

Ergebnisse des 2. und 3. Laborvergleich der AGÖF „Flüchtige organische Verbindungen“ 2006 und 2007

Michael Köhler¹, Thomas Fangmeyer¹, Dieter Marchl², Peter Braun², Peter Plieninger², Dr. Norbert Weis¹,

¹ Bremer Umweltinstitut GmbH

² ALAB GmbH

1. Einleitung

Qualitätssichernde Maßnahmen erlangen zunehmende Bedeutung für die Akzeptanz von Analyseergebnissen im Rahmen von Innenraumuntersuchungen. Bereits die VDI 4300 Blatt 6 „Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen“ weist auf die Bedeutung von Laborvergleichsuntersuchungen und Ringversuchen hin. Ringversuche zur Analyse von „organischen Stoffen mit Thermodesorption“ werden durch das BGIA (Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz) angeboten, hierbei werden jedoch Thermodesorptionsröhrchen direkt dotiert, die Probenahme - die neben der Analytik eine entscheidende Einflussgröße auf die Güte des Ergebnisses hat - wird hierbei nicht betrachtet. Erst seit dem Sommer 2007 werden bei der BGIA auch Ringversuche mit aktiver Probenahme auf Thermodesorption angeboten.

Die Erfassung flüchtiger organische Verbindungen (englisch: volatile organic compounds, VOC) kann zudem mit unterschiedlichen analytischen Verfahren erfolgen: Üblich sind Thermodesorptionsverfahren mit dem Adsorptionsmedium Tenax, aber auch Aktivkohle-basierte Verfahren mit unterschiedlich polaren Lösemitteln als Desorptionsmittel. Eine Zusammenstellung verschiedener grundsätzlicher Methoden findet sich in Anhang C der VDI 4300 Blatt 6, übliche Verfahren hierbei werden in der VDI 2100 Blatt 2 und 3 bzw. DIN ISO 16000-6 beschrieben. Ergänzt wird hier häufig eine Untersuchung der Raumluft auf weitere Aldehyde und Ketone entsprechend DIN ISO 16000-3, insbesondere da hier die flüchtigeren Aldehyde gut erfasst werden können.

Bereits 2004 hat die AGÖF eine erste Vergleichsuntersuchung für VOC, bei der bereits Probenahme und unterschiedliche analytische Verfahren bedacht wurden, durchgeführt und die Ergebnisse veröffentlicht (Köhler M, 2005). Im folgenden werden nun die Ergebnisse des zweiten und dritten Laborvergleichs aus den Jahren 2006 und 2007 dargestellt.

2. Durchführung der Laborvergleiche

Eine erneute Durchführung der Laborvergleichsuntersuchungen erfolgte in 2006 und 2007. Der Vergleich der Erfassung flüchtiger organischer Verbindungen in der Raumluft sollte bewusst praxisnah erfolgen. Hierzu wurde ein Tagungsraum gleichzeitig von den jeweiligen Teilnehmern des Laborvergleichs beprobt. Der Tagungsraum bildet den größten Raum in einem Passivhaus, das üblicherweise über eine Lüftungsanlage belüftet wird. Eine Lüftung durch Fenster bzw. Terrassentüren ist zusätzlich möglich. Als Baustoffe des Hauses bzw. zur Einrichtung des Raumes wurden verschiedene Materialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe verwendet (OSB-Platten, Linoleum, Leimbinder), leicht erhöhte Konzentrationen mit Aldehyden und Terpenen werden im ungelüfteten Zustand daher erwartungsgemäß nachgewiesen.

Zur Vorbereitung des Laborvergleichs wurde die Lüftungsanlage ca. 12 Stunden vor Beginn des Laborvergleichs abgeschaltet. Beginnend am Abend vor dem Laborabgleich wurden Substanzen in einer methanolischen Lösung dem Raum über eine Dosierpumpe zudotiert (Abbildung 1 zeigt eine Liste der dotierten Substanzen). Für eine gute Durchmischung des Raumes wurde mittels zweier Ventilatoren gesorgt. Während des Laborvergleichstests wurde der Luftwechsel des Raumes über den Abfall der Konzentration einer zu Beginn zugegebenen SF6-Menge bestimmt (vgl. Abbildung 2).

o-Xylol	Naphthalin	Styrol
Tetrachlorethen (PER)	2-Ethylhexanol	2-Butenal (cis/trans-Gemisch)
2(E)-Hexenal (trans)	Acetophenon	Decamethylcyclopentasiloxan (D 5)
Texanol	Diethylenglykolmonobutylether	1-Hepten (nur 2007)
	Ethylenglykolmonobutylether (EGMBA)	

