

Praktische Erfahrungen mit Thermoextraktion als Schnelltestmethode für die Emissionsuntersuchung von Bauprodukten und Kunststoffmaterialien

C. Scherer, A. Schmohl, K. Breuer, K. Sedlbauer, T. Salthammer, T. Schripp, E. Uhde, M. Wensing

Zusammenfassung Emissionen von Produkten stehen zunehmend im Fokus des öffentlichen Interesses. Aufgrund der hohen wirtschaftlichen Bedeutung der Emissionseigenschaften beschäftigen sich Hersteller schon in der Entwicklungsphase neuer Produkte zunehmend mit dieser Thematik. Daraus leitet sich der Bedarf an Schnelltestmethoden ab, mit denen die Emissionen von Vor-, Zwischen- und Endprodukten verlässlich, schnell und kostengünstig untersucht werden können. Als möglicher Schnelltest wird die Methode der Thermoextraktion vorgestellt. Dabei kamen zwei verschiedene kommerzielle Geräte (ThermoExtraktor und Mikrokammer) zum Einsatz, mit denen verschiedene Fußbodenbeläge und ein ABS-Kunststoffgranulat exemplarisch untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigen mit den entsprechenden Prüfkammeruntersuchungen gute Übereinstimmungen. Mit dem ThermoExtraktor und der Mikrokammer stehen für einen Schnelltest Geräte zur Verfügung, deren Einsatz im Rahmen von Produktentwicklung, werkseigener Produktionskontrolle und Fremdüberwachung möglich erscheint.

Practical experience with thermal extraction as quick measurement method for emission testing of building products and polymer materials

Abstract The emission of volatile organic compounds from building materials is nowadays receiving an increasing public attention, as a consequence the manufacturers become aware of the economic importance of such product properties. In order to provide analytical data of product emissions without interfering too much with the production process and the time-frame of delivery, reliable quick test methods are required to determine the emissions in all stages of production. As a possible quick test method the thermal extraction of material samples is presented. Two different commercial devices (ThermoExtractor and Micro-chamber) were utilized to compare the emissions of various floor coverings and an ABS plastic granulate with data measured in emission test chamber. The results were found to be promising, and the usability of the devices would certainly allow for quick tests in an industrial environment during product development as well as internal and external production control.

1 Einleitung

Produkte für den Gebrauch in Innenräumen können unter Nutzungsbedingungen eine Vielzahl von flüchtigen organischen Stoffen (volatile organic compounds – VOC) in die Raumluft abgeben [1]. Bei diesen Stoffen handelt es sich z. B. um Lösemittel, Restmonomere, Verarbeitungshilfsstoffe und andere Additive, die zugesetzt werden, um bestimmte Produkteigenschaften zu erzielen. Bei Produkten aus nach-

wachsenden Rohstoffen können auch Emissionen natürlich vorhandener Inhaltsstoffe beobachtet werden. Weiterhin treten durch Folgereaktionen, wie z. B. Oxidation und Hydrolyse, Substanzen als so genannte Sekundäremissionen [2] auf, die dem Produkt nicht originär als Rezepturbestandteil zugesetzt werden. Um bestimmte Produkteigenschaften zu erreichen, ist i. d. R. ein Zusatz von ausgewählten Chemikalien unerlässlich. Die Freisetzung von flüchtigen Inhaltsstoffen sollte zur Wahrung der Innenraumluftqualität und somit zum Schutz des Verbrauchers begrenzt und geregelt werden. Emissionsmessungen und Bewertungen können mit Prüfkammern und Prüfkammern unter definierten klimatischen Randbedingungen (Temperatur, Feuchte, Luftwechsel) standardisiert erfolgen [3; 4]. So werden z. B. im Bereich der Automobilindustrie ganze Bauteile gemäß VDA 276 [5] mit einer Prüfkammermethode untersucht. Untersuchungen von Elektronikgeräten, wie PC, Monitore, Drucker, Kopierer etc., erfolgen auf der Basis des ECMA-Standards 328 [6]. Das Emissionsverhalten von Bauprodukten wird anhand der Normenreihe DIN EN 15419 bzw. DIN EN ISO 16000-9, -10, -11 [7 bis 9] geprüft und anhand des AgBB¹⁾-Schemas bewertet [10]. Die Ergebnisse solcher Produktuntersuchungen können weitreichende Konsequenzen haben. So kann z. B. im Automobilbereich die Serienfreigabe vom Ergebnis der Prüfkammeruntersuchung abhängen. Ausgewählte Bauprodukte werden neuerdings gemäß den Zulassungsgrundsätzen zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen [11], die auf das AgBB-Schema Bezug nehmen, durch das Deutsche Institut für Bautechnik – DIBt, Berlin, für den Einbau in Innenräumen offiziell zugelassen. Es wird deutlich, welche wirtschaftliche Bedeutung den Emissionseigenschaften von Produkten mittlerweile zukommt und warum Hersteller sich zunehmend schon in der Entwicklungsphase neuer Produkte mit dieser Thematik befassen.

Nachteil der klassischen Prüfkammermethode ist, dass die Untersuchungen häufig erst am Endprodukt erfolgen. Andererseits ist es aber nicht möglich, allein anhand von Rezepturdaten und Kenntnis der Inhaltsstoffe auf Art und Höhe der zu erwartenden Emissionen zu schließen, so dass Emissionstests unverzichtbar sind. Wünschenswert wäre deshalb, schon in der Phase der Materialauswahl und Produktentwicklung über eine analytische Schnelltestmethode zu verfügen, mit deren Hilfe mögliche Emissionen begleitend und bereits im Vorfeld einer Prüfkammeruntersuchung verlässlich abgeschätzt werden können. Im Zusammenhang mit den Bauproduktzulassungen durch das DIBt gibt es darüber hinaus weiteren Bedarf für eine Schnelltestmethode, die im Rahmen der regelmäßigen Überwachungsmessungen [11] (Fremdüberwachung und werkseigene Produktionskontrolle) herangezogen werden kann und möglichst

Dipl.-Chem. Christian Scherer, Dr. Andreas Schmohl,
Dr. Klaus Breuer, Prof. Dr. Klaus Sedlbauer,

Fraunhofer-Institut für Bauphysik (IBP), Holzkirchen.

