahmerohren; TubeStandardPreparationSystem (TSPS) von der Firma Gerstel (Mülheim/Ruhr).....	62
Abbildung 21:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Tenax® TA und Tenax® GR (n=6).	64
Abbildung 22:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Chromosorb® 106 (n=6).....	64
Abbildung 23:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carbopack™ B, Carbopack™ X und Carbopack™ Z (n=6).	65
Abbildung 24:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carbograph 1TD und Carbograph 5TD mit Meshgröße 20/40 (n=6) sowie Carbograph 5TD mit Meshgröße 40/60 (n=47).	66
Abbildung 25:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carboxen® 569 und Carboxen® 1000, Carboxen® 1003 und Carboxen® 1018 (n=6)	67
Abbildung 26:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carbosieve® SII (n=9), Carbosieve® SIII und Carbosieve® G (n=6).	68
Abbildung 27:	WFR der Substanzen des Gasgemisches auf 5TDSII2 (n=6) und 5TDSII4 (n=47), 5TDSII8 (n=4) und 5TD:1003:SII (n=8), Dotierung mit 0,8 L trockenem Stickstoff.....	71
Abbildung 28:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4 am TSPS und mit einer Spritzenpumpe; Dotierung mit 0,8 L Stickstoff (10 min).....	72
Abbildung 29:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4 mit einer Spritzenpumpe; Dotierung mit Stickstoff (80 mL/min) über verschiedene Zeiträume.	73
Abbildung 30:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4 mit einer Spritzenpumpe; Dotierung von zwei unterschiedlichen Konzentrationen mit 2,4 L Stickstoff (30 min).....	74
Abbildung 31:	Wasseraufnahme der Adsorbenzien in Gramm bei Durchleitung von 0,8 L Luft mit 50 % relativer Feuchtigkeit.	75
Abbildung 32:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe und trockengespült mit 0,8 L Stickstoff (10 min bei 80 mL/min) in unterschiedlichen Richtungen.	77
Abbildung 33:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII2 und 5TDSII8, dotiert mit befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe und bei 80 mL/min mit Stickstoff in PN-Richtung trockengespült.	78

Abbildung 34:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit unterschiedlichen Volumina befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe (0,56 L; 0,8 L; 1,6 L) und trockengespült jeweils mit 0,56 L, 0,8 L und 1,2 L trockenem Stickstoff (7, 10 und 15 min).....	79
Abbildung 35:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit verschiedenen Konzentrationen (halbe – C/2; einfache – C; doppelte – Cx2) in befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe und trockengespült mit 0,8 L Stickstoff (10 min bei 80 mL/min) in PN-Richtung.	80
Abbildung 36:	Wasseraufnahme von verschiedenen Mengen des Molsiebs 3 Å bei ansteigenden Volumina befeuchteten Stickstoffs (50 % rel. Feuchte).....	81
Abbildung 37:	WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit 0,8 L (10 min bei 80 mL/min) befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe (n=18), nachdem es das Molsieb 3 Å passiert hatte.	82
Abbildung 38:	Wiederfindungsraten der 60 Analyten auf Carbograph 5TD nach verschiedenen Arten der Dotierung: a) in trockenem Stickstoff (n=15), b) in befeuchteter Luft (n=3), c) in befeuchteter Luft über eine Spritzenpumpe (n=3), d) kurze Dotierung in trockenem Stickstoff gefolgt von Spülung mit befeuchteter Luft (n=7).	88
Abbildung 39:	Wiederfindungsraten einiger Analyten auf Carbograph 5TD nach Dotierung eines methanolischen Flüssigstandards mit anschließender Spülung mit trockenem Stickstoff (n=3).	90
Abbildung 40:	Wiederfindungsraten der 60 Analyten auf 5TDSII4 nach verschiedenen Arten der Dotierung: a) in trockenem Stickstoff (n=18), d) kurze Dotierung in trockenem Stickstoff gefolgt von Spülung mit befeuchteter Luft (n=12).	99
Abbildung 41:	Gegenüberstellung der WFR: a) an beiden Geräten vermessene trocken beaufschlagte Rohre; b) an Gerät 1 vermessene manuell getrocknete Rohre und an Gerät 2 systemintegriert getrocknete Rohre.....	101
Abbildung 42:	Emissionsprüfkammer und kommerzieller Polyurethanschaum für Emissionstest.	114
Abbildung 43:	Emission eines Polyurethanschaums nach 7 Tagen in der Emissionsprüfkammer.	115
Abbildung 44:	Chromatogramm einer Messung des Hausgemisches und VOC-Mixes mit der getesteten Säulenkombination PLOT Porabond Q (3 m) und ZB SemiVolatiles (60 m); im TIC Modus.	118
Abbildung 45:	Chromatogramm einer Messung des SVOC-Mixes mit der getesteten Säulenkombination PLOT Porabond Q (3 m) und ZB	

	SemiVolatiles (60 m); links gemessen im TIC-Modus und rechts im SIM-Modus.	119
Abbildung 46:	Overlay einer Analyse des VVOC-VOC-Gemisches mit der anschließenden zweiten Desorptionsmessung	124
Abbildung 47:	Gegenüberstellung einer Analyse des SVOC-Gemisches mit der anschließenden zweiten Desorptionsmessung	125
Abbildung 48:	Vergleich zweier Messungen des Hausgemisches und VOC-Mixes mit der Säulenkombination; oben mit 3 m PLOT-Säule, unten mit 6 m PLOT-Säule.	126
Abbildung 49:	Stabilität der Alkohole bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).	137
Abbildung 50:	Stabilität der Kohlenwasserstoffe bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).	138
Abbildung 51:	Stabilität der Ether bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).	139
Abbildung 52:	Stabilität der Nitrile bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).	140
Abbildung 53:	Stabilität der Ketone bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).	141
Abbildung 54:	Stabilität der Ester bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).	142
Abbildung 55:	Stabilität der Aldehyde bei der sukzessiven Dotierung in GM7.	142
Abbildung 56:	Stabilität der CKWs bei der sukzessiven Dotierung in GM4. ...	143

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Empfehlungen für ein robustes VVOC-Messverfahren.	21
Tabelle 2:	Recommendations for a robust VVOC measurement method.	27
Tabelle 3:	Zusammensetzung des selbst hergestellten Gasgemisches (Hausgemisch) mit entsprechender absoluter Beladungsmasse in Nanogramm (ng) auf dem Probenahmerohr im Adsorbenzienvergleich (Abschnitt 4). Kursiv gedruckte Stoffe gehören zur Stoffgruppe der VOC im Übergangsbereich.....	42
Tabelle 4:	Zusammensetzung des kommerziellen Gasgemisches 1 (LMix1) mit entsprechender absoluter Beladungsmasse in Nanogramm (ng) auf dem Probenahmerohr im Adsorbenzienvergleich (Abschnitt 4).	44
Tabelle 5:	Zusammensetzung des kommerziellen Gasgemisches 2 (LMix2) mit entsprechender absoluter Beladungsmasse in Nanogramm (ng) auf dem Probenahmerohr im Adsorbenzienvergleich	

	(Abschnitt 4). Kursiv gedruckte Stoffe gehören zur Stoffgruppe der VOC im Übergangsbereich.44
Tabelle 6:	Für den Adsorbenzientest verwendeter interner Standard (ISTD).44
Tabelle 7:	Schema der Durchführung der Reaktivitätstests der Gruppen der Ester und Aldehyde in der Flüssigphase.46
Tabelle 8:	Testdesign für Reaktivitätstest in der Gasphase. Es ist die Reihenfolge der Dotierung der Gruppen samt Bezug zur entsprechenden Abbildung im Anhang A.2 mit den Analyseergebnissen angegeben. Der interne Standard Benzol- d_6 wurde stets vor jeder Erstdotierung einer Gasmaus vorgelegt.48
Tabelle 9:	Für den Eignungstest verwendete Chromatographiesäulen.51
Tabelle 10:	Parameter der erprobten Analysenmethoden.56
Tabelle 11:	Anzahl überlagerter Peaks auf den getesteten Säulen.59
Tabelle 12:	Untersuchte Adsorbenzien.61
Tabelle 13:	Anzahl der Substanzen mit WFR zwischen 70 % und 120 % des Testgasgemisches mit 60 Substanzen.69
Tabelle 14:	Untersuchte Adsorbenskombinationen; die Anteile beziehen sich auf die Bettlänge.69
Tabelle 15:	Trocknungsgrad (TG) bei Trockenspülung der Mehrbettrohre mit verschiedenen Stickstoffvolumina.76
Tabelle 16:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG/BG) auf Carbograph 5TD für die 49 validierten Substanzen.91
Tabelle 17:	Einfluss des Probenahmenvolumens, des Probenahmenvolumenstromes, der relativen Luftfeuchtigkeit und der Lagerungsdauer auf die Wiederfindungsrate verglichen mit den Referenzbedingungen (PN-Volumen 0,8 L, PN-Volumenstrom 80 mL/min, rel. Luftfeuchtigkeit 50 %, ohne Lagerung) für die 49 validierten Substanzen.93
Tabelle 18:	Kombinierte Messunsicherheit ($k=2$) der Methode mit Carbograph 5TD bei Messung des Kalibrierstandards Cal9 für die 49 validierten Substanzen.96
Tabelle 19:	Gegenüberstellung technischer Unterschiede der Geräte 1 und 2.100
Tabelle 20:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG/BG) auf der Kombination 5TDSII4 für die 51 validierten Verbindungen. ..102
Tabelle 21:	Einfluss des Probenahmenvolumens, des Probenahmenvolumenstromes und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Wiederfindung des Kombinationsrohres 5TDSII4. Die Wiederfindungsraten werden mit den Referenzbedingungen (PN-Volumen 0,8 L, PN-

	Volumenstrom 80 mL/min, rel. Luftfeuchtigkeit 50 %) für die 51 validierten Verbindungen verglichen.105
Tabelle 22:	Einfluss der Lagerungsdauer auf die Wiederfindung des Kombinationsrohres 5TDSII4 für die 51 validierten Verbindungen. Die Wiederfindungsraten werden mit den Referenzbedingungen (PN-Volumen 0,8 L, PN-Volumenstrom 80 mL/min, rel. Luftfeuchtigkeit 50 %, ohne Lagerung) verglichen. Sechs mit befeuchteter Luft dotierten Rohre wurden direkt nach der Dotierung getrocknet und eingelagert (<i>Trocknung direkt nach Dotierung</i>); zwei Rohre wurde feucht dotiert, ungetrocknet eingelagert, nach 7 Tagen getrocknet und vermessen (<i>Trocknung vor Vermessung</i>); 6 Rohre wurden trocken dotiert und eingelagert (<i>trockene Dotierung</i>).107
Tabelle 23:	Kombinierte Messunsicherheit ($k=2$) der Methode mit dem Kombinationsrohr 5TDSII4 bei Messung des Kalibrierstandards Cal9 für die 51 validierten Verbindungen. Es sind die Unsicherheitsbudgets für Messungen ohne (trocken) und mit (feucht) Luftfeuchtigkeit angegeben.111
Tabelle 24:	Zusammensetzung der bei den Untersuchungen verwendeten methanolischen Lösungen für VOC- und SVOC-Komponenten.116
Tabelle 25:	Parameter der Analysenmethode mit zwei hintereinandergeschalteten Säulen.117
Tabelle 26:	Wiederholbarkeit durch Angabe des Variationskoeffizienten in Prozent. Hausgemisch und VOC-Mix wurden gemeinsam viermal, der SVOC-Mix einzeln sechsmal hintereinander vermessen.120
Tabelle 27:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG/BG) auf 5TDSII4 mit der Säulenkombination ZB SemiVolatiles (60 Meter) und Porabond Q (3 Meter). Die Ermittlung erfolgte unter trockenen Bedingungen und mit den 5 unteren Kalibrierpunkte.122

Abkürzungsverzeichnis

5TDSII2	Rohr mit Carbograph 5TD:Carbosieve SII im Verhältnis 1:1 (Bettlänge)
5TDSII4	Rohr mit Carbograph 5TD:Carbosieve SII im Verhältnis 3:1 (Bettlänge)
5TDSII8	Rohr mit Carbograph 5TD:Carbosieve SII im Verhältnis 7:1 (Bettlänge)
5TD:1003:SII	Rohr mit Carbograph 5TD:Carboxen 1003:Carbosieve SII im Verhältnis 1:1:1 (Bettlänge)
AIR	Ausschuss für Innenraumrichtwerte
BG	Bestimmungsgrenze
CKW	Chlorierter Kohlenwasserstoff
CMR	kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch
CMS	Kohlenstoffmolekularsieb
Dir	direkte Injektion
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EU-LCI	Europäische NIK-Werte (Lowest Concentration of Interest))
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FWMH	Halbwertsbreite eines Peaks
GC	Gaschromatographie
GCB	Graphitized Carbon Black (Graphitierter Ruß)
gg-PN	entgegen Probenahmerichtung
GM	Gasmaus (Gassammelbehälter)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ISTD	Interner Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LogK_{ow}	Logarithmus des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten
LMix	zertifiziertes Gasgemisch hergestellt durch die Fa. Linde (Linde-Mix)
MS	Massenspektrometrie
NG	Nachweisgrenze
NIK	niedrigste interessierende Konzentration
PLOT	Porous Layer Open Tubular (Typ Chromatographiesäule)
PN	Probenahme
RI	Retentionsindex (nach Kovats)
RT	Retentionszeit
Sdp	Siedepunkt
TD	Thermodesorption
TDS	Thermodesorptionssystem
TSPS	TubeStandardPreparationSystem®
VOC	flüchtige organische Substanzen (Volatile Organic Compound)
VVOC	sehr flüchtige organische Substanzen (Very Volatile Organic Compound)
WFR	Wiederfindungsrate
WHG	Wiederholung
WHO	Weltgesundheitsorganisation

Zusammenfassung

Hintergrund und Zielstellung

Seit 1997 erarbeitet der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) die Grundlagen für baurechtliche Regeln zum Schutz vor gesundheitlichen Belastungen in Innenräumen. Der AgBB hat ein erstes Schema zur Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) im Jahr 2000 vorgelegt. Flüchtige organische Verbindungen nach diesem Schema umfassen Verbindungen im Retentionsbereich C_6 bis C_{16} , die als Einzelstoffe und als Summenparameter im Rahmen des TVOC-Konzeptes (TVOC = Total Volatile Organic Compounds) betrachtet werden, sowie leicht flüchtige (VVOC) und schwerflüchtige organische Verbindungen (SVOC) im Retentionsbereich unterhalb C_6 bzw. oberhalb von C_{16} bis C_{22} .

Im Jahr 2009 hat der AgBB beschlossen, relevante VVOC in das Bewertungsverfahren aufzunehmen, doch fehlt bislang eine geeignete Methode zur vertrauenswürdigen Quantifizierung der VVOC-Emissionen aus Bauprodukten, die breit angewendet werden kann. VVOC, die alternativ mit der DNPH-Methode quantifiziert werden können, wie Formaldehyd, Aceton, Butanal und Acetaldehyd, wurden in die NIK-Liste des AgBB-Schemas in 2015 aufgenommen. Für weitere VVOC, wie Pentan, Ethylacetat, Methanol, Ethanol, 2-Chlorpropan muss eine geeignete Messmethodik noch entwickelt werden. Auch der Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR) hat die Bedeutung der VVOC in der Innenraumluft erkannt und arbeitet an der Festlegung von Innenraumrichtwerten für ausgewählte VVOC in der Innenraumluft.

Ziel dieses Forschungsprojekts ist es, diese Lücke zu schließen und eine leistungsfähige Gesamtstrategie zur Bestimmung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) auf Grundlage der Prüfmethode aus ISO 16000-6 in Verbindung mit EN 16516 vorzuschlagen. Es soll bei Emissionsmessungen sowohl aus Bauprodukten als auch in der Innenraumluft angewendet werden können. Ferner wird angestrebt, ein großes Emissionsspektrum im Bereich VVOC-VOC-SVOC abzudecken, um möglichst wenig Einzelprüfungen durchführen zu müssen.

Für die Umsetzung der Ziele wurde zunächst eine umfangreiche Literaturrecherche vorgenommen, einerseits, um relevante VVOC-emittierende Bauproduktgruppen zu identifizieren, andererseits um eine Bestandsaufnahme existierender Verfahren sowie wichtiger VVOC und deren Klassifizierung vorzunehmen. Da die Probenaufnahme in der gängigen Praxis durch Flüssigaufgabe der VVOC in Methanol erfolgt, wurden die ausgewählten Substanzen für sämtliche Versuche gasförmig bereitgestellt. Das diente dem Zweck, einen realprobennahen Teststandard zur Verfügung zu haben.

Mit Hilfe dieses definierten Teststandards erfolgten dann schließlich

- ▶ systematische Eignungsuntersuchungen für Chromatographiesäulen und Adsorbenzien für die Probenahme
- ▶ Untersuchung der Einflüsse von Luftfeuchtigkeit, Probenahmevervolumen und -volumenstrom auf die Analyse
- ▶ Untersuchungen zum Umgang mit Feuchtigkeit in der Probenluft
- ▶ Bestimmung von Wiederfindungsraten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Robustheit des Verfahrens und Messunsicherheit im Rahmen der Verfahrensvalidierung
- ▶ Untersuchungen zur Erweiterung des Erfassungsbereichs VVOC-VOC-SVOC

Die entwickelte Messmethode wurde im Rahmen einer Emissionsmessung an einem Polyurethanschaum erprobt. Im Rahmen der Validierung war ferner ein Ringversuch vorgesehen. Dieser konnte aus Zeitgründen jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

Ergebnisse

Die Auswertung der Literaturstellen ergab, dass die Analyse von VVOCs mittels TD-GC/MS in Analogie zu VOC-Messungen nach ISO 16000-6 prinzipiell realisierbar ist, jedoch Anpassungen erfordert. Zunächst lag das Augenmerk auf der Herstellung eines möglichst komplexen Gasgemisches. Dieses umfasste insgesamt 60 Verbindungen im Retentionsbereich C₁ bis C₆. Neben VVOC wurden auch Stoffe im VOC-Übergangsbereich hinzugefügt. Die meisten Verbindungen, die bei Raumtemperatur kondensiert vorliegen, wurden als 38-komponentiges Gemisch aus Reinstoffen hergestellt und in Gassammelbehältern verdampft (Hausgemisch), woraus es schließlich für Testzwecke mittels gasdichter Spritzen entnommen wurde. Hinzu kamen 22 Verbindungen, die in zwei Gasgemischen in Druckgasbehältern erworben wurden. Diese Stoffe liegen hauptsächlich gasförmig bei Raumtemperatur vor. Nachdem durch umfängliche Untersuchung mögliche chemische Reaktionen der Komponenten untereinander ausgeschlossen werden konnten, konnte das komplette Prüfgasgemisch für die Untersuchungen verwendet werden.

Im zweiten Arbeitspaket wurden insgesamt sieben Säulen mit fünf verschiedenen Phasen auf die Trenneigenschaften des Testgasgemisches untersucht. Grundlage für die Auswahl war die Literaturrecherche sowie Angaben der Hersteller über die Eignung für einen breiten Retentionsbereich. Für jede Säule wurde das Ofenprogramm optimiert und die Auflösung des Chromatogramms mittels Retentionsindizes, statistischer Parameter wie Peakbreite und -symmetrie sowie Anzahl der Peaküberlagerungen untersucht. Bei der splitlosen Injektion konnte eine PLOT-Säule (Porous Layer Open Tubular) mit einer Polystyroldivinylbenzol-Phase bei allen Kriterien überzeugen. Andere Phasen, wie sie hauptsächlich für Analysen im VOC-Bereich verwendet werden, zeigten lediglich bei der Messung im Split gute Ergebnisse, die allerdings mit einer deutlich engeren Verteilung einhergingen. Für die weiteren Untersuchungen wurde daraufhin die PLOT-Säule verwendet.

15 Adsorptionsmittel aus dem Spektrum der Polymere, graphitierten Ruße (GCB) und Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS) wurden systematisch auf ihre Eignung zur Anreicherung des 60-komponentigen Testgasgemisches untersucht. Die Wiederfindungsrate (WFR), die durch den Vergleich des Analyseergebnisses des Desorptionsrohres mit dem Ergebnis einer verlustfreien Probeninjektion in den Split-/Splitlosinjektor des Gaschromatographen bestimmt wurde, diente als Bewertungskriterium für die Eignung. Sie sollte zwischen 70 % und 120 % liegen. Zunächst erfolgte die Probenaufgabe in Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit. Erwartungsgemäß zeigten die Polymere, wie Tenax® TA, sehr schlechte WFR. Auch die meisten GCB konnten nicht überzeugen, weil sie besonders für die flüchtigsten Substanzen mit niedriger Retentionszeit sowie den Carbonylen kleine WFR aufwiesen. Teilweise konnten Verbindungen, wie Chlordifluormethan, Propen, Chlormethan oder Vinylchlorid kaum oder gar nicht nachgewiesen werden. Lediglich Carbograph 5TD zeigte für fast sämtliche Verbindungen WFR zwischen 80 % und 100 %. Aber auch hier waren die Werte für einige VVOC, wie Chlordifluormethan, Chlormethan, Propen und Cyclopropan, im einstelligen Bereich oder die Komponenten konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Lücke wurde durch die CMS geschlossen. Große WFR im C₁-Bereich und vergleichsweise kleine Blindwerte zeigte Carbosieve™ SII. Die Kombination von Carbograph 5TD und Carbosieve™ SII im Verhältnis 3:1 (im Folgenden 5TDSII4 genannt) zeigte bis auf wenige Ausnahmen WFR von über 80 %, ebenso im vorderen Chromatogrammbereich.

Im nächsten Schritt war der Einfluss der Luftfeuchtigkeit Gegenstand der Untersuchungen. Diese sorgt bei der Kryofokussierung des Analytgemisches vor der Injektion auf die Säule für Proble-

me, indem das Wasser ausfriert und den Liner zusetzt. Druckschwankungen sind die Folge, die in der Regel zum Abbruch der Messung führen. Dafür wurden die Sorbenzien einzeln und in Kombination getestet, indem 0,8 L befeuchtete Luft (50 % rel. Feuchte) durch sie hindurchgeleitet wurde. Die Wasseraufnahme durch das einzelne Carbograph 5TD war dabei sehr gering, für die Kombination 5TDSII4 dagegen signifikant.

Zur Entfernung des Wassers werden in der Literatur verschiedene Strategien genannt. Die folgenden wurden getestet. Dabei wurde stets das Testgasgemisch in den befeuchteten Luftstrom injiziert und die Wiederfindungsrate bestimmt:

- a) Trocknungsmittel (Molsieb mit Porengröße 3 Å, CaCl_2 , Na_2SO_4), die vor das Probenahmerohr geschaltet werden: Die Trocknungsmittel nahmen viel Wasser auf, wirken aber ebenfalls als Sorptionsmittel vor allem für die polaren Zielsubstanzen, woraus deutliche Verluste resultierten.
- b) Absplittung eines Teils der Probe: Die Wasserlast konnte reduziert werden. Damit sinkt jedoch auch die Messempfindlichkeit. Trotzdem waren während der Kryofokussierung stets noch Druckschwankungen zu beobachten, weshalb diese Methode nicht weiterverfolgt wurde.
- c) Trocknung der Rohre vor der Analyse mit trockenem Inertgas (Stickstoff): Bei dieser Methode wurden die größten WFR erhalten, wenn die Spülung des Rohres in Richtung der Probenahme erfolgte. Bei Spülung in entgegengesetzter Richtung (Desorptionsrichtung) wurden erhebliche Verluste bei der WFR festgestellt.

Die Trockenspülung in Probenahmerichtung wurde als die am besten geeignete identifiziert. Für das Kombinationsrohr 5TDSII4 erwies sich ein Spülvolumen von 0,8 L als ausreichend für eine rel. Feuchte der Probenluft von 50 %. Bei kleineren oder größeren Anteilen von Carbosieve™ SII muss das Spülvolumen entsprechend angepasst werden.

Schließlich wurden die Sorptionsmaterialien Carbograph 5TD sowie die Kombination 5TDSII4 einer Validierung unterzogen, die aus folgenden Teilen bestand:

- a) Wiederfindungsrate, die für die Beurteilung der Leistung der Adsorbentien herangezogen wurde

Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Messmethode ist bedeutend. Sowohl beim Carbograph 5TD als auch beim 5TDSII4 waren Verluste der WFR insbesondere im vorderen Chromatogrammbereich zu beobachten, die jedoch zum Teil beim 5TDSII4 geringer waren. Die Lösungsmittleigenschaft des Wassers scheint hier zu wirken. Im mittleren bis hinteren Bereich werden WFR zwischen 80 % bis 100 % erzielt. Bei der deutlich stärkeren Adsorbenskombination 5TDSII4 waren etwas größere Schwankungsbreiten festzustellen.

- b) Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645

Aufgrund der großen Schwankungen bei einigen Komponenten im unteren Konzentrationsbereich war die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen schwierig oder teilweise nicht möglich. In manchen Fällen wurde die Bestimmungsgrenze (BG) als kleinster Kalibrierpunkt angenommen, ab dem die Kalibrierfunktion linear war. Die wahre Grenze liegt in diesen Fällen vermutlich tiefer. Für die überwiegende Mehrheit der Verbindungen liegt die erreichte BG weit unter den entsprechenden Richtwerten. Lediglich für Acrolein liegt die bei einer Luftprobe von 1 L ermittelte BG bei Carbograph 5TD mit $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über dem entsprechenden NIK-Wert ($14 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Für 5TDSII4 wurde ein Wert von $9,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt. Bei Verwendung größerer Probenahmeholumina können

niedrigere Bestimmungsgrenzen erreicht werden, doch muss dessen Einfluss auf das Ergebnis überprüft werden.

- c) Robustheit – Untersuchung der Einflussparameter Probenahmestrom, Probenahmestrom, relative Luftfeuchtigkeit und Lagerstabilität

Carbograph 5TD:

Der Einfluss des Probenahmestroms (0,8 L, 1,6 L, 4,0 L) war generell gering.

Bei der Erhöhung des PN-Volumens von 1,6 L auf 4,0 L konnten Verluste bei zwei Verbindungen (Dichlordifluormethan und Chlorethan) festgestellt werden. Der Probenahmestrom (40 mL/min, 80 mL/min, 120 mL/min) zeigte kaum Einfluss auf die WFR.

Die relative Luftfeuchtigkeit (30 %, 50 %, 70 %) beeinflusste die Ergebnisse am stärksten. Mit steigender Luftfeuchtigkeit geht für einige VVOC im Testgasgemisch ein Anstieg der WFR einher, vor allem bei flüchtigen, polaren Stoffen, wie z.B. Dichlordifluormethan, Acrolein, Propanal oder Isobutanal.

Bis auf zwei Ausnahmen (Isobutanal, Dichlordifluormethan) waren sämtliche Verbindungen auf Carbograph 5TD über 14 Tage lagerstabil. Nach 28 Tagen jedoch waren deutliche Verluste bei polaren Verbindungen, wie Propanal, Bromethan, Butanal und Pentanal zu verzeichnen.

5TDSII4:

Für die Mehrheit der Zielsubstanzen hat das Probenahmestrom hier ebenfalls geringen Einfluss. Lediglich bei den Stoffen Isopropanol, 1-Propanol, tertiäres Butanol (*tert*-Butanol) sowie 1,4-Dioxan ist ein Absinken der WFR bei der Erhöhung des Luftdurchsatzes von 1,6 L auf 4,0 L zu beobachten.

Die Variation des Probenahmestroms zeigte keinen Einfluss auf die WFR.

Wie beim Carbograph 5TD beeinflusst die Luftfeuchtigkeit das Messergebnis am stärksten, vor allem im vorderen Chromatogrammbereich. Das äußert sich besonders durch eine starke Schwankungsbreite bei wiederholten Messungen. Im mittleren und hinteren Bereich sind die Werte stabil.

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Rohre sowohl direkt nach der Dotierung eingelagert und erst kurz vor der Vermessung getrocknet als auch direkt nach der Dotierung getrocknet und dann eingelagert. Interessanterweise waren die Wiederfindungsraten teilweise größer, wenn die Rohre ungetrocknet eingelagert wurden als umgekehrt. Das kann für einige Stoffe mit der längeren Verweilzeit auf dem Sorptionsmaterial zusammenhängen.

Mit Ausnahme der Luftfeuchtigkeit, die grundsätzlich die Wiederfindungsraten der VVOC auf beiden Adsorbenzien beeinflusst, kann die Methode gegenüber den anderen relevanten Parametern Probenahmestrom und -strom sowie Lagerung in den hier gezogenen Grenzen als robust angesehen werden.

- d) Messunsicherheit

Zur Einschätzung eines Messergebnisses ist schließlich die Kenntnis der Messunsicherheit von großer Bedeutung. Für ihre Bestimmung wurden die Unsicherheitsbeiträge der Testgasherstellung, der verwendeten Spritzen, der Kalibrierung sowie der Methodenpräzision, bestehend aus Wiederhol- und Vergleichspräzision, bestimmt. Um die kombinierte Messunsicherheit zu erhalten, wurden die Sorbenzien mit einem Kalibrierpunkt dotiert und

vermessen. Die Beladung über alle 60 Analyten betrug 25–150 ng. Im Ergebnis sind die Werte für beide Adsorbenzien vergleichbar. Bei Carbograph 5TD sind die Messunsicherheiten für 55 Substanzen kleiner oder gleich 30 %, bei 5TDSII4 trifft das für 56 Stoffe zu. Sehr unsichere Ergebnisse erhielt man mit Carbograph 5TD für Dichlordifluormethan (91 %; 5TDSII4: 28 %) und mit beiden Sorbenzien für Pentanal (72 % bzw. 73 %). Das bestätigt die grundsätzlich gute Verwendbarkeit der Materialien für die VVOC- Probenahme.

Da grundsätzlich der Bedarf besteht, mit möglichst einer Messung den großen Bereich VVOC über VOC bis SVOC abzudecken, wurde die in diesem Projekt entwickelte Analysenmethode modifiziert und die prinzipielle Machbarkeit untersucht. Der Vorschlag beinhaltet die Verbindung zweier Trennsäulen, eine für den Bereich der höher siedenden Verbindungen (VOC bis SVOC) und die für den VVOC-Bereich als geeignet befundene PLOT-Säule. Von letzterer wurde lediglich ein Teilstück von 3 m eingebaut. Längere Säulenstücke sorgten zwar für eine bessere Auflösung, allerdings sank auch die Empfindlichkeit im vorderen sowie hinteren Bereich des Chromatogramms. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Adsorbenskombination 5TDSII4 prinzipiell auch zur Probenahme von VOC und SVOC geeignet ist. Alle im Testgemisch befindlichen Substanzen (43 VVOC, 18 VOC und 6 SVOC) wurden ohne Rückstände desorbiert. Dies betraf ein simuliertes Probenahmevolumen von etwa zwei Litern. Da für die Erarbeitung des Vorschlags nur wenig Zeit zur Verfügung stand, kann er in dieser Form nur als richtungsweisend angesehen werden. Die ersten Schritte ergaben, trotz höherer Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, eine gute Reproduzierbarkeit und prinzipielle Machbarkeit.

Fazit

Beide Sorptionsmittel sind prinzipiell gut für die Analyse komplexer VVOC-haltiger Proben geeignet. Bei Anwesenheit kleinerer Moleküle im C₁-Bereich, schneidet die Kombination 5TDSII4 gegenüber dem Carbograph 5TD besser ab. Die Wahl des Sorptionsmittels richtet sich daher immer nach den zu erwartenden Analyten.

Aus den in diesem Projekt erzielten Erkenntnissen können folgende Empfehlungen für ein robustes Messverfahren gegeben werden:

Tabelle 1: Empfehlungen für ein robustes VVOC-Messverfahren.

Methode	Säulentyp	Adsorbens	Standards	Wassermanagement	Bereich	Anzahl validierten Substanzen	m/z
Methode 1	PLOT (Porabond Q)	Carbograph 5TD	<ul style="list-style-type: none"> – Gasstandards – Einsatz von methanolischen Lösungen für die meisten Substanzen problemlos möglich 	<ul style="list-style-type: none"> – hydrophob – Keine Trocknung vor Messung nötig 	ab C ₂ -C ₃	47 (35 VVOCs und 12 VOCs)	Bereich ab 35
Methode 2	PLOT (Porabond Q)	Kombination 5TDSII4	<ul style="list-style-type: none"> – Gasstandards – größere Mengen von Methanol aufgrund der starken Sorptionseigenschaft problematisch 	<ul style="list-style-type: none"> – hydrophil – Trocknung vor Messung erforderlich 	ab C ₁	51 (39 VVOCs und 12 VOCs)	Bereich ab 35
Methode 3	Kombination aus (S)VOC-geeigneter Säule + PLOT	Kombination 5TDSII4	<ul style="list-style-type: none"> – Gasstandards – größere Mengen von Methanol aufgrund der starken Sorptionseigenschaft problematisch 	<ul style="list-style-type: none"> – hydrophil – Trocknung vor Messung erforderlich 	ab C ₁	nicht vollständig validiert	<ul style="list-style-type: none"> – höhere NG/BG – verlängerte Laufzeit – Länge der Säulen können nicht beliebig gewählt werden – bei komplexen Gemischen im VVOC-Bereich Überlagerungen; MSD erforderlich

Summary

Background and objectives

Since 1997, the Committee for Health-related Evaluation of Building Products (AgBB) has been developing the basis for building regulations for health protection in indoor spaces. The AgBB presented a first scheme for the health assessment of emissions of volatile organic compounds (VOC) in 2000. According to this scheme, volatile organic compounds include compounds in the retention range C_6 to C_{16} , which are considered as individual substances and as sum parameters within the TVOC concept (TVOC = Total Volatile Organic Compounds), as well as very volatile (VVOC) and semi-volatile organic compounds (SVOC) in the retention range below C_6 or above C_{16} to C_{22} .

In 2009, the AgBB decided to include relevant VVOCs in the assessment procedure, but so far, a suitable method for the reliable quantification of VVOC emissions from building products that can be widely applied is missing. VVOCs that can alternatively be quantified with the DNPH method, such as formaldehyde, acetone, butanal and acetaldehyde, were included in the NIK list of the AgBB scheme in 2015. For other VVOCs, such as pentane, ethyl acetate, methanol, ethanol, 2-chloropropane, a suitable measurement method still needs to be developed. The German Committee on Indoor Air Guide Values (AIR) has also recognised the importance of VVOCs in indoor air and is working on the establishment of indoor air quality control values for selected VVOCs in indoor air.

The aim of this research project is to close this gap and to propose an efficient strategy for the determination of very volatile organic compounds (VVOC) based on the test method from ISO 16000-6 in conjunction with EN 16516. It shall be applicable for emission measurements both from building products and indoor air. Furthermore, the aim is to cover a large emission spectrum in the VVOC-VOC-SVOC range in order to have to carry out as few individual tests as possible.

For the implementation of the objectives, a comprehensive literature research was first carried out, on the one hand to identify relevant VVOC-emitting building product groups, and on the other hand to make an inventory of existing methods as well as important VVOCs and their classification. Since in common practice the VVOCs are added to the samples in liquid form in methanol, the selected substances were made available in gaseous form for all tests. This served to have a test standard available that is close to a real sample.

With the help of this defined test standard, the following was carried out

- ▶ systematic suitability tests for chromatography columns and adsorbents for sampling
- ▶ investigation of the influences of humidity, sampling volume and flow on the analysis
- ▶ investigation of the handling of humidity in the sample air
- ▶ determination of recovery rates, detection and quantification limits, robustness of the method and measurement uncertainty in the context of method validation
- ▶ investigations on the extension of the detection range towards VVOC-VOC-SVOC

The developed measurement method was finally tested within an emission test on a polyurethane foam. An inter-laboratory comparison was also planned as part of the validation. However, this could not be carried out due to time constraints.

Results

The evaluation of the literature showed that the analysis of VVOCs by TD-GC/MS in analogy to VOC measurements according to ISO 16000-6 is feasible but requires adaptations. Initially, the focus was on producing a gas mixture that was as complex as possible. This included a total of 60 compounds in the retention range C_1 to C_6 . In addition to VVOCs, substances in the VOC transition range were also added. Most of the compounds, which are present in condensed form at room temperature, were produced as a 38-component mixture of pure substances and evaporated in gas collection tubes (house mixture), from which it was finally extracted for test purposes using gas-tight syringes. In addition, 22 compounds were acquired in two gas mixtures in pressurised gas cylinders. These substances are mainly gaseous at room temperature. After extensive research had ruled out possible chemical reactions between the components, the complete test gas mixture could be used for the investigations.

In the second work package, a total of seven columns with five different phases were tested for the separation properties of the test gas mixture. The basis for the selection was literature research and manufacturers' information on the suitability of the columns for a wide retention range. For each column, the oven programme was optimised, and the resolution of the chromatogram was investigated by means of retention indices, statistical parameters such as peak width and peak symmetry as well as the number of overlaid peaks. In the case of splitless injection, a PLOT column (Porous Layer Open Tubular) with a polystyrene divinylbenzene phase was convincing in all criteria. Other phases, as they are mainly used for analyses of VOC, only showed good results in the split measurement, which, however, were accompanied by a significantly narrower distribution. The PLOT column was then selected for the further investigations.

15 adsorbents from the spectrum of polymers, graphitised carbon blacks (GCB) and carbon molecular sieves (CMS) were systematically investigated for their suitability to sample the 60-component test gas mixture. The recovery rate (WFR), which was determined by comparing the analytical result of the desorption tube with the result of a lossless sample injection into the split/splitless injector of the gas chromatograph, served as an evaluation criterion for suitability. It should be between 70 % and 120 %. Initially, the sample was applied in the absence of humidity. As expected, the polymers, such as Tenax® TA, showed very poor WFR. Most of the GCBs were not convincing either, because they showed low WFRs, especially for the most volatile substances with low retention times and for carbonyls. In some cases, compounds, such as chlorodifluoromethane, propene, chloromethane or vinyl chloride could hardly or not at all be detected. Only Carbograph 5TD showed WFRs between 80 % and 100 % for almost all compounds. But even here, the values for some VVOCs, such as chlorodifluoromethane, chloromethane, propene and cyclopropane, were in the single-digit range or the components could not be detected. This gap was closed by the CMS. Large WFR in the C_1 range and comparatively small blank values were shown by Carbosieve™ SII.

The combination of Carbograph 5TD and Carbosieve™ SII in a ratio of 3:1 (hereafter referred to as 5TDSII4) showed WFRs of more than 80 % with a few exceptions, also in the front chromatogram area.

The next step was to investigate the influence of humidity. This causes problems when cryo-focusing the analyte mixture before injection onto the column, as the water freezes out and clogs the liner. Pressure fluctuations are the result, which usually lead to the measurement being aborted. For this purpose, the sorbents were tested individually and in combination by passing 0.8 L of humidified air (50 % rel. humidity) through them. The water absorption by the single Carbograph 5TD was very low, but significant for the combination 5TDSII4.

Various strategies are mentioned in the literature to remove the water. The following were tested. In each case the test gas mixture was injected into the humidified air stream and the recovery rate determined:

- a) Desiccants (molecular sieve with pore size 3 Å, CaCl₂, Na₂SO₄) connected in front of the sampling tube: The desiccants absorbed a lot of water, but also act as sorbents, especially for the polar target substances, resulting in significant losses.
- b) Splitting off part of the sample: The water load could be reduced. However, this also reduces the measurement sensitivity. Nevertheless, pressure fluctuations could still be observed during cryofocusing, which is why this method was not pursued further.
- c) Drying the tubes before analysis with dry inert gas (nitrogen): With this method, the largest WFRs were obtained when the tube was purged in the direction of sampling. When flushing in the opposite direction (desorption direction), significant losses in WFR were observed.

Dry purging in the sampling direction was identified as the most suitable method to get rid of the water. For the combination tube 5TDSII4, a flushing volume of 0.8 L proved to be sufficient for a relative humidity of the sample air of 50 %. For smaller or larger amounts of Carbosieve™ SII, the purge volume must be adjusted accordingly.

Finally, the sorbent materials Carbograph 5TD as well as the combination 5TDSII4 were subjected to a validation consisting of the following parts:

- a) Recovery rate used to assess the performance of the adsorbents
- b) The influence of humidity on the measurement method is significant. Both the Carbograph 5TD and the 5TDSII4 showed losses in the WFR, particularly in the front chromatogram range, although these were lower in the 5TDSII4. The solvent property of the water seems to have an effect here. WFRs between 80 % and 100 % were achieved in the middle to rear range. With the significantly stronger adsorbent combination 5TDSII4, somewhat larger fluctuation ranges were observed.
- c) Limit of detection and determination according to DIN 32645
Due to the large variations of some components in the lower concentration range, the determination of the detection and quantification limits was difficult or partly not possible. In some cases, the limit of determination was assumed to be the lowest calibration point from which the calibration function was linear. The true limit in these cases is probably lower. For the vast majority of compounds, the BG achieved is far below the corresponding guide values. Only for acrolein, the BG determined for an air sample of 1 L is above the corresponding NIK value (14 µg/m³) for Carbograph 5TD with 47 µg/m³. For 5TDSII4 a value of 9.8 µg/m³ was determined. If larger sampling volumes are used, lower limits of quantification can be achieved, but its influence on the result must be checked.
- d) Robustness - investigation of the influencing parameters sampling volume flow, sampling volume, relative humidity and storage stability

Carbograph 5TD:

The influence of the sampling volume (0.8 L, 1.6 L, 4.0 L) was generally low.

When the sampling volume was increased from 1.6 L to 4.0 L, losses were observed for two compounds (dichlorodifluoromethane and chloroethane). The sample flow rate (40 mL/min, 80 mL/min, 120 mL/min) showed little influence on the WFR.

The relative humidity (30 %, 50 %, 70 %) had the strongest influence on the results. Increasing humidity is accompanied by an increase of WFR for some VVOCs in the test gas mixture, especially for polar substances such as dichlorodifluoromethane, acrolein, propanal or isobutanal.

With two exceptions (isobutanal, dichlorodifluoromethane), all compounds on Carbograph 5TD were storage stable for 14 days. After 28 days, however, significant losses were observed for polar compounds such as propanal, bromoethane, butanal and pentanal.

5TDSII4:

For the majority of the target substances, the sampling volume also has little influence here. Only for the substances isopropanol, 1-propanol, tertiary butanol (*tert*-butanol) as well as 1,4-dioxane a decrease of the WFR can be observed when the sampling volume was increased from 1.6 L to 4.0 L.

The variation of the sampling flow showed no influence on the WFR.

As with Carbograph 5TD, humidity has the strongest influence on the measurement result, especially in the front chromatogram area. This is particularly manifested by a strong range of fluctuation in repeated measurements. In the middle and rear areas, the values are stable.

To investigate the storage stability, the tubes were stored directly after doping and dried shortly before measurement, as well as dried directly after doping and then stored. Interestingly, the recovery rates were sometimes higher when the tubes were stored undried than vice versa. For some substances, this may be related to the longer residence time on the sorption material.

With the exception of humidity, which basically influences the recovery rates of VVOCs on both adsorbents, the method can be considered robust with respect to the other relevant parameters of sampling volume and volume flow as well as storage within the limits drawn here.

e) Measurement uncertainty

Knowledge of the measurement uncertainty is of great importance for the assessment of a measurement result. To determine this, the uncertainty contributions of the test gas preparation, the syringes used, the calibration and the method precision, consisting of repeatability and reproducibility, were determined. In order to obtain the combined measurement uncertainty, the sorbents were spiked with one point of a calibration and measured. The loading over all 60 analytes was 25-150 ng. As a result, the values for both adsorbents are comparable. With Carbograph 5TD, the measurement uncertainties for 55 substances are less than or equal to 30 %, with 5TDSII4 this applies to 56 substances. Very uncertain results were obtained with Carbograph 5TD for dichlorodifluoromethane (91 %; 5TDSII4: 28 %) and with both sorbents for pentanal (72 % and 73 % respectively). This confirms the generally good usability of the materials for VVOC sampling.

As there is a fundamental need to cover the wide range from VVOC over VOC to SVOC with a single measurement, the analysis method developed in this project was modified and the feasibility investigated. The proposal includes the combination of two chromatography columns, one for the range of higher boiling compounds (VOC to SVOC) and the PLOT column, which was found to be suitable for the VVOC range. Only a 3 m section of the PLOT column was installed. Although longer column sections provided a better resolution, the sensitivity in the front and rear areas of the chromatogram decreased. It was demonstrated that the adsorbent combination

5TDSII4 is in principle also suitable for sampling VOCs and SVOCs. All substances in the test mixture (43 VVOCs, 18 VOCs and 6 SVOCs) were desorbed without residues. This concerned a simulated sampling volume of about two litres. As there was only little time available for the development of the proposal, it can only be regarded as indicative in this form. Despite higher detection and determination limits, the first steps showed good reproducibility and feasibility in principle.

Conclusions

In principle, both sorbent types are well suited for analysing complex samples containing VVOCs. In the presence of smaller molecules in the C₁ range, the 5TDSII4 combination performs better than the Carbograph 5TD. The choice of sorbent therefore always depends on the expected analytes.

Based on the findings obtained in this project, the following recommendations for a robust measurement procedure can be made:

Tabelle 2: Recommendations for a robust VVOC measurement method.

Method	Column type	Adsorbent	Standards	Water management	Application area	Number of validated substances	m/z
Methode 1	PLOT (Porabond Q)	Carbograph 5TD	<ul style="list-style-type: none"> – gaseous standards – use of methanolic solutions possible without problems 	<ul style="list-style-type: none"> – hydrophobic – no drying necessary before measurement 	from C ₂ -C ₃	47 (35 VVOCs and 12 VOCs)	from 35
Methode 2	PLOT (Porabond Q)	multi-bed 5TDSII4	<ul style="list-style-type: none"> – gaseous standards – larger quantities of methanol are problematic due to the strong sorption property 	<ul style="list-style-type: none"> – hydrophilic – drying necessary before measurement 	from C ₁	51 (39 VVOCs and 12 VOCs)	from 35
Methode 3	combination of (S)VOC-suitable column + PLOT column	multi-bed 5TDSII4	<ul style="list-style-type: none"> – gaseous standards – larger quantities of methanol are problematic due to the strong sorption property 	<ul style="list-style-type: none"> – hydrophilic – drying necessary before measurement 	from C ₁	not fully validated	<ul style="list-style-type: none"> – greater LoD/LoQ – extended runtime – length of the columns cannot be chosen arbitrarily – peak overlays for complex mixtures in the VVOC range; MSD required

1 Definition der Ausgangslage

Zu Beginn dieses Projekts erfolgte eine ausführliche Literaturrecherche zum derzeitigen Stand der Wissenschaft. Sie soll den Kenntnisstand der VVOC-Analytik sowie des Vorkommens von VVOC-Emissionen in der Innenraumluft und von VVOC-Immissionen, die aus der Außenluft stammen können, umfassen. Diese Erkenntnisse und die bestehenden Lücken in Richtung der Standardisierung einer VVOC-Analytik sind im Folgenden aufgeführt und wurden in einem Review-Artikel zusammengefasst (Even, M. *et al.*, 2021).

1.1 Methodik

In vorhandenen Normen und Prüfvorschriften, die die Analyse von flüchtigen organischen Substanzen (VOCs) in der Innenraumluft oder bei Emissionsmessungen mittels TD-GC/MS festlegen, wird bereits darauf hingewiesen, dass diese Analytik auf flüchtigere Substanzen adaptiert werden solle. Diese Hinweise werden als Ausgangspunkt für die Entwicklung der hier zu erarbeitenden Methode verwendet.

Ferner wurde Fachliteratur studiert. Die Recherche erfolgte mit der Datenbank Web of Science (Web of Science Core Collection) von Clarivate Analytics. Als Schlagwörter dienten:

- ▶ VVOC
- ▶ Very volatile organic compounds
- ▶ Indoor air
- ▶ Adsorption materials
- ▶ Air sampling
- ▶ Air analysis
- ▶ Thermal desorption gas chromatography
- ▶ Water vapour

sowie Kombinationen aus ihnen. Zitationen aus den gefundenen Publikationen wurden ebenfalls berücksichtigt.

Die gefundenen Aufsätze wurden nach Informationen bezüglich folgender Rubriken ausgewertet:

- ▶ Art der emittierten VVOC
- ▶ Materialien, von denen VVOC emittiert wurden
- ▶ Darbietung der Prüfgase für die Analytik
- ▶ Verwendete Chromatografiesäulen
- ▶ Verwendete Adsorbentien
- ▶ Wassermanagement – Berücksichtigung der relativen Luftfeuchtigkeit bei der Probenahme und deren Umgang bei der Analyse
- ▶ Beobachtungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst.

1.2 VVOC

1.2.1 Definition

Das Akronym „VVOCs“ (very volatile organic compounds) bezieht sich auf eine Gruppe von Verbindungen, die flüchtiger sind als die VOCs (volatile organic compounds). Der Begriff VVOC wird auf dem Gebiet der Innenraumluftchemie häufig verwendet, aber die Definitionen sind vielfältig und ergeben sich aus den verschiedenen Möglichkeiten zur Definition der VOCs (Salthammer, T., 2016):

- a) über den Siedepunkt: Für die Weltgesundheitsorganisation (WHO) sind VVOC organische Bestandteile, die einen Siedepunkt (Bp) von $< 0\text{ °C}$ bis (50 bis 100 °C) haben (WHO, 1989).
- b) analytisch anhand ihres Retentionsindex (RI) auf einer unpolaren GC-Säule: Die Normen ISO 16000-6 (ISO, 2021) und EN 16516 (EN, 2020) bezeichnen Substanzen als VVOC, wenn sie vor *n*-Hexan ($\text{RI} < 600$) auf einer 5 % Phenyl / 95 % Methyl-Polysiloxan-GC-Säule eluieren.
- c) über den Dampfdruck: VOC werden in den USA oft als organische Verbindungen mit einem Dampfdruck von $> 10\text{ Pa}$ definiert (Institute of Medicine, 2011). Dies stellt die Grenze zwischen VOC und schwerer flüchtigen organischen Verbindungen (SVOC) dar, eine Grenze jedoch, die eine Abgrenzung von VOC zu VVOC darstellt, ist nicht definiert. Salthammer (2016) stellte fest, dass VVOC aus der chromatographischen Definition normalerweise Dampfdrücke von $> 100\text{ Pa}$ oder sogar $> 1000\text{ Pa}$ aufweisen. Eine solche Definition wäre theoretisch am aussagekräftigsten, da die Emissionen vom Dampfdruck abhängen. Andererseits sind Dampfdruckmessungen mit mehr Unsicherheiten behaftet als Siedepunkt- oder RI-Messungen (Salthammer, T., 2017). Des Weiteren ist der Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur definiert und im Gegensatz zum Siedepunkt, der bei atmosphärischem Druck gemessen wird, gibt es keine Einigung darüber, welche genaue Temperatur für die Dampfdruckmessung verwendet werden soll.

Laut Salthammer (2016) ist die chromatographische Definition (b) die geeignetste. Sie wird in diesem Vorhaben verwendet. Einige Substanzen aus dem Grenzbereich wurden auch in experimentellen Untersuchungen berücksichtigt, um die Komplementarität zukünftiger VOC- und VVOC-Methoden zu zeigen. Die Auswahl der Zielsubstanzen ist im Abschnitt 2 erläutert und in Tabelle 3 dargestellt.

1.2.2 Quellen für VVOC

Quellen für VVOC in Innenräumen sind vielfältig. Zum einen können sie in der Außenluft vorhanden sein und auch durch Fenster oder Lüftungssysteme in das Gebäude gelangen (Huang, K. *et al.*, 2018). Andererseits entstehen sie auch durch menschliche Aktivitäten in Innenräumen, z.B. Kochen (Huang, X. *et al.*, 2020), Reinigen oder Sterilisieren (Martinovic, B. *et al.*, 2020), Rauchen von Tabak (Singer, B. C. *et al.*, 2002), durch die Verwendung von Duftprodukten (Bartsch, J. *et al.*, 2016) oder den Betrieb von 3D-Druckern (Gu, J. *et al.*, 2019). VVOCs können auch unbeabsichtigt aus verschiedenen Materialien wie Holzprodukten (Risholm-Sundman, M. *et al.*, 1998; He, Z. K. *et al.*, 2012; Schieweck, A. *et al.*, 2021), Polyurethanschaum-Dichtungsmitteln (Brown, V. M. *et al.*, 2013), Matratzen (Cao, S. R. *et al.*, 2019) oder photokatalytischen Farben (Gandolfo, A. *et al.*, 2018) freigesetzt werden. Sie sind auch häufig Reaktionsprodukte (Uhde, E. *et al.*, 2007), meist nach Einwirkung von Ozon (Reiss, R. *et al.*, 1995) oder Abbauprodukte, beispielsweise von Flammschutzmitteln (Salthammer, T. *et al.*,

2003). Weiterhin können sie auch über die menschliche Ausatemluft freigesetzt werden (Roth, K., 2007).

1.2.3 Richtlinien mit Berücksichtigung von VVOC

Die Luftverschmutzung in Innenräumen stellt ein ernstzunehmendes Gesundheitsproblem dar, da sie verschiedene Wirkungen hervorrufen kann, die oft als Sick-Building-Syndrom bezeichnet werden (Burge, P., 2004). Der Deutsche Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR) leitet Richtwerte (RW I und RW II) für Chemikalien in der Innenraumluft auf Basis aktueller toxikologischer und epidemiologischer Erkenntnisse ab. Sie entsprechen Werten, bei denen auch nach lebenslanger Exposition keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten sind (UBA, 2023). Für einige VVOCs wie Dichlormethan, Methanol oder 2-Chlorpropan liegen bereits Richtwerte vor (Tabelle 3), die eine Interpretation der gemessenen Raumluftkonzentrationen ermöglichen. In Deutschland erarbeitet der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) Prüfkriterien für die gesundheitliche Bewertung von VOC-Emissionen aus Bauprodukten zum Schutz eines gesunden Innenraumklimas. Im Jahr 2009 beschloss er, die VVOCs in sein Bewertungsschema aufzunehmen, was impliziert, dass gemessene Emissionen von VVOC aus Baumaterialien mit den entsprechenden Werten der niedrigsten interessierenden Konzentration (NIK bzw. im europäischen Kontext EU-LCI) verglichen werden sollten (AgBB, 2021; EU, 2021). Dies gilt bereits seit 2015 für VVOCs, die mit der DNPH-Methode nach ISO 16000-3 analysiert werden können (Formaldehyd, Aceton, Butanal und Acetaldehyd). Für weitere VVOC wie Pentan, Ethylacetat, Methanol, Ethanol oder 2-Chlorpropan ist die nach AgBB-Schema anzuwendende Messmethode nach EN 16516 nicht geeignet. Aus diesem Grund erscheinen viele dieser Verbindungen auf den NIK-Bearbeitungslisten (Tabelle 3).