Abbildung 1: Zudotierte Substanzen im Rahmen der Laborvergleichsuntersuchungen

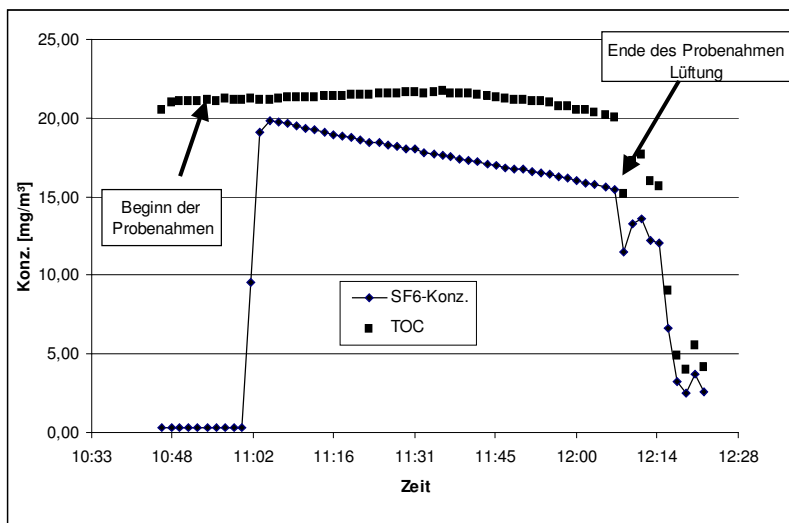


Abbildung 2: Laborvergleichsuntersuchung 2006; eine Luftwechselbestimmung mittels SF₆ ergab einen mittleren Luftwechsel von 0,14 1/h im ungelüfteten Zustand. Parallel wurde der TOC (kalibriert auf Propan) aufgezeichnet.

Die Auswahl der verwendeten Analytik wurde jedem Teilnehmer überlassen. Daher wurden unterschiedliche analytische Verfahren zur Bestimmung der flüchtigen organischen Verbindungen verwandt. Eine Übersicht gibt Tabelle 1. Die Verwendung mehrerer ergänzender Verfahren durch jeweils einen Teilnehmer bedingen, dass einzelne Substanzen mehrfach durch jeden Teilnehmer erfasst werden. Darüber hinaus beteiligten sich auch AGÖF-Mitglieder, die über kein eigenes Labor verfügen. Da diese die Analytik u.U. an ein bereits beteiligtes Labor zur Analyse abgaben, kann ein Labor mit mehreren Auswertungen in der Vergleichsuntersuchung beteiligt sein. Insgesamt nahmen 2006 17, 2007 16 Mitglieder der AGÖF teil. 2006 wurden 32 Datensätze, 2007 39 Datensätze geliefert und ausgewertet (ein Datensatz entspricht einer Erfassung der VOC durch einen Teilnehmer mit einem analytischen Verfahren). Die analytischen Auswertungen erfolgten 2006 durch 12 Labore, 2007 durch 11 Labore, wobei ein Teilnehmer keine Angaben zum Labor machte.

Tabelle 1: Übersicht über durch Teilnehmer an Laborvergleichsuntersuchungen verwendeten Methoden zur Erfassung von VOC

	Thermodesorption	Aktivkohle-basiert	Weitere
Adsorptionsmedium	Tenax TA od. Tenax/Carbopack od. Airtox (PE)	Aktivkohle / Anasorb	XAD 2 od. XAD 7 od. DNPH
Desorption	Thermisch	CS ₂ od. CS ₂ -Methanol od. Dichlormethan /Methanol	Toluol od. Hexan/Aceton od. Acetonitril
	GC-MS	GC-FID/MS od. GC-MS	GC-MS od. HPLC-UV od. HPLC-DAD

Ausgewertet wurden nur Angaben zu Substanzen, zu denen zumindest 5 Datensätze vorlagen. Nicht ausgewertet wurden zudem Substanzen, bei denen von wenigen Datensätzen eine größere bis überwiegende Zahl aus dem gleichen Labor stammen. Mittels einer grafischen Betrachtung wurden nun Substanzen von der weiteren Auswertung eliminiert, bei denen befürchtet werden musste, dass die Ergebnisse eines Labors die Gesamtauswertung deutlich verfälschen (vgl. Abbildung 3). Es folgte eine einfach gehaltene statistische Auswertung (Ausreißereliminierung durch Grubbstest, Mittelwert und Standardabweichung).

