



Materialemissionen

Miefige Holzwerkstoffe

Um frühzeitig festzustellen, ob für den Innenraum bestimmte Werk- und Baustoffe frei sind von üblen und ungesunden Ausgasungen, ist eine produktionsnahe effiziente Screening-Methode sinnvoll und notwendig. Die Lösung zur effizienten Bestimmung von Formaldehyd- und anderen VOC-Emissionen könnte im Einsatz einer mikroskalierten Emissionskammermethode liegen.

Von Guido Deußing

Möbel können teuer sein, vor allem wenn sie aus kostbarem Vollholz bestehen. Wer bei der Innenausstattung weniger auf das Material, sondern vielmehr auf die Optik Wert legt, der kann alternativ auf ein Mobiliar zurückgreifen, das aus Holzwerkstoffen hergestellt wurde. Der Begriff „Holzwerkstoff“ subsumiert holzhaltige Baumaterialien wie Span- oder Faserplatten unterschiedlicher Dichte sowie Sperrholz. Erzeugt werden Holzwerkstoffe aus Überbleibseln der Holzverarbeitung, Holzspänen oder Sägemehl etwa, die mit Kunstharzen oder Leim verklebt und zu Platten gepresst werden. Kaschiert mit Furnieren aus Holz oder kunststoffbasierten Imitaten dienen Holzwerkstoffe der Möbelherstellung. Äußerlich unbehandelt, also ohne Furnier, werden Holzwerkstoffe unter anderem im konstruktiven Innenausbau eingesetzt.

Die Anwendung in Innenräumen

Die Verwendung eines Werkstoffs im Innenraum erfordert eine gewisse Umsicht; das Material hat Normvorgaben und Anforderungsprofilen zu genügen. Um Feuer besser widerstehen zu können, werden dem Holz Flammschutzmittel zugesetzt. Holzschutzmittel fördern die Langlebigkeit des Werkstoffs, Polymerzusätze dessen Stabilität. Komponenten der verwendeten Klebstoffe und Additive können jedoch, je nach Art und Zusammensetzung, über die Zeit aus dem Holzwerkstoff ausgasen und die Innenraumluft belasten, insbesondere bei einem geringen Luftaustausch infolge seltenen Lüftens.

Materialemissionen sind in der Lage, das Wohlbefinden jener, die sich in den Innenräumen aufhalten, nach-

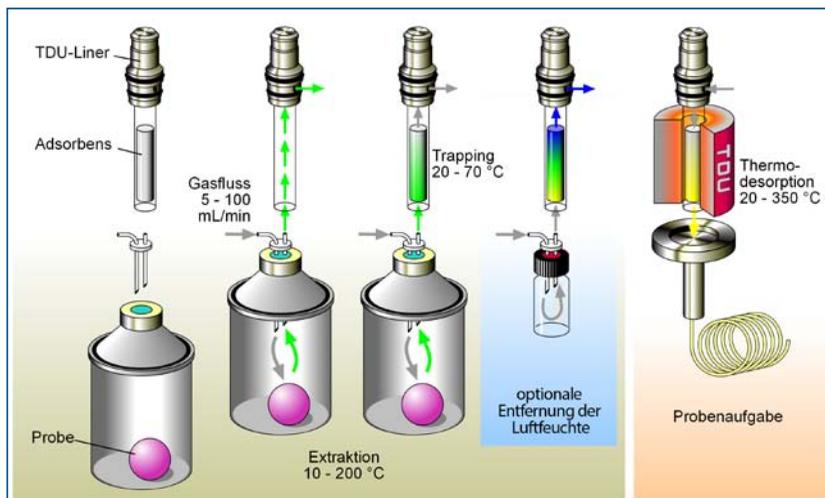
haltig zu beeinträchtigen. Das zu verhindern, sieht sich der Gesetzgeber in der Pflicht und fordert die Hersteller von Holzwerk- und anderen Baustoffen auf, die einwandfreie Güte und Unbedenklichkeit ihrer Produkte sicherzustellen. Laut Chemikalien-Verbotsverordnung dürfen beschichtete und unbeschichtete Holzwerkstoffe (Spanplatten, Tischlerplatten, Furnierplatten und Faserplatten) hierzulande nicht in den Verkehr gebracht werden, wenn die durch den Holzwerkstoff verursachte Ausgleichskonzentration des Formaldehyds in der Luft eines Prüfraums $0,1 \text{ mL/m}^3$ (entspricht $0,1 \text{ ppm}$ bzw. $124 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) überschreitet. Ähnliches gilt für Möbel, die Holzwerkstoffe enthalten [1].

