



Masterarbeit

Zum Thema

*„Entwicklung eines Kalibrationsverfahrens
zur Erzeugung definierter Gaskonzentrationen
zur Methodvalidierung ausgewählter Luftschadstoffe“*

Eingereicht von *Mertens, Jörg* am *29.Juli.2007*
geboren am *17.Mai.1981* in *Wickede (Ruhr)*

an der
Universität Rostock
Zentrum für Qualitätssicherung
in Studium und Weiterbildung
Fernstudium Umweltschutz

1. Gutachter: Prof. Dr. Witt, Gesine
Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Hamburg
2. Gutachter: Dr. Weis, Norbert
Bremer Umweltinstitut GmbH, Bremen

Dipl.-Ing. (FH)
Jörg Mertens

Erstellt: April bis Juli.2007
Bremer Umweltinstitut GmbH
Fahrenheitstraße 1
28359 Bremen

Mertens(et)Bremer-Umweltinstitut.de
www.Bremer-Umweltinstitut.de

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde am BREMER UMWELTINSTITUT, GESELLSCHAFT FÜR SCHADSTOFFANALYSEN UND BEGUTACHTUNG MBH in der zuvor durch die Universität Rostock festgelegten Zeitspanne von 4 Monaten erstellt. Bei folgenden Personen, die mich bei der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, bedanke ich mich recht herzlich:

Frau Prof. Dr. Gesine Witt danke ich für die Bereitschaft zur Betreuung dieser Arbeit, die sie netterweise trotz ihres Weggangs von Rostock nach Hamburg auch noch sehr kurzfristig übernommen hat.

Mein besonderer Dank für die freundliche Betreuung am BREMER UMWELTINSTITUT sowie für die Ratschläge und Anregungen während der Erstellung dieser Arbeit gilt Herrn Dr. Norbert Weis.

Bei Frau Frauke Pokall bedanke ich mich für die Anlernung der TD-GC/MS-Bedienung sowie bei Herrn Dr. Gerd Freudenthal für die Anleitung und Einarbeitung in die Auswertungssoftware. Seine Erfahrungen in diesem Bereich und die gewinnbringenden Diskussionen waren eine weitere nützliche Hilfe.

Gefreut habe ich mich auch über die allgemeine Diskussionsbereitschaft und die moralische Unterstützung des gesamten Teams des BREMER UMWELTINSTITUTS. Jedem einzelnen Mitarbeiter gilt mein besonderer Dank.

Abstract

Test gases are used for various applications. For example they are needed for calibration of analytic methods to quantify harmful substances including the procedure of sampling. They are also used to evaluate the measurement of “analytical new” organic chemicals in air. Because of quality assurance demands, it became necessary for the ENVIRONMENTAL INSTITUTE OF BREMEN to introduce a system to generate test gases.

Aim of this master thesis was to develop and build an apparatus for the generation of calibration gases. It consists of a heating unit, a test gas chamber, an inlet and outlet port for the dynamic gas transportation and a temperature measurement unit. An injector with injection port completes this test gas generation system.

In contrast to other systems, which were typical practised only statical without any gas inlet or alternative only dynamical with test gas inlet, this apparatus works in a combination of both variants. First the injection and generation of the test gas is carried out statically. After the following homogenisation of the calibration gas, dynamical only carrier gas and not test gas like in other systems is purged in the glass chamber. Simultaneous the test gas is measured by passing it through an outlet and drawing it onto a thermo desorption tube. In consequence to this the concentration of the test substance mixture decreases, which has to be taken into further account for the following measurements.

This paper shows, that for a completely mixed chamber the theoretical reduction of the concentration follows a negative exponential curve with base e, which was analytically tested through the measurement series in this study. The apparatus has been tested and tried to evaluate for 13 organic chemicals in a wide range of boiling points. Most of them can be considered as VOC (Volatile Organic Compounds). They were measured five times in two different test gas concentrations ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) by a calibration temperature of $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Furthermore a mathematical correction of the analytical results according to the theoretical negative exponential function with base e was carried out.

The results of this thesis shows that the theory of the mathematical correction is approved by the experiences and that the test gas generation only succeeds for VOC with an boiling point below $175 \text{ }^\circ\text{C}$. A calculation of errors at the end of this paper helps with the interpretation of the reliability of the results.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
1	Einleitung 1
1.1	Einführung 2
1.2	Zielsetzung 3
2	Prüfgasapparatur 4
2.1	Allgemeine Vorbemerkungen 4
2.1.1	Begriffsdefinitionen 4
2.1.2	Werkstoff- und Bauteilanforderungen 5
2.2	Übersicht statischer Systeme 6
2.2.1	Statische Methode mit flexibler Volumenhülle 6
2.2.2	Statische Methode mit starrer Volumenhülle 8
2.3	Übersicht dynamischer Systeme 9
2.3.1	Permeationsmethode 10
2.3.2	Diffusionsmethode 11
2.3.3	Weitere Methoden 12
2.4	Vergleich der verschiedenen Kalibrationssysteme 14
2.5	Anforderungen an die betriebseigene Kalibrationsanlage 16
2.6	Mathematische Betrachtungen 17
2.6.1	Mathematische Beschreibung der Abklingkurve 18
2.6.2	Rückrechnung der gemessenen Konzentration auf die Anfangskonzentration ... 22
2.7	Umsetzung der betriebsinternen Kalibrationsanlage 24
2.7.1	Lösungsansatz mit Dreihalskolben und temperiertem Wasserbad 24
2.7.2	Alternativer Lösungsansatz mittels Gaschromatographen 27
3	Auswahl der Luftschadstoffe 29
3.1	Auswahlkriterien und Substanzauswahl 29
3.2	Beschreibung der Messsubstanzen 30
4	Materialien und Methoden 39
4.1	Ansetzen des Kalibrationsstandards 39
4.2	Arbeitsschritte an der Kalibrationsanlage 39
4.3	Probenvorbereitung 42
4.4	Messsystem 42
4.5	Auswertung 43
5	Messreihen 44
5.1	Messschwierigkeiten 44
5.2	Messreihen nach Anlagenumbau 45

6	Ergebnisse und Diskussion	47
6.1	Untersuchungen zur Wiederfindung und zur Rückrechnung mittels e-Funktion.....	49
6.1.1	Untersuchungen bei einer Anlagendotierung von 100 µg/m ³	49
6.1.2	Untersuchungen bei einer Anlagendotierung von 500 µg/m ³	51
6.2	Reproduzierbarkeit der Dotierungsversuche	54
6.3	Ergebnisse der Durchbruchuntersuchungen.....	57
6.4	Untersuchungen zur Säuberung der Anlage.....	58
6.5	Verfahrensvergleich	59
6.6	Fehlerquellen und Fehlerabschätzung	60
6.6.1	Erfassbare Fehler.....	60
6.6.2	Nichterfassbare (potenzielle) Fehler	63
7	Zusammenfassung und Ausblick	65
	Anhang I - Formelherleitung	68
	Anhang II – Einwaagen bei der Standardherstellung	69
	Anhang III – Geräteparameter des TD-GC/MS	70

Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Abbildungsunterschrift [Quelle]	Seite
Abbildung 1:	Dotierung und Probennahme aus einem Kunststoffbeutel	6
Abbildung 2:	Schematischer Aufbau der Kalibrationsanlage mittels Glaskammer und Edelstahl [VDI 2100 Blatt 4]	8
Abbildung 3:	Funktionsprinzip der Permeationsmethode[VDI 2100 Blatt 4]	10
Abbildung 4:	Teflonrohr (1) mit Permeat (3) und Metallkugeln (2) zur Abdichtung [VDI 3490 Blatt 9]	11
Abbildung 5:	Positionsverlauf des „rotierenden Kükens“ bei der periodischen Injektion [VDI 3490 Blatt 7]	13
Abbildung 6:	Ideales Kompromissprinzip	14
Abbildung 7:	Verdünnungsverlauf der Beimengung bei kontinuierlicher Probenentnahme und schlagartigem Nachströmen des Grund- gases nach je 2 Minuten bei einem Flow von 1000 ml / min.	19
Abbildung 8:	Verdünnungsverlauf der Beimengung bei kontinuierlicher Probenentnahme und schlagartigem Nachströmen des Grund- gases nach je 0,5 Minuten bei einem Flow von 1000 ml / min.	20
Abbildung 9:	Abklingkurve mit Messwert (integrativer Mittelwert) und gesuchte Anfangskonzentration C_0	22
Abbildung 10:	Realbild und Schemazeichnung der Kalibrationsanlage	25
Abbildung 11:	Schemazeichnung der alternativen GC-Kalibrationsanlage	27
Abbildung 12:	Strukturformel von n-Hexan	30
Abbildung 13:	Strukturformel von 1,2-Dichlorethan	31
Abbildung 14:	Strukturformel von Styrol	32
Abbildung 15:	Strukturformel von α -Pinen	32
Abbildung 16:	Strukturformel von EGMB	33
Abbildung 17:	Strukturformel von Dichlorhydrin	34
Abbildung 18:	Strukturformel von n-Nonanal	34
Abbildung 19:	Strukturformel der n-Hexansäure	35
Abbildung 20:	Strukturformel von Naphthalin	35
Abbildung 21:	Strukturformel von Benzothiazol	36
Abbildung 22:	Strukturformel von EGMP	36
Abbildung 23:	Strukturformel von BHT	37
Abbildung 24:	Strukturformel von DBP	38
Abbildung 25:	Schwankungen der Standardmesswerte nach Dotierung von 0,2 μ l bei einer Konzentration von ca. 500 ppm	48

Abbildung 26: Ergebnisse von 5 Messungen nach Rückrechnung mittels Formel (8) für 6 der 13 Testsubstanzen bei einer Dotierungskonzentration von 100 µg/m ³	49
Abbildung 27: Abhängigkeit der Wiederfindungen von der Siedetemperatur für die 13 Messsubstanzen bei einer Dotierung von 100 µg/m ³	50
Abbildung 28: Ergebnisse von 5 Messungen nach Rückrechnung mittels Formel (8) für 6 der 13 Testsubstanzen bei einer Dotierungs- konzentration von 500 µg/m ³	52
Abbildung 29: Funktionsausgleich für weitere 7 Substanzen mit Mittelwert und Standardabweichung (vereinfachte Darstellung – ohne Werte) bei einer Injektionskonzentration von 500 µg/m ³	53
Abbildung 30: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche bei 4 Injektionen zu einer Konzentration von 100 µg/m ³ für 6 Substanzen	54
Abbildung 31: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche bei 5 Injektionen zu einer Konzentration von 500 µg/m ³ für 6 Substanzen	55
Abbildung 32: Ergebnisse der Durchbruchmessungen (2.Röhrchen) bei 500 µg/m ³	57
Abbildung 33: Vergleich gemittelter Kolbenbildwerte zwischen zwei Säuberungsvarianten	58
Abbildung 34: Vergleich der Ergebnisse zwischen der Prüfgaserzeugung in Anlehnung an VDI 3940 Blatt 11 und der Erzeugung mit der eigenen Kalibrationsanlage	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle	Tabellenüberschrift [Quelle]	Seite
Tabelle 1:	Übersicht weiterer Verfahren zur Prüfgaserzeugung	12
Tabelle 2:	Vergleich verschiedener Verfahren zur Erzeugung eines Prüfgases, insbesondere ihrer Vor- und Nachteile	15
Tabelle 3:	Anforderungsübersicht an eine Gaskalibrationsanlage	16
Tabelle 4:	Vergleich der verbleibenden Beimengungen für die 4 Abklingvarianten mit den Abnahmestufen von 2; 0,5; 0,01 und 0,001 Liter bei einem Flow von 1000 ml / min	21
Tabelle 5:	Vergleich der verbleibenden Beimengungen für die Abnahmestufen 0,001 Liter und einer kontinuierlichen Abnahme (e-Funktion) bei einem Flow von 1000 ml / min	22
Tabelle 6:	Vor- und Nachteile der Dreihalskolbenapparatur	26
Tabelle 7:	Vor- und Nachteile GC-Prüfgasapparatur	28
Tabelle 8:	Auswahl der Messsubstanzen, geordnet nach Siedetemperatur [RÖMPP]	30
Tabelle 9:	Vergleich der gemittelten Wiederfindungen bei 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	52
Tabelle 10:	Vergleich der gemittelten Wiederfindungen bei 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nach Mehrfachdotierungen	55
Tabelle 11:	Werte und ihre Fehler für die Berechnung von m_{absolut}	61
Tabelle 12:	Werte und ihre Fehler für die Berechnung von C_{mess}	62

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

AGLMB	Arbeitsgemeinschaft der Leitenden Medizinbeamtinnen u. –beamten der Länder
EPA	Environmental Protection Agency
GC	Gaschromatographie
IRK	Innenraumhygiene-Kommission des Umweltbundesamtes
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektrometrie
NIK	Niedrigste interessierende Konzentration
ppm	parts per million (Teile auf eine Million)
TD	Thermodesorption
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

Abkürzungen von Substanzen / Substanzgruppen

BHT *	Butylhydroxytoluol (2,6,-Di-tert.-butyl-4-methylphenol)
CO ₂	Kohlenstoffdioxid (Kohlendioxid)
DBP *	Dibutylphthalat
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EGMB *	Ethylenglykol-monobutylether
EGMP *	Ethylenglykol-monophenylether
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
N ₂	Stickstoff
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PTFE	Polytetrafluorethylene (Teflon®)
SO ₂	Schwefeldioxid
VOC	Volatile Organic Compounds
SVOC	Semivolatile Organic Compounds

* Diese Substanzen gehören zu den 13 Messsubstanzen

1 Einleitung

Durch seine Umwelt, die der Mensch stets mitgestaltet, ist er im Besonderen seit dem Zeitalter der Industrialisierung neben den natürlichen auch verstärkt anthropogenen Luftverunreinigungen ausgesetzt, die in vielen Fällen sowohl Einfluss auf sein eigenes Wohlbefinden, als auch auf das anderer Lebewesen nehmen. Das Spektrum der Luftverunreinigungen, die direkte oder indirekte Wirkungen erzielen, reicht dabei von klimarelevanten Stoffen wie z.B. CO₂, SO₂ oder FCKW, über die in den letzten Jahren in die Diskussion geratenen Feinstäube bis hin zu typischen Innenraumluftschadstoffen wie den PCB, PAK, den VOC und SVOC oder den Phthalaten, um nur einige ausgewählte Substanzgruppen zu nennen.

Die Vielzahl der Luftverunreinigungen, speziell der Luftschadstoffe, nimmt weiterhin zu. Zur wissenschaftlichen Untersuchung solcher Stoffe sowie zur Quantifizierung sind daher geeignete analytische Methoden und Messsysteme notwendig. Dabei ist eine gute Analysenqualität einhergehend mit einem möglichst geringen Messfehler und einer guten Empfindlichkeit und Selektivität erstrebenswert. Für viele Schadstoffe existieren bereits für die verschiedenen Matrices standardisierte und häufig auch genormte Analysenverfahren. Doch auch diese müssen in punkto Qualität von den messenden Instituten und Laboren permanent abgesichert werden. Für andere, z.B. neuartige Schadstoffe, die häufig aus industriellen Weiterentwicklungen und Innovationen resultieren, existieren jedoch in der Regel keine standardisierten Messmethoden. Gerade hier spielen Kalibrationsverfahren, anhand derer auch die Qualität der Validierung eruiert werden kann, eine wichtige Rolle.

Für eine gute Qualitätssicherung bei Luftanalysen ist hierfür eine Gaskalibrationsanlage erforderlich, welche den analytisch empfindlichen Teilschritt der Probennahme mit berücksichtigt. Darin besteht ein entscheidender Vorteil eines solchen Gaskalibrationssystems, dessen Entwicklung Gegenstand dieser Masterarbeit ist. Im Vergleich zu den ansonsten üblichen analytischen Qualitätssicherungsmaßnahmen, wie beispielsweise die Einbeziehung von Wiederfindungsraten oder Blindwertproben, die meistens erst ab dem Teilschritt der Probenvorbereitung wirksam werden, kann mit einem solchen System auch der vorangestellte Arbeitsschritt der Luftprobennahme qualitätssichernd erfasst werden. So könnten mit einer Gaskalibrationsanlage nicht nur die Wiederfindungen mit Beginn der Probenvorbereitung, sondern schon mit Beginn der

Probennahme und zwar theoretisch und idealerweise für jede beliebige Substanz ermittelt werden. Die Verwendung zur Kalibration analytischer Messinstrumente kann ein weiteres Einsatzfeld sein [SCHICK et. al., 1999]. Ebenso kann eine solche Anlage dazu dienen externe Probenstandards ähnlich wie bei den Luftprobennahmen direkt aus der Gasphase zu entnehmen und nicht wie es bisher im BREMER UMWELTINSTITUT geschieht durch Flüssiginjektion auf das Adsorptionsmedium. Versuche zur Auswahl optimaler Adsorbentien für die jeweils nachzuweisende Substanz wären eine weitere Anwendungsmöglichkeit. Darüber hinaus können neue Schadstoffe methodisch validiert werden, insbesondere auch hinsichtlich der am besten geeigneten Probenahmevariante. Aus diesen Gründen ist ein Kalibrationsverfahren aktuell von großem betrieblichen Interesse.