1.3 Methoden zur Analyse von VVOC

Die weit verbreitete Methode zur direkten Analyse von Luftinhaltsstoffen mittels Protonen-transferreaktions-MS (PTR-MS) ermöglicht den Feldnachweis einiger VVOC-Verbindungen (Schripp, T. *et al.*, 2014), jedoch nicht die Trennung der Analyten. Darüber hinaus ist die Probenahme mit Adsorbentien für Labore, die regelmäßig an verschiedenen Orten Proben nehmen, komfortabler, da das schwere Analyseinstrument nicht transportiert werden muss.

Die Analysenmethode ISO 16000-3 (ISO, 2011) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Carbonylverbindungen in Innenraum- und Prüfkammerluft durch aktive Probenahme auf DNPH-Kartuschen (2,4-Dinitrophenylhydrazin) und anschließender Analyse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Nachweis durch UV-Absorption. Auf einige Komponenten, die mit der Methode aus ISO 16000-3 erfassbar sind (z. B. Formaldehyd), wird in diesem Vorhaben verzichtet, weil sie massenspektrometrisch nicht hinreichend erfassbar sind.

Die VDI 4301 Blatt 7 (VDI, 2018) ist ein Verfahren zur Messung von Carbonsäuren in der Innenraumluft mit Probenahme auf Kieselgelkartuschen und Analyse mittels Ionenchromatographie. Bemerkenswert ist, dass Ameisensäure und Essigsäure die seltene Eigenschaft aufweisen, einen Siedepunkt von über 100 °C, aber einen Retentionsindex von unter 600 auf unpolaren GC-Säulen zu haben. Carbonsäuren, die nach VDI 4301 Blatt 7 analysiert werden können, wurden hier ebenfalls ausgeschlossen.

Trotz der prinzipiellen Eignung der vorangestellten Methoden wäre eine Methode mit thermischer Desorption des Adsorbens und GC/MS Analyse zu bevorzugen, weil sie bereits in den meisten Prüflaboratorien etabliert ist. Da derzeit ein solches standardisiertes Messverfahren für Innenraumluft- und Emissionsprüflabore fehlt, erfolgt nachstehend eine Betrachtung der aktuellen Methoden und Vorschläge, um daraus eine geeignete Analysenmethode abzuleiten.

1.3.1 Normen und Prüfvorschriften

Es existiert bereits eine Reihe von Methoden, die eine Anpassung der VOC-Analytik an leichter flüchtige Verbindungen vorsehen.

Im Jahr 1984 wurde schon in der US-EPA Methode TO-2 die Verwendung von Kohlenstoffmolekularsieben (CMS) anstelle von Tenax® TA für spezifische Substanzen mit Siedepunkten zwischen –15 und 120 °C (z.B. Vinylchlorid, Acrylnitril, Dichlorethan, Benzol) vorgeschlagen (US EPA, 1984a). Ferner werden gasförmige Standards in Druckgasflaschen für Kalibrierzwecke empfohlen sowie die Trockenspülung der Adsorbentien mit einem Inertgas vor der Analyse zur Entfernung von Feuchtigkeit.

Im Jahr 1999 folgten dann die TO-15 (Probenahme mittels Kanister und GC/MS-Analyse) (US EPA, 1999a) sowie die TO-17 (aktive Probenahme auf Sorptionsröhrchen) (US EPA, 1999b). In beiden Methoden wird auf die starke Rückhaltekapazität von Wasser von rückhaltetarken Adsorbentien hingewiesen. Um dem durch die Anwesenheit von Wasser verursachten analytischen Problem zu begegnen, wird ein Split vor der Injektion auf die Chromatographiesäule bzw. eine längere Trockenspülung der verwendeten Adsorbentien empfohlen. Ferner wird geraten, die Verbindungen nach der Fokussierung mit kleinerem Trägergasvolumen an die GC-Säule abzugeben, um eine Peakverbreiterung und Co-Elution bei VVOC, wie Chlormethan und Vinylchlorid, zu vermeiden. Für eine bessere Auflösung kann die Temperatur im Säulenofen zu Beginn des gaschromatographischen Laufs abgesenkt werden, z.B. auf –50 °C. Werden flüssige Standards benutzt, sollte ein Lösungsmittel ausgewählt werden, das sich chromatographisch leicht von den anderen Komponenten trennen lasse.

Die internationale Norm ISO 16000-6 existiert seit dem Jahr 2000. In der Version von 2011 wurden im Anhang D erstmals Empfehlungen für die Bestimmung von VVOCs gegeben. Die Verwendung von Gasstandards oder von einem flüssigen Standard in einem Lösungsmittel, das entweder vom Sorptionsmittel nicht adsorbiert oder während der Chromatographie von den anderen Verbindungen getrennt wird, wird empfohlen. Graphitierte Ruße (GCB) seien hydrophob und sollten für Substanzen wie 1,3-Butadien geeignet sein. CMS hätten ein starkes Rückhaltevermögen und sollten für Substanzen wie Vinylchlorid verwendet werden können. Sie seien jedoch nicht vollständig hydrophob und teilweise sogar hydrophil. Eine Trockenspülung sei daher erforderlich. Kombinationen aus bis zu drei Adsorbentien mit aufsteigender Stärke (z.B. Glaswolle, Tenax TA®, GCB) könnten für den SVOC-VOC-VVOC Bereich anwendbar sein. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass bei Probenahmen bei niedriger Umgebungstemperatur Wasser auf dem Rohr auskondensieren würde. Ferner sei es möglich, dass VVOCs unter den üblichen in der ISO 16000-6 beschriebenen Bedingungen während der Kryofokussierung durchbrächen. Es wird daher empfohlen, die Kühlfalle mit einem adsorbensgefüllten Liner zu betreiben oder niedrigere Kühltemperaturen einzustellen, z.B. –150 °C. Es wird vorgeschlagen, eine längere Dimethylpolysiloxansäule (> 60 m) und/oder einen dickeren Film (> 0,5 µm) zu verwenden. Während der Projektlaufzeit wurde in 2021 eine überarbeitete Version der ISO 16000-6 veröffentlicht. In diesem neuen Dokument wurden die Hinweise für die Analyse von VVOC aus dem nicht normativen Teil in den normativen Teil gehoben.

In der europäischen Emissionsprüfkammernorm EN 16516 (2020) werden sehr allgemeine Hinweise zum Umgang mit VVOC bei der Analyse gegeben. Es wird vielmehr auf weitere Quellen, insbesondere die ISO 16000-6, verwiesen.

Insgesamt geben die Dokumente Aufschluss darauf, wie wichtig die Berücksichtigung von VVOC sei, jedoch bleiben sie konkrete Verfahrensweisen schuldig. Es besteht daher ein dringender Bedarf an einem zuverlässigen und standardisierten Messverfahren, das für eine festgelegte breite Liste von VVOC gilt.

1.3.2 Adsorbenzien für die aktive Probenahme

Neben der reinen Analyse sind die Probenahmemedien (Adsorptionsmittel) und Verfahren von entscheidender Bedeutung. Sie stellen den ersten Schritt der Messung dar und müssen daher ein großes Rückhaltevermögen gegenüber den Zielsubstanzen aufweisen. In der Regel werden Rohre aus Glas oder Edelstahl verwendet, in die die Adsorbenzien gefüllt werden. Das können sowohl einzelne Adsorbenstypen sein oder Kombinationen. Grundsätzlich müssen sie in der Lage sein, die gewünschten Analyten artefaktarm anzureichern und zu desorbieren (Woelfenden, E., 2010).

Drei Arten von Adsorbenzien werden üblicherweise für die Analyse flüchtiger Stoffe verwendet (Schieweck, A. *et al.*, 2018; Richter, M. *et al.*, 2020):

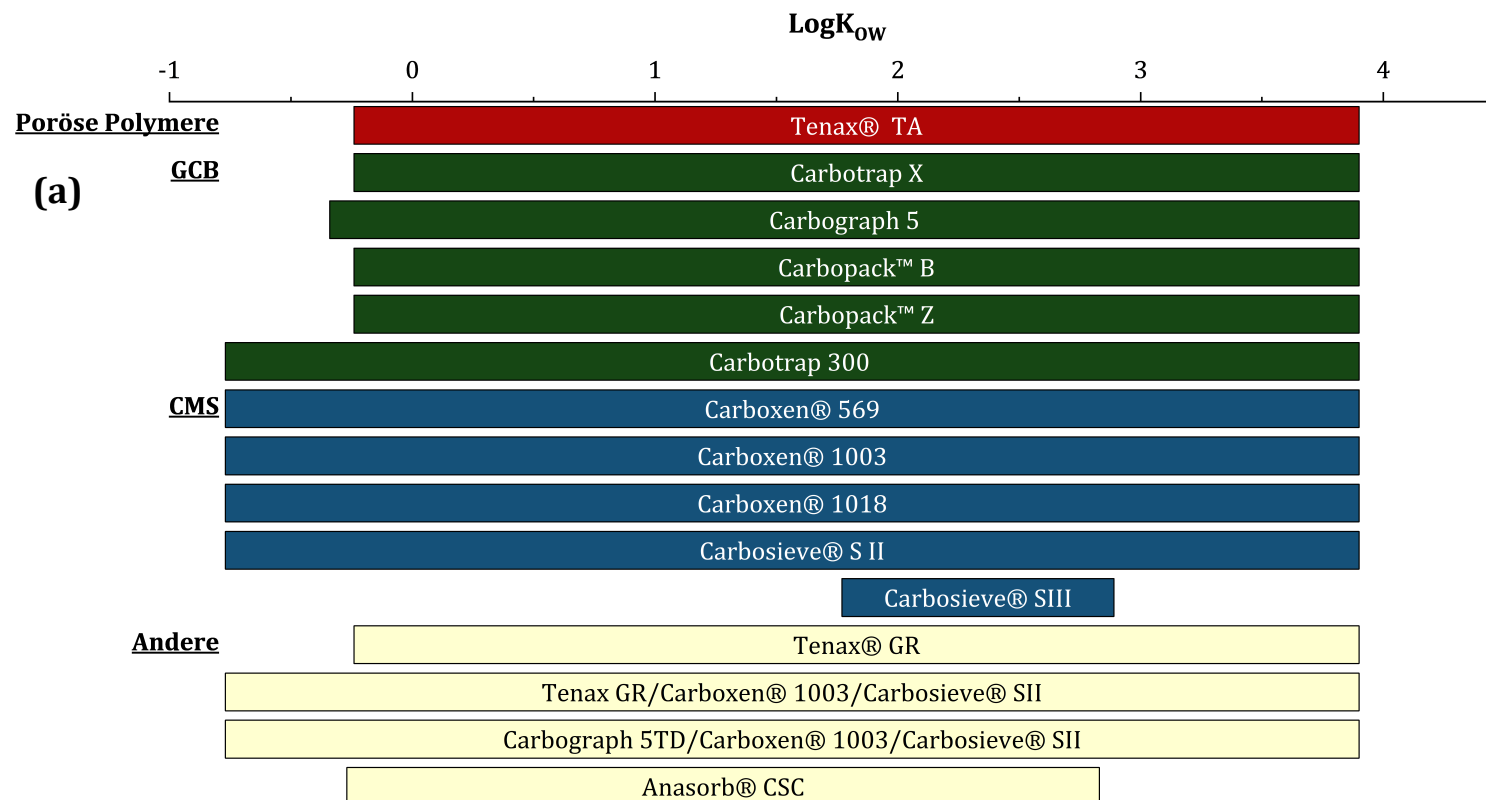
- ▶ Poröse Polymere (z.B. Tenax® TA für Kohlenstoffzahlen C₆ bis C₂₆)
- ▶ Graphitisierte Ruße (GCB, z.B. Carbotrap, Carbograph, Carbopack für Kohlenstoffzahlen C₃ bis C₃₀)
- ▶ Kohlenstoff-Molekularsiebe (CMS, z.B. Carbosieve, Carboxen für Kohlenstoffzahl C₁ bis C₉).

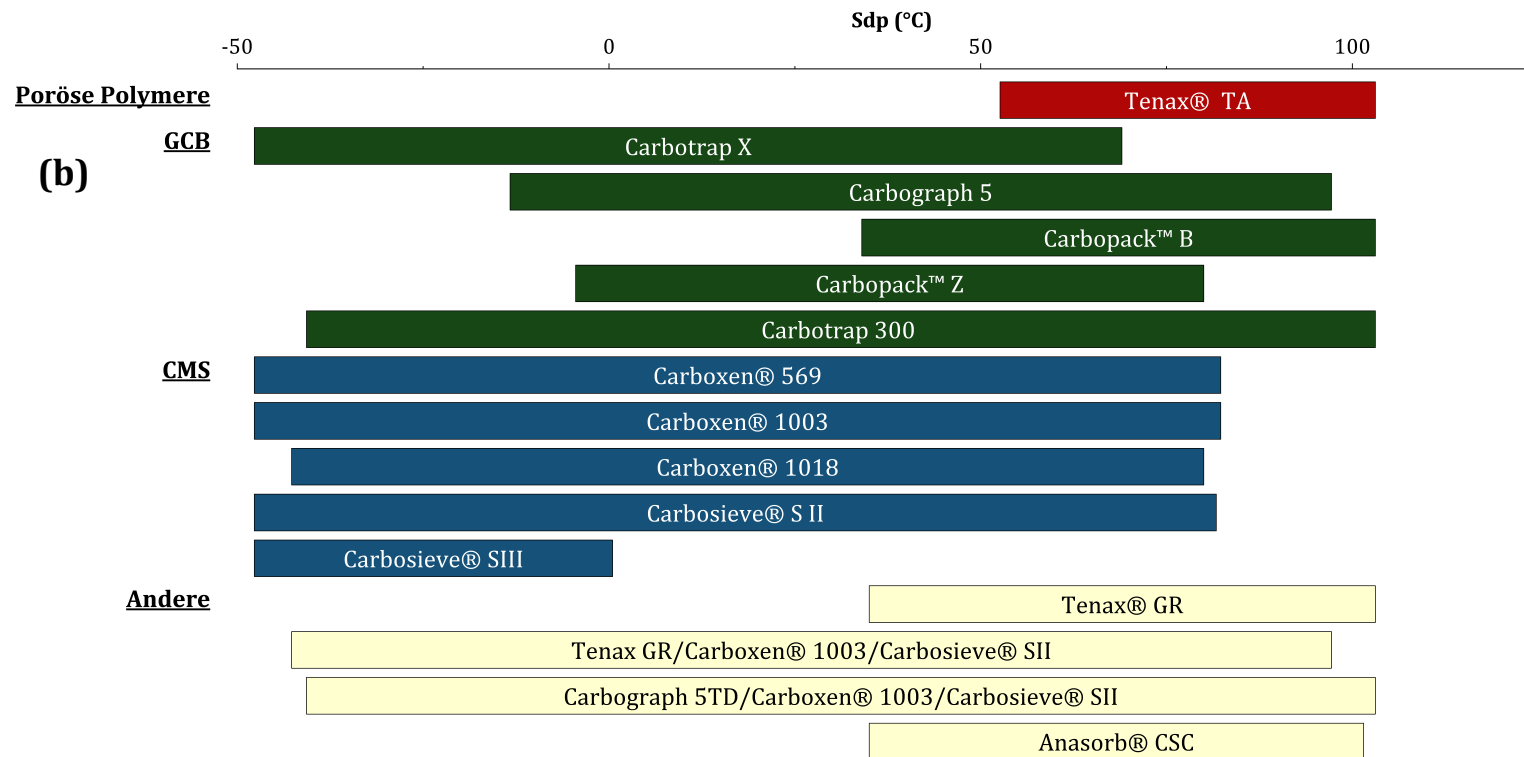
Von diesen drei Arten sind die porösen Polymere die schwächsten Sorptionsmittel, die sehr gut für den weiten Flüchtigkeitsbereich der VOC geeignet sind, aber in der Regel zu schwach für die Probenahme von VVOC. Durchbrüche durch das Sorbensbett sind die Folge. Während GCBs eine Erweiterung des Analytspektrums ermöglichen, kann das CMS noch kleinere und polare Moleküle sorbieren. Im Jahr 2000 wurden in der (ISO, 2000) Hinweise zur Sorbensauswahl gegeben, aber kein Unterschied zwischen VOCs und VVOCs gemacht. Die ISO 16000-6 wendet diese Empfehlungen auf die Analyse von VVOCs und SVOCs an (Abschnitt 1.3.1).

Viele Studien haben Sorbenzien direkt miteinander verglichen (McCaffrey, C. A. *et al.*, 1994; Pech, A. *et al.*, 2016; Schieweck, A. *et al.*, 2018). Dies ist ein guter Ansatz, um das bestmögliche Ergebnis zu erzielen, gibt aber keine Auskunft über die tatsächliche Wiederfindungsrate. Tatsächlich sollte das Hauptziel darin bestehen, 100 % der in einem bestimmten Volumen der Luftprobe vorhandenen Zielverbindung zu erfassen, um sicherzustellen, dass kleine Spuren nachgewiesen werden. Dies ist beispielsweise wichtig für krebserregende Verbindungen, die bereits in geringen Konzentrationen gesundheitsschädlich sein können. Gemäß der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ist die Wiederfindung „der Anteil der Analytmenge, die im analytischen Teil des Testmaterials vorhanden ist oder diesem hinzugefügt wird, der extrahiert und zur Messung vorgelegt wird“. (Thompson, M. *et al.*, 1999). Die Analytrückgewinnung aus einem Sorbens ist dann der Anteil der durch das Adsorbens geflossenen Analytmenge, die für die Messung desorbiert wird.

In der neuen Version der ISO 16000-6 aus dem Jahr 2021 wird eine Methode zur Bewertung der Desorptionseffizienz durch Wiederholung des Kalibriervorgangs mit Flüssigkeitsinjektionen vorgeschlagen, die sich jedoch nicht auf die Adsorption bezieht. In der Praxis kann die Wiederfindung des Analyten aus einem Sorbens auch gemessen werden, indem die adsorbierte Menge einer Verbindung mit einer direkten Injektion der Verbindung in das Analysegerät verglichen wird (Dettmer, K. *et al.*, 2000; Dettmer, K. *et al.*, 2001; Richter, M. *et al.*, 2020). Unter Berücksichtigung von sechs Studien, in denen tatsächliche Wiederfindungen berichtet wurden (auch wenn keine experimentellen Details zur Wiederfindungsberechnung bereitgestellt wurden), zeigt Abbildung 1 die Polaritäts- und Flüchtigkeitsbereiche, in denen die Adsorptionsmittel eine Wiederfindung zwischen 80 und 120 % aufwiesen. Die Polarität wird hier durch den *LogK_{ow}*, also den Verteilungskoeffizienten zwischen der unpolaren Substanz Octanol und dem polaren Wasser und die Flüchtigkeit durch den Siedepunkt (*Sdp.*) ausgedrückt.

Abbildung 1: Adsorbenzien mit Wiederfindungsraten zwischen 80 % und 120 % für VVOCs aus den angezeigten LogK_{ow} (a)- und Sdp. (b)-Regionen; Ergebnisse aus sechs früheren Studien.





Quellen: Rothweiler, H. *et al.*, 1991; Brancaleoni, E. *et al.*, 1999; Thompson, M. *et al.*, 1999; Dettmer, K. *et al.*, 2000; Dettmer, K. *et al.*, 2001; Richter, M. *et al.*, 2020

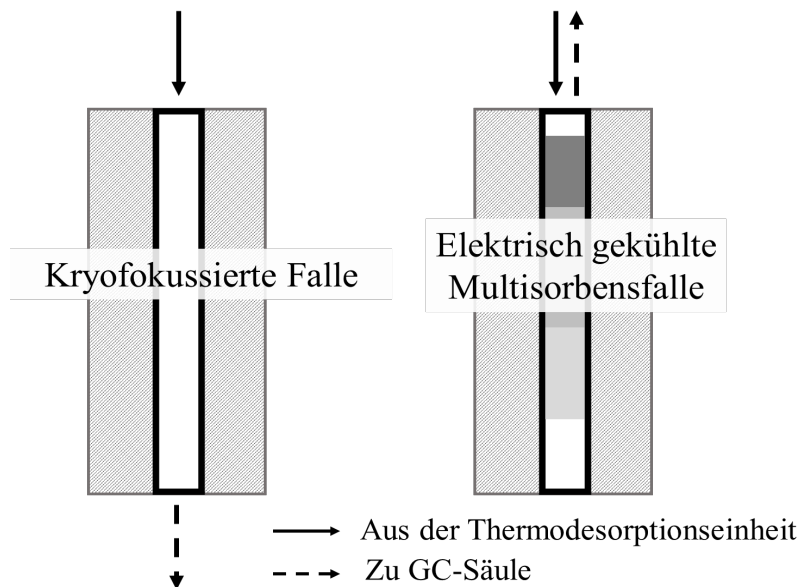
Abbildung 1a zeigt, dass die meisten Adsorptionsmittel für einen breiteren Polaritätsbereich geeignet sind. Aus Abbildung 1b wird ersichtlich, dass die Kombination verschiedener Adsorbentien (z.B. aus Tenax® GR/Carboxen/Carbosieve SIII) notwendig ist, um das große Flüchtigkeitsspektrum von VVOC abdecken zu können. Die Auswertung der oben zitierten Veröffentlichungen zeigt, dass herkömmliche Sorptionsmittel grundsätzlich zur Probenanreicherung von VVOC geeignet scheinen. Für eine gegebene Liste von VVOC, die für die menschliche Gesundheit relevant sind, muss jedoch die optimale Kombination gefunden werden. Die Konditionierungs- und Desorptionstemperatur darf dann die maximale Temperaturgrenze der einzelnen Adsorptionsmittel nicht überschreiten. Darüber hinaus sollten die Adsorbentien nach ISO 16000-6 in der Reihenfolge zunehmender Stärke im Multibett platziert und die gefüllten Probennahmerohre bei der Lagerung gekühlt werden, um eine irreversible Adsorption von weniger flüchtigen Verbindungen an stärkeren Sorbentien zu vermeiden. Dies erfordert die Untersuchung der optimalen Lagerbedingungen für Desorptionsrohre.

Für die Wahl eines geeigneten Sorptionsmittels ist es wichtig zu wissen, ob es darin zur Bildung von Artefakten kommt. Diese können z.B. durch Reaktionen des Analyten mit dem Sorptionsmittel oder durch den Abbau des Sorbens selbst entstehen und zu Blindwerten führen. Für einige Materialien ist das bekannt, beispielsweise die Bildung von Benzol auf Tenax® TA aufgrund thermischer Beanspruchung oder SO₂ auf Carboxen-artigen Sorbentien (Richter, M. *et al.*, 2020). Solange es sich bei den Blindwerten nicht um Zielanalyten handelt, stellen sie kein Problem dar. Im gegenteiligen Fall müssen sie von den gemessenen subtrahiert werden, vorausgesetzt ihre Herkunft ist bekannt. Einige VVOC aus der Gruppe der Aldehyde oder der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) sind sehr reaktiv. Schieweck, A. *et al.* (2018) haben das Auftreten von 2-Butenal und Methylacetat auf verschiedenen Sorbentien festgestellt, aber es war unklar, ob die Reaktionen bereits in den methanolischen Testlösungen oder auf den Sorptionsmitteln selbst stattfanden. Wiederfindungsraten über 120 % können ebenfalls ein Zeichen für Reaktivität sein. Dies wurde für Propen und Propan auf Carbosieve SII und Butan auf Carbotrap 300 beobachtet (Richter, M. *et al.*, 2020).

1.3.3 Analyse mittels Thermodesorptions-GC/MS (TD-GC/MS)

Bei dieser Analysenmethode muss die Thermodesorptionstemperatur derart angepasst werden, dass die vollständige Desorption aller Analyten sichergestellt ist, ohne dass das Sorbens oder die Analyten selbst degeneriert werden. Gemäß US EPA TO-15 (1999) ist es außerdem ratsam, die Verbindungen nach Aufkonzentrierung in einer Sekundärfalle (z.B. Kryofokussierung) mit einem kleineren Trägergasvolumen auf die GC-Säule zu dosieren, um eine Peakverbreiterung und Koelution für Verbindungen, z.B. Chlormethan und Vinylchlorid zu vermeiden. Auch die ISO 16000-6 (2021) empfiehlt die Kryofokussierung bei niedrigeren Kühltemperaturen als für VOCs (–150 °C). Alternativ kann man als Sekundärfalle ein Mehrbett-Sorbens verwenden, wobei eine deutlich geringere Kühlung angewendet werden kann. Dabei sollte jedoch eine Desorption in entgegengesetzter Richtung erfolgen, um eine irreversible Adsorption von weniger flüchtigen Verbindungen in der Falle zu vermeiden (Pollmann, J. *et al.*, 2006). Abbildung 2 zeigt schematisch die beiden Einspritzsysteme.

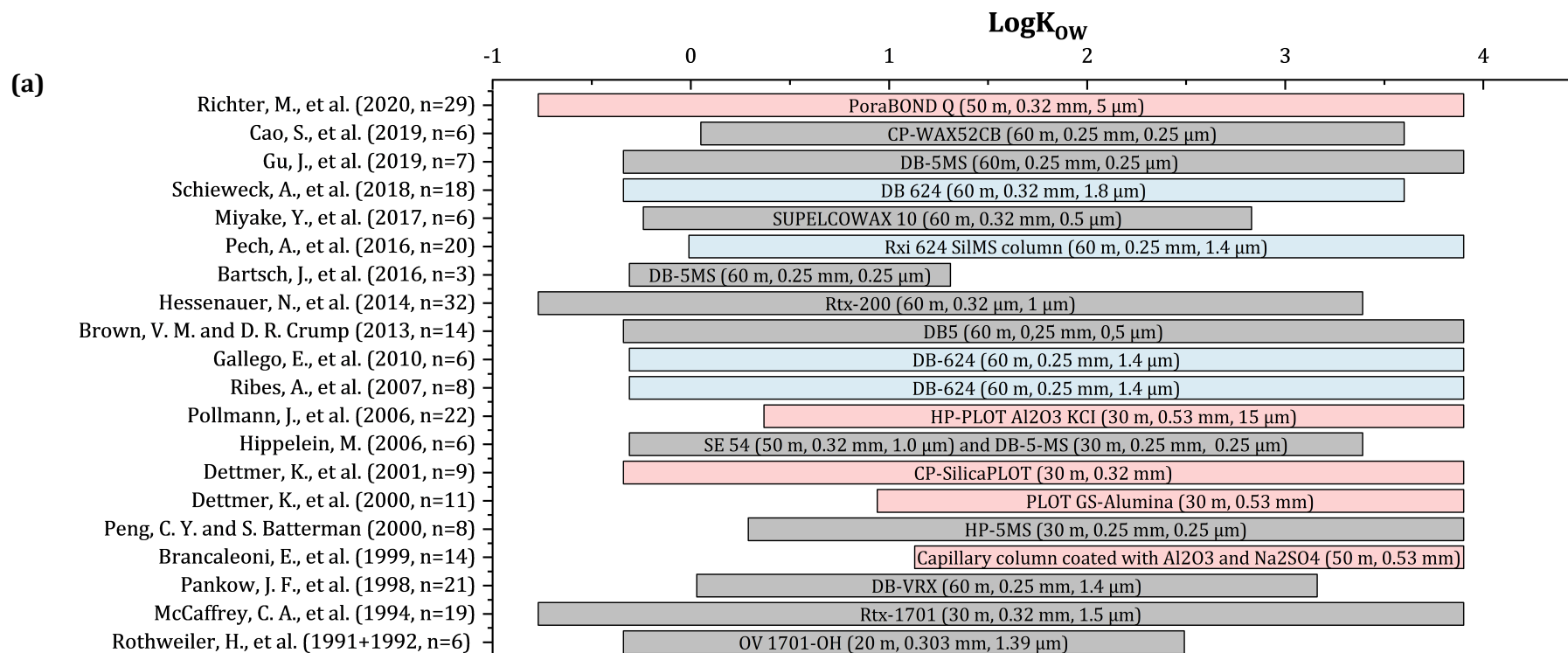
Abbildung 2: Zwei Arten von Injektionssystemen: links: Vorwärtsströmung Kryofokussierungsfalle; rechts: Rückwärtsströmung bei elektrisch gekühlter Multi-Sorbens-Falle.

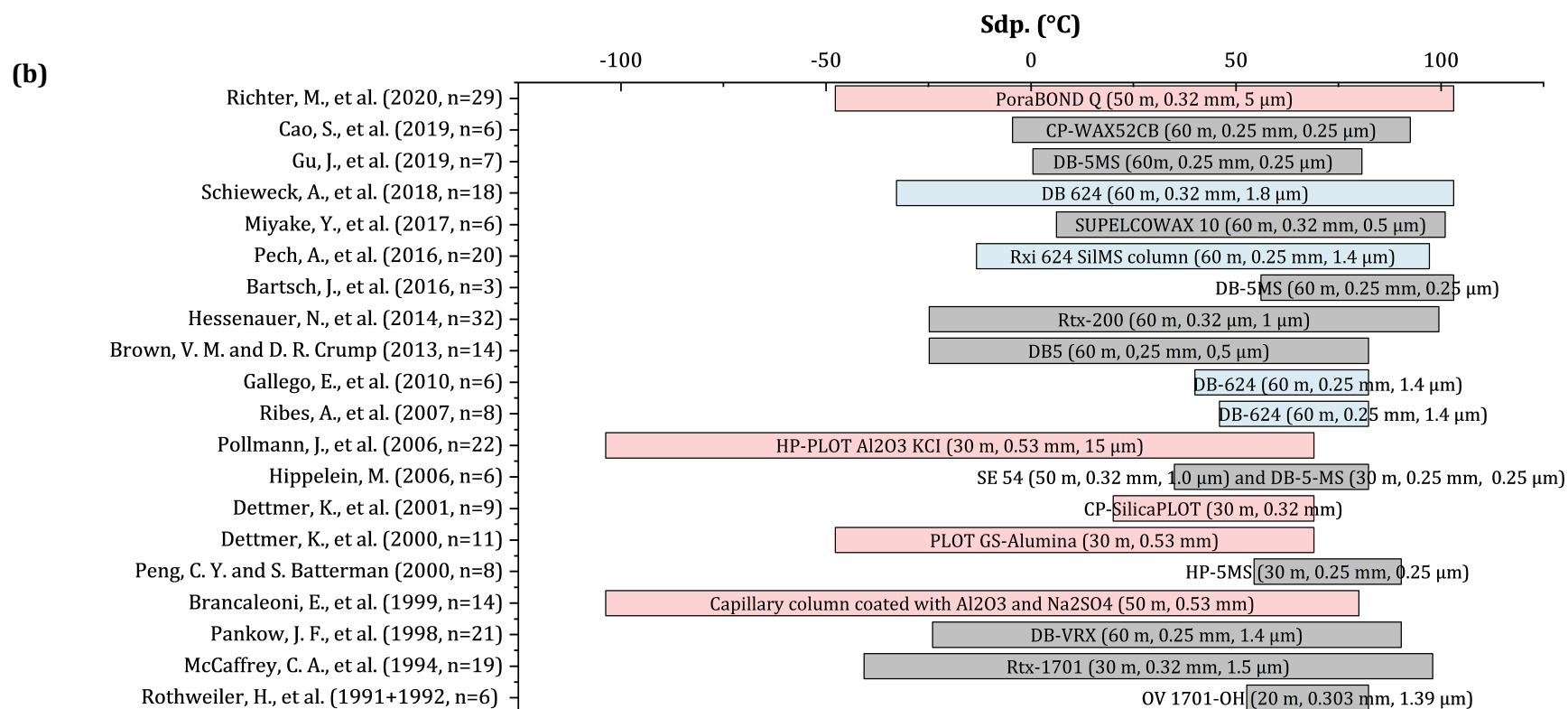


Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Hinsichtlich der Chromatographie beschreibt die US EPA TO-15 (1999), dass für eine bessere Auflösung die Temperatur im Säulenofen zu Beginn des gaschromatographischen Laufs unter die Umgebungstemperatur abgesenkt werden kann (z.B. auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dies ist mit modernen GC-Geräten jedoch häufig nicht möglich. In der überarbeiteten ISO 16000-6 aus dem Jahr 2021 wird die Anpassung der VOC-Methode unter Verwendung einer längeren Dimethylpolysiloxansäule ($> 60\text{ m}$) und/oder eines dickeren Films ($> 0,5\text{ }\mu\text{m}$) vorgeschlagen. In den meisten früheren Studien zu VVOC wurden normalerweise andere Phasen verwendet. Abbildung 3 zeigt einen Vergleich von verschiedenen Säulenphasen und Abmessungen basierend auf den Analyteigenschaften Flüchtigkeit und Polarität.

Abbildung 3: In früheren Studien verwendete Chromatographiephasen in den angegebenen LogK_{ow} (a)- und Sdp. (b)-Regionen; rot: PLOT-Säulen, blau: „624“-Phasen, grau: andere; n: Anzahl der VVOC in der Studie; Angabe der Säulendimensionen in Klammern.





Quellen: Rothweiler, H. *et al.*, 1991; Rothweiler, H. *et al.*, 1992; McCaffrey, C. A. *et al.*, 1994; Pankow, J. F. *et al.*, 1998; Brancaleoni, E. *et al.*, 1999; Dettmer, K. *et al.*, 2000; Peng, C. Y. *et al.*, 2000; Dettmer, K. *et al.*, 2001; Hippelein, M., 2006; Pollmann, J. *et al.*, 2006; Ribes, A. *et al.*, 2007; Gallego, E. *et al.*, 2010; Hessenauer, N. *et al.*, 2012; Brown, V. M. *et al.*, 2013; Bartsch, J. *et al.*, 2016; Pech, A. *et al.*, 2016; Miyake, Y. *et al.*, 2017; Schieweck, A. *et al.*, 2018; Cao, S. R. *et al.*, 2019; Gu, J. *et al.*, 2019; Richter, M. *et al.*, 2020

Abbildung 3a zeigt, dass die meisten Säulenphasen für ein breites Polaritätsspektrum geeignet sind. Aus Abbildung 3b geht hervor, dass PLOT-Säulen (Porous Layer Open Tubular) am besten zur Analyse von Substanzen mit einem Siedepunkt unter -40 °C zu sein scheinen. Für weite Flüchtigkeits- und Polaritätsbereiche werden auch die „624“-Phasen (Cyanopropylmethyl-Phenylmethyl-Polysiloxan) eingesetzt. Beispiele für den erfolgreichen Einsatz dieser Säulentypen finden sich in den Arbeiten von Schieweck, A. *et al.* (2018) und Richter, M. *et al.* (2020).

In Bezug auf das Verfahren mit Massenspektrometrie sieht ISO 16000-6 (2021) vor, die Quantifizierung mit dem extrahierten Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) durchzuführen, wobei die Hauptfragmente der betreffenden Verbindung möglichst nicht in benachbarten Analyten vorhanden sein sollten. Es gilt jedoch zu beachten, dass bei kleinen Molekülen wie den VVOC die Wahrscheinlichkeit, Substanzen mit ähnlichen Elektronenstoßfragmenten (z.B. m/z 29, 43, 44, 56, 57) vorliegen zu haben, größer wird. Die Investition in hochauflösende MS für eine genauere Identifizierung der Verbindungen stellt viele Prüflaboratorien jedoch vor finanzielle Herausforderungen. Mit einzelnen Quadrupol-MS ist eine VVOC-Analytik prinzipiell möglich, wenn bei m/z -Verhältnissen < 50 gemessen würde (z.B. Hauptfragment Methanol bei m/z 31). Dabei sind Interferenzen mit O_2 oder N_2 möglich. Um zwischen Zielverbindungen mit ähnlichen Retentionszeiten unterscheiden zu können, besteht die Möglichkeit, ein geeignetes Selected Ion Monitoring-Verfahren (SIM) zu verwenden. Die Verwendung einer SIM-Methode ist jedoch nur für eine definierte Liste von Verbindungen sinnvoll, da andere Substanzen nicht nachgewiesen würden. Für unbekannte Proben wäre daher eine Kombination aus MS-Scan und SIM zu bevorzugen.

1.3.4 Herausforderungen der Quantifizierung

In bisherigen Arbeiten, aber auch in der Praxis, werden Analyten zur Kalibrierung und Methodenentwicklung häufig in Lösungsmitteln, z.B. Methanol, gelöst. Desorptionsrohre werden dann mit diesen Lösungen dotiert. Allerdings sind die verwendeten Lösungsmittel oft selbst VVOCs und können zu folgenden Problemen führen (US EPA, 1999a, b; ISO, 2011):

- ▶ Da in der Regel stärkere Adsorptionsmittel verwendet werden, kann das Lösungsmittel vor der Analyse nicht oder nicht hinreichend entfernt werden. Dadurch entsteht eine Konkurrenz mit den Zielanalyten auf dem Sorbens.
- ▶ Das Lösungsmittel muss bei der Analyse mit MS-Detektor ausgeblendet werden und kann somit selbst kein Analyt mehr sein. Oft wird der entsprechende Retentionszeitbereich komplett ausgeblendet, wodurch keine Analyten mit ähnlichen Retentionszeiten berücksichtigt werden können (Schieweck, A. *et al.*, 2018).
- ▶ Die Handhabung während der Lösungsherstellung ist sehr schwierig für Komponenten, die einen niedrigeren Siedepunkt, z.B. unter Raumtemperatur, aufweisen.

Aus diesen Gründen scheint die Verwendung von Gasstandards die einzig praktikable Lösung für eine zuverlässige VVOC-Kalibrierung zu sein. Diese Mischungen können entweder gekauft oder selbst hergestellt werden. Abschnitt 9 der Prüfmethode US EPA TO-15 (1999) stellt einen ausführlichen Methodenkatalog zur Erzeugung von Standardgasatmosphären vor. Die Normenreihe ISO 6145 beschreibt die Herstellung von Kalibriergasgemischen mit dynamischen Verfahren.

In der Literatur werden häufig handelsübliche zertifizierte Gasstandards aus Druckgasflaschen verwendet. Mittels Massendurchflussreglern und einem Kalibrierverteiler können sie dynamisch mit befeuchteter Luft verdünnt werden (US EPA, 1999a; Palluau, F. *et al.*, 2007; ISO, 2015, 2019).

Die Generierung von Gasstandards aus flüssigen Reinstoffen stellt eine wirtschaftlichere Option dar. Sie wurde bereits in der US EPA-Methode TO-1 (US EPA, 1984b) erwähnt und in der TO-15 (1999) näher beschrieben. Reinkomponenten werden in eine auf 60 °C temperierte Glasflasche (z.B. 2 L) dotiert und darin verdampft. Durch ein Septum werden dann Gasproben entnommen. Ähnliche Methoden wurden durch Spiken von Teddlar-Beuteln (McCaffrey, C. A. *et al.*, 1994), einer Mischkammer (Dettmer, K. *et al.*, 2000) oder einem Glassammelrohr (Richter, M. *et al.*, 2020) durchgeführt. In den beiden letzten Studien wurden die Analyten vor dem Spiken ineinander gelöst, wodurch größere Dotierungsmengen ermöglicht und eine bessere Präzision erreicht werden konnten.

Bei allen Verfahren ist die Haltbarkeit der VVOC-Standards sicherzustellen. Besonderes Augenmerk sollte auf mögliche Reaktivität gelegt werden. Typische Reaktionen in Innenräumen, die normalerweise auf Ozon oder Lichteinwirkung zurückzuführen sind, treten seltener auf, aber die gemischten Komponenten können sich in der Lösung zersetzen, miteinander reagieren oder in der Gasphase an Oberflächen der Flaschen und Beutel anlagern. Um dies ausschließen zu können, sind regelmäßige Analysen der Mischung unter Verwendung eines internen Standards empfohlen (Abschnitt 2).

1.3.5 Umgang mit Luftfeuchtigkeit bei Probenahme und Analyse

Wie in Abschnitt 1.3.1 erwähnt, kann Wasser an stärkeren Sorbenzien, z.B. Kohlenstoff-Molekularsieben, adsorbieren und die Analyse beeinträchtigen. Tatsächlich ist das Vorhandensein von Wasser auf Sorptionsrohren problematisch. So konkurriert es einerseits mit den Analyten auf dem Sorptionsmittel und kann andererseits während der Kryofokussierung im Analysensystem gefrieren, was zu Druckunregelmäßigkeiten führt oder die Lebensdauer von Gerätekomponenten, z.B. der Chromatographiesäule, verkürzt. Da reale Luftproben aus Prüfkammern oder Innenräumen grundsätzlich feucht sind und die Verwendung von Kohlenstoff-Molekularsieben unvermeidlich erscheint, um die flüchtigsten und polarsten VVOC einzufangen, ist es notwendig, das während der Probenahme sorbierte Wasser zu entfernen oder zu verhindern, dass es während der Probenahme von dem Adsorbens aufgenommen wird. In der Literatur werden verschiedene Methoden vorgestellt, um Wasser nach oder vor der Probenahme zu entfernen:

1. Probentrocknung: ISO 16000-6 (2021) und US EPA TO-2 (1984) empfehlen, vor der Desorption der Probenahmerohre eine Spülung mit trockenem Inertgas durchzuführen. Kritischer Punkt an der Stelle ist jedoch die Gefahr, dabei auch Analyten auszutreiben. Um das zu vermeiden, schlägt US EPA TO-17 (1999) vor, sowohl das Probenahmerohr als auch die Fokussierfalle trocken zu spülen. Das Trocknen der Fokussierfalle ist nur möglich, wenn ein Injektionssystem mit Umkehrströmung und mit Adsorbens gefüllter Falle verwendet wird (Abbildung 2b). Alternativ empfehlen US EPA TO-15 (1999) und US EPA TO-17 (1999) auch, die Probe mit einem Split zu teilen, wodurch jedoch die Messempfindlichkeit vermindert würde. In der Studie von Pollmann *et al.* (2006) wurde die Probentrocknung durch eine regenerierbare Peltier-gekühlte Wasserfalle erreicht, die vor der eigentlichen Analytfalle in den Probenflussweg eingesetzt wird und eine höhere Temperatur aufweist (z.B. –10°C statt –20°C). Dies kann jedoch ebenfalls zu Verlusten bei polaren Analyten führen.
2. Vorschaltung von Trocknungsmitteln: Nafion-Membranen können bei unpolaren Verbindungen gut funktionieren, haben aber den Nachteil, neben Wasser weitere polare Analyten zurückzuhalten (Woolfenden, E., 2010). Das Trocknen mit einem mit Calciumdichlorid (CaCl₂) und Kieselgur gefüllten Rohres, das vor das Desorptionsrohr geschaltet wird, führte zu einer vollständigen Rückgewinnung von 1,3-Butadien und zufriedenstellenden Ergebnissen für Pentan und Hexan sowie zu Verbesserungen der Basislinie des Chromatogramms (Maceira, A. *et al.*, 2017, Vallecillos, L. *et al.*, 2018). Jedoch erscheint bei Non-targeted-

Analysen in der Praxis aufgrund der teilweise komplexen Zusammensetzung der Analyten keine verlustfreie Probenahme unter Einsatz von Trocknungsmitteln möglich zu sein.

1.3.6 Zusammenfassung

Die Auswertung der Literaturstellen ergab, dass die Analyse von VVOCs mittel TD-GC/MS in Analogie zu VOC-Messungen nach ISO 16000-6 prinzipiell realisierbar ist, jedoch viele Anpassungen erfordert. Diese Anpassungen wurden im Rahmen dieses Forschungsprojekts im Hinblick auf eine mögliche Standardisierung untersucht und validiert. Die Schwerpunkte lagen in der Auswahl geeigneter Sorptionsmittel sowie möglicher Kombinationen, der Auswahl geeigneter Chromatographiesäulen für eine gute Auflösung eines breiten Komponenten-gemisches sowie der Herstellung kostengünstiger und stabiler gasförmiger Standards. Ein besonderes Augenmerk wurde auf den Umgang mit der Wasseradsorption während der Probenahme gelegt.

2 Generierung von gasförmigen VVOC-Gasgemischen

Für die vorliegende Arbeit wurden für das Prüfgemisch insgesamt 60 Komponenten ausgewählt, von denen 12 zu der Gruppe der VOC zählen. Letztere wurden ausgewählt, weil sie sich im Übergangsbereich zwischen VVOC- und VOC-Bereich befinden. Insgesamt wurde darauf geachtet, ein möglichst umfangreiches Spektrum an Stoffgruppen zu haben. Berücksichtigung fanden:

- ▶ Substanzen als Ausgangspunkt, die in früheren Untersuchungen der BAM verwendet wurden (Pech, A. *et al.*, 2016; Richter, M. *et al.*, 2020)
- ▶ Stoffe aus folgenden Listen, für die Referenzwerte existieren oder für die welche abgeleitet werden sollen (Anhang B.1):
 - NIK-Werteliste sowie Bearbeitungsliste vom Ausschuss für die gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten (AgBB, 2021)
 - die übergeordnete europäische LCI-Werteliste (EU, 2021)
 - RW-Werteliste des Ausschusses für Innenraumrichtwerte (AIR) (UBA, 2023)
- ▶ Stoffe mit einer CMR-Einstufung (kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch) (EU, 2008)
- ▶ Weitere Substanzen aus der Literatur.

In den folgenden Tabellen sind die für die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen aufgeführt, die sowohl in selbst hergestellten Lösungen (Hausgemisch, Tabelle 3) als auch zwei durch die Firma Linde hergestellten Gasgemischen in Druckgasflaschen (Tabelle 4, Tabelle 5) enthalten waren. In Abschnitt 2.1 wird die Verfahrensweise erklärt, wie aus den flüssigen Standards Gasgemische generiert wurden. Tabelle 6 nennt den für sämtliche Untersuchungen verwendeten internen Standard (ISTD).

Tabelle 3: Zusammensetzung des selbst hergestellten Gasgemisches (Hausgemisch) mit entsprechender absoluter Beladungsmasse in Nanogramm (ng) auf dem Probenahmerohr im Adsorbenzienvergleich (Abschnitt 4). Kursiv gedruckte Stoffe gehören zur Stoffgruppe der VOC im Übergangsbereich.

Gruppe	CAS-Nr.	Substanzname	Beladungsmasse / ng
1 (Alkohole)	67-56-1	Methanol	53,3
	64-17-5	Ethanol	54,1
	67-63-0	Isopropanol	32,0
	75-65-0	<i>tert</i> -Butanol	33,3
	71-23-8	1-Propanol	53,9
	75-15-0	Kohlenstoffdisulfid	28,9
	71-43-2	<i>Benzol</i>	24,1
2 (Ester)	79-20-9	Methylacetat	61,6
	108-05-4	Vinylacetat	54,9
	141-78-6	<i>Ethylacetat</i>	49,4

Gruppe	CAS-Nr.	Substanzname	Beladungsmasse / ng
	108-21-4	<i>Isopropylacetat</i>	46,9
	107-31-3	Methylformiat†	53,4
3 (Ketone)	67-64-1	Aceton	42,9
	78-93-3	2-Butanon	36,6
	96-33-3	<i>Methylacrylat</i> †	30,6
4 (Kohlenwasserstoffe)	78-79-5	Isopren†	37,3
	287-92-3	Cyclopentant†	27,4
	107-83-5	2-Methylpentan†	26,7
5 (Aldehyde)	123-38-6	Propanal	62,8
	110-62-3	<i>Pentanal</i>	37,3
	78-84-2	Isobutanal†	32,3
	78-85-3	Methacrolein†	39,9
	123-72-8	<i>Butanal</i> †	39,4
6 (Ether)	110-00-9	Furan	31,8
	60-29-7	Diethylether	39,9
	109-99-9	<i>Tetrahydrofuran</i>	31,7
	123-91-1	<i>1,4-Dioxan</i>	30,9
	1634-04-4	Methyl <i>tert</i> -butyl ether†	32,9
7 (Nitrile)	107-13-1	Acrylnitril	26,3
	75-05-8	Acetonitril	26,2
	126-98-7	Methacrylonitril†	26,5
	107-12-0	Propannitril†	25,5
8 (halogenierte Kohlenwasserstoffe)	56-23-5	<i>Tetrachlormethan</i>	25,2
	107-06-2	<i>1,2-Dichlorethan</i>	25,8
	75-35-4	1,1-Dichlorethen†	22,0
	74-96-4	Bromethan†	43,2
	75-09-2	Dichlormethan†	39,4
	79-01-6	<i>Trichlorethen</i> †	26,7
Kontrollstandard*	142-82-5	<i>n-Heptan</i> †	24,9

† Stoffe, die bei der Untersuchung zur Lagerstabilität des selbst hergestellten Gasgemisches (Abschnitt 2.2.1) nicht berücksichtigt wurden.

* nur zur Stabilitätskontrolle

Tabelle 4: Zusammensetzung des kommerziellen Gasgemisches 1 (LMix1) mit entsprechender absoluter Beladungsmasse in Nanogramm (ng) auf dem Probenahmerohr im Adsorbenzienvergleich (Abschnitt 4).

CAS-Nr.	Substanzname	Beladungsmasse / ng
115-07-1	Propen	51,1
75-19-4	Cyclopropan	53,1
115-10-6	Dimethylether	57,3
106-99-0	1,3-Butadien	65,4
75-28-5	Isobutan	72,6
106-97-8	<i>n</i> -Butan	73,9
624-64-6	<i>trans</i> -2-Buten	72,9
590-18-1	<i>cis</i> -2-Buten	71,2
75-07-0	Acetaldehyd	58,5
78-78-4	Isopentan	89,7
109-66-0	<i>n</i> -Pentan*	89,3
107-02-8	Acrolein*	70,8
110-54-3	<i>n</i> -Hexan*	105,8

* mit Hausgemisch kreuzüberprüfte Substanzen

Tabelle 5: Zusammensetzung des kommerziellen Gasgemisches 2 (LMix2) mit entsprechender absoluter Beladungsmasse in Nanogramm (ng) auf dem Probenahmerohr im Adsorbenzienvergleich (Abschnitt 4). Kursiv gedruckte Stoffe gehören zur Stoffgruppe der VOC im Übergangsbereich.

CAS-Nr.	Substanzname	Beladungsmasse / ng
75-45-6	Chlorodifluormethan	75,9
74-87-3	Chlormethan	39,6
75-01-4	Vinylchlorid	54,3
75-71-8	Dichlordifluormethan	95,5
75-00-3	Chlorethan	52,2
75-69-4	Trichlorofluoromethan	116,0
75-29-6	2-Chlorpropan*	65,7
67-66-3	<i>Chloroform</i> *	100,0

* mit Hausgemisch kreuzüberprüfte Substanzen

Tabelle 6: Für den Adsorbenzientest verwendeter interner Standard (ISTD).

CAS-Nr.	Substanzname	Beladungsmasse / ng
1076-43-3	Benzol-d ₆	18,6

2.1 Herstellung

Für die Herstellung des Hausgemisches wurden die Substanzen aus Tabelle 3 gruppenweise aus flüssigen Reinstoffen ohne gesonderte Zugabe eines Lösungsmittels hergestellt. Um aus den Lösungen ein Gasgemisch zu erzeugen, wurden mittels gasdichter Spritze Aliquote aus jeder Gruppe in ein Gassammelrohr (Gasmaus) aus Glas mit einem Volumen von 500 mL (Abbildung 4) injiziert, in der die Substanzen in die Gasphase verdampften. Die Gasmaus ist an der Injektionsstelle mit einem Septum und einem Ventil für zusätzliche Dichtheit versehen. Zusätzlich enthielt jede Gruppe ein definiertes Volumen von *n*-Heptan, das als interner Standard in den Lösungen diente. Da es im oberen Bereich der Flüchtigkeit liegt und nicht reaktiv ist, ist eine Änderung des Verhältnisses der Zielverbindungen zu *n*-Heptan ein Hinweis auf eine Leckage oder chemische Reaktion. Auf diese Weise diente *n*-Heptan als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme und wurde bei der Bestimmung der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Bewertungsparameter nicht berücksichtigt. Die flüssigen Standards wurden bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Aldehyde) bzw. $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Kapillarlalsflaschen gelagert.

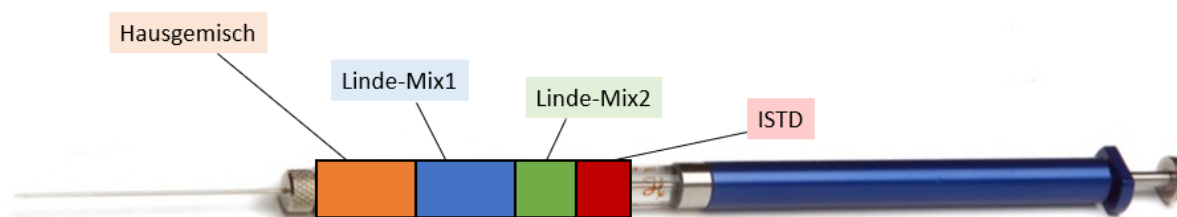
Abbildung 4: Beispiel für die im Projekt verwandten Gassammelgefäße (Gasmäuse).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Die Gasstandards aus den kommerziellen Gasgemischen (Tabellen 2 und 3) sowie des internen Standards (Tabelle 6) wurden ebenfalls jeweils in separate Gasmäuse gefüllt. Um ein Gasgemisch mit allen Testverbindungen zu erhalten, wurden mittels einer einzigen gasdichten Spritze definierte Volumina aus jeder Gasmaus entnommen und als Gesamtgemisch für die entsprechende Untersuchung in das Analysensystem injiziert (Abbildung 5). Im übertragenen Sinn entspricht die Spritze hier einer Mischkammer. Die Beladungsmasse auf den Probenahmerohren für die im Folgenden durchgeführten Tests ergibt sich aus den jeweiligen Stoffanteilen in den Flüssigstandards bzw. den Herstellerangaben zur mengenmäßigen Zusammensetzung der kommerziellen Gasgemische.

Abbildung 5: Darstellung der Generierung einer Testgas Mischung in einer gasdichten Spritze.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

2.2 Untersuchung auf Reaktivität der in den Mischungen enthaltenen Substanzen

Aufgrund der Komplexität des Gesamttestgasgemisches von 60 Komponenten und der teilweise reaktionsfreudigen Komponenten, wurde die Verträglichkeit der Substanzen untereinander in der Flüssigphase (Lösungen für das Hausgemisch) sowie in der Gasphase untersucht. Die aus den Untersuchungen resultierenden Gruppen sind bereits in Tabelle 3 zusammengefasst, jedoch soll im Folgenden zum Zweck der Nachvollziehbarkeit die Vorgehensweise der Untersuchungen auf Reaktivität erläutert werden. Die gaschromatographische Untersuchung erfolgte auf einer PLOT-Säule (Agilent Porabond Q / 50 m, 0,32 mm, 5 µm) entsprechend der in Tabelle 10 in Abschnitt 3.3 für diesen Säulentyp aufgeführten Messmethode. Das zu vermessene Gasgemisch wird mittels gasdichter Spritze über den Split-/Splitless-Injektor injiziert.

