

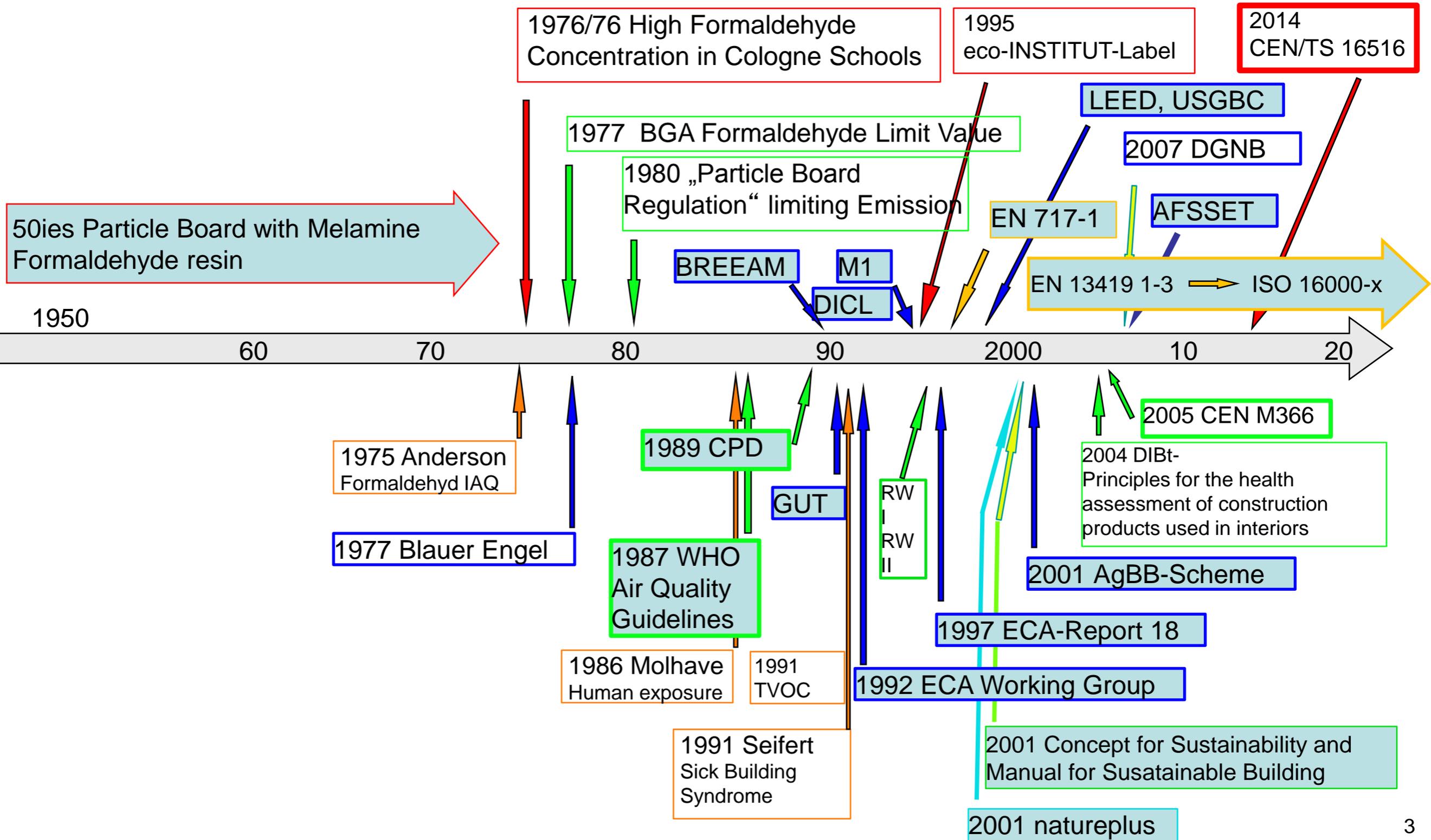
Messung von VOC Methoden und Normen

Dr. Frank Kuebart

Braunschweig, 21. März 2014

- Historische Entwicklung
- Harmonisierung der VOC-Prüfverfahren
- Horizontale Prüfmethode CEN/TS 16516
- Indirekte Prüfverfahren
- Bewertung von Bauprodukten
- Messunsicherheit

History



21. Dez. 1988

- **Bauproduktenrichtlinie** 89/106/EWG
→ **Anhang I Anforderungen an Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz**

14. Aug. 1992

- **Bauproduktengesetz** BauPG

18. Apr. 2005

- Umwandlung der Bauproduktenrichtlinie in nationales Gesetz
- **Mandat M 366** der EU-Kommission an CEN zur Erarbeitung einer horizontalen Prüfnorm

09. Mrz. 2011

- ④ *Development of horizontal standardized assessment methods for harmonized approaches relating to dangerous substances under the Construction Products Directive (CPD)*

Oktober 2013

- **Bauproduktenverordnung**

- in allen EU-Mitgliedsstaaten rechtsgültig
Anhänge I, II, III und V treten am 1. Juli 2013 in Kraft

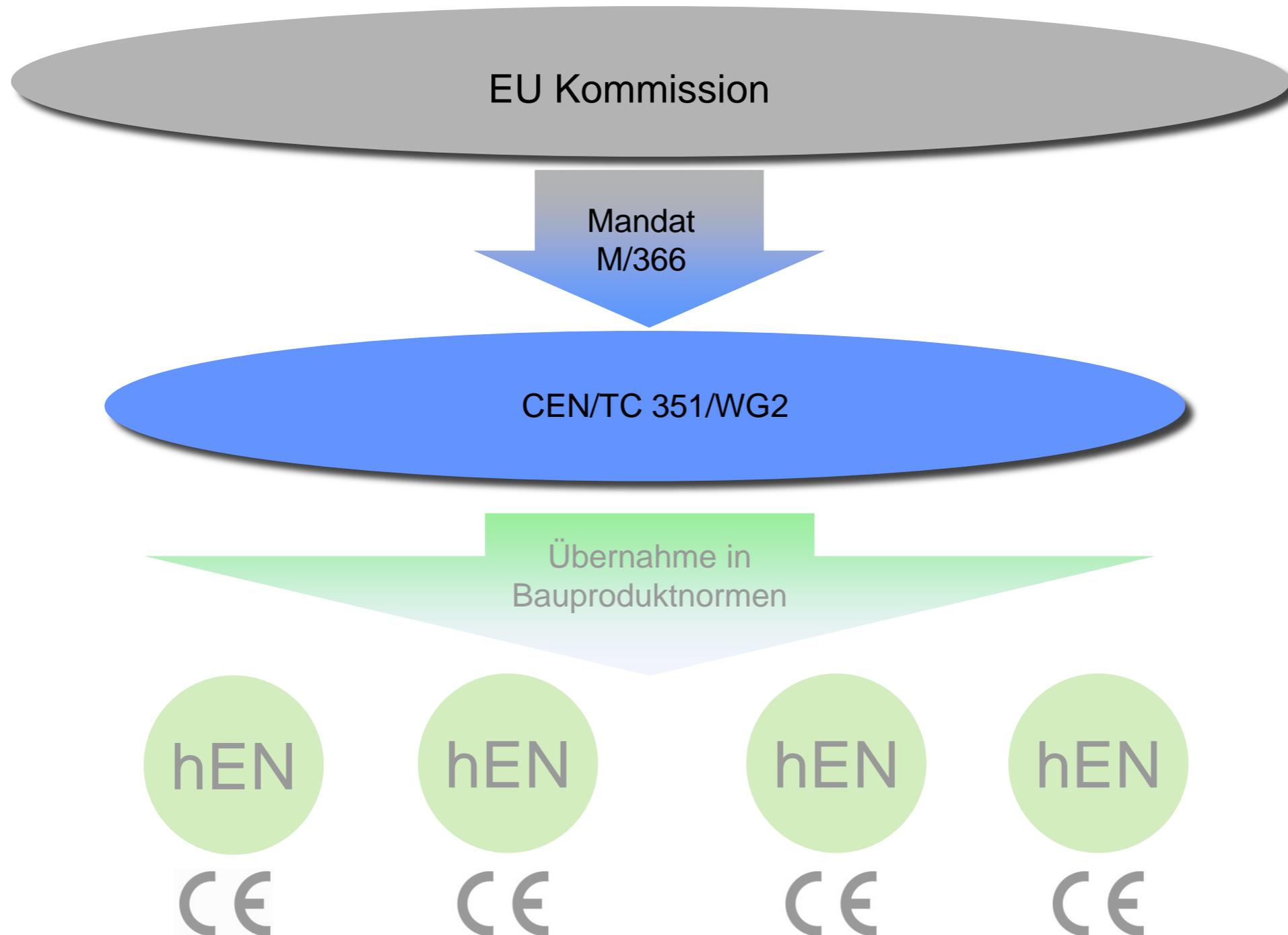
- **CEN/TS 16516**

- „*Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen*

- *Bestimmung von Emissionen in die Innenraumluft*“



Auftrag zur Erstellung einer harmonisierten horizontalen Prüfmethode



VOC Test - Methoden

EN ISO 11890-1, *Paints and varnishes Determination of volatile organic compound (VOC) content* □ *Part 1: Difference method*

EN ISO 11890-2, *Paints and varnishes Determination of volatile organic compound (VOC) content* □ *Part 2: Gas-chromatographic method*

ISO 12219-3, *Interior air of road vehicles Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials Micro-scale chamber method*

DIN ISO 16000-3, *Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern — Probenahme mit einer Pumpe*

DIN EN ISO 16000-5, *Probenahmestrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)*

DIN ISO 16000-6, *Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mittels MS oder MS-FID*

DIN EN ISO 16000-9, *Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfkammer-Verfahren*

DIN EN ISO 16000-10, *Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfzellen-Verfahren*

DIN EN ISO 16000-11, *Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Probenahme, Lagerung der DIN ISO 16000-23, Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von Formaldehyd durch sorbierende Baumaterialien*

DIN ISO 16000-24, *Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von flüchtigen organischen und Carbonylverbindungen ohne Formaldehyd durch sorbierende Baumaterialien*

DIN ISO 16000-28, *Bestimmung der Geruchsstoffemissionen aus Bauprodukten mit einer Emissionsprüfkammer*

DIN ISO 16000-29, *Prüfverfahren für VOC Detektoren*

ISO 16017-1, *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 12219 consists of the following parts, under the general title *Interior air of road vehicles*:

- *Part 1: Whole vehicle test chamber — Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors*
- *Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials — Bag method*
- *Part 3 Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials — Micro-scale chamber method*
- *Part 4: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials — Small chamber method*
- *Part 5: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials — Static chamber method*

VDA 277 Nichtmetallische Werkstoffe der Kfz-Innenausstattung - Bestimmung der Emission organischer Verbindungen

VDA 278 Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe

VDI 4300 Blatt 6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)*

VDI 4301 Blatt 6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Phthalaten mit GC/MS*

VDI 4301 Blatt 7, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Carbonsäuren*

EN ISO 17895 2005, *Paints and varnishes – Determination of the volatile organic compound content of low VOC emulsion paints (in-can VOC)*

EN ISO 11890-2 2006, *Paints and varnishes – Determination of volatile organic compound (VOC) content – Part 2 : Gas chromatographic method*

ASTM D 5116, Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emissions from indoor material/products

ASTM D 5172, Test method for determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in air (active sampler methodology)

ASTM D 6196-03, *Standard practice for selection of sorbents, sampling and thermal desorption analysis procedures for volatile organic compounds in air*

ASTM D 9196, *Standard practice for selection of sorbents, sampling and thermal desorption analysis procedures for VOCs in air (and material emissions chambers)*

ASTM D 6670, Standard practice for full-scale chamber determination of VOCs from indoor materials/products

ASTM D 7143, Standard practice for emission cells for the determination of VOCs from indoor materials/products

ASTM D 6330, Standard practice for the determination of VOCs (excluding formaldehyde) emissions from wood- based panels using small environmental chambers under defined test conditions

ASTM D 6803, Standard practice for testing and sampling of VOCs (including carbonyl compounds) emitted from paint using small environmental chambers

ASTM D 6177, Standard practice for determining emissions profiles of VOCs emitted from bedding sets

ASTM E 1333, Standard method for determining formaldehyde concentrations in air and emission rates from wood products using a large chamber

ASTM D 5582, Standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator

ASTM WK 3464, Standard test method for determination of VOCs in carpet using a specific sorbent tube and thermal desorption/gas chromatography

ASTM WK 2618, Standard practice for analyzing emissions from carpet using small environmental chambers

ASTM WK 2617, Standard practice for environmental chamber determinations of indoor-relevant emissions of VOCs and aldehydes from small samples of building products

ASTM WK 3118, Standard practice for determination of VOC emission factors from spray-applied rigid polyurethane cellular plastic thermal insulation using small chambers under defined test conditions

ASTM WK 3119, Standard practice for determination of VOC emission factors from sealant products using small environmental chambers under defined test conditions

California Dept of Health Services, The Collaborative for high performance schools (CHPS) Section 01350

US EPA Method 24, Determination of volatile matter content, water content, density, volume solids and weight solids of surface coatings

US EPA Method 311, Analysis of hazardous air pollutant compounds in paints and coatings by direct injection into a GC

JIS A 1460, Building boards – Determination of formaldehyde emission – Desiccator method

JIS A 1901, Determination of the emission of VOCs and aldehydes for building products – Small chamber method

JIS A 1902-1, 2, 3, 4 (tentative), Building products – Procedures for sampling and storage of samples and preparation of test specimens

JIS A 1903 (tentative), Determination of the emissions of VOCs for building products – Passive method

JIS A 1904 (tentative), Determination of the emissions of VOCs for building products – Micro-chamber method

JIS A 1905-1 (tentative), Performance test of sorptive building materials for reducing indoor air pollution with small chamber – Part 1 : Measurement of adsorption flux with supplying constant concentration of formaldehyde

JIS A 1905-2 (tentative), Performance test of sorptive building materials for reducing indoor air pollution with small chamber – Part 2 : Measurement of adsorption flux with emission material of formaldehyde

JIS A 1906 (tentative), Performance test for evaluating the reduction of VOC concentrations by sorptive building materials

JIS A 1911 (tentative), Determination of the emission of formaldehyde for building materials and building related products – Large chamber method

JIS A 1912 (tentative), Determination of the emission of VOCs and aldehydes (except formaldehyde) for building materials and building related products – Large chamber method

CEN EN 120, Wood-based panels – Determination of the formaldehyde content – Extraction method called the “Perforator method”