1.1 Einführung

Die Arbeit setzt sich in dem Zusammenhang mit verschiedenen Gaskalibrationsmöglichkeiten als theoretische Grundlage im Allgemeinen und mit einem betriebsinternen Kalibrationsverfahren mit praktischer Umsetzung im Speziellen auseinander. Das BREMER UMWELTINSTITUT, in dessen Laborräumen diese Masterarbeit angefertigt wurde, beschäftigt sich seit mehr als zwei Jahrzehnten mit dem Nachweis von Schadstoffen in verschiedenen Umweltmedien. Die analytischen Arbeitsschwerpunkte des Institutes sind seit den 90er Jahren das Aufspüren und Quantifizieren von Schadstoffen in Innenräumen und in Bedarfsgegenständen. Untersuchungen von Baumaterialien sowie von Hausstaub und von Oberflächen (Wischproben), aber insbesondere auch der Raumluft auf eine Reihe chemischer Substanzen (und mikrobieller Organismen) bilden die Routinearbeit des Labors. Aus diesem Grund ist die Auswahl der für diese Masterarbeit analytisch erfassten Luftschadstoffe auf eine Reihe typischer organischer Innenraumluftsubstanzen begrenzt.

Die Auswahl der Stoffe wurde dabei querschnittsorientiert getroffen, um die Flexibilität des Kalibrationsverfahrens bei verschiedenartigen Substanzen anzutesten. Gezielte und umfangreiche Versuchsreihen zu einzelnen Substanzgruppen sind daher nicht Gegenstand dieser Arbeit, bieten sich jedoch für Folgearbeiten an. Daher bildet die Erzeugung definierter Gaskonzentrationen sowohl für leichtflüchtige als auch für mittelflüchtige, für polare, als auch für unpolare Einzelsubstanzen und Substanz-

gemische einhergehend mit der Minimierung möglicher Fehler den groben Rahmen dieser Arbeit, deren genauere Ziele nun erläutert werden.

1.2 Zielsetzung

Die Entwicklung eines Kalibrationsverfahrens umfasst eine Reihe notwendiger Arbeitsschritte. So ist sowohl die Erzeugung der Substanzgemische, der Bau der Kalibrationsanlage, die Dotierung bzw. Injektion des Stoffgemisches in die Anlage als auch die Probennahme aus dem Kalibrationssystem von Bedeutung. Ergänzt werden die Teilschritte durch die anschließende Probenvorbereitung, die analytische Messung (hier: TD/GC-MS), die Auswertung und den Kalibrationsabgleich. Der letzte Punkt sowie die Anfertigung der Kalibrationsanlage inklusive der Dotierung bilden den eigentlichen Schwerpunkt dieser Arbeit, welche insbesondere unter wirtschaftlichen Interessen in Form möglichst geringer Kosten durchzuführen sind. Die zu erstellende Anlage soll dabei in der Art umgesetzt werden, dass mit ihr ein Routinebetrieb möglich ist. Allgemein stellt der Bau der Anlage keine neue, unter diesen Voraussetzungen dennoch eine ambitionierte Aufgabe dar. Bereits seit den 80er Jahren existierten die ersten VDI-Richtlinien zu dieser Problematik mit einer Reihe an praktischen Umsetzungen. Die VDI-Richtlinie 3490 Blatt 1 bis 17 beschäftigt sich in diesem Zusammenhang mit den „Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen“ und wird hierzu durch die neuere VDI-Richtlinie 2100 Blatt 4 zum Thema „Kalibrierverfahren mit Gasen“ ergänzt.

Diese Normvorschriften geben viele Anhaltspunkte zu einer möglichen Umsetzung. Sie sollen hier in einer interessierenden Auswahl zusammenfassend dargestellt werden, um einen Überblick der bestehenden Verfahren zu geben. Da einige Norm-Ansätze technisch und finanziell sehr aufwändige Lösungen darstellen, soll überprüft werden inwieweit ein vereinfachtes und kostengünstiges Verfahren umsetzbar ist. Darüber hinaus besteht die Zielsetzung darin die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren abzuwägen und ein für das Bremer Umweltinstitut geeignetes, hausinternes Kalibrationsverfahren, ergänzt durch eigene Ideen und Innovationen auszuwählen, aufzubauen und dessen Funktionsfähigkeit anhand einiger Luftschadstoffe als qualitätssichernde Maßnahmen zu überprüfen.

Für das in dieser Masterarbeit umgesetzte Kalibrationsverfahren ist zudem eine Fehlerabschätzung zur Kontrolle der Genauigkeit erforderlich.

2 Prüfgasapparatur

Da wie erwähnt bereits verschiedene Systeme einer Gaskalibrationsanlage existieren und viele nach der Richtlinienreihe VDI 3490 bereits genormt sind, soll an dieser Stelle ein Überblick über die für diese Arbeit relevanten Umsetzungsformen gegeben werden. Um in diesem Zusammenhang eine einheitliche Sprache zu verwenden, werden hierzu zuerst einige Begrifflichkeiten definiert.

Anschließend werden dann einige bestehende Prüfgasapparaturen vorgestellt, wobei zwischen statischen und dynamischen Systemen unterschieden werden kann. Dabei sind statische Apparaturen solche, die ohne nachströmenden Gasfluss auskommen. Sie sind von ihrem Prinzip in der VDI 3490 Blatt 11 (Kunststoffbeutel) und Blatt 14 (Glasbehältnis) beschrieben. Die deutlich variantenreicheren Umsetzungen dynamischer Anlagen werden hier, auf die wichtigsten Vertreter reduziert, erläutert.

Nachdem die Auswahl bekannter Systeme vorgestellt wurde, geht es nachfolgend in diesem Kapitel um die Anforderungen an und die Umsetzung einer Gaskalibrationsanlage. In diesem Zusammenhang werden eigene mathematische Betrachtungen vorgestellt und diskutiert, die hinsichtlich einer neuen Umsetzungs idee von Bedeutung sind. Das Resultat, die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommene Kalibrationsanlage, vervollständigt dieses Kapitel. Sie stellt die praktische Umsetzung des Kompromisses der vorangegangenen theoretischen Erläuterungen dar.

2.1 Allgemeine Vorbemerkungen

2.1.1 Begriffsdefinitionen

Diese Masterarbeit orientiert sich begrifflich an den Vorgaben der VDI 3490 Blatt 1. Ein **Prüfgas** ist demnach ein Gemisch aus Gasen, welches aus einem Grundgas und aus mindestens einer zu bestimmenden Substanz, der Beimengung, besteht [VDI 3490 Blatt 1]. SCHWIERZ [2000] ergänzt diese Definition eines Prüfgases um den Punkt, dass die Beimengungen, welche zur Kalibrierung der verschiedenen analytischen Verfahren benutzt werden, in einer genau bekannten und bei den genormten dynamischen Systemen auch in einer konstanten Konzentration vorliegen. Üblicherweise liegt in

einem Prüfgas das Grundgas in deutlich höheren Konzentrationen vor, als die Beimengungen.

Als **Grundgas** wird ein reines Gas oder Gasgemisch bezeichnet, welches um eine oder mehrere Beimengungen ergänzt wird. Hier eignen sich beispielsweise synthetische Luft, oder Stickstoff [SCHWIERZ, 2000; VDI 3490 Blatt 1].