2.2.1 Reaktivität in Lösungen

Die flüssigen Standards wurden entsprechend Tabelle 3 in Gruppen miteinander gemischt. Dabei wurde die Einteilung nach Stoffgruppen weitestgehend realisiert. Bei den Substanzen in den Gruppen 4 (Kohlenwasserstoffe), 6 (Ether), 7 (Nitrile) und 8 (halogenierte Kohlenwasserstoffe) ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Stoffe keine Reaktivität zu erwarten. Bei den Gruppen 2 (Ester) und 5 (Aldehyde) wurde von einer möglichen Reaktivität ausgegangen.

Das Verfahren für die Herstellung und Dotierung der o.g. Lösungen wird in Tabelle 7 vorgestellt. Für beide Gruppen wurde zunächst eine Stammlösung (0) hergestellt, die von jedem Analyten die gleichen Volumenanteile enthält. Wegen der Flüchtigkeit der Komponenten wurden die Stoffe nicht eingewogen, sondern mittels gasdichter Spritze dosiert. Diese Lösung wurde dann in vier Behälter aufgeteilt. Für die Lösungen 1 bis 3 wurden die neuen Stoffe so hinzugefügt, dass auch jede einzelne Lösung den gleichen Volumenanteil von jedem Analyten enthält. Im Anschluss erfolgte die Dotierung jeder Lösung in jeweils eine Gasmaus mit Volumina von je 500 mL. In Abhängigkeit von der Anzahl an Analyten wurde das dotierte Volumen so gewählt, dass die Stoffe immer in derselben Konzentration vorlagen. Die Gasmäuse wurden zwischen den Dotierungen gründlich gespült, Blindwerte vermessen und mit ISTD (gasförmiges Benzol-d₆) dotiert.

Tabelle 7: Schema der Durchführung der Reaktivitätstests der Gruppen der Ester und Aldehyde in der Flüssigphase.

Nr. der Lösung	Gruppe 2 (Ester)	Gruppe 5 (Aldehyde)	dotierte Volumina in Gasmaus / mL
0	Methylacetat	Acetaldehyd	4

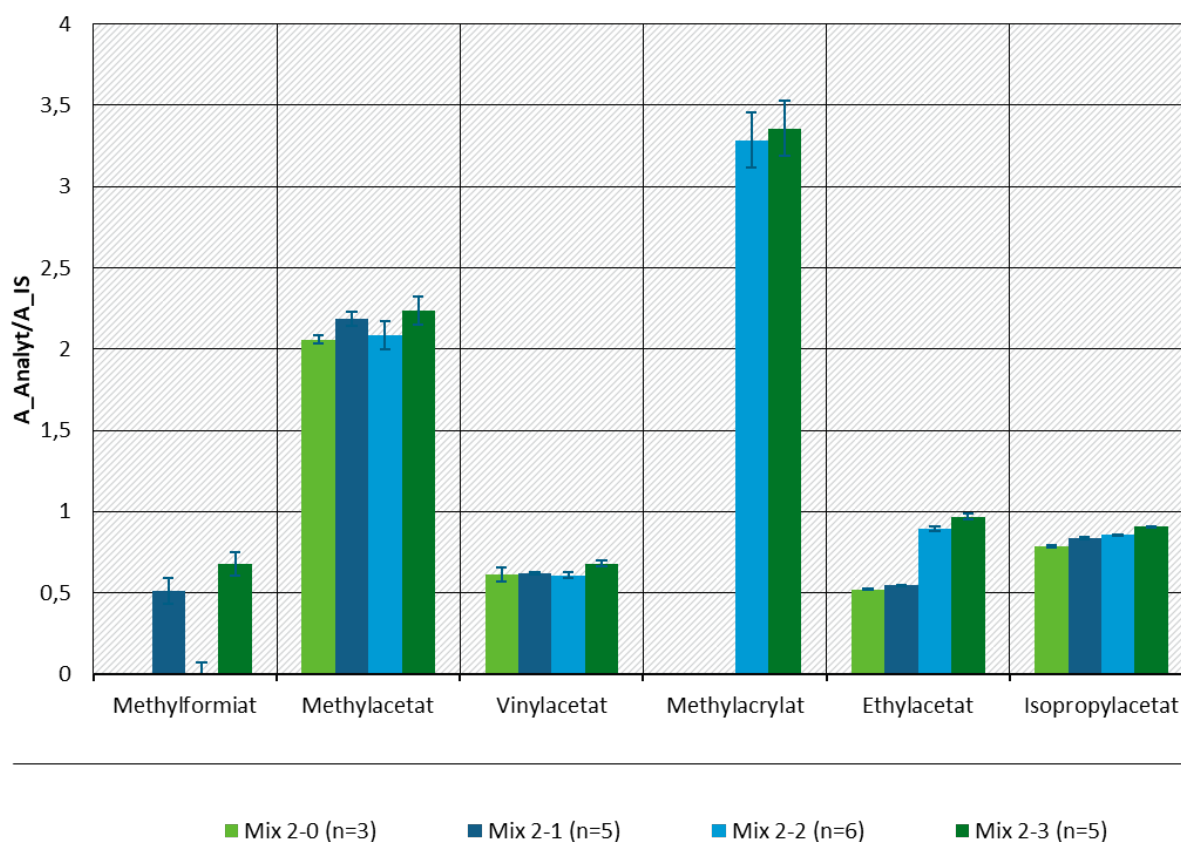
Nr. der Lösung	Gruppe 2 (Ester)	Gruppe 5 (Aldehyde)	dotierte Volumina in Gasmaus / mL
	Vinylacetat	Propanal	
	Ethylacetat	Acrolein	
	Isopropylacetat	Pentanal	
1	0 + Methylformiat	0 + Methacrolein	5
2	0 + Methylacrylat	0 + n-Butanal	5
3	0 + Methylformiat + Methylacrylat	0 + Methacrolein + n-Butanal	6

Für die meisten Ester wurde keine Reaktivität beobachtet. Es wurde jedoch nach der Zugabe von Methylacrylat ein Anstieg des Ethylacetat-Signals beobachtet (Abbildung 6). Wiederholungsmessungen führten zum gleichen Ergebnis. Einzeln vermessen enthielt der Methylacrylat-Standard kein Ethylacetat als Verunreinigung und eine Verschleppung konnte ausgeschlossen werden.

Das Methylacrylat wurde daraufhin der Gruppe der Ketone (Gruppe 3) zugeordnet, da diese nur zwei Komponenten umfasste und keine Reaktivität nachgewiesen werden konnte.

Die Aufstockversuche mit den Aldehyden (Gruppe 5) zeigte keine Reaktionen, ihre Zusammensetzung blieb daher erhalten.

Abbildung 6: Stabilität der Ester in der Lösung nach schrittweiser Zugabe neuer Substanzen.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche des Analyten, A_{IS} : Signalfläche des ISTD (Benzol- d_6)

2.2.2 Reaktivität in der Gasphase

Die Untersuchung der Reaktivität der 8 Gruppen aus Tabelle 3 erfolgte ebenfalls nach der Aufstockmethode, nur mit dem Unterschied, dass die Substanzen in unterschiedlicher Reihenfolge in zwei Gasmäuse (GM4 und GM7) dotiert wurden, in denen sie schließlich verdampften. Zwischen 70 und 180 ng von jeder Substanz (für jede Verbindung konstant gehalten) wurden dann nach einer gewissen Zeit für die Verdampfung gaschromatographisch vermessen. Das Testdesign ist Tabelle 8 zu entnehmen. Vor der Dotierung der Gasmäuse mit der jeweils ersten in der Tabelle genannten Substanzgruppe wurden stets 1000 μL gasförmiger interner Standard (Benzol- d_6) vorgelegt, um Volumenunterschiede der Gassammelrohre, die sich auf das Analyseergebnis auswirken würden, auszugleichen.

Tabelle 8: Testdesign für Reaktivitätstest in der Gasphase. Es ist die Reihenfolge der Dotierung der Gruppen samt Bezug zur entsprechenden Abbildung im Anhang B.2 mit den Analyseergebnissen angegeben. Der interne Standard Benzol- d_6 wurde stets vor jeder Erstdotierung einer Gasmaus vorgelegt.

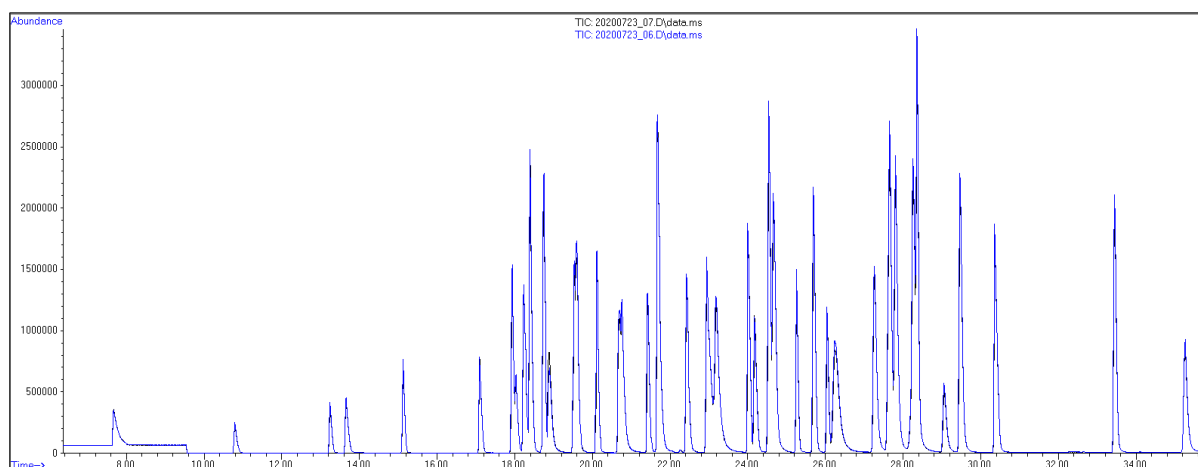
Abbildung im Anhang B.2	GM4	GM7
Abbildung 49	Alkohole + Kohlenwasserstoffe + Ester + Ketone + halogenierte KW + Aldehyde	Alkohole + Kohlenwasserstoffe + Ether + Nitrile + Ketone + Ester + Aldehyde + halogenierte KW
Abbildung 50	Kohlenwasserstoffe + Ester + Ketone + halogenierte KW + Aldehyde	Kohlenwasserstoffe + Ether + Nitrile + Ketone + Ester + Aldehyde + halogenierte KW
Abbildung 51	Ether + Nitrile + Alkohole + Kohlenwasserstoffe + Ester + Ketone + halogenierte KW + Aldehyde	Ether + Nitrile + Ketone + Ester + Aldehyde + halogenierte KW
Abbildung 52	Nitrile + Alkohole + Kohlenwasserstoffe + Ester + Ketone + halogenierte KW	Nitrile + Ketone + Ester + Aldehyde + halogenierte KW
Abbildung 53	Ketone + halogenierte KW + Aldehyde	Ketone + Ester + Aldehyde

Abbildung im Anhang B.2	GM4	GM7
		+ halogenierte KW
Abbildung 54	Ester + Ketone + halogenierte KW + Aldehyde	Ester + Aldehyde + halogenierte KW
Abbildung 55		Aldehyde + halogenierte KW
Abbildung 56	halogenierte KW + Aldehyde	

In den Abbildungen 49 bis 56 im Anhang B.2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Insgesamt wurden keine signifikanten Veränderungen der Messsignale für die einzelnen Substanzen festgestellt. Daher wird davon ausgegangen, dass die Gefahr der Reaktivität der Stoffgruppen untereinander nicht besteht.

In der folgenden Abbildung 7 werden die Chromatogramme am Ende der Standardadditionen in GM4 und GM7 gezeigt. Die Signalflächen zeigen für jeden Analyten aus den beiden Ansätzen eine sehr gute Übereinstimmung, was die Genauigkeit der manuellen Dotierung unterstreicht.

Abbildung 7: Übereinandergelegte Chromatogramme der Standardgemische der Gruppen 1 bis 8 in den Gasmäusen GM4 (schwarz) und GM7 (blau) nach manueller Dotierung.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

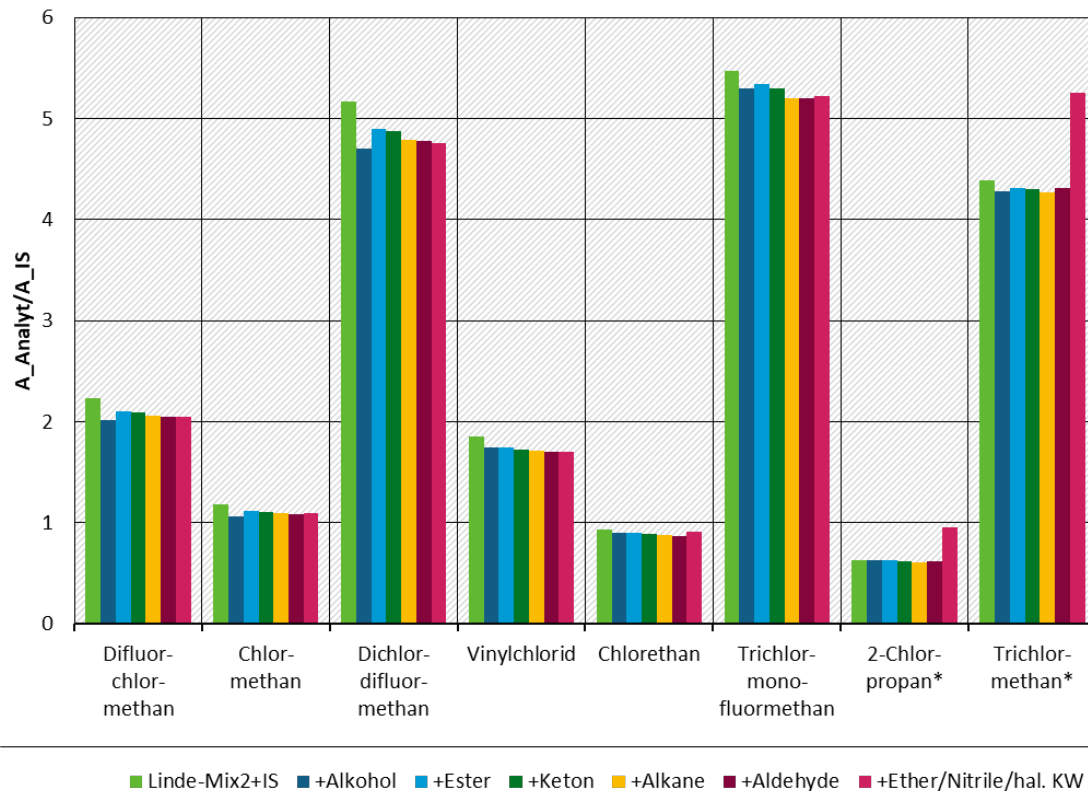
2.2.2.1 Reaktivität der Substanzen aus dem Hausgemisch mit den kommerziellen Gasmischungen

Zusätzlich zu den 45 Verbindungen des Hausgemisches wurden zwei Gasflaschen bei der Firma Linde beschafft, die insgesamt 21 Substanzen enthalten (LMix1 und LMix2). Sechs dieser Komponenten sind parallel auch in den Mischungen der Gruppen 1 bis 8 enthalten. Daraus ergibt sich schließlich eine Gesamtzahl von 60 Analyten. LMix1 enthält Kohlenwasserstoffe, Dimethylether und Aldehyde (Tabelle 4), LMix2 nur CKWs (Tabelle 5). Beide haben eine Konzentration von 1000 ppm.

Für die Reaktivitätsuntersuchung wurde das Gasmisch LMix2 aus der Druckgasflasche in einer Gasmaus vorgelegt und die flüssigen Standardgemische (Gruppen 1 bis 8) sukzessive hinzudotiert. Nach jedem Additionsschritt wurde ein Aliquot des Gasmischs entnommen und gaschromatographisch analysiert. Da die chemischen funktionellen Gruppen der Komponenten in

den kommerziellen Gemischen LMix1 und LMix2 denen der hinzudotierten Komponenten sehr ähnlich sind, kann von einer geringen Reaktivität ausgegangen werden. Dies konnte bestätigt werden (Abbildung 8). Weil die Verbindungen 2-Chlorpropan und Trichlormethan sowohl im Hausgemisch als auch im kommerziellen Gasmisch vorliegen, sind die entsprechenden Säulen im Diagramm aufgrund dieses Additionseffekts erhöht.

Abbildung 8: Stabilität von LMix2 bei sukzessiver Dotierung der flüssigen Standards (einfache Bestimmung).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} Signalfäche der Analyten, A_{IS} : Signalfäche des IS (Benzol- d_6)
 * auch im flüssigen halogenierten KW-Gemisch enthalten

Aufgrund der nachgewiesenen Stabilität der Testgemische sowohl in der gasförmigen als auch in der flüssigen Phase konnten diese uneingeschränkt für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen verwendet werden.

3 Systematische Untersuchung geeigneter Chromatographiesäulen

Nach Mametov *et al.* (2021) muss die Auswahl einer Säule für ein standardisiertes Verfahren durch eine systematische Untersuchung erfolgen. Der direkte Vergleich verschiedener Säulen sollte durch Vermessen einer stabilen Standardmischung durchgeführt werden. Dann folgen die Auswahl einer geeigneten Länge und Filmdicke sowie die Optimierung von Ofentemperaturprogramm und Druck. Wichtige Parameter für einen solchen Vergleich sind Retentionsindizes, Peakbreite oder Säuleneffizienz, die Peaksymmetrie sowie die Anzahl sich überlappender Peaks und die Gesamtlaufzeit.

Die Verfahrensweise der Untersuchung zur Identifizierung geeigneter Chromatographiesäulen zur VVOC-Analyse erfolgte in Anlehnung an Mametov, R. *et al.* (2021) und wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1 Auswahl von Chromatographiesäulen

Wie in Abbildung 3 im Abschnitt 1.3.3 dargestellt, wird in der Literatur auf eine Vielzahl verschiedener Säulenphasen zurückgegriffen. Ausgehend von dieser Liste wurden vier Phasentypen ausgewählt und getestet, weil sie laut Hersteller und Literatur für ein breites Analytenspektrum geeignet seien und teilweise sogar für eine Erweiterung vom VVOC- in den VOC-Bereich in Betracht kommen könnten. Neben den reinen Phasen sollen auch die Säulendimensionen berücksichtigt werden. Der Außendurchmesser der Säule wird allerdings konstant gehalten (0,32 mm), um die Installation und den Austausch zu vereinfachen. Für die bestmögliche Trennung der Vielzahl der Substanzen wurde stets die erhältliche Maximallänge ausgewählt. Eine große Filmdicke ist gut geeignet, um Analyten mit niedriger Retentionszeit besser zu erfassen. Die für den Eignungstest ausgewählten Säulen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Wie der Auflistung zu entnehmen ist, wurden auch gleiche Phasen von unterschiedlichen Herstellern verglichen.

Tabelle 9: Für den Eignungstest verwendete Chromatographiesäulen.

Hersteller	Phase	Anwendbarer Temperaturbereich (°C)	Entscheidungsgrundlage
Agilent	PLOT – Porabond Q (50 m, 0,32 mm, 5 µm)	–100 bis 300/320	Literatur und Erfahrung aus Vorstudien
	DB-624 (60 m, 0,32 mm, 1,8 µm)	–20 bis 260	Literatur
	DB-VRX (60 m, 0,32 mm, 1,8 µm)	–40 bis 240/260	Breites Analytspektrum lt. Hersteller
Phenomenex	ZB-624 Plus (60 m, 0,32 mm, 1,8 µm)	–20 bis 300/320	Vergleich zu Agilent DB-624
Restek	Rtx®-QS-BOND (30m, 0,32 mm, 10 µm)	–60 bis 250	Vergleich zu Agilent Plot Q, soll polarer sein
	Rtx®-VRX (60 m, 0,32 mm, 1,8 µm)	–40 bis 240/260	Vergleich zu Agilent DB-VRX
	Rtx®-volatiles (60 m, 0,32 mm, 1,5 µm)	–20 bis 270/280	Breites Analytspektrum lt. Hersteller

3.2 Vorgehensweise bei der Eignungsuntersuchung und Bewertung

Die Säulen in Tabelle 9 wurden nacheinander in den Gaschromatographen eingebaut und mittels manueller Injektion des Testgasgemisches über den Split-/Splitlosinjektor getestet. Bevor jedoch das komplette Gasgemisch aus Abschnitt 2 injiziert wurde, wurde vorher stets ein Säulentestgemisch bestehend aus lediglich vier Substanzen (Methanol, Methylformiat, Ethanol und Acetonitril) unmittelbar nach dem Einbau injiziert, um Dichtheit und Trennkapazität innerhalb einer kurzen Analysenzeit zu überprüfen.

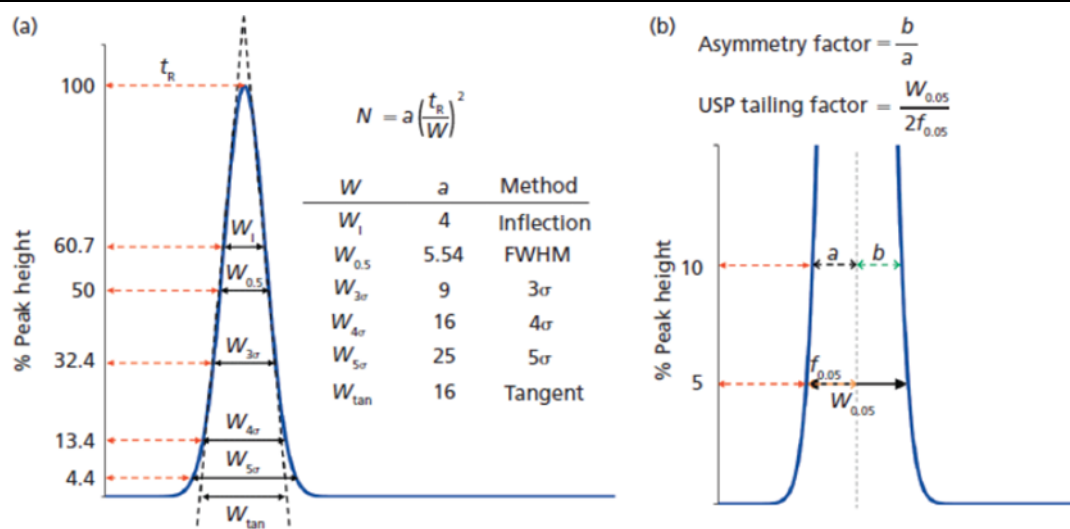
Für jede Säule wurden das Ofenprogramm und der Säulenfluss (oder Injektordruck) angepasst, um die bestmögliche Trennung mit möglichst kurzer Laufzeit zu erreichen. Für vielen Säulen musste auch ein Splitverhältnis angewendet werden. Eine Zusammenfassung der erprobten Analysenmethoden ist der Tabelle 10 in Abschnitt 3.3 zu entnehmen.

Mit der für jede Säule optimierten Messmethode wurde das Testgasgemisch mehrfach vermessen. Dabei wurde parallel auch ein Alkanmix (C_2 bis C_8) mit eingespritzt, um die Retentionsindices nach Kovats (RI) für jeden Säulentyp zu ermitteln. Um eine aussagekräftige Säulenauswahl treffen zu können, wurden folgende statistische Parameter betrachtet:

- Peakbreite und -symmetrie,
- Anzahl der sich überlagernden Peaks und Länge des gesamten Retentionsbereichs.

Die hierfür wichtigen Deskriptoren der Peakform – Halbwertsbreite (FWHM oder $W_{0.5}$) und Asymmetriefaktor (Asymmetry factor) – sind in Abbildung 9 dargestellt. Je niedriger der FWHM ist, desto schmaler ist der Peak. Ein Asymmetriefaktor von 1 entspricht einem symmetrischen Peak; ein Asymmetriefaktor kleiner 1 bedeutet, dass ein Fronting des Peaks vorliegt; ein Asymmetriefaktor größer 1 entspricht einem Tailing.

Abbildung 9: Ausgewählte Parameter zur Bewertung der Peakform.



(a) Veranschaulichung der Merkmale eines Gaußschen Peakprofils. Die theoretischen Peakbreiten können für verschiedene Höhen mit einem geeigneten Faktor a berechnet werden.

(b) Definitionen der allgemein verwendeten Maße für die Peakform.

Quelle: <https://www.chromatographyonline.com/view/peak-shapes-and-their-measurements-need-and-concept-behind-total-peak-shape-analysis-0> (Website zuletzt besucht am 21.12.2023)

3.3 Ergebnisse des Säulenvergleichs

Die Ergebnisse der Eignungstests für jede Säule werden im Folgenden vorgestellt.

3.3.1 Optimierung der Messmethoden

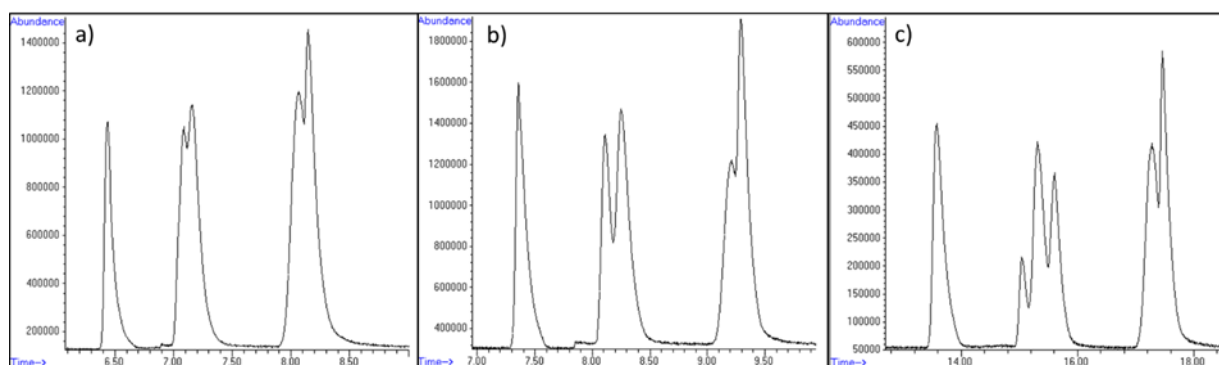
3.3.1.1 Porabond Q¹

Da diese Säule schon für Vorstudien verwendet wurde und daher Erfahrungen vorlagen, erlaubte die bisherige Methode eine gute Auftrennung der Komponenten.

3.3.1.2 QS-BOND

Im Vergleich zur Porabond Q mussten hier sowohl der Säulendruck als auch das Ofenprogramm optimiert werden. Ein niedrigerer Druck (0,4 bar) bei einem Fluss von 1,8 mL/min sowie eine geringere Aufheizrate erlaubten es, die vorderen Analyten besser zu trennen (Abbildung 10). Durch eine höhere Aufheizrate am Ende konnte die Laufzeit weiter optimiert werden.

Abbildung 10: Ausschnitt des vorderen Bereiches der Chromatogramme auf der QS-BOND.



(a) vor Methodenoptimierung

(b) nach Optimierung des Druckes

(c) nach Optimierung des Ofenprogrammes

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

3.3.1.3 „624“-Phasen²

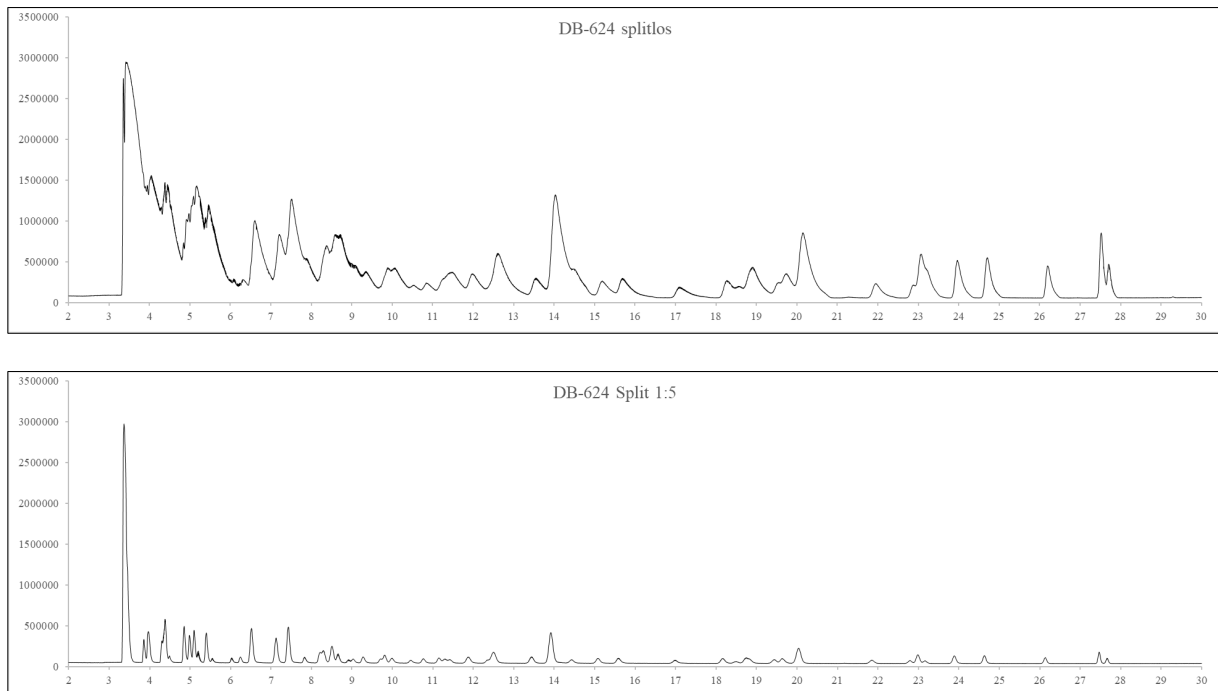
Zuerst wurde die DB-624 (Agilent) eingebaut. Der Großteil der Komponenten eluierte sehr früh und es wurde trotz Optimierungsversuchen des Ofenprogrammes nur eine sehr schlechte Trennung erreicht. Es zeigte sich, dass ein Splitverhältnis (1:5) notwendig war, um eine zufriedenstellende Auftrennung zu erhalten. Andere Splitverhältnisse um diesen Wert herum, wie 1:3 und 1:7 sowie die splitlose Injektion kleinerer Probenvolumina führten zu keiner weiteren Optimierung der Auftrennung (Abbildung 11).

Ferner wurde der Einfluss des Trägergasflusses untersucht (1,5 und 3 mL/min). Beide Einstellungen führten zu sehr ähnlichen Analytsignalen und erbrachten daher ebenfalls keine weitere Verbesserung.

¹ Polystyroldivinylbenzol

² 6% Cyanopropyl/phenyl, 94% polydimethylsiloxane

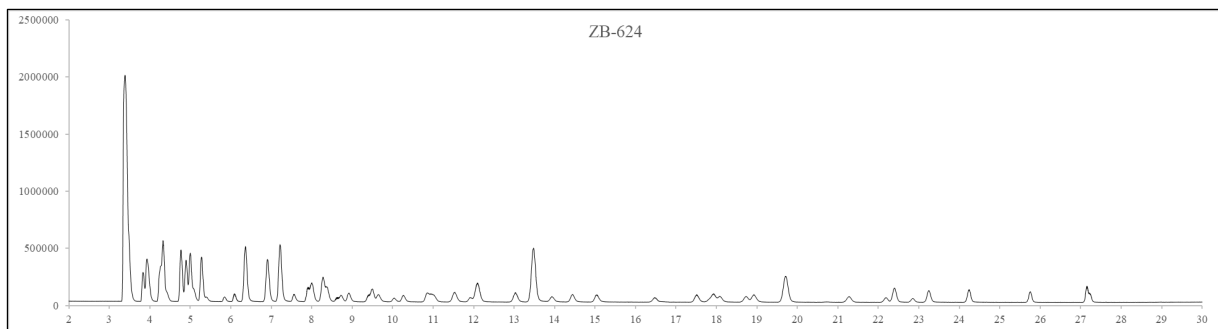
Abbildung 11: Chromatogramme der Analyse des Analytgemisches auf der DB-624; Vergleich der Messungen ohne Split und mit Splitverhältnis 1:5.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Mit der ZB-624 (Fa. Phenomenex) erhielt man mit den zuvor eingestellten Parametern ein ähnliches Chromatogramm (Abbildung 12).

Abbildung 12: Chromatogramm des Analytgemisches auf der ZB-624.



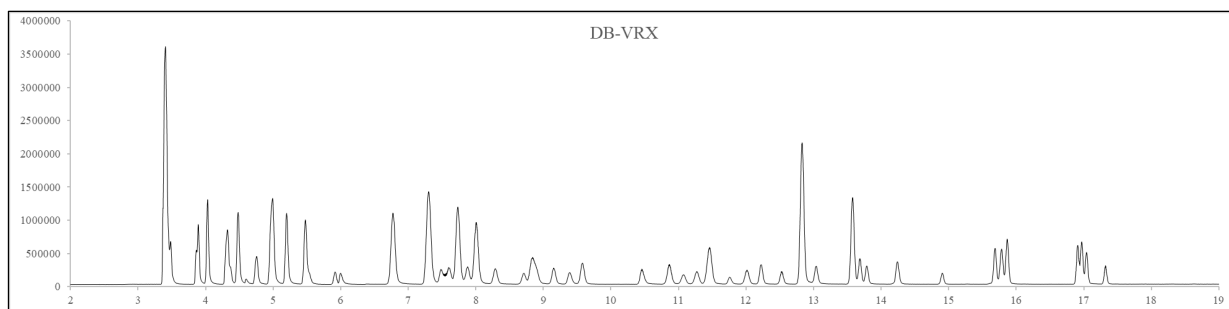
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

3.3.1.4 „VRX“-Phasen³

Wie die „624“-Phasen, konnte die DB-VRX Säule (Fa. Agilent) das Analytgemisch ohne Splitverhältnis nur schlecht auftrennen. Jedoch führte ein Splitverhältnis von 1:3 sowie eine langsamere erste Aufheizrate zu einer Verbesserung (Abbildung 13).

³ Polysiloxan-Phase – Information über genaue Zusammensetzung ist geschützt

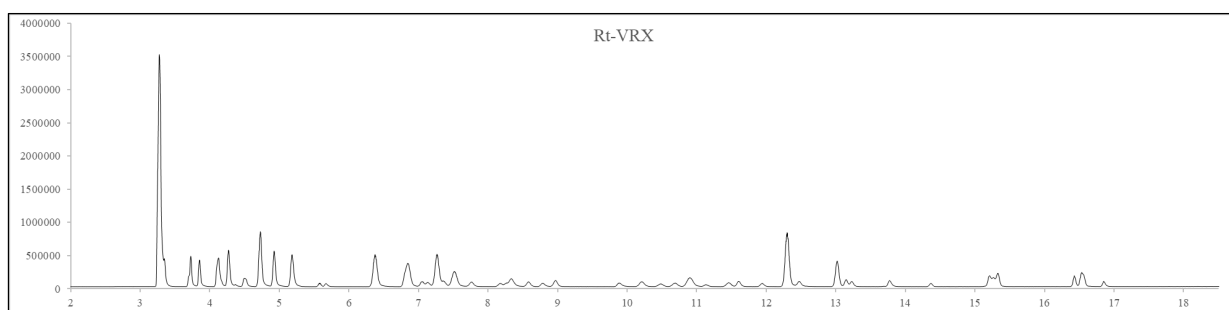
Abbildung 13: Chromatogramme des 60-komponentigen Analytgemisches auf der DB-VRX.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Für die Rtx®-VRX (Fa. Restek) wurde dieselbe Methode verwendet und sie führte zu einem sehr ähnlichen Ergebnis (Abbildung 14).

Abbildung 14: Chromatogramm des Analytgemisches auf der Rtx®-VRX Säule.

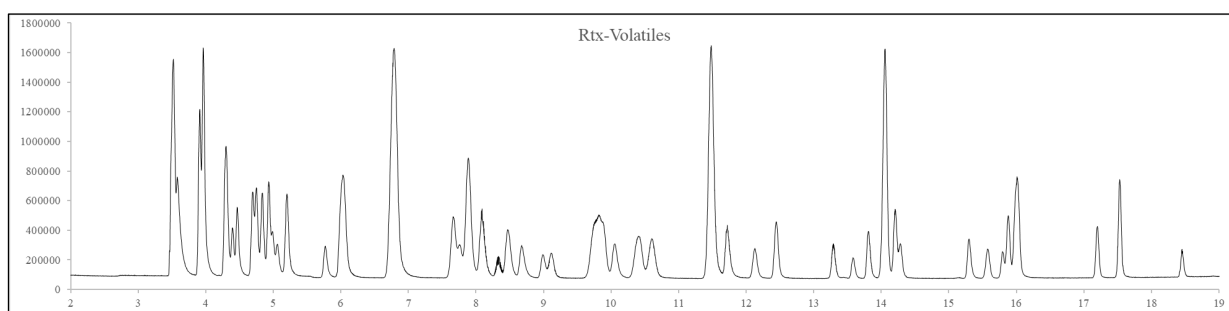


Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

3.3.1.5 Rtx® Volatiles⁴

Auch diese Säule von der Firma Restek zeigte vergleichbare Resultate. Im Vergleich zur VRX-Phase wurde zur Optimierung der Auftrennung eine langsamere Aufheizrate im hinteren Bereich gewählt (Abbildung 15).

Abbildung 15: Chromatogramm des Analytgemisches auf der Rtx®-Volatiles Säule.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

⁴ Diphenyl/dimethylpolysiloxan-Phase – Information über genaue Zusammensetzung ist geschützt

Die hier beschriebenen Messmethoden sind in Tabelle 10 aufgelistet und erlauben es, alle Analyten des 60-Komponentengemisches zu analysieren. Bei unvollständiger Trennung konnten die Analyten mittels Ionenextraktion unterschieden werden.

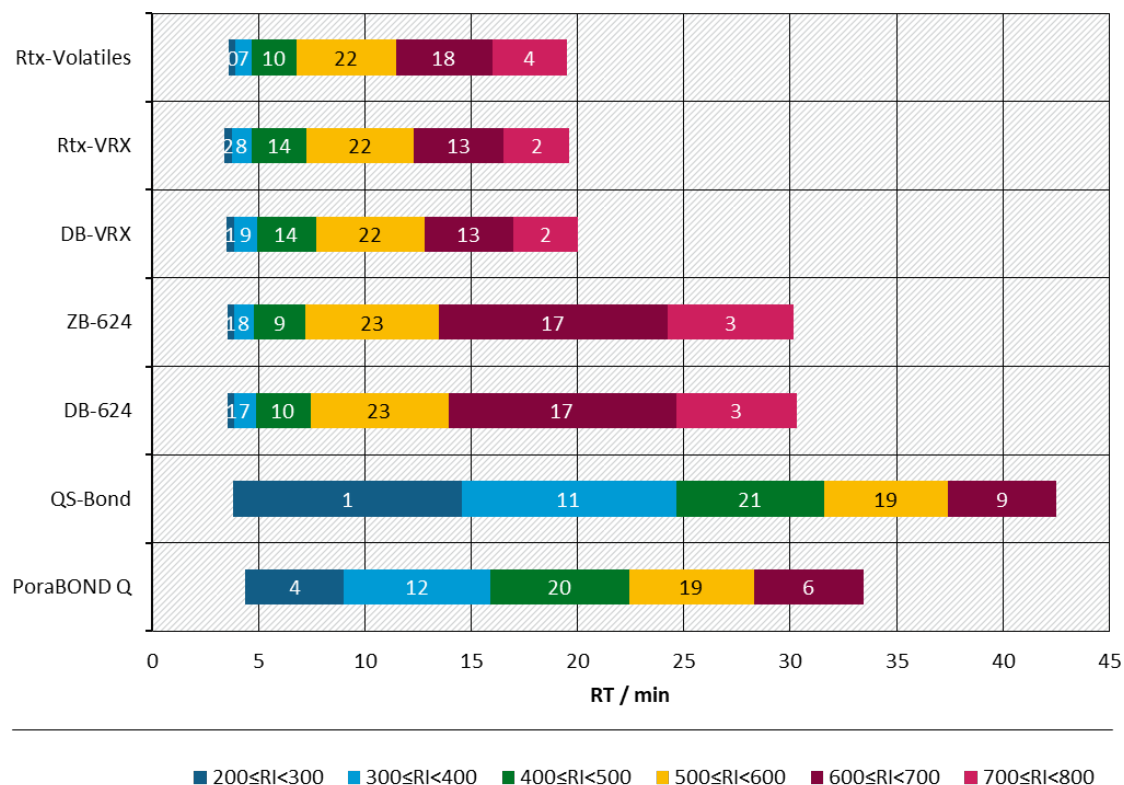
Tabelle 10: Parameter der erprobten Analysenmethoden.

	Porabond Q	QS-BOND	DB-624	ZB-624 Plus	DB-VRX	Rtx®-VRX	Rtx®-Volatiles
Anfangstemp. (°C)	35	35	35	35	35	35	35
Haltezeit (min)	1	1	10	10	7	7	7
1. Aufheizrate (°C/min)	8	1	1	1	3	3	3
Temperatur (°C)	80	45	45	45	45	45	45
Haltezeit (min)	1	0	0	0	0	0	0
2. Aufheizrate (°C/min)	5	5	5	5	10	10	10
Temperatur (°C)	200	200	80	80	220	220	80
Haltezeit (min)	0	0	0	0	1	1	0
3. Aufheizrate (°C/min)	5	10	20	20			8
Endtemp. (°C)	230	230	240	240			200
Haltezeit (min)	0	0	10	10			1
Injektormodus	Splitlos	Splitlos	Split	Split	Split	Split	Split
Druck	1,2	0,4	0,68	0,68	0,68	0,98	0,68
Splitverhältnis			1:5	1:5	1:3	1:3	1:3

3.3.2 Verteilung der Analyten über die Gesamtlaufzeit

Für jede optimierte Messmethode wurden die RI-Werte der Analyten mittels Injektion eines Alkanmixes (C₂ bis C₈) mit der Methode nach Kovats ermittelt. Dabei zeigte sich eine leichte Verschiebung der RI-Werte bei der Einzelinjektion des Alkanmixes. Aus diesem Grund wurde er gemeinsam mit dem Testgasgemisch mit einer Spritze in den Split-/Splitlos-Injektor des Gaschromatographen injiziert. Die Verteilung der Analyten unter den Alkanen unterscheidet sich deutlich zwischen den PLOT-Säulen und den anderen Phasen (Abbildung 16).

Abbildung 16: Darstellung der Analytenverteilung im Chromatogramm über die gesamte Analysendauer auf den getesteten Säulen anhand des Retentionsindex (RI) nach Kovats.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Trotz konstanter Anfangstemperatur eluieren die meisten Analyten sehr früh auf den „624“- , „VRX“- und „Volatiles“-Phasen. Das unterstreicht ihren geeigneteren Einsatz für die Analyse eher höher siedender Analyten. Weiter verlängertes Halten der Anfangstemperatur zeigte keine Änderung der Verteilung. Insgesamt ermöglichen diese Phasen zwar eine kürzere gesamte Laufzeit, jedoch eluieren nur wenige VVOCs im hinteren Bereich des Chromatogramms.

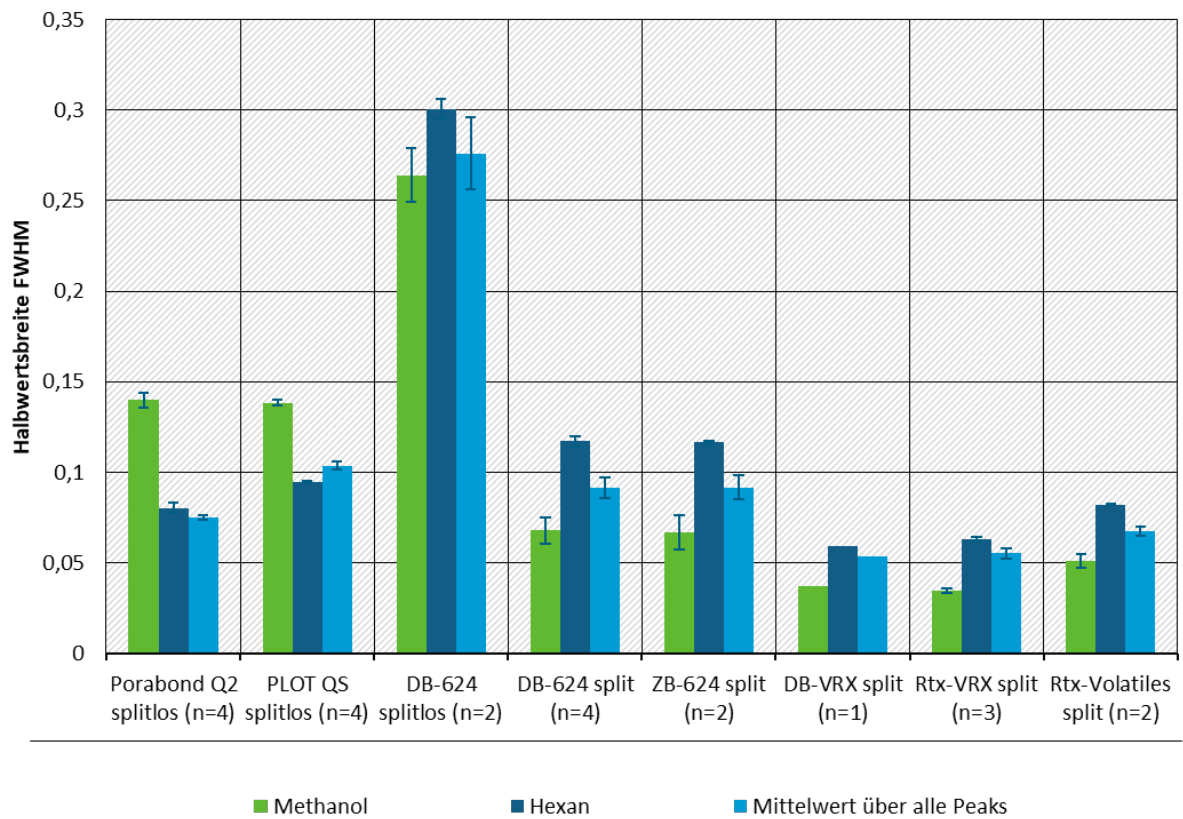
Für die PLOT-Säulen (QS-BOND und Porabond Q) ist eine längere Laufzeit erforderlich, jedoch bei deutlich besserer Verteilung der Analyten, wodurch sich ihre Eignung für die Analyse von VVOCs zeigt.

Die detaillierten RI-Werte sind in Anhang C.1 aufgelistet.

3.3.3 Qualität der Trennung

Zur Beurteilung der Trennqualität wurden für jeden Analyt und jede Säule sowohl die Peakbreite als auch der Asymmetriefaktor ermittelt (Abbildung 9). In Abbildung 17 werden die Halbwertbreiten auf den verschiedenen Säulen am Beispiel von Methanol und *n*-Hexan sowie der Mittelwert für alle Substanzpeaks gegenübergestellt. Die Werte für jede einzelne Komponente werden im Anhang C.2 aufgelistet. Wie bereits in Abbildung 11 ersichtlich wird, führte die splitlose Probeninjektion bei der DB-624 zu sehr breiten Peaks. Im Splitmodus waren die Peaks auf den „624“- , „VRX“- und „Volatiles“-Phasen schmäler als auf den PLOT-Säulen im splitlosen Modus. Das galt insbesondere für Methanol.

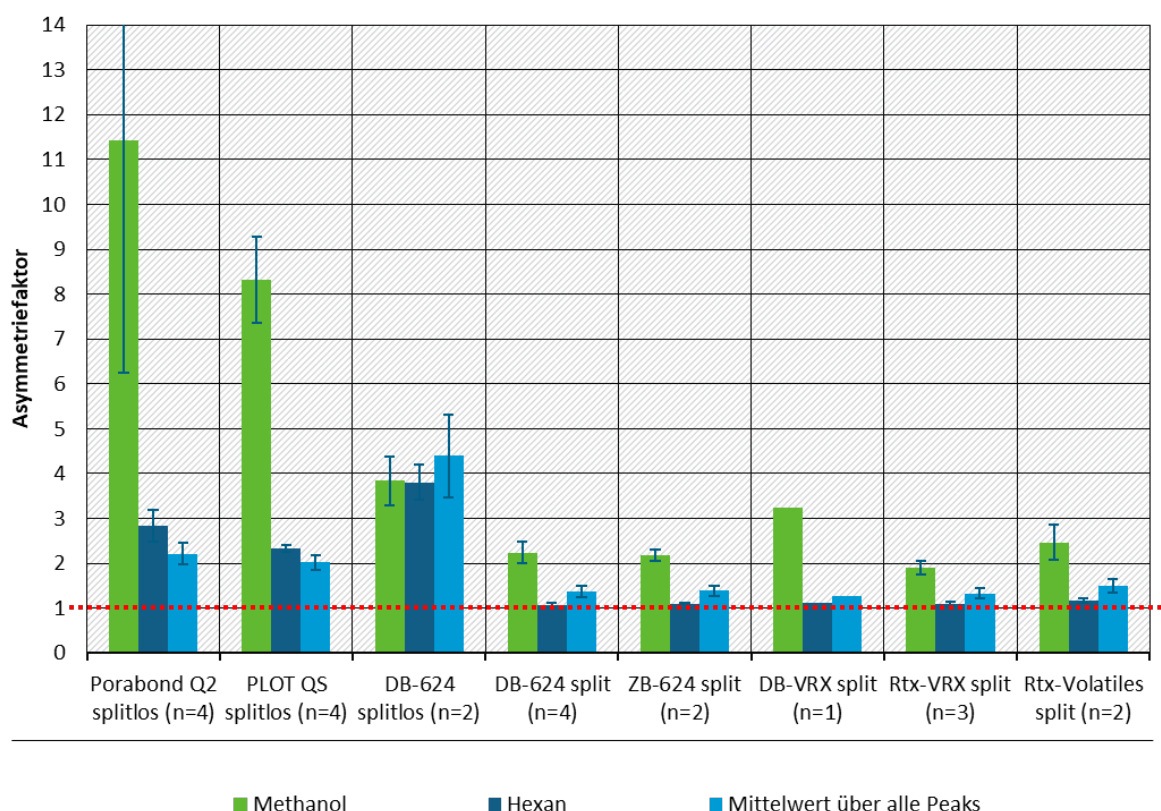
Abbildung 17: Halbwertsbreiten der Peaks auf den getesteten Säulen.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Für die Asymmetriefaktoren sind die Beobachtungen sehr ähnlich wie für die Halbwertsbreiten (Abbildung 18). Der Methanolpeak zeigt ein starkes Tailing auf beiden PLOT-Säulen.

Abbildung 18: Asymmetriefaktoren der Peaks auf den getesteten Säulen.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Asymmetriefaktoren: < 1: Fronting liegt vor
> 1: Tailing liegt vor

Darüber hinaus wurde die Anzahl der sich überlagernden Peaks für jede Säule berechnet. Als überlagert galten Peaks, bei denen sich die Region zwischen RT-FWMH und RT+FWMH überlappten. Dabei zeigte sich, dass die PLOT-Säulen weniger sich überlagernde Peaks aufwiesen als die übrigen, auch wenn diese im Split-Modus betrieben wurden (Tabelle 11). Lediglich auf der DB-624 überlagerten sich weniger Peaks als auf der Porabond Q, jedoch verbunden mit einer schlechteren Verteilung der Analyten. Im splitlosen Modus zeigte sie weiterhin schlechtere Ergebnisse.

Tabelle 11: Anzahl überlagerter Peaks auf den getesteten Säulen.

Porabond Q2 splitlos	PLOT QS splitlos	DB-624 splitlos	DB-624 split	ZB-624 split	DB-VRX split	Rtx-VRX split	Rtx-Volatiles split
35	41	57	31	37	40	41	48

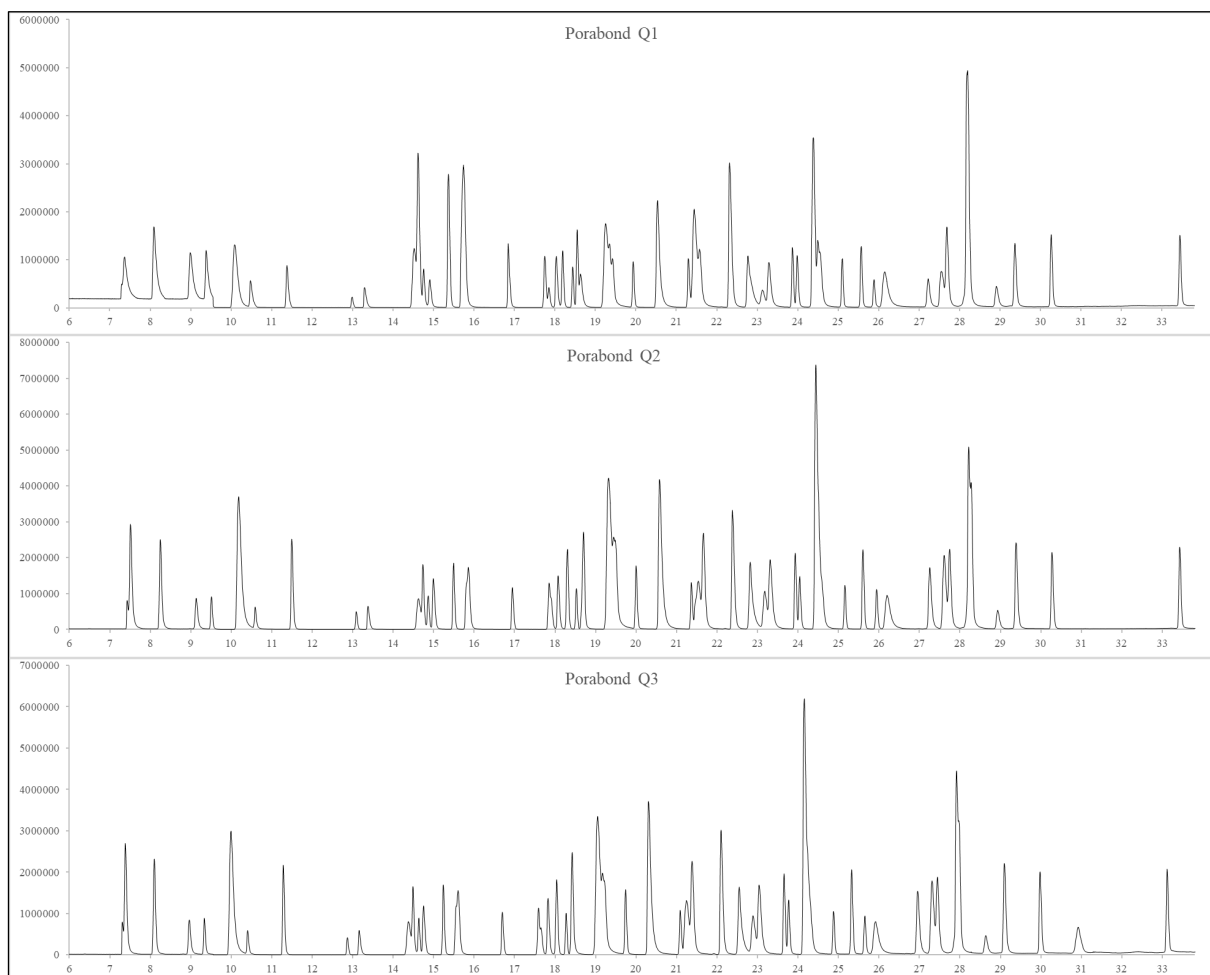
3.3.4 Zusammenfassung

Die meisten getesteten Säulen zeigten nur im Falle der Probeninjektion mit Split zufriedenstellende Ergebnisse. Dagegen waren die Peaks im splitlosen Modus sehr breit, asymmetrisch und überlagert. Das ist deswegen nachteilig, weil eine Messung mit Split generell mit einer geringeren Empfindlichkeit einhergeht. Die „624“- „VRX“- und „Volatiles“-Phasen kommen daher für eine VVOC-Messmethode mit Thermodesorption nur mit den genannten Einschränkungen in Betracht.