Die grundlegende Kontrolle auf potenzielle Materialemissionen beinhaltet

GC/MS-System, ausgestattet mit dem GERSTEL-MPS und dem GERSTEL-DHS^{Large}-Autosampler. Das abgebildete System dient der Umsetzung der im Beitrag beschriebenen mikroskalierten Emissionskammermethode.

Foto: GERSTEL / Wolfram Schroll



Schematische Darstellung der DHS^{Large} als mikroskalierte Messkammeruntersuchung.

in der Regel umfangreiche Messungen, bei denen die zu kontrollierenden Werkstoffe üblicherweise über einen definierten Zeitraum von wenigen Tagen bis zu vier Wochen unter realen Umweltbedingungen in puncto Temperatur, Luftwechsel, relative Feuchte und Luftgeschwindigkeit in großen Prüfkammern gelagert und untersucht werden. In definierten Zeitabständen werden Luftproben gezogen und auf vorhandene Materialemissionen untersucht. Bei Holzwerkstoffen stehen hierbei einerseits das sehr flüchtige Formaldehyd (Methanal) im Fokus, das häufig dem Harz beziehungsweise Klebmitteln entstammt, sowie weitere, unterschiedlich langkettige flüchtige organische Verbindungen (VOCs), die unter anderem vom Holz beziehungsweise den eingesetzten Additiven herrühren und ihrerseits die Luftqualität im Innenraum beeinträchtigen können. Besonders auffällig sind harnstoffharzverleimte Spanplatten, die offenkundig fortlaufend, vor allem aber in Kontakt mit Feuchtigkeit (Luftfeuchtigkeit) Formaldehyd abgeben, und zwar so lange, bis die Spanplatte zerfällt [2].

Bei der Bestimmung des Emissionsverhaltens von Baustoffen orientiert man sich hierzulande an den Vorgaben des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) [3]. Ermittelt werden Materialemissionen gemäß DIN EN ISO 16000-9 bis -11. Die Chemikalien-Verbotsverordnung begrenzt die zulässige Formaldehyd-Emission aus Holzwerkstoffen und gebietet laut Umweltbundesamt (UBA) die Anpassung der Prüf- und Bewertungskriterien gemäß AgBB-Schema [4].

Das Manko klassischer Prüfkammern

Die klassische Prüfkammermessmethode ist in erster Linie für die Analyse von Fertigprodukten ausgelegt. Für die Fertigungs- und Qualitätskontrolle in Produktionsnähe wäre indes eine einfach zu handhabende, schnelle und kostengünstige Screening-Methode wünschenswert und hilfreich, um prüfkammergleich innerhalb kürzester Zeit verlässliche und aussagekräftige Informationen über das Potenzial schädlicher Emissionen in den untersuchten Baustoffen zu erhalten.

GERSTEL-Applikationsexperten haben sich mit exakt dieser Wunschvorstellung beschäftigt. Ihre Arbeit

gipfelte in der Entwicklung einer mikroskalierten Prüfkammermethode, die es ermöglicht, vergleichsweise einfach und schnell Formaldehyd mittels HPLC (DNPH-Methode) sowie gängige VOCs mittels GC/MS in aussagekräftiger Art und Weise in Holz- und anderen Werkstoffen sicher und sensitiv automatisiert zu bestimmen [5].

Ziel sei es gewesen, berichtet Yunyun Nie, die Probenahme für Formaldehyd und VOCs aus einer kleinvolumigen Prüfkammer zusammen zu automatisieren, und zwar unter Beibehaltung der Standard-HPLC-Bestimmungsmethode für Formaldehyd sowie der Standard-Thermodesorptions-GC/MS-Methode für VOCs. Da hierzu allerdings immer ein manueller Schritt, der Übertrag zur HPLC, nötig ist, sollte absehbar Formaldehyd ebenfalls mittels Thermodesorptions-GC/MS bestimmt werden.