Formaldehyd

ISO 12460-1, *Wood-based panels Determination of formaldehyde release Part 1: Formaldehyde emission by the 1-cubic-metre chamber method*

ISO 12460-2, *Wood-based panels Determination of formaldehyde release Part 1: Formaldehyde emission by the small scale chamber method*

ISO 12460-3, *Wood-based panels Determination of formaldehyde release Part 3: Gas analysis method*

ISO 12460-4, *Wood-based panels Determination of formaldehyde release Part 4: Desiccator method*

ISO 12460-5, *Wood-based panels Determination of formaldehyde release Part 5: Extraction method (Perforator)*

ASTM D5582, *Standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator*

USI.DUS 12469-2, Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – Part 2 : Small scale chamber method (Part of ISO 12460 based on ASTM D 6007)



Prüfung von Bauprodukten auf VOC-Emission und Geruch

Analytik Formaldehyd	ISO 16000 - 3	DNPH
Analytik VOC	ISO 16000 - 6	Tenax/Thermodesorption/GC/MS
Emissionsprüfkammer	ISO 16000 - 9	
Emissionsmesszelle (FLEC)	ISO 16000 - 10	
Probenvorbereitung	ISO 16000 - 11	
Mikroprüfkammer (μ -chamber)	ISO 16000 - 25	
Geruch: Sensorische Prüfung	ISO 16000 - 28	von Bauprodukten
	ISO 16000 - 30	in Innenräumen
Leistungstests	ISO 16000 - 23	Abbau von Formaldehyd
	ISO 16000 - 24	Abbau von VOC Thermische
Extraktion	VDA 278	und abgeleitete Verfahren
<i>Prüfkammer Formaldehyd</i>	<i>DIN EN 717 -1, ISO 12460</i>	



Auf der Grundlage der Bauproduktenrichtlinie 89/106/EWG und der Bauproduktenverordnung EU/305/2011, unter dem Mandat M366 der Europäischen Kommission erstellt die CEN/TC 351/WG2

basierend auf den Prüfmethoden

Emissionsprüfkammer	ISO 16000 - 9
Analytik VOC	ISO 16000 - 6
	Tenax/Thermodesorption/GC/MS
Analytik Formaldehyd	ISO 16000 - 3 DNPH
Probenvorbereitung	ISO 16000 - 11

[Prüfkammer Formaldehyd DIN EN 717 -1 ISO 12460]

Die **Technische Spezifikation CEN/TS 16516***

*„Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen
– Bestimmung von Emissionen in die Innenraumluft“*



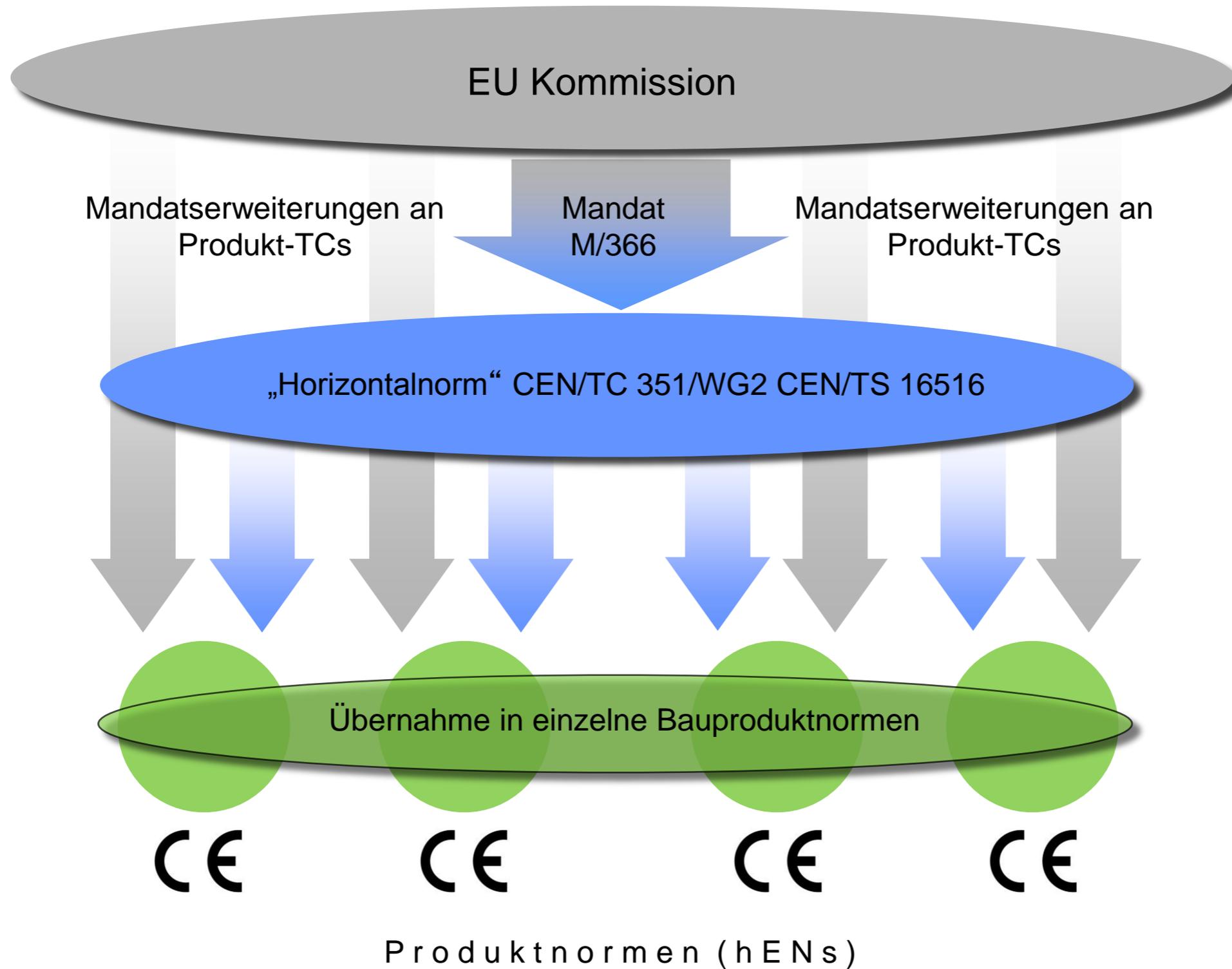
Der Weg zur EN

CEN Technische Spezifikation TS 16516

- Publizierung der harmonisierten Prüfmethode als CEN/TS 16516 erfolgte im Oktober 2013.
- Voraussetzung für die Publikation als EN ist die vollständige Validierung:
 1. Prüfung der Robustheit ist erfolgt. Bericht veröffentlicht Nov. 2012
 2. Prüfung der Wiederholbarkeit und der Reproduzierbarkeit;
auf Grundlage der durchgeführten Ringversuche, Bericht Januar 2013
Ergebnisse des aktuellen Ringversuchs 2014 werden berücksichtigt
- Normentwurf liegt vor zur formalen Abstimmung in der EU
- Veröffentlichung als EN-Standard geplant für 2016
- Prüfstandard für die Emissionsprüfung in harmonisierten EU-Normen nach BauPVO (CPR) bereits jetzt anwendbar.
- Die Technischen Komitees (TC) definieren für die Produktnormen (hEN's) Details zu:
 - Probenahme
 - Prüfstück-Erstellung
 - Beladung und spezifischer Luftwechselrate



„Horizontalnorm“





Technische Spezifikation CEN/TS 16516



- 1 Anwendungsbereich
- 2 Normative Verweisungen
- 3 Begriffe und Definitionen
- 4 Vorauszusehender Gebrauch, Emissionsszenarien und Referenzraum
- 5 Probenahme und Transport zum Labor (Anhang D, E und F)
- 6 Probenvorbereitung im Labor
- 7 Prüfkammerbedingungen
- 8 Bestimmung der flüchtigen organischen Verbindungen in der Prüfkammerluft
- 9 Berechnung der spezifischen Emissionsrate und Angabe der Ergebnisse
bezogen auf den Referenzraum
- 10 Prüfberichterstellung
- 11 ‚Indirekte Prüfmethoden‘ (Anhang B und C)

Harmonisierung der Prüfszenarien und Konditionen

Referenzraum (Szenario)	CEN TS 16516	AgBB / DIBt	ISO 16000-9	EN 717-1
Boden m ²	12	12	7	kein Referenzraum definiert
Höhe m	2.5	2,5	2.5	
Volumen m ³	30	30	17.4	
Beladung m ² /m ³ (produktspezifisch)	Boden 0,4 Wand 1,0	Boden 0,4 Wand nicht definiert	Boden 0,4 Wand 1,4	nicht definiert 1,0
Prüfkammer				
Größe	min. 20 l	min. 20 l	nicht definiert	225 l – 12 m ³
Temperatur ° C	23 ± 1	23 ± 1	23 ± 2	23 ± 0,5
relative Feuchte %	50 ± 5	50 ± 5	50 ± 5	45 ± 3
Luftwechsel / h	0,25-1,5	0,25-1,5	(0.5) ¹⁾	1

Umrechnung möglich

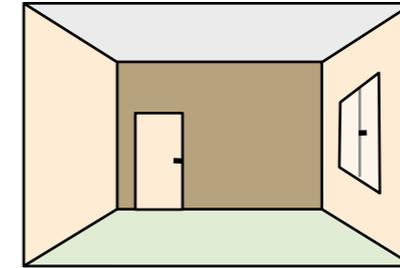
Umrechnung nicht möglich

¹⁾ ISO 16000-9: Das Verhältnis von Luftwechsel und Beladung ist nicht definiert

4. „Intended condition of use“ Vorauszusehender Gebrauch



In EU nur ein Referenzraum (30 m³), also ein Emissionsszenario



in USA unterschiedliche Referenzräume mit situationsbezogenen Szenarien (z.B. Größe eines amerikanischen Wohnzimmers 211 m²)

Für die Angabe der Beladung in der harmonisierten Norm (hEN) ist die Standard-Einbausituation im EU-Referenzraum für das entsprechende mandatierte Produkt zu berücksichtigen.

Beispiel:

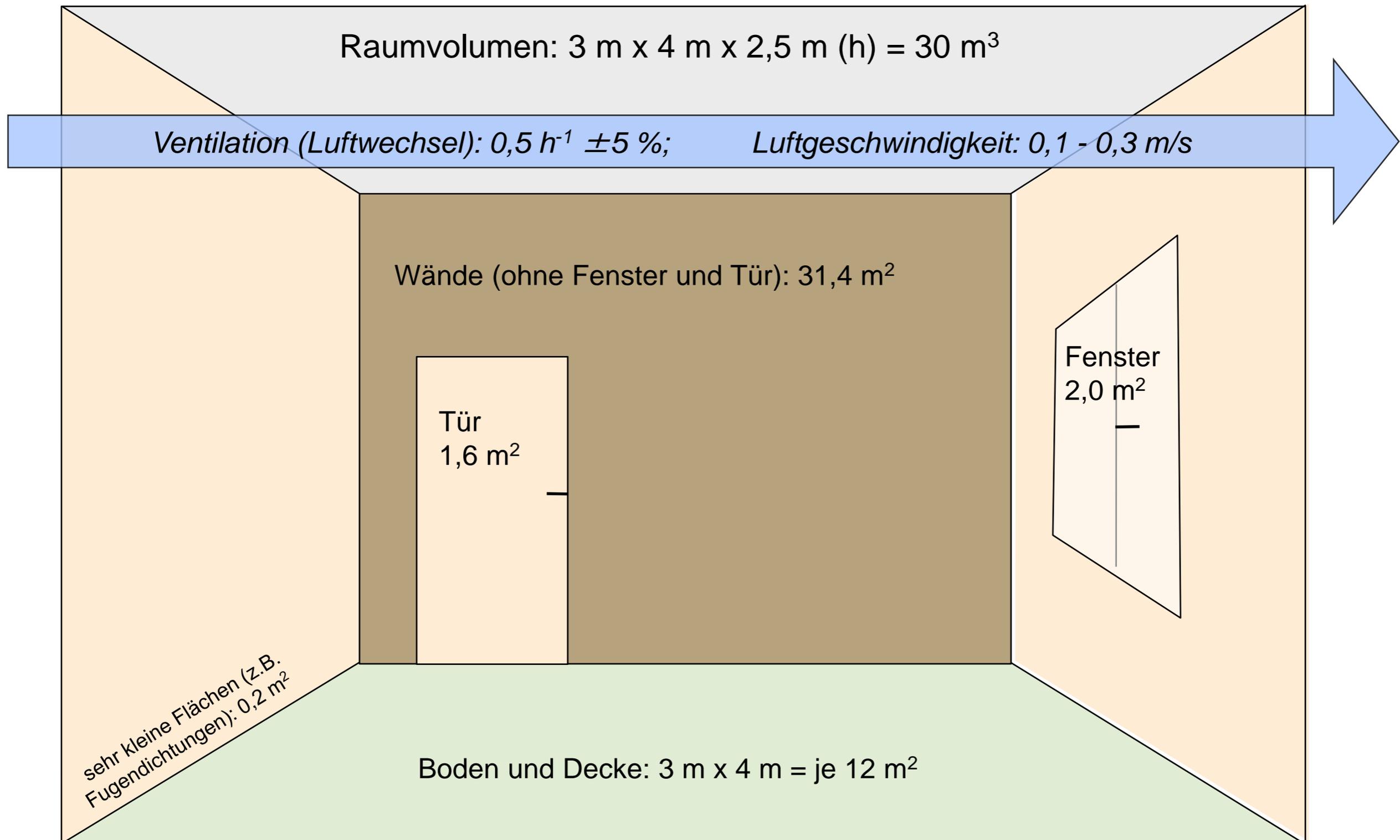
- Ausbauplatten für Boden und / oder Wände (OSB)
- Bodenbeläge, die auch an der Wand verwendet werden (Schulen)

Die Einbausituation im Szenario und die daraus resultierende Beladung berücksichtigt jeweils eine Fläche (die raumseitige Fläche)

4. „Intended condition of use“ Vorauszusehender Gebrauch

- TC' s spezifizieren die hiervon abweichenden Dimensionen und Beladungen.
Im Falle von mehreren möglichen Anwendungen soll die Summe der Beladungen oder die maximal denkbare Beladung gewählt werden.
- Sofern Luftwechsel und Beladung von den Standardwerten im Szenario abweichen, können die ermittelten Konzentrationen der Einzelstoffe in der Prüfkammerluft auf das Standardszenario umgerechnet werden.
- Die spezifische Emissionsrate bleibt konstant und kann unter den gegebenen Klimabedingungen (Temperatur und Luftfeuchte) als konstant betrachtet werden.