Die beiden PLOT-Säulen führten zu ähnlicher Auftrennung der Komponenten, wobei der wesentliche Unterschied zwischen beiden Phasen darin liegt, dass die QS-BOND polare Substanzen besser retardieren lässt. Jedoch wirkte sich diese Eigenschaft beispielsweise auf Methanol mit seinen leichten Ionen eher nachteilig aus (RI-Wert auf QS-BOND: 378; auf Porabond Q: 273). Deren Messung ist mit einer höheren Basislinie verbunden und sollte daher so früh wie möglich erfolgen. Aus diesem Grund wurde die Porabond Q Säule für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Parallelmessungen auf drei baugleichen Porabond Q Säulen, die vom gleichen Hersteller jedoch aus verschiedenen Chargen stammten, ergaben vergleichbare Chromatogramme (Abbildung 19). Jedoch zeigte sich, dass der Analyt 3-Methylpentan mit dem internen Standard Benzol-d₆ koeluierte. Da die Berücksichtigung des ISTD für sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Versuche relevant ist, wurde im Testgasgemisch lediglich das Isomer 2-Methylpentan, das eine ähnliche Struktur aufweist, beibehalten.

Abbildung 19: Chromatogramme der Analyten auf drei verschiedenen Porabond Q-Säulen (gleicher Hersteller, unterschiedliche Chargen).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

4 Systematische Untersuchung geeigneter Adsorbenzien

Dieser Abschnitt beschreibt die Vorgehensweise bei der Untersuchung zur Identifizierung geeigneter Adsorbenzien für die VVOC-Analytik.

4.1 Auswahl von Adsorbenzien

Auf Basis der Literaturrecherche, auf die in Abschnitt 1.3.2 eingegangen wurde, wurden für die Untersuchungen insgesamt 15 Adsorptionsmaterialien aus den Gruppen der Polymere, der graphitierten Ruße sowie der Kohlenstoffmolekularsiebe ausgewählt, die in Tabelle 12 aufgelistet sind. Kriterien für die Auswahl waren die Wiederfindungsraten von untersuchten VVOC zwischen 70 % und 120 %, ferner, sofern publiziert, der Polaritätsbereich der sorbierbaren Substanzen sowie der Siedepunktsbereich, der als Indikator für die Flüchtigkeit herangezogen wurde.

Tabelle 12: Untersuchte Adsorbenzien.

Typ	Adsorbens	Flüchtigkeitsbereich ^{a)}	Hersteller	Meshgröße	Desorptions-temperatur ^{a)} (°C)
Polymere	Tenax® TA	C ₆ –C ₂₆	Supelco	80/100	300
	Tenax® GR	C ₇ –C ₃₀	Supelco	60/80	300
	Chromosorb® 106	C ₅ –C ₁₂	Supelco	60/80	225
Graphitierte Ruße (GCB)	Carbopack™ B	C ₅ –C ₁₂	Supelco	60/90	330
	Carbopack™ X	C ₃ –C ₅	Supelco	60/80	350 (+400)
	Carbopack™ Z	C ₃ –C ₉	Supelco	60/80	330
	Carbograph 1TD	C ₅ –C ₁₂	MARKES	60/80	330
	Carbograph 5TD	C ₃ –C ₈	MARKES	20/40+40/60	350
Kohlenstoff-molekularsiebe (CMS)	Carboxen® 569	C ₂ –C ₅	Supelco	20/45	330
	Carboxen® 1000	C ₂ –C ₄	Supelco	60/80	330
	Carboxen® 1003	C ₂ –C ₅	Supelco	40/60	330
	Carboxen® 1018	C ₂ –C ₃	Supelco	60/80	330
	Carbosieve® SII	C ₁ –C ₂	Supelco	60/80	330
	Carbosieve® SIII	C ₂ –C ₄	Supelco	60/80	330
	Carbosieve® G	C ₁ –C ₃	Supelco	60/80	190

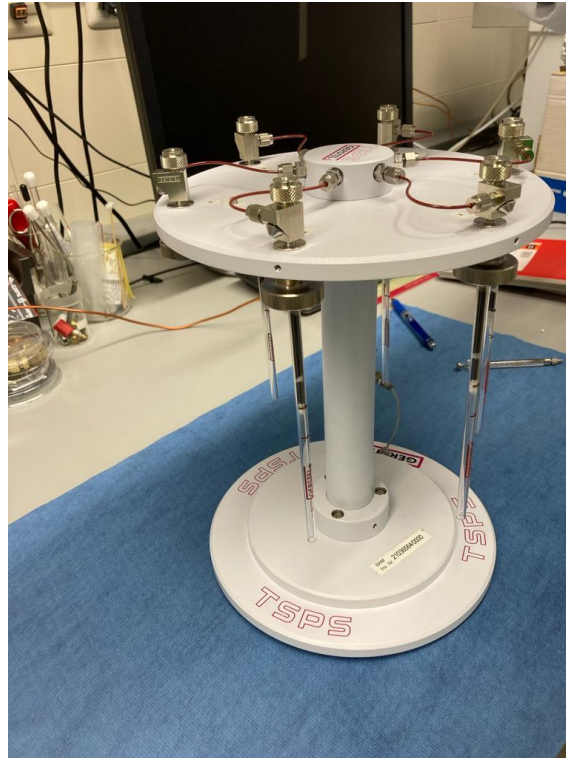
a) Quelle: Camsco Sorbent Selection Chart. (Camsco, 2009)

4.1.1 Vorgehensweise bei der Eignungsuntersuchung und Bewertung

Als Kriterium für die Eignung eines Adsorbens wurde die Wiederfindungsrate (WFR) herangezogen. Sie ist definiert als das Verhältnis der Analytmenge, mit der ein Adsorbens dotiert wurde,

und der Menge dieses Analyten, die als Messergebnis gefunden wird. Zu ihrer Ermittlung wird in ähnlicher Weise verfahren, wie von Richter, M. *et al.* (2020) publiziert. Das Testgasgemisch wurde zunächst in einen unbefeuchteten Gasstrom aus Stickstoff mit einem Volumenstrom von 80 mL/min mittels gasdichter Spritze in die zu testenden Adsorbensrohre injiziert. Wie in Abbildung 20 ersichtlich, kam ein Dotiersystem (TSPS, Fa. Gerstel, Mühlheim/Ruhr) zum Einsatz. Die Durchleitungszeit betrug 10 min, woraus sich ein Probenvolumen von 0,8 L ergibt. Die Rohre wurden dann thermisch desorbiert und vermessen.

Abbildung 20: Vorrichtung zur parallelen Dotierung von maximal 6 Probenahmerohren; TubeStandardPreparationSystem (TSPS) von der Firma Gerstel (Mülheim/Ruhr).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Es wurden 6 Messungen mit mindestens 3 verschiedenen Rohren pro Adsorbens durchgeführt. Parallel erfolgte täglich eine 3-fache Messung des Substanzgemischs mittels Injektion in den Split-/Splitlos-Injektor des GC-Systems. Diese Injektion wurde als verlustfreie Probenaufgabe angenommen und bildete nach der Analyse den Referenzwert (entspricht 100 % Analytmenge) für die Berechnung der WFR.

Die WFR wurde nach Formel 1 berechnet:

Formel 1

$$WFR_{Analyt} = \frac{\frac{A_{Analyt}}{A_{ISTD}} \quad (TDS - Analyse)}{\left(\sum \frac{A_{Analyt}}{A_{ISTD}} \right) \times \frac{1}{n} \quad (Direktinjektion)}$$

Es bedeuten

A Signalfläche der Substanz (Analyt bzw. ISTD)

n Anzahl der Messungen

Benzol-d₆ wurde stets als ISTD verwendet und zeigte robuste und konstante Signale sowohl durch manuelle Injektion in den Split-/Splitlos-Injektor als auch nach thermischer Desorption der Adsorbenzien. Zur Qualitätssicherung wurde dies durch Kontrollkarten überwacht.

Die Blindwerte der einzelnen Rohre wurden vor der Untersuchung gemessen und vom Ergebnis abgezogen. Im Anschluss an die Ermittlung der WFR wurden nochmals Blindwerte gemessen, um die vollständige Desorption der Analyten zu überprüfen.

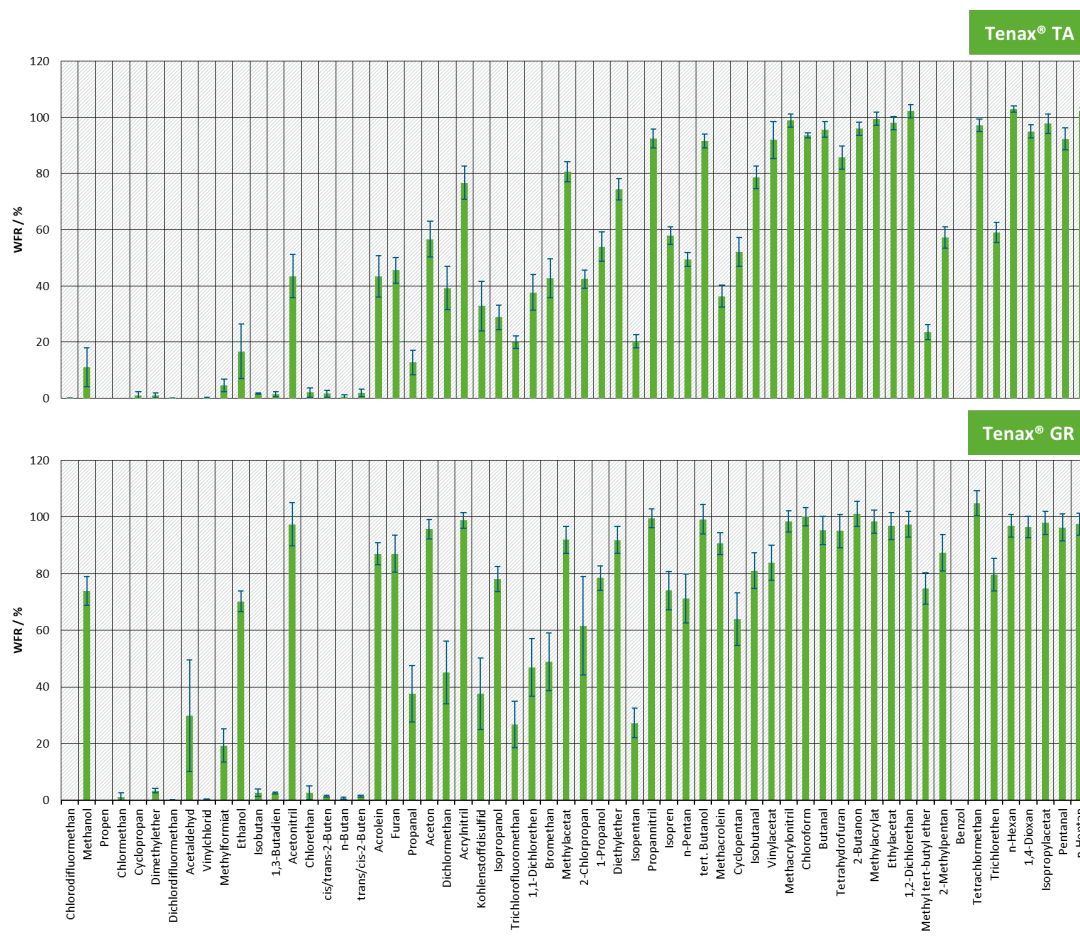
4.1.2 Ergebnisse des Adsorbenzienvergleichs

In den folgenden Abbildungen werden die WFR für die polymerbasierten Adsorbenzien (Abbildungen 21 und 22), für die GCB (Abbildungen 23 und 24) und die CMS (Abbildungen 25 und 26) dargestellt. Die Substanzen sind nach ihren Retentionszeiten geordnet.

Hohe Blindwerte von Acetaldehyd und Benzol wurden zum Teil nachgewiesen, was zu erhöhten Standardabweichungen oder Über- bzw. Unterbefunden für diese Stoffe führen kann. Die Ursachen dafür können unterschiedlich sein. So ist beispielsweise Benzol ein typischer Blindwert für die polymerbasierten Adsorbenzien, Tenax® TA und Tenax® GR, aber auch Carbograph 1TD. Des Weiteren ist die Integration der Peaks der alkoholischen Verbindungen (z.B. Methanol oder Isopropanol) wegen ihrer hohen Polarität auf der Porabond Q-Säule schwieriger als für andere Substanzgruppen, wodurch gegebenenfalls auch höhere Standardabweichungen erhalten werden können.

4.1.2.1 Polymere

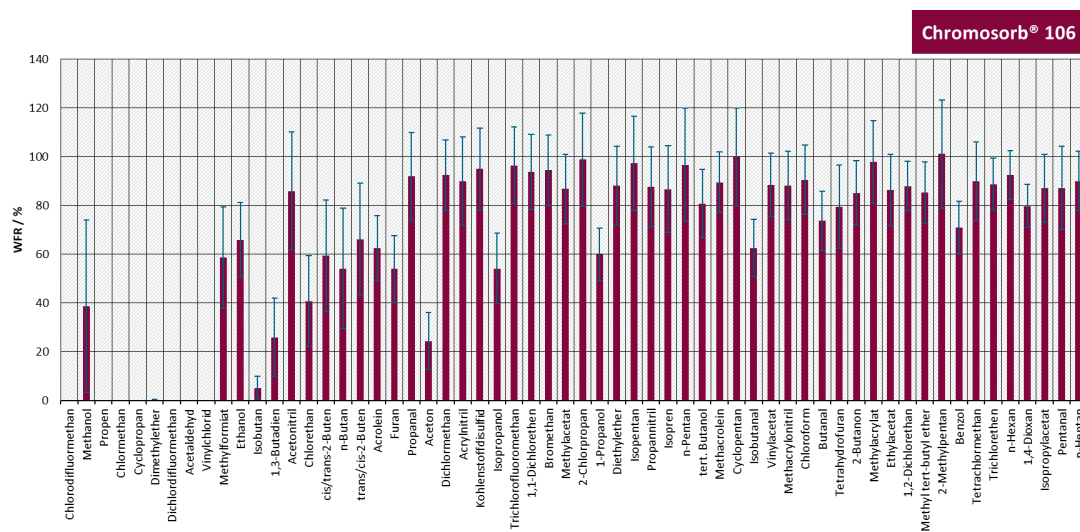
Abbildung 21: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Tenax® TA und Tenax® GR ($n=6$).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n : Anzahl der Wiederholungsmessungen

Abbildung 22: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Chromosorb® 106 ($n=6$).



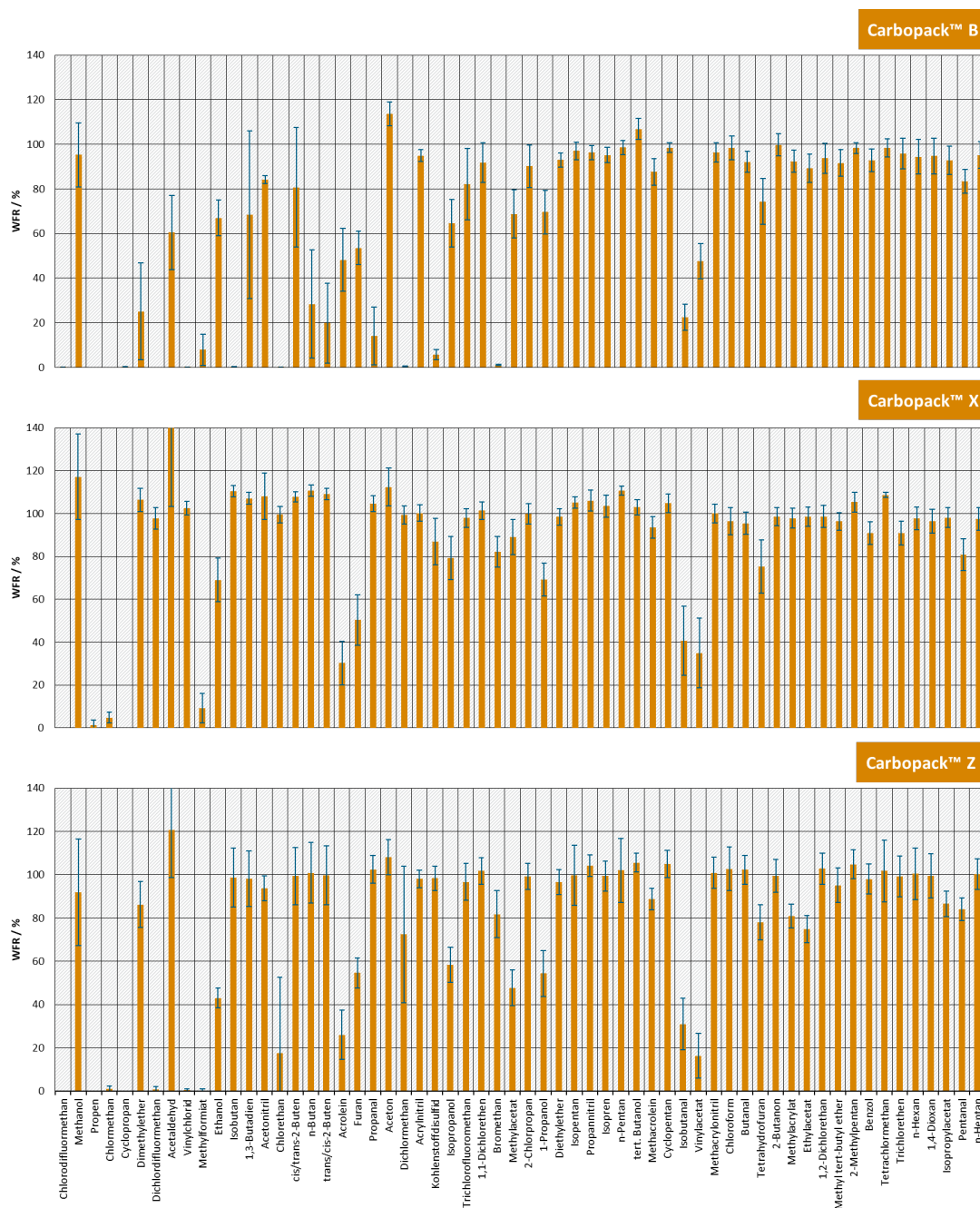
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n : Anzahl der Wiederholungsmessungen

Insgesamt sind die Polymere für die meisten VVOC ungeeignet, da diese flüchtigen Substanzen durch das Material durchbrechen. Allerdings könnte ihr Einsatz um den Übergangsbereich zu den VOC nützlich sein. Da jedoch der Materialblindwert von Benzol in der gleichen Größenordnung liegt wie die Zielkonzentration und in diesem Bereich schwanken, würde dessen quantitative Bestimmung erschwert.

4.1.2.2 Graphitierte Ruße (GCB)

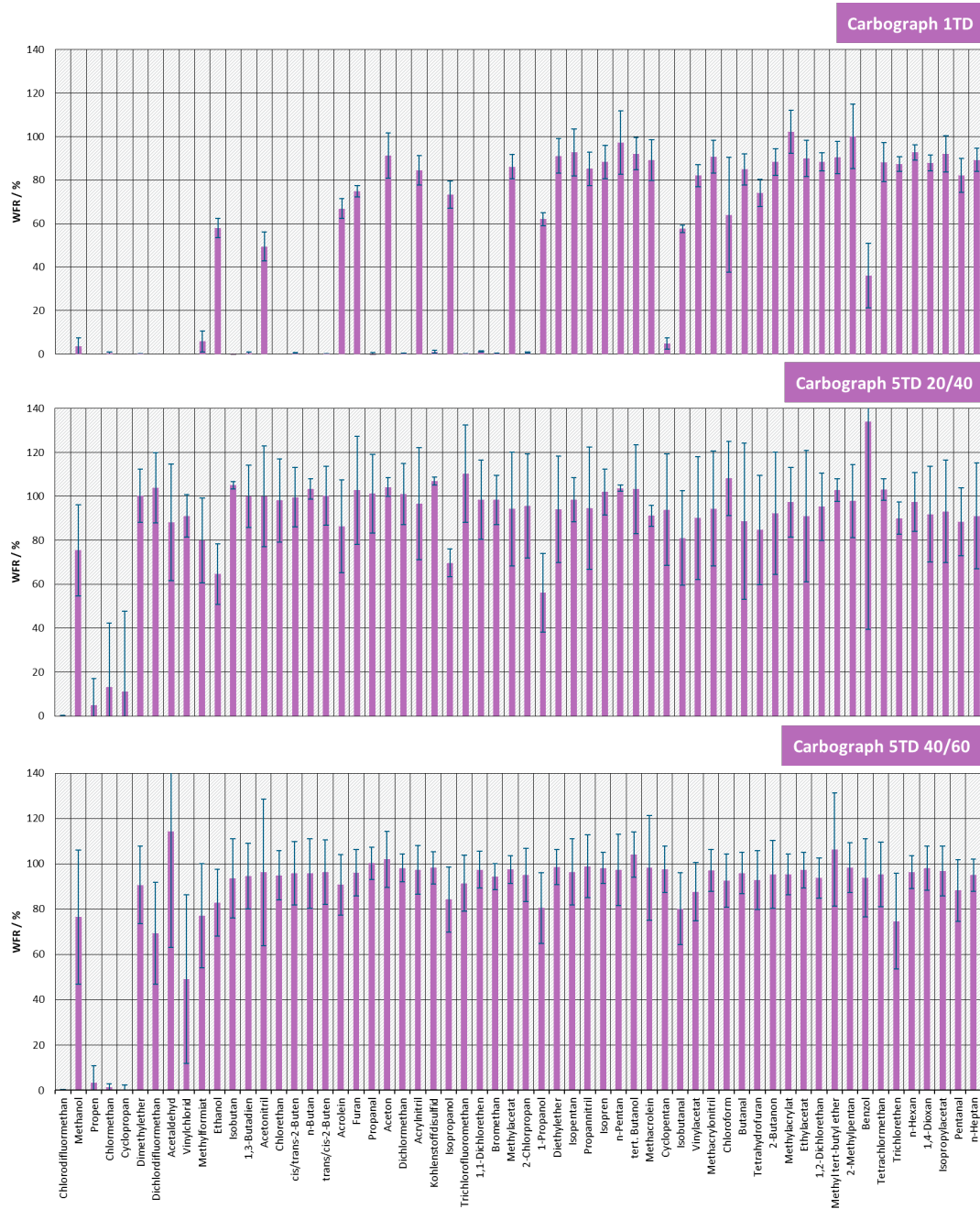
Abbildung 23: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carbopack™ B, Carbopack™ X und Carbopack™ Z (n=6).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Abbildung 24: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carbograph 1TD und Carbograph 5TD mit Meshgröße 20/40 (n=6) sowie Carbograph 5TD mit Meshgröße 40/60 (n=47).



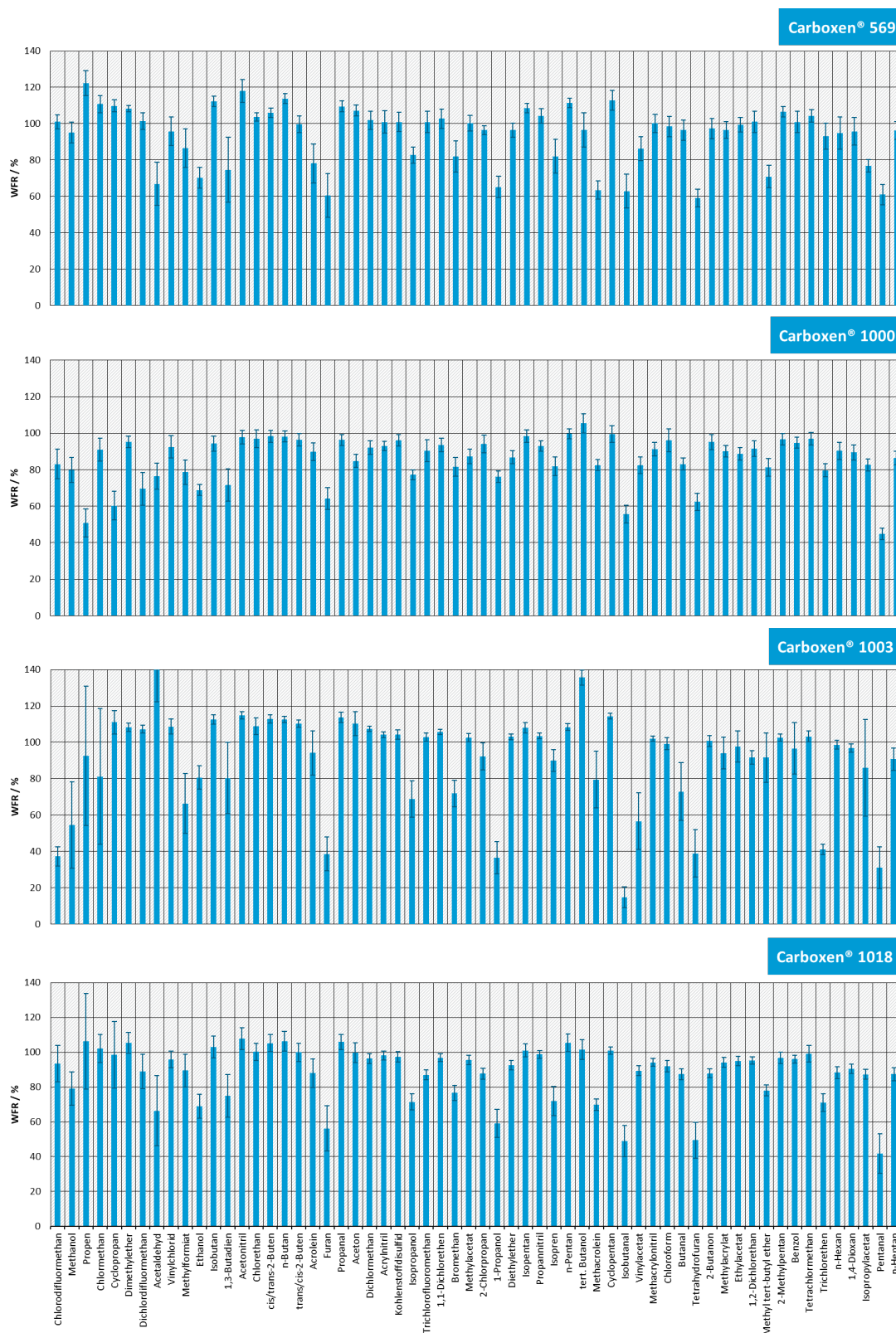
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Die meisten GCB scheinen für die Substanzen mit niedriger Retentionszeit und für die Carbonyle ungeeignet zu sein. Carbograph 5TD (Meshgröße 40/60 und 20/40) zeigte jedoch mit Ausnahme der polaren Verbindungen (z.B. Methylformiat und Isopropanol) sehr gute Ergebnisse mit WFR über 80 % für Substanzen ab Dimethylether. Somit erscheint Carbograph 5TD, unabhängig von der Meshgröße, am besten für den hinteren Bereich des VVOC-Spektrums geeignet zu sein.

4.1.2.3 Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS)

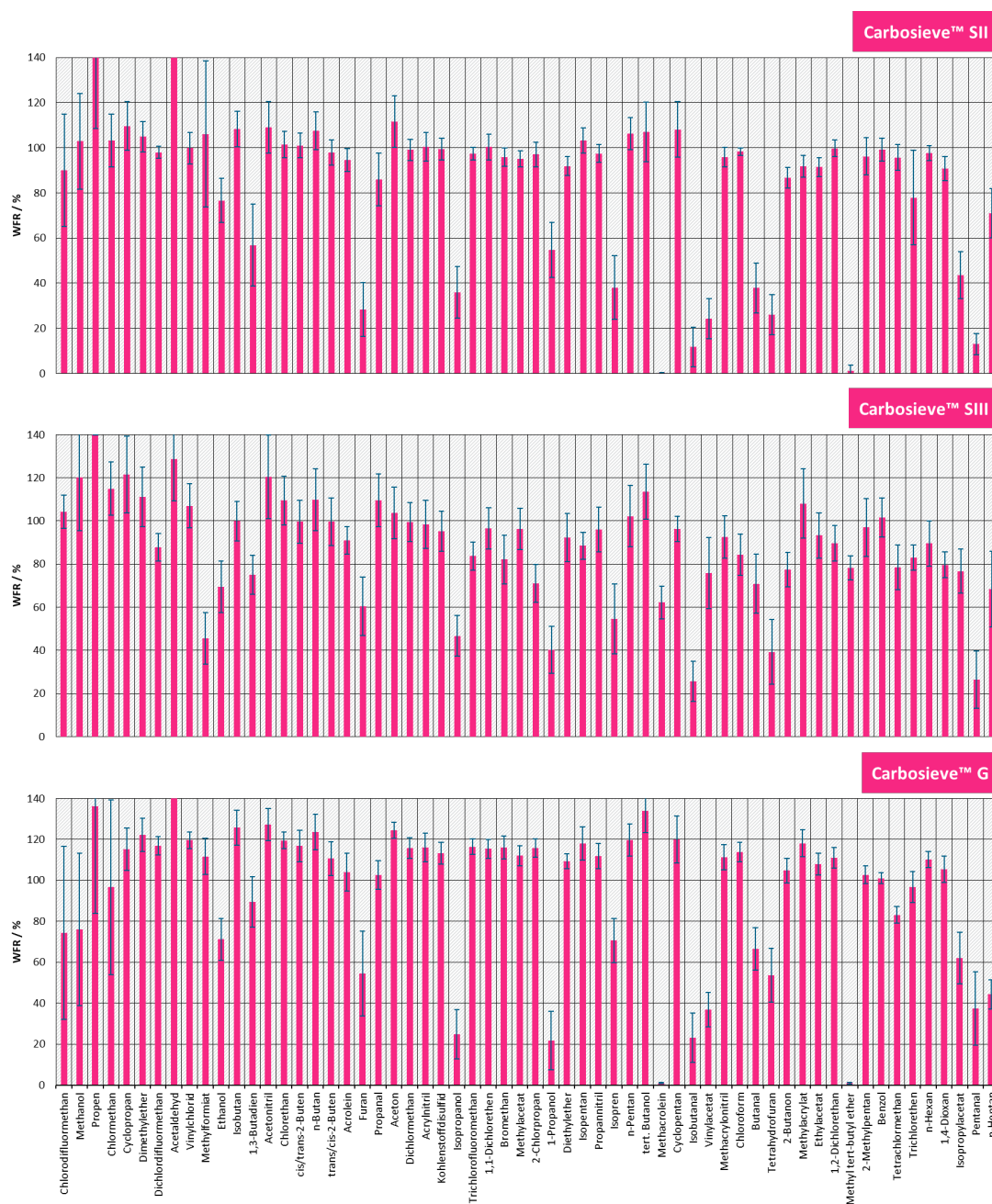
Abbildung 25: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carboxen® 569 und Carboxen® 1000, Carboxen® 1003 und Carboxen® 1018 (n=6)



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Abbildung 26: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf Carbosieve® SII (n=9), Carbosieve® SIII und Carbosieve® G (n=6).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Die CMS können den vorderen Bereich des Chromatogramms besser abdecken als die GCB, was sich in den größeren WFR für die flüchtigsten Substanzen widerspiegelt. Carboxen® 569 oder Carboxen® 1018 scheinen für diesen Bereich besonders gut geeignet zu sein. Jedoch wiesen die Carboxene mit Ausnahme des Carboxen® 1003 grundsätzlich hohe Schwefeldioxid-Blindwerte auf, weshalb das Adsorbens Carbosieve® SII diesen vorzuziehen ist.

4.1.3 Zusammenfassung

In Anlehnung an Vogelgesang, J. *et al.* (1998) sollten mit einem Analysenverfahren WFR von mindestens 70 % erreicht werden können. Zur Auswertung der Ergebnisse in Abschnitt 4.1.2 ist in Tabelle 13 die Anzahl der Substanzen mit WFR zwischen 70 % und 120 % aufgeführt.

Tabelle 13: Anzahl der Substanzen mit WFR zwischen 70 % und 120 % des Testgasgemisches mit 60 Substanzen.

Tenax® TA	Tenax® GR	Chromosorb® 106	Carbopack™ B	Carbopack™ X	Carbopack™ Z	Carbograph 1TD	Carbograph 5TD (Mesh 40/60)	Carbograph 5TD (Mesh 20/40)	Carboxen® 569	Carboxen® 1000	Carboxen® 1003	Carboxen® 1018	Carbosieve® SII	Carbosieve® SIII	Carbosieve® G
21	32	37	34	48	43	29	53	51	52	51	47	52	45	44	40

Es zeigte sich, dass alle Stoffe bereits beim ersten Mal vollständig desorbiert werden konnten, wenn die empfohlenen Desorptionstemperaturen eingehalten wurden. Die einzige Ausnahme bildete Carbosieve™ G, das bei 190 °C desorbiert wird. In diesem Fall waren noch die höher siedenden Substanzen wie *n*-Heptan bei der zweiten Desorption nachweisbar.

Schließlich überzeugten das GCB Carbograph 5TD sowie das CMS Carbosieve® SII. Aufgrund seines geringen Schwefeldioxid-Blindwerts im Vergleich zu den übrigen Carboxenen und seiner leicht besseren Leistungsfähigkeit bezüglich der WFR gegenüber dem Carbosieve® SII, wird auch das Carboxen® 1003 für die weiteren Untersuchungen berücksichtigt.

4.2 Kombinationen von Adsorbentien zur Erfassung eines breiten VVOC-Spektrums

4.2.1 Auswahl potenziell geeigneter Adsorbenskombinationen

Die bisherigen Ergebnisse, aber auch die ausgewertete Literatur, legen nahe, dass die Analyse von VVOC mit lediglich einem einzigen Typ Adsorbens nicht hinreichend ist, sondern nur durch Kombination von mindestens zwei Materialien ein breites Spektrum von Substanzen erfasst würde. Aus den drei in Abschnitt 4.1 als potenziell am besten geeigneten Adsorbentien wurden entsprechend Tabelle 14 Mehrbettrohre mit unterschiedlichen Adsorbensanteilen gefertigt und für die weiteren Tests verwendet. Das Carbograph 5TD mit der Meshgröße 60/40 wurde hier verwendet. Da keine nennenswerten Unterschiede im Vergleich zu den WFR mit der Meshgröße 20/40 feststellbar waren, wurde sich für die größeren Partikel entschieden, da somit auch die Gefahr des Austritts von Feinpartikeln durch das Haltesieb im Rohr bei der Probenahme reduziert und deren Ablagerung im Messsystem verhindert wird.

Tabelle 14: Untersuchte Adsorbenskombinationen; die Anteile beziehen sich auf die Bettlänge.

Adsorbens	5TDSII2	5TDSII4	5TDSII8	5TD:1003:SII
Carbograph 5TD	1:2	3:4	7:8	1:3
Carbosieve® SII	1:2	1:4	1:8	1:3
Carboxen® 1003	-	-	-	1:3

Zunächst wurde der gleiche Versuchsaufbau wie in Abschnitt 4.1.1 mit einem unbefeuchteten Gasstrom aus Stickstoff verwendet. Auch hier erfolgte die Aufgabe des Testgasgemisches mit dem TSPS, wobei insgesamt ein Spülstrom von 0,8 L Stickstoff $((80 \pm 2) \text{ mL/min})$ über 10 min durch die Rohre geleitet wurde. Die absoluten Konzentrationen der mit dem Testgasgemisch aufgegebenen Analyten lagen jeweils im Bereich von 20–115 ng. Die Berechnung der WFR erfolgte analog.

In Abbildung 27 werden die WFR der 60 Zielanalyten auf den verschiedenen Mehrbettrohren dargestellt.

Abbildung 27: WFR der Substanzen des Gasgemisches auf 5TDSII2 ($n=6$) und 5TDSII4 ($n=47$), 5TDSII8 ($n=4$) und 5TD:1003:SI ($n=8$), Dotierung mit 0,8 L trockenem Stickstoff.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n : Anzahl der Wiederholungsmessungen

Die WFR der Zielsubstanzen sind sehr ähnlich auf den verschiedenen Mehrbettrohren. Die Mehrheit der Substanzen verfügt über eine sehr gute WFR (> 80 %) auf den Adsorbentien. Die meisten polaren Substanzen, insbesondere Methylformiat, Ethanol, Isopropanol, 1-Propanol, Isobutanal und Tetrachlormethan, haben zwar eine niedrigere WFR, diese liegt jedoch stets über 60 %. Es lässt sich feststellen, dass es bei der Probenahme mit trockenem Gas keine deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kombinationen gibt.

Wie im Abschnitt 4.3 noch dargelegt wird, bietet die Kombination 5TDSII4 den besten Kompromiss zwischen WFR und Wasseraufnahme, wenn eine reale Probenahme bei Luftfeuchtigkeit durchgeführt wird. Aus diesem Grund wird im Folgenden diese Kombination verwendet.

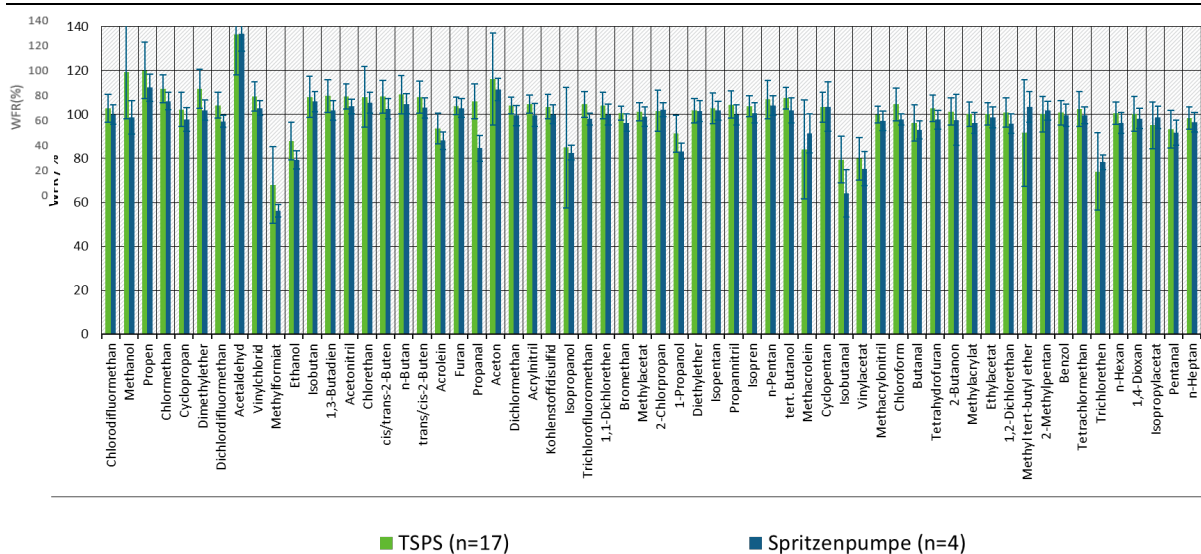
4.2.2 Imitation einer realen Probenahme in trockener Luft

Wie bei der Chromatographie auf einer Trennsäule kommt es während der Durchleitung eines Analytgemisches durch das Adsorbens aufgrund der Wechselwirkung der gasförmigen Moleküle mit dem Feststoff zu einer Verteilung der Analyten im Adsorbens. Diese Verteilung kann unterschiedlich sein, wenn das Gemisch punktuell, also auf einmal, oder wie bei einer Probenahme mit Pumpe kontinuierlich aufgegeben wird. Um eine reale Probenahme nachzuahmen, wurde eine Spritzenpumpe eingesetzt. Damit wird eine mit dem Testgasgemisch befüllte gasdichte Spritze innerhalb eines bestimmten Zeitraumes entleert. Die Analyten werden in einen kontinuierlichen Luftstrom injiziert und unmittelbar in das Adsorbens geleitet.

4.2.2.1 Vergleich von Dotierverfahren

In diesem Versuch wird die Dotierung mit Tube Standard Preparation System (TSPS) und Spritzenpumpe verglichen, um zu überprüfen, ob die Art und Weise der Probenaufgabe eine Rolle spielt. Das kann dann bedeutsam sein, wenn es darum geht, mit gasförmigen Standards zu kalibrieren. Wie aus Abbildung 28 ersichtlich, konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den zwei Dotierungsverfahren beobachtet werden. Im hier vorliegenden Fall, also bei trockener Probenluft, müsste der Kalibriervorgang, der üblicherweise durch punktuelle Aufgabe eines meist in Lösung befindlichen Analytgemisches gefolgt von der Spülung mit einem Inertgas zur Beseitigung des Lösungsmittels erfolgt, nicht notwendigerweise angepasst werden. Anders verhält es sich dagegen bei feuchter Probenluft, worauf in Abschnitt 4.3 eingegangen wird.

Abbildung 28: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4 am TSPS und mit einer Spritzenpumpe; Dotierung mit 0,8 L Stickstoff (10 min).



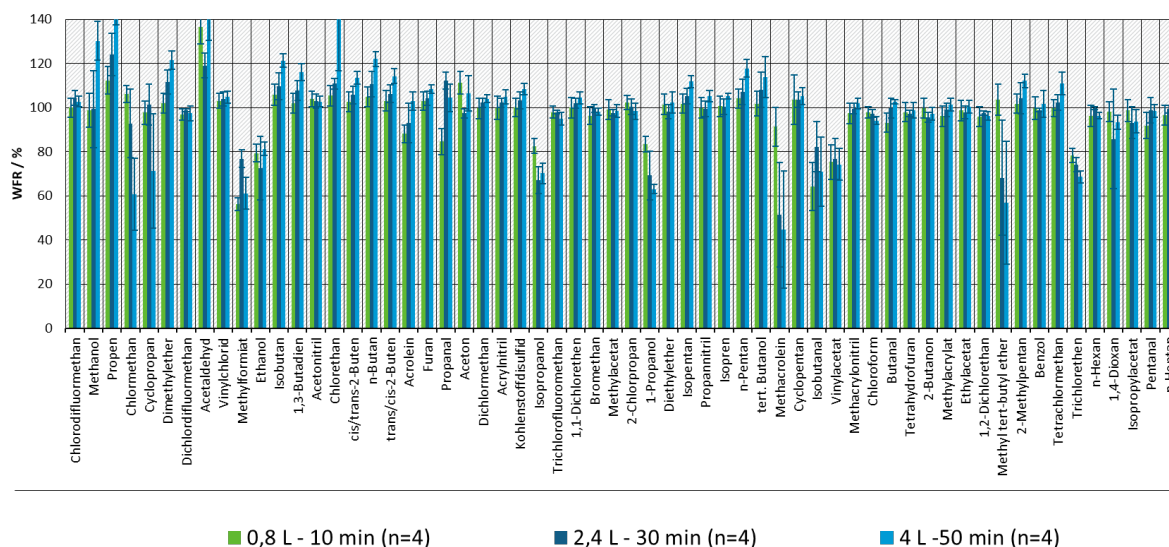
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

4.2.2.2 Einfluss des Probenahmevolumens

Mittels der Spritzenpumpe wurde das Testgasgemisch in den auf 80 mL/min konstant eingestellten Volumenstrom von Stickstoff injiziert und auf das 5TDSII4-Thermodesorptionsrohr geleitet. Durch Anpassung der simulierten Probenahmezeit (10, 30 und 50 Minuten) konnten verschiedene Probenahmevolumina realisiert werden (0,8, 2,4 und 4 L). Wie in Abbildung 29 erkennbar hatten diese auf die WFR für die Mehrheit der Substanzen keinen signifikanten Einfluss.

Abbildung 29: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4 mit einer Spritzenpumpe; Dotierung mit Stickstoff (80 mL/min) über verschiedene Zeiträume.



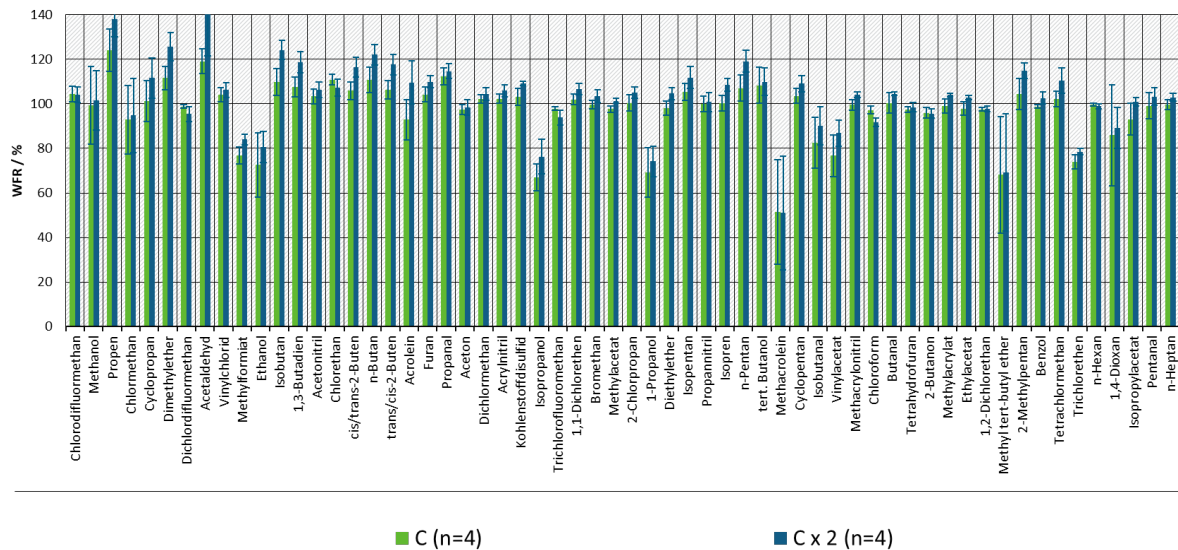
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

4.2.2.3 Einfluss der Analytkonzentration

Schließlich wurde der Einfluss der Analytkonzentration auf die WFR durch Vergleich der einfachen (C) und doppelten Aufgabemenge (Cx2) des Testgasgemisches auf TDSII4-Rohre untersucht. Die absolute Beladung je nach Substanz lag bei 20 bis 230 ng. Die Substanzen wurden mittels Spritzenpumpe in einen trockenen Stickstoffstrom injiziert, wobei das Aufgabevolumen 2,4 L betrug. Die Geschwindigkeit der Spritzenentleerung wurde auf eine Injektionszeit von 30 min angepasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 30 dargestellt.

Abbildung 30: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4 mit einer Spritzenpumpe; Dotierung von zwei unterschiedlichen Konzentrationen mit 2,4 L Stickstoff (30 min).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Es wurde kein Unterschied der WFR zwischen einfacher und doppelter Konzentration beobachtet, was für eine noch höhere Kapazität der 5TDSII4-Rohre spricht.

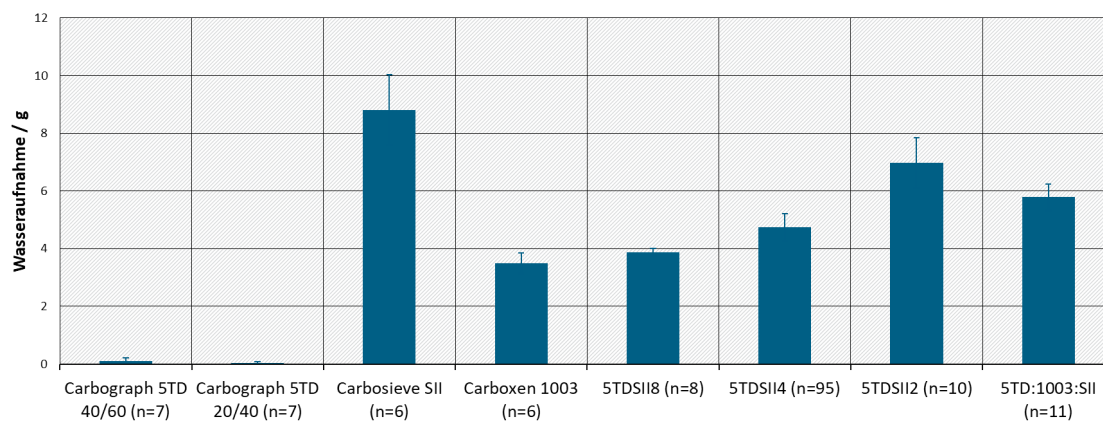
Die WFR der Substanzen in trockenem Stickstoff sind damit zufriedenstellend. Allerdings bestehen reale Proben in den meisten Fällen aus befeuchteter Luft. Die Adsorbenzien können Wasser adsorbieren und die Adsorption der Analyten sowie deren Analyse dadurch beeinträchtigen. Der Umgang mit Feuchtigkeit bei der Probenahme wird im Folgenden behandelt.

4.3 Umgang mit Feuchtigkeit in der Probenluft

4.3.1 Wasseraufnahme der Adsorbenzien

Zunächst wurde die Wasseraufnahme der verschiedenen Einzeladsorbenzien und deren Kombinationen durch die Durchströmung von befeuchteter Luft ($(50 \pm 5) \%$ rel. Feuchte) bestimmt. Die Rohre wurden vor und nach der Beladung gewogen. Alle Rohre wurden über eine Dauer von 10 min mit einem Durchfluss von $(80 \pm 2) \text{ mL/min}$ dotiert, was einem Gesamtvolumen von 0,8 L entspricht. In Abbildung 31 wird die aufgenommene Menge an Wasser in Gramm dargestellt. Die große Anzahl an Wiederholungsmessungen bei TD5SII4 ($n=95$) rührt daher, dass diese Kombination bei den weiterführenden Arbeiten mit befeuchteter Luft verwendet wurde, bei denen parallel die Wasseraufnahme mitbestimmt wurde.

Abbildung 31: Wasseraufnahme der Adsorbentien in Gramm bei Durchleitung von 0,8 L Luft mit 50 % relativer Feuchtigkeit.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungen

Der graphitierte Ruß Carbograph 5TD adsorbiert kein oder sehr wenig Wasser im Gegensatz zum Kohlenstoffmolekularsieb Carbosieve™ SII. Carboxen® 1003 ist ein schwächeres CMS und adsorbiert dadurch weniger Wasser als Carbosieve® SII. Für die 2-Bett-Rohre steigt mit zunehmendem Anteil von Carbosieve™ SII die Wasseraufnahme. Das 3-Bett-Rohr 5TD:1003:SII adsorbiert mehr Wasser als 5TDSII4, jedoch weniger als 5TDSII2.

Das während der Probenahme aufgenommene Wasser sollte vor der Analyse entfernt werden, um das Analysensystem zu schützen. Wie im Abschnitt 4.1.2.2 dargestellt, werden gute WFR auf Carbograph 5TD für die Substanzen im Testgasgemisch ab Dimethylether (in Reihenfolge der Retentionszeiten) erzielt. Die sehr geringe Wasseraufnahme von diesem Adsorbens bedeutet, dass für diese Substanzen kein Wassermanagement benötigt würde.

4.3.2 Wasserentfernung vor der Analyse

In der Literatur (vgl. Abschnitt 1.3.5) sind verschiedene Möglichkeiten zur Entfernung des Wassers vor der Analyse vorgeschlagen. So könnte das Wasser entweder nach der Probenahme durch Trockenspülung mit einem trockenen Inertgas oder einem entsprechenden Split vor Aufgabe der Analyten auf die Säule oder vor der Probenahme durch Vorschaltung eines Trocknungsmittels entfernt werden. Diese Möglichkeiten werden im Folgenden untersucht.

4.3.2.1 Trockenspülung der Rohre

Die Rohre, die mit 0,8 L befeuchteter Luft dotiert wurden (vgl. Abschnitt 4.3.1), wurden mit einem Fluss von (80 ± 2) mL/min Stickstoff in Probenahmerichtung (PN) getrocknet. Dabei wurden verschiedene Durchleitungszeiten angelegt, woraus unterschiedliche Volumina resultierten. Im Falle des Rohres 5TDSII4 wurde auch entgegen der Probenahmerichtung getrocknet (gg-PN). Für die Ermittlung der Wasserabnahme (Trocknungsgrad) wurden die Rohre vor und nach der Trocknung gewogen. Die Werte sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15: Trocknungsgrad (TG) bei Trockenspülung der Mehrbettrohre mit verschiedenen Stickstoffvolumina.