Prof. Dr. Tunga Salthammer, Tobias Schripp, Dr. Erik Uhde,
Dr. Michael Wensing,

Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig.

¹⁾ AgBB = Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten

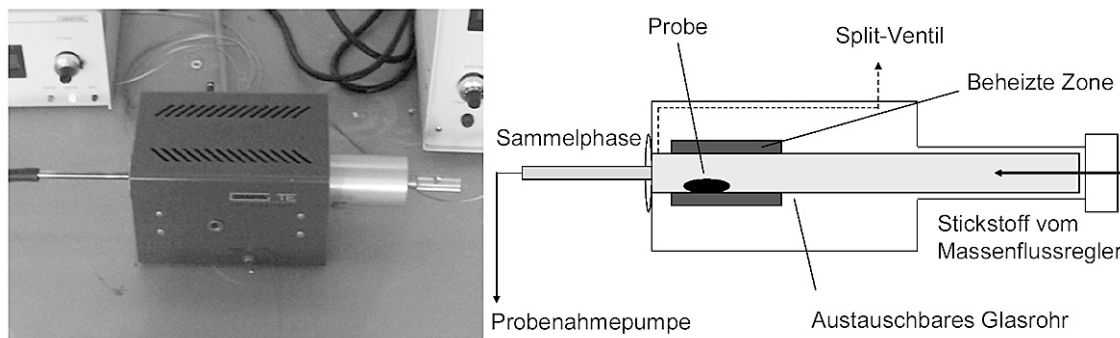


Bild 1. Schematischer Aufbau und Foto des ThermoExtraktors.

gut mit den Ergebnissen der Emissionsmessung gemäß DIN EN 15419-1 und -2 [7; 8] korreliert.

Neben den Prüfkammeruntersuchungen sind auch wesentlich einfachere Analyseverfahren bekannt. Für den Bereich der Bauprodukte zeigte sich jedoch am Beispiel von Tapeten, dass Ergebnisse eines Headspace-Schnelltests nur gering mit Prüfkammermessungen korrelieren [12]. Vergleichbares gilt auch für die auf dem Automobilsektor entwickelten Einfachmethoden der Headspace- und Thermodesorptionsuntersuchung [13; 14]. Die im Vergleich zur VDA 276 [5] unterschiedlichen Untersuchungstemperaturen sowie die nur sehr geringe Probenmengen können sich dabei im Hinblick auf eine Korrelation der Ergebnisse nachteilig auswirken.

Als möglicher Ansatz für einen Emissionsschnelltest kommt prinzipiell die Thermoextraktion infrage. Die Methode der Thermoextraktion größerer Probenvolumina in einem speziellen ThermoExtraktor wurde bereits früher von einem Automobilhersteller für VOC-Untersuchungen eingesetzt, ohne jedoch im Hinblick auf Korrelationen zur Prüfkammermessung näher vorgestellt worden zu sein [15]. Inzwischen sind mehrere Schnelltestgeräte kommerziell erhältlich, die auf dem Prinzip der Thermoextraktion beruhen und für größere Probenvolumina (bis 45 ml) geeignet sind.

In den Fraunhofer-Instituten für Bauphysik (IBP) und Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) werden die Einsatzmöglichkeiten dieser Geräte für einen Emissionsschnelltest seit einigen Jahren systematisch untersucht. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten werden im Folgenden vorgestellt.

2 Materialien und Methoden

Die Geräte für einen potenziellen Schnelltest, ThermoExtraktor (TE) und Mikrokammer (MK), werden von zwei Herstellern kommerziell angeboten. Bei den Emissionsprüfkammern (PK) kamen ein kommerziell erhältliches Modell und eine Eigenanfertigung zur Anwendung.²⁾

2.1 Emissionsprüfkammern, ThermoExtraktor und Mikrokammer

Für Referenzmessungen zu den Schnelltestmethoden nach VDA 276 wurde eine kommerzielle 1-m³-Edelstahlprüfkammer HCE 1000 der Fa. Vötsch Industrietechnik, Balingen, eingesetzt [16]. Die Prüfkammerversuche an Bodenbelägen wurden in 200-l-Edelstahlprüfkammern nach DIN EN 15419-1 [7] vorgenommen.

²⁾ In diesem Beitrag wird unter dem Begriff Thermoextraktion die Freisetzung flüchtiger Inhaltsstoffe aus zu untersuchenden Materialien unter Temperatureinwirkung verstanden. Der Begriff Thermodesorption bezieht sich auf die Freisetzung flüchtiger Inhaltsstoffe von einer Sammelphase.

Der ThermoExtraktor TE2 der Fa. Gerstel besteht im Wesentlichen aus einem austauschbaren Glasrohr ($l = 17,8$ cm, $d = 1,36$ cm), das sich in einem kontrolliert temperierten Ofen (Temperaturbereich: 23 bis 350 °C) befindet und die zu untersuchende Probe (max. Länge des Prüfkörpers: 73 mm) beinhaltet. Das Glasrohr wird von einem über einen Massenflussregler (Aux-Flow Pneumatic, Fa. Gerstel) gesteuerten Gasstrom durchspült. Dieser kann vollständig über die Sammelphase (z. B. TENAX TA®) geleitet oder teilweise über ein Splitventil abgeleitet werden. Um bei vollständig geöffnetem Splitventil ein definiertes Volumen über die Sammelphase leiten zu können, wird eine Probenahmepumpe (FLEC Air Pump 1001, Fa. Chematec) eingesetzt. Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau und ein Foto der Thermoextraktionsprüfung.

Die Mikrokammer (Microchamber/Thermal Extractor, μ -CTE) der Fa. Markes Int. besteht aus sechs separaten Edelstahleinsätzen (ca. 45 ml), die in einem elektronisch geregelten Heizblock (23 bis 130 °C) gelagert sind und durch eine gemeinsame Gasversorgung mit synthetischer Luft versorgt werden. Der Gasfluss wird mit einem speziellen Restriktor über den Vordruck der Gasversorgung geregelt. Die Gasflüsse innerhalb der sechs Kammern können leicht voneinander abweichen und müssen deshalb während der Probenahme einzeln gemessen werden (FlowTracker 1000, Fa. Agilent). Die synthetische Luft tritt aus dem beheizten Deckel in die Kammer ein, umspült die Probe und wird anschließend über ein am Deckel befestigtes Adsorptionsröhrchen geleitet (Kammermodus). Ein Splitfluss kann im Gegensatz zum ThermoExtraktor nicht eingestellt werden. Für flächige Proben kann das Kammervolumen durch einen geeigneten Einsatz verringert werden. Die Probenoberfläche selbst bildet den Boden des Systems, das dann analog einer Prü fzelle [8; 17] (Zellen-Modus) mit einem Volumen von 3 ml betrieben wird. Bild 2 zeigt den schematischen Aufbau und ein Foto der Mikrokammer.