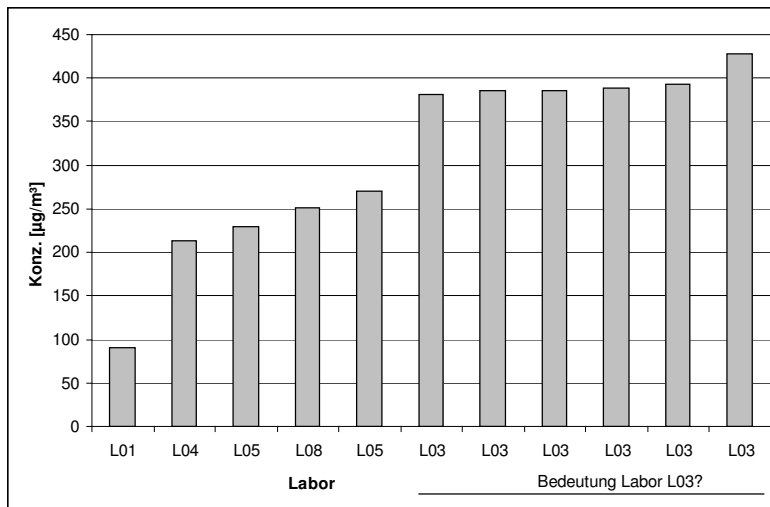


Abbildung 3: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse zu Aceton des 2. Laborvergleichs von 2006. Aceton konnte nicht weiter ausgewertet werden, da die Ergebnisse des Labors L03 die Auswertung verzerren würden.

3. Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen

In der Tabelle 3 finden sich die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchungen zu allen ausgewerteten Substanzen. Zur Bewertung des Erfolgs des Laborabgleichs zu einzelnen Substanzen muss bedacht werden, dass verschiedentlich Konzentrationen kleiner $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mittelwert) vorlagen. In kleinen Konzentrationsbereichen nahe der Bestimmungsgrenze ist mit einem höheren analytischen Fehler zu rechnen. Es wurde daher das in Tabelle 2 dargestellte Konzept zur Bewertung des Erfolgs des Laborvergleichs berücksichtigt.

Tabelle 2: Vergleich des Erfolges der Laborvergleiche der AGÖF in den Jahren 2004, 2006 und 2007; Für Substanzen mit Raumluftkonzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze werden größere Schwankungen zugelassen (als erfolgreich angesehen) als für Substanzen mit einem Mittelwert von mehr als $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

	Substanzen mit Mittelwert $> 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$			Substanzen mit Mittelwert $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$			Alle Substanzen		
	(Kriterium: $\leq 30\%$ rel. Standardabweichung)			(Kriterium: $\leq 50\%$ rel. Standardabweichung)					
	2004	2006	2007	2004	2006	2007	2004	2006	2007
Anzahl erfolgreicher Substanzen	5	17	13	26	21	37	31	28	50
	Substanzen mit Mittelwert $> 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$			Substanzen mit Mittelwert $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$			Alle Substanzen		
	(Kriterium: $> 30\%$ rel. Standardabweichung)			(Kriterium: $> 50\%$ rel. Standardabweichung)					
	2004	2006	2007	2004	2006	2007	2004	2006	2007
Anzahl nicht erfolgreicher Substanzen	6	8	2	7	8	2	15	16	4
Summe gewerteter Substanzen							44	54	54

4. Zusammenfassung

Die durch die AGÖF von 2004 bis 2007 durchgeführten Laborvergleichsuntersuchungen geben ein gutes Bild des Standes der analytischen Zuverlässigkeit der VOC-Untersuchungen in Innenräumen wieder. Es kann nachgewiesen werden, dass VOC-Untersuchungen im Konzentrationsbereich von über $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zumeist mit einer relativen Standardabweichung von bis zu 30% übereinstimmend durch unterschiedliche Labore – zum Teil auch bei Einsatz unterschiedlicher analytischer Verfahren – bestimmt werden können. Bei niedrigeren Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze sind allerdings auch höhere Schwankungen möglich. Die Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung können damit ihren Leistungsstand bezüglich VOC-Untersuchungen dokumentieren.