	N2-Volumina	TG Mittelwert / %	TG Std.-Abweichung / %
5TDSII8	0,4 L PN (<i>n</i> =6)	78	9
5TDSII4	0,8 L gg-PN (<i>n</i> =10)	106	10
	0,4 L PN (<i>n</i> =5)	56	1
	0,8 L PN (<i>n</i> =68)	99	5
5TDSII2	0,8 L PN (<i>n</i> =4)	70	3
	1,2 L PN (<i>n</i> =4)	97	1
5TD:1003:SII	0,8 L PN (<i>n</i> =2)	79	3
	1,2 L PN (<i>n</i> =9)	103	5

PN Spülung in Probenahmerichtung

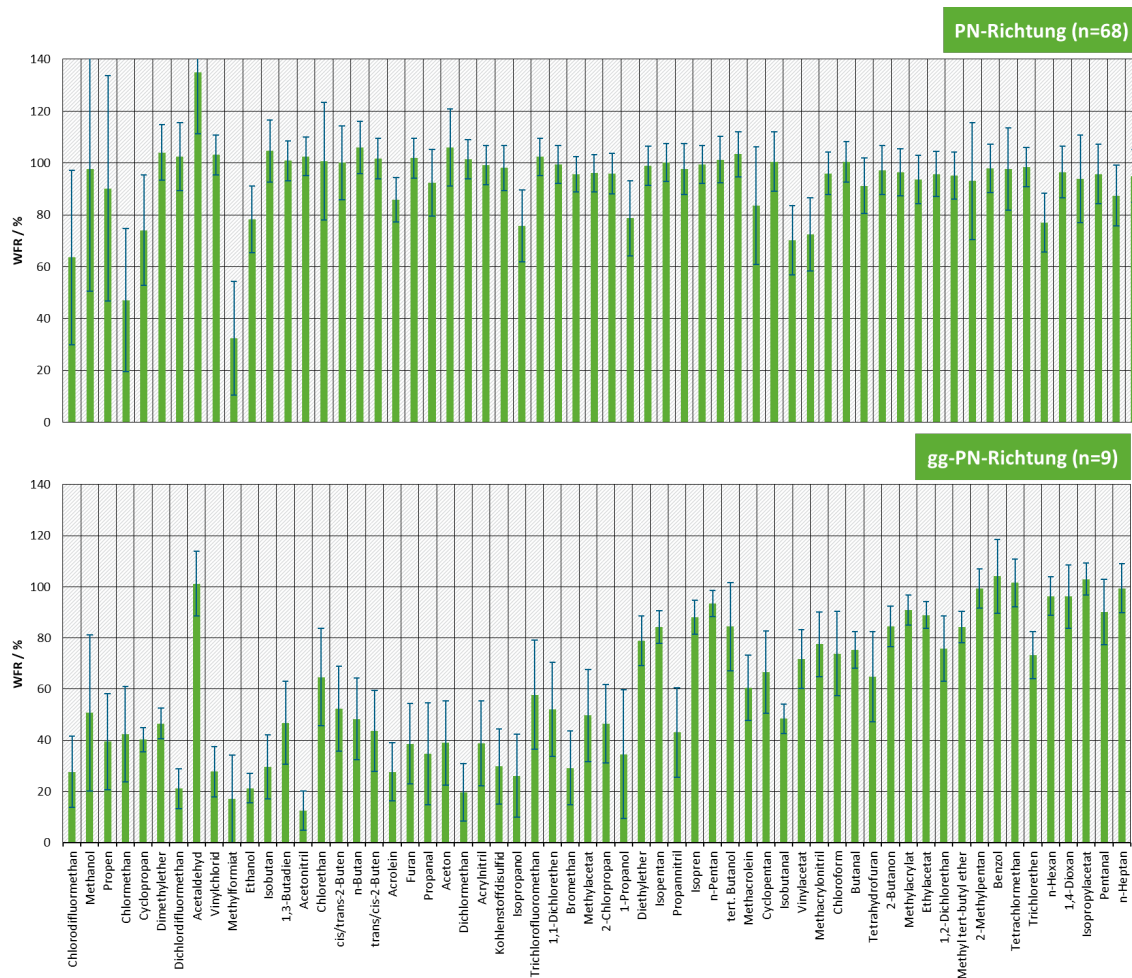
gg-PN Spülung entgegen Probenahmerichtung

n: Anzahl der Wiederholungen

Je nach Art der Spülung sind teilweise Unterschiede im Trocknungsgrad zu beobachten. Mit steigendem Anteil von Carbosieve SII wird ein größeres Spülgasvolumen benötigt, um das Rohr zu trocknen. Generell muss das Spülvolumen so niedrig wie möglich gehalten werden, um das Risiko des Verlusts der Analyten durch Durchbruch zu vermindern.

Um herauszufinden, ob der Spülvorgang zu Verlusten der Analyten führt, wurden die Rohre im befeuchteten Luftstrom (50 % rel. Feuchte) mit den Analyten dotiert und anschließend vermessen. Für die Auswertung wurde die WFR herangezogen. Die nach Substanzen aufgeschlüsselten Ergebnisse sind in den Abbildungen 33 und 34 dargestellt.

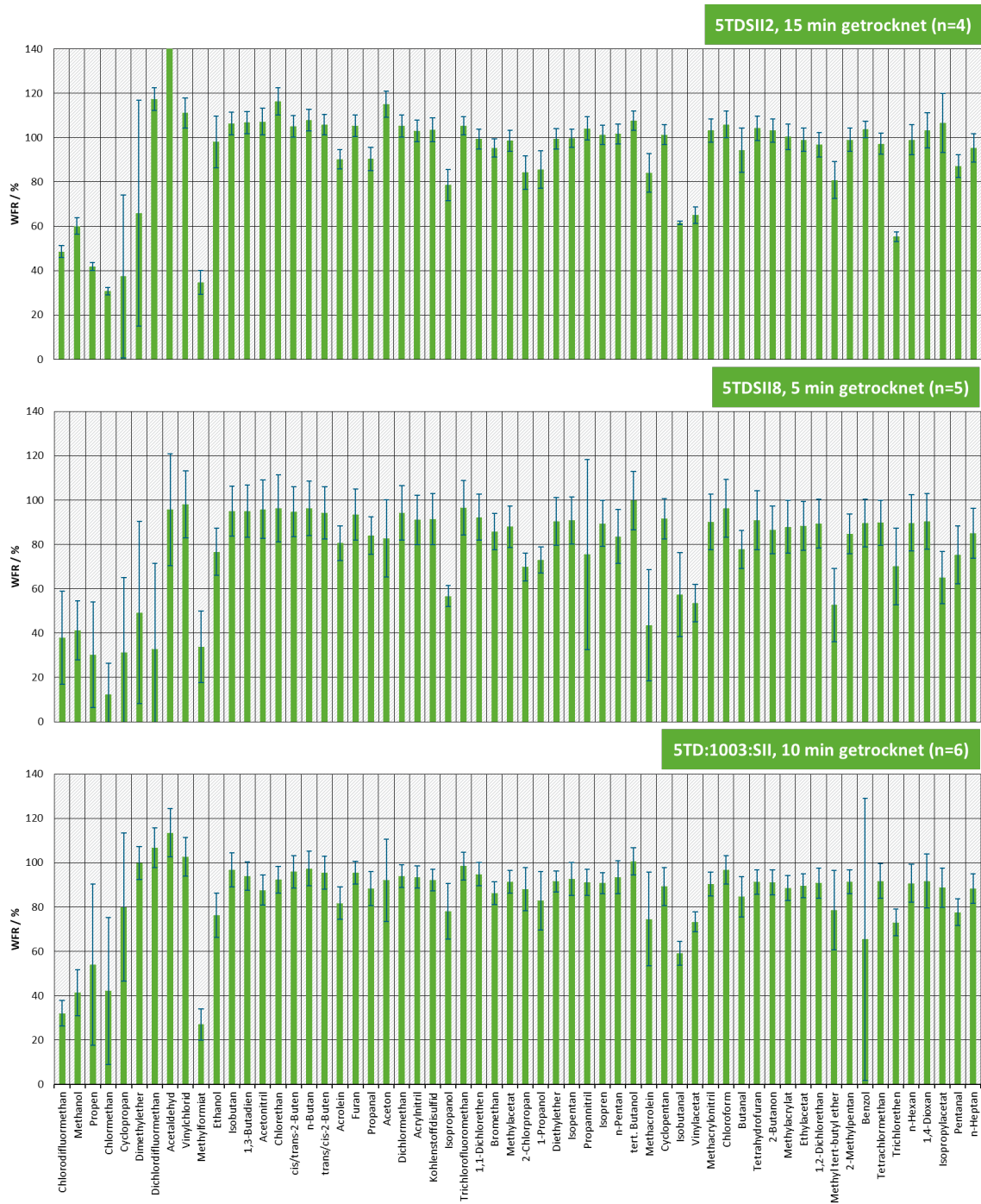
Abbildung 32: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe und trockengespißt mit 0,8 L Stickstoff (10 min bei 80 mL/min) in unterschiedlichen Richtungen.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Abbildung 33: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII2 und 5TDSII8, dotiert mit befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe und bei 80 mL/min mit Stickstoff in PN-Richtung trockengespült.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Die WFR sind größer, wenn die Rohre in PN-Richtung getrocknet werden. Es ist allerdings eine hohe Standardabweichung im vorderen Bereich zu beobachten. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt (n=46), es konnte aber keine Erklärung für diese Schwankungen gefunden werden. Die WFR für die weiteren Substanzen sind mit denen in trockener Luft vergleichbar, mit Ausnahme polaren Substanz Methylformiat. Viele Hersteller von Thermodesorbern bieten tech-

nische Lösungen für die Trockenspülung an, aber bei einigen Geräten werden die Rohre in Desorptionsrichtung, also entgegen der Probenahmerichtung, gespült. Aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse ist dieses Prinzip aufgrund möglicher Verluste kritisch zu hinterfragen.

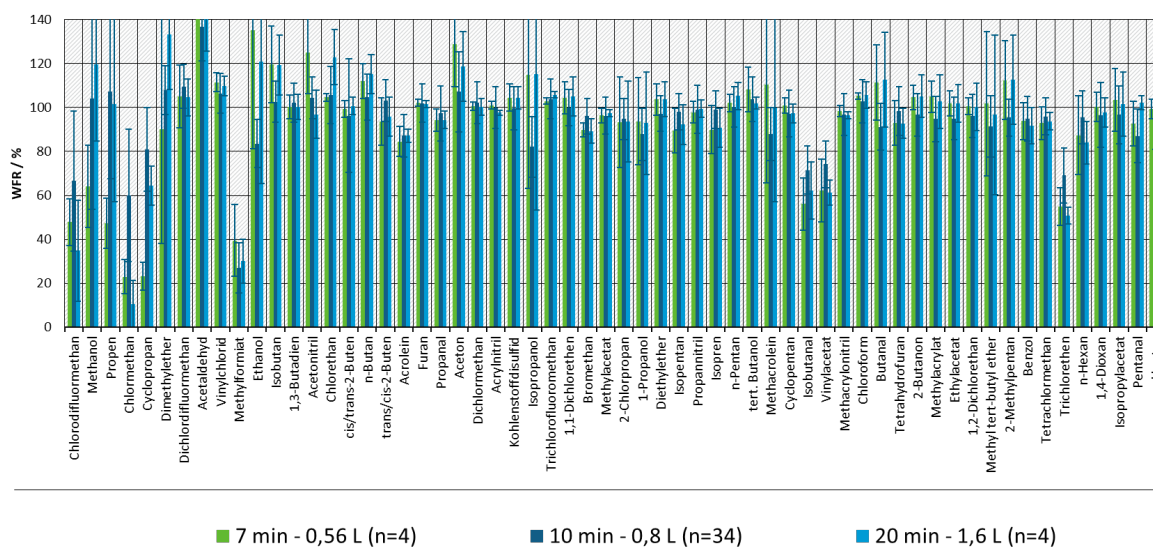
Die WFR auf 5TDSII8 sind schlechter als auf 5TDSII4. Bei 5TDSII2 verbesserten sich die WFR trotz des erhöhten Anteils an Carbosieve SII ebenfalls kaum gegenüber 5TDSII4. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden in dieser Kombination die größten Vorteile gegenüber den anderen getesteten Kombinationen gesehen.

4.3.2.1.1 Einfluss des Probenahmevolumens

Entsprechend Abschnitt 4.2.2.2 wurde auch der Einfluss des Probenahmevolumens untersucht. Dabei wurde das Testgasgemisch über verschieden lange Zeiträume mit einem konstanten, feuchten Spülstrom von (80 ± 2) mL/min dotiert. Die Geschwindigkeit der Spritzenpumpe wurde so eingestellt, dass die Injektion in das Adsorbens jeweils über den gesamten Zeitraum andauert. Das über die Zeiträume injizierte Testgasvolumen blieb gleich. Im Anschluss wurden die Rohre mit unterschiedlichen Volumina trockenen Stickstoffs gespült, um das Wasser zu beseitigen. Dabei zeigte sich, dass 1,2 L Stickstoff ausreichen, um das Rohr mit 1,6 L PN-Volumen zu trocknen.

Wie in Abbildung 34 sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Volumina erkennbar.

Abbildung 34: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit unterschiedlichen Volumina befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe (0,56 L; 0,8 L; 1,6 L) und trockengespült jeweils mit 0,56 L, 0,8 L und 1,2 L trockenem Stickstoff (7, 10 und 15 min).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

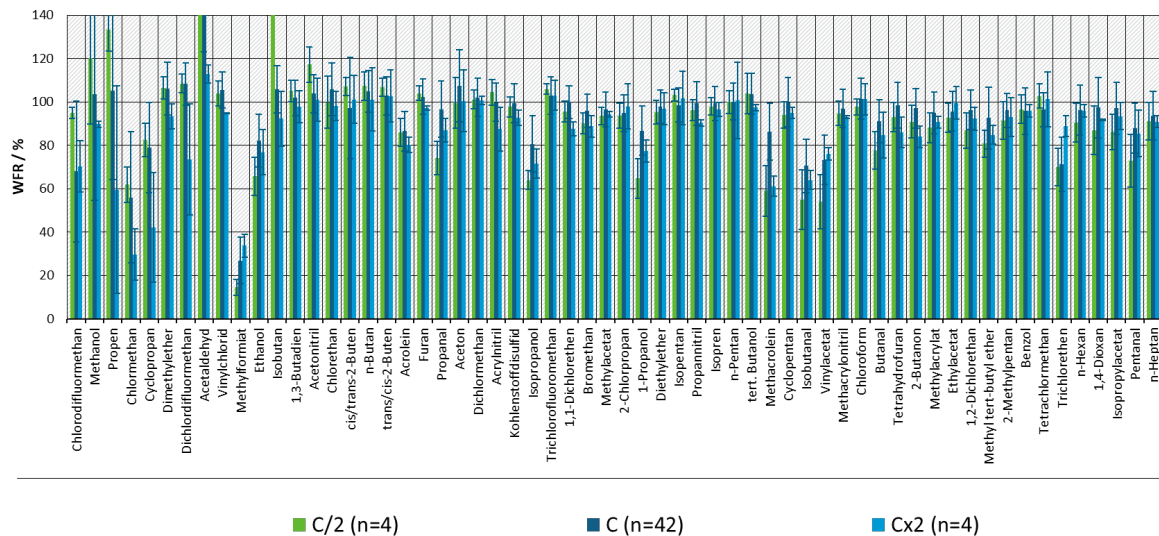
4.3.2.1.2 Einfluss der Analytkonzentration

Die Untersuchung des Einflusses der Analytkonzentration erfolgte entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.2.3 mit 5TDSII4-Rohren, jedoch mit dem Unterschied, dass die Substanzen in einen befeuchteten Luftstrom injiziert wurden. Verglichen wurden die WFR der Dotierungen mit einfacher (C), doppelter ($C \times 2$) und halber ($C/2$) Konzentration des

Testgasgemisches. Nach einer 10-minütigen Trockenspülung mit Stickstoff (0,8 L) wurden die Rohre vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt.

Auch hier konnte wie bei den Versuchen mit trockenem Stickstoff kein eindeutiger Einfluss der Konzentration auf die WFR festgestellt werden, mit Ausnahme einiger Substanzen im vorderen Bereich des Chromatogramms.

Abbildung 35: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit verschiedenen Konzentrationen (halbe – C/2; einfache – C; doppelte – Cx2) in befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe und trockengespült mit 0,8 L Stickstoff (10 min bei 80 mL/min) in PN-Richtung.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

4.3.2.1.3 Zusammenfassung

Die Vorgehensweise der Trockenspülung ist grundsätzlich vielversprechend, zumal diese Möglichkeit teilweise schon in kommerziellen Geräten verbaut ist (Abschnitt 5.2.2.1.1). Wie Abbildung 34 zu entnehmen ist, sind Schwankungen im vorderen Bereich des Chromatogramms zu beobachten. Diese könnten einen Einfluss auf die Validierung der gesamten Methode und die Quantifizierung von Realproben haben. Dies wird in Abschnitt 5.2 genauer untersucht.

4.3.2.2 Split

Eine weitere Möglichkeit, die Wasserlast in der Analysenprobe zu reduzieren, ist das Absplitten eines bestimmten Teils dieser Probe vor der Aufgabe auf die Chromatographiesäule. Dadurch würde zwar einerseits der Wasseranteil verringert, gleichzeitig aber auch die Empfindlichkeit der Analyse sinken, da ebenfalls der gleiche Anteil an der Analysenprobe entfernt würde.

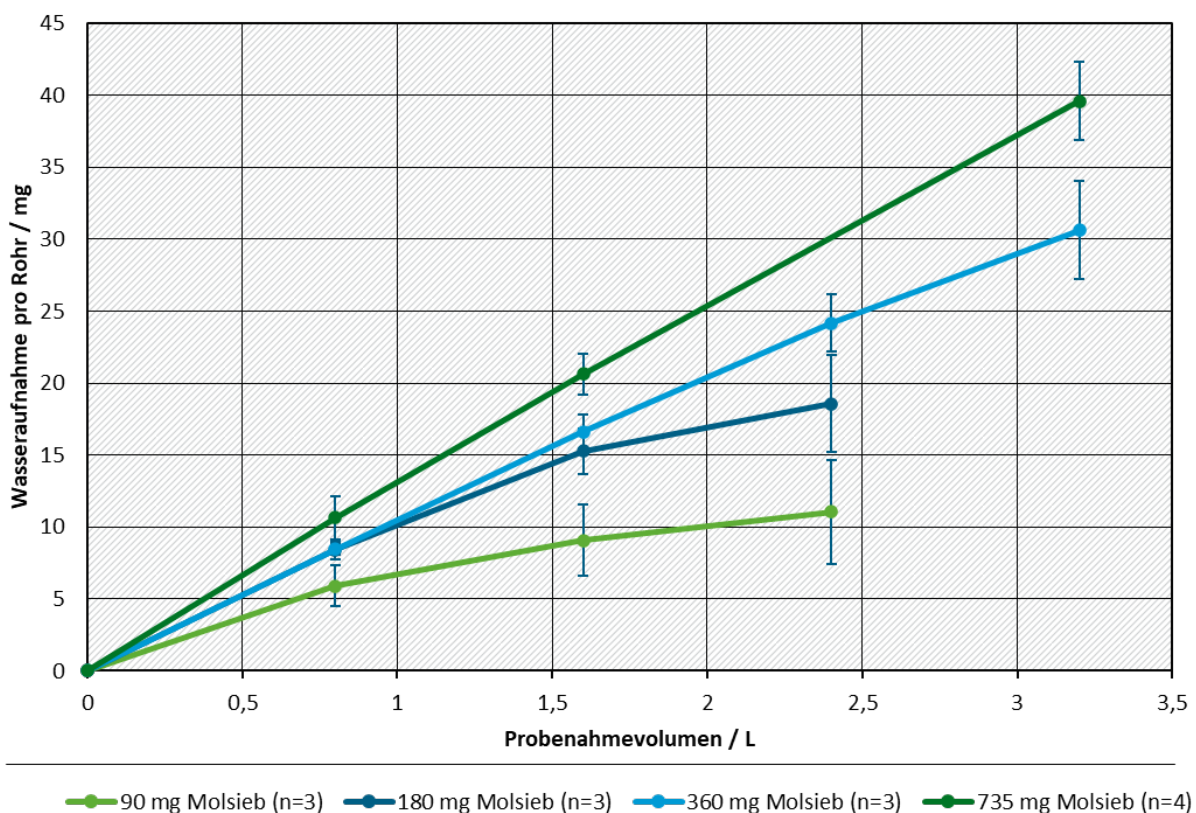
Leider konnte in dieser Arbeit der Nachweis zum Funktionieren dieser Vorgehensweise nicht erbracht werden. Trotz der Verwendung verschiedener Methoden wurden immer Druckschwankungen während der Kryofokussierung beobachtet. Daher wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

4.3.2.3 Trocknungsmittel

Aus einer Auswahl potenziell geeigneter Trockenmittel zur Adsorption des Wassers aus der Probenahme­luft (vgl. Abschnitt 1.3.5) wurde zunächst ein Molekularsieb (Molsieb) mit einer Porengröße von 3 Å verwendet, das in der Praxis für die Reinigung oder Trennung von Flüssigkeiten und Gasen verwendet wird. Die Idee dahinter war, dass es aufgrund der sehr kleinen Porengröße zu keinen nennenswerten Verlusten der Analyten käme und lediglich das Wasser aus der Probenluft selektiv aufgenommen würde.

Vorversuche zeigten prinzipiell eine sehr gute Wasseraufnahme durch diesen Zeolithen (Abbildung 36). Der Versuch mit einer unterschiedlichen Menge an Trockenmittel sollte der Vorab­einschätzung dienen, wieviel davon vor das Sorptionsrohr während der Probenahme geschaltet werden müsste.

Abbildung 36: Wasseraufnahme von verschiedenen Mengen des Molsiebs 3 Å bei ansteigenden Volumina befeuchteten Stickstoffs (50 % rel. Feuchte).



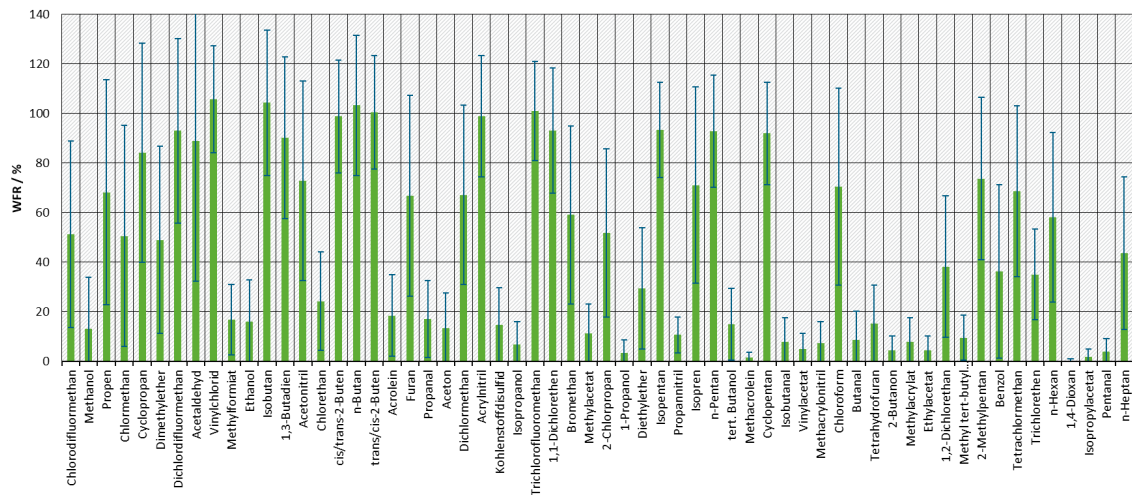
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungen

Im Anschluss wurde mittels Spritzenpumpe eine Probenahme mit befeuchteter Luft (50 % rel. Feuchte) simuliert. Dabei wurde das Molsieb 3 Å in ein leeres Desorptionsrohr gefüllt und für die Probenahme vor ein 5TDSII4-Rohr geschaltet. Die Analyten passierten dabei zuerst das Trocknungsrohr und gelangten anschließend auf das Desorptionsrohr. Es wurden verschiedene Mengen Trocknungsmittel getestet. In Abbildung 37 werden die Ergebnisse in Form der WFR dargestellt, bei der eine effiziente Wasseraufnahme im Trocknungsrohr von mehr als 7 mg erreicht wurde. Es wird deutlich, dass die WFR gerade für die polaren Verbindungen sehr gering

sind. Die beabsichtigte Trennung von kleinen Wassermolekülen und den größeren Analytmolekülen war nicht erfolgreich und wurde daher nicht weiterverfolgt.

Abbildung 37: WFR der Substanzen des Testgasgemisches auf 5TDSII4, dotiert mit 0,8 L (10 min bei 80 mL/min) befeuchteter Luft mittels Spritzenpumpe ($n=18$), nachdem es das Molsieb 3 Å passiert hatte.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n : Anzahl der Wiederholungsmessungen

In der gleichen Vorgehensweise wurden auch die Trocknungsmittel Calciumchlorid (CaCl_2) und Natriumsulfat (NaSO_4) getestet. Auch hier konnten große Verluste, insbesondere der polaren Analyten festgestellt werden. Mit dem Fokus auf einzelne Komponenten kann der Einsatz von Trocknungsmitteln sinnvoll sein, wie in einigen Literaturstellen zu finden ist (z.B. Maceira, A. *et al.*, 2017, Vallecillos, L. *et al.*, 2018), bei komplexen Analytgemischen wie hier oder bei Gemischen unbekannter Zusammensetzung, sollte vom Einsatz solcher Mittel Abstand genommen werden.

5 Validierung eines Gesamtanalysenverfahrens

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde eine Vielzahl von Adsorbentien getestet, die potenziell für die Probenahme von VVOC in Betracht kommen. Mit der Ermittlung der Wiederfindungsrate (WFR) wurde ihre Eignung festgestellt. Ein wichtiges Kriterium bei den Untersuchungen war die Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Luft. Hier konnten deutliche Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der Adsorbentien festgestellt werden.

Der graphitierte Ruß Carbograph 5TD zeigte gute WFR sowohl in trockener als auch feuchter Luft. Seine Schwächen lagen zwar in der Sorption besonders leicht flüchtiger Komponenten im vorderen Bereich des Chromatogramms, jedoch konnte sein Einsatz als „Allrounder“ für die VVOC-Probenahme bestätigt werden.

Die „Sorptionslücke“ im vorderen Retentionsbereich konnte durch den zusätzlichen Einsatz des Kohlenstoffmolekularsiebs Carbosieve SII geschlossen werden. Nachteilig wirkt sich jedoch dessen Eigenschaft aus, Wasser zu sorbieren. Es konnte aber gezeigt werden, dass diese Kombination aus drei Viertel Carbograph 5TD und einem Viertel Carbosieve SII nach Spülung mit einem trockenen Inertgas und Einsatz eines internen Standards zu vergleichbar guten Wiederfindungsraten führt wie das singuläre Carbograph 5TD.

In diesem Kapitel soll der Einsatz beider Sorptionsmöglichkeiten validiert werden. In den folgenden Abschnitten werden die Vorgehensweise beschrieben sowie die Ergebnisse dargestellt.

5.1 Kriterien

Die Validierung wurde nach den im Folgenden beschriebenen Kriterien durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde eine Kalibrierreihe bestehend aus 12 Kalibrierpunkten aus dem gesamten Gasgemisch hergestellt. Die Herstellung mittels gasdichter Spritzen im Bereich von 10–250 µL erfolgte analog zur im Abschnitt 2.1 beschriebenen Methode. Im Anhang D.1 sind die Volumina der gasförmigen Standards aufgelistet sowie die daraus resultierenden Beladungen für jede Komponente.

5.1.1 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindung wurde während des gesamten Forschungsvorhabens als Bewertungskriterium für die Leistungsfähigkeit der Adsorbentien herangezogen und stellt damit einen wichtigen Validierungsparameter dar. Ihre Berechnung wird in Abschnitt 4.1.1 erklärt. Um Einflüsse verschiedener Arten der Rohrdotierungen, d.h. als Lösung, gasförmig, im trockenen Inertgas oder befeuchteter Luft zu untersuchen, wurde mit den Adsorbentien folgenderweise verfahren. Der Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen lässt Rückschlüsse auf die Selektivität mit und ohne Matrix zu, hier das Adsorbens im Probenahmerohr und die befeuchtete Luft:

- a) Desorption vom Sorptionsmittel nach Dotierung mit dem Testgasgemisch mittels TSPS und gasdichter Spritze in einen trockenen Stickstoffstrom
- b) Desorption vom Sorptionsmittel nach Dotierung mit dem Testgasgemisch in einen befeuchteten Luftstrom mittels gasdichter Spritze⁵
- c) Desorption vom Sorptionsmittel nach Dotierung mit dem Gasgemisch in einen befeuchteten Luftstrom mittels einer Spritzenpumpe⁵

⁵ Diese Methode wurde lediglich mit dem Adsorbens Carbograph 5TD durchgeführt.

- d) Desorption vom Sorptionsmittel nach Dotierung mit dem Testgasgemisch am TSPS und anschließender Durchleitung von befeuchteter Luft mittels Pumpe
- e) Desorption vom Sorptionsmittel nach Dotierung mit methanolischen Standards mittels TSPS in einen trockenen Stickstoffstrom⁵

5.1.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze (NG, BG) wurden mit der Kalibriergeradenmethode nach der indirekten Methode gemäß DIN 32645 (DIN, 2008) ermittelt. Dazu wurden die Adsorbenzien mit zehn äquidistanten Kalibrierpunkten mit Volumina der Gasgemische zwischen 0,2 und 2,0 µL dotiert (entsprechend Cal1 und Cal4 für das Hausgemisch und das kommerzielle Gasgemisch LMix1 sowie zwischen Cal1 und Cal5 für das kommerzielle Gasgemisch LMix2).

Für diejenigen Analyten, deren Nachweis- und Bestimmungsgrenze nicht nach DIN 32645 bestimmt werden konnten, wurde der Wert BG₁ eingeführt, der die niedrigste Kalibrierstufe n ist, für die der Korrelationskoeffizient der Kalibrierung Cal1–Cal n größer als 0,99 ist. Diese Art der Abschätzung der Bestimmungsgrenze für diese Komponenten ist zwar recht grob, aber realistisch. Bei der Betrachtung dieses Werts ist zu beachten, dass die wahre Bestimmungsgrenze in der Regel niedriger sein wird.

5.1.3 Robustheit

Die Verfahrensstabilität wird durch einen Vergleich der Ergebnisse zu Beginn und am Ende einer Analysenserie, bei der die Einflussparameter Probenahmefluss, Probenahmevolumen, relative Luftfeuchtigkeit und Lagerstabilität systematisch variiert werden, überprüft. Diese bewegten sich um das in dieser Arbeit verwendete PN-Volumen von 0,8 L bei einem PN-Volumenstrom von 80 mL/min und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %:

- ▶ PN-Volumen: 0,8, 1,6 und 4,0 L bei einem Volumenstrom von 80 mL/min
- ▶ PN-Volumenstrom: 40, 80 und 120 mL/min bei einem PN-Volumen von 0,8 L
- ▶ rel. Luftfeuchtigkeit: 30, 50 und 70 % bei 0,8 L und 80 mL/min
- ▶ Lagerstabilität: 7, 14 und 28 Tage

Ferner wurde in diesem Zusammenhang auch die Wiederholbarkeit durch einen Vergleich von mehreren laborinternen Messergebnissen (mit unterschiedlichen Mitarbeitenden⁶ und Geräten⁷) untersucht. Die Ergebnisse wurden für die Methodenpräzision im Rahmen der Messunsicherheit berücksichtigt.

Laut Projektplan sollte noch die Vergleichbarkeit zwischen externen Laboratorien am gleichen Probenmaterial durch einen Ringversuch überprüft werden. Dies konnte jedoch aus Zeitgründen nicht mehr realisiert werden.

5.1.4 Messunsicherheit

Die Messunsicherheit wird aus verschiedenen Komponenten nach dem „Bottom up“-Ansatz nach (Ellison, S. L. R. *et al.*, 2012) bestimmt. Im vorliegenden Fall setzt sich die kombinierte Messunsicherheit aus folgenden Unsicherheitsbudgets gemäß Formel 2 zusammen:

⁶ bei Carbograph 5TD

⁷ bei 5TDSII4 aufgrund von Mitarbeiterweggang

Formel 2

$$\frac{u(m_{i,ber})}{m_{i,ber}} = k \times \sqrt{\left(\frac{u(c_{i,GM})}{c_{i,GM}}\right)^2 + u_{\%}(V_{inj})^2 + \left(\frac{u(Cal_i)}{m_{i,ber}}\right)^2 + \left(\frac{u(Pr\ddot{a}z)}{m_{i,ber}}\right)^2}$$

Es bedeuten:

$m_{i,ber}$	Analysenergebnis; Masse der Komponente i in der Luftprobe, berechnet über eine Kalibrierfunktion; in Nanogramm
k	Überdeckungsfaktor (hier $k=2$ für das 95 %-Konfidenzintervall)
$c_{i,GM}$	Analytkonzentration der Komponente i in der Gasmaus; in Mikrogramm pro Kubikmeter
$u(m_{i,ber})$	Unsicherheitsbeitrag des Analysenergebnisses der Komponente i ; in Nanogramm
$u(c_{i,GM})$	Unsicherheitsbeitrag der Analytkonzentration der Komponente i bei Generierung des Testgasgemisches; je nachdem, ob die Komponente i aus dem Hausgemisch oder den kommerziellen Gasgemischen LMix1 oder LMix2 stammt, muss $u(c_{i,GM})$ auf die Herstellung angepasste Weise berechnet werden (s. Abschnitt 5.1.4.1); in Mikrogramm pro Kubikmeter
$u_{\%}(V_{inj})$	Unsicherheitsbeitrag des Injektionsvolumens durch die verwendete Spritze lt. Angabe des Herstellers; in Prozent
$u(Cal_i)$	Unsicherheitsbeitrag der verwendeten Kalibrierfunktion für die Komponente i ; in Nanogramm
$u(Pr\ddot{a}z)$	Methodenpräzision; in Nanogramm

Die einzelnen Unsicherheitsbudgets wurden folgenderweise berechnet:

5.1.4.1 Analytkonzentration in der Gasmaus

- a) Für Komponenten i aus dem aus Flüssigstandards (Gruppen 1 bis 8, Tabelle 3) hergestellten Hausgemisch

Formel 3

$$\frac{u(c_{i,GM})}{c_{i,GM}} = \sqrt{u_{\%}(Rh_i)^2 + u_{\%}(V_{inj,lq})^2 + \frac{u_{\%}(V_{inj,lq})^2 \times \sum V_i^2}{V_{ges}} + u_{\%}(V_{inj,GM})^2 + u_{\%}(V_{GM})^2 + u_{\%}(Bef_{lq})^2}$$

- b) Für Komponenten aus den kommerziellen Gasgemischen LMix1 und LMix2

Formel 4

$$\frac{u(c_{i,GM})}{c_{i,GM}} = \sqrt{u(c_{i,LMix})^2 + u(Bef_{LMix})^2}$$

Es bedeuten:

V_i	Volumen der Substanz i ; in Mikroliter
V_{ges}	Gesamtvolumen des Flüssigstandards für das Hausgemisch; in Mikroliter
$u\%(Rh_i)$	Unsicherheitsbeitrag der Reinheit der Komponente i ; in Prozent
$u\%(V_{inj,lq})$	Unsicherheitsbeitrag des Injektionsvolumens durch die verwendete Spritze bei der Herstellung der Flüssigstandards für das Hausgemisch lt. Angabe des Herstellers; in Prozent
$u\%(V_{inj,GM})$	Unsicherheitsbeitrag des Injektionsvolumens durch die verwendete Spritze bei der Injektion der Flüssigstandards in die Gasmaus lt. Angabe des Herstellers; in Prozent
$u\%(V_{GM})$	Unsicherheitsbeitrag der Volumenbestimmung der verwendeten Gasmaus, bestimmt aus Mehrfachwägung der komplett mit Wasser befüllten Gasmaus; in Prozent
$u\%(Bef_{lq})$	Unsicherheitsbeitrag der Herstellung des Testgasgemisches in der Gasmaus aus flüssigen Standards, bestimmt aus der Standardabweichung wiederholter Testgasgenerierungen; in Prozent
$u(c_{i,LMix})$	Unsicherheitsbeitrag der Konzentration der Komponente i im kommerziellen Gasgemisch lt. Hersteller; in Mikrogramm pro Kubikmeter
$u\%(Bef_{LMix})$	Unsicherheitsbeitrag der Befüllung einer Gasmaus mit dem kommerziellen Gasgemisch, bestimmt aus der Standardabweichung wiederholter Befüllungen; in Prozent

5.1.4.2 Unsicherheitsbeitrag durch die Kalibrierfunktion

Der Unsicherheitsbeitrag der Kalibrierfunktion für eine Komponente i wurde gemäß Formel 5 nach (Ellison, S. L. R. *et al.*, 2012) berechnet.

Formel 5

$$u(Cal_i) = \frac{S}{B} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n_{Cal}} + \frac{(m_{i,ber} - \bar{m})^2}{\sum (m_{i,Cal_n} - \bar{m})^2}}$$

Es bedeuten:

S	Residualstandardabweichung in Nanogramm
B	Steigung der Kalibrierfunktion
p	Zahl der Parallelmessungen der Realprobe

n_{Cal}	Anzahl der Kalibrierpunkte
\bar{m}	Mittelwert der Massen der Analyten über alle Kalibrierpunkte in Nanogramm
$m_{i,Caln}$	Masse der Komponente i in Kalibrierpunkt n in Nanogramm

5.1.4.3 Methodenpräzision

Die Methodenpräzision $u(Pr\ddot{a}z)$ in Formel 6 wird nach Wellmitz et al. (2005) berechnet und setzt sich zusammen aus der Mess- bzw. Wiederholpräzision $u(Wdh)$ nach Formel 7 und der Vergleichspräzision nach Formel 8. Hiernach ist die Wiederholpräzision das Maß für die Wiederholbarkeit (d.h. dasselbe Verfahren am identischen Untersuchungsobjekt im selben Labor durch denselben Bearbeitenden mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen). Die Vergleichspräzision stellt dabei das Maß für die Vergleichbarkeit bzw. Übertragbarkeit dar (d.h. dasselbe Verfahren am identischen Untersuchungsobjekt in verschiedenen Labors durch verschiedene Bearbeitende mit verschiedenen Geräteausrüstungen, z.B. im Rahmen eines Ringversuchs). Da aus Zeitgründen ein Ringversuch nicht mehr durchgeführt werden konnte, wurde $u(Vgl)$ im selben Labor, jedoch an verschiedenen Geräten⁸ oder durch verschiedene Mitarbeitende⁹ ermittelt.

Formel 6

$$u(Pr\ddot{a}z) = \sqrt{u(Wdh)^2 + u(Vgl)^2}$$

mit

Formel 7

$$u(Wdh) = \sqrt{\frac{\sum s_j^2}{n_{tot}} + \frac{\sum (\bar{m}_j - \bar{m}_{tot})^2}{n_{tot} - 1}}$$

und

Formel 8

$$u(Vgl) = \sqrt{\frac{s_{MA1}^2 + s_{MA2}^2}{n_{tot}}}$$

Es bedeuten:

$u(Wdh)$	Mess- bzw. Wiederholpräzision in Nanogramm
$u(Vgl)$	Vergleichspräzision in Nanogramm
s_j	Standardabweichung einer Tagesserie in Nanogramm
\bar{m}_j	Mittelwert einer Tagesserie in Nanogramm

⁸ Bei 5TDSII4

⁹ Bei Carbograph 5TD

\overline{m}_{tot}	Gesamt-Mittelwert aller Messwerte in Nanogramm
n_{tot}	Gesamt-Anzahl der Messungen
$s_{MA1,2}$	Standardabweichung einer Messserie von Bearbeitenden/Messgeräten 1 bzw. 2 in Nanogramm

5.2 Ergebnisse der Validierung

Die Validierungsergebnisse werden im Folgenden für die Parameter Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze, Robustheit und Messunsicherheit für die beiden Probenrohre Carbograph 5TD und 5TDSII4 vorgestellt.

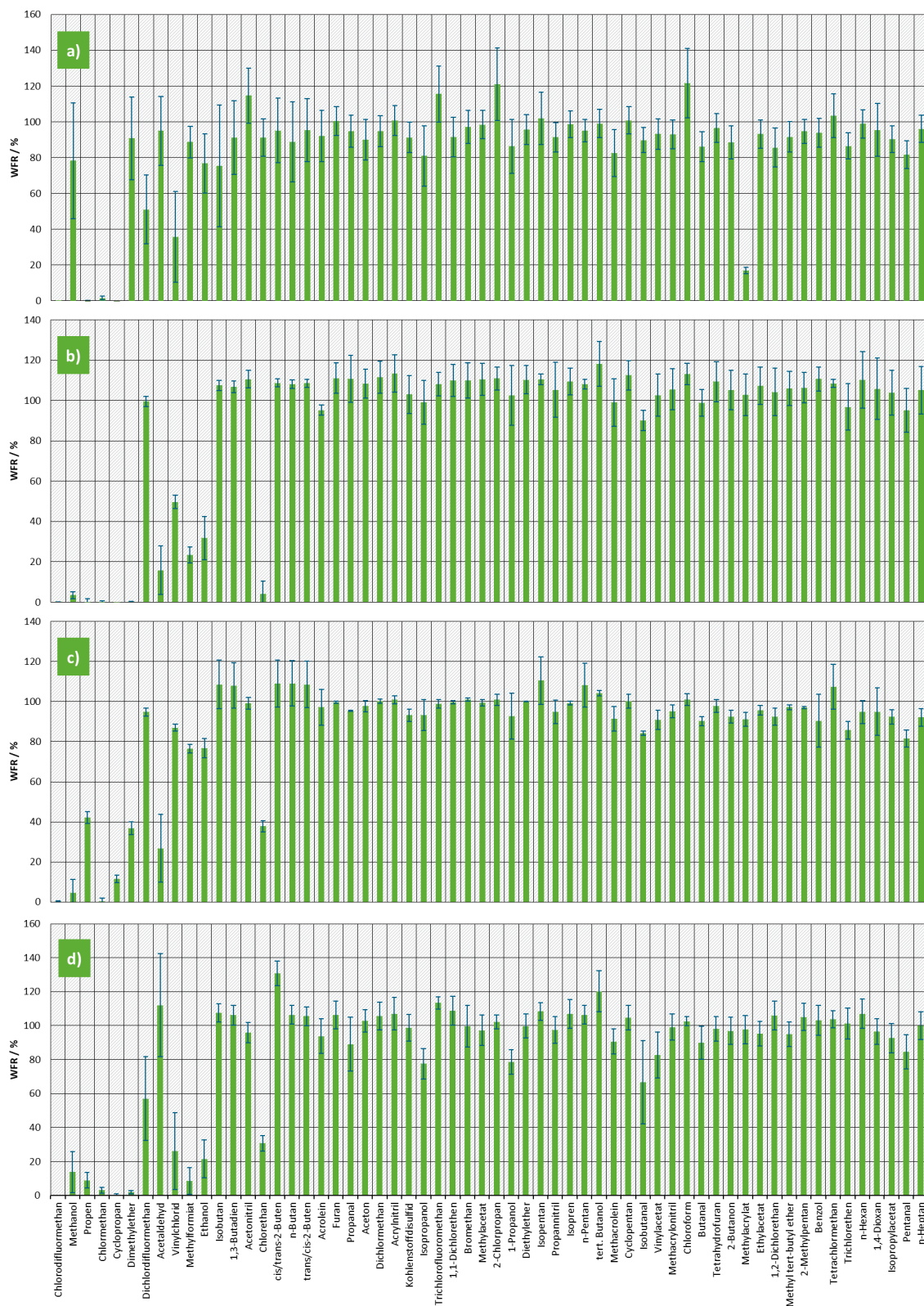
5.2.1 Carbograph 5TD

5.2.1.1 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungen der 60 Analyten nach verschiedenen Dotierungsarten sind in Abbildung 38 dargestellt. Für die Wiederfindungen in trockenem Stickstoff (Abbildung 38a) zeigten 51 von 60 Substanzen Wiederfindungen von über 70 %. Substanzen mit Wiederfindungsraten von über 70 % für beide Dotierungsmethoden mit befeuchteter Luft (Abbildung 38b und c) wurden für die Validierung der Methode ausgewählt.

Abbildung 38: Wiederfindungsraten der 60 Analyten auf Carbograph 5TD nach verschiedenen Arten der Dotierung: a) in trockenem Stickstoff ($n=15$), b) in befeuchteter Luft

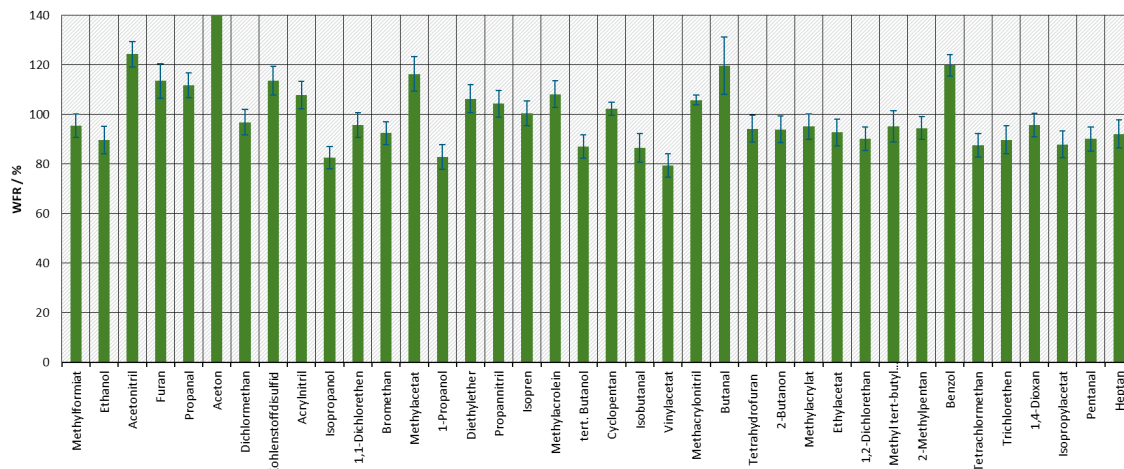
(n=3), c) in befeuchteter Luft über eine Spritzenpumpe (n=3), d) kurze Dotierung in trockenem Stickstoff gefolgt von Spülung mit befeuchteter Luft (n=7).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Abbildung 39: Wiederfindungsraten einiger Analyten auf Carbograph 5TD nach Dotierung eines methanolischen Flüssigstandards mit anschließender Spülung mit trockenem Stickstoff (n=3).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Nach dem 70 %-Kriterium kann die Methode für 11 Substanzen nicht validiert werden: Chlordifluormethan, Methanol, Propen, Chlormethan, Cyclopropan, Dimethylether, Acetaldehyd, Vinylchlorid, Methylformiat, Ethanol und Acetonitril. Diese Stoffe haben entweder eine sehr geringe Flüchtigkeit oder eine sehr hohe Polarität. Interessanterweise waren die Wiederfindungsraten von Methanol, Dimethylether, Acetaldehyd und Acetonitril in befeuchteter Luft sehr schlecht, während sie in trockenem Stickstoff zufriedenstellend waren. Das Wasser in der Luft wirkte dabei vermutlich als Lösungsmittel und verhinderte dadurch eine stärkere Wechselwirkung mit dem Sorptionsmittel. Im Vergleich dazu wiesen Ethanol, Vinylchlorid und Methylformiat hohe Wiederfindungsraten in befeuchteter Luft auf, wenn eine Spritzenpumpe verwendet wurde, während sie schlechte Wiederfindungsraten hatten, wenn das Gasgemisch auf einmal injiziert wurde. Bei den anderen nicht validierten Substanzen Chlordifluormethan, Propen, Chlormethan und Cyclopropan lag die Wiederfindungsrate bei jeder Aufstockungsart unter 70 %. In einer früheren Studie wurden Ethanol und Acetaldehyd validiert, aber die Röhrchen wurden nur in trockenem Stickstoff dotiert (Schieweck et al., 2018). Es kann festgestellt werden, dass Carbograph 5TD für die meisten Verbindungen mit Kohlenstoffzahl C₃ bis C₆ gut geeignet ist. Allerdings gilt das nur als Faustregel, da z.B. Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen wie Cyclopropan oder Propen nicht auf dem Adsorbensmittel sorbierten, wohingegen Verbindungen mit nur einem oder zwei Kohlenstoffatomen wie Tetrachlormethan oder Bromethan sehr gut aufgenommen wurden.

Nach Dotierung der methanolischen Lösungen lagen die Wiederfindungsraten bei allen validierten Substanzen mit Ausnahme von Aceton zwischen 79 und 120 % (Abbildung 39). Im Prinzip würden methanolische Lösungen im Vergleich zu Gasgemischen zu ähnlichen Quantifizierungsergebnissen führen, hat jedoch den Nachteil, dass das Methanol selbst nicht mehr als Analyt diesen kann. Des Weiteren besteht wie beim Wasser die Gefahr, dass durch das Lösungsmittel Substanzen aus dem Adsorbens herausgelöst werden und deshalb Überbefunde festgestellt werden könnten.

5.2.1.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Für 35 Stoffe konnten die Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) nach DIN 32645 (DIN, 2008) bestimmt werden. Für 14 weitere Stoffe, deren NG und BG aufgrund recht großer Streu-

ung im unteren Kalibrierbereich nicht nach dieser Methode bestimmt werden konnten, wurde der Wert BG₁ verwendet. Die ermittelten Werte können der Tabelle 16 entnommen werden. Für 11 Verbindungen konnten keine NG und BG bestimmt werden: Methanol, Propen, Chlormethan, Cyclopropan, Dimethylether, Dichlordifluormethan, Acetaldehyd, Vinylchlorid, Methylformiat, Ethanol und Acetonitril.

Für die überwiegende Mehrheit der Verbindungen liegt die erreichte BG weit unter den entsprechenden Richtwerten. Lediglich für Acrolein liegt die bei einer Luftprobe von 1 L ermittelte BG (47 µg/m³) über dem entsprechenden NIK-Wert (14 µg/m³). Bei Verwendung größerer Probenahmevolumina können niedrigere Bestimmungsgrenzen erreicht werden, doch muss auch dessen Einfluss auf das Ergebnis überprüft werden (Abschnitt 5.1.3).

Die hier vorgestellte Analyseverfahren wurde für ein sehr breites Spektrum an Substanzen optimiert. Unter Berücksichtigung weniger Analyten, insbesondere einer bestimmten Stoffgruppe, könnte eine weitere Optimierung der Methode zu einer weiteren Reduzierung der NG/BG führen.

Tabelle 16: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG/BG) auf Carbograph 5TD für die 49 validierten Substanzen.

	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)
Difluorchlormethan	15,5	50,4	
Isobutan	1,8	4,4	
1,3-Butadien	3,6	9,1	
Chlorethan	2,7	6,7	
<i>cis/trans</i> -2-Buten	3,2	7,9	
<i>n</i> -Butan	4,6	12,2	
<i>cis/trans</i> -2-Buten	3,0	7,6	
Acrolein			47,0
Furan			11,0
Propanal	7,8	22,5	
Aceton	3,2	9,6	
Dichlormethan	1,8	4,5	
Kohlenstoffdisulfid	2,3	6,3	
Acrylnitril			8,8
Isopropanol			21,0
Trichlormonofluormethan	21,3	102,3	
1,1-Dichlorethen	0,9	2,2	
Bromethan	2,1	5,3	
Methylacetat			21,0
2-Chlorpropan	11,4	30,4	

	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)
1-Propanol			54,0
Diethylether	2,5	6,3	
2-Methylbutan	4,2	10,5	
Propannitril			11,0
Isopren	2,5	6,6	
<i>n</i> -Pentan	2,4	6,0	
Methacrolein	2,5	6,2	
<i>tert</i> -Butanol	3,4	9,4	
Cyclopentan	1,4	3,6	
Isobutanal			11,0
Vinylacetat			18,0
Methacrylonitril	1,7	4,3	
Trichlormethan	17,9	71,9	
<i>n</i> -Butanal			13,0
Tetrahydrofuran			11,0
2-Butanon			12,0
Methylacrylat	1,8	4,7	
Ethylacetat			16,0
1,2-Dichlorethan	0,8	2,1	
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	0,8	1,9	
2-Methylpentan	1,6	4,0	
Benzol	4,6	15,6	
<i>n</i> -Hexan	3,3	8,1	
Tetrachlormethan	1,3	3,2	
Trichlorethen	1,0	2,5	
1,4-Dioxan			31,0
Isopropylacetat	2,3	5,7	
Pentanal	2,4	6,2	
<i>n</i> -Heptan	2,7	7,2	

5.2.1.3 Robustheit

Die Ergebnisse der Variation des Probenahmevolumens, des Probenahmevolumenstroms, der relativen Luftfeuchtigkeit und der Lagerdauer sind in Tabelle 17 dargestellt, ausgedrückt durch ihren Einfluss auf die Wiederfindungsrate. Als Referenzbedingungen werden ein PN-Volumen

von 0,8 L, ein PN-Volumenstrom von 80 mL/min sowie eine relative Luftfeuchtigkeit von 50 % herangezogen.

Ein signifikanter Einfluss des Probenahmevolumens wurde für Dichlordifluormethan und Chlorethan bei 1,6 L und für Dichlorethan bei 4,0 L beobachtet. Es kann angenommen werden, dass diese sehr flüchtigen Verbindungen mit Siedepunkten von 8,9 °C, 12,3 °C bzw. 40 °C durch das Adsorbensbett im Probenahmerohr brechen. Die Flüchtigkeit scheint jedoch nicht der einzige Faktor zu sein, der die Wechselwirkung der Verbindungen mit dem Adsorptionsmittel beeinflusst, da 1,3-Butadien (Siedepunkt: -4,5 °C), Buten (Siedepunkt: 0,9 °C) oder Trichlorfluormethan (Siedepunkt: 23,7 °C) kaum beeinflusst sind.

Die Variation des Luftdurchflusses bei der Probenahme hatte einen eher geringen Einfluss, mit Ausnahme von Dichlordifluormethan, bei dem ein Durchbruch bei 120 mL/min erfolgte. Chlorethan zeigte ein ähnliches Verhalten, allerdings in geringerem Umfang.