2.2 Untersuchte Materialien

Die Einsatzmöglichkeit von ThermoExtraktor und Mikrokammer im Bereich der Bauprodukte wurde exemplarisch an verschiedenen Bodenbelägen für Aufenthaltsräume erprobt. Untersucht wurden drei textile – Nadelvlies, Polteppich und getufteter Velours – sowie drei elastische Bodenbeläge – Kautschuk, Linoleum und PVC. Am Beispiel des Kautschukbodenbelags werden hier die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen dargestellt. Stellvertretend für den Automobilsektor werden die mit einem ABS(Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat)-Kunststoff erhaltenen Er-

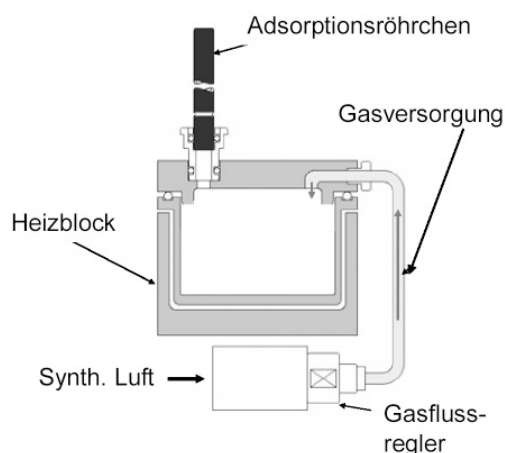


Bild 2. Schematischer Aufbau und Foto der Mikrokammer.

gebnisse vorgestellt. Die Resultate der Schnelltestmethoden werden mit der jeweils korrespondierenden Prüfkammeruntersuchung [5; 7] verglichen.

2.3 Untersuchungen am ABS-Granulat

Als Kunststoff mit Schwerpunkt in der Automobilanwendung wurde ein ABS-Granulat untersucht. Das Granulat war bis zur Emissionsuntersuchung in aluminiumbeschichteter PE-Folie eingeschweißt und wurde ohne weitere Probenvorbereitung mittels TE, MK und PK untersucht. Die Referenzmessung des ABS-Materials erfolgte gemäß VDA 276 [5] bei einer Temperatur von 65 °C in einer Emissionsprüfkammer. Dabei wurden insgesamt ca. 2 700 g des Granulats, verteilt auf vier Petrischalen (Durchmesser 15 cm), in die Kammer eingebracht. Die Entnahme von Luftproben auf TENAX TA® erfolgte zu unterschiedlichen Zeitpunkten (2 h, 2,5 h, 4 h, 6 h, 8 h). Bei der TE-Messung wurden ca. 3 g Probenmaterial in das Glasrohr eingebracht. Der Gasfluss betrug 200 ml N₂/min bei einer Temperatur von 65 °C, ein Split wurde nicht eingestellt. Zu festgelegten Probenahmezeitpunkten wurden Proben auf TENAX TA® gesammelt. Für die Untersuchung mittels MK wurden wiederum ca. 3 g Probenmaterial in den Edelstahlinsert eingewogen. Das Sammeln der Luftproben auf TENAX TA® erfolgte ebenfalls zu festgelegten Zeitpunkten. Die Analytik erfolgte wie unter Abschn. 2.5 beschrieben. Anhand der gemessenen Konzentrationswerte wurden gewichtsspezifische Emissionsraten errechnet.

2.4 Untersuchungen an Bodenbelägen

Die Bodenbeläge wurden nach der Produktion in Barrierefolie dicht verpackt und bis zur Probenahme in dieser Verpackung gelagert. Für die Untersuchungen in der Emissionsprüfkammer [7] wurden Prüfkörper gefertigt. Ränder und Rückseiten wurden möglichst emissionsdicht mit Aluminiumfolie und emissionsarmem Aluminiumklebeband abgeklebt [8]. Die Prüfkörper für den ThermoExtraktor bzw. die Mikrokammer wurden ausgeschnitten bzw. ausgestanzt. Die Prüfkammerversuche an den Bodenbelägen erfolgten gemäß den Zulassungsgrundsätzen zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten für den Innenraum [11] bei 23 ± 1 °C, 50 ± 5 % relativer Luftfeuchte (r. F.) und einer flächenspezifischen Lüftungsrate $q = 1,25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$. Die verwendete Pressluft wurde über Aktivkohle aufgereinigt. Die Probenahmen erfolgten gemäß [10] nach 72 h und nach 28 d sowie zusätzlich nach 24 h und 7 d. Für die Bestimmung der VOC wurden zwei Normliter (NL) der Kammerabluft mit einem Fluss von 0,1 NL/min auf TENAX TA® gesammelt und nach thermischer Desorption mittels Gaschromatografie

gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert. Der ThermoExtraktor TE2 wurde im splitlosen Modus mit trockenem Helium 6.0 bei einem Fluss von 100 ml/min betrieben. Die TENAX-TA®-Adsorberröhrchen wurden während der Probenahme gekühlt. Der Gasfluss durch die Sammelphase wurde mit einem Gastrommelzähler (TG05/4, Dr. Ing. Ritter Apparatebau) gemessen. Das gesammelte Probenvolumen betrug 1 NL. Die Rückseiten der Bodenbeläge wurden zunächst mit emissionsarmem Aluminiumklebeband abgeklebt. Die nachweisbaren Eigenemissionen des Aluminiumklebebandes erforderten eine andere Art der Abdichtung der Prüfkörperrückseite. Mit einem Probenhalter aus Edelstahl, ($l \times b \times h$: 75 mm x 12 mm x 5 mm), der acht Bohrungen mit einem Durchmesser von 8 mm enthielt, konnte die Abdichtung der Prüfkörperrückseite erreicht werden, ohne zusätzliche Emissionsquellen in den TE einzubringen. Aus den elastischen Bodenbelägen wurden 16 Scheiben mit einem Durchmesser von 8 mm ausgestanzt und von beiden Seiten Rückseite an Rückseite in den Probenhalter eingesetzt. Die frei emittierende Oberfläche der Prüfkörper betrug bei Verwendung des Probenhalters 7,8 cm². Für die Untersuchung in der Mikrokammer wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 45 mm ausgestanzt. Die frei emittierende Oberfläche betrug im Kammermodus 15,9 cm² und im Zellenmodus 13,2 cm². Eine Abdeckung der Prüfkörperrückseite war nicht nötig, da die Ränder eng an der Wand des Edelstahlinsertes anlagen. Sowohl im Kammer- als auch im Zellenmodus wurde die Mikrokammer mit über Aktivkohle aufgereinigter Pressluft von 23 °C und 50 % r. F. betrieben. Der Gasfluss durch die Kammern kann nicht direkt eingestellt werden, sondern wird durch den an die Mikrokammer angelegten Vordruck geregelt. Der Vordruck wurde auf 1,1 bar eingestellt, so dass der Fluss durch die Kammern etwa 100 ml/min betrug. Als Probenvolumen wurde 1 NL gewählt. Die Flüsse durch die einzelnen Kammern wurden mehrfach mit einem kalibrierten Gastrommelzähler (TG05/4, Dr. Ing. Ritter Apparatebau) bestimmt. Die maximale Abweichung zwischen zwei Kammern betrug 7,2 % bei einem mittleren Fluss von 126,4 ml/min. Die Schwankung der Flussrate in einer Mikrokammereinheit, ermittelt über fünf Einzelmessungen, betrug maximal 4 %.

2.5 Analytik

Bei den Untersuchungen des ABS-Kunststoffgranulats am WKI wurden die bei der Thermoextraktion beaufschlagten Sammelphasen mittels Thermodesorption (Ultra TD/Unity, Markes International) und GC/MS (GC 6890N Network, MSD 5973 inert, Agilent Technologies Deutschland) vermessen.

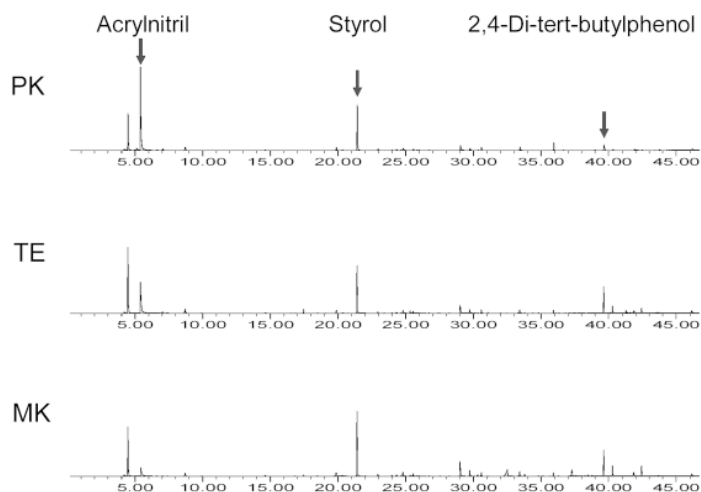


Bild 3. Untersuchung von ABS-Granulat; qualitative Gegenüberstellung der Totalionenstromchromatogramme (TIC) von Prüfkammer (PK), ThermoExtraktor (TE) und Mikrokammer (MK); Versuchsbedingungen siehe Text.

Als chromatografische Trennsäule diente eine DB-1 MS 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm mit dem Temperaturprogramm 45 °C/ 5 min/6 K·min⁻¹/170 °C/15 K·min⁻¹/300 °C/ 5 min. Die Quantifizierung erfolgte mittels eines vor der Probenahme aufgetragenen internen Standards und des Signals des Massenspektrometers als Äquivalent eines parallel vermessenen Toluolstandards, die Identifizierung anhand der erhaltenen Massenspektren.

Die VOC-Emissionen der am IBP untersuchten Bodenbeläge wurden mit einem GC/MS-FID System (GC 6890N Network mit Ofenraumkühlung, MSD 5973 inert, Agilent Technologies Deutschland) mit Thermodesorber (Turbomatrix, PerkinElmer LAS Deutschland) nach thermischer Desorption analysiert. Die chromatografische Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule HP-5 MS 50 m x 0,32 mm x 0,52 µm bei folgendem Temperaturprogramm:

20 °C/5 min/5 K·min⁻¹/ 250 °C /25 K·min⁻¹/305 °C/10 min. Das Splitverhältnis betrug 2 : 1 bei einem konstanten Fluss von 4 ml/min. Die quantitative Auswertung erfolgte über das Signal des Flammenionisationsdetektors, die Identifizierung der Substanzen über die Massenspektren. Alle Konzentrationen wurden in Toluoläquivalenten bestimmt.

3 Ergebnisse

Zur prinzipiellen Beurteilung darüber, inwieweit die analytische Methode der Thermoextraktion mit den beiden Geräten ThermoExtraktor und Mikrokammer als Schnelltest zur Emissionsuntersuchung geeignet ist, wurden die in Abschn. 2 beschriebenen Materialien und Produkte untersucht. Allgemein wird das Ergebnis einer Emissionsuntersuchung u. a. vom Alter eines Produkts, der Prüftemperatur sowie dem Probenahmezeitpunkt beeinflusst. Bei den Prüfkammermethoden sind Prüfablauf und Probenahmezeitpunkt durch entsprechende Normen und Prüfprotokolle vorgegeben. Für entsprechende Schnelltestmethoden müssen diese Parameter erst noch erarbeitet werden, ggf. sind hierbei auch materialspezifische Besonderheiten zu berücksichtigen. Bei den systematischen Untersuchungen zeigte sich, dass das Messergebnis insbesondere durch die Wahl des Probenahmezeitpunkts maßgeblich beeinflusst wird.