Die **Beimengung** ist ein gas- oder dampfförmiger Bestandteil des Prüfgases, welcher zur Kalibrierung verwendet wird und welcher in bekannter Konzentration vorliegt. Die Beimengung kann auch aus flüssigen oder festen Stoffen erzeugt werden, solange diese vor oder während der Dosierung in die Gasphase überführt werden. Die Konzentrationsangabe einer Beimengung erfolgt als Verhältnis der Quantität dieser Beimengung zum Volumen der Mischphase in g/m^3 , m^3/m^3 oder mol/m^3 . Das Verhältnis der Beimengung zum Grundgas bezogen auf Normalbedingungen wird oftmals in g/g , mol/mol , in % oder in ppm angegeben [SCHWIERZ, 2000; VDI 3490 Blatt 1].

2.1.2 Werkstoff- und Bauteilanforderungen

In der Regel kommt das Prüfgas einer Gaskalibrationsanlage mit Leitungen, Ventilen, ggf. Druckminderern und Pumpen, Gefäßen und unter Umständen Volumenflussreglern in direkten Kontakt. Jedes Gerät kann nachteiligen Einfluss auf die Kalibrierung nehmen und muss daher zur Minimierung der möglichen Fehler folgende Eigenschaften erfüllen. Das Material muss

- gegenüber allen Gasen undurchlässig sein,
- möglichst geringe Adsorptionseffekte aufweisen,
- und möglichst chemisch inert sein [VDI 3490 Blatt 3].

Ähnlich wie sie bei Emissionsprüfkammern [DIN EN ISO 16000-9] zum Einsatz kommen, eignen sich besonders Glas und Edelstahl als Materialien. Edelstahl hat jedoch den Nachteil, dass es gegenüber Glas teurer ist. PTFE-Materialien, wie z.B. Schläuche sind meistens auch geeignet. Die Dichtigkeit und Reinheit aller Bauteile des Transfer-Leitungssystems sollte gewährleistet sein. Anzustreben sind zudem möglichst kurze Leitungen, die leicht montier- bzw. demontierbar sind und sich somit einfach ausheizen lassen, um sorbierte Substanzen entfernen zu können. Letzteres gilt auch für Druckminderer. Dichtigkeitsprüfungen, Trocknungsvorgänge und periodisches Spülen vor Dotierung der Anlage werden zudem von der VDI empfohlen [VDI 3490 Blatt 3].

2.2 Übersicht statischer Systeme

Die wenigen statischen Methoden haben gemeinsam, dass sie alle mit geringem apparativem Aufwand aufbaubar und durchführbar sind und nur eine begrenzte Menge an Prüfgas herstellen [SCHWIERZ, 2000]. Gerade der letzte Punkt hat unter dem Gesichtspunkt der nötigen Probenahmemenge, welche von der Wahl der Adsorbentien, den Untersuchungsparametern und den angestrebten Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen abhängt, in der Auslegung der statischen Apparatur (Wahl des Volumens) eine hohe Relevanz.

Bei den statischen Verfahren wird ein definiertes Volumen an Beimengung in ein bekanntes Volumen an Grundgas dosiert bzw. injiziert. Nach Homogenisierung der verschiedenen Gasanteile wird die Probe ohne nachströmendes Grundgas daraus entnommen. Bei geringen Konzentrationen können daher Wandadsorptionseffekte eine Abweichung hervorrufen, die zu Minderbefunden führen, deren Ausmaß laut FLAMMENKAMP [1990] schwer abschätzbar ist.

2.2.1 Statische Methode mit flexibler Volumenhülle

Eine Möglichkeit der Umsetzung bildet die Verwendung von dehnbaren, gasdichten metallkaschierten Kunststoffbeuteln bekannten Volumens [VDI 3490 Blatt 11]. Ein solcher mit dem Grundgas unter Normaldruck gefüllter Beutel, kann durch Einspritzen der gasförmigen oder flüssigen Beimengung durch ein sich wieder verschließendes Septum (Silicongummischeibe) zur Prüfgasherstellung verwendet werden. Hierbei ist für das Grundgas und die Beimengung der Druck und die Temperatur gleich dem Druck und der Temperatur der umgebenen Atmosphäre zu wählen, denn nur dann kann unter Vernachlässigung der Kompressibilität das Stoffmengenverhältnis von Beimengung und Grundgas ihrem Volumenverhältnis gleichgesetzt werden.

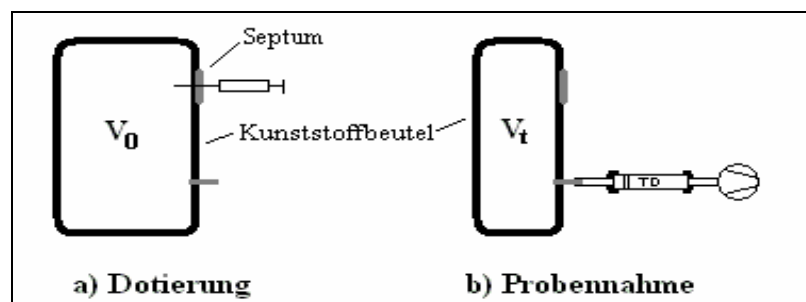


Abbildung 1: Dosierung und Probenahme aus einem Kunststoffbeutel

Sind alle Komponenten im Beutel vorhanden, ist das Gasgemisch zu homogenisieren. Hierzu gibt die VDI 3490 Blatt 11 den Hinweis, dass bei geringem Unterschied der Dichten zwischen dem Grundgas und den Beimengungen lediglich eine Lagerung von einer halben Stunde genügt. Sind die Dichteunterschiede jedoch markanter, so wird eine Homogenisierung des Gasgemisches durch Temperaturerhöhung in Form des Anblasens der unteren Hälfte des Beutels mit einem Warmlufgebläse empfohlen. Die entstehende Thermik innerhalb des Beutels führt zur Durchmischung. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass wegen der eingeschränkten thermischen Beständigkeit bei polyethylenhaltigen Beuteln eine Anblastemperatur von 60 °C nicht überschritten werden sollte.

Nach der Durchmischung kann an einer Entnahmestelle des Beutels (vgl. Abbildung 1) die Probe entnommen, vorbereitet und anschließend gemessen werden. Die VDI-Richtlinie 3490 Blatt 11 beschreibt für einen Konzentrationsbereich der Volumengehalte der Beimengung von einigen ppm bis 1000 ppm den relativen Fehler mit 2 bis 4 %. Das Volumen des Beutels bildet den begrenzenden Faktor für die Menge an Prüfgas und teilweise auch für den niedrigsten herstellbaren Konzentrationsbereich des Prüf gases. Laut SCHWIERZ [2000] kann es jedoch zu Permeationsverlusten über die Gefäßwand und auch zu Memory-Effekten kommen.

Nicht in der VDI-Vorschrift beschrieben ist die Möglichkeit zur Verdünnung der Prüf gaskonzentration, was jedoch mit einfachen Mitteln möglich ist. So kann ein 2. Kunststoffbeutel mit bekannten Volumen zu z.B. 9/10 mit dem Grundgas gefüllt werden. Danach schließt man den mit der Beimengung dotierten Kunststoffbeutel an diesen 2. Beutel an und drückt das Prüf gas (also das letzte Zehntel) solange in den 2. Beutel, bis dieser nun ganz gefüllt ist. Dies ergibt somit eine 1:10 Verdünnung. Der erzielbare Konzentrationsbereich der Beimengung lässt sich somit auf kleinere Konzentrationen erweitern, wobei der Fehler durch Volumenfehler und Wandadsorptionen auch am 2. Beutel zunimmt.

Der Volumengehalt einer Beimengung berechnet sich aus dem Verhältnis des eingespritzten Volumens der Beimengung zum Beutelvolumen, ggf. noch dividiert durch den Verdünnungsfaktor. Bei flüssig injizierten Proben errechnet sich das eingespritzte Volumen einer jeder Beimengung wie folgt:

$$V_{Bei} = \left(\frac{V_{fl} \cdot \rho \cdot V_M}{M} \right)_{Bei} \quad (1)$$

V_{fl} : Volumen der flüssigen Beimengung, ρ : Dichte der Beimengung im flüssigen Zustand
 V_M : molare Volumen der Beimengung und die molare Masse M der Beimengung

Diese Methode wurde unter Verwendung eines dehnbaren, gasdichten metallkaschierten Kunststoffbeutels der Firma LINDE AG mit einem Gasvolumen von 0,01 m³ (10 Litern) analytisch erprobt.