4. EU-Referenzraum / Prüfszenario



4. Referenzraum (Szenario)

CEN/TS 16516 und DIN EN ISO 16000-9

Masse / Flächen	CEN/TS 16516		DIN EN ISO 16000-9 ¹⁾	
Raumvolumen	30 m ³		17,4 m ³	
Raumhöhe	2,5 m		2,5 m	
Boden und Decke	3 m x 4 m = 12 m ²		7 m ²	
Wände (ohne Fenster und Tür)	31,4 m ²		24 m ²	
1 Tür	2 m x 0,8 m = 1,6 m ²			
1 Fenster	2 m ²			
sehr kleine Flächen (z.B. Fugendichtungen)	0,2 m ²		0,2 m ²	
Szenario mit Luftwechsel $n = 0,5 \text{ h}^{-1}$	Beladung L [m ² /m ³]	spezifischer Luftwechsel q [m ³ /(m ² x h)]	Beladung L [m ² /m ³]	spezifischer Luftwechsel q [m ³ /(m ² x h)]
Boden	0,4	1,25	0,4	1,2
Wand	1,0	0,5	1,4	0,4
kleine Flächen (z.B. Tür)	0,05	10		
sehr kleine Flächen (z.B. Fugendichtungen)	0,007	71	0,01	44

$$\text{SER} = q \times C$$

$$q = n / L$$



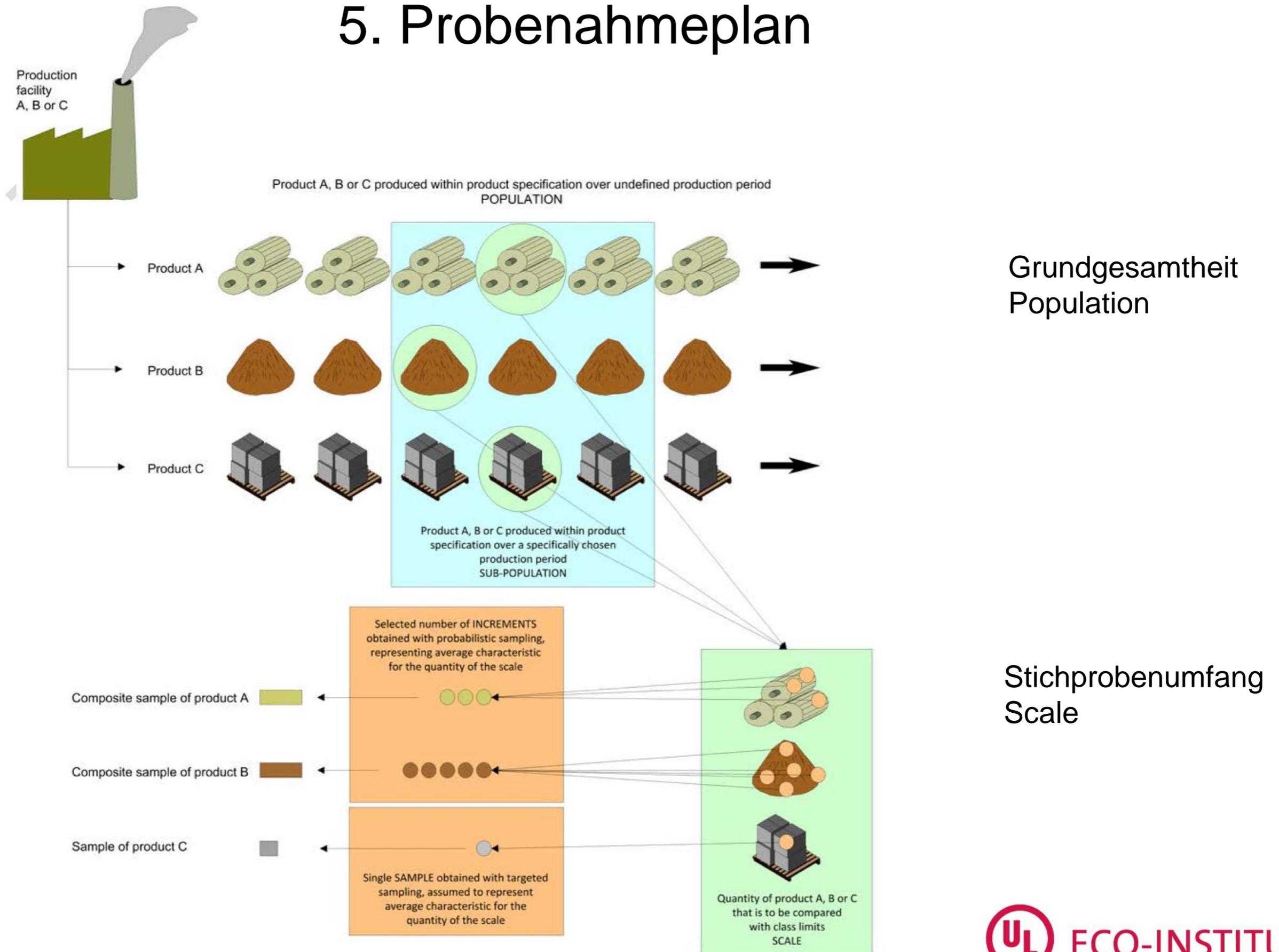
1) i.A. „Dänisches Kinderzimmer“

Danish Standard/INF 90 „Directions for the determination and evaluation of the emission from building products“ (Anvisning for bestemmelse og vurdering af afgasning fra byggevarer), Dansk Standard, København, 1994

5. Repräsentative Probenahme

- Auswahl der Probe repräsentativ für die gesamte Produktion
 - Statistisch: viele zufällig ausgewählte Muster
 - Prüfstückerstellung als Mischprobe
 - Gezielte Auswahl eines Musters
 - Prüfstückerstellung aus dieser Einzelprobe
- Zeitpunkt der Probenahme „ready to use“ / Inverkehrbringung / nach Fertigstellung
- Alter der Probe
- Probengröße / Anzahl der Proben
- Unterschiedliche Proben separat verpacken
- Geeignete Verpackung für unversehrten Transport
- Kontaminationsfreie Handhabung (Entnahme, Beschriftung, Verpackung, Transport)
- Probenahme-Protokoll
- „Chain of Custody“- Protokoll (Liefer-, Produkt-, Sorgfaltskette)
- Transport zum Labor innerhalb 14 Tagen
- Testbeginn max. 8 Wochen nach Probeentnahme (max. 4 Monate für flüssige Produkte in geschlossenen Gebinden)

5. Probenahmeplan



- Kontaminationsfrei
- dem vorauszusehenden Gebrauch entsprechend (ggf. als verkleinertes Modell)
- Beladung entsprechend dem Szenario im Referenzraum (4.2.2)
- Abklebung / Abdeckung von Rückseite und Kanten (zum Raum gewandte Seite prüfen)
- Konditionierung (Trocknen, Härten, Abbinden)
- Konditionierungskammer

Das Prüfstück soll während der gesamten Prüfdauer in der Kammer verbleiben (7.8)

7.10 Volumen der Prüfkammer

> 20 l, maximale Größe nicht definiert, üblicherweise nicht größer 50 m³

inhomogene Produkte erfordern größere Kammern (!)

7. Prüfkammerbedingungen

CEN/TS 16516 „general conditions“

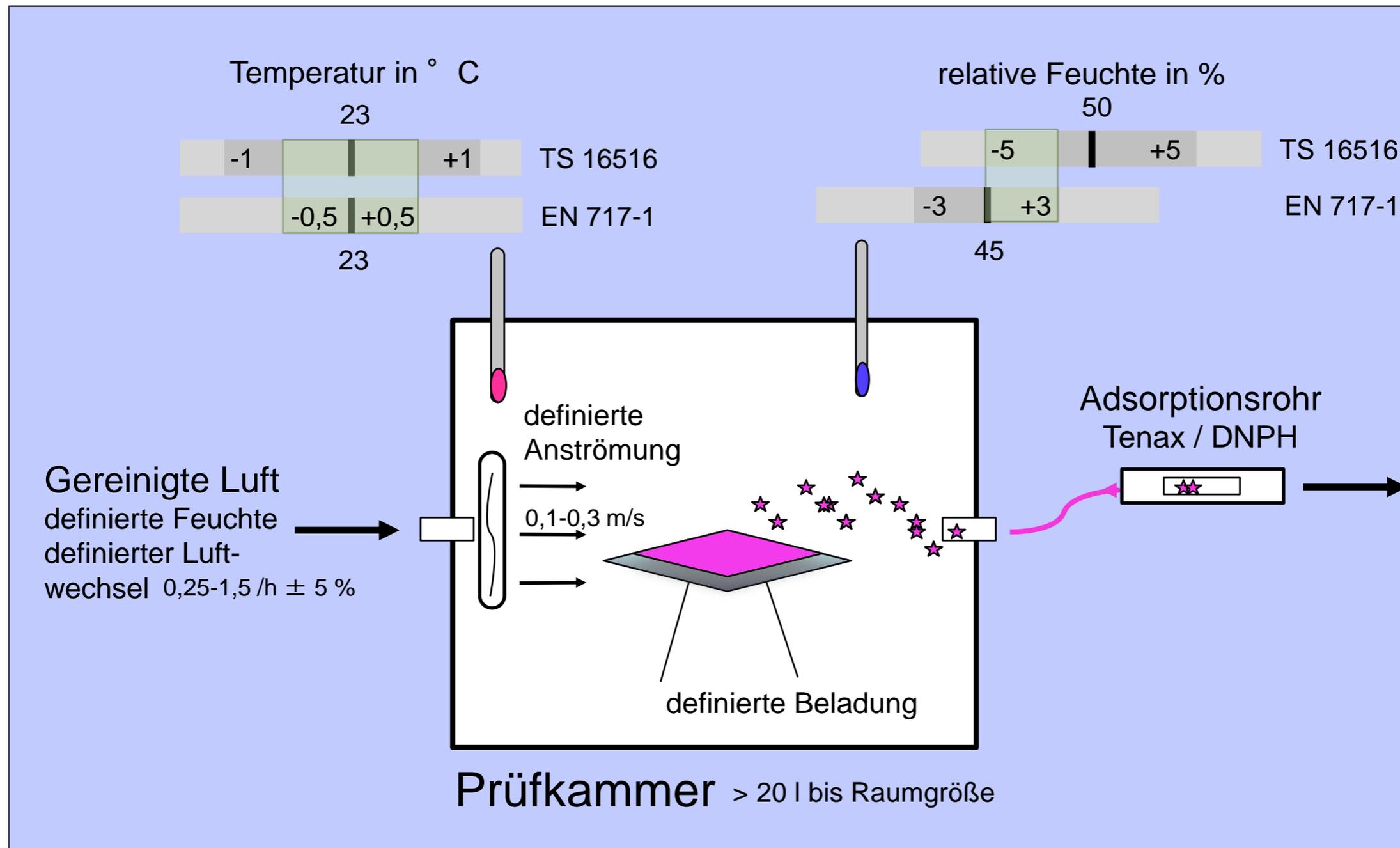
Größe		
Volumen	> 20 l bis Raumgröße (ca. 30 m ³)	
Klima		
Temperatur	23 ° C	±1 ° C
relative Feuchte	50 %	±5 %
Luftwechsel	0,25 - 1,5 h ⁻¹	±5 %
Luftgeschwindigkeit	0,1 - 0,3 m/s	

Beladung: mind. 50% der nachfolgend genannten, max. 2,0 m²/m³

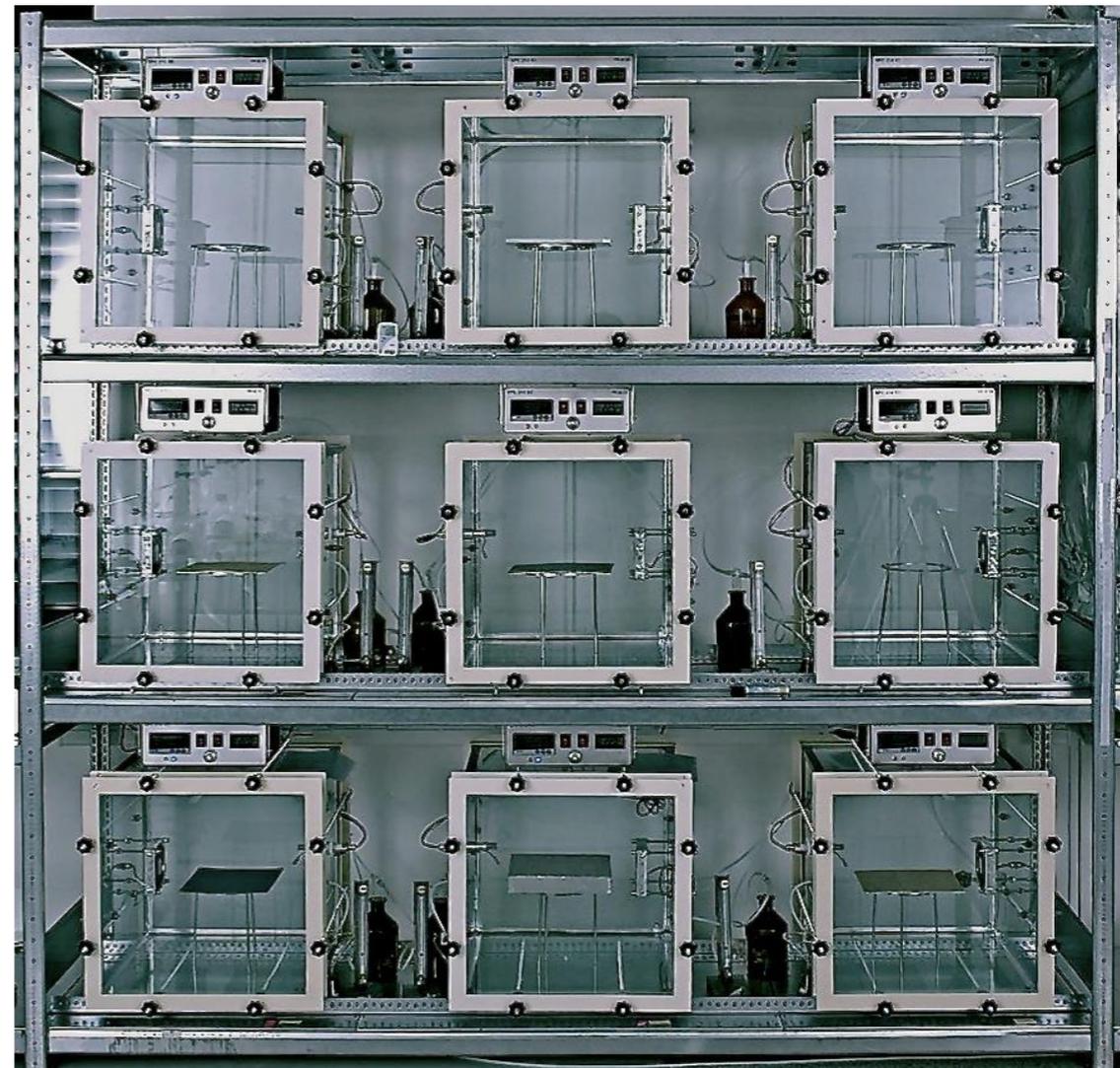
	L (Beladung) [m ² /m ³]	q (Spezifischer Luftwechsel) [m ³ /(m ² x h)]
Boden	0,4	1,25
Wand	1,0	0,5
kleine Flächen (z.B. Tür)	0,05	10
sehr kleine Flächen (z.B. Fugendichtungen)	0,007	71