3.1 ABS-Granulat

In einer ersten Versuchsreihe wurde das ABS-Granulat, wie in Abschn. 2 beschrieben, mittels Prüfkammer, ThermoExtraktor und Mikrokammer untersucht. Die Probenahmen der Schnelltestmethoden starteten unmittelbar nach Versuchsbeginn, siehe auch [15]. Der qualitative Mustervergleich der Totalionenstromchromatogramme (Bild 3) zeigt, dass für die unterschiedlichen Messungen gute Übereinstimmungen erhalten wurden. Allerdings wies die Mikrokammer im Bereich der Leichtflüchter (Acrylnitril) einen signifikanten Minderbefund auf. Beim ersten Prototyp der Mikrokammer bestand aufgrund möglicher Erwärmung des Adsorptionsröhrchens noch die Gefahr des Durchbruchs der leichtflüchtigen Substanzen bei Probenahmen mit erhöhter Temperatur. Dieses Problem wurde zwischenzeitlich vom Hersteller durch Konstruktionsänderung gelöst, so dass jetzt auch bei erhöhten Temperaturen der Mikrokammer keine Erwärmung der Sammelphase befürchtet werden muss. Bemerkenswert ist die hohe Nachweisempfindlichkeit gegenüber schwerflüchtigen Verbindungen: Mit beiden Schnelltestgeräten wurde die Substanz 2,4-Di-tert-butylphenol im Vergleich zur Prüfkammeruntersuchung signifikant erhöht nachgewiesen. Wandeffekte, wie sie von Prüfkammeruntersuchungen von Schwerflüchtern bekannt sind [18], scheinen sich hier nicht so gravierend auszuwirken. Bei der quantitativen Auswertung der Experimente anhand von gewichtsspezifischen Emissionsraten (Bild 4) zeigte sich, dass die Emissionen in der Prüfkammer während der ersten vier Stunden weitgehend stabil waren. Im Wesentlichen emittierten Acrylnitril und Styrol. Bei Thermoextraktion und Mikrokammer wurden vergleichsweise deutlich höhere Emissionsraten nachgewiesen, so dass unter diesen Versuchsbedingungen keine unmittelbare Übertragbarkeit der quantitativen Ergebnisse der Schnelltestmessungen auf die Prüfkammer gegeben ist. In einer weiteren Versuchsreihe mit der Mikrokammer wurde die Konditionierungszeit vor Beginn der Probenahme systematisch variiert (Bild 5). Dabei zeigten sich nach einer Vorkonditionierung von ca. 30 min – mit Ausnahme von Acrylnitril aufgrund der Durchbrüche, s. o. – Emissionsraten, die im Vergleich zur Prüfkammer in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Ergebnisse weiterer Untersuchungen zeigen, dass entsprechende Vorkonditionierungen mit dem ThermoExtraktor den gleichen Effekt haben.

3.2 Bodenbeläge

Die Eignung der Thermoextraktion als Kurzzeittestverfahren für die Fremdüberwachung und die werkseigene Produktionskontrolle von schwerentflammaren Bodenbelägen für Aufenthaltsräume wurde mit drei textilen und drei elastischen Bodenbelägen überprüft. Das Prüfkammerverfahren nach DIN EN 13419-1 [7] wurde als Referenzverfahren herangezogen. Die Bodenbeläge wurden einem 28-tägigen Prüfkammerexperiment und Untersuchungen mit dem ThermoExtraktor TE2 und der Mikrokammer µ-CTE im Kammer- und im Zellenmodus unterzogen. In der Prüfkammer variierten die Emissionskonzentrationen der Bodenbeläge deutlich.

Bei der Thermoextraktion wurden die Einflüsse unterschiedlicher Extraktionstemperaturen und Probenahmezeitpunkte sowie der verschiedenen Betriebsmodi der Mikrokammer auf das Messergebnis und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens untersucht. Für die untersuchten

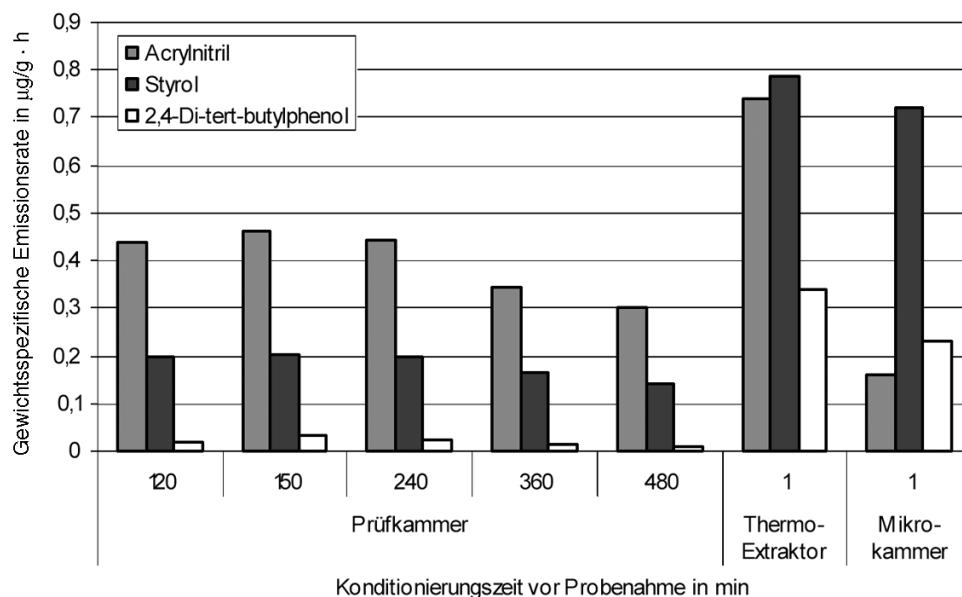


Bild 4. Untersuchung von ABS-Granulat; Gegenüberstellung von Prüfammer, ThermoExtraktor und Mikro-kammer, Versuchsbedingungen siehe Text.