Ein-Liter-Prüfkammer-Messung spart Zeit

Der Clou ihrer Methode, erklärt Yunyun Nie, sei eine spezielle Gerätekombination, bestehend aus einem GC/LC-Standard-Autosampler (GERSTEL-MultiPurpose-Sampler, MPS) sowie einem speziellen Autosampler für die Dynamische Headspace (DHS) großvolumiger Proben (GERSTEL-DHS^{Large}-Autosampler). Der MPS sitzt einem Standard-GC auf. Die Bestimmung der VOCs erfolgte zunächst getrennt online mittels eines gekoppelten massenselektiven Detektors (MSD), jene des Formaldehyds zunächst separat nach Anreicherung und Derivatisierung auf 2,4-Dinitrophenylhydrazin-(DNPH)-Sor-bentien, Elution und Bestimmung mittels HPLC in Kombination mit einem Diodenarray-Detektor (DAD). Die genannte Gerätekombination hat sich laut Yunyun Nie im Kontext einer effizienten Screening-Methode für das Testen von Materialemissionen bewährt [5].

Automatisierte DHS großer Proben

Der DHS^{Large}-Autosampler ermöglicht die Analyse heterogener Proben oder kompletter Formteile in Probengefäßen mit einem Volumen von bis zu einem Liter, ohne sie schneiden, schleifen oder auf andere Art homogenisieren zu müssen, wie es üblicherweise häufig erforderlich sei, wenn repräsentative kleinere Probenmengen genommen werden müssten, sagt die Applikationsexpertin. Die Probengefäße des DHS^{Large}-Systems sind aus Edelstahl und inert, ferner luftdicht und besitzen selbst nur vernachlässigbare VOC/SVOC-Hintergrundwerte. Die Probengefäße lassen sich automatisiert und kontrolliert bei variablen Flussgeschwindigkeiten und Extraktionszeiten mit unterschiedlichen Inertgasen oder synthetischer Luft spülen. Die darin freigesetzten Analyten werden entfernt und auf einem Trägermaterial angereichert. Anschließend lässt sich online die GC/MS-Analyse der VOCs beziehungsweise nach Elution der DNPH-Derivate die HPLC-Bestimmung des Formaldehyds vornehmen. Dank der Verschachtelung von Probenvorbereitung, VOC- und

Formaldehyd-Probenahme und -analyse ließe sich die erforderliche Zeit für eine Probe auf ein Minimum reduzieren.

Die mikroskalierte Prüfkammermethode

Bei ihrer Forschung sind Yunyun Nie und Kollegen auf unterschiedliche Weise vorgegangen. Zum einen ging es den Applikationsexperten darum, die bestehenden Anforderungen an die Bestimmung von Formaldehyd und VOCs aus Holzwerkstoffen idealerweise eins zu eins in ihrer automatisierten Online-Methode abzubilden. Sie untersuchten Holzwerkstoffe, die sie auf Maß schnitten und derart präparierten, dass ein Gasaustausch nur über die üblicherweise zum Raum hin ausgerichtete Fläche und nicht über die Kanten erfolgen konnte. Als dann wurden auf Basis des AgBB-Schemas oberflächenspezifische Flussraten, Temperatur und die Zeiten der Probenahme definiert und die entsprechenden Werte in der Methode eingestellt.

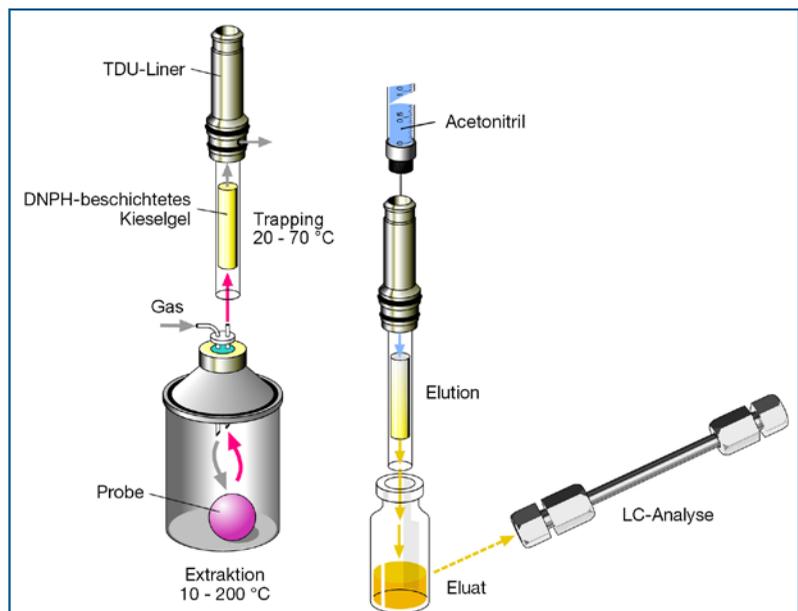
Der Regel gehorchend erfolgte die Anreicherung und Bestimmung von Formaldehyd und VOCs auf unterschiedlichen Wegen: VOCs wurden auf Tenax TA angereichert und anschließend online mittels Thermodesorptions-GC/MS analysiert. Die Formaldehyd-Bestimmung erfolgte zunächst zeitversetzt mittels HPLC nach vorheriger Anreicherung auf DNPH-Sorbentien (DNPH = Dinitrophenylhydrazin, ein Derivatisierungsreagenz). Die DNPH-Röhrchen wurden vom MPS auf einem Probenteller zwischengelagert, später von Hand eluiert und auf ein MPS-HPLC-System überführt, dort eluiert und analysiert unter Verwendung eines Diodenarray-Detektors (DAD). Eine vollständige Automatisierung, einschließlich Elution und Injektion, ist denkbar und geplant, sagt Yunyun Nie.