Bei Untersuchungen in Emissionsprüfkammern wird die relative Luftfeuchtigkeit normalerweise bei 50 % gehalten, jedoch können reale Innenraumluftproben höhere und niedrigere Werte aufweisen. Die Wiederfindungsraten der Alkohole Isopropanol, 1-Propanol und *tert*-Butanol stiegen bei niedrigerer Luftfeuchtigkeit (30 % rel. Feuchte) an. Sie weisen in der Tat eine bessere Wiederfindung auf dem Adsorptionsmittel auf, vermutlich, da sie mit weniger Wassermolekülen aus dem Luftstrom interagieren. Dagegen wurden bei den Verbindungen Dichlordifluormethan, Acrolein, Propanal und Isobutanal bei höherer Luftfeuchtigkeit (70 % rel. Feuchte) erhebliche Verluste bei der Wiederfindung beobachtet. Vermutlich binden sich diese polaren Substanzen an die Wassermoleküle der Zuluft. Andere polare Substanzen wie Methylacetat, Propannitril und 1,4-Dioxan blieben auf dem Adsorptionsmittel, sind aber auch weniger flüchtig.

Die Wiederfindung von Aceton und Methacrolein nahm während der Lagerung zu. Für Aceton kann die Erklärung darin liegen, dass es auch als Blindwert auf dem Rohr vorkommt und sich über die Lagerzeit im Adsorbens bildet. Bei einer Lagerungsdauer von 7 Tagen zeigte Isobutanal bereits signifikante Verluste, wohingegen 1-Propanol und *tert*-Butanol nur minimale Verluste aufwiesen. Die gleichen Ergebnisse wurden nach 14 Tagen Lagerung erzielt, mit Ausnahme von Dichlordifluormethan, das deutlich abgenommen hatte. Nach 28 Tagen wurden für die meisten weiteren polaren Substanzen wie Propanal, Bromethan, Butanal und Pentanal Verluste festgestellt.

Tabelle 17: Einfluss des Probenahmevolumens, des Probenahmevolumenstromes, der relativen Luftfeuchtigkeit und der Lagerungsdauer auf die Wiederfindungsrate verglichen mit den Referenzbedingungen (PN-Volumen 0,8 L, PN-Volumenstrom 80 mL/min, rel. Luftfeuchtigkeit 50 %, ohne Lagerung) für die 49 validierten Substanzen.

	Referenz	PN-Volumen / L		PN-Volumenstrom / (mL/min)		rel. Feuchte / %		Lagerungsdauer / Tage		
		1,6	4,0	40	120	30	70	7	14	28
Dichlordifluormethan	100%	10%	7%	113%	31%	94%	36%	113%	61%	90%
Isobutan	108%	116%	119%	101%	101%	106%	102%	119%	100%	89%
1,3-Butadien	107%	114%	112%	102%	100%	104%	100%	116%	102%	90%
Chlorethan	111%	23%	1%	104%	90%	101%	103%	118%	113%	98%
<i>cis/trans</i> -2-Buten*	109%	115%	115%	104%	102%	106%	103%	122%	110%	100%

	Referenz	PN-Volumen / L		PN-Volumenstrom / (mL/min)		rel. Feuchte / %		Lagerungsdauer / Tage		
		1,6	4,0	40	120	30	70	7	14	28
<i>n</i> -Butan	108%	118%	123%	104%	102%	106%	102%	121%	102%	96%
<i>trans/cis</i> -2-Buten*	109%	115%	115%	104%	102%	106%	103%	121%	109%	98%
Acrolein	95%	95%	89%	93%	87%	95%	83%	106%	101%	82%
Furan	111%	119%	119%	106%	104%	107%	110%	126%	124%	119%
Propanal	111%	111%	107%	110%	107%	109%	83%	115%	113%	72%
Aceton	108%	116%	116%	109%	108%	112%	108%	131%	139%	176%
Dichlormethan	111%	113%	32%	110%	108%	108%	109%	117%	110%	95%
Acrylnitril	103%	107%	98%	102%	103%	103%	104%	110%	102%	94%
Kohlenstoffdisulfid	113%	120%	121%	109%	110%	112%	112%	124%	121%	103%
Isopropanol	99%	99%	94%	100%	100%	111%	98%	96%	112%	103%
Trichlormonofluormethan	108%	107%	104%	101%	98%	103%	105%	116%	123%	117%
1,1-Dichlorethen	110%	116%	117%	106%	105%	108%	110%	118%	116%	110%
Bromethan	110%	113%	109%	108%	105%	105%	100%	105%	104%	50%
Methylacetat	110%	114%	112%	111%	108%	110%	107%	117%	115%	92%
2-Chlorpropan	111%	107%	101%	104%	101%	105%	107%	115%	122%	98%
1-Propanol	103%	105%	101%	105%	105%	127%	103%	89%	88%	70%
Diethylether	110%	114%	113%	110%	108%	109%	105%	118%	118%	114%
2-Methylbutan	110%	116%	116%	107%	105%	108%	103%	123%	112%	106%
Propannitril	105%	110%	108%	106%	107%	109%	109%	112%	103%	101%
Isopren	109%	115%	115%	105%	104%	107%	107%	120%	119%	110%
<i>n</i> -Pentan	108%	114%	113%	104%	102%	106%	102%	121%	102%	97%
<i>tert</i> -Butanol	99%	100%	98%	99%	101%	114%	103%	85%	86%	72%
Methylacrolein	118%	129%	127%	119%	116%	121%	129%	162%	145%	139%
Cyclopentan	112%	119%	122%	109%	108%	108%	109%	122%	124%	114%
Isobutanal	90%	85%	84%	91%	91%	85%	68%	51%	58%	28%
Vinylacetat	103%	104%	97%	88%	107%	103%	100%	112%	117%	72%
Methacrylonitril	106%	110%	108%	107%	106%	106%	105%	114%	110%	107%
Trichlormethan	113%	110%	103%	107%	104%	105%	104%	122%	136%	122%
Butanal	99%	103%	102%	98%	96%	98%	92%	103%	110%	68%

	Referenz	PN-Volumen / L		PN-Volumenstrom / (mL/min)		rel. Feuchte / %		Lagerungsdauer / Tage		
		1,6	4,0	40	120	30	70	7	14	28
Tetrahydrofuran	109%	114%	112%	110%	110%	110%	107%	116%	113%	109%
2-Butanon	105%	110%	108%	107%	105%	108%	104%	114%	121%	103%
Methylacrylat	103%	108%	105%	103%	101%	105%	104%	111%	107%	100%
Ethylacetat	107%	112%	110%	108%	106%	108%	106%	116%	115%	109%
1,2-Dichlorethan	104%	110%	108%	106%	104%	109%	106%	108%	101%	90%
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	106%	109%	108%	107%	107%	110%	105%	107%	109%	104%
2-Methylpentan	106%	111%	111%	104%	104%	105%	104%	114%	114%	109%
Benzol	111%	114%	118%	112%	110%	112%	110%	126%	123%	124%
Tetrachlormethan	97%	102%	100%	98%	96%	99%	99%	101%	100%	88%
Trichlorethen	110%	117%	114%	112%	111%	114%	114%	118%	109%	106%
<i>n</i> -Hexan	108%	113%	112%	106%	104%	105%	102%	121%	112%	104%
1,4-Dioxan	106%	113%	109%	110%	110%	118%	114%	108%	99%	100%
Isopropylacetat	104%	108%	106%	105%	103%	107%	104%	109%	106%	103%
Pentanal	95%	100%	97%	97%	94%	100%	93%	93%	88%	55%
<i>n</i> -Heptan	105%	111%	109%	106%	105%	106%	107%	115%	108%	106%

5.2.1.4 Messunsicherheit

Die Ergebnisse der kombinierten Messunsicherheit auf das Kalibrierungslevel Cal9 (Anhang D.1) sind in Tabelle 18 dargestellt. Für Isobutanal und Methylacrylat wurde sie nicht berechnet, da die Gasstandards aufgrund fehlender Chemikalien nicht für eine dritte Wiederholung hergestellt werden konnten. Auch für *n*-Heptan wurden die Ergebnisse nicht berechnet, da es nicht zu den Zielsubstanzen gehörte.

Bei den meisten Verbindungen lagen die Unsicherheiten unter 35 %, was für derart flüchtige Verbindungen zufriedenstellend ist. Lediglich bei Dichlordifluormethan und Pentanal waren sie besonders erhöht (91 % bzw. 73 %). Bei Dichlordifluormethan wurden hohe Abweichungen bei der GC/MS-Messung festgestellt. Da diese Abweichungen dreimal in die Berechnung eingehen, ist die tatsächliche Messunsicherheit wahrscheinlich geringer, kann aber hier nicht zuverlässig bestimmt werden. Bei Pentanal wird der hohe Wert der Messunsicherheit durch die hohe Standardabweichung bei der Herstellung der Standards (34 %) verursacht. Da die Lösungen in drei verschiedenen Jahren hergestellt wurden und das Pentanalsignal über die Zeit abnahm, scheint Pentanal in der Lösung der Gruppe 5 über einen derart langen Zeitraum instabil zu sein.

Tabelle 18: Kombinierte Messunsicherheit ($k=2$) der Methode mit Carbograph 5TD bei Messung des Kalibrierstandards Cal9 für die 49 validierten Substanzen.

	$U(c_{i,GM})/c_{i,GM}$	$u_{\%}(V_{inj})$	$u(cal_i)/m_{i,ber}$	$u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	$u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$
Dichlordifluormethan	14%	1%	8%	42%	91%
Isobutan	4%	1%	1%	12%	26%
1,3-Butadien	3%	1%	1%	12%	26%
Chlorethan	12%	1%	5%	11%	35%
<i>cis/trans</i> -2Buten	4%	1%	1%	12%	25%
<i>n</i> -Butan	4%	1%	1%	13%	28%
<i>trans/cis</i> -2Buten	4%	1%	1%	12%	25%
Acrolein	5%	1%	1%	9%	20%
Furan	8%	1%	4%	7%	23%
Propanal	13%	1%	3%	7%	30%
Aceton	8%	1%	5%	6%	23%
Dichlormethan	5%	1%	5%	7%	19%
Acrylnitril	7%	1%	4%	6%	21%
Kohlenstoffdisulfid	7%	1%	5%	8%	24%
Isopropanol	8%	1%	5%	8%	25%
Trichlormonofluormethan	13%	1%	2%	8%	31%
1,1-Dichlorethen	7%	1%	4%	8%	23%
Bromethan	7%	1%	3%	7%	21%
Methylacetat	7%	1%	4%	6%	21%
2-Chlorpropan	12%	1%	1%	10%	31%
1-Propanol	9%	1%	5%	8%	27%
Diethylether	9%	1%	4%	7%	24%
2-Methylbutan	5%	1%	1%	11%	24%
Propannitril	10%	1%	4%	6%	25%
Isopren	2%	1%	4%	8%	18%
<i>n</i> -Pentan	5%	1%	1%	12%	26%
<i>tert</i> -Butanol	9%	1%	4%	8%	25%

	$U(c_{i,GM})/c_{i,GM}$	$u_{\%}(V_{inj})$	$u(cal_i)/m_{i,ber}$	$u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	$u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$
Methylacrolein	7%	1%	6%	5%	21%
Cyclopentan	4%	1%	3%	8%	18%
Vinylacetat	7%	1%	3%	15%	33%
Methacrylonitril	8%	1%	4%	6%	21%
Trichlormethan	13%	1%	2%	8%	30%
Butanal	4%	1%	6%	7%	20%
Tetrahydrofuran	11%	1%	4%	5%	26%
2-Butanon	8%	1%	5%	6%	23%
Ethylacetat	7%	1%	4%	5%	20%
1,2-Dichlorethan	7%	1%	5%	5%	20%
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	8%	1%	4%	5%	21%
2-Methylpentan	5%	1%	3%	8%	20%
Benzol	8%	1%	5%	5%	22%
Tetrachlormethan	6%	1%	3%	5%	17%
Trichlorethen	6%	1%	5%	4%	18%
<i>n</i> -Hexan	6%	1%	1%	9%	22%
1,4-Dioxan	10%	1%	6%	6%	26%
Isopropylacetat	5%	1%	4%	5%	17%
Pentanal	35%	1%	5%	6%	73%

5.2.2 Kombination Carbograph 5TD:Carbosieve™ SII (1:3) – 5TDSII4

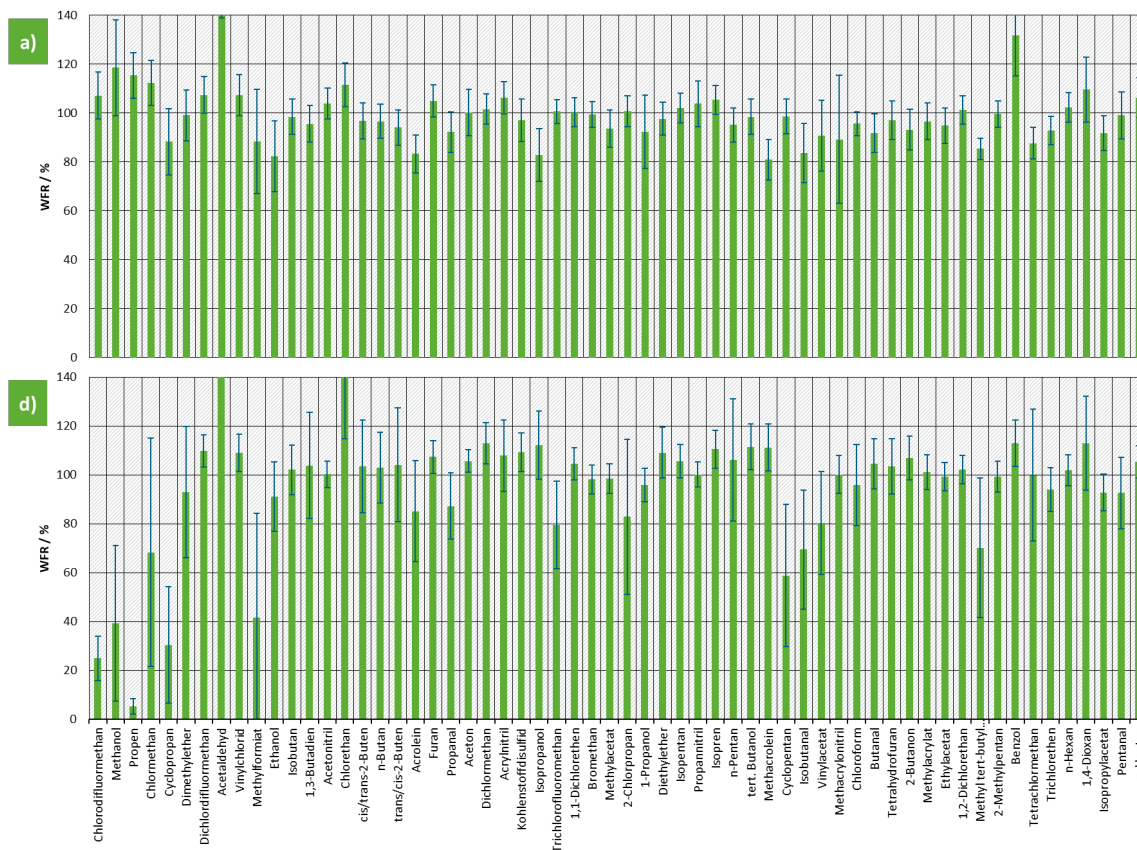
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Validierung mit der Adsorbenskombination Carbograph 5TD:Carbosieve™ SII, die im Verhältnis 1:3 in das Desorptionsrohr gefüllt wurden, dargestellt. Diese Kombination zeigte in Bezug auf die Wiederfindungsrate deutliche Stärken bei den besonders flüchtigen Verbindungen im Vergleich zum Carbograph 5TD. Während die WFR von Carbograph 5TD bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Luft kaum beeinträchtigt wird, muss sie bei der Kombination 5TDSII4 aufgrund der Hydrophilie des Carbosieve™ SII berücksichtigt werden, d.h. es erfolgte ein Trocknungsschritt vor jeder Analyse. Somit werden im Folgenden stets die Dotierungen mit trockener und befeuchteter Luft gegenübergestellt. Die Vorgehensweise erfolgte grundsätzlich analog zu Abschnitt 5.2.1.

5.2.2.1 Wiederfindungsrate

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate auf dem 5TDSII4-Rohr wurden nur die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Szenarien a) und d) verwendet, die direkt den Einfluss der Luftfeuchtigkeit zeigen. Die Ergebnisse sind der Abbildung 40 zu entnehmen. Vor der Analyse wurden die Rohre aus Szenario d) noch mit 0,8 L trockenem Stickstoff (10 min bei 80 mL/min) getrocknet. Unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit bestätigt sich, dass sich durch den Zusatz der Carbosieve™ SII-Phase die Aufnahmefähigkeit deutlich verbessert hat gegenüber der reinen Carbograph 5TD-Phase (vgl. Abbildung 38). Die WFR sämtlicher Verbindungen, insbesondere die der flüchtigsten Komponenten im vorderen Bereich des Chromatogramms liegen bei über 80 % (Abbildung 40a). In Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit sind aber auch hier deutliche Verluste bei einigen Verbindungen zu sehen. Dennoch liegen die WFR im vorderen Bereich des Chromatogramms für die meisten Komponenten höher als beim reinen Carbograph 5TD, wobei beim Kombinationsrohr noch die Trocknungssequenz zu berücksichtigen ist. Wie in Abbildung 40d ersichtlich, wird für VVOC wie Difluorchlormethan, Methanol, Propen, Chlormethan und Cyclopropan der Einfluss des Wassers zwar deutlich, jedoch liegen die WFR für diese Stoffe deutlich über den der Vergleichsmessungen in Abbildung 38d, Difluorchlormethan ist auf Carbograph 5TD kaum nachzuweisen. Des Weiteren erreichen die Verbindungen Dimethylether, Dichlordifluormethan, Vinylchlorid und Ethanol WFR von deutlich über 80 % und teilweise bis zu 100 %. Hier zeigt sich trotz des für die Thermodesorption notwendigen Trocknungsschritts ein Vorteil der Kombination gegenüber dem Einzeladsorbens. Es muss jedoch abgewogen werden, ob der Nutzen dem zusätzlichen Aufwand durch die (manuelle) Trocknung überwiegt, denn vor allem im vorderen Bereich des Chromatogramms liegen weiterhin große Verluste und eine große Schwankungsbreite der Werte vor. Aufgrund der Unterschreitung des 70 %-Kriteriums kann die Methode für die sieben Substanzen Difluorchlormethan, Methanol, Propen, Chlormethan, Cyclopropan, Methylformiat und Cyclopentan nicht validiert werden. Weil Aceton und Acetaldehyd als Blindwerte auf Carbograph 5TD identifiziert wurden (vgl. Abschnitt 5.2.1.3), wurden diese ebenfalls aus der Validierung genommen.

Partielle Verschlechterungen sind bei den WFR von Cyclopentan und Methyl-*tert*-butylether zu beobachten.

Abbildung 40: Wiederfindungsraten der 60 Analyten auf 5TDSII4 nach verschiedenen Arten der Dotierung: a) in trockenem Stickstoff ($n=18$), d) kurze Dotierung in trockenem Stickstoff gefolgt von Spülung mit befeuchteter Luft ($n=12$).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n : Anzahl der Wiederholungsmessungen

5.2.2.1.1 Kommerzielle technische Lösungen zur Trocknung von Probenahmerohren – Vergleich zwischen manueller Trocknung und im Analysengerät integrierter Trocknung

Die im Abschnitt 5.2.2.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass je nach Wahl des Adsorbens der Einfluss der Luftfeuchtigkeit Auswirkung auf das Messergebnis hat. Bei hygroskopischen Sorptionsmitteln muss, wie beschrieben, immer ein Trocknungsschritt vor der Analyse erfolgen. Weil die technischen Voraussetzungen nicht vorhanden waren, musste in dieser Arbeit die Trocknung manuell erfolgen. In der Praxis, insbesondere im Routinebetrieb, würde dies einen zusätzlichen Aufwand bedeuten. Eine geräteintegrierte, automatische Trocknung wäre daher wünschenswert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach bereits existierenden Lösungen auf dem Markt recherchiert. Weil das Problem des Wassermanagements bekannt ist, gibt es vereinzelt Hersteller, die eine geräteintegrierte Trocknungsmöglichkeit anbieten. Wie in Abschnitt 4.3.2.1 ausführlich dargelegt, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten ein Thermodesorptionsrohr trockenerspülen: entweder entgegen der Probenahmerichtung (oft „dry purge“ genannt) oder in PN-Richtung (oft mittels eines „ISTD addition accessory“). Am weitesten verbreitet scheint der „dry purge“-Modus zu sein. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dazu zeigten jedoch, dass gerade die Spülung entgegen der Probenahmerichtung aufgrund zum Teil erheblicher Verluste an Analyten problematisch ist. Die Recherche erbrachte allerdings auch, dass

dieses Problem ebenfalls erkannt wurde und es Entwicklungen in diese Richtung gibt. Für Vergleichsmessungen wurde uns von einem deutschen Hersteller von Analysengeräten ein komplettes Messsystem inklusive eines Prototyps der Trocknungseinheit zur Verfügung gestellt, welches die Desorptionsrohre in Probenahme-richtung mit trockenem Inertgas spült.

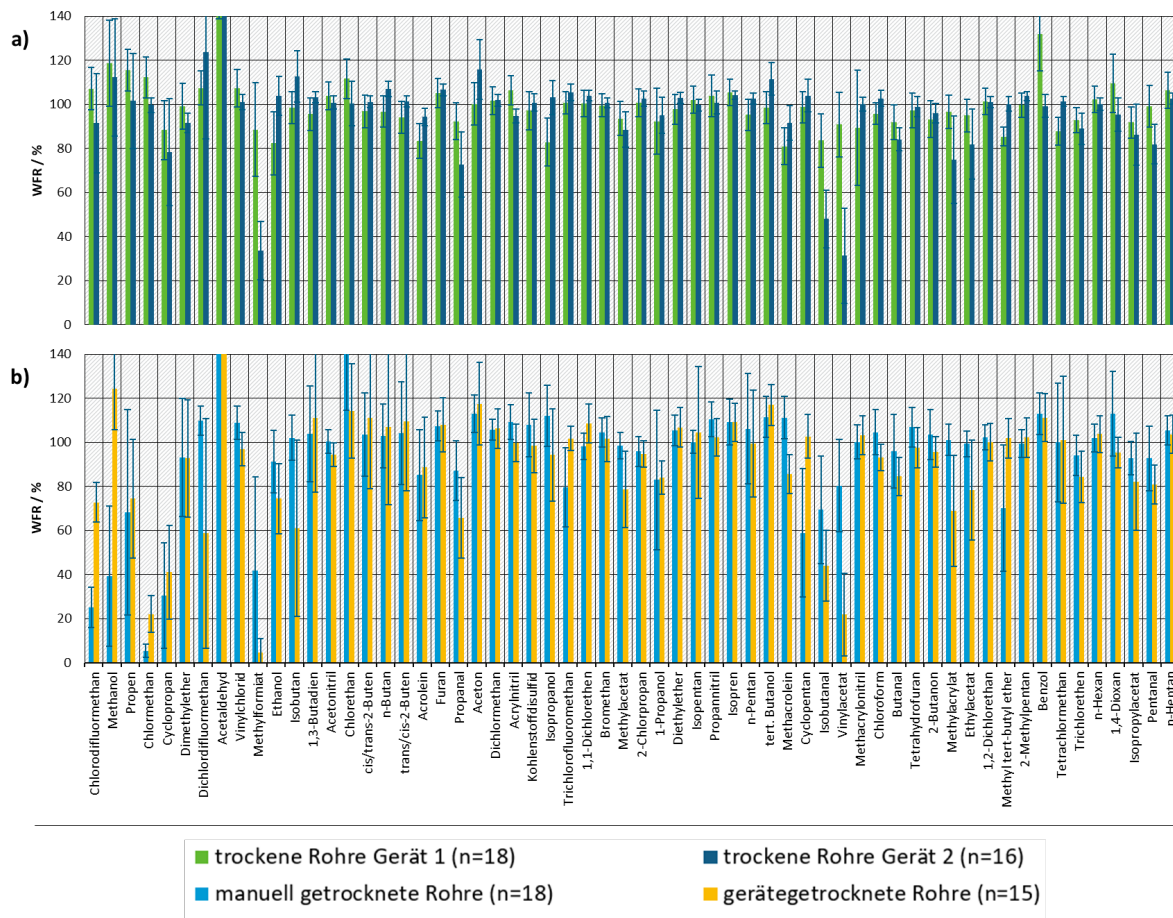
Für die Vergleichsmessungen wurden beide Systeme, also jenes, welches während sämtlicher Arbeiten im Projekt verwendet wurde (Gerät 1) und das Testgerät (Gerät 2) weitestgehend aufeinander abgestimmt. Spezifische Unterschiede, die Einfluss auf das Ergebnis haben könnten, sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Gegenüberstellung technischer Unterschiede der Geräte 1 und 2.

	Gerät 1	Gerät 2
<u>Probenaufgabe/manuelle Injektion zur Bestimmung Referenzwert für WFR</u>		
Liner	2 mm ID	AD 3 mm (ID 2 mm); Länge: 78 mm
Injektion	manuelle Injektion über Split-/Splitlos- Injektor	manuelle Injektion über TD-System
Kühlfalle	nicht vorhanden	ja
<u>Thermodesorption</u>		
Liner	AD 3 mm (ID 2 mm); Länge: 71 mm	AD 3 mm (ID 2 mm); Länge: 78 mm
Rohre	Glassrohre	Metallrohre
	(178 x 6 x 4) mm (L x AD x ID)	(88,9 x 6,35 x 4,95) mm (L x AD x ID)
<u>Adsorbens</u>		
Länge Bett gesamt	60 mm	38,4 mm
a.d	6 mm	6,4 mm
i.d	4 mm	5 mm
SII	15 mm	9,6 mm
5TD	45 mm	28,8 mm
Kaltaufgabesystem	ja	ja
Trocknung	extern	im System

Die auf beiden Systemen erzielten WFR für trocken dotierte sowie für mit befeuchteter Luft (50 % rel. Feuchte) beaufschlagter und sowohl manuell als auch systemintegriert getrockneter Rohre sind in Abbildung 41 dargestellt. Es wurde hierfür das 60-komponentige Prüfgasgemisch verwendet.

Abbildung 41: Gegenüberstellung der WFR: a) an beiden Geräten vermessene trocken beaufschlagte Rohre; b) an Gerät 1 vermessene manuell getrocknete Rohre und an Gerät 2 systemintegriert getrocknete Rohre.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

n: Anzahl der Wiederholungsmessungen

Beide Systeme arbeiten vergleichbar. Bei den trocken dotierten Rohren (Abbildung 41a) gibt es bei wenigen Verbindungen Unterschiede bei der WFR, wie bei Methylformiat, *tert*-Butanol, Isobutanol, Vinylacetat, Methyl-*tert*-butylether, Benzol und n-Hexan. Die meisten Verbindungen liegen jedoch sehr dicht beieinander. Unterschiede zeigen sich auch bei den Schwankungsbreiten der Wiederholungsmessungen, jedoch sind diese auch hier klein und einander ähnlich. Ein ähnliches Bild erhält man bei den mit befeuchteter Luft dotierten und sowohl manuell als auch systemintegriert getrockneten Rohren. Auffallend ist das sehr gute Ergebnis für Methanol ($(124 \pm 19) \%$) beim Gerät 2, welches in Anbetracht der hohen Anzahl an Wiederholungsmessungen ($n=15$) signifikant ist. Auch Difluorchlormethan und Cyclopentan zeigten deutlich größere WFR bei Gerät 2. Bis auf einen weiteren signifikanten Unterschied zwischen beiden Geräten bei Vinylacetat stimmen auch hier die übrigen Ergebnisse gut überein.

Dieser Vergleich zeigt die sehr gute Übertragbarkeit der Methode von einem Messsystem auf ein anderes. Hervorzuheben sind die unterschiedlichen Rohre. Beide enthielten die identische Menge jeden Adsorbens, welche aber aufgrund der verschiedenen Geometrien, insbesondere des Innendurchmessers, unterschiedliche Bettlängen aufwiesen. Grundsätzlich liegt die Vermutung nahe, dass bei einem kürzeren Adsorbensbett bei der Trocknung mit größeren Verlusten gerechnet werden sollte, was aber aufgrund der überwiegenden Übereinstimmung der WFR auf

beiden Rohrtypen nicht bestätigt wird. Eine Untersuchung des Rohrtyps von Gerät 2 hinsichtlich möglicher Verluste bei unterschiedlichen Probenahmeverolumina würde hierüber Klarheit bringen, wurde im Rahmen dieses Projekts jedoch nicht durchgeführt.

5.2.2.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ergebnisse für die NG und BG sind in Tabelle 20 aufgelistet. Für die Komponenten Acetaldehyd, Isobutanal und Vinylacetat konnte keine Bestimmung vorgenommen werden, wenn das Rohr mit feuchter Probenluft dotiert wurde. Hier streuten die Werte derart stark, dass keine Kalibrierkurven zu erhalten waren, die zur Ableitung der Werte herangezogen werden konnten. Für die übrigen Verbindungen konnten zwar Kalibrierkurven mit Bestimmtheitsmaßen r^2 von über 0,99 erstellt werden, jedoch müssen sie für Cyclopropan, Dimethylether, Acetonitril, Methyl-*tert*-butylether angezweifelt werden, da Wiederholungsmessungen auch hier starke Schwankungen aufwiesen (vgl. Abbildung 40d). Sie sind daher auch nicht in Tabelle 20 angegeben.

Die Werte für Carbograph 5TD und für 5TDSII4 sind prinzipiell vergleichbar, größtenteils für 5TDSII4 sogar kleiner (Abschnitt 5.2.1.2). Hier besteht jedoch die Einschränkung, dass für die Ermittlung der Werte mit 5TDSII4 weniger Wiederholungen ($n=2$) durchgeführt wurden als mit Carbograph 5TD (mind. $n=3$). Bei den Substanzen 1,1-Dichlorethen, Methacrolein und Trichlorethen konnten keine Unterschiede zwischen den Sorbenzien unter Realbedingungen (mit befeuchteter Luft) festgestellt werden. Allerdings wird auch hier der starke Einfluss der Luftfeuchtigkeit deutlich. Richtwerte, soweit vorhanden (vgl. Anhang B.1), werden unterschritten. Acrolein, mit einem niedrigen NIK-Wert von $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, weist eine Bestimmungsgrenze von 9,8 ng absoluter Beladung auf. Für eine sichere Bestimmung von Acrolein ist die Erhöhung des Probenahmeverolumens zu empfehlen.

Tabelle 20: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG/BG) auf der Kombination 5TDSII4 für die 51 validierten Verbindungen.

	trockene Luft			befeuchtete Luft		
	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)
Cyclopropan	0,1	0,5		---	---	---
Dimethylether	0,1	0,4		0,7	2,4	---
Dichlordifluormethan	0,2	0,8				14,3
Vinylchlorid	0,1	0,3		1,0	3,6	
Ethanol	1,2	4,2				5,4
Isobutan	0,1	0,5		1,0	3,5	
1,3-Butadien	0,1	0,4		0,7	2,5	
Chlorethan	0,1	0,4		0,9	3,2	
Acetonitril	1,2	5,7				2,2
<i>cis/trans</i> -2-Buten	0,1	0,3		1,1	3,8	
<i>n</i> -Butan	0,1	0,5		1,0	3,5	
<i>trans/cis</i> -2-Buten	0,1	0,4		0,9	3,3	

	trockene Luft			befeuchtete Luft		
	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)
Acrolein	0,3	2,5		2,8	9,8	
Furan	0,3	1,1		0,4	1,5	
Propanal	2,4	8,7		2,5	8,9	
Dichlormethan	0,4	1,6		0,6	2,3	
Kohlenstoffdisulfid	1,2	4,1		1,1	4,0	
Acrylnitril	0,3	1,2		0,8	3,0	
Isopropanol	0,8	2,8				10,7
Trichlormonofluormethan	0,2	0,9		2,2	7,7	
1,1-Dichlorethen	0,3	1,1		0,6	2,1	
Bromethan	0,6	2,1		0,8	2,8	
Methylacetat	2,3	8,0		1,0	3,8	
1-Propanol			9,0			10,8
Diethylether	0,6	2,3		1,3	4,6	
2-Methylbutan	0,2	0,6		1,2	4,3	
Propannitril	0,5	1,8		1,2	4,3	
Isopren	0,5	2,0		2,3	8,6	
<i>n</i> -Pentan	0,2	0,6		1,1	4,0	
Methacrolein	0,9	3,3		1,9	6,9	
<i>tert</i> - Butanol	0,7	2,5		1,2	4,5	
Isobutanal			7,2	---	---	---
Vinylacetat	2,8	10,3		---	---	---
Methacrylonitril	0,3	1,2		0,8	2,9	
Trichlormethan	0,5	1,9		2,1	7,4	
Butanal	1,4	5,1		1,1	3,9	
Tetrahydrofuran	0,6	2,1		0,9	3,3	
2-Butanon	0,6	2,1		0,8	3,0	
Methylacrylat	0,4	1,5		0,5	1,9	
Ethylacetat	0,6	2,1		1,0	3,6	
1,2-Dichlorethan	0,5	1,7		0,6	2,1	
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	0,5	1,8		---	---	---
2-Methylpentan	0,4	1,6		0,6	2,3	

	trockene Luft			befeuchtete Luft		
	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)	NG (ng)	BG (ng)	BG ₁ (ng)
Benzol	0,8	2,7		0,8	2,8	
<i>n</i> -Hexan	0,2	0,6		1,4	4,9	
Tetrachlormethan	0,3	1,2		0,6	2,3	
Trichlorethen	0,5	1,8		0,7	2,4	
1,4-Dioxan	1,0	3,4				6,2
Isopropylacetat	2,1	7,4		1,1	4,1	
Pentanal	0,6	2,3		0,8	3,0	
<i>n</i> -Heptan	0,05	0,2		0,1	0,3	

5.2.2.3 Robustheit

In den Tabellen 19 und 20 sind die Ergebnisse der Robustheitsuntersuchungen der mit dem VVOC-Gemisch beladenen Kombinationsrohre 5TDSII4 dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben. Im Gegensatz zu den Rohren, die mit 50 % befeuchteter Luft beaufschlagt wurden, wurde für die Trocknung der mit 70 % befeuchteter Luft beaufschlagten Rohre das durchgeleitete Trocknungsgasvolumen auf 1,2 L erhöht. Um den Einfluss des Wassergehalts in der Probenluft beurteilen zu können, wurden für die Lagerversuche Desorptionsrohre sowohl mit feuchter als auch mit trockener Probenluft dotiert. Es wurde zudem verglichen, welchen Einfluss es hat, die beprobten Rohre nach der Probenahme zu trocknen und dann einzulagern bzw. mit der beaufschlagten Feuchtigkeit einzulagern.

Es ist auffällig, dass der Referenzwert bei den ersten Verbindungen in Tabelle 21 bis Dimethylether deutlich niedriger ist als die Werte der Robustheitsuntersuchung. Das gilt ebenfalls für die WFR von Methylformiat, welche generell von Messung zu Messung stark schwankt. Weitgehend ist der Vergleich mit dem Referenzwert (WFR bei einem PN-Volumen von 0,8 L, einem PN-Volumenstrom von 80 mL/min und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 50 %) plausibel.

Die beobachteten Schwankungen, die bei Wiederholungsmessungen besonders bei den flüchtigsten und polaren Komponenten wie Dimethylether auftreten, scheinen den Einfluss der Luftfeuchtigkeit widerzuspiegeln. Das wird durch ein starkes Absinken der WFR bei der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 30 % auf 70 % bestätigt.

Das Probenahmenvolumen hat keine signifikanten Auswirkungen auf die Wiederfindungsrate. Lediglich bei den VVOC Isopropanol, 1-Propanol, *tert*-Butanol sowie 1,4-Dioxan ist ein Absinken bei der Erhöhung des Luftdurchsatzes von 1,6 L auf 4,0 L zu beobachten.

Bei der Variation des Probenahmenvolumenstroms konnte kein Einfluss auf die WFR festgestellt werden.

Tabelle 21: Einfluss des Probenahmenvolumens, des Probenahmenvolumenstromes und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Wiederfindung des Kombinationsrohres 5TDSII4. Die Wiederfindungsraten werden mit den Referenzbedingungen (PN-Volumen 0,8 L, PN-Volumenstrom 80 mL/min, rel. Luftfeuchtigkeit 50 %) für die 51 validierten Verbindungen verglichen.

	Referenz	PN-Volumen / L		PN-Volumenstrom / (mL/min)		Rel. Feuchte / %	
		1,6	4,0	40	120	30	70
Dimethylether	85%	124%	123%	71%	72%	93%	38%
Dichlordifluormethan	109%	123%	121%	89%	88%	105%	72%
Vinylchlorid	105%	119%	119%	95%	93%	105%	105%
Ethanol	87%	76%	61%	59%	59%	81%	86%
Isobutan	96%	119%	119%	73%	73%	95%	95%
1,3-Butadien	89%	116%	118%	69%	70%	89%	85%
Chlorethan	101%	117%	116%	79%	79%	99%	100%
Acetonitril	125%	114%	102%	94%	97%	121%	127%
<i>cis/trans</i> -2-Buten	91%	120%	121%	70%	71%	91%	88%
<i>n</i> -Butan	94%	118%	119%	72%	73%	95%	92%
<i>trans/cis</i> -2-Buten	88%	116%	117%	68%	69%	89%	85%
Acrolein	72%	104%	107%	64%	65%	73%	65%
Furan	106%	109%	107%	81%	82%	106%	106%
Propanal	86%	96%	95%	61%	60%	84%	83%
Dichlormethan	106%	104%	105%	81%	81%	102%	105%
Kohlenstoffdisulfid	106%	110%	108%	82%	84%	109%	104%
Acrylnitril	99%	98%	97%	75%	76%	99%	96%
Isopropanol	90%	80%	69%	65%	65%	78%	89%
Trichlormonofluormethan	103%	114%	111%	84%	84%	96%	108%
1,1-Dichlorethen	101%	105%	104%	84%	84%	100%	103%
Bromethan	97%	104%	102%	83%	84%	96%	95%
Methylacetat	97%	94%	95%	86%	86%	92%	96%
2-Chlorpropan	98%	111%	108%	84%	85%	97%	98%
1-Propanol	104%	81%	64%	67%	67%	90%	101%
Diethylether	103%	99%	99%	82%	82%	97%	105%
2-Methylbutan	97%	118%	118%	75%	75%	96%	95%
Propannitril	110%	99%	94%	79%	80%	107%	110%

	Referenz	PN-Volumen / L		PN-Volumenstrom / (mL/min)		Rel. Feuchte / %	
		1,6	4,0	40	120	30	70
Isopren	105%	107%	106%	82%	83%	106%	105%
<i>n</i> -Pentan	89%	112%	114%	70%	70%	89%	89%
Methacrolein	108%	100%	100%	82%	82%	101%	108%
<i>tert</i> -Butanol	68%	84%	73%	66%	66%	77%	64%
Isobutanal	67%	86%	84%	64%	64%	73%	66%
Vinylacetat	79%	92%	91%	82%	83%	78%	82%
Methacrylonitril	97%	95%	93%	84%	85%	93%	96%
Trichlormethan	98%	105%	105%	85%	85%	89%	102%
<i>n</i> -Butanal	89%	92%	90%	77%	77%	90%	87%
Tetrahydrofuran	103%	93%	91%	84%	84%	95%	104%
2-Butanon	98%	89%	88%	82%	76%	92%	99%
Methylacrylat	99%	93%	91%	75%	75%	95%	90%
Ethylacetat	100%	91%	89%	82%	82%	93%	100%
1,2-Dichlorethan	104%	99%	97%	86%	87%	100%	108%
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	76%	86%	85%	76%	76%	83%	77%
2-Methylpentan	98%	101%	102%	79%	81%	99%	101%
Benzol	115%	129%	103%	104%	107%	105%	126%
<i>n</i> -Hexan	82%	105%	106%	72%	73%	82%	81%
Tetrachlormethan	91%	91%	85%	78%	78%	88%	99%
Trichlorethen	104%	100%	96%	82%	83%	98%	108%
1,4-Dioxan	123%	96%	75%	78%	79%	103%	129%
Isopropylacetat	95%	90%	87%	75%	75%	90%	93%
Pentanal	94%	92%	89%	72%	72%	94%	93%
<i>n</i> -Heptan	106%	101%	96%	81%	82%	103%	106%

Für die Lagerversuche wurden verschiedene Szenarien getestet:

- ▶ Sechs Rohre wurden mit feuchter Spülluft mit dem VVOC/VOC-Gemisch beaufschlagt, direkt danach mit trockenem Inertgas getrocknet und eingelagert.
- ▶ Sechs Rohre wurden mit trockener Spülluft mit dem VVOC/VOC-Gemisch beaufschlagt und eingelagert.
- ▶ Zwei Rohre wurden mit feuchter Spülluft mit dem VVOC/VOC-Gemisch beaufschlagt und eingelagert. Unmittelbar vor der Vermessung (hier nur nach 7 Tagen Lagerungsdauer) wurden die Rohre mit trockenem Inertgas getrocknet.

Jede Messung erfolgte in Doppelbestimmung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 gelistet. Teilweise sind die Entwicklungen der Wiederfindungsrate schwer zu interpretieren, wenn sie mit dem unter Referenzbedingungen bestimmten Wert verglichen werden. Das kann auch statistische Ursachen haben, da die Anzahl der Messungen für jeden Wert lediglich bei $n=2$ liegt. Insbesondere die flüchtigsten Verbindungen im Chromatogramm schwanken sehr stark. Vermutlich wird an dieser Stelle der Einfluss der Luftfeuchtigkeit zum Tragen kommen. Verglichen mit den für sieben Tage feucht eingelagerten Rohren, die unmittelbar vor der Analyse getrocknet wurden, ergeben sich größere WFR. Vermutlich ist das auf die längere Verweilzeit der Analyten, verbunden mit einer größeren Wechselwirkungszeit mit dem Adsorbens, zurückzuführen. Diese Zeit steht den Analyten nicht zur Verfügung, wenn sie unmittelbar nach der PN getrocknet werden.

Allerdings lassen sich im Vergleich mit den Werten der trocken dotierten Rohre die auftretenden Schwankungen nicht ausschließlich auf die Luftfeuchtigkeit zurückführen. Auch hier schwanken die Werte für die WFR im vorderen Bereich des Chromatogramms. Im weiteren Verlauf sind die Werte jedoch plausibel, d.h. sie bleiben entweder konstant bzw. in der gleichen Größenordnung wie der Ausgangswert oder nehmen tatsächlich über die Lagerungszeit ab. Auch sind zunehmende Werte zu beobachten, die teilweise auch erklärbar sind. Wie in Abschnitt 5.2.1.3 bereits erläutert, werden Acetaldehyd und Aceton auf Carbograph 5TD als Blindwerte gefunden, die sich auf dem Adsorbens mit der Zeit bilden und daher auch über die Lagerungsdauer zunehmen.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen ableiten, dass die meisten Verbindungen über einen längeren Zeitraum auf dem Kombinationsrohr stabil bleiben. Auch müssen die Rohre nicht unmittelbar nach der PN getrocknet werden, wenn die Analyse nicht zeitnah stattfinden kann. Im Gegenteil, es kann sogar vorteilhaft sein, die Trocknung bis zum Zeitpunkt der Analyse zu verzögern. Dennoch ist eine möglichst zeitnahe Analyse grundsätzlich zu empfehlen.

Tabelle 22: Einfluss der Lagerungsdauer auf die Wiederfindung des Kombinationsrohres 5TDSII4 für die 51 validierten Verbindungen. Die Wiederfindungsraten werden mit den Referenzbedingungen (PN-Volumen 0,8 L, PN-Volumenstrom 80 mL/min, rel. Luftfeuchtigkeit 50 %, ohne Lagerung) verglichen. Sechs mit befeuchteter Luft dotierten Rohre wurden direkt nach der Dotierung getrocknet und eingelagert (*Trocknung direkt nach Dotierung*); zwei Rohre wurde feucht dotiert, ungetrocknet eingelagert, nach 7 Tagen getrocknet und vermessen (*Trocknung vor Vermessung*); 6 Rohre wurden trocken dotiert und eingelagert (*trockene Dotierung*).

	Referenz	Lagerdauer (Tage)						
		Trocknung direkt nach Dotierung			trockene Dotierung			Trocknung vor Vermessung
		7	14	28	7	14	28	
Dimethylether	85%	102%	129%	61%	100%	18%	129%	113%
Dichlordifluormethan	109%	99%	147%	46%	73%	13%	97%	116%
Vinylchlorid	105%	109%	125%	125%	70%	131%	109%	106%
Ethanol	87%	61%	64%	63%	63%	76%	56%	32%
Isobutan	96%	108%	131%	28%	98%	127%	65%	114%

	Referenz	Lagerdauer (Tage)						
		Trocknung direkt nach Dotierung			trockene Dotierung			Trocknung vor Ver-messung
		7	14	28	7	14	28	
1,3-Butadien	89%	98%	90%	27%	96%	97%	22%	92%
Chlorethan	101%	101%	129%	122%	78%	111%	106%	95%
Acetonitril	125%	146%	211%	185%	122%	187%	110%	123%
<i>cis/trans</i> -2-Buten	91%	114%	130%	122%	99%	120%	115%	103%
<i>n</i> -Butan	94%	111%	155%	147%	113%	130%	126%	107%
<i>trans/cis</i> -2-Buten	88%	106%	140%	104%	117%	118%	119%	101%
Acrolein	72%	73%	82%	63%	89%	79%	105%	70%
Furan	106%	94%	85%	48%	103%	98%	83%	95%
Propanal	86%	46%	37%	38%	99%	56%	76%	47%
Aceton	113%	114%	175%	149%	123%	165%	88%	123%
Dichlormethan	106%	105%	118%	121%	98%	104%	72%	104%
Kohlenstoffdisulfid	106%	102%	111%	95%	101%	93%	75%	96%
Acrylnitril	99%	92%	116%	96%	98%	103%	81%	87%
Isopropanol	90%	45%	40%	29%	71%	47%	66%	57%
Trichlormonofluormethan	103%	109%	149%	110%	84%	121%	92%	118%
1,1-Dichlorethen	101%	109%	137%	122%	108%	119%	76%	114%
Bromethan	97%	91%	93%	85%	97%	70%	71%	84%
Methylacetat	97%	95%	99%	109%	89%	82%	70%	88%
2-Chlorpropan	98%	87%	103%	106%	74%	79%	111%	98%
1-Propanol	104%	25%	28%	7%	35%	15%	30%	31%
Diethylether	103%	101%	120%	133%	95%	108%	73%	97%
2-Methylbutan	97%	109%	128%	139%	101%	111%	115%	108%
Propannitril	110%	96%	119%	116%	103%	101%	79%	91%
Isopren	105%	106%	106%	120%	103%	105%	74%	99%
<i>n</i> -Pentan	89%	112%	141%	151%	117%	121%	122%	105%
Methacrolein	108%	118%	129%	136%	104%	113%	72%	114%
<i>tert</i> -Butanol	68%	76%	53%	132%	118%	65%	108%	106%
Isobutanal	67%	68%	33%	52%	71%	12%	66%	56%
Vinylacetat	79%	95%	73%	124%	46%	40%	67%	74%

	Referenz	Lagerdauer (Tage)						
		Trocknung direkt nach Dotierung			trockene Dotierung			Trocknung vor Vermessung
		7	14	28	7	14	28	
Methacrylonitril	97%	95%	117%	119%	91%	102%	69%	91%
Trichlormethan	98%	108%	134%	121%	80%	109%	94%	107%
<i>n</i> -Butanal	89%	85%	59%	125%	84%	41%	72%	75%
Tetrahydrofuran	103%	97%	115%	110%	94%	102%	67%	91%
2-Butanon	98%	106%	94%	141%	90%	94%	70%	91%
Methylacrylat	99%	92%	118%	128%	84%	101%	71%	89%
Ethylacetat	100%	91%	107%	126%	78%	96%	68%	83%
1,2-Dichlorethan	104%	106%	139%	120%	108%	112%	67%	113%
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	76%	92%	71%	159%	116%	80%	103%	126%
2-Methylpentan	98%	80%	136%	144%	108%	119%	81%	111%
Benzol	115%	109%	134%	143%	105%	116%	78%	110%
<i>n</i> -Hexan	82%	113%	132%	138%	106%	114%	113%	101%
Tetrachlormethan	91%	101%	125%	105%	112%	99%	56%	107%
Trichlorethen	104%	99%	128%	116%	106%	108%	63%	101%
1,4-Dioxan	123%	90%	106%	109%	84%	95%	59%	88%
Isopropylacetat	95%	90%	96%	129%	74%	87%	70%	86%
Pentanal	94%	78%	60%	109%	67%	58%	66%	72%
<i>n</i> -Heptan	106%	101%	116%	124%	89%	103%	70%	100%

5.2.2.4 Messunsicherheit

Die Messunsicherheit $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$ wurde für das 5TDSII4-Mehrbettrohr entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 5.1.4 sowohl unter Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit als auch ohne berechnet und in Tabelle 23 gegenübergestellt. Einziger Unterschied gegenüber der Berechnung der Messunsicherheit von Carbograph 5TD (Abschnitt 5.2.1.4) liegt in der Bestimmung der Methodenpräzision. Dabei wurden nicht die Ergebnisse zweier Bearbeitender am gleichen Gerät einbezogen, sondern die Ergebnisse eines Bearbeitenden an zwei Geräten. Aufgrund des Weggangs eines Mitarbeitenden musste das Prozedere geändert werden.

Die Unsicherheitsbudgets für die Generierung des Testgasgemisches ist für sämtliche Betrachtungen gleich. Daher findet hier keine weitere Unterscheidung zwischen trocken und feucht statt. Wie in Abschnitt 5.2.1.4 beschrieben, liegen die Werte sehr häufig im zweistelligen Prozentbereich, was bedeutet, dass die Herstellung des Testgases einen nennenswerten Beitrag an der Gesamtunsicherheit hat.

Die Luftfeuchtigkeit hat auf die WFR zum Teil erheblichen Einfluss. Das auf dem Rohr gesammelte Wasser muss vor der Analyse durch Spülen mit einem trockenen Inertgas entfernt

werden. Dies kann Verluste zur Folge haben, die, abhängig von der Substanz und ihrer Wechselwirkung mit dem Adsorbens, nicht reproduzierbar sind und bei Wiederholungsmessungen zu einer Verbreiterung der Streuung der Messwerte führen. Damit einher geht die Erhöhung der Messunsicherheit. Daher wurden beide Szenarien (trockene und feuchte Beladung) betrachtet. Es zeigte sich jedoch lediglich geringfügige Unterschiede zwischen den ohnehin kleinen Unsicherheitsbeiträgen von $u(cal_i)/m_{i,ber}$. Der Beitrag an der Gesamtunsicherheit ist generell gering.

Die Unsicherheitsbudgets für die Methodenpräzision $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$ liegen bis auf wenige Ausnahmen sowohl für die trockenen als auch feuchten Bedingungen in ähnlichen Größenordnungen, wobei die Werte unter feuchten Bedingungen tendenziell größer sind. Probenahme bzw. Probenaufbereitung (Trocknung) tragen damit nennenswert zur Gesamtunsicherheit bei.

Berechnet man die kombinierte Messunsicherheit nach Gleichung (2), sieht man, dass die Werte für die meisten Komponenten zwischen 7 % und 30 % liegen. Dabei liegen sie im direkten Vergleich zwischen trockenen und feuchten Bedingungen bis auf wenige Ausnahmen in der gleichen Größenordnung. Deutlich höhere Werte für $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$ unter feuchten Bedingungen gegenüber trockenen zeigen sich bei Isopropanol und Methyl-*tert*-buthylether. Das lässt sich mit dem Einfluss des Wassers auf diese polaren Verbindungen erklären. Sehr hohe Messunsicherheiten in beiden Fällen wurden bei Acetonitril und *n*-Pentanal bestimmt. Für diese Komponenten ist das vorliegende Messverfahren vermutlich nicht geeignet.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass bis auf die genannten Ausnahmen das vorliegende Analysenverfahren bei Verwendung von 5TDSII4 mit den in Tabelle 23 aufgeführten Messunsicherheiten für die VVOC-Analytik unter realistischen Bedingungen generell gut geeignet ist. Dass sich die kombinierten Unsicherheiten zwischen beiden Probenahmeszenarien in der Mehrheit nur geringfügig unterscheiden, darf nicht dahingehend interpretiert werden, dass die Luftfeuchtigkeit keinen nennenswerten Einfluss habe. Während der Validierung wurde gezeigt, dass das sehr wohl der Fall ist. Vielmehr zeigen diese Ergebnisse, dass die Methodenpräzision (Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit von Messergebnissen), die signifikant zur Unsicherheit beiträgt, in beiden Fällen ähnlich streut. Das bedeutet ferner, dass der zusätzlich notwendige Trocknungsschritt nach der Probenahme mit befeuchteter Luft vor der Analyse des 5TDSII4-Rohres die Messunsicherheit nicht wesentlich erhöht.

Beim Vergleich mit den Werten der kombinierten Messunsicherheit mit dem Einzeladsorbens Carbograph 5TD (Abschnitt 5.2.1.4) lässt sich feststellen, dass diese größtenteils deutlich über denen für das Kombinationsrohr 5TDSII4 liegen.

Tabelle 23: Kombinierte Messunsicherheit ($k=2$) der Methode mit dem Kombinationsrohr 5TDSII4 bei Messung des Kalibrierstandards Cal9 für die 51 validierten Verbindungen. Es sind die Unsicherheitsbudgets für Messungen ohne (trocken) und mit (feucht) Luftfeuchtigkeit angegeben.