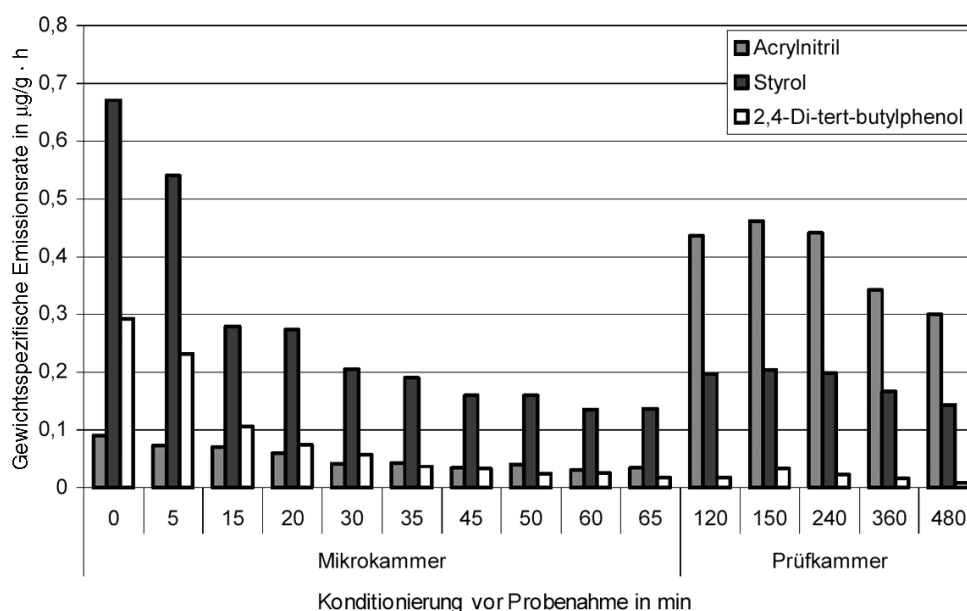


Bild 5. Untersuchung von ABS-Granulat; Gegenüberstellung von Prüfammer und Mikro-kammer, Versuchsbedingungen siehe Text.

Bodenbeläge erscheint nach den bislang vorliegenden Ergebnissen eine Extraktionstemperatur von 60 °C vorteilhaft. Abhängig von der Extraktionstemperatur konnte in den ersten 15 bis 25 min für einige Verbindungen ein Anstieg der Emissionen beobachtet werden (Bild 6). Danach nahmen die Emissionen wieder ab. Bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C wurde das Maximum der Emissionen ca. 10 min früher erreicht als bei 40 °C. Da sich die stoffliche Zusammensetzung der Emissionen nach Durchlaufen des Emissionsmaximums nicht mehr signifikant änderte, ermöglichte eine höhere Extraktionstemperatur einen früheren Probenahmezeitpunkt. Oberflächliche Materialkontaminationen, die bei der Herstellung der Prüfkörper verursacht werden können, wurden bei der höheren Extraktionstemperatur schneller ausgelesen und beeinflussten das Messergebnis nicht.

Die Untersuchungen des Kautschukbodenbelags mit ThermoExtraktor und Mikro-kammer führten unabhängig von der Betriebsart sowohl für die Summe der Emissionen (Bild 7) als auch für die stoffliche Zusammensetzung (Bild 8) zu vergleichbaren Ergebnissen. Die stoffliche Zusam-

mensetzung der Emissionen des Kautschukbodenbelags gemessen in PK und TE bzw. MK stimmte für die Makrokomponenten weitgehend überein (Bild 8). Wie beim ABS-Granulat konnte auch bei den Bodenbelägen eine höhere Empfindlichkeit für schwerer flüchtige Substanzen (z. B. Benzothiazol) festgestellt werden. Als eine mögliche Ursache kann die im Vergleich zur Prüfammer (23 °C) höhere Temperatur im ThermoExtraktor und in der Mikro-kammer angesehen werden.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass mit dem ThermoExtraktor Emissionen aus dem Klebeband nachgewiesen werden konnten. Um diese möglichst auszuschließen, wurde für die elastischen Bodenbeläge der bereits erwähnte Probenhalter aus Edelstahl gefertigt, der einen Austritt von flüchtigen Verbindungen aus der Prüfkörperperrückseite in die Gasphase verhinderte und eine höhere Beladung des Probenrohres zuließ. Die Wirksamkeit dieses Probenhalters wurde überprüft, indem zwischen zwei Bodenbelägen A mit geringen Emissionen (PVC) eine stärker emittierende Bodenbelagsprobe B (Kautschuk) in den Probenhalter eingebracht wurde. Bei der Untersuchung der

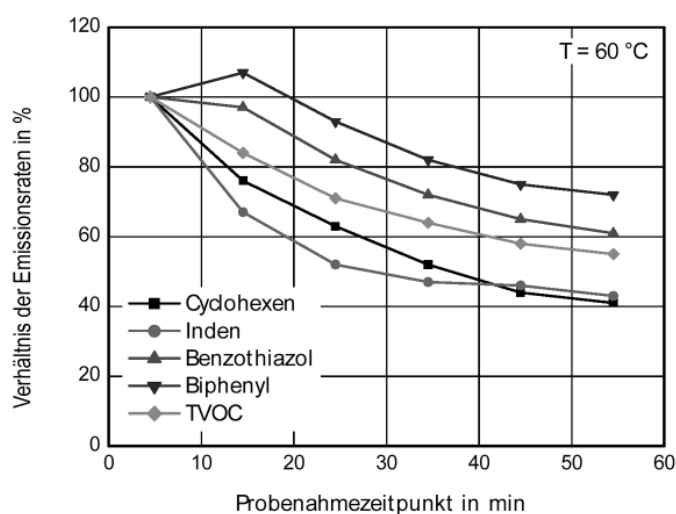
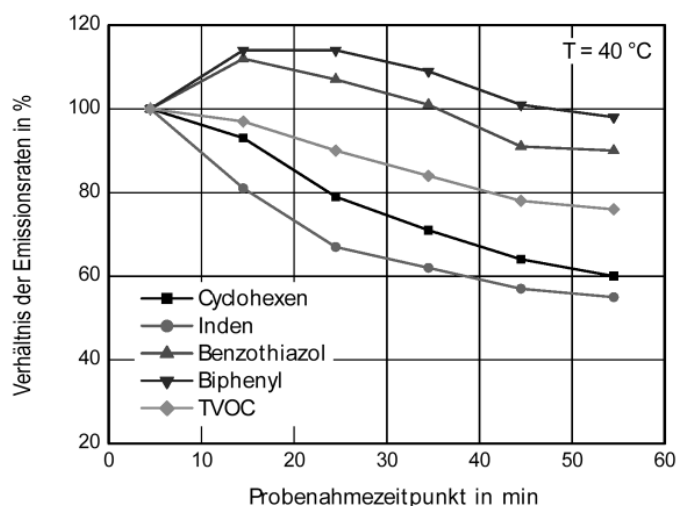


Bild 6. Zeitabhängigkeit ausgewählter Emissionen des Kautschukbodenbelags bei unterschiedlichen Extraktionstemperaturen im TE, normiert auf den Wert bei 5 min. Oben: 40 °C, unten 60 °C.