2.2.2 Statische Methode mit starrer Volumenhülle

Eine zweite Umsetzungsvariante ist durch die VDI Richtlinie 3490 Blatt 14 sowie die VDI Richtlinie 2100 Blatt 4 vorgegeben. Beide Richtlinien schlagen eine Glasapparatur zur Umsetzung vor. Dabei wird in der VDI Richtlinie 2100 Blatt 4 eine Glaskammer mit konkretem Volumen, nämlich mit 100 Litern, genannt. Eine Seite besteht dabei aus einer polierten Edelstahlplatte, die mit dem Glasbehälter mittels eines Flansches verbunden ist. An der Edelstahlplatte befinden sich die nötigen Öffnungen für die Probenentnahme, zur Messung von Temperatur und Druck, zur Injektion sowie beispielsweise für eine Motordurchlüftung (siehe Abbildung 2).

Ähnlich wie dies auch für die Variante mit dem Kunststoffbeutel gilt, können auch hierbei zur Herstellung eines Mehrkomponentenkalibriergases entweder Einzelgase nacheinander oder aber ein Flüssigkeitsgemisch injiziert werden. Das Flüssigkeitsgemisch enthält dann die entsprechenden Mengen der einzelnen Substanzen, die zuvor durch gravimetrische Verfahren erzeugt wurden.

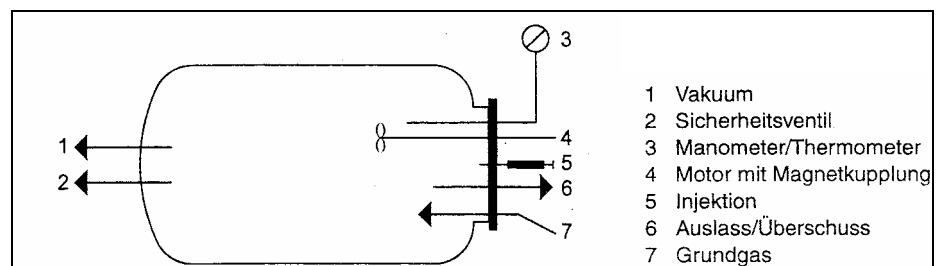


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Kalibrationsanlage mittels Glaskammer und Edelstahlplatte [VDI 2100 Blatt 4]

Auch bei dieser Methode ist die Menge an Prüfgas durch das Volumen der Apparatur und besonders durch die Probenentnahmeverrichtung und deren Vermögen das Prüfgas gegen Unterdruck zu ziehen vorgegeben. Abwandlungen von der in der VDI-Richtlinie gewählten Größe sind durchaus möglich. So reichen für den Nachweis von VOC mittels Thermodesorptionsmethode geringe Probenahmeholumina von wenigen Litern aus, für den Nachweis mittels Aktivkohle oder die Messung anderer Substanzen jedoch nicht

unbedingt. Daher kommt der Dimensionierung einer solchen statischen Anlage im Vorfeld eine sehr große Bedeutung zu.

Durch Abpumpen eines Teils des Prüfgases, also durch Erzeugung eines Unterdrucks und durch anschließendes Auffüllen der Anlage mit dem Grundgas können statische Verdünnungen erzeugt werden [VDI 2100 Blatt 4].

Eine Homogenisierung durch den eingebauten Motor wird für leichtflüchtige Substanzen mit geringem Siedepunkt innerhalb der VOC-Substanzklasse vermutlich erreicht, jedoch bleibt es zweifelhaft, ob dies auch für die schwerer flüchtigen VOC gilt. Ein Aufheizen einer solchen Apparatur könnte hier helfen, jedoch erschwert sich die Erhitzung bei Anlagengrößen oberhalb der 20 bis 30 Liter, da hierfür kein Trockenofen mehr verwendet werden kann.

Die Dimensionierungsgröße und ein Verfahren zur Erwärmung der Anlage stehen somit weiterhin zur Diskussion, worauf zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal eingegangen wird (vgl. Kapitel 2.5).

2.3 Übersicht dynamischer Systeme

Dynamische Verfahren dosieren in der Regel in einem stetigen Fluss die Beimengung in das Trägergas, wodurch ein stetiger Volumenstrom an Prüfgas entsteht. Im Unterschied zu den statischen Systemen ist hierfür jedoch deutlich mehr apparativer Aufwand nötig, womit sich aber größere Volumina von Prüfgasen herstellen lassen. FLAMMENKAMP [1990] beschreibt in diesem Zusammenhang, dass sich durch das größere Volumen ein Gleichgewicht bei der Wandadsorption einstellt und damit ab einem gewissen Zeitpunkt kein Senkeneffekt und damit kein Minderbefund mehr auftritt. Dies ist als Vorteil ebenso herauszustellen, wie die Möglichkeit bei diesen Verfahren niedrige Konzentration (wenige $\mu\text{g}/\text{m}^3$) an Prüfgas zu erzeugen.

Der grundlegende Unterschied einzelner dynamischer Verfahren besteht in der Dotierungsweise. Diese kann z.B. mittels Blenden, Kapillaren, Kolbendosierern oder Massendurchflussreglern erfolgen. Bei diskontinuierlichen Verfahren ist zusätzlich die Verwendung von Dosierküken, Dosierpumpen oder Dosierschleifen sowie eine ausreichend große Mischkammer erforderlich [SCHMIERZ, 2000]. Eine Auswahl an Verfahren wird nun vorgestellt.

2.3.1 Permeationsmethode

Das Wort Permeation leitet sich vom lateinischen Wort “permeare” ab, was „durchdringen“ bedeutet. Daher wird unter „Permeation“ der Vorgang verstanden, bei dem ein Stoff (das Permeat) einen Festkörper durchdringt oder durchwandert. Genau dieser Effekt wird bei dieser dynamischen Methode ausgenutzt. Die Permeationsrate wird dabei durch die Art der Beimengung, der Beschaffenheit und der Art der Membran, von der Temperatur und von dem Konzentrationsunterschied auf beiden Seiten der Membran beeinflusst. Sie kann in der Regel nicht über die gesamte Lebensdauer des Permeationsgefäßes als konstant angesehen werden [VDI 3490 Blatt 9].

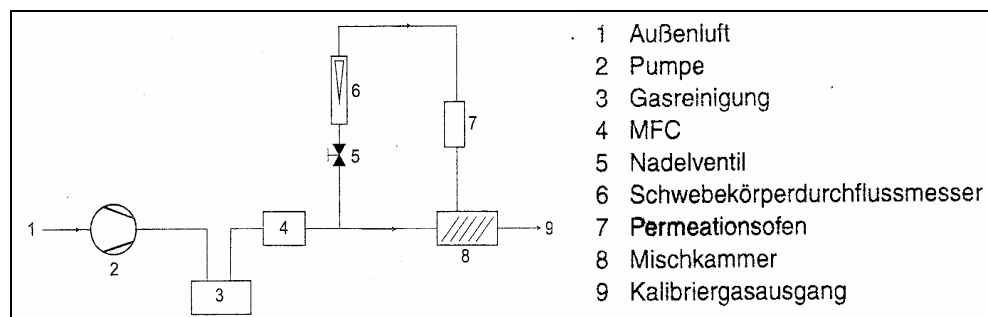


Abbildung 3: Funktionsprinzip der Permeationsmethode [VDI 2100 Blatt 4]

Abbildung 3 veranschaulicht dabei den funktionellen Aufbau der Permeationsmethode. Gesäuberte Luft (alternativ auch synthetische Luft oder N_2) wird als Grundgas mittels einer Pumpe und eines Massflowcontrollers (MFC) in einer definierten und konstanten Menge pro Zeiteinheit zur Verfügung gestellt. Im weiteren Verlauf wird das Grundgas in zwei Teile aufgesplittet und später in einer Mischkammer wieder zusammengeführt. Der direkt regelbare Anteil (einstellbar über ein Nadelventil) gelangt zum Permeationsofen, in dem die Beimengung meistens bei erhöhter Temperatur durch eine Membran permeiert. Dies geschieht bei konstanter Temperatur auch in nahezu konstanten Mengen, so dass ein Gradient für die Permeation vorliegt, welchen es zu bestimmen gilt. Dies geschieht gravimetrisch durch Wägungen des verbliebenen Permeats nach entsprechenden Zeiten, deren Abstände in den VDI-Richtlinien mit mehreren Tagen bis Wochen angegeben werden. Die Gewichtsabnahme dividiert durch die Zeitdifferenz ergibt den Permeationsgradienten. Abbildung 4 zeigt in diesem Zusammenhang das zu wiegende Permeat und die Membran in Form eines Teflonrohrs, das mittels zweier Metallkugeln abgedichtet ist [VDI 3490 Blatt 9]. Somit ist eine Umsetzung daher schon mit einfachen und kostengünstigen Mitteln durchführbar. Weitere jedoch komplexere Umsetzungsvarianten bilden die Glasampulle mit Permeationshaube, ein Kolbengefäß

oder ein Dosierfinger mit Permeationmembran sowie ein Vorratsgefäß mit Flächenmembran.