Die Bewertung von Innenraumlufbelastungen mit VOC setzt eine hohe Sachkenntnis des Gutachters voraus. Das Wissen um die Genauigkeit der Untersuchungsergebnisse ist hier als wichtiger Bestandteil in die Bewertung zu integrieren. Hierbei sind praxisnahe Laborvergleiche – wie die vorgestellten – wesentliche Hilfsmittel.

Insbesondere bei der letzten Vergleichsuntersuchung 2007 konnte eine deutliche Verbesserung der Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen den beteiligten Laboren erreicht werden. Ob dieser positive Trend sich fortsetzt, sollte weiter verfolgt werden.

5.Literatur

DIN ISO 16000-3 (2002-08): Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen – Probenahme mit einer Pumpe

DIN ISO 16000-6 (2004-12): Bestimmung von VOC in Der Innenraumluft und in Prüfkammern – Probenahme auf TENAX TA[®], thermische Desorption und Gaschromatografie

Köhler, M (2005): Laborvergleich der AGÖF „Flüchtige organische Verbindungen im Innenraum“ Juni 2004; Umwelt & Gesundheit 4 / 2005

VDI 2100 Blatt 2 (2001-06): Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Aktivkohle – Lösemittlextraktion

VDI 2100 Blatt 3 (2002-11): Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Sorbenzien – Thermodesorption

VDI 4300 Blatt 6 (2000-12): Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)

Tabelle 3: Ergebnisse der 2. und 3. Laborvergleichsuntersuchung der AGÖF, Darstellung aller auswertbarer Substanzen: Hinterlegte und fett markierte Felder weisen auf höhere Standardabweichungen als wünschenswert (vgl. Tabelle 2) hin. Stdabw. = Standardabweichung

Verbindung	CAS Nr.	2. Laborvergleich 2006				3. Laborvergleich 2007			
		Anzahl	Mittelwert [µg/m³]	Stdabw. [µg/m³]	rel. Stdabw. [%]	Anzahl	Mittelwert [µg/m³]	Stdabw. [µg/m³]	rel. Stdabw. [%]
n-Hexan	110-54-3	10	2,9	1,9	67,3	13	3,5	1,1	30,9
n-Heptan	142-82-5	15	5,6	3,1	54,1	16	3,1	1,0	33,2
n-Oktan	111-65-9	14	4,6	1,1	24,2	16	2,8	0,9	32,4
n-Nonan	111-84-2	16	4,3	0,8	19,4	15	1,8	0,4	19,1
n-Decan	124-18-5	16	15,2	3,2	20,9	17	7,6	3,6	47,3
n-Undecan	1120-21-4	16	12,1	2,3	19,0	19	6,5	2,2	32,9
n-Dodecan	112-40-3	15	2,1	0,7	32,5	16	1,5	0,5	33,2
n-Tridecan	629-50-5	11	1,2	0,4	29,7	Auswertung nicht möglich			
n-Tetradecan	629-59-4	14	2,1	0,7	34,5	16	1,5	0,6	39,9
n-Pentadecan	629-62-9	11	2,0	0,8	40,8	16	1,3	0,6	44,2
n-Hexadecan	544-76-3	11	1,7	0,6	37,7	15	1,2	0,4	34,1
Cyclohexan	110-82-7	9	3,1	2,5	80,2	9	2,3	0,7	30,3
Benzol	71-43-2	9	1,1	0,5	42,3	Auswertung nicht möglich			
Toluol	108-88-3	17	26,3	8,0	30,6	18	41,4	10,4	25,2
Ethylbenzol	100-41-4	10	1,0	0,0	0,0	5	1,3	0,6	46,1
m,p-Xylol	1330-20-7	16	2,9	0,8	26,3	16	2,2	0,4	19,0
o-Xylol	95-47-6	17	43,3	5,9	13,7	17	26,6	2,7	10,2
1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8	16	4,3	1,2	27,4	14	2,5	0,7	29,1
1,2,4-Trimethylbenzol	95-63-6	17	14,7	2,2	15,3	16	8,1	1,8	22,1
1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	16	4,1	0,5	12,2	15	2,1	0,3	13,8
Naphthalin	91-20-3	11	2,2	0,9	42,9	13	2,3	0,5	20,6
p-Cymol	99-87-6	6	3,6	0,6	15,5	13	2,3	0,6	27,3
Styrol	100-42-5	16	9,7	3,2	33,2	15	5,2	1,6	31,0
Phenol	108-95-2	Auswertung nicht möglich				7	1,3	0,5	38,0
Tetrachlorethen (Per)	127-18-4	17	25,7	8,3	32,3	17	7,8	1,9	24,2
1-Butanol	71-36-3	14	17,2	5,2	30,0	15	5,7	1,9	34,1
2-Ethyl-1-Hexanol	104-76-7	15	24,8	9,3	37,6	16	10,3	2,8	27,2
α-Pinen	80-56-8	17	53,2	8,8	16,5	18	30,2	3,7	12,2
β-Pinen	127-91-3	17	5,6	1,1	19,2	15	3,0	0,6	18,6