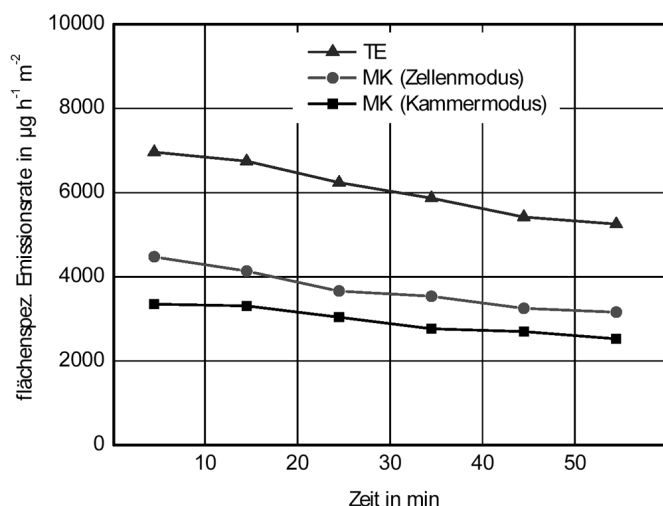


Bild 7. Untersuchung eines Kautschukbodenbelags: Verhalten der Gesamtemission (TVOC-Wert) bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C beim TE bzw. der MK im Kammer- und im Zellenmodus.

Proben im ThermoExtraktor bei 60 °C konnten so nahezu keine Emissionen aus dem zwischenliegenden Bodenbelag B nachgewiesen werden (Bild 9). Die Verwendung des Pro-

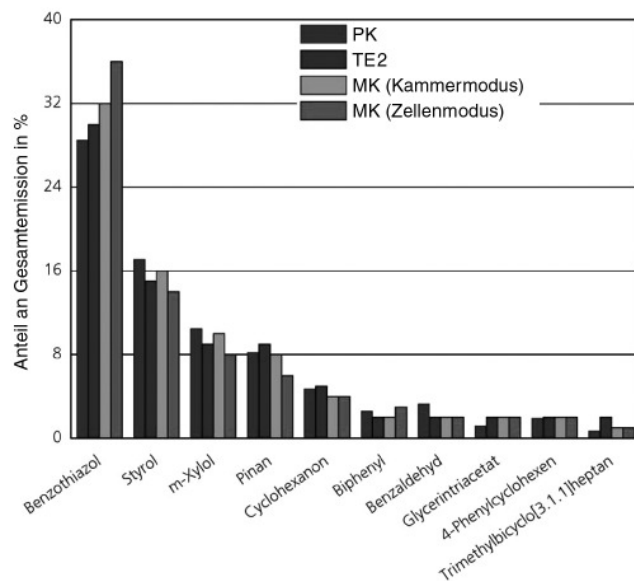


Bild 8. Vergleichende Untersuchung eines Kautschukbodenbelags: Zusammensetzung der Gasproben bei der PK nach 3 d und beim TE bzw. der MK im Kammer- und im Zellenmodus bei 40 °C nach 40 min.

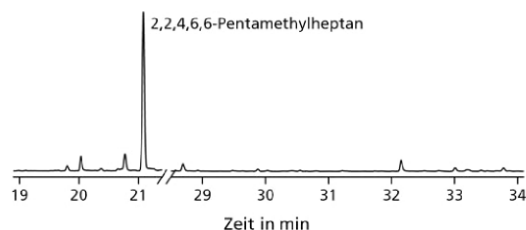
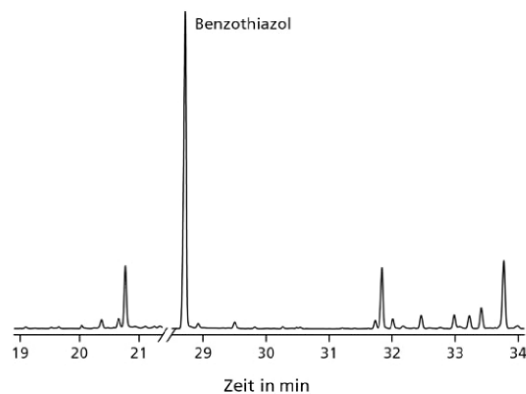
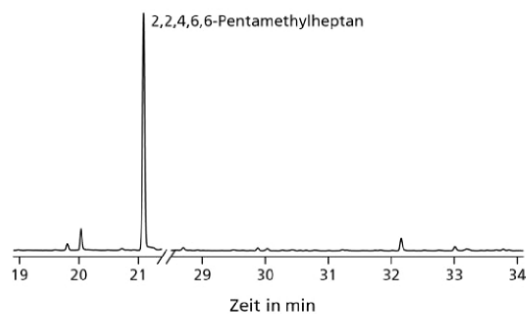


Bild 9. Funktionstest des Prüfkörperhalters für den TE. Vergleich der Emissionen des PVC-Bodenbelags (oben), des Kautschukbodenbelags (Mitte) und des Kautschukbodenbelags, beidseitig abgeschirmt durch einen PVC-Bodenbelag (unten) im unter Abschn. 2.4 beschriebenen Probenhalter.

benhalters ermöglicht außerdem eine exakter definierte Prüfkörperoberfläche mit einer relativen Abweichung < 1% und einen repräsentativeren Querschnitt aus dem Proben-

material, da die 16 (Ober- und Unterseite) zur Bestückung des Probenhalters benötigten Prüfkörperscheiben aus unterschiedlichen Bereichen des Bodenbelags ausgestanzt werden können.