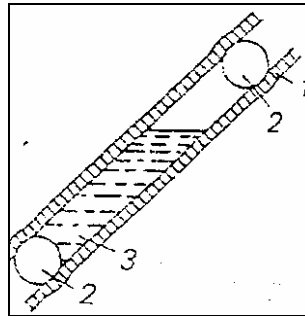


Abbildung 4: Teflonrohr (1) mit Permeat (3) und Metallkugeln (2) zur Abdichtung [VDI 3490 Blatt 9]

Nach Durchströmen des Permeationsofens wird das Prüfgas durch den Grundgasstrom des zweiten, nur indirekt eingeregeltten Anteils in einer Mischkammer verdünnt. Die Verdünnung kann aufgrund der Volumen- bzw. Flowverhältnisse der beiden Anteile zueinander unterschiedlich stark durchgeführt werden. Am Ausgang der Mischkammer strömt nun das gewünschte Prüfgas heraus.

Im Unterschied zu den beiden vorgestellten statischen Varianten der Prüfgas erzeugung nimmt der technische und finanzielle Aufwand bei dieser Methode insbesondere durch den Massflowcontroller und durch den Permeationsofen zu, wenngleich er auch immer noch gering ist. Besonders wichtig ist auch die exakte und konstante Temperatureinregelung sowie die Genauigkeit der Gaseinstellungen der beiden Anteile vor der Mischkammer [WEIS, 1994]. Die langfristigen Messungen zur Bestimmung der Permeationsrate sind als nachteilig festzuhalten. Ebenso verhält es sich damit, dass pro Substanz üblicherweise nur ein Permeationsrohr Verwendung findet. Bei der Vielzahl an Luftschadstoffen sind kurze Kalibrierzeiten für möglichst viele Substanzen, wenn möglich, auch zeitgleich wünschenswert.

2.3.2 Diffusionsmethode

Die Diffusionsmethode macht sich den Übergang von einer Nichtgleichgewichtsverteilung zu einer Gleichgewichtsverteilung infolge der molekularen Teilchenbewegung zu nutze. Laut VDI 2100 Blatt 4 stellt sie eine mit einfachen und kostengünstigen Labormitteln durchzuführende Prüfgas erzeugungsmethode dar.

Für die Umsetzung ist jedoch ein Diffusionsgefäß und ein Diffusionsrohr aus Glas mit genau vorgegebenen Maßen notwendig. Beide Glasgeräte müssen in einen thermostatischen Behälter eingebaut werden, welcher über eine Temperaturregelung verfügt. Die Genauigkeit und Konstanz der Thermostatisierung muss auf 0,1 °C einregelbar sein, da der Diffusionsprozess von der Temperatur abhängt.

Das Diffusionsgefäß, in dem sich das Diffusionsrohr befindet wird mit dem Grundgas durchströmt. Am oberen Ende des Diffusionsrohres vermischt sich die aus dem Rohr diffundierende Beimengung mit dem Grundgas. Berechnungen der erstellten Konzentration ergeben sich teilweise nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz. Dafür sind jedoch eine große Anzahl an Parametern zu ermitteln wie zum Beispiel Luftdrücke, diverse Temperaturen, Substanzreinheiten, Diffusionsraten, Dampfdrücke und weitere. Die Diffusionsrate wird unter anderem durch Wägung ermittelt. Der messtechnische und indirekt damit auch der apparative Aufwand ist erkennbar erhöht.

Ein weiterer Nachteil besteht zudem in der Erzeugung eines komplexeren Substanzgemisches. In diesem Fall muss für jeden chemischen Stoff eine separate Diffusionsdosiereinrichtung vorhanden sein. Dabei sind die Apparaturen parallel anzuordnen und jeweils mit Grundgas zu versorgen [VDI 2100 Blatt 4]. Der apparative aber auch der messtechnische Aufwand für Gemische mit mehr als 10 Substanzen wäre hierbei sehr groß. Dies würde zusätzlich viel Arbeitskraft binden und scheint für die gewünschten Anwendungen unpraktikabel zu sein.

2.3.3 Weitere Methoden

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weitere Methoden, die hier nur kurz erwähnt, aber nicht im Detail vorgestellt werden sollen. Tabelle 1 gibt hierzu einen Überblick.

Tabelle 1: Übersicht weiterer Verfahren zur Prüfgaserzeugung

Verfahren	VDI-Richtlinie
Dynamische Herstellung mit Gasmischpumpen	[VDI 3490 Blatt 6]
Dynamische Herstellung durch periodische Injektion	[VDI 3490 Blatt 7]
Herstellung durch kontinuierliche Injektion	[VDI 3490 Blatt 8]
Herstellen von Prüfgasen durch Mischen von Volumenströmen - Kapillardosierer	[VDI 3490 Blatt 10]
Herstellen von Prüfgasen durch Sättigungsmethode	[VDI 3490 Blatt 13]
Herstellen von Prüfgasen mit Blenden-Mischstrecken	[VDI 3490 Blatt 16]
Herstellung von Prüfgasen unter Verwendung von therm. Massenstromreglern	[VDI 3490 Blatt 17]

Alle Verfahren haben gemeinsam, dass mit ihnen der technische Aufwand weiter anwächst. Während FLAMMENKAMP [1990] für die Umsetzung in ihrer Dissertation die Sättigungsmethode angewandt hat, bevorzugte SCHWIERZ [2000] für seine Dissertation das Verfahren mittels Kapillardosierern. Andere Arbeiten wie die von RAINER [1997] favorisierten eigene Lösungsansätze in Form von Freisetzungskammern. Bei der von SCHWIERZ angewandten Kapillardosierervariante werden geringe Massenströme gasförmiger oder flüssiger Beimengungen über Kapillaren mit dem Grundgasstrom vermischt. Hohe Verdünnungsraten und ein geringer relativer Fehler von nur 2 % sind für SCHWIERZ die relevanten Vorteile dieser Methode [VDI 3490 Blatt 10].

Beim Sättigungsdampfdruck-Verfahren, welches insbesondere für flüssige und leicht verdampfbare Beimengungen geeignet ist, wird das Grundgas an der Oberfläche der Beimengung vorbei oder durch sie hindurch geleitet. Das Grundgas nimmt hierbei die Beimengung auf und wird angereichert in eine Kühlfalle überführt. Hier kommt es zur Taupunktunterschreitung und damit zu einer Übersättigung, wodurch überschüssige Anteile der Beimengung auskondensieren. In Abhängigkeit von der Temperatureinstellung in der Kühlfalle kann so eine bestimmte in der Gasphase verbleibende Konzentration an Beimengung eingeregelt werden. Hohe Anforderungen ergeben sich insbesondere durch eine gute Genauigkeit der Temperatureinregelung. Verdünnungen sind durch nachgeschaltete Apparaturen möglich [VDI 3490 Blatt 13; FLAMMENKAMP, 1990; SCHWIERZ, 2000]. Dieses Verfahren scheint für Einzelsubstanzen gut, für Substanzgemische jedoch schlechter geeignet zu sein, da für die Umsetzung eine Parallelschaltung mit jeweils einer Kühlfalle pro Substanz notwendig erscheint.