	$u(c_{i,GM})/c_{i,GM}$	$u\%(V_{inj})$	trocken $u(cal_i)/m_{i,ber}$	feucht $u(cal_i)/m_{i,ber}$	trocken $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	feucht $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	trocken $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$	feucht $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$
Dimethylether	3%	1%	0,4%	0,1%	1%	1%	7%	7%
Dichlordifluormethan	14%	1%	0,2%	0,2%	2%	1%	28%	28%
Vinylchlorid	14%	1%	0,2%	0,2%	1%	1%	27%	27%
Ethanol	7%	1%	0,3%	0,3%	6%	7%	19%	21%
Isobutan	4%	1%	0,2%	0,3%	1%	3%	9%	10%
1,3-Butadien	3%	1%	0,1%	0,2%	3%	3%	9%	9%
Chlorethan	12%	1%	0,2%	0,3%	1%	1%	25%	25%
Acetonitril	19%	1%	0,3%	0,3%	9%	9%	42%	42%
<i>cis/trans</i> -2-Buten	4%	1%	0,5%	0,1%	2%	1%	8%	8%
<i>n</i> -Butan	4%	1%	0,3%	0,1%	2%	3%	9%	10%
<i>trans/cis</i> -2-Buten	4%	1%	0,2%	0,1%	2%	1%	8%	8%
Acrolein	5%	1%	0,4%	0,3%	1%	1%	11%	11%
Furan	8%	1%	0,3%	0,3%	2%	2%	16%	16%
Propanal	13%	1%	0,4%	0,4%	4%	4%	27%	27%
Dichlormethan	4%	1%	0,2%	0,3%	2%	2%	10%	10%
Kohlenstoffdisulfid	7%	1%	0,7%	0,2%	2%	1%	14%	14%
Acrylnitril	7%	1%	0,8%	0,1%	2%	2%	15%	15%

	$u(c_{i,GM})/c_{i,GM}$	$u\%(V_{inj})$	trocken $u(cal_i)/m_{i,ber}$	feucht $u(cal_i)/m_{i,ber}$	trocken $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	feucht $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	trocken $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$	feucht $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$
Isopropanol	8%	1%	0,7%	0,3%	5%	13%	18%	30%
Trichlormonofluormethan	13%	1%	0,2%	0,2%	2%	1%	26%	26%
1,1-Dichlorethen	7%	1%	0,7%	0,1%	2%	3%	15%	16%
Bromethan	7%	1%	0,8%	0,2%	2%	2%	15%	15%
Methylacetat	7%	1%	0,2%	0,2%	3%	4%	16%	17%
2-Chlorpropan	12%	1%	0,2%	0,2%	1%	1%	24%	24%
1-Propanol	9%	1%	0,6%	0,8%	10%	10%	28%	27%
Diethylether	9%	1%	0,6%	0,1%	2%	3%	18%	18%
2-Methylbutan	5%	1%	0,5%	0,1%	1%	1%	10%	10%
Propannitril	10%	1%	0,2%	0,1%	3%	2%	22%	21%
Isopren	2%	1%	0,4%	0,2%	2%	2%	5%	6%
<i>n</i> -Pentan	5%	1%	0,5%	0,2%	2%	1%	11%	11%
Methacrolein	7%	1%	0,3%	0,2%	3%	4%	14%	15%
<i>tert</i> -Butanol	9%	1%	0,2%	0,2%	7%	7%	23%	23%
Cyclopentan	4%	1%	0,1%	0,2%	5%	25%	12%	50%
Vinylacetat	7%	1%	0,4%	0,7%	10%	11%	24%	26%
Methacrylonitril	8%	1%	0,3%	0,3%	7%	3%	20%	16%
Trichlormethan	13%	1%	0,2%	0,1%	2%	2%	26%	25%
<i>n</i> -Butanal	4%	1%	0,2%	0,2%	3%	4%	11%	12%

	$u(c_{i,GM})/c_{i,GM}$	$u\%(V_{inj})$	trocken $u(cal_i)/m_{i,ber}$	feucht $u(cal_i)/m_{i,ber}$	trocken $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	feucht $u(Pr\ddot{a}z)/m_{i,ber}$	trocken $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$	feucht $u(m_{i,ber})/m_{i,ber}$
Tetrahydrofuran	11%	1%	0,7%	0,1%	2%	2%	22%	22%
2-Butanon	8%	1%	0,6%	0,2%	2%	2%	17%	17%
Ethylacetat	7%	1%	0,3%	0,2%	3%	5%	16%	17%
1,2-Dichlorethan	7%	1%	0,4%	0,2%	2%	3%	14%	14%
Methyl <i>tert</i> -butylether	8%	1%	0,2%	0,2%	4%	15%	18%	34%
2-Methylpentan	5%	1%	0,5%	0,2%	2%	7%	10%	17%
Benzol	8%	1%	0,6%	0,4%	6%	2%	20%	17%
<i>n</i> -Hexan	6%	1%	0,4%	0,2%	2%	1%	14%	13%
Tetrachlormethan	6%	1%	0,2%	0,1%	4%	6%	13%	16%
Trichlorethen	6%	1%	0,4%	0,3%	2%	2%	13%	13%
1,4-Dioxan	9%	1%	0,6%	0,4%	4%	4%	21%	21%
Isopropylacetat	5%	1%	0,6%	0,3%	4%	5%	13%	15%
Pentanal	35%	1%	0,4%	0,4%	4%	6%	71%	72%
<i>n</i> -Heptan	9%	1%	0,5%	0,3%	2%	3%	18%	19%

6 Untersuchung einer Realprobe in der Emissionsprüfkammer

Laut Projektplan sollte eine Emissionsprüfung an einem Bauprodukt unter Anwendung des hier entwickelten Messverfahrens durchgeführt werden. Hierfür wurde aus dem Baumarkt ein kommerzieller Polyurethanschaum erworben und in einer Aluminiumschale aufgebracht (Abbildung 42). Nach dessen Aushärtung unter dem Abzug wurde der Überstand über dem Rand der Schale abgeschnitten, so dass die inneren Poren des ausgehärteten Schaumes offengelegt wurden. Die Probe wurde dann in eine 270 Liter-Emissionsprüfkammer geladen. Sie wurde gemäß EN 16516 bei einer Temperatur von $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$, einer relativen Luftfeuchtigkeit von $(50 \pm 5) \%$ und einer Luftwechselrate von $0,5 \text{ h}^{-1}$ betrieben.

Abbildung 42: Emissionsprüfkammer und kommerzieller Polyurethanschaum für Emissionstest.

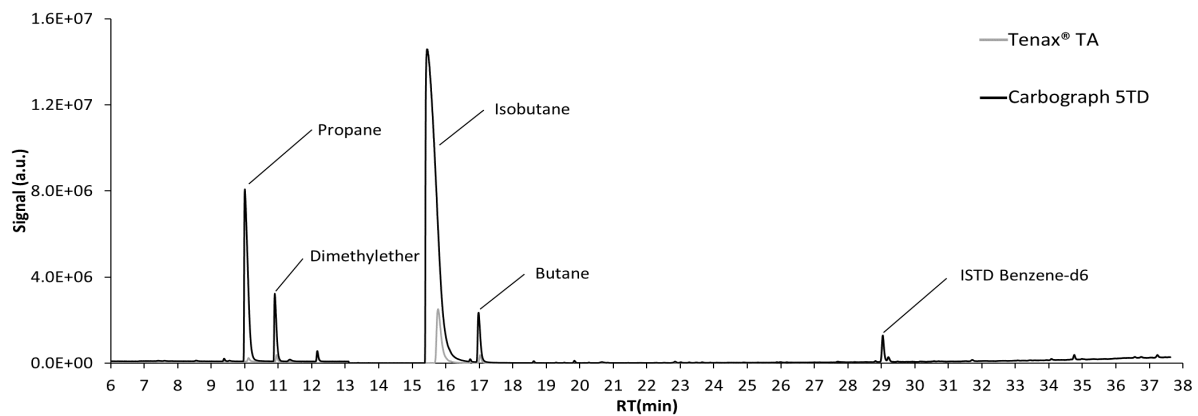


Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Nach 7 Tagen wurden mittels einer Pumpe parallele Probenahmen der Prüfkammerluft auf Carbograph 5TD¹⁰ und Tenax® TA genommen (10 min bei 100 mL/min). Das Chromatogramm der Analyse ist in Abbildung 43 dargestellt. Propen, Dimethylether, Isobutan und Butan weisen hohe Signale auf. Für alle diese Verbindungen waren die Signale der Probe auf Tenax® TA viel geringer als Carbograph 5TD, während das Signal des internen Standards Benzol-d₆ konstant war. Dies verdeutlicht erneut die schlechte Eignung von Tenax® TA für die Probenahme von VVOCs, wie in früheren Studien bereits gezeigt wurde.

¹⁰ Luftproben auf 5TDSII4 wurden nicht genommen, weil zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit der Validierung begonnen wurde.

Abbildung 43: Emission eines Polyurethanschaums nach 7 Tagen in der Emissionsprüfkammer.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Da Propan und Dimethylether in dieser Studie für Carbograph 5TD nicht validiert werden konnten und das Isobutan-Signal oberhalb des bei der Validierung verwendeten Kalibrierbereichs lag, wird im Folgenden *n*-Butan als Beispiel für die Quantifizierung gewählt.

Unter Berücksichtigung einer Unsicherheit, die auf der Standardabweichung von nur drei Luftproben basiert, betrug die Luftkonzentration von *n*-Butan in der Emissionsprüfkammer $(155,4 \pm 2,7) \mu\text{g}/\text{m}^3$. Unter Einbeziehung der kombinierten Messunsicherheit aus Abschnitt 5.2.1.4, lautet das Analysenergebnis $(155 \pm 46) \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $(155 \pm 30) \%$. Während die Angabe der Standardabweichung lediglich die Wiederholbarkeit der Analyse anzeigt, erlaubt die Angabe der Messunsicherheit die genauere Einschätzung des Messergebnisses, weil hier die wesentlichen Einflussfaktoren, die zu diesem Wert führen, berücksichtigt werden. Vor allem vor dem Hintergrund der Bewertung von Materialien ist die Angabe der Messunsicherheit unabdingbar.

7 Erprobung einer Methode zur Erfassung des Substanzspektrums VVOC bis (S)VOC

Die in den oberen Abschnitten beschriebene Analysenmethode hat den grundsätzlichen Nachteil, dass ihr Anwendungsbereich fast ausschließlich für die Substanzgruppe der VVOC nachgewiesen wurde. In der Realität ist man jedoch mit komplexen Analytzusammensetzungen der Probenluft konfrontiert, das heißt, neben VVOC sind in der Regel auch VOC und/oder SVOC enthalten. Nach bisherigem Stand müssten daher zwei unabhängige Analysen durchgeführt werden, um den gesamten Bereich abdecken zu können. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es wünschenswert mit einer Analyse das gesamte Spektrum abdecken zu können.

In diesem Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, die das Ziel hat, ein komplexes Analytgemisch über den Flüchtigkeitsbereich der VVOC hinaus bis hin zu den SVOC analysieren zu können. Dafür wurde das Messsystem wie im Folgenden ausgeführt, konfiguriert.

7.1 Vorgehensweise

7.1.1 Testgas

Das für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen benötigte Testgasgemisch besteht aus den bereits validierten VVOC und zusätzlichen methanolischen Gemische aus VOC und SVOC. Aufgrund der stark unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Verbindungen, konnte es nicht vollständig auf die im Abschnitt 2.1 beschriebene Vorgehensweise hergestellt werden, weshalb auch auf methanolische Lösungen zurückgegriffen wurde. Deren Zusammensetzung kann Tabelle 24 entnommen werden.

Tabelle 24: Zusammensetzung der bei den Untersuchungen verwendeten methanolischen Lösungen für VOC- und SVOC-Komponenten.

	Substanz	CAS-Nr.
VOC-Mix	Methylcyclohexan	108-87-2
	α -Pinen	80-56-8
	Toluol	108-88-3
	Limonen	138-86-3
	Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	541-02-6
	<i>n</i> -Hexadecan	544-76-3
SVOC-Mix	<i>n</i> -Heptadecan	629-78-7
	<i>n</i> -Octadecan	593-45-3
	<i>n</i> -Nonadecan	629-92-5
	<i>n</i> -Eicosan	112-95-8
	<i>n</i> -Heneicosan	629-94-7
	<i>n</i> -Docosan	629-97-0

Für jeden betrachteten Parameter wurden zwei Messungen mit 5TDSII4-Rohren durchgeführt, die wie nachstehend beschrieben dotiert wurden:

- ▶ Aufgabe von max. 1 µL VOC-Mix und Abblasen des Lösungsmittels Methanol mit 1,2 L Stickstoff (80 mL/min); anschließende Aufgabe des gasförmigen Hausgemisches und Abblasen mit 0,8 L Stickstoff; Vermessung
- ▶ Aufgabe von max. 1 µL SVOC-Mix und Abblasen des Lösungsmittels Methanol mit 1,2 L Stickstoff (80 mL/min); Vermessung

7.1.2 Anpassung des analytischen Systems

Zur Vermessung von Komponenten vom VVOC- bis in den SVOC-Bereich wird die in den Abschnitten 2 bis 5 beschriebene Methode in Bezug auf die Säule modifiziert. Im Abschnitt 3 wurde gezeigt, dass ein VVOC-gemisch sehr gut mit einer PLOT-Säule (Porabond Q) bei sehr guter Auflösung aufgetrennt werden kann, wohingegen die Auftrennung des Gemisches mit für den VOC-Bereich gut geeigneten Säulen, wie den „VRX“- , „624“- oder „Volatiles“-Phasen deutlich schlechter oder nur mit Split funktionierte. Umgekehrt besteht das Problem bei der PLOT-Säule, dass VOC, vor allem im höhersiedenden Bereich, aufgrund der starken Wechselwirkung mit der stationären Phase schlecht eluiert werden.

Aus diesem Grund entstand die Idee, beide Eigenschaften miteinander zu kombinieren und die Flüsse beider Säulentypen hintereinander zu schalten. In den ersten zeigte sich, dass auf Grund der unterschiedlichen Polaritäten und Eigenschaften der beiden Säulen sowohl die Länge, die Flüsse und Drücke eine enorme Auswirkung auf die Trenneigenschaft haben. Auch die Reihenfolge, wie die beiden Säulen miteinander verbunden werden, spielt eine Rolle.

Als Trennsäule für den VOC-/SVOC-Bereich wurde eine Zebron ZB SemiVolatiles¹¹ von Phenomenex™ (60 m, 0,25 mm, 0,25 µm) verwendet, die ähnlich zur „5MS“-Phase ist, jedoch eine bessere Auflösung hat. Diese Säule wurde als erstes an den Injektor hinter der TDS angeschlossen wurde. Mit einem Verbindungsstück wurde anschließend die PLOT Porabond Q (3 m, 0,32 mm, 5 µm) angeschlossen. Ihr folgt ein unbelegtes Säulenstück, das in den Detektor reicht. Unter den gegebenen Bedingungen wurden mit einem Teilstück von 3 m Länge gute Ergebnisse erzielt. Tabelle 25 enthält die Methodenparameter, die Abbildungen 43 und 44 zeigen das Chromatogramm einer Messung mit dem kompletten Komponentenspektrum.

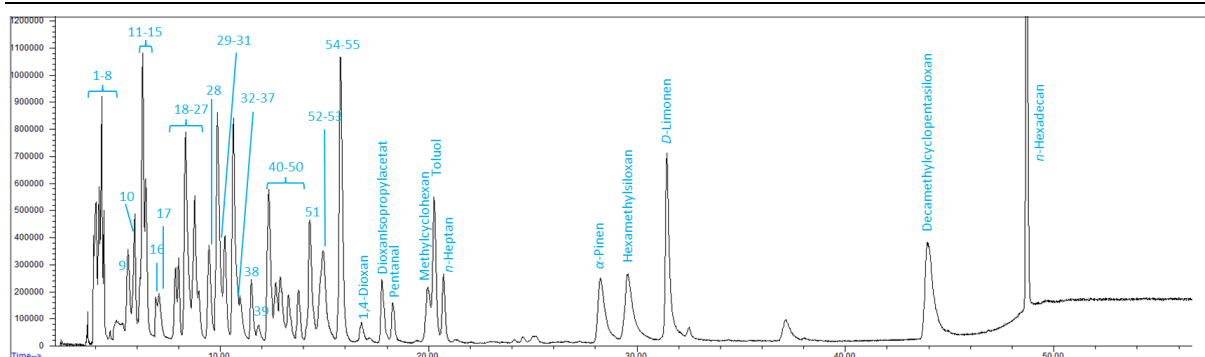
Tabelle 25: Parameter der Analysenmethode mit zwei hintereinandergeschalteten Säulen.

	VVOC-Hausgemisch + VOC-Mix	SVOC-Mix
<u>Thermodesorption</u>		
Desorptionstemperatur / °C	350	350
Aufheiztemperatur nach Kryofokussierung / °C	300	370
<u>Ofenprogramm</u>		
Anfangstemperatur / °C	40	40
Haltezeit / min	5	5
1. Aufheizrate / (°C/min)	6	6

¹¹ Phase: 5% Phenylarylen

	VVOC-Hausgemisch + VOC-Mix	SVOC-Mix
Temperatur / °C	80	80
Haltezeit / min	1	1
2. Aufheizrate / (°C/min)	5	5
Temperatur / °C	250	250
Haltezeit / min	0	0
3. Aufheizrate / (°C/min)	10	10
Endtemperatur / °C	270	270
Haltezeit / min	8	5
4. Aufheizrate / (°C/min)		10
Endtemperatur / °C		300
Haltezeit / min		13
Injektormodus	Solvent Vent	Solvent Vent
Druck / bar	1,36	1,36

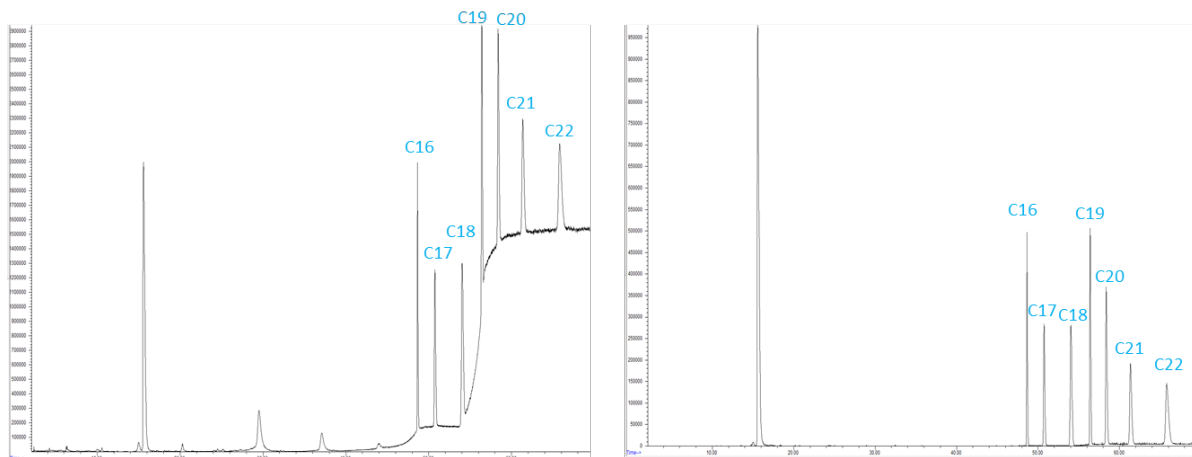
Abbildung 44: Chromatogramm einer Messung des Hausgemisches und VOC-Mixes mit der getesteten Säulenkombination PLOT Porabond Q (3 m) und ZB SemiVolatiles (60 m); im TIC Modus.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Komponenten: 1) Difluorchlormethan, 2) Propen, 3) Cyclopropas, 4) Chlormethan, 5) Dichlordifluormethan, 6) Dimethylether, 7) Acetaldehyd, 8) Vinylchlorid, 9) Isobutan, 10) 1,3-Butadien, 11) Methylformiat, 12) Chlorethan, 13) *cis-/trans*-2-Buten, 14) *n*-Butan, 15) *cis-/trans*-2-Buten, 16) Ethanol, 17) Acetonitril, 18) Furan, 19) Acrolein, 20) Kohlenstoffsulfid, 21) Dichlormethan, 22) Trichlormonofluormethan, 23) Propanal, 24) 1,1-Dichlorethen, 25) Bromethan, 26) Aceton, 27) Acrylnitril, 28) 2-Chlorpropan, 29) Isopropanol, 30) 2-Methylbutan, 31) Isopren, 32) Methylacetat, 33) *n*-Pentan, 34) Diethylether, 35) Cyclopentan, 36) 1-Propanol, 37) Propannitril, 38) Methacrolein, 39) Isobutanol, 40) *tert*. Butanol, 41) Trichlormethan, 42) *n*-Butanol, 43) Vinylacetat, 44) Methacrylnitril, 45) Tetrahydrofuran, 46) 2-Butanon, 47) Methylacrylat, 48) 1,2-Dichlorethan, 49) Methyl-*tert*-butylether, 50) 2-Methylpentan, 51) Ethylacetat, 52) Benzol, 53) Tetrachlormethan, 54) Pentanal, 55) *n*-Hexan

Abbildung 45: Chromatogramm einer Messung des SVOC-Mixes mit der getesteten Säulenkombination PLOT Porabond Q (3 m) und ZB SemiVolatiles (60 m); links gemessen im TIC-Modus und rechts im SIM-Modus.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

7.1.3 Untersuchte Parameter

Für den Nachweis der Funktionsfähigkeit des vorgeschlagenen Analysenprinzips wurden Kalibrierungen mit allen verwendeten Mixen erstellt und jeweils dreimal vermessen. Die Beladungen für jede Komponente reichten von gerundet 2 bis 100 ng. Aus den Kalibrierungen erfolgte eine Abschätzung der Linearität sowie der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen entsprechend Abschnitt 5.1.2. Für Letztere wurden allerdings lediglich die 5 unteren Kalibrierpunkte verwendet.

Des Weiteren wurde ein Kalibrierpunkt der verwendeten Gemische (Hausgemisch, VOC- und SVOC-Mix) vier- bis sechsmal wiederholt vermessen, um die Wiederholbarkeit zu bestimmen. Im Nachgang zu jeder Messung wurden die Desorptionsrohre erneut vermessen, um Rückstände auf den Sorbenzien ausschließen zu können.

Da das analytische System lediglich um die eingebaute Säule verändert wurde, wurden keine weiteren Parameter untersucht.

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit wird im Folgenden durch Angabe des Variationskoeffizienten, d.h. dem Quotienten aus Standardabweichung und Mittelwert, aus den vier- bzw. sechsfachen Wiederholungsmessungen eines Kalibrierpunktes in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Wiederholbarkeit durch Angabe des Variationskoeffizienten in Prozent. Hausgemisch und VOC-Mix wurden gemeinsam viermal, der SVOC-Mix einzeln sechsmal hintereinander vermessen.

Substanz	Variationskoeffizient / %	Substanz	Variationskoeffizient / %
Difluorchlormethan	6	Cyclopentan	2
Propen	3	Isobutanal	16
Chlormethan	11	Vinylacetat	27
Cyclopropan	8	Methacrylonitril	1
Dimethylether	5	Trichlormethan	4
Dichlordifluormethan	10	<i>n</i> -Butanal	6
Vinylchlorid	13	Tetrahydrofuran	1
Ethanol	7	2-Butanon	2
Isobutan	4	Methylacrylat	2
1,3-Butadien	4	Ethylacetat	3
Chlorethan	2	1,2-Dichlorethan	2
Acetonitril	14	Methyl <i>tert</i> -butyl ether	4
<i>cis/trans</i> -2-Buten	4	2-Methylpentan	3
<i>n</i> -Butan	6	Benzol	3
<i>trans/cis</i> -2-Buten	4	<i>n</i> -Hexan	2
Acrolein	21	Tetrachlormethan	3
Furan	17	Trichlorethen	1
Propanal	38	1,4-Dioxan	2
Aceton	16	Isopropylacetat	2
Dichlormethan	15	Pentanal	3
Kohlenstoffdisulfid	14	<i>n</i> -Heptan	2
Acrylnitril	19	Methylcyclohexan	2
1,1-Dichlorethen	18	Toluol	4
Bromethan	14	α -Pinen	5
Methylacetat	1	<i>D</i> -Limonen	1
2-Chlorpropan	8	Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	6
1-Propanol	11	<i>n</i> -Hexadecan	4
Diethylether	3	<i>n</i> -Heptadecan	4
2-Methylbutan	3	<i>n</i> -Octadecan	5

Substanz	Variationskoeffizient / %	Substanz	Variationskoeffizient / %
Propannitril	3	<i>n</i> -Nonadecan	8
Isopren	4	<i>n</i> -Eicosan	7
<i>n</i> -Pentan	6	<i>n</i> -Heneicosan	5
Methacrolein	5	<i>n</i> -Docosan	4
<i>tert</i> -Butanol	9		

7.2.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ergebnisse für die NG und BG sind in Tabelle 27 aufgelistet. Für sechs Komponenten (Methanol, Acetaldehyd, Methylformiat, Isopropanol, 1-Propanol) aus dem Hausgemisch können keine verlässlichen Werte angegeben werden. Methanol beispielsweise dient in den VOC- und SVOC-Mixen als Lösungsmittel und wurde deshalb während der Analyse ausgeblendet.

Generell liegen die Werte deutlich über den aus Tabelle 20 (vgl. Abschnitt 5.2.2.2), die ausschließlich mit der PLOT Porabond Q bestimmt wurden. Bis auf wenige Ausnahmen, wie Difluorchlormethan (16,2 ng), Chlormethan (14,1 ng), Dimethylether (20,6 ng), Vinylchlorid (23,3 ng), Ethanol (14,8), Chlorethan (27,5 ng), *n*-Butan (13,7 ng), 2-Chlorpropan (15,0 ng), Propannitril (12,1 ng), *n*-Pentan (11,3 ng), Methacrolein (12,1 ng), Trichlormethan (12,0 ng), Ethylacetat (13,5 ng) und *n*-Docosan (11,7 ng) liegen sämtliche Bestimmungsgrenzen unter 10 ng absoluter Beladung. Die BG für Acrolein mit einem NIK-Wert von 14 µg/m³ liegt bei 6,9 ng absoluter Beladung. Kritisch zu sehen sind die BG von kanzerogenen Substanzen, z.B. Benzol (3,2 ng), Trichlorethen (1,5 ng), 1,3-Butadien (8,5 ng), Acrylnitril (2,9 ng), oder Tetrahydrofuran (5,1 ng). Grundsätzlich wäre daher ein höheres Probenahmevolumen zu verwenden, um vor allem diese Stoffe auch in kleinen Konzentrationen in der Probenluft sicher bestimmen zu können. Hierbei gilt es aber, den etwaigen Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu beachten. Dahingehende Untersuchungen konnten aus Zeitgründen im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt werden. Für die Einordnung der Werte ist auch das unterste Kalibrierlevel wichtig. In der Regel sollte die verwendete Kalibrierung eng um die erwartete NG liegen. Das war hier aus Zeitgründen nicht der Fall. Es ist daher davon auszugehen, dass die NG/BG sogar kleiner als hier angegeben wären.

Die große Anzahl an Substanzen stellt sicher auch einen „Worst Case“ dar, da in der Regel das Chromatogramm einer Materialprüfung nicht so stark betrachtet ist. Aus diesem Grunde waren die Kalibrierungen, die für die Ermittlung der NG/BG erstellt wurden, sehr gut machbar, jedoch auch anspruchsvoll, da Peaks z.T. nicht vollständig voneinander getrennt wurden bzw. überlagert wurden. Der Einsatz eines Massenspektrometers ist daher notwendig.

Ein weiterer Grund für die größeren NG/BG-Werte wird auch darin liegen, dass für die Betrachtung lediglich 5 Punkte im unteren Kalibrierbereich berücksichtigt wurden. Im Idealfall sollte die Anzahl größer sein.

Tabelle 27: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG/BG) auf 5TDSII4 mit der Säulenkombination ZB SemiVolatiles (60 Meter) und Porabond Q (3 Meter). Die Ermittlung erfolgte unter trockenen Bedingungen und mit den 5 unteren Kalibrierpunkte.

	Kleinstes Kalibrierlevel (ng)	NG (ng)	BG (ng)
Difluorchlormethan	3,8	4,3	16,2
Propen	1,7	1,2	4,9
Chlormethan	2,0	4,0	14,1
Cyclopropan	1,8	1,3	5,0
Dimethylether	1,9	5,7	20,6
Dichlordifluormethan	4,8	1,4	5,7
Vinylchlorid	2,7	6,0	23,3
Ethanol	1,8	4,1	14,8
Isobutan	2,4	1,2	7,1
1,3-Butadien	2,2	2,2	8,5
Chlorethan	2,6	7,6	27,5
Acetonitril	1,0	0,9	3,7
<i>cis/trans</i> -2-Buten	2,4	2,7	10,4
<i>n</i> -Butan	2,5	3,6	13,7
<i>trans/cis</i> -2-Buten	2,4	2,2	8,5
Acrolein	2,4	1,7	6,9
Furan	1,1	0,4	1,5
Propanal	1,1	0,6	2,3
Aceton	1,4	1,0	3,9
Dichlormethan	1,3	0,8	3,0
Kohlenstoffdisulfid	1,4	0,4	1,8
Acrylnitril	0,9	0,8	2,9
1,1-Dichlorethen	0,7	0,4	1,3
Bromethan	1,4	1,0	3,8
Methylacetat	2,1	1,7	6,4
2-Chlorpropan	3,3	4,4	15,0
Diethylether	1,3	1,1	4,3
2-Methylbutan	3,0	1,5	5,6
Propannitril	0,7	3,4	12,1
Isopren	1,2	0,6	2,5

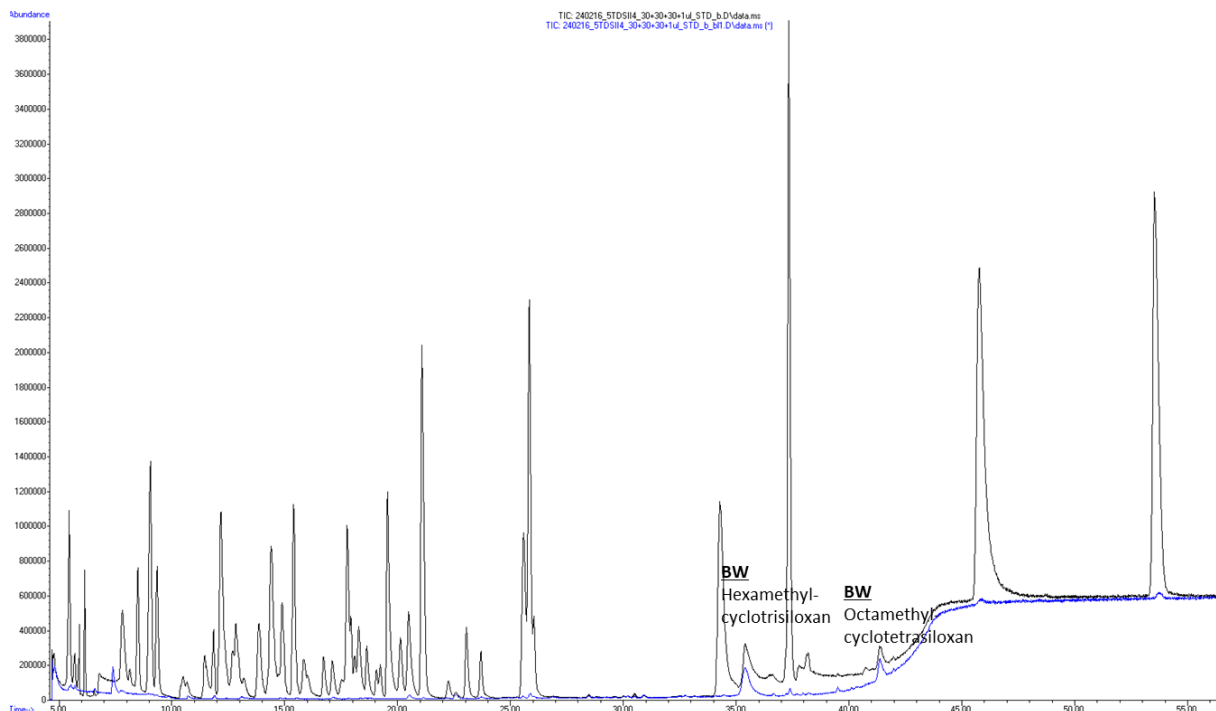
	Kleinstes Kalibrierlevel (ng)	NG (ng)	BG (ng)
<i>n</i> -Pentan	3,0	2,9	11,3
Methacrolein	1,3	3,4	12,1
<i>tert</i> -Butanol	1,1	1,4	5,1
Cyclopentan	0,9	1,1	4,2
Isobutanal	1,4	1,3	5,2
Vinylacetat	1,8	2,2	9,1
Methacrylonitril	0,9	0,5	1,9
Trichlormethan	5,0	3,1	12,0
<i>n</i> -Butanal	1,3	1,1	4,2
Tetrahydrofuran	1,1	1,4	5,1
2-Butanon	1,2	1,8	6,4
Methylacrylat	1,0	1,7	6,0
Ethylacetat	11,6	3,8	13,5
1,2-Dichlorethan	0,9	1,0	3,7
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	1,1	1,1	4,0
2-Methylpentan	0,9	1,6	5,8
Benzol	0,8	0,8	3,2
<i>n</i> -Hexan	2,5	4,6	9,2
Tetrachlormethan	0,8	1,7	6,0
Trichlorethen	0,9	0,4	1,5
1,4-Dioxan	1,0	1,6	5,7
Isopropylacetat	1,6	1,8	6,7
Pentanal	1,8	1,8	6,6
<i>n</i> -Heptan	1,6	0,7	2,6
Methylcyclohexan	6,7	2,7	8,6
Toluol	6,6	1,4	5,0
α -Pinen	6,6	2,7	8,5
<i>D</i> -Limonen	6,6	1,2	4,2
Decamethylcyclopentasiloxan	6,6	2,7	9,2
<i>n</i> -Hexadecan	2,0	1,7	6,0
<i>n</i> -Heptadecan	2,0	0,9	3,5
<i>n</i> -Octadecan	1,8	1,8	6,4

	Kleinstes Kalibrierlevel (ng)	NG (ng)	BG (ng)
<i>n</i> -Nonadecan	2,0	0,4	1,5
<i>n</i> -Eicosan	2,0	0,6	2,2
<i>n</i> -Heneicosan	2,0	2,0	7,2
<i>n</i> -Docosan	4,0	3,4	11,7

7.3 Zusammenfassung

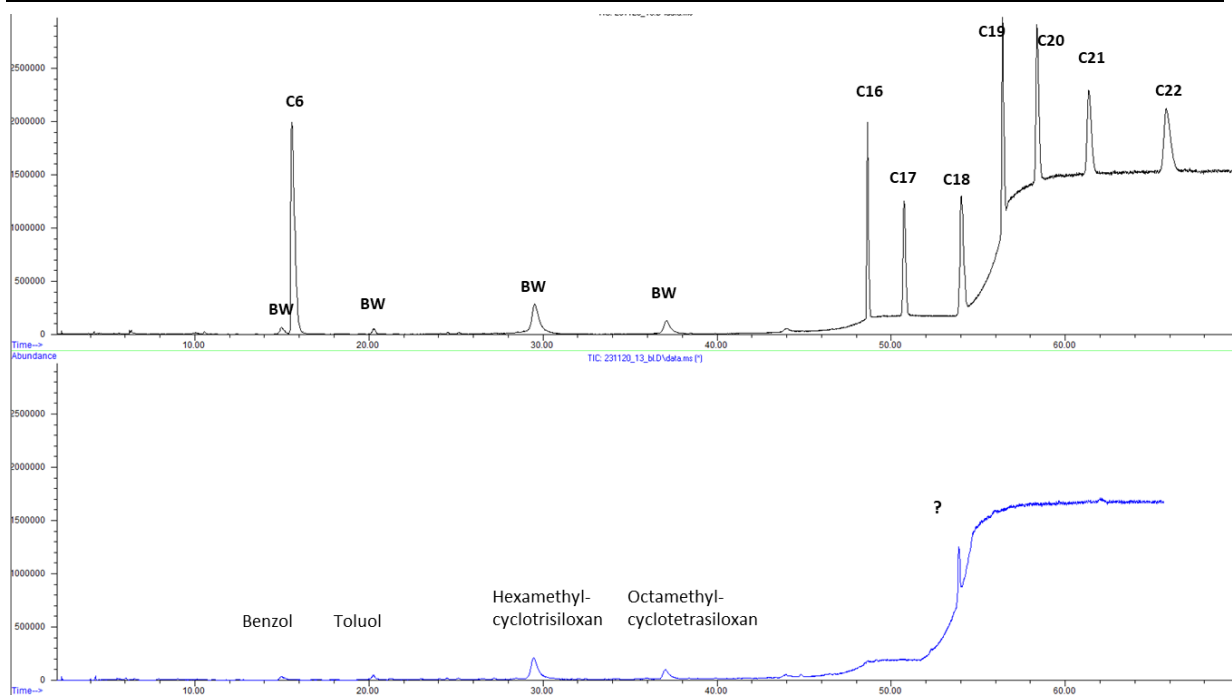
Der hier erarbeitete Vorschlag bietet eine praktikable Möglichkeit, das Analytspektrum ausgehend von der Gruppe der VVOC bis in den SVOC-Bereich zu erfassen. Allerdings kann er in dieser Form nur als richtungsweisend angesehen werden, weil nicht ausreichend Zeit zur Verfügung stand, um eine umfassende Validierung durchzuführen. Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass die Adsorbenskombination 5TDSII4, die spezifisch für VVOC validiert wurde, prinzipiell auch zur Probenahme von VOC und SVOC geeignet ist. Alle im Testgemisch befindlichen Substanzen wurden ohne Rückstände desorbiert (Abbildungen 45 und 46). Dies betrifft jedoch ein simuliertes Probenahmenvolumen von etwa zwei Litern. Längere Probenahmedauern, die zu größeren Beladungen und Durchdringungen des Adsorbensbettes führen, können gerade bei den schwerer flüchtigen Komponenten zu Rückständen im stärkeren Adsorbens führen. Diese Betrachtung steht noch aus. Des Weiteren wäre zu untersuchen, welchen Einfluss die Luftfeuchtigkeit auf Probenahme und Analyse hat.

Abbildung 46: Overlay einer Analyse des VVOC-VOC-Gemisches mit der anschließenden zweiten Desorptionsmessung



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

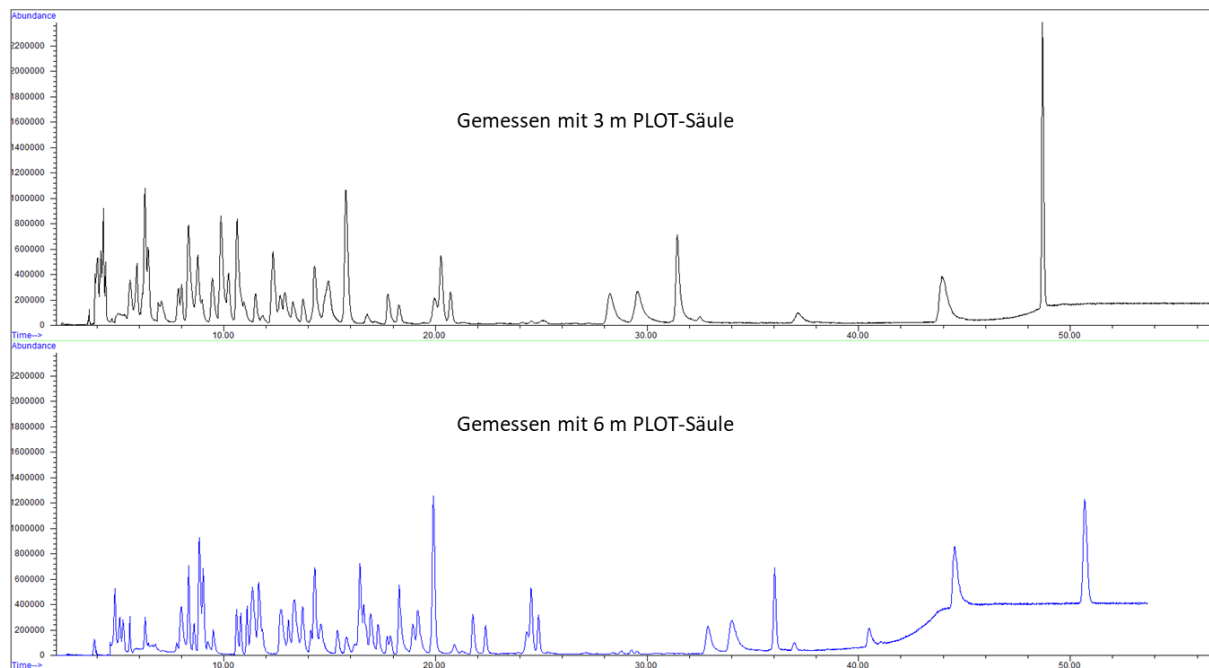
Abbildung 47: Gegenüberstellung einer Analyse des SVOC-Gemisches mit der anschließenden zweiten Desorptionsmessung



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Die Kombination einer VVOC- und einer (S)VOC-geeigneten Chromatographiesäule ließ ein komplexes Analytgemisch bestehend aus 43 VVOC, 18 VOC und 6 SVOC in einer Laufzeit von etwa einer Stunde auftrennen. Hierbei liegt in der Wahl der Länge der jeweiligen Säule Optimierungspotenzial, denn sie kann nicht beliebig gewählt werden. Die im Abschnitt 7.2 aufgeführten Daten wurden mit einer 60 Meter langen ZB SemiVolatiles gefolgt von einer 3 Meter langen PLOT Porabond Q bestimmt. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass eine Verlängerung der PLOT-Säule zwar zu einer besseren Auflösung führte, jedoch auch mit einer Verringerung der Empfindlichkeit im vorderen sowie hinteren Chromatogrammbereich einherging (Abbildung 48). Dieser Umstand wäre bei einer Weiterentwicklung genauer zu untersuchen.

Abbildung 48: Vergleich zweier Messungen des Hausgemisches und VOC-Mixes mit der Säulenkombination; oben mit 3 m PLOT-Säule, unten mit 6 m PLOT-Säule.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Da allgemein der Bedarf besteht, einen großen Bereich von C_1 - C_{16} (C_{22}) abzudecken, zeigt diese Methode, dass es prinzipiell möglich ist. Die ersten Schritte ergaben, trotz der höheren NG/BG, eine gute Reproduzierbarkeit und auch Machbarkeit. Wie bereits angemerkt, stand für diesen Teil nur eine kurze Erarbeitungszeit zur Verfügung, jedoch weisen die Ergebnisse in eine Richtung, in die es sich lohnen würde, weitere Arbeit im Nachgang des Projektes zu investieren.

8 Quellenverzeichnis

- AgBB (2021): Anforderungen an die Innenraumluftqualität in Gebäuden: Gesundheitliche Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/agbb_bewertungsschema_2021.pdf
- Bartsch, J., Uhde, E., Salthammer, T. (2016): Analysis of odour compounds from scented consumer products using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. In: *Analytica Chimica Acta*, 904, 98-106
- Brancaleoni, E., Scovaventi, M., Frattoni, M., Mabilia, R., Ciccioli, P. (1999): Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. In: *Journal of Chromatography A*, 845, 1, 317-328
- Brown, V.M., Crump, D.R. (2013): An investigation into the performance of a multi-sorbent sampling tube for the measurement of VVOC and VOC emissions from products used indoors. In: *Analytical Methods*, 5, 11, 2746-2756
- Burge, P. (2004): Sick building syndrome. In: *Occupational and Environmental Medicine*, 61, 2, 185-190
- Camsco (2009): Camsco Sorbent Selection Chart. <https://camsco.com/pages/sorbent-selection-chart> (22.02.2023)
- Cao, S.R., Wen, Y., Xi, C.X., Li, X.L., Zhang, L., Wang, G.M., Shang, J.C. (2019): Development of a method based on thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry for the determination of 103 volatile organic compounds in mattresses. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*
- Dettmer, K., Knobloch, T., Engewald, W. (2000): Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366, 1, 70-78
- Dettmer, K., Bittner, T., Engewald, W. (2001): Adsorptive enrichment and thermal desorption of low-boiling oxygenated compounds - Possibilities and limitations. In: *Chromatographia*, 53, S322-S326
- DIN (2008): Chemical analysis – Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions – Terms, methods, evaluation (DIN 32645), Deutsches Institut für Normung e. V.
- Ellison, S.L.R., Williams, A., (eds.), EURACHEM/CITAC Guide CG 4 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd edition (2012).
- EN (2020): Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Determination of emissions into indoor air (EN 16516:2017+A1:2020), European Committee for Standardization (CEN)
- EU (2021): Agreed EU-LCI values. <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/49239> (17.02.2023)
- EU, Richtlinie (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (2008).
- Even, M., Juritsch, E., Richter, M. (2021): Measurement of very volatile organic compounds (VVOCs) in indoor air by sorbent-based active sampling: Identifying the gaps towards standardisation. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 140, 116265
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F., Guardino, X. (2010): Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). In: *Talanta*, 81, 3, 916-924

- Gandolfo, A., Marque, S., Temime-Roussel, B., Gemayel, R., Wortham, H., Truffier-Boutry, D., Bartolomei, V., Gligorovski, S. (2018): Unexpectedly High Levels of Organic Compounds Released by Indoor Photocatalytic Paints. In: *Environmental Science & Technology*, 52, 19, 11328-11337
- Gu, J., Wensing, M., Uhde, E., Salthammer, T. (2019): Characterization of particulate and gaseous pollutants emitted during operation of a desktop 3D printer. In: *Environment International*, 123, 476-485
- He, Z.K., Zhang, Y.P., Wei, W.J. (2012): Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. In: *Building and Environment*, 47, 197-204
- Hessenauer, N., Fischer, H., Maciej, B., Galinkina, J., Schelle, C., Mendrok, V. (2012): Relevanz von VVOC-Emissionen aus Bauprodukten (Relevance of VVOC emissions from Building Products), Funding No. ZP 52-5-20.58-1343. LGA QualiTest GmbH, TÜV Rheinland Group
- Hippelein, M. (2006): Analysing selected VVOCs in indoor air with solid phase microextraction (SPME): A case study. In: *Chemosphere*, 65, 2, 271-277
- Huang, K., Song, J., Feng, G., Chang, Q., Jiang, B., Wang, J., Sun, W., Li, H., Wang, J., Fang, X. (2018): Indoor air quality analysis of residential buildings in northeast China based on field measurements and longtime monitoring. In: *Building and Environment*, 144, 171-183
- Huang, X., Han, D., Cheng, J., Chen, X., Zhou, Y., Liao, H., Dong, W., Yuan, C. (2020): Characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds (VOCs) in restaurants in Shanghai. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 1, 490-499
- Institute of Medicine, *Climate Change, the Indoor Environment, and Health*, The National Academies Press, Washington, DC, 2011, 978-0-309-20941-0.
- ISO (2000): Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography - Part 1: Pumped sampling (ISO 16017-1:2000), International Organization for Standardization (ISO)
- ISO (2011): Indoor Air - Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds - Active sampling method (ISO 16000-3:2011), International Organization for Standardization (ISO)
- ISO (2015): Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures (ISO 6142-1:2015), International Organization for Standardization (ISO)
- ISO (2021): Indoor air - Part 6: Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS FID (ISO 16000-6:2021), International Organization for Standardization (ISO)
- ISO (2019): Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods - Part 7: Thermal mass-flow controllers (ISO 6145-7:2018), International Organization of Standardization (ISO)
- Kromidas, S., Klinkner, R., Mertens, R. (1995): Methodvalidierung im analytischen Labor. In: *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, 43, 6, 669-676
- Maceira, A., Vallecillos, L., Borrull, F., Marce, R.M. (2017): New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbent tubes followed by TD-GC-MS. In: *Science of the Total Environment*, 599, 1718-1727
- Mametov, R., Ratiu, I.-A., Monedeiro, F., Ligor, T., Buszewski, B. (2021): Evolution and Evaluation of GC Columns. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51, 2, 150-173
- Martinovic, B., Jelic, I.V., Rikalovic, M.G., Slijivic-Ivanovic, M., Radosavljevic, J., Kostic, A., Adzemovic, M. (2020): COMPARISON OF AIR POLLUTION IN THE WORKING ENVIRONMENT DURING IN SITE TREATMENT OF INFECTIOUS MEDICAL WASTE BY CONVERTOR AND AUTOCLAVE STERILIZATION. In: *Fresenius Environmental Bulletin*, 29, 4, 2160-2165

- McCaffrey, C.A., MacLachlan, J., Brookes, B.I. (1994): ADSORBENT TUBE EVALUATION FOR THE PRECONCENTRATION OF VOLATILE ORGANIC-COMPOUNDS IN AIR FOR ANALYSIS BY GAS-CHROMATOGRAPHY MASS-SPECTROMETRY. In: *Analyst*, 119, 5, 897-902
- Miyake, Y., Tokumura, M., Wang, Q., Wang, Z., Amagai, T. (2017): Comparison of the volatile organic compound recovery rates of commercial active samplers for evaluation of indoor air quality in work environments. In: *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10, 6, 737-746
- Palluau, F., Mirabel, P., Millet, M. (2007): Influence of relative humidity and ozone on the sampling of volatile organic compounds on Carbotrap/Carbosieve adsorbents. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, 127, 1-3, 177-187
- Pankow, J.F., Luo, W.T., Isabelle, L.M., Bender, D.A., Baker, R.J. (1998): Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography mass spectrometry. In: *Analytical Chemistry*, 70, 24, 5213-5221
- Pech, A., Wilke, O., Horn, W., Jann, O., Analysis of very volatile organic compounds (VVOC) with thermal desorption GC-MS, Indoor Air 2016 - The 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 2016
- Peng, C.Y., Batterman, S. (2000): Performance evaluation of a sorbent tube sampling method using short path thermal desorption for volatile organic compounds. In: *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 4, 313-324
- Pollmann, J., Helmig, D., Hueber, J., Tanner, D., Tans, P.P. (2006): Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping - gas chromatographic analysis of atmospheric C2-C6 non-methane hydrocarbons. In: *Journal of Chromatography A*, 1134, 1-2, 1-15
- Reiss, R., Ryan, P.B., Tibbetts, S.J., Koutrakis, P. (1995): Measurement of Organic Acids, Aldehydes, and Ketones in Residential Environments and Their Relation to Ozone. In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 10, 811-822
- Ribes, A., Carrera, G., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M.J., Guardino, X. (2007): Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. In: *Journal of Chromatography A*, 1140, 1, 44-55
- Richter, M., Juritsch, E., Jann, O. (2020): Determination of recovery rates of adsorbents for sampling very volatile organic compounds (C1C6) in dry and humid air in the sub-ppb range by use of thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography A*, 1626, 461389
- Risholm-Sundman, M., Lundgren, M., Vestin, E., Herder, P. (1998): Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. In: *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 56, 2, 125-129
- Roth, K. (2007): Die Chemie des Katers: Alkohol und seine Folgen. In: *Chemie in unserer Zeit*, 41, 1, 46-55
- Rothweiler, H., Wäger, P.A., Schlatter, C. (1991): Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. In: *Atmospheric Environment Part B Urban Atmosphere*, 25, 2, 231-235
- Rothweiler, H., Wager, P.A., Schlatter, C. (1992): VOLATILE ORGANIC-COMPOUNDS AND SOME VERY VOLATILE ORGANIC-COMPOUNDS IN NEW AND RECENTLY RENOVATED BUILDINGS IN SWITZERLAND. In: *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 26, 12, 2219-2225
- Salthammer, T., Fuhrmann, F., Uhde, E. (2003): Flame retardants in the indoor environment – Part II: release of VOCs (triethylphosphate and halogenated degradation products) from polyurethane. In: *Indoor Air*, 13, 1, 49-52
- Salthammer, T. (2016): Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants. In: *Indoor Air*, 26, 1, 25-38

- Salthammer, T. (2017): The Air that I Breathe. In: *Chemie in unserer Zeit*, 51, 5, 308-323
- Schieweck, A., Gunschera, J., Varol, D., Salthammer, T. (2018): Analytical procedure for the determination of very volatile organic compounds (C3–C6) in indoor air. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 13, 3171-3183
- Schieweck, A., Uhde, E., Salthammer, T. (2021): Determination of acrolein in ambient air and in the atmosphere of environmental test chambers. In: *Environmental Science: Processes & Impacts*
- Schripp, T., Etienne, S., Fauck, C., Fuhrmann, F., Mark, L., Salthammer, T. (2014): Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for Indoor Air Quality research. In: *Indoor Air*, 24, 2, 178-189
- Singer, B.C., Hodgson, A.T., Guevarra, K.S., Hawley, E.L., Nazaroff, W.W. (2002): Gas-phase organics in environmental tobacco smoke. 1. Effects of smoking rate, ventilation, and furnishing level on emission factors. In: *Environmental Science & Technology*, 36, 5, 846-853
- Thompson, M., Ellison, S.L.R., Fajgelj, A., Willetts, P., Wood, R. (1999): Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement. In: *Pure and Applied Chemistry*, 71, 2, 337-348
- UBA (2023): Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR).
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/ausschuss-fuer-innenraumrichtwerte#ausschuss-fur-innenraumrichtwerte-air> (17.02.2023)
- Uhde, E., Salthammer, T. (2007): Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality—A review of recent advances in indoor chemistry. In: *Atmospheric Environment*, 41, 15, 3111-3128
- US EPA (1984a): Compendium Method TO-2 - Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH*
- US EPA (1984b): Compendium Method TO-1 - Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax(R) adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH*
- US EPA (1999a): Compendium Method TO-15 - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). *Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH*
- US EPA (1999b): Compendium Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. *Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH*
- Vallecillos, L., Maceira, A., Marce, R.M., Borrull, F. (2018): Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air. In: *Atmospheric Environment*, 176, 21-29
- VDI (2018): Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Messen von Carbonsäuren (VDI 4301-7:2018), Verein Deutscher Ingenieure (VDI)
- Vogelgesang, J., Hadrich, J. (1998): Limits of detection, identification and determination: a statistical approach for practitioners. In: *Accreditation and Quality Assurance*, 3, 6, 242-255
- Wellmitz, J., Gluschke, M. (2005): Leitlinie zur Methodenvvalidierung. In: *UBA-Texte 01/05*, Umweltbundesamt (UBA)
- WHO (1989): Indoor air quality: Organic pollutants. In: *Environmental Technology Letters*, 10, 9, 855-858

Woolfenden, E. (2010): Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. In: *Journal of Chromatography A*, 1217, 16, 2685-2694

A Publikationen im Rahmen des Projekts

Even, M., Juritsch, E., Richter, M. (2021): Measurement of very volatile organic compounds (VVOCs) in indoor air by sorbent-based active sampling: Identifying the gaps towards standardisation. In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 140, 116265

Even, M., Juritsch, E., Richter, M. (2023): Selection of gas standards, gas chromatography column and adsorbents for the measurement of very volatile organic compounds (C1–C6) in indoor air. In: *Analytica Chimica Acta*, 1238, 340561

Even, M., Juritsch, E., Richter, M. (2023): On the use of Carbograph 5TD as an adsorbent for sampling VVOCs: validation of an analytical method. In: *Analytical Methods*, 15, 31, 3810-3821

B Anhang zu Abschnitt 2

B.1 Analyten mit existierenden Richtwerten (EU-LCI, NIK, AIR) sowie substanzspezifischen Parametern