Luft-Probenahme und Analytik
 3 d und 28 d auf Tenax und DNPH (Aldehyde, Ketone, falls erforderlich)
 GC/MS: 5% Phenyl / 95% Methyl-Polysiloxan-Kapillarsäule, Best.-Grenze: < 1 µg/m³

Prüfkammer nach CEN/TS 16516



Messung von Emissionen nach ISO 16000 und EN 717-1 in mehr als 100 Prüfkammern in Größen von 125 l bis zu 30 m³



8. Analytik und Qualitätssicherung

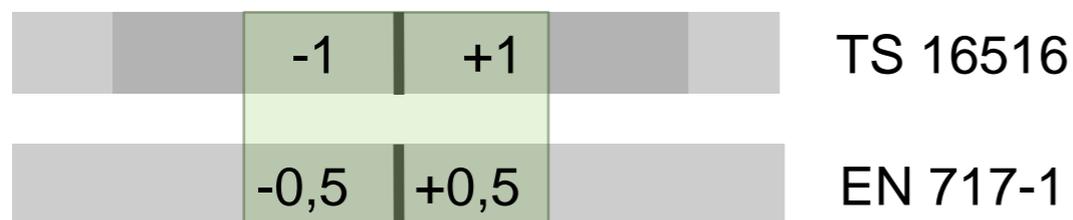
Unterschiede und Erweiterungen zur ISO 16000-6 u. -9

- Luftprobenahme auf Tenax
Zeitdauer zentriert auf Probenahmezeitpunkt (z.B. 71,5 - 72,5 Std.)
- Analyse mittels GC/MS (FID als Detektor nicht zugelassen)
- GC - Säule
5 % Phenyl- / 95 % Methyl-polysiloxan
aber: Definition der VOC wie ISO 16000-6 auf 100% Phenyl-polysiloxan Säule
- Prüfkammer
Temperatur: $23^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$
- Benzol - Artefakt
Absicherung positiver Befunde im unteren Messbereich mit unabhängiger Testmethode (anderes Sorbens) empfohlen
- Identifizierte / nicht identifizierte Verbindungen / Zielverbindungen / R-Wert
Identifizierung gegen externe Standards
in Abhängigkeit vom jeweiligen Bewertungssystem (aktuell: DE, FR, BE)
- Bestimmungsgrenze / Berücksichtigungsgrenze
 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Karzinogene $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) / $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Karzinogene $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- TVOC / im Unterschied zu DIBt TVOC_{SUM}
TS 16516: TVOC = als Toluol-Äquivalent quantifiziert
DIBt: TVOC_{SUM} = Summe der identifizierten Zielverbindungen (NIK-Stoffe)
substanzspezifisch quantifiziert, andere als Toluol-Äquivalent quantifiziert

8. Bestimmung der Formaldehyd - Emission TS 16516 / EN 717-1

	TS 16516	EN 717-1
<i>Ausgleichskonzentration</i>	nein	ja
<i>Messzeitpunkte</i>	3 u. 28 Tage	2 x / Tag über mind. 10 Tage, max 28 Tage
<i>Luftwechsel</i>	0,5 /h	1 /h
<i>Beladung</i>	je nach Verwendung des Produkts	1 m ² /m ³
<i>Relative Feuchte</i>	50 ± 5 %	45 ± 3 %
<i>Temperatur</i>	23 ± 1 ° C	23 ± 0,5 ° C
<i>Analytik</i>	ISO 16000-3 (DNPH)	Acetylaceton (oder ISO 16000-3)

Temperatur in ° C 23



23

relative Feuchte in % 50



45

TS16516 Abgrenzung zur EN 717-1 bzw. ISO 12460-1

Keine Bestimmung der Formaldehyd - Ausgleichskonzentration

This Technical Specification has not been evaluated for the determination of 'steady state' concentration of formaldehyde.

NOTE

A European Standard (EN 717-1) exists for the determination of formaldehyde emissions from wood-based panels, in terms of 'steady state' concentration.

9. Berechnung der Emissionsrate SER

- Aus der Analyse der Prüfkammer (TD/GC/MS) resultiert die Konzentration in der Prüfkammer-Luft.



- Dieses Ergebnis wird unter Berücksichtigung der Beladung (L = Abmessung des geprüften Materials in der Kammer) und des Luftwechsels (n) in der Kammer auf die materialspezifische Emissionsrate (SER) umgerechnet.



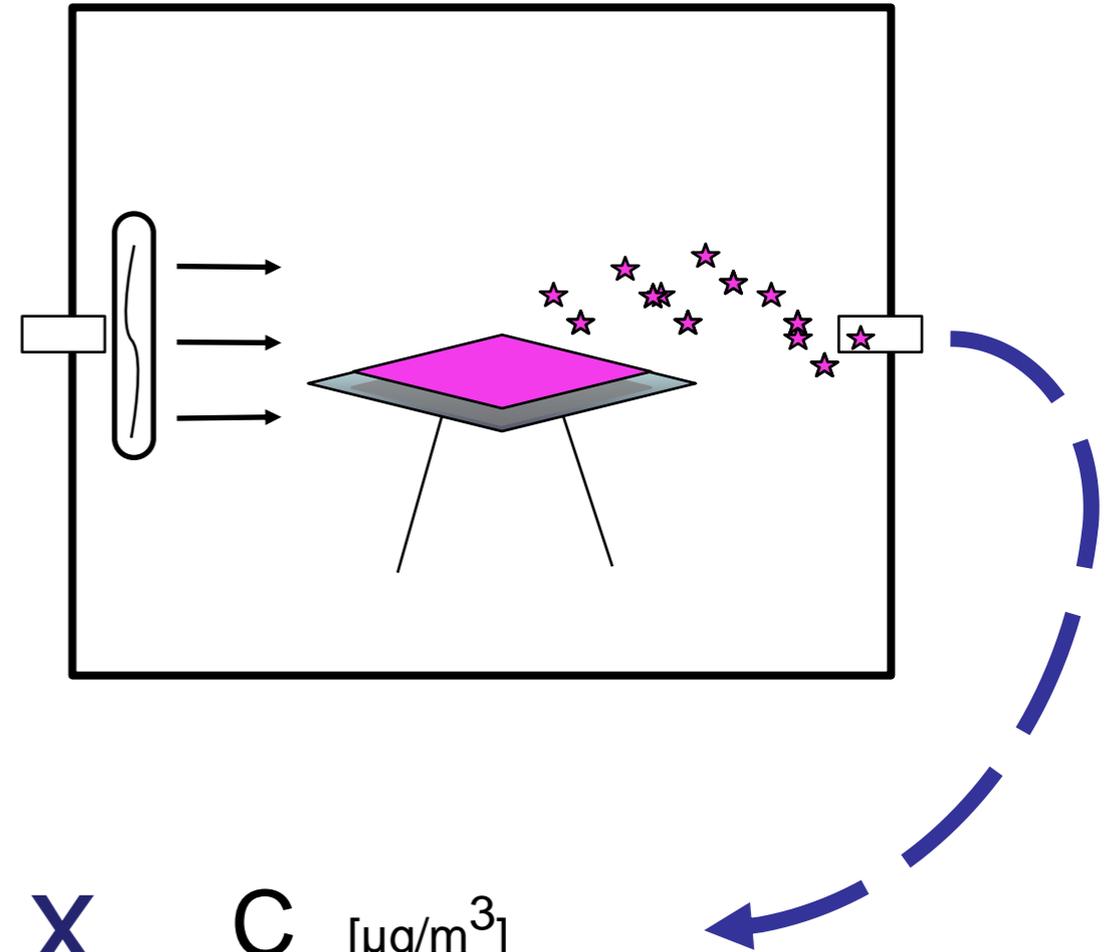
- Aus der materialspezifischen Emissionsrate (SER) wird die zu erwartende Konzentration im Prüfzenario unter Berücksichtigung der Einbausituation berechnet.

SER kann ausser der üblichen Flächen-spezifischen Angabe auch Volumen-, Längen-, Stück- oder Massen-spezifisch angegeben werden.

9. Spezifische Emissionsrate (SER)



Luftwechsel n 
Beladung L 



SER
(konstant)

=

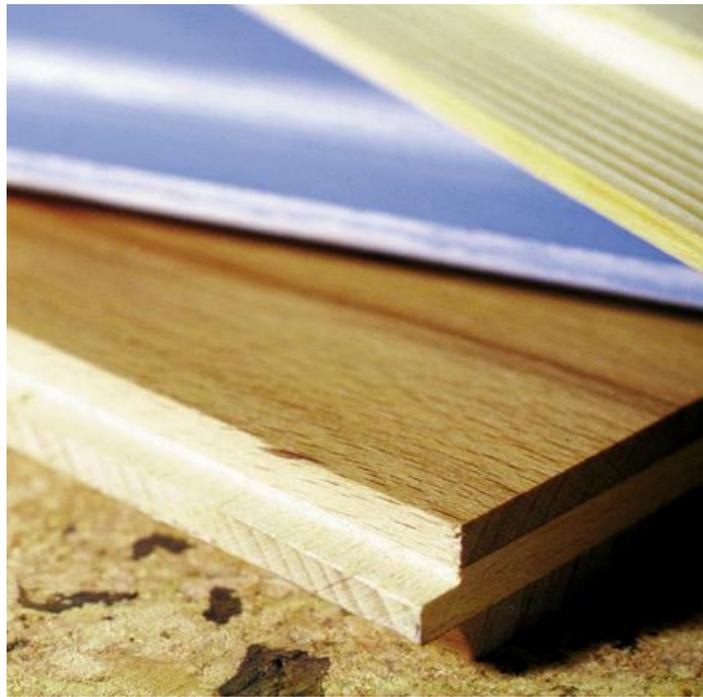
$$\frac{n}{L}$$

X

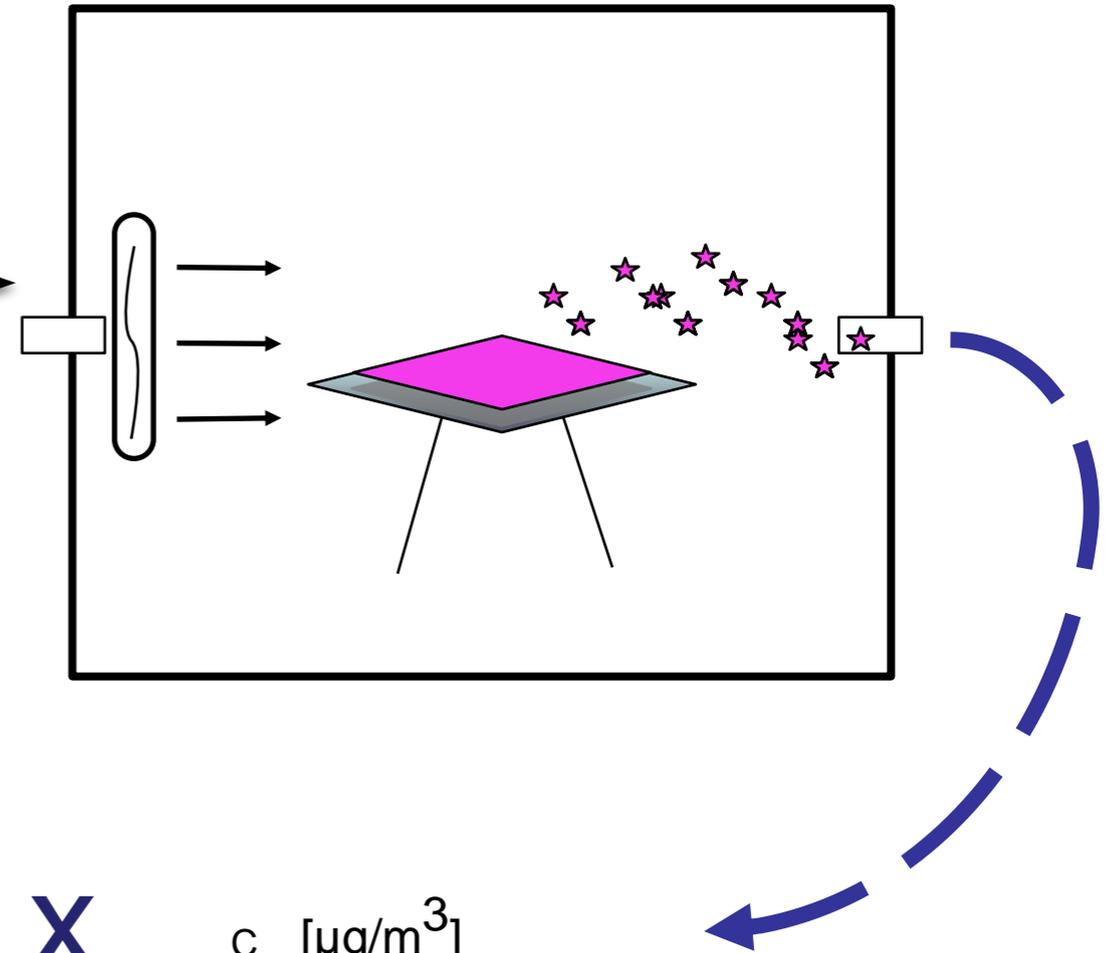
C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

SER = spezifische Emissionsrate
 $q = n/L$ = spezifische Lüftungsrate
C = Konzentration in der Prüfkammer