Zuletzt wird nun noch das Verfahren der periodischen Injektion angesprochen. Das Funktionsprinzip dieser Variante ist in Abbildung 5 dargestellt. Kernstück bildet ein Dosierküken mit einem Aufnahmevolumen, was je nach Stellung mal Grundgas durchströmen lässt, oder aber mit der Beimengung gefüllt in den Grundgasstrom

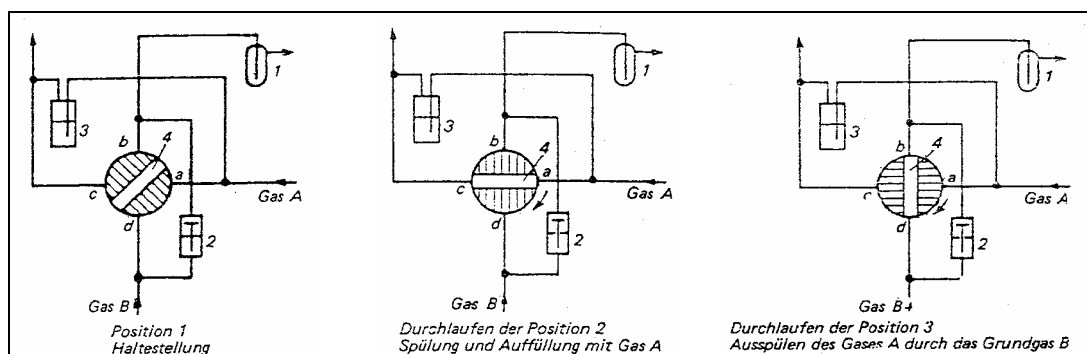


Abbildung 5: Positionsverlauf des „rotierenden Kükens“ bei der periodischen Injektion [VDI 3490 Blatt 7]

gedreht wird. In einem nachgeschalteten Homogenisierungsbehälter wird eine bessere Vermischung beider Komponenten sichergestellt. Das Dosierküken benötigt jedoch einen von einem Impulsgeber gesteuerten Motor. Über die Anzahl der Schaltimpulse sind dann unterschiedliche Konzentrationseinstellungen möglich. Erhöhte Umsetzungsanforderungen ergeben sich hierbei insbesondere durch den regelungs- und steuerungstechnischen Aufwand. Positiv herauszustellen ist hierbei der geringe relative Fehler von ebenfalls nur 2 %.

2.4 Vergleich der verschiedenen Kalibrationssysteme

Die Auswahl eines geeigneten Gaskalibrationssystems für das BREMER UMWELT-INSTITUT orientiert sich insbesondere an der Bedarfsdeckung der gestellten Anforderungen durch die einzelnen Verfahren. Aufgrund der unterschiedlichen Vor- und Nachteile sind hierbei Kompromisse einzugehen, wobei unter Berücksichtigung der Prioritäten eine möglichst große Bedarfsdeckung unter möglichst geringem finanziellen Aufwand anzustreben ist (vgl. Abbildung 6).

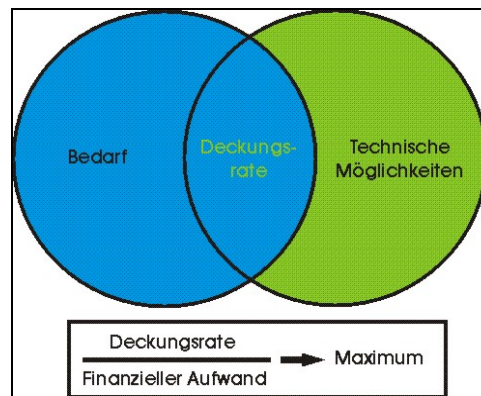


Abbildung 6: Ideales Kompromissprinzip

Bevor im nächsten Kapitel die genauen Anforderungen an eine Anlage vorgestellt werden, werden nun die bereits aufgeführten Varianten miteinander verglichen und ihre Vor- und Nachteile in Tabelle 2 gegenübergestellt. Dabei fällt auf, dass sich mit einem höheren apparativen Aufwand, meistens einhergehend mit höheren finanziellen Anschaffungskosten, eine größere Menge an Prüfgas mit geringeren Fehlern erstellen lässt. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass manche Systeme trotz ihres erhöhten apparativen Aufwands für Beimengungen bestehend aus mehreren Substanzen ungeeignet erscheinen (z.B. Diffusions-, Permeations- oder Sättigungsmethode). Das

Verfahren der periodischen Injektion wiederum, welches hierfür jedoch geeignet ist, lässt laut VDI-Richtlinie wiederum keine Konzentrationen unter 50 ppm zu, ohne dass der relative Fehler ansteigen würde.

Table 2: Vergleich verschiedener Verfahren zur Erzeugung eines Prüfgases, insbesondere ihrer Vor- und Nachteile

Verfahren	Art	Minimal-konz. in ppm	Fehler in %	Vorteile	Nachteile
Kunststoffbeutel	S	5	4 %	+ geringer apparativer Aufwand + keine Probennahme gegen Unterdruck	- begrenzte Prüfgasmenge - maximal 60 °C - geringe Durchmischung
Glaskolben	S	0,1	3 %	+ geringer apparativer Aufwand + geringer ppm Bereich	- Probennahme gegen Unterdruck - begrenzte Prüfgasmenge - Erhitzung größerer Anlagen
Permeation	D	0,001	5 %	+ geringer apparativer Aufwand + geringer ppm Bereich	- nur ein Permeationsrohr pro Substanz (unpraktikabel) - lange Versuchsdauer
Diffusion	D	k.A.	k.A.	+ geringer apparativer Aufwand	- Je Substanz ein Diffusionsrohr mit Diffusionsofen (unpraktikabel) - Thermostatisierung - lange Versuchsdauer
Sättigungsmethode	D	k.A.	1 %	+ gut für flüssige und leicht verdampfbare Substanzen + geringster Fehler	- größerer apparativer Aufwand - nachteilig für schwerflüchtige Substanzen - nachteilig für viele Substanzen
Kapillardosierer	D	0,01	2 %	+ geringer ppm Bereich + hohe Verdünnungsraten sind möglich	- größerer apparativer Aufwand
Periodische Injektion	D	50	2 %	+ große Mengen an Prüfgas in kurzer Zeit + Wandadsorptionseffekte gering (permanenter Fluss)	- größerer apparativer Aufwand wegen Regel- und Steuerungstechnik - Minimalkonzentration ist relativ hoch
Anmerkungen: - D: Dynamischer Betrieb S: Statischer Betrieb k.A.: Keine Angaben - „Minimalkonzentration“ meint den unteren herzustellenden Konzentrationsbereich der Beimengungen im Prüfgas - Der finanzielle Aufwand ist nicht zwangsläufig an den apparativen Aufwand gekoppelt. Daten hierzu lagen nicht vor, weswegen dieser Aspekt in der Tabelle unberücksichtigt bleibt.					

Während dieses Verfahren zeitnah Prüfgas liefern kann, dauert die Erzeugung bei der Diffusions- und Permeationsmethode deutlich länger. Bei den statischen Systemen ist wiederum die geringe Prüfgasmenge ein wesentlicher Nachteil.

Hieraus wird bereits ersichtlich, dass es eine Ideallösung zur Erzeugung eines Testgases nicht gibt und der ein oder andere Nachteil zwangsläufig in Kauf genommen werden muss. Die möglichst zu erfüllenden Anforderungen, die das BREMER UMWELTINSTITUT bei der Umsetzung einer solchen Anlage benötigt, werden nun erläutert und sollen eine Auswahl weiter erleichtern.

2.5 Anforderungen an die betriebseigene Kalibrationsanlage

Die Anforderungen an die Funktionalität und die Dimensionierung einer solchen Anlage ergeben sich besonders durch die für die Beimengung zu verwendenden Substanzen mit ihren unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften und durch die benötigte Prüfgasmenge in einem bestimmten Zeitraum. Ergänzende Anforderungen ergeben sich durch Ansprüche an die Anlagenmaterialien (chemische Inertheit, geringes Sorptionsmaß) sowie an die Handhabbarkeit der fertigen Anlage. Alle Anforderungen werden unter wirtschaftlichen Aspekten betrachtet und sollen daher möglichst geringe Kosten verursachen. Die Tabelle 3 gibt zu den gestellten Anforderungen einen strukturierten Überblick und nennt den genauen Bedarf.