	CAS	Substanz	Sdp (°C) ^a	Kovats RI ^b	LogK _{OW} ^a	LogK _{OA}	EU-LCI ^c	NIK ^d	AIR ^e	CMR Einstufung ^f
C ₁	75-45-6	Chlordifluormethan	-40,7	305	1,08	/				
C ₁	74-87-3	Chlormethan	-24,0	332	0,91	1,39				Carc 2
C ₁	67-66-3	Chloroform	61,1	620	1,97	2,80				Carc 2, Repr 2
C ₁	75-71-8	Dichlordifluormethan	8,9	314	2,16	/				
C ₁	75-09-2	Dichlormethan	40,0	531	1,25	2,27			200/2000	Carc 2,
C ₁	75-15-0	Kohlenstoffdisulfid	46,0	517	1,94	2,28				Repr 2
C ₁	67-56-1	Methanol	64,6	354	-0,77	2,88			13000/40000 (1 h)	
C ₁	56-23-5	Tetrachlormethan	76,8	664	2,83	2,79				Carc 2
C ₁	75-69-4	Trichlorfluormethan	23,7	486	2,53	/				
C ₂	75-35-4	1,1-Dichlorethen	31,6	522	2,13	/				Carc 2
C ₂	107-06-2	1,2-Dichlorethan	83,5	673	1,48	2,78				Carc 1B
C ₂	75-07-0	Acetaldehyd	20,1	381	-0,34	/	300	300	100/1000	Carc 1B, Mut 2
C ₂	75-05-8	Acetonitril	81,7	452	-0,34	2,31				
C ₂	74-96-4	Bromethan	38,5	511	1,61	2,11				Carc 2
C ₂	75-00-3	Chlorethan	12,3	430	1,43	/				Carc 2
C ₂	115-10-6	Dimethylether	-24,8	327	0,10	1,37				

	CAS	Substanz	Sdp (°C) ^a	Kovats RI ^b	LogK _{ow} ^a	LogK _{oa}	EU-LCI ^c	NIK ^d	AIR ^e	CMR Einstufung ^f
C ₂	64-17-5	Ethanol	78,3	459	-0,31	3,25				
C ₂	107-31-3	Methylformiat	31,7	401,1	0,03	1,75	3000			
C ₂	79-01-6	Trichlorethen	87,2	702,1	2,42	2,99				Carc 1B, Mut 2
C ₂	75-01-4	Vinylchlorid	-13,3	353	1,46	/				Carc 1A
C ₃	71-23-8	1-Propanol	97,2	568	0,25	3,71				
C ₃	75-29-6	2-Chlorpropan	35,0	196	1,90	/			800/8000	
C ₃	67-64-1	Aceton	56,1	500	-0,24	2,31	120000	120000	53000/160000	
C ₃	107-02-8	Acrolein	52,6	480	-0,01	/		14		
C ₃	107-13-1	Acrylonitril	77,3	526	0,25	/				Carc 1B
C ₃	75-19-4	Cyclopropan	-32,8	331	1,72	/				
C ₃	67-63-0	Isopropanol	82,3	506	0,05	3,41				
C ₃	79-20-9	Methylacetat	56,8	515	0,18	2,31				
C ₃	96-33-3	Methylacrylat	80,2	625	0,80	/	180	180		
C ₃	123-38-6	Propanal	48,0	511	0,59	3,02	650	650		
C ₃	107-12-0	Propannitril	97,1	544	0,16	2,69				
C ₃	115-07-1	Propen	-47,7	290	1,77	/				
C ₄	106-99-0	1,3-Butadien	-4,5	394	1,99	/				Carc 1A, Mut 1B
C ₄	123-91-1	1,4-Dioxan	101,5	705	-0,27	3,18	400	400		Carc 2
C ₄	78-93-3	2-Butanon	79,5	592	0,29	2,71	20000	20000		
C ₄	590-18-1	cis-2-Buten	0,9	422	2,33	/				

	CAS	Substanz	Sdp (°C) ^a	Kovats RI ^b	LogK _{ow} ^a	LogK _{oa}	EU-LCI ^c	NIK ^d	AIR ^e	CMR Einstufung ^f
C ₄	60-29-7	Diethylether	35,0	485	0,89	2,19				
C ₄	141-78-6	Ethylacetat	77,1	628	0,73	2,70			600/6000	
C ₄	110-00-9	Furan	31,5	492	1,34	/				Carc 1B, Mut 2
C ₄	75-28-5	Isobutan	-11,7	359	2,76	/				Carc 1A, Mut 1B
C ₄	78-84-2	Isobutanal	64,5	548	1,20	/				
C ₄	78-85-3	Methacrolein	68,4	577	/	/				
C ₄	126-98-7	Methacrylnitril	90,3	575	0,68	/				
C ₄	106-97-8	<i>n</i> -Butan	0,5	400	2,89	1,53				Carc 1A, Mut 1B
C ₄	123-72-8	Butanal	74,8	601	0,88	3,39	650	650	100/2000	
C ₄	75-65-0	<i>tert</i> -Butanol	82,4	507,3	0,35	3,50	620	620		
C ₄	109-99-9	Tetrahydrofuran	65,0	624	0,46	2,86	500	500		Carc 2
C ₄	624-64-6	<i>trans</i> -2-Buten	0,9	410	2,33	/				
C ₄	108-05-4	Vinylacetat	71,6	562	0,73	/				Carc 2
C ₅	287-92-3	Cyclopentan	49,3	554,5	3,00	/				
C ₅	78-78-4	Isopentan	27,8	474	2,72	/				
C ₅	78-79-5	Isopren	34,0	504	2,42	2,06				Carc 1B, Mut 2
C ₅	108-21-4	Isopropylacetat	88,6	662	1,02	2,93	4200	4200		
C ₅	1634-04-4	Methyl- <i>tert</i> -butylether	55,2	554,5	0,94	2,58				
C ₅	109-66-0	<i>n</i> -Pentan	36,1	500	3,39	1,96				
C ₅	110-62-3	Pentanal	103,1	699	1,31	/	800	800	100/2000	

	CAS	Substanz	Sdp (°C) ^a	Kovats RI ^b	LogK _{ow} ^a	LogK _{OA}	EU-LCI ^c	NIK ^d	AIR ^e	CMR Einstufung ^f
C ₆	107-83-5	2-Methylpentan	60,2	558	3,20	/				
C ₆	96-14-0	3-Methylpentan	63,2	577	3,60	/				
C ₆	71-43-2	Benzol	80,0	666	2,13	2,78				Carc 1A, Mut 1B
C ₆	110-54-3	n-Hexan	69,0	600	3,90	2,40	4300	4300		Repr 2

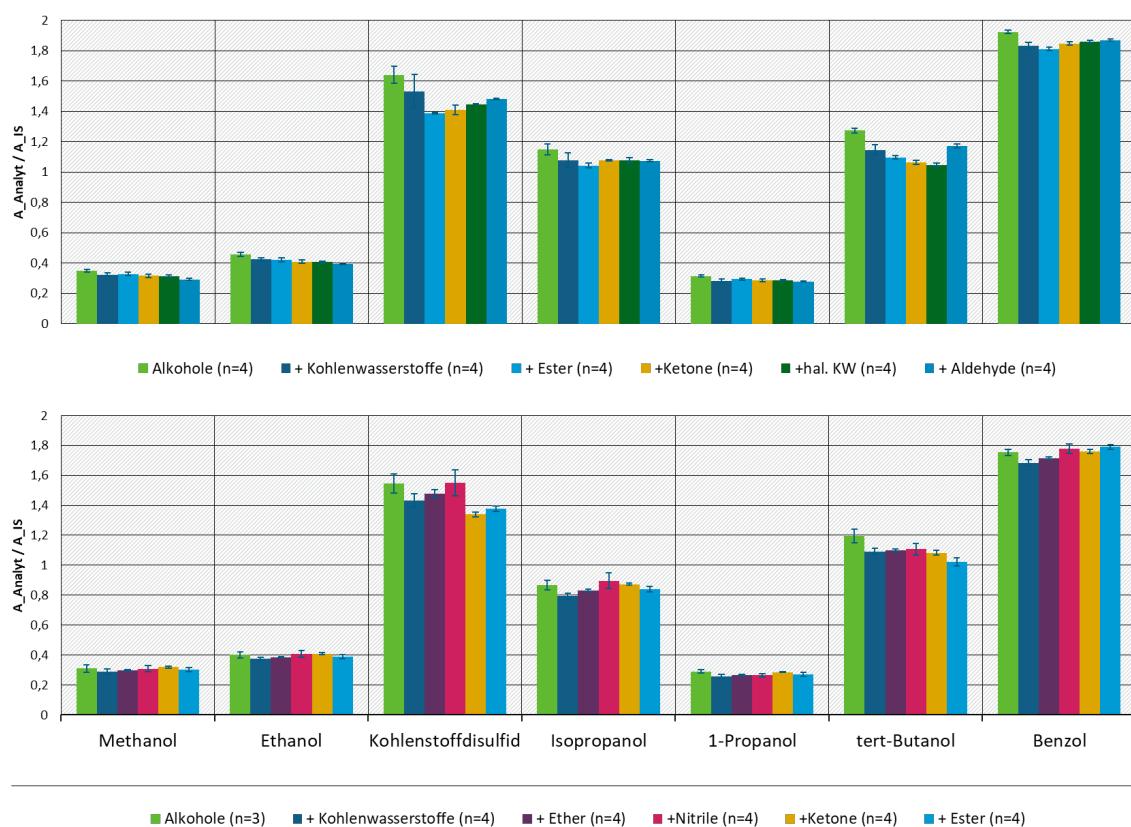
Quellen: a) <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>; b) <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>; c) https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/construction/eu-lci-subgroup/eu-lci-values_en; d)

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/agbb_evaluation_scheme_2021.pdf; e) <https://www.umweltbundesamt.de/en/gallery/guide-values-for-the-concentration-of-specific>; f) EU-Richtlinie 1272/2008, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A32008R1272>

B.2 Graphische Auswertung der Reaktivitätstests in der Gasphase

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Reaktivitätstests, die im Abschnitt 2.2.2 beschrieben sind, graphisch dargestellt. Der Bezug zum Testdesign ist der Tabelle 8 zu entnehmen.

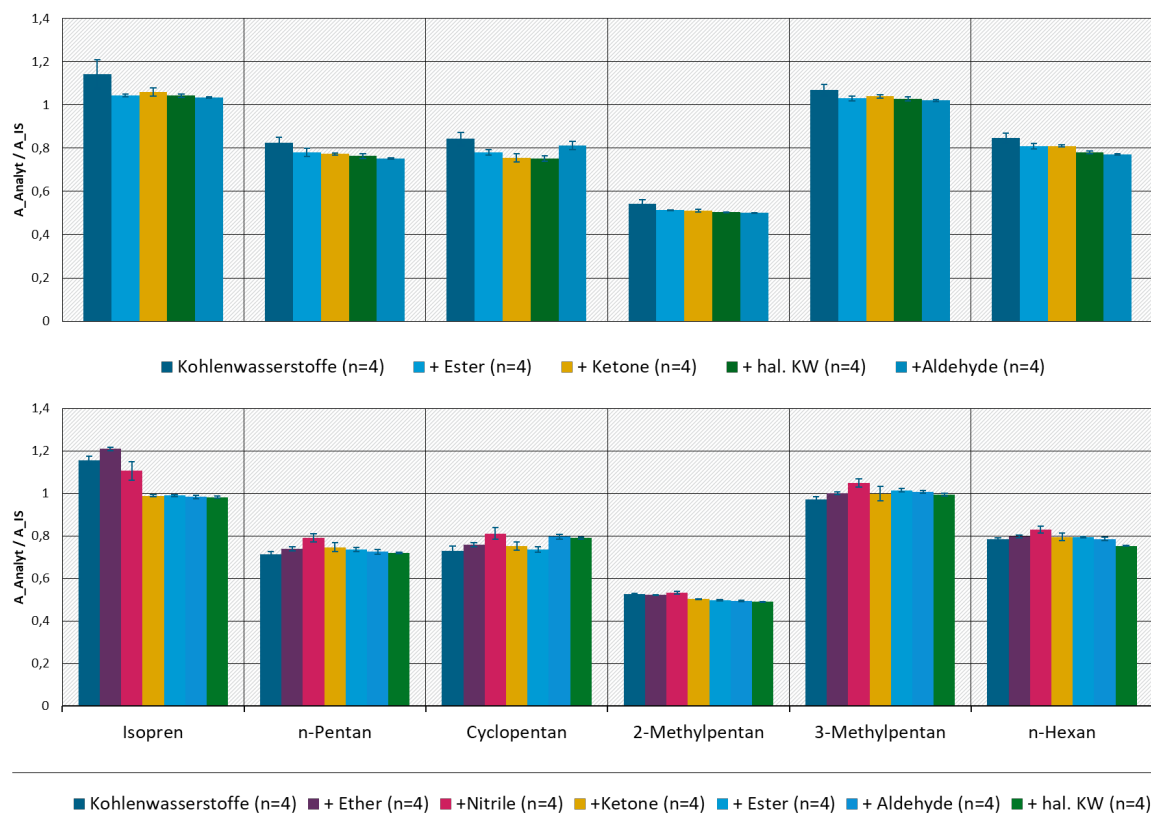
Abbildung 49: Stabilität der Alkohole bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

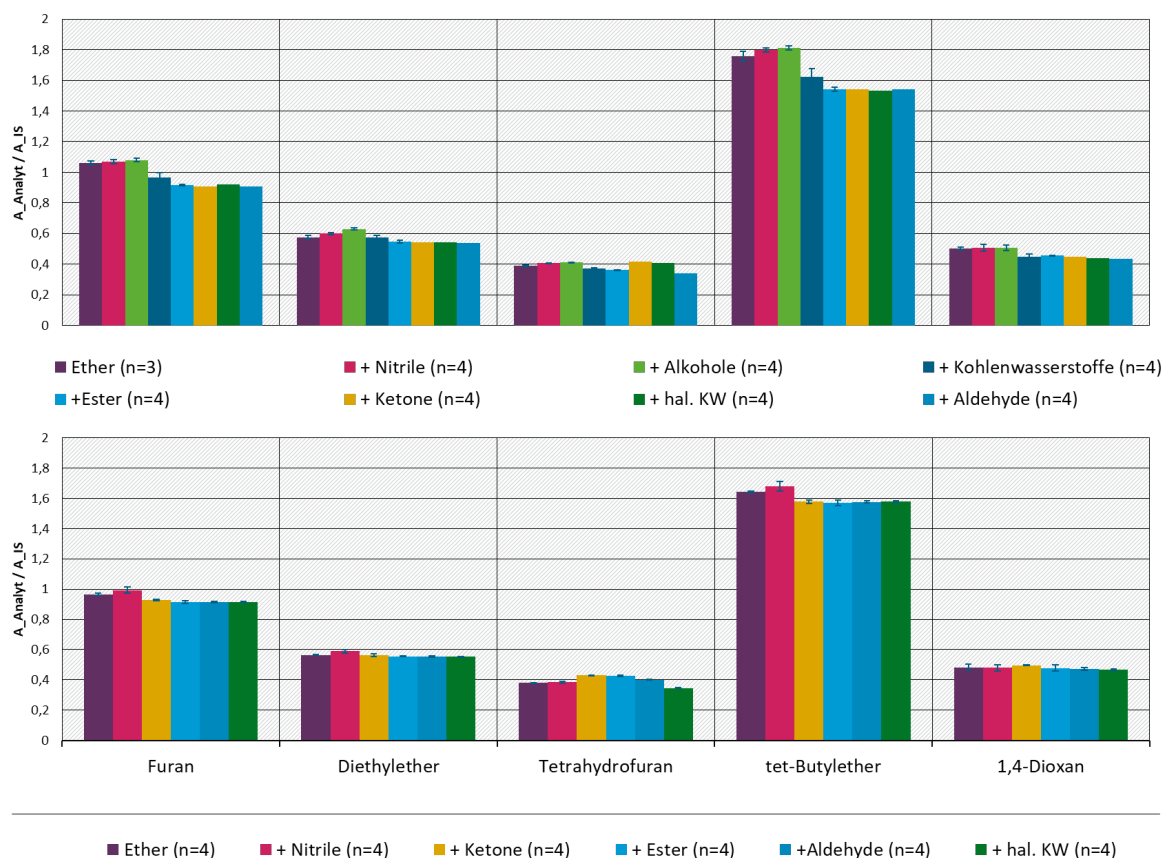
Abbildung 50: Stabilität der Kohlenwasserstoffe bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

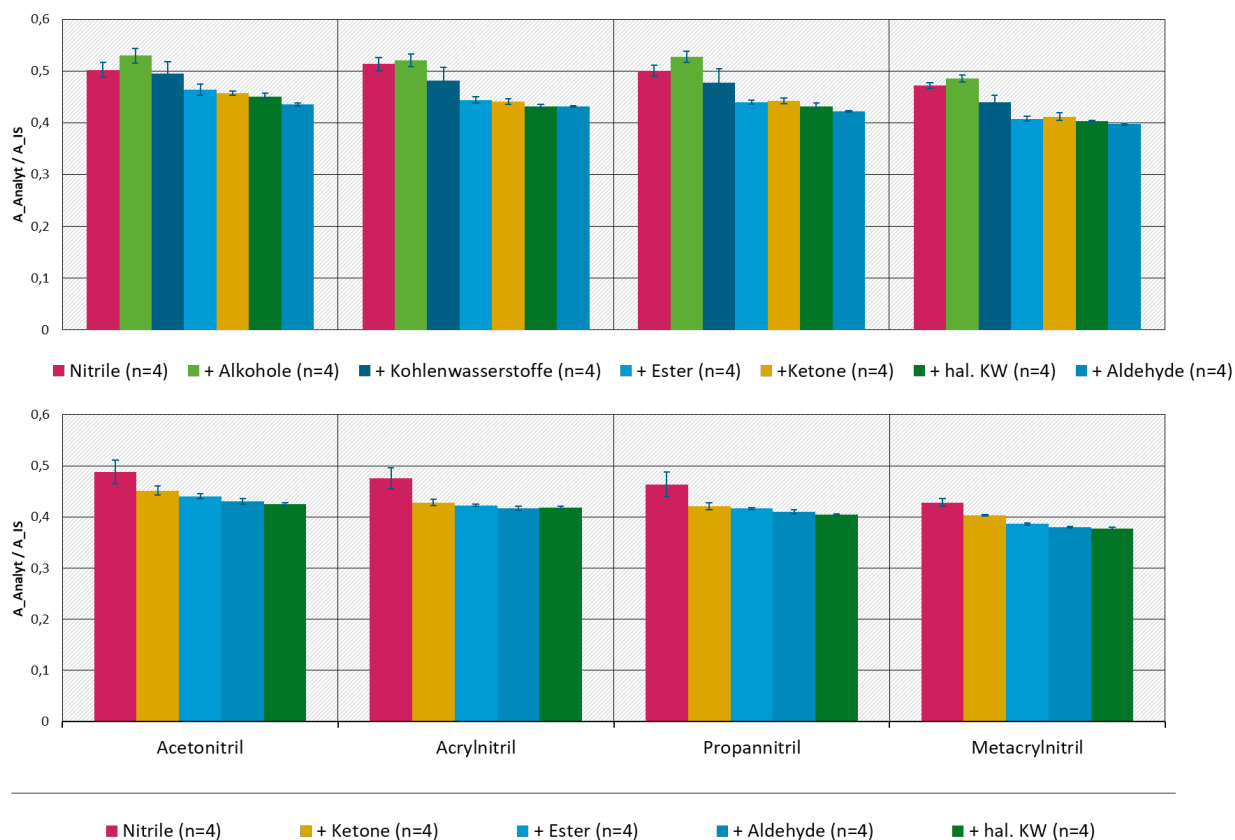
Abbildung 51: Stabilität der Ether bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

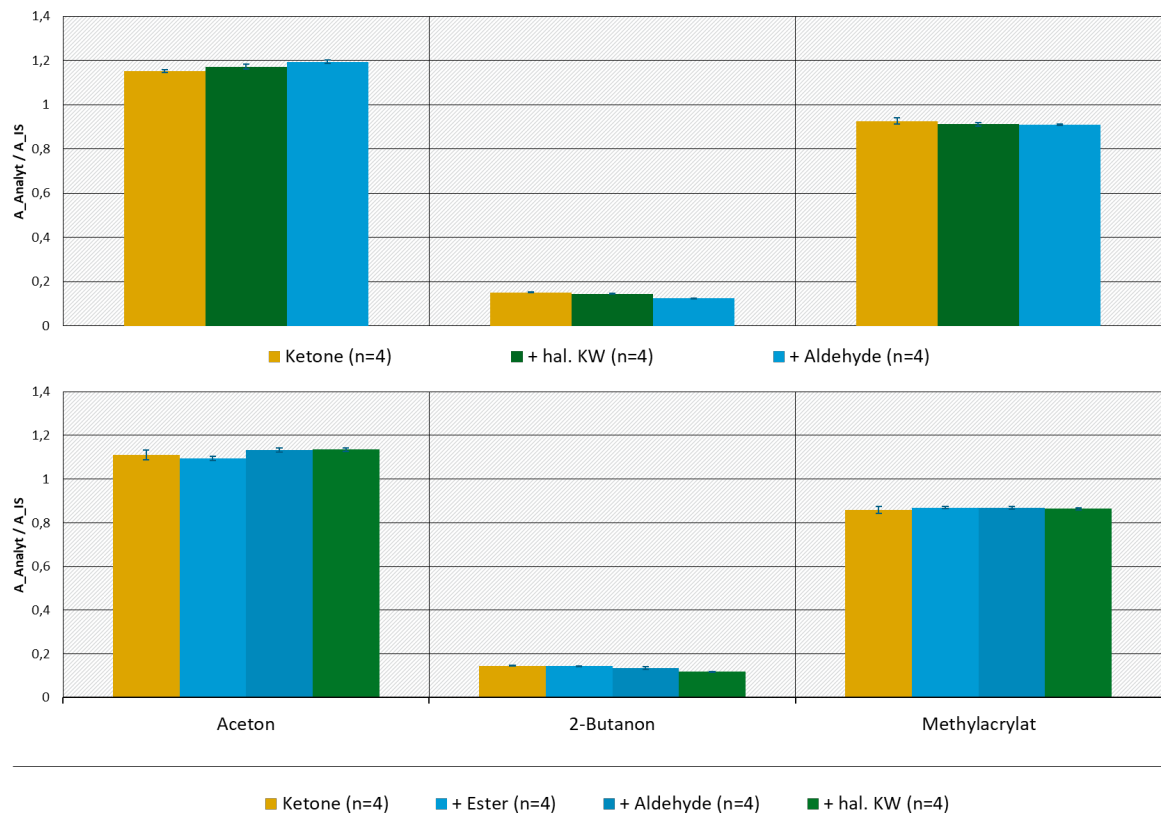
Abbildung 52: Stabilität der Nitrile bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

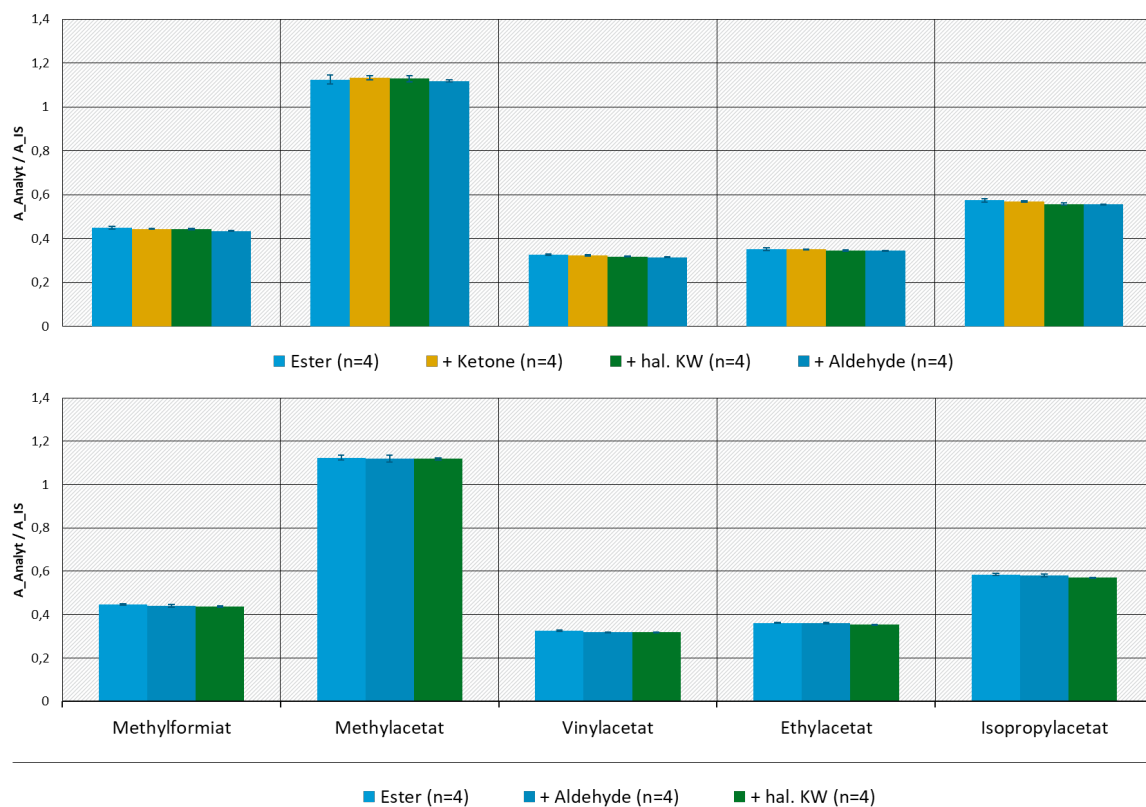
Abbildung 53: Stabilität der Ketone bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

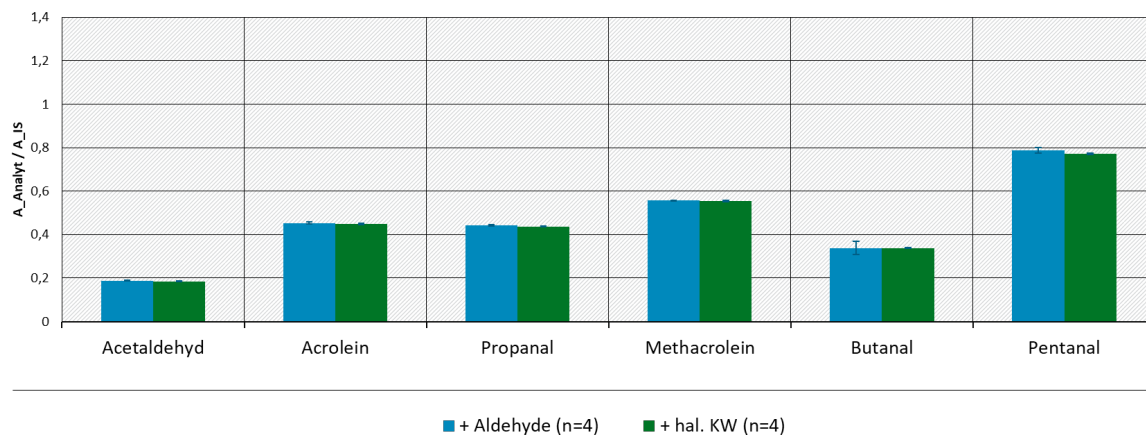
Abbildung 54: Stabilität der Ester bei der sukzessiven Dotierung in GM4 (oben) und GM7 (unten).



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

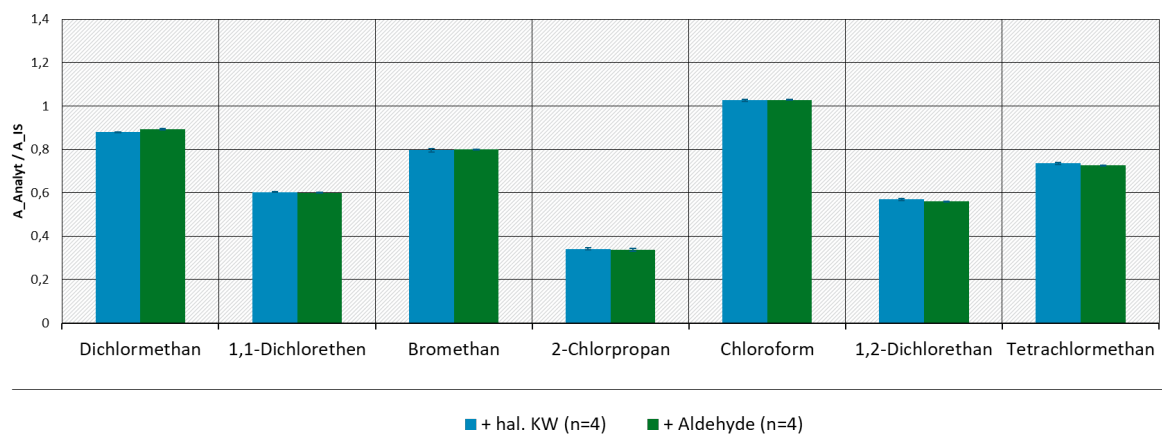
Abbildung 55: Stabilität der Aldehyde bei der sukzessiven Dotierung in GM7.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

Abbildung 56: Stabilität der CKWs bei der sukzessiven Dotierung in GM4.



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

A_{Analyt} : Signalfläche der Analyt, A_{IS} : Signalfläche des IS (Benzol-d6), n: Anzahl der Wiederholungen

C Anhang zu Abschnitt 3

C.1 Retentionsindizes nach Kovats für die im Vorhaben getesteten Chromatographiesäulen

	Rtx®- Volatiles	Rtx®-VRX	DB-VRX	ZB-624	DB-624	QS- BOND	Porabond Q
Difluorchlormethan	305	289	298	315	311	313	277
Methanol	420	368	371	432	432	378	278
Propen	305	297	303	303	296	295	289
Chlormethan	376	348	351	369	365	306	290
Cyclopropan	355	344	346	349	346	310	304
Dimethylether	369	341	344	354	346	335	312
Dichlordifluormethan	313	314	317	320	311	332	323
Acetaldehyd	422	380	384	417	416	366	332
Vinylchlorid	405	383	385	401	401	364	345
Methylformiat	457	424	427	451	451	390	368
Ethanol	501	443	444	510	508	447	374
Isobutan	357	358	361	359	354	387	386
1,3-Butadien	410	402	403	408	406	396	388
Chlorethan	469	440	441	461	459	403	392
Acetonitril	548	486	488	553	546	439	392
<i>cis/trans</i> -2-Buten	415	411	412	413	411	400	396
<i>n</i> -Butan	402	401	402	401	399	400	400
<i>cis/trans</i> -2-Buten	429	423	424	426	425	405	401
Acrolein	534	485	487	530	524	454	422
Furan	526	503	504	522	518	450	436
Propanal	540	494	496	535	529	462	438
Aceton	547	496	497	540	535	470	441
Dichlormethan	567	670	528	566	557	468	444
Kohlenstoffdisulfid	565	534	537	546	537	455	449

	Rtx®- Volatiles	Rtx®-VRX	DB-VRX	ZB-624	DB-624	QS- BOND	Porabond Q
Acrylnitril	578	521	524	580	576	485	448
Isopropanol	543	493	494	545	539	504	451
Trichlormonofluor- methan	501	487	488	491	490	459	458
1,1-Dichlorethen	543	518	520	537	531	470	460
Bromethan	550	520	522	549	543	474	462
Methylacetat	570	530	533	557	551	486	465
2-Chlorpropan	529	507	508	528	522	487	474
1-Propanol	606	552	554	612	616	540	476
Diethylether	534	508	508	519	516	495	485
2-Methylbutan	470	470	471	471	469	485	487
Propannitril	647	577	579	641	643	530	489
Isopren	523	513	514	528	517	496	490
<i>n</i> -Pentan	501	500	501	501	500	500	500
Methacrolein	615	572	574	605	605	534	510
<i>tert</i> -Butanol	565	521	523	573	568	558	511
Cyclopentan	577	563	566	569	561	510	514
Isobutanal	601	599	562	595	593	539	514
Vinylacetat	622	586	588	609	611	550	528
Methacrylonitril	658	604	605	649	651	564	531
Trichlormethan	658	617	618	657	657	566	537
<i>n</i> -Butanal	641	593	594	629	629	561	537
Tetrahydrofuran	685	635	634	652	653	553	539
2-Butanon	652	600	600	638	640	566	539
Methylacrylat	663	622	623	642	646	570	549
Ethylacetat	661	620	621	640	645	576	557
1,2-Dichlorethan	696	649	650	688	686	589	563
Methyl <i>tert</i> - butylether	600	572	573	583	578	571	566

	Rtx®- Volatiles	Rtx®-VRX	DB-VRX	ZB-624	DB-624	QS- BOND	Porabond Q
2-Methylpentan	565	568	570	567	560	583	584
Benzol	698	672	673	685	685	604	593
<i>n</i> -Hexan	601	600	600	600	600	600	600
Tetrachlormethan	691	670	671	674	674	600	600
Trichlorethen	735	701	702	720	727	619	602
1,4-Dioxan	770	710	712	738	754	632	616
Isopropylacetat	701	669	669	686	693	643	624
Pentanal	744	698	699	736	750	668	641
<i>n</i> -Heptan	700	700	700	700	700	700	700

C.2 Analytische Parameter für den Säulenvergleich

	PoraBOND Q (n=4)		Rtx®-QS- BOND (n=4)		DB-624 split (n=4)		DB-624 splitlos (n=2)		ZB-624 split (n=2)		DB VRX (n=1)		Rtx®-VRX split (n=3)		Rtx®-Volatiles split (n=2)	
Anzahl überlappender Peaks	35		41		31		57		37		40		41		48	
	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As
Difluorchlormethan	0,097	3,52	0,167	2,24	0,058	2,06	0,444	9,17	0,057	1,99	0,028	1,31	0,028	1,59	0,038	2,01
Methanol	0,140	11,43	0,138	8,32	0,068	2,24	0,264	3,83	0,067	2,17	0,037	3,24	0,034	1,91	0,051	2,47
Propen	0,091	3,55	0,191	2,85	0,057	1,96	0,395	4,10	0,057	1,97	0,028	1,30	0,028	1,48	0,036	2,10
Chlormethan	0,081	3,79	0,138	2,58	0,058	2,06	0,216	5,94	0,061	1,84	0,033	1,28	0,034	1,56	0,044	2,10
Cyclopropan	0,100	2,89	0,209	2,13	0,064	1,12	0,252	4,03	0,102	2,64	0,035	1,32	0,035	1,51	0,060	1,82
Dimethylether	0,074	3,36	0,142	4,09	0,060	1,89	0,238	6,62	0,059	2,11	0,034	1,62	0,033	1,64	0,044	2,06
Dichlordifluormethan	0,129	2,33	0,277	2,03	0,058	1,94	0,309	6,96	0,057	1,95	0,033	1,29	0,033	1,48	0,041	1,92
Acetaldehyd	0,067	3,27	0,097	2,59	0,066	1,92	0,246	5,84	0,066	1,83	0,038	1,82	0,036	1,57	0,050	1,93
Vinylchlorid	0,062	2,10	0,082	1,59	0,062	1,74	0,261	7,82	0,061	1,61	0,036	1,24	0,036	1,45	0,047	1,73
Methylformiat	0,050	1,68	0,069	1,36	0,069	1,66	0,295	6,57	0,068	1,70	0,043	1,32	0,043	1,44	0,057	1,55
Ethanol	0,063	2,87	0,095	4,12	0,082	1,96	0,500	5,53	0,079	1,50	0,047	3,21	0,047	2,04	0,069	2,17
Isobutan	0,118	2,61	0,232	2,29	0,063	1,63	0,256	4,06	0,061	1,53	0,041	1,46	0,041	1,40	0,049	1,77
1,3-Butadien	0,064	1,76	0,073	1,93	0,063	1,86	0,286	7,81	0,061	1,97	0,040	1,48	0,039	1,26	0,047	2,22
Chlorethan	0,063	1,68	0,079	1,59	0,071	1,59	0,266	5,81	0,069	1,51	0,047	1,28	0,047	1,33	0,060	1,58
Acetonitril	0,052	1,08	0,063	1,48	0,096	1,39	0,273	4,16	0,093	1,37	0,058	1,67	0,054	1,45	0,074	1,56
cis/trans-2-Buten	0,060	1,90	0,085	2,07	0,067	1,52	0,608	7,22	0,062	1,62	0,042	1,24	0,041	1,37	0,049	1,81

Anzahl überlappender Peaks	PoraBOND Q (n=4)		Rtx®-QS- BOND (n=4)		DB-624 split (n=4)		DB-624 splitlos (n=2)		ZB-624 split (n=2)		DB VRX (n=1)		Rtx®-VRX split (n=3)		Rtx®-Volatiles split (n=2)	
	35		41		31		57		37		40		41		48	
	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As
<i>n</i> -Butan	0,075	3,16	0,087	2,14	0,065	1,57	0,276	4,59	0,063	1,65	0,043	1,30	0,044	1,40	0,050	1,66
<i>cis/trans</i> -2-Buten	0,086	1,62	0,098	1,96	0,067	1,53	0,420	3,78	0,065	1,49	0,046	1,18	0,046	1,30	0,055	1,65
Acrolein	0,051	2,53	0,071	2,20	0,085	1,45	0,285	5,88	0,083	1,51	0,055	1,63	0,055	1,48	0,071	1,72
Furan	0,060	1,51	0,078	1,60	0,092	1,18	0,287	4,98	0,089	1,27	0,061	1,07	0,062	1,11	0,093	0,78
Propanal	0,053	1,58	0,067	1,63	0,088	1,39	0,288	2,81	0,085	1,34	0,104	0,79	0,070	0,91	0,077	1,47
Aceton	0,060	1,87	0,076	1,80	0,092	1,43	0,230	2,90	0,090	1,49	0,060	1,11	0,121	1,38	0,082	1,89
Dichlormethan	0,050	1,32	0,063	1,29	0,095	1,21	0,285	4,68	0,094	1,16	0,062	1,26	0,050	1,32	0,076	1,29
Kohlenstoffdisulfid	0,050	1,23	0,062	1,10	0,088	1,25	0,285	5,15	0,087	1,20	0,062	1,09	0,063	1,19	0,075	1,33
Acrylnitril	0,047	1,37	0,057	1,25	0,103	1,73	0,308	4,58	0,098	1,33	0,062	1,13	0,061	1,48	0,078	1,32
Isopropanol	0,079	2,23	0,102	2,59	0,099	1,34	0,300	5,03	0,097	1,33	0,060	1,46	0,062	1,56	0,084	1,88
Trichlormonofluormethan	0,131	2,47	0,193	2,06	0,086	1,18	0,289	5,26	0,083	1,31	0,068	1,07	0,069	1,20	0,084	1,36
1,1-Dichlorethen	0,062	1,59	0,077	1,50	0,089	1,27	0,276	5,06	0,087	1,25	0,064	1,11	0,067	1,13	0,081	1,35
Bromethan	0,061	1,36	0,073	1,66	0,094	1,21	0,277	5,25	0,090	1,26	0,064	1,19	0,064	1,13	0,080	1,27
Methylacetat	0,049	1,43	0,066	1,40	0,095	1,25	0,299	4,34	0,093	1,49	0,065	1,46	0,063	1,47	0,081	1,63
2-Chlorpropan	0,083	2,68	0,118	1,91	0,091	1,19	0,298	5,17	0,092	1,37	0,068	1,13	0,068	1,21	0,086	1,28
1-Propanol	0,072	2,22	0,082	2,63	0,114	1,39	0,282	3,96	0,116	1,29	0,065	1,59	0,071	1,64	0,070	1,64
Diethylether	0,054	1,84	0,072	1,72	0,083	1,31	0,289	5,94	0,080	1,37	0,062	1,04	0,062	1,37	0,080	1,77
2-Methylbutan	0,115	2,84	0,171	2,39	0,081	1,36	0,289	5,20	0,079	1,24	0,067	1,23	0,067	1,15	0,081	1,98

Anzahl überlappender Peaks	PoraBOND Q (n=4)		Rtx®-QS- BOND (n=4)		DB-624 split (n=4)		DB-624 splitlos (n=2)		ZB-624 split (n=2)		DB VRX (n=1)		Rtx®-VRX split (n=3)		Rtx®-Volatiles split (n=2)	
	35		41		31		57		37		40		41		48	
	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As
Propannitril	0,057	1,64	0,062	1,31	0,120	1,20	0,271	3,39	0,120	1,28	0,055	1,38	0,061	1,48	0,057	1,36
Isopren	0,075	1,36	0,088	1,82	0,088	1,34	0,284	5,18	0,083	1,42	0,064	1,26	0,066	1,24	0,081	1,42
<i>n</i> -Pentan	0,079	2,61	0,103	2,36	0,084	1,19	0,277	5,21	0,081	1,31	0,068	0,90	0,068	1,17	0,078	1,31
Methacrolein	0,056	1,69	0,074	1,59	0,113	1,22	0,278	3,97	0,112	1,28	0,062	1,10	0,068	1,21	0,071	1,32
<i>tert</i> -Butanol	0,144	2,54	0,188	2,47	0,120	1,31	0,302	4,06	0,118	1,17	0,075	1,38	0,078	1,58	0,104	1,51
Cyclopentan	0,105	2,92	0,154	1,90	0,116	0,66	0,299	3,99	0,120	0,82	0,071	1,17	0,077	1,01	0,096	1,18
Isobutanal	0,084	2,19	0,106	1,85	0,118	1,28	0,290	4,16	0,114	1,15	0,070	1,20	0,059	1,56	0,079	1,43
Vinylacetat	0,049	1,34	0,059	1,35	0,109	1,22	0,272	3,86	0,108	1,22	0,053	1,07	0,057	1,23	0,062	1,33
Methacrylonitril	0,054	1,52	0,069	1,34	0,122	1,14	0,264	3,14	0,121	1,20	0,053	0,93	0,057	1,32	0,058	1,23
Trichlormethan	0,080	2,00	0,086	1,76	0,129	1,09	0,266	3,14	0,130	1,16	0,055	0,98	0,057	1,10	0,060	1,16
<i>n</i> -Butanal	0,059	2,73	0,068	1,39	0,120	1,26	0,271	3,29	0,118	1,10	0,056	1,23	0,060	1,11	0,125	0,97
Tetrahydrofuran	0,078	1,65	0,090	1,87	0,128	1,41	0,269	3,59	0,131	1,23	0,050	1,02	0,054	1,62	0,058	1,56
2-Butanon	0,059	1,46	0,069	1,39	0,117	1,20	0,284	2,64	0,123	1,49	0,059	1,12	0,063	1,09	0,058	1,45
Methylacrylat	0,049	1,39	0,062	1,37	0,119	1,21	0,264	3,36	0,117	1,23	0,048	1,24	0,052	1,20	0,056	1,35
Ethylacetat	0,051	1,43	0,065	1,54	0,121	1,18	0,272	3,49	0,120	1,24	0,048	1,04	0,051	1,29	0,055	1,40
1,2-Dichlorethan	0,052	1,36	0,066	1,23	0,094	1,05	0,180	2,55	0,095	1,04	0,045	1,13	0,048	1,01	0,052	1,23
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	0,141	2,53	0,201	2,31	0,127	1,16	0,313	3,78	0,127	1,19	0,075	1,08	0,085	1,34	0,099	1,38
2-Methylpentan	0,076	1,80	0,122	1,91	0,114	1,20	0,223	1,96	0,115	1,21	0,072	1,07	0,079	1,01	0,109	1,30

Anzahl überlappender Peaks	PoraBOND Q (n=4)		Rtx®-QS- BOND (n=4)		DB-624 split (n=4)		DB-624 splitlos (n=2)		ZB-624 split (n=2)		DB VRX (n=1)		Rtx®-VRX split (n=3)		Rtx®-Volatiles split (n=2)	
	35		41		31		57		37		40		41		48	
	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As	FWHM	As
Benzol	0,071	1,70	0,090	1,83	0,099	1,03	0,192	2,91	0,104	1,08	0,046	1,00	0,048	1,09	0,056	1,18
n-Hexan	0,080	2,84	0,095	2,33	0,117	1,07	0,300	3,80	0,116	1,10	0,059	1,12	0,063	1,09	0,082	1,17
Tetrachlormethan	0,144	2,15	0,170	2,21	0,120	0,96	0,223	2,59	0,127	1,03	0,051	1,09	0,054	1,13	0,064	1,07
Trichlorethen	0,051	1,27	0,071	1,28	0,079	0,99	0,134	2,47	0,081	1,18	0,041	0,93	0,043	1,04	0,050	1,22
1,4-Dioxan	0,084	1,93	0,104	1,96	0,063	1,13	0,096	2,13	0,071	1,06	0,042	0,97	0,045	1,41	0,050	1,26
Isopropylacetat	0,064	1,69	0,089	1,71	0,093	1,15	0,166	2,60	0,096	0,98	0,045	1,18	0,047	1,17	0,055	1,25
Pentanal	0,058	1,54	0,072	1,63	0,063	1,07	0,101	2,12	0,073	1,17	0,042	1,29	0,043	1,00	0,048	1,15
n-Heptan	0,056	1,50	0,072	1,41	0,089	1,14	0,153	2,58	0,088	0,95	0,041	1,09	0,043	1,07	0,053	1,00

FWHM Halbwertsbreite
As Asymmetriefaktor

D Anhang zu Abschnitt 5

D.1 Berücksichtigte Kalibrierlevel bei der Validierung

Es werden die auf die Adsorbenzien injizierten Volumina des Hausgemisches sowie der kommerziellen Gasgemische LMix1 und LMix2 mit den entsprechenden absoluten Beladungen in Nanogramm für jedes Kalibrierlevel (Cal1 bis Cal12) angegeben.

	Cal1	Cal2	Cal3	Cal4	Cal5	Cal6	Cal7	Cal8	Cal9	Cal10	Cal11	Cal12
Hausgemisch												
Volumen (µL)	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	10	20	30	40	60	90
Methanol	0,4	0,9	1,8	3,6	5,3	8,9	17,8	35,5	53,3	71,0	106,5	159,8
Methylformiat	0,4	0,9	1,8	3,6	5,3	8,9	17,8	35,6	53,4	71,2	106,7	160,1
Ethanol	0,4	0,9	1,8	3,6	5,4	9,0	18,0	36,0	54,1	72,1	108,1	162,2
Acetonitril	0,2	0,4	0,9	1,7	2,6	4,4	8,7	17,5	26,2	35,0	52,4	78,7
Furan	0,2	0,5	1,1	2,1	3,2	5,3	10,6	21,2	31,8	42,4	63,5	95,3
Propanal	0,4	1,0	2,1	4,2	6,3	10,5	20,9	41,9	62,8	83,7	125,6	188,4
Aceton	0,3	0,7	1,4	2,9	4,3	7,1	14,3	28,6	42,9	57,2	85,8	128,7
Dichlormethan	0,3	0,7	1,3	2,6	3,9	6,6	13,1	26,3	39,4	52,6	78,9	118,3
Acrylonitril	0,2	0,4	0,9	1,8	2,6	4,4	8,8	17,5	26,3	35,0	52,5	78,8
Kohlenstoffdisulfid	0,2	0,5	1,0	1,9	2,9	4,8	9,6	19,3	28,9	38,5	57,8	86,7
Isopropanol	0,2	0,5	1,1	2,1	3,2	5,3	10,7	21,3	32,0	42,7	64,0	96,1
1,1-Dichlorethen	0,1	0,4	0,7	1,5	2,2	3,7	7,3	14,7	22,0	29,3	44,0	66,0
Bromethan	0,3	0,7	1,4	2,9	4,3	7,2	14,4	28,8	43,2	57,5	86,3	129,5
Methylacetat	0,4	1,0	2,1	4,1	6,2	10,3	20,5	41,1	61,6	82,1	123,2	184,7

	Cal1	Cal2	Cal3	Cal4	Cal5	Cal6	Cal7	Cal8	Cal9	Cal10	Cal11	Cal12
1-Propanol	0,4	0,9	1,8	3,6	5,4	9,0	18,0	36,0	53,9	71,9	107,9	161,8
Diethylether	0,3	0,7	1,3	2,7	4,0	6,6	13,3	26,6	39,9	53,2	79,7	119,6
Propannitril	0,2	0,4	0,9	1,7	2,6	4,3	8,5	17,0	25,5	34,1	51,1	76,6
Isopren	0,2	0,6	1,2	2,5	3,7	6,2	12,4	24,9	37,3	49,7	74,6	111,9
<i>tert</i> -Butanol	0,2	0,6	1,1	2,2	3,3	5,6	11,1	22,2	33,3	44,4	66,6	99,9
Methacrolein	0,3	0,7	1,3	2,7	4,0	6,6	13,3	26,6	39,9	53,1	79,7	119,6
Cyclopentan	0,2	0,5	0,9	1,8	2,7	4,6	9,1	18,3	27,4	36,5	54,8	82,2
Isobutanal	0,2	0,5	1,1	2,2	3,2	5,4	10,8	21,6	32,3	43,1	64,7	97,0
Vinylacetat	0,4	0,9	1,8	3,7	5,5	9,2	18,3	36,6	54,9	73,3	109,9	164,8
Methacrylnitril	0,2	0,4	0,9	1,8	2,6	4,4	8,8	17,7	26,5	35,3	53,0	79,5
Butanal	0,3	0,7	1,3	2,6	3,9	6,6	13,1	26,2	39,4	52,5	78,7	118,1
Tetrahydrofuran	0,2	0,5	1,1	2,1	3,2	5,3	10,6	21,1	31,7	42,3	63,4	95,1
2-Butanon	0,2	0,6	1,2	2,4	3,7	6,1	12,2	24,4	36,6	48,8	73,2	109,8
Methylacrylat	0,2	0,5	1,0	2,0	3,1	5,1	10,2	20,4	30,6	40,7	61,1	91,7
Ethylacetat	0,3	0,8	1,6	3,3	4,9	8,2	16,5	32,9	49,4	65,8	98,7	148,1
1,2-Dichlorethan	0,2	0,4	0,9	1,7	2,6	4,3	8,6	17,2	25,8	34,4	51,6	77,3
Methyl <i>tert</i> -butylether	0,2	0,5	1,1	2,2	3,3	5,5	11,0	21,9	32,9	43,9	65,8	98,7
2-Methylpentan	0,2	0,4	0,9	1,8	2,7	4,5	8,9	17,8	26,7	35,6	53,5	80,2
Benzol	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4	4,0	8,0	16,1	24,1	32,1	48,2	72,3
Tetrachlormethan	0,2	0,4	0,8	1,7	2,5	4,2	8,4	16,8	25,2	33,7	50,5	75,7

	Cal1	Cal2	Cal3	Cal4	Cal5	Cal6	Cal7	Cal8	Cal9	Cal10	Cal11	Cal12
Trichlorethen	0,2	0,4	0,9	1,8	2,7	4,5	8,9	17,8	26,7	35,6	53,4	80,2
1,4-Dioxan	0,2	0,5	1,0	2,1	3,1	5,1	10,3	20,6	30,9	41,2	61,8	92,6
Isopropylacetat	0,3	0,8	1,6	3,1	4,7	7,8	15,6	31,2	46,9	62,5	93,7	140,6
Pentanal	0,2	0,6	1,2	2,5	3,7	6,2	12,4	24,8	37,3	49,7	74,5	111,8
n-Heptan	0,2	0,4	0,8	1,7	4,9	4,1	8,3	16,6	24,9	33,2	49,8	74,6
<u>LMix 1</u>												
Volumen (µL)	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	10	20	30	40	60	90
Propen	0,3	0,9	1,7	3,4	5,1	8,5	17,0	34,1	51,1	68,2	102,2	153,3
Cyclopropan	0,3	0,9	1,8	3,5	5,3	8,8	17,7	35,4	53,1	70,7	106,1	159,2
Dimethylether	0,3	1,0	1,9	3,8	5,7	9,5	19,1	38,2	57,3	76,4	114,6	171,9
Acetaldehyd	0,4	1,0	1,9	3,9	5,8	9,7	19,5	39,0	58,5	77,9	116,9	175,4
Isobutan	0,5	1,2	2,4	4,8	7,3	12,1	24,2	48,4	72,6	96,7	145,1	217,7
1,3-Butadien	0,4	1,1	2,2	4,4	6,5	10,9	21,8	43,6	65,4	87,2	130,7	196,1
cis/trans-2-Buten	0,5	1,2	2,4	4,7	7,1	11,9	23,7	47,4	71,2	94,9	142,3	213,5
n-Butan	0,5	1,2	2,5	4,9	7,4	12,3	24,6	49,2	73,9	98,5	147,7	221,6
cis/trans-2-Buten	0,5	1,2	2,4	4,9	7,3	12,2	24,3	48,6	72,9	97,2	145,8	218,7
Acrolein	0,5	1,2	2,4	4,7	7,1	11,8	23,6	47,2	70,8	94,4	141,7	212,5
Isopentan	0,6	1,5	3,0	6,0	9,0	15,0	29,9	59,8	89,7	119,6	179,4	269,1
n-Pentan	0,6	1,5	3,0	6,0	8,9	14,9	29,8	59,5	89,3	119,0	178,5	267,8

	Cal1	Cal2	Cal3	Cal4	Cal5	Cal6	Cal7	Cal8	Cal9	Cal10	Cal11	Cal12
<i>n</i> -Hexan	0,7	1,8	3,5	7,1	10,6	17,6	35,3	70,5	105,8	141,0	211,5	317,3
<u>LMix 2</u>												
Volume (µL)	0,2	0,5	1,0	1,0	2,0	4,0	5	10	20	30	40	50
Chlordifluormethan	0,8	1,9	3,8	3,8	7,6	15,2	19,0	38,0	75,9	113,9	151,8	189,8
Chlormethan	0,4	1,0	2,0	2,0	4,0	7,9	9,9	19,8	39,6	59,4	79,3	99,1
Dichlordifluormethan	1,0	2,4	4,8	4,8	9,6	19,1	23,9	47,8	95,5	143,3	191,0	238,8
Vinylchlorid	0,5	1,4	2,7	2,7	5,4	10,9	13,6	27,2	54,3	81,5	108,6	135,8
Chlorethan	0,5	1,3	2,6	2,6	5,2	10,4	13,1	26,1	52,2	78,4	104,5	130,6
Trichlorfluormethan	0,5	2,9	5,8	5,8	11,6	23,2	29,0	58,0	116,0	174,0	232,1	290,1
2-Chlorpropan	0,7	1,6	3,3	3,3	6,6	13,1	16,4	32,8	65,7	98,5	131,4	164,2
Trichlormethan	1,0	2,5	5,0	5,0	10,0	20,0	25,0	50,0	100,0	150,1	200,1	250,1