Funktionsfähigkeit überprüft und bestätigt

„Unsere automatisierte mikroskalierte Prüfkammermethode unter Einsatz des MPS-DHS^{Large}-Autosamplers mit Ein-Liter-Probenbehältern und DNPH-Sorbentien zeigte hohe Wiederfindungsraten und niedrige Standardabweichungen (RSD) beim Nachweis von Formaldehyd und Acrolein sowie niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (LOD/LOQ) und eine gute Linearität“, fasst Yunyun Nie zusammen. Kalibriert wurde die mikroskalierte Prüfkammermethode unter Einsatz des DHS-Large-MPS-DNPH-HPLC-DAD-Systems mit einer wässrigen Lösung beider Substanzen. „Entscheidend ist die Kalibrierung der Gesamtmethode einschließlich des Schritts der Probenahme“, schildert die Applikationsexpertin, „da Acrolein mit DNPH mehrere Derivate bildet, sodass eine Auswertung gegen einen externen Standard, nur mit der HPLC gemessen, nicht möglich ist.“ Für die VOC-Kalibrierung des Thermodesorptions-

GC/MS-Systems nutzten Yunyun Nie und Kollegen eine Mischung unterschiedlicher Substanzen, namentlich Pentanal, Toluol, Hexanal, Octanal und Dodecan. Die Validierung erfolgte durch Dotierung der 1-L-DHS-Large-Behälter mit 3 µL Wasser, das unter anderem 0,6 µg Formaldehyd enthielt; die Probenbehälter wurden mit drei Litern Luft gespült und die Analyten auf einem DNPH-Röhrchen gesammelt, das dann zunächst zur weiteren HPLC-Analyse verwendet wurde.

Im Zuge der weiteren Entwicklungsarbeit sei es ihnen jedoch gelungen, berichtet Yunyun Nie, mittels einer modifizierten automatisierten Derivatisierung sämtliche Analyten – auch die üblicherweise nur LC-gängigen – auf einem GC/MS-System vollständig automatisiert zu bestimmen. Ihr Analysensystem ermögliche eine Arbeit und Zeit sparende Probenahme und Analyse von Materialemissionen und ihre Methode erweise sich als bestens geeignet zum Screening von VOCs und Carbonylverbindungen in Holzwerkstoffen sowie in anderen Materialien im Rahmen der Fertigungs- und Qualitätskontrolle.



Schema der DHS^{Large}-Probenahme für die Formaldehydbestimmung auf DNPH-Sorbentien mit anschließender Elution, um die Probe auf der HPLC zu analysieren.

Referenzen

- [1] www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/chemische-stoffe/formaldehyd#textpart-5 (Seitenaufwurf am 11. 03. 2018)
- [2] www.schadstoffberatung.de/formalde.htm (11. 03. 2018)
- [3] www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokumente/agbb-bewertungsschema_2015_2.pdf (11. 03. 2018)
- [4] www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/umwelt-_und_gesundheitsvertraegliche_bauprodukte.pdf (11. 03. 2018)
- [5] Yunyun Nie, Oliver Lerch, Eike Kleine-Benne, Determination of Formaldehyde and VOCs in Wood-based Products using an Automated Micro-Scale Chamber, AppNote No. 193, 2017, GERSTEL GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr, Germany