9. Spezifische Emissionsrate (SER)



Luftwechsel n
Beladung L

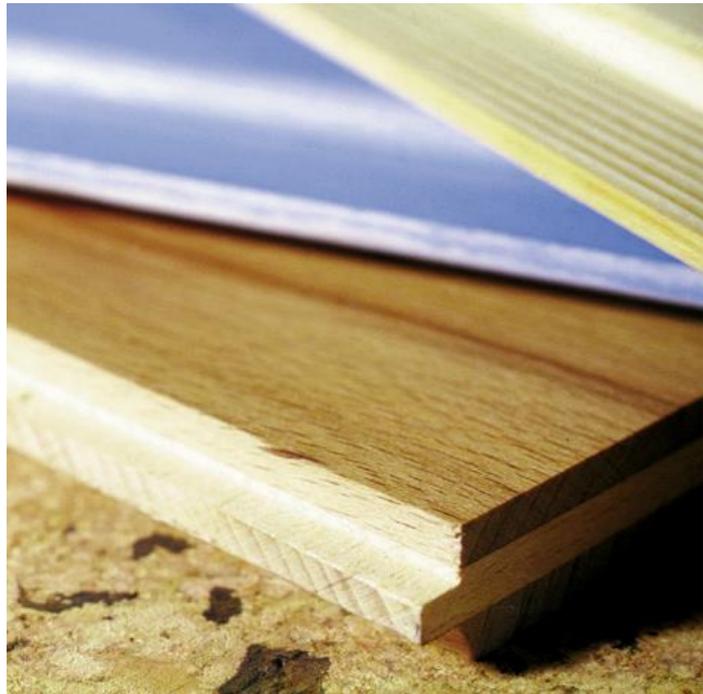


SER
(konstant)

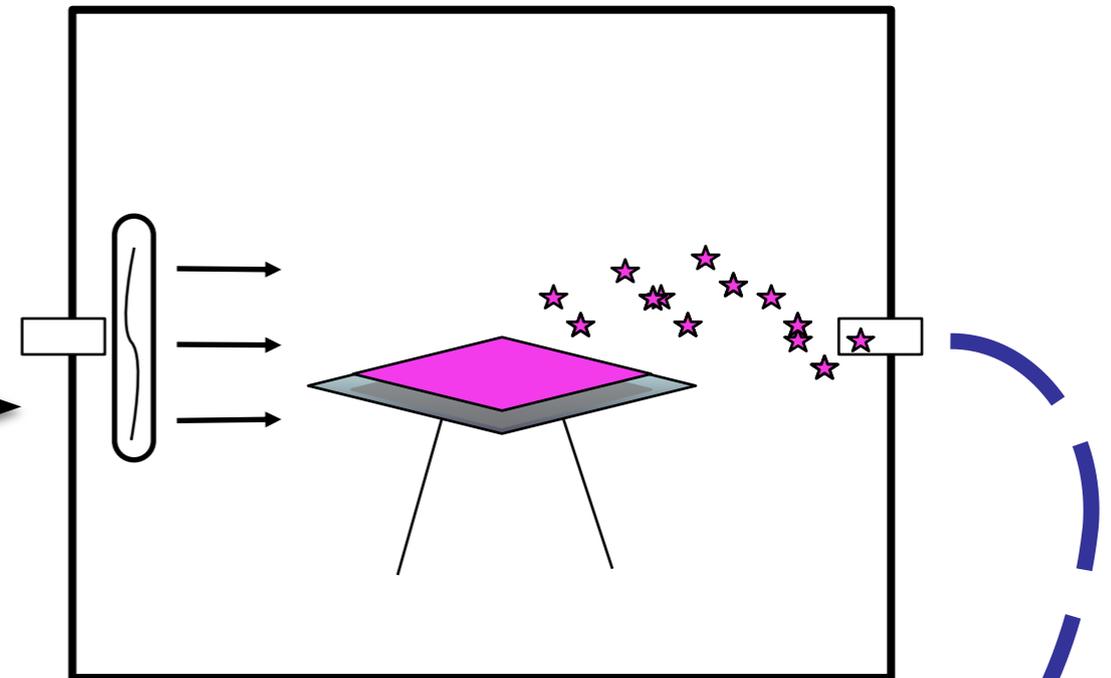
$$= \frac{n}{L} \times c \text{ [}\mu\text{g/m}^3\text{]}$$

SER = spezifische Emissionsrate
 $q = n/L$ = spezifische Lüftungsrate
 C = Konzentration in der Prüfkammer

9. Spezifische Emissionsrate (SER)



Luftwechsel n
Beladung L

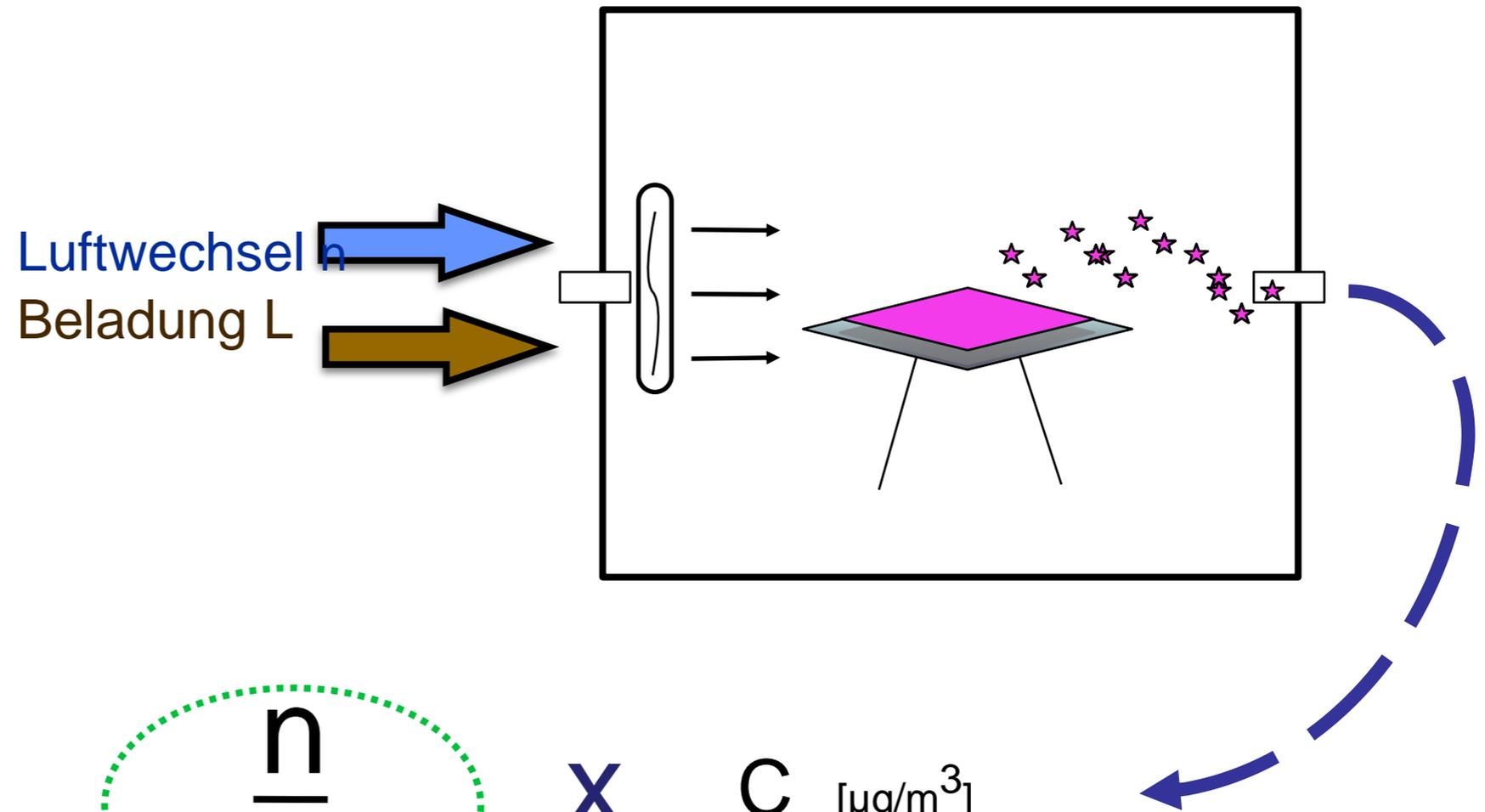


SER
(konstant)

$$= \frac{n}{L} \times C \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$$

SER = spezifische Emissionsrate
 $q = n/L$ = spezifische Lüftungsrate
 C = Konzentration in der Prüfkammer

9. Spezifische Emissionsrate (SER)

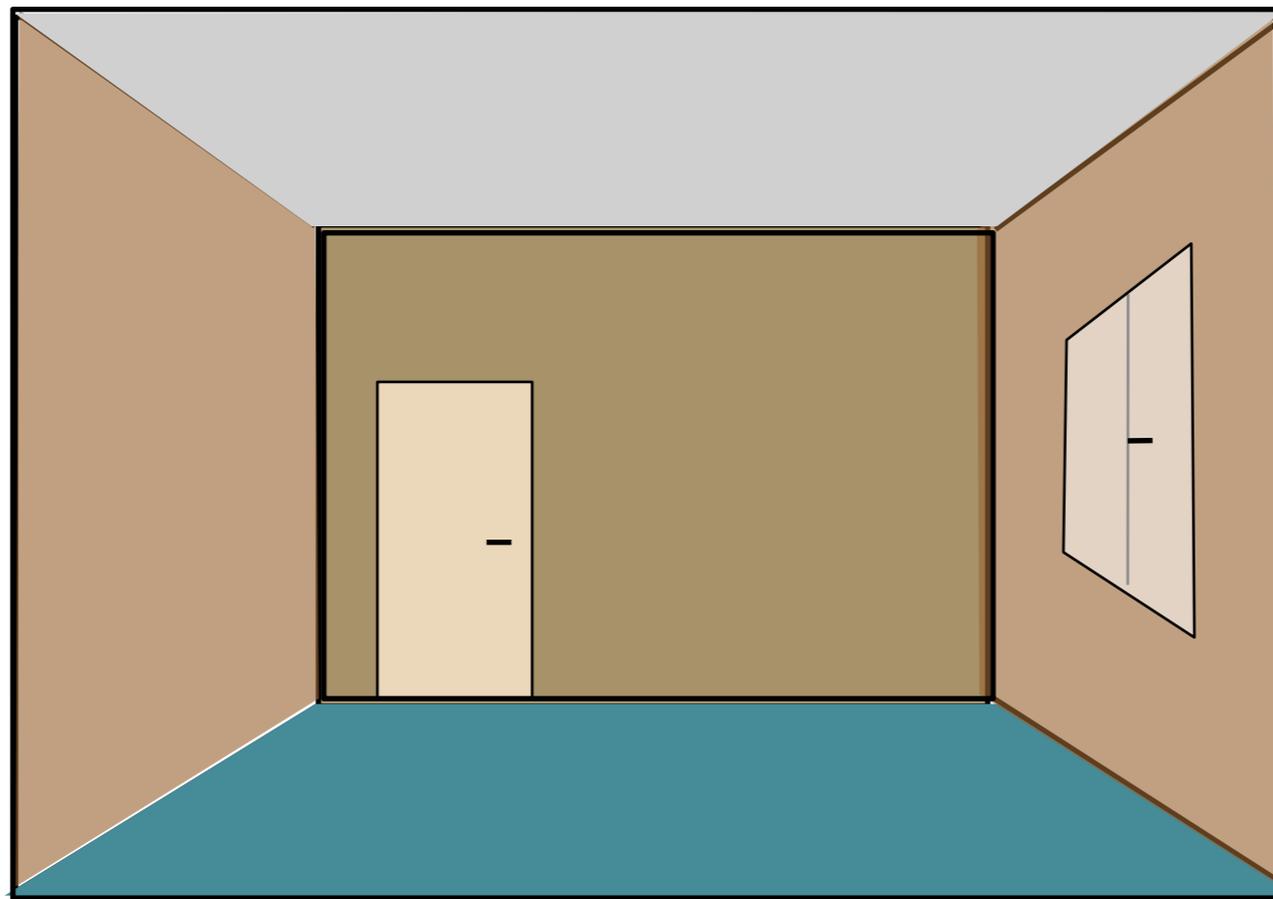


SER
(konstant)

$$= \frac{n}{L} \times C \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$$

SER = spezifische Emissionsrate
 $q = n/L$ = spezifische Lüftungsrate
C = Konzentration in der Prüfkammer

Raumvolumen 3 m x 4 m x 2,5 m = 30 m³



 geprüft 3 m x 4 m = 12 m² je 30 m³ 

 eingebaut 31,4 m² je 30 m³ 

- Prüfzenario:
 - Produktspezifische Beladungen für variabel verwendbare Produkte müssen von den TC' s in den hEN' s definiert werden.
 - TS 16516 fordert: Aufsummierung aller Beladungsfaktoren oder Prüfung des größtmöglichen Beladungsfaktors

Die Beladungsfaktoren sollten so gewählt werden, dass der vorausszusehende Gebrauch in der Bewertung berücksichtigt wird.

- Die in der TS 16516 definierte Messung in der Emissionsprüfkammer gilt als **Referenzmethode** und wird daher als **direkte** Prüfmethode bezeichnet.
- Die in Anhang B beschriebenen **indirekten Verfahren** dienen als **orientierende Messverfahren** und erlauben nach entsprechender Korrelation mit der Referenzmethode eine rasche und kostengünstige Einschätzung des Emissionspotentials der zu prüfenden Materialien. Sie dienen nicht als Ersatz für die Emissionsprüfkammer.
- Die in Anhang C erwähnte **Prüfung von VVOC** verweist auf die in der EN ISO 16017 und der ISO 16000-6 beschriebenen Verfahren zur Erfassung von leichtflüchtigen Verbindungen auf speziellen Sorbentien.

Emissions-Messzelle

DEUTSCHE NORM

Juni 2006

DIN EN ISO 16000-10

DIN

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.

ICS 13.040.99

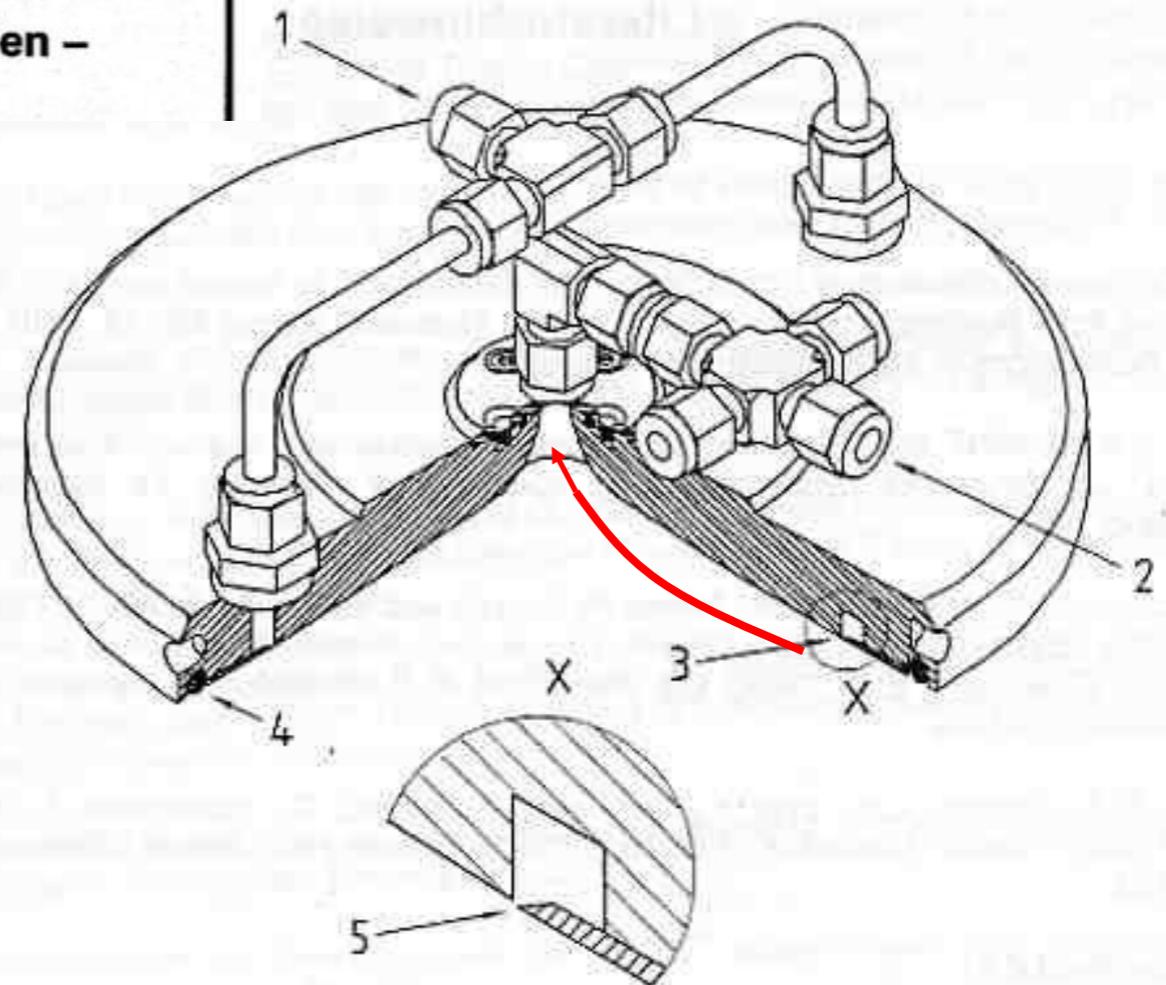
Ersatz für
DIN V ENV 13419-2:1999-10

**Innenraumluchtverunreinigungen –
Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen
Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen –
Emissionsprüfzellen-Verfahren (ISO 16000-10:2006);**

DIN EN ISO 16000-10
FLEC

Legende

- 1: Lufteinlass
- 2: Luftauslass
- 3: Kanal
- 4: Dichtungsmaterial
- 5: Schlitz



FLEC nach DIN EN ISO 16000-10



Mikrokammer / micro-chamber

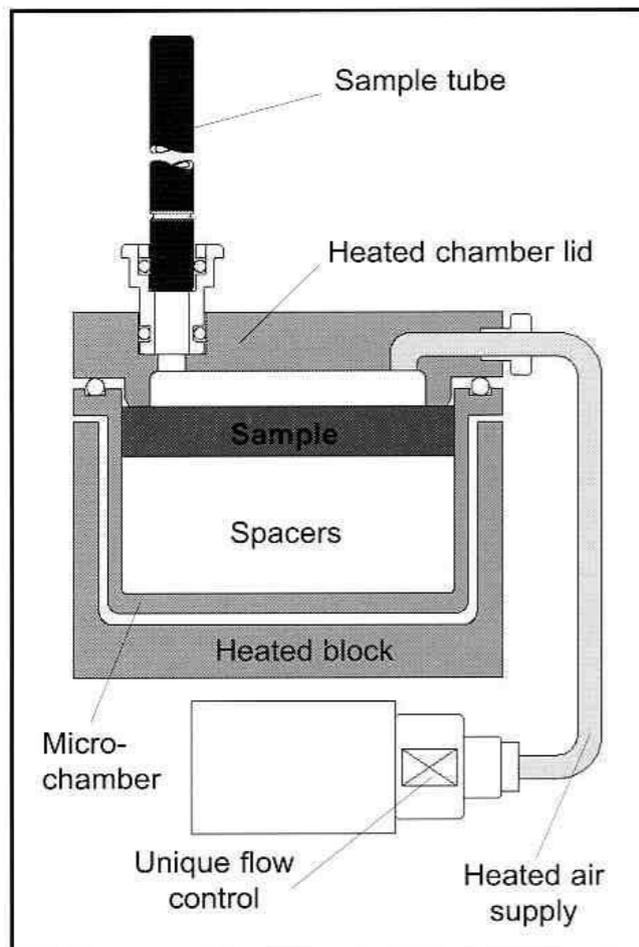
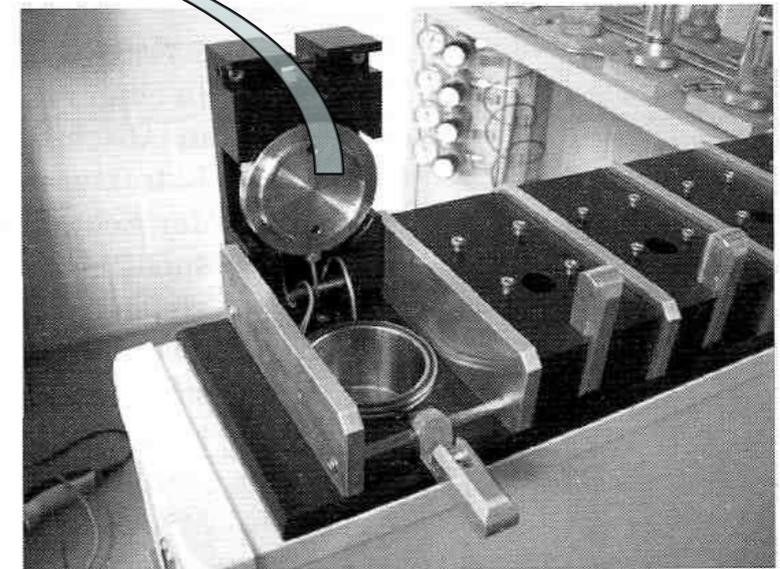
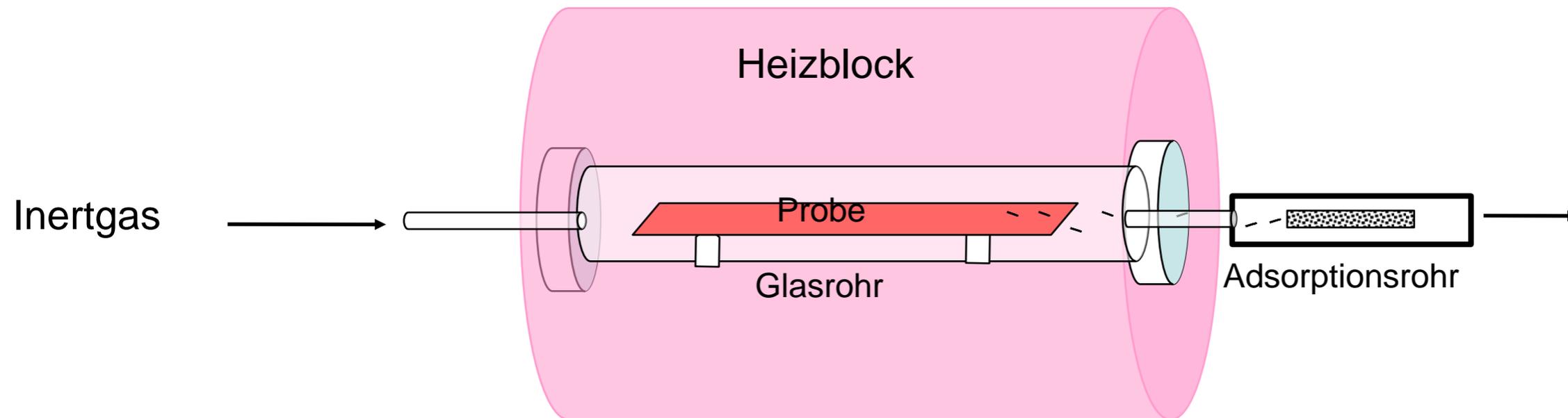


Figure 2. Schematic of single micro-chamber as used for surface emissions testing



μ-CTE
Micro-Chamber
Thermischer Extraktor

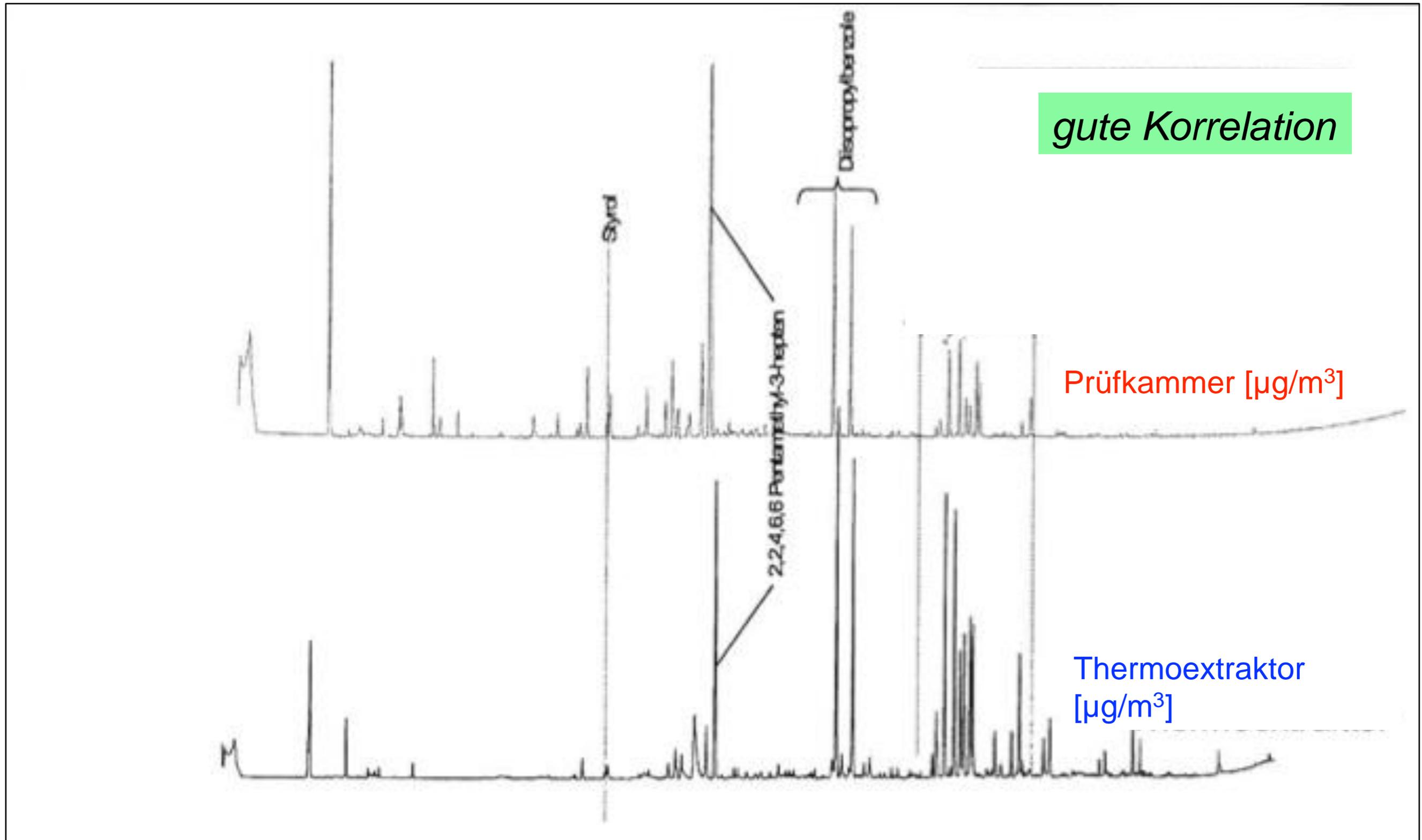
Thermo Extractor nach VDA 278



GERSTEL-ThermoExtractor TE 2
für die Probenvorbereitung zur Thermodesorption

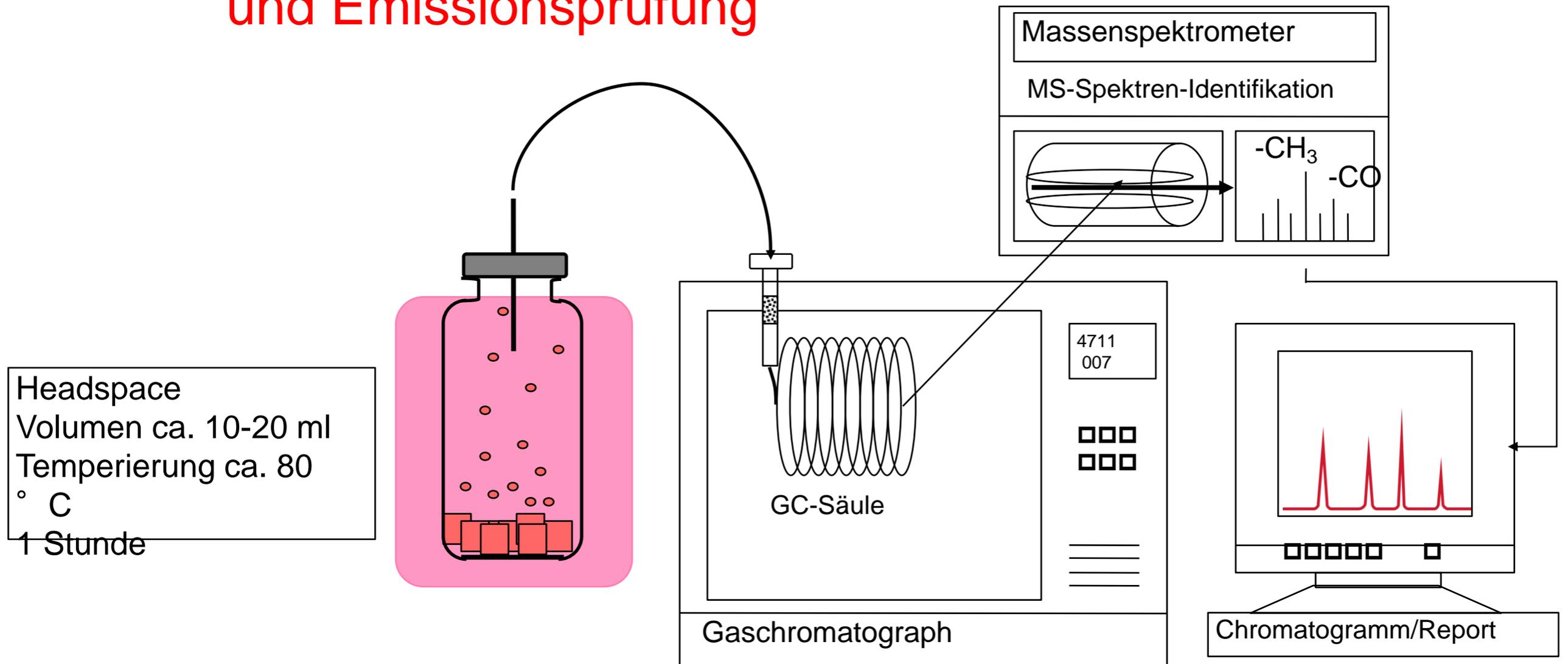


Vergleich Prüfkammer / Thermoextraktion

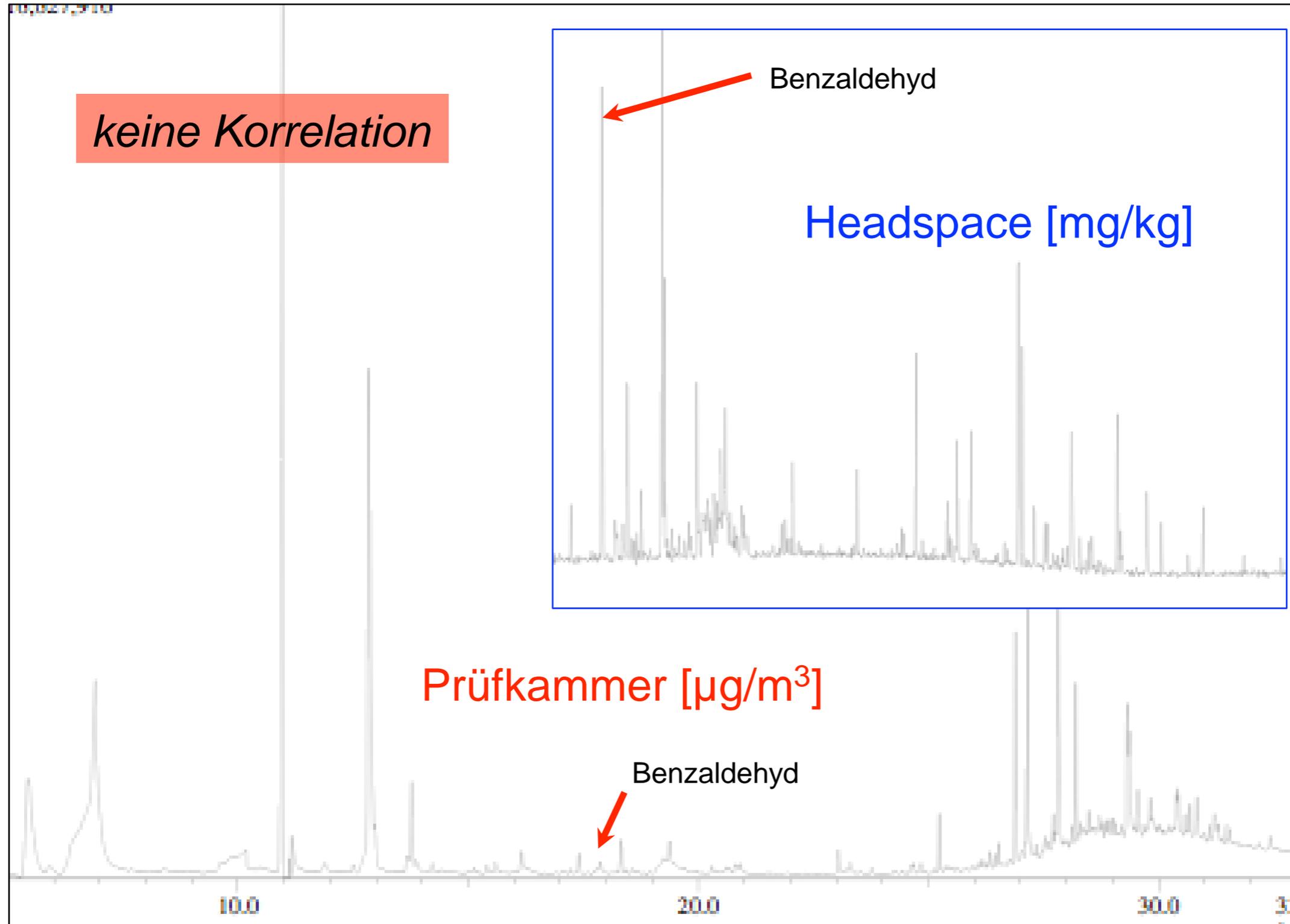


Headspace

keine Korrelation zwischen Headspace und Emissionsprüfung



Vergleich Prüfkammer / Headspace



Ein Wert ist kein Wert

Leitsatz:

„Ein Analyseergebnis ohne Angabe eines Fehlers ist wertlos.“

Jede Messung ist prinzipiell fehlerhaft.

Wahr oder falsch?

„Ist 51 denn wirklich signifikant mehr als 50?“

Messungenauigkeit / Messunsicherheit

Standardabweichung / Vertrauensbereich

r („klein r “) Wiederholbarkeit \longrightarrow innerhalb eines Labors

R („groß R “) Vergleichbarkeit \longrightarrow zwischen den Laboren

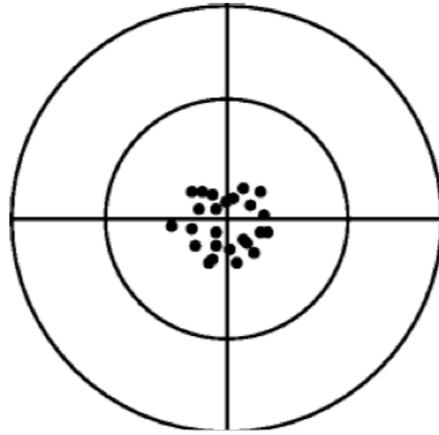
Möglichkeiten zur Optimierung (Aufwand / Kosten)

Genauigkeit

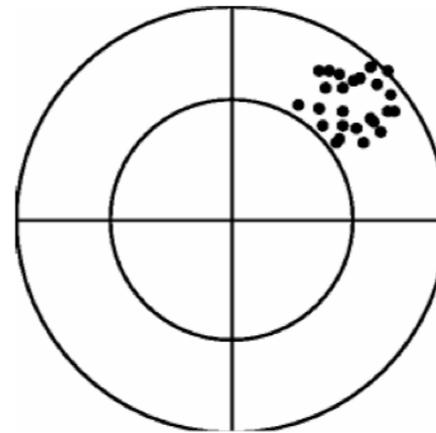
Richtigkeit

Präzision (Reproduzierbarkeit)

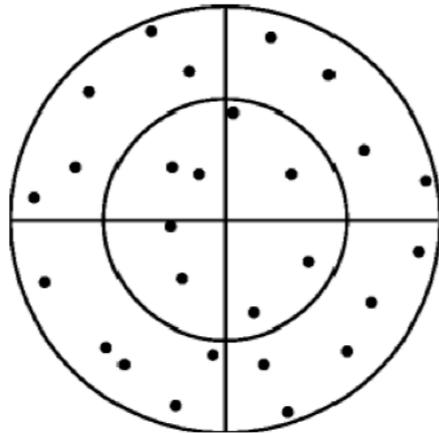
reproduzierbar
und
richtig



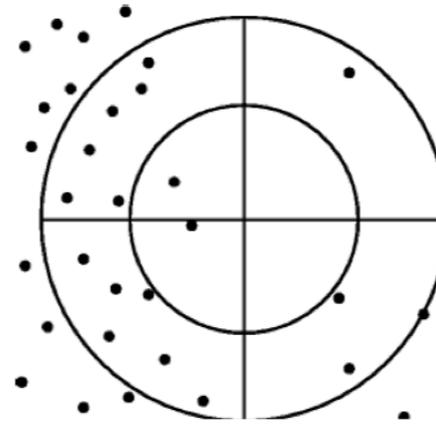
reproduzierbar
aber
falsch



schlecht
reproduzierbar
aber richtig



schlecht
reproduzierbar
und falsch

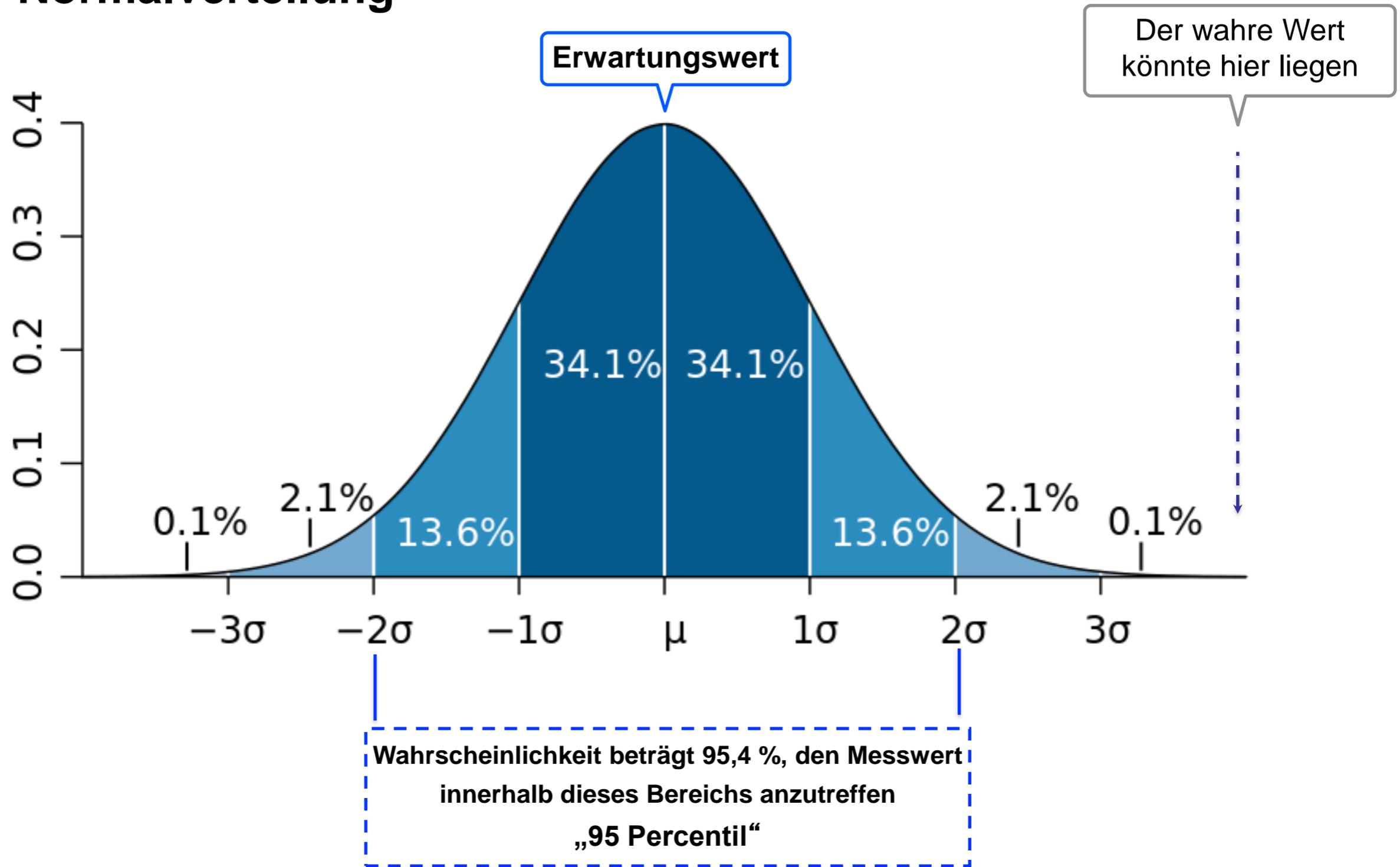


Präzision (reproduzierbar) + Richtigkeit = Genauigkeit

zufällige Fehler

systematische
Fehler

Normalverteilung



Standard deviation:
$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}$$

68,3 % der Realisierungen im Intervall 1s,
95,4 % im Intervall 2s
 99,7 % im Intervall 3s

Vergleichbarkeit / *Reproducibility* zwischen unterschiedlichen Laboren

Standardabweichung der Vergleichbarkeit $s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2}$

Die Standardabweichung der Vergleichbarkeit ist gleich der Wurzel aus der Summe der Varianz zwischen den Laboren und der Varianz der Wiederholbarkeit

oder anders ausgedrückt

Die Varianz der Vergleichbarkeit setzt sich zusammen aus der Varianz der Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors und der Varianz zwischen den Laboren

BAM Ringversuch 2012

lackiertes Möbelstück

	Wiederhol- Standardabweichung Sr [%]	Vergleichs- Standardabweichung SR [%]
Formaldehyd	4	42
Essigsäure	17	67
Toluol	7	35
Hexanal	6	45
Butylacetat	5	47
Ethylbenzol	6	27
PMGEA Propylenglykolmonomethyletheracetat	5	51
m,p-Xylol	8	37
o-Xylol	5	34

Wiederholbarkeit / Vergleichbarkeit

Repeatability / Reproducibility

Wiederholstandardabweichung s_r

Vergleichstandardabweichung s_R

Für r und R gilt gemäß DIN ISO 5725

Wiederholgrenze $r = 2,8 s_r$

Vergleichsgrenze $R = 2,8 s_R$

wobei s_r und s_R als Schätzwerte für die wahren Standardabweichungen s_r und s_R zu betrachten sind.