Tabelle 3: Anforderungsübersicht an eine Gaskalibrationsanlage

Rubrik	Hat Einfluss auf ...	Genauer Bedarf
Nachzuweisende Substanzen		
<ul style="list-style-type: none"> Siedetemperatur 	→ Temperierung der Anlage	möglichst hoch
<ul style="list-style-type: none"> zu verwendendes Adsorbens 	→ Probenahmemenge → Prüfgasmenge → Volumenauslegung	Statisch: möglichst groß oder dynamisches Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> Konzentrationsuntergrenze 	→ Verfahrensauswahl	1 µg/m³ für VOC
<ul style="list-style-type: none"> Homogenisierung 	→ Durchmischung	Ventilation oder thermische Durchmischung
Benötigte Kalibrationsmenge		
<ul style="list-style-type: none"> Einsatzbedarf Häufigkeit der Anwendung 	→ Prüfgasmenge → Volumenauslegung	10 Liter pro Monat
Anlagenspezifische Anforderungen		
<ul style="list-style-type: none"> Inertheit Nur geringe Senkeneffekte 	→ Materialauswahl	Glas und Teflon als Material (Edelstahl ist zu teuer)
<ul style="list-style-type: none"> Einfache Bedienung 		Einfacher Aufbau, Glas und Teflon als Material
<ul style="list-style-type: none"> Einfache Säuberung 	→ Aufbau / Materialeigenschaften	
Wirtschaftliche Anforderungen		
<ul style="list-style-type: none"> Geringe Anschaffungskosten Geringe Betriebskosten Geringe Arbeitsbindung 		Möglichst Verwendung vorhandener Geräte, die entbehrlich sind

Allgemein gilt jedoch, dass ein hohes Maß an Flexibilität erwünscht ist. Dies gilt für den Nachweis eines möglichst breiten Bereiches an Substanzen mit unterschiedlichsten Eigenschaften (Siedetemperatur, Polarität, ...), aber auch für die Kalibration mit verschiedenen Adsorbentien und damit verbunden mit unterschiedlichen Probenahmemengen. Bei den VOC liegen typische Entnahmeholumina bei der Verwendung von TENAX TA[®] als Adsorbens bei 1 bis 4 Litern. Betreibt man hingegen ein

Verfahren auf Aktivkohlebasis sind für ähnliche Nachweisgrenzen bereits 100 Liter nötig.

Auf der Basis der Ergebnisse der Diplomarbeit von LLAMAS [2002] verwendet das BREMER UMWELTINSTITUT jedoch einen Mehrkomponentenadsorbens aus geschichteten (also nicht vermischten) TENAX TA[®] und CARBOPACK X[®] und kommt bei VOC Probenahmen mit geringen Volumina bis 4 Litern aus. Bei Adsorbentien für andere Substanzen wie beispielsweise Chromosorb, DNPH oder Polyurethan werden auch weitaus höhere Probenahmeholumina bis mehrere Kubikmeter benötigt. Aus diesem Grund bleibt die Volumenauslegung der Anlage der kritische Punkt.

Klar ist hingegen die Wahl der Materialien. Hier bieten sich analog zur Verwendung von Emissionsprüfkammern besonders Glas für das Kalibrationsgefäß und Teflon und Viton bei den zu verwendenden Schläuchen an. Eine Durchlüftung zur Homogenisierung ist ebenso notwendig wie eine Erhitzung des Kalibrationsgefäßes um möglichst auch Substanzen mit hohem Siedepunkt in die Gasphase zu bringen.

2.6 Mathematische Betrachtungen

Wie die Kapitel 2.2 und 2.3 ansatzweise zeigen existieren nach der Normenreihe 3490 des VDI sowie auch bei FLAMMENKAMP [1990] entweder nur rein statische Gaskalibrationssysteme oder aber solche dynamischen Systeme, bei denen ein kontinuierliches Prüfgasgemisch bereits in das Prüfsystem eingeleitet wird. Eigene Betrachtungen gehen nun einem anderen, einem neuen Ansatz nach, welcher durch den nun aufgeführten theoretischen Versuch erläutert werden soll. Dabei besteht die Versuchsanordnung vereinfacht aus einem Kalibrationsbehälter mit dem Prüfgas, sowie einem Volumenabfluss (Probenentnahme) und einem Grundgaszufluss.

Zu Beginn der Überlegungen wird ein Prüfgasgemisch in dem Kalibrationsbehälter eingestellt. Mit dem Start der Messung (Probenentnahme) wird das Grundgas in den Gasbehälter durch den wirkenden Unterdruck nachströmen. Dies bewirkt dabei eine permanente Verdünnung der Beimengungskonzentration, da es selber idealerweise keine Anteile der Beimengungen beinhaltet. Beim Strömen des sich permanent verdünnenden Gasgemisches über das Adsorptionsmedium, führt dies aufgrund der Verdünnung zwangsläufig zu analytisch geringeren Konzentrationen (vgl. Abbildung 8, S. 22). Daher war ein solcher Aufbau eines Gaskalibrationssystems bisher unzweck-

mäßig und je nach Wahl einiger Parametereinstellungen (z.B.: Probenahmenvolumen, Apparaturvolumen, Flow) unterschiedlich stark fehlerbehaftet.

Diese Arbeit beschreibt im Folgenden und im Gegensatz zu den vorgestellten Verfahren das Verdünnungsverhalten mathematisch. Mit diesem Ansatz kann dann von dem analytisch erfassten Messwert, der eine zu geringe Konzentration aufweist, eine Rückrechnung auf eine analytische Anfangskonzentration durchgeführt werden. Idealerweise entspräche dieser Wert dann der dosierten Konzentration der Beimengungen in einem quasi-statischem Anfangszustand. Anders ausgedrückt kann von der dosierten Konzentration der Beimengung eine Vorhersage der messtechnisch zu erfassende geringeren Konzentration errechnet und dieser Wert mit dem Messwert verglichen werden. Die nachfolgenden Fragestellungen sind in diesem Zusammenhang von Bedeutung. Ihnen wird in den nächsten Kapiteln nachgegangen. Sie bilden die Vorarbeit für einen Lösungsansatz eines betriebseigenen Kalibrationssystems in seiner praktischen Umsetzung.

1. Wie lautet die Funktion für das Verdünnungsverhalten, falls es sie gibt?
2. (Wie) Ist es möglich von dem analytischen Messwert (verringerte Konzentration) eine Rückrechnung auf einen analytischen Ausgangswert des quasi-statischen Anfangszustandes der Gaskonzentration durchzuführen?
3. Lässt sich der theoretische Ansatz auf die Praxis übertragen?
4. Wie stark sind die Messfehler?

2.6.1 Mathematische Beschreibung der Abklingkurve

An dieser Stelle gibt ein Gedankenexperiment Aufschluss über die Abnahme der Probenkonzentration in dem Kalibrationssystem bei nachströmendem Grundgas. Dazu kann die obige Versuchsanordnung mit folgenden, beispielhaften und frei gewählten spezifischen Angaben übernommen werden.

- ein Kalibrationsbehälter mit dem Volumen $V = 10 \text{ Liter} = 0,01 \text{ m}^3$
- Es befindet sich 1 Liter Beimengung und 9 Liter Grundgas als Ausgangszustand im Kalibrationsbehälter
- eine ideale Durchmischung der Gase im Kalibrationsbehälter wird vorausgesetzt
- Es liegt ein Entnahmeflow von $1 \text{ Liter/min} = 0,001 \text{ m}^3/\text{min}$ vor
- Synthetische Luft strömt nach. Art und Weise wird modifiziert (siehe unten)

1. Fall (Abnahmestufen von 2 Minuten)

Es werden Abnahmestufen von jeweils 2 Minuten betrachtet. Das entspricht der Entnahme von je 2 Litern Prüfgas. Erst nach jeweils 2 Minuten strömt das Grundgas schlagartig nach und füllt den Kalibrationsbehälter wieder auf 10 Liter auf, wie es in Abbildung 7 für die Abnahme der Beimengung veranschaulicht ist.

Da eine homogene Durchmischung vorausgesetzt wurde wird in den ersten 2 Minuten von der Beimengung 200 ml und von dem Grundgas 1800 ml entnommen. Danach verbleiben somit nur noch 800 ml der Beimengung in dem Kalibrationsgefäß. Der Anteil des Grundgases nimmt entsprechend der Abbildung 7 zu. Das Verhältnis von Beimengung zum Grundgas ist nach einem Zeitpunkt von 2 Minuten ein anderes als zum Ausgangszeitpunkt. Wird dieser Schritt wiederholt verbleibt nach insgesamt 4 Minuten ein Restvolumen der Beimengung von 640 ml im Kalibrationsbehälter.