Verbindung	CAS Nr.	2. Laborvergleich 2006				3. Laborvergleich 2007			
		Anzahl	Mittelwert [µg/m³]	Stdabw. [µg/m³]	rel. Stdabw. [%]	Anzahl	Mittelwert [µg/m³]	Stdabw. [µg/m³]	rel. Stdabw. [%]
Δ3-Caren	13466-78-9	17	19,6	5,4	27,5	18	10,0	2,4	24,4
Limonen	138-86-3	17	222,8	34,7	15,6	18	52,8	10,2	19,4
Formaldehyd (Methanal)	50-00-0	11	25,8	6,6	25,5	15	24,7	6,4	26,1
Acetaldehyd (Ethanal)	75-07-0	11	159,8	33,6	21,0	13	95,5	26,7	27,9
Propanal	123-38-6	11	14,2	3,0	21,3	13	10,8	2,8	26,0
n-Butanal	123-72-8	19	9,4	3,9	41,9	21	6,6	4,0	59,6
n-Pentanal	110-62-3	24	14,7	5,6	38,1	24	9,5	3,5	36,4
n-Hexanal	66-25-1	21	42,3	8,2	19,4	27	21,9	4,9	22,5
n-Heptanal	111-71-7	19	6,8	3,1	45,4	14	4,5	1,3	29,9
n-Octanal	124-13-0	20	7,8	3,9	50,4	19	5,3	1,9	35,1
n-Nonanal	124-19-6	22	14,8	6,9	46,4	24	14,2	6,1	42,9
n-Decanal	112-31-2	16	7,8	4,5	57,4	15	7,1	2,7	38,6
Benzaldehyd	100-52-7	18	5,0	2,1	42,8	14	2,6	0,9	36,5
2-Butenal cis/trans Gemisch	4170-30-3	12	4,0	2,2	54,9	10	4,7	1,5	31,8
2(E)-Hexenal (trans)	6728-26-3	10	7,5	3,7	50,2	7	1,9	0,4	20,4
2-Butanon (MEK)	78-93-3	23	9,1	3,5	39,1	25	8,5	3,1	36,7
Acetophenon	98-86-2	14	10,0	3,8	38,3	11	3,4	0,9	27,5
Ethylacetat	141-78-6	17	37,1	6,1	16,5	15	10,6	1,3	11,9
Ethylenglykolmonobutylether acetat (EGMBA)	112-07-2	13	31,7	6,7	21,3	17	11,6	1,6	14,0
Texanol	25265-77-4	12	3,7	1,9	52,0	9	1,8	0,4	24,8
1,2-Propylenglykol (1,2-PG)	57-55-6	12	560,1	253,3	45,2	13	103,3	63,6	61,6
Ethylenglykolmonophenyl- ether (EGMP)	122-99-6	Auswertung nicht möglich				10	1,9	0,8	42,7
Diethylenglykolmonobutyl- ether (DEGMB)	112-34-5	9	6,0	2,0	33,2	Auswertung nicht möglich			
1,2-Propylenglykolmonomethylet- her (1,2-PGMM)	107-98-2	15	41,0	15,5	37,9	14	11,7	3,6	30,6
D3	541-05-9	15	14,5	8,6	58,9	14	8,9	5,9	66,3
D4	556-67-2	15	13,6	3,5	25,6	16	7,9	1,6	19,8

		2. Laborvergleich 2006				3. Laborvergleich 2007			
Verbindung	CAS Nr.	Anzahl	Mittelwert [µg/m³]	Stdabw. [µg/m³]	rel. Stdabw.[%]	Anzahl	Mittelwert [µg/m³]	Stdabw. [µg/m³]	rel. Stdabw.[%]
D5	541-02-6	16	25,6	7,2	28,0	15	9,3	1,8	19,5
1-Hepten	592-76-7	Auswertung nicht möglich				11	7,9	2,3	29,4