Wiederholgrenze (r): Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

Vergleichgrenze (R): Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Vergleichbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

Gesamt-Standardunsicherheit

Ermittlung der Gesamtstandardunsicherheit

Die Gesamtstandardunsicherheit oder kombinierte Standardunsicherheit u_c berechnet sich aus der Kombination der Unsicherheitskomponente durch zufällige Abweichungen u_{RW} mit der Unsicherheitskomponente durch systematische Methoden- und Laborabweichungen u_{bias} .

$$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_{bias}^2}$$

Dieser Wert gibt die geschätzte Unsicherheit des Messwerts auf dem Vertrauensniveau der Standardabweichung (ca. 68%) an. Zur Umrechnung auf ein höheres Vertrauensniveau kann dieser Wert mit einem Erweiterungsfaktor k multipliziert werden. Die Wahl von k entscheidet über die Höhe des Vertrauensniveaus.

$$U = 2 \cdot u_c$$

In der Praxis hat sich meist ein Erweiterungsfaktor $k=2$ durchgesetzt. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 95%.

Alternativansatz - direkte Nutzung von Vergleichsstandardabweichungen

Wenn die Daten für die gezeigten Berechnungen nicht vorliegen und wenn die Anforderungen an die Messunsicherheit nur relativ gering sind, dann kann eine grobe Schätzung der Messunsicherheit direkt aus der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen abgeleitet werden. Dann wird

$$u_c = SR$$

gesetzt. Dabei ist SR die Vergleichsstandardabweichung aus einem Ringversuch.

Damit wird dann:

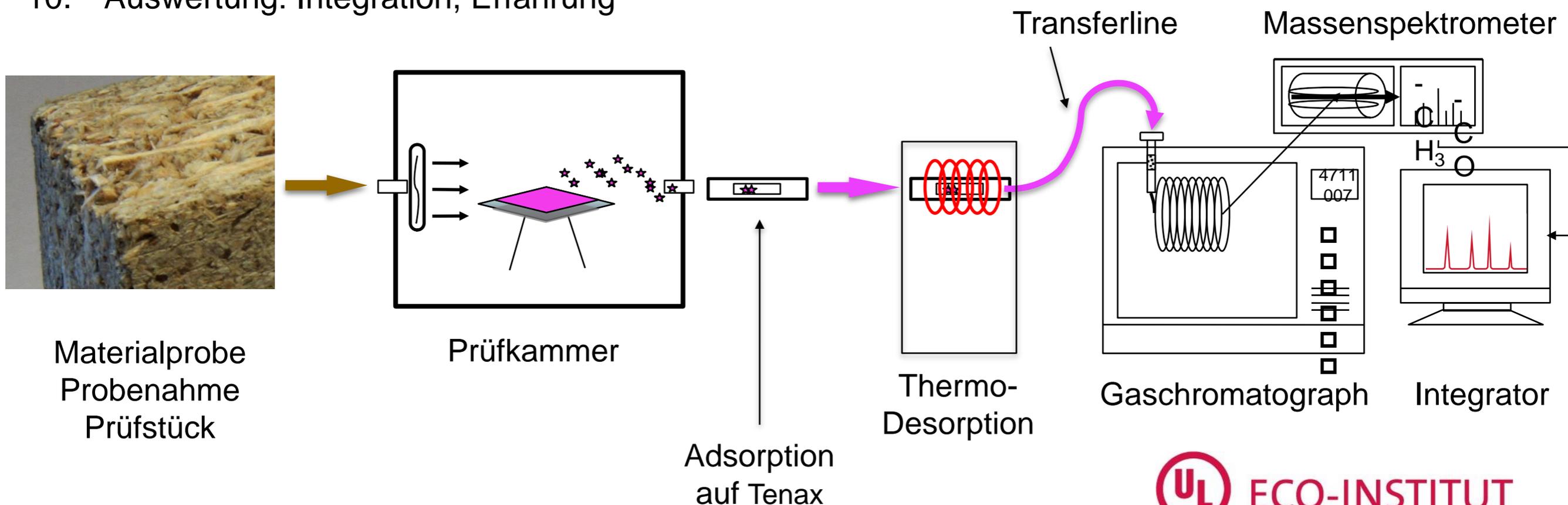
$$U = 2 \cdot SR$$

Diese Schätzung könnte - abhängig von der Qualität des Labors - zu hoch sein ("worst case"). Sie könnte aber wegen größerer Inhomogenitäten der realen Proben im Vergleich zum Ringversuch oder anderer Matrices auch zu niedrig sein.

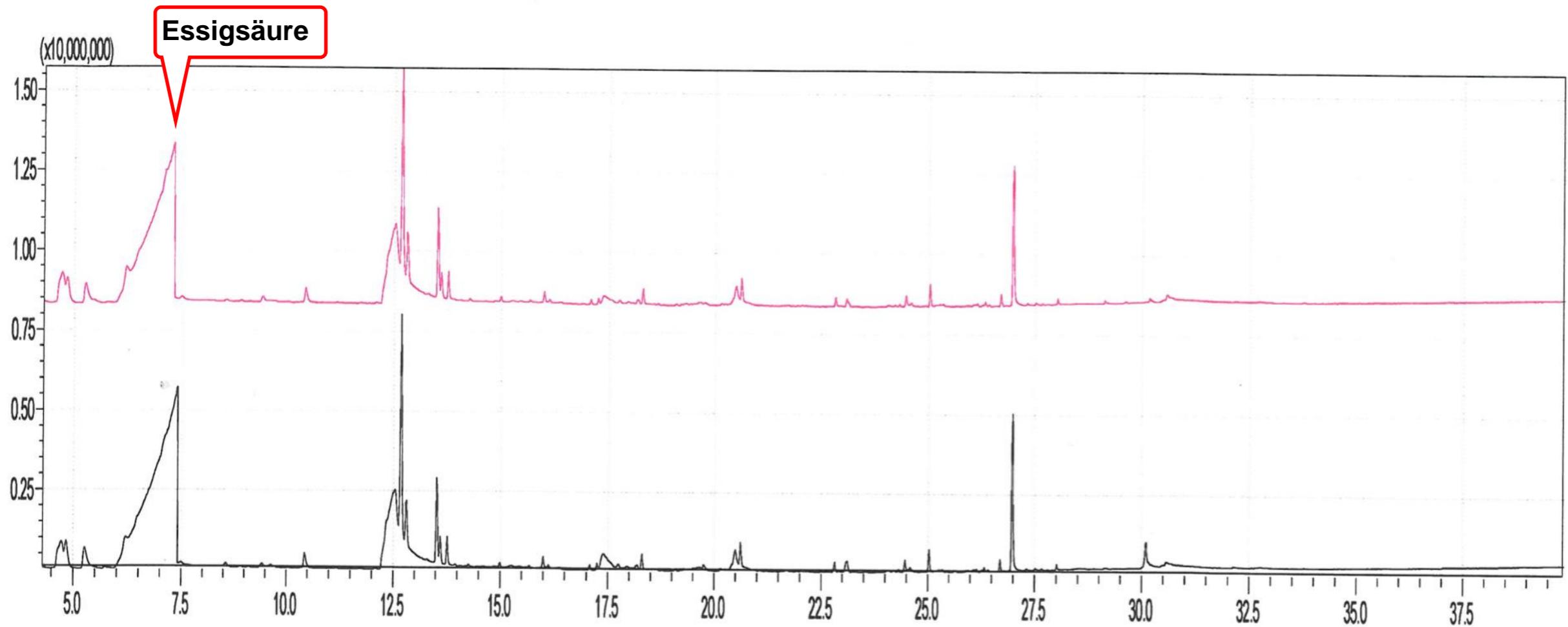
Diese Schätzung könnte - abhängig von der Qualität des Labors - zu hoch sein („worst case“). Sie könnte aber auch wegen der Inhomogenitäten der realen Proben im Vergleich zum Ringversuch oder anderer Matrices auch zu niedrig sein.

Fehlermöglichkeiten

1. Inhomogenität der Probe
2. Probenahme
3. Prüfstückerstellung: Auswahl, Größe (Repräsentativität), Handhabung, Abklebung
4. Prüfkammer-Bedingungen, Dichtigkeit / Luftwechsel / Klimatisierung
5. Tenax: Qualität, Konditionierung
6. Kalibration der Luftprobenahme-Pumpen
7. Desorptionseinrichtung: Dichtigkeit, Sauberkeit, Konditionierung, Temperaturführung
8. Übertragung auf das GC (Transferline: Säule, Konditionierung, Temperaturführung)
9. Analytik im MS: Kalibrierung, Empfindlichkeit, Sauberkeit
10. Auswertung: Integration, Erfahrung



Overlay Prüfkammerluft-Tenax-Doppelbestimmung



BAM Ringversuch 2012

	Labor $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mittelwert Teilnehmer $\mu\text{g}/\text{m}^3$	rel. Standard- Abweichung %	Standard- abweichung $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z-score
Toluol	18	13,4	33,3	4,5	1,0
Hexanal	38	33,7	33,0	11,1	0,47
Butylacetat	530	319	31,3	100	1,95
Ethylbenzol	20	18	26,0	4,5	0,68
PGMEA (1-Methoxy-2- propylacetat)	2400	1105	40,7	449	2,78
m,p-Xylol	110	86,2	26,8	23,1	0,95
o-Xylol	36	30,6	24,2	7,4	1,07
Essigsäure	68	70,7	55,4	44,1	0,06
Formaldehyd	110	99,8	35,2	35,2	0,29

Vorgehensweisen für die Bewertung

Möglichkeit A

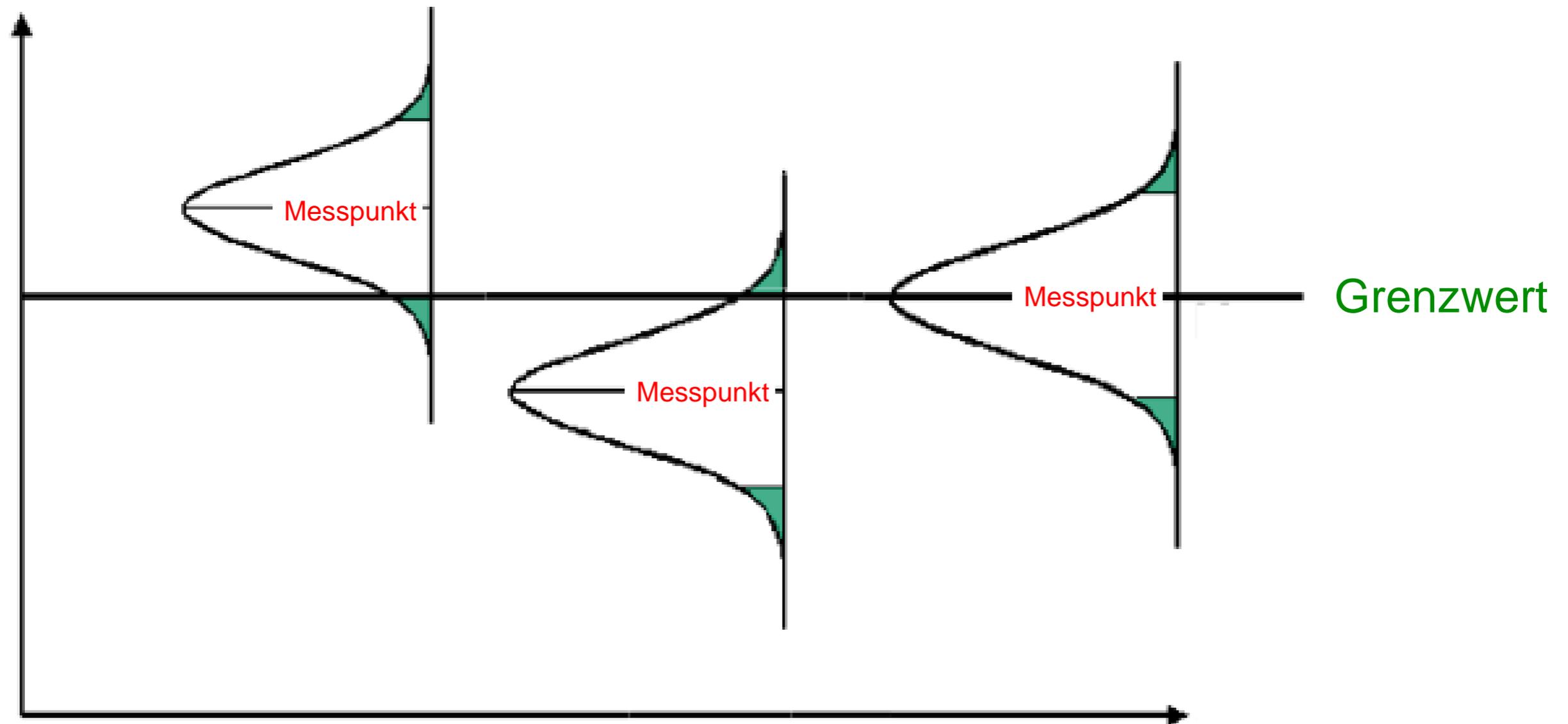
Messwert plus
Unsicherheit
müssen über dem
Grenzwert liegen

Möglichkeit B

Unsicherheit wird
bei der Grenzwert-
Festlegung
berücksichtigt

Möglichkeit C

Unsicherheit in der
Bewertung und das
damit verbundene
Risiko werden geteilt



Möglichkeiten der Optimierung

Prüfkammer

- Maximal zulässige Beladung $2 \text{ m}^2/\text{m}^3$
→ bessere Homogenität in der Kammer

Analytik

- Randbedingungen für die Analytik können enger gefasst werden:
GC-Säule: Säulenlänge, Innendurchmesser, Filmdicke
- Temperaturprogramme: GC und Thermodesorber
- Interpretation der Spektren („Kohlenwasserstoff-Berge“)
- Polarität der Säule auf den Analyten abstimmen (mehrere Säulen)
Folge: höherer Aufwand → höhere Kosten
- Integration (Quantifizierung) der Chromatogramme vereinheitlichen

Grenzen: Unterschiedliche Analysegeräte
Unterschiedliche Auswertesoftware

Homogenität der Probe

- homogeneres Probematerial verringert die Streuung der Ergebnisse
→ Verringerung des statistischen Fehlers

Vielen Dank für Ihr Interesse!

„Man kann nicht in die Zukunft schauen,
aber man kann den Grund für etwas Zukünftiges legen
—
denn Zukunft kann man bauen.“

Antoine de Saint-Exupéry