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vergleichenden Untersuchungen von ABS-Granulat mit dem Prüfkammerv erfahren einerseits sowie dem ThermoExtraktor und der Mikrokammer andererseits zeigten eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse. Sowohl beim ABS-Granulat als auch bei den Bodenbelägen war eine höhere Empfindlichkeit der Thermoextraktion für schwerer flüchtige Stoffe festzustellen. Alle Stoffe, die in den Prüfkammerversuchen nachgewiesen werden konnten, wurden auch in der Thermoextraktion gefunden. Beim Vergleich der gewichts- bzw. flächenspezifischen Emissionsraten von Prüfkammer und Thermoextraktion war offensichtlich, dass in Abhängigkeit von der Vorkonditionierungszeit in den Schnelltestgeräten höhere Emissionsraten erhalten wurden. Geringere Senkeneffekte während der Thermoextraktion sowie deutlich höhere flächenspezifische Lüftungsraten können dafür mit verantwortlich sein. Durch geeignete Wahl produktspezifischer Messbedingungen scheinen auch quantitative Korrelationen zwischen den Ergebnissen von Schnelltestgeräten und Prüfkammermessung möglich.

Nach vorliegenden Ergebnissen konnten die Minderbefunde an leichtflüchtigen organischen Verbindungen bei höheren Temperaturen durch konstruktive Änderungen an der Mikrokammer vermieden werden. Systematische Untersuchungen stehen allerdings noch aus. Als vorteilhaft stellte sich bei der Mikrokammer die Möglichkeit heraus, bis zu sechs Materialproben zeitgleich zu bearbeiten. Mit dem ThermoExtraktor und der Mikrokammer stehen für einen Emissionsschnelltest zwei Geräte zur Verfügung, deren Einsatz im Rahmen von Produktentwicklung, werkseigener Produktionskontrolle und Fremdüberwachung geeignet erscheint. Für den geregelten Bereich, z. B. die bauaufsichtliche Zulassung, sind Prüfbedingungen (Extraktionstemperatur, Probenahmezeitpunkt, Extraktionsgas) zu definieren und dazu weitere grundlegende Produkte mit dem ThermoExtraktor und der Mikrokammer zu untersuchen.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei den Firmen Gerstel und Markes für die freundliche Unterstützung. Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) fördert das Forschungsvorhaben „Entwicklung und Überprüfung eines vereinfachten Verfahrens zur Fremdüberwachung und zur werkseigenen Produktionskontrolle von VOC/SVOC-Emissionen im Rahmen der gesundheitlichen Bewertung von Innenraumbauprodukten“. Im Rahmen eines Fraunhofer internen Eigenforschungsprojekts wird das Vorhaben zur „Entwicklung einer vereinfachten Materialprüfmethode zur Charakterisierung von chemischen und sensorischen Emissionen“ finanziell unterstützt.

Literatur

- [1] Mayer, E.; Breuer, K.: Luftverunreinigung aus Baustoffen? gi – Gesundheitsingenieur 124 (2003) Nr. 4, S. 178-185.
- [2] Salthammer, T.: Verunreinigung der Innenraumluft durch reaktive Substanzen – Nachweis und Bedeutung von Sekundärprodukten. In: Turowski, E.; Moriske, H.-J. (Hrsg.): Handbuch für Bioklima und Lufthygiene, Kap. III-6.4.2. Landsberg: ecomed, Losebl.-Ausg.
- [3] Salthammer T.; Wensing M.: Emissionsprüfkammern und -zellen zur Charakterisierung der Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen aus Produkten für den Innenraum. In: Turowski E.; Moriske H.-J. (Hrsg.): Handbuch für Bioklima und Lufthygiene, Kapitel III-6.4.1. Landsberg: ecomed, Losebl.-Ausg.
- [4] Breuer, K.; Mayer, E.: Kann man die Gesundheitsverträglichkeit von Bauprodukten ermitteln? Bauphysik 20 (1998) Nr. 6, S. 226-232.
- [5] VDA 276: Bestimmung organischer Emissionen aus Bauteilen für den Kfz-Innenraum mit einer 1-m³-Prüfkammer. Hrsg.: Verband der Automobilindustrie e. V., Frankfurt 2000.
- [6] ECMA-Standard 328: Detection and measurement of chemical emissions from electronic equipment. 2001 (in Überarbeitung).
- [7] DIN EN 13419-1: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen. Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren. Berlin: Beuth 2003. Wird 2006 ersetzt durch DIN EN ISO 16000-9.
- [8] DIN EN 13419-2: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen. Teil 2: Emissionszellen-Verfahren. Berlin: Beuth 2003. Wird 2006 ersetzt durch DIN EN ISO 16000-10.
- [9] DIN EN 13419-3: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen. Teil 3: Verfahren zur Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke. Berlin: Beuth 2003. Wird 2006 ersetzt durch DIN EN ISO 16000-11.
- [10] Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten. Hrsg.: Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten. Berlin 2005. www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/archiv/agbb-bewertungsschema.pdf.
- [11] Zulassungsgrundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen – Stand Juni 2004. DIBt Mitteilungen 35 (2004) Nr. 4, S. 119-141.
- [12] Meininghaus, R.; Fuhrmann F.; Salthammer T.: A routine method for the determination of the TVOC content in wallcoverings using head-space gas-chromatography. Fresenius J. Analyt. Chem. 356 (1996), S. 344-347.
- [13] VDA 277: Nichtmetallische Werkstoffe der Kfz-Innenausstattung – Bestimmung der Emissionen organischer Verbindungen. Hrsg.: Verband der Automobilindustrie e.V. Frankfurt 1995.
- [14] VDA 278: Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen Kfz-Werkstoffen. Hrsg.: Verband der Automobilindustrie e.V. Frankfurt 2002.
- [15] Toyota Standard Method 0510G – Analysis of the emission of volatile substances for materials by Thermo Desorption. 2003.
- [16] Meyer, U.; Möhle, K.; Eyerer, P.; Maresch, L.: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1-m³-Bauteilmesskammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. Staub – Reinhalt. Luft 54 (1994) Nr. 4, S. 137-142.
- [17] Wolkoff, P.: An emission cell for measurement of volatile organic compounds emitted from building materials for indoor use – the field and laboratory emission cell FLEC. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 56 (1996) Nr. 4, S. 151-157.
- [18] Colombo, A.; De Bortoli, M.; Knöppel, H.; Pecchio, E.; Vissero, H.: Adsorption of selected volatile organic compounds on a carpet, a wall coating, and a gypsum board in a test chamber. Indoor Air 3 (1993), S. 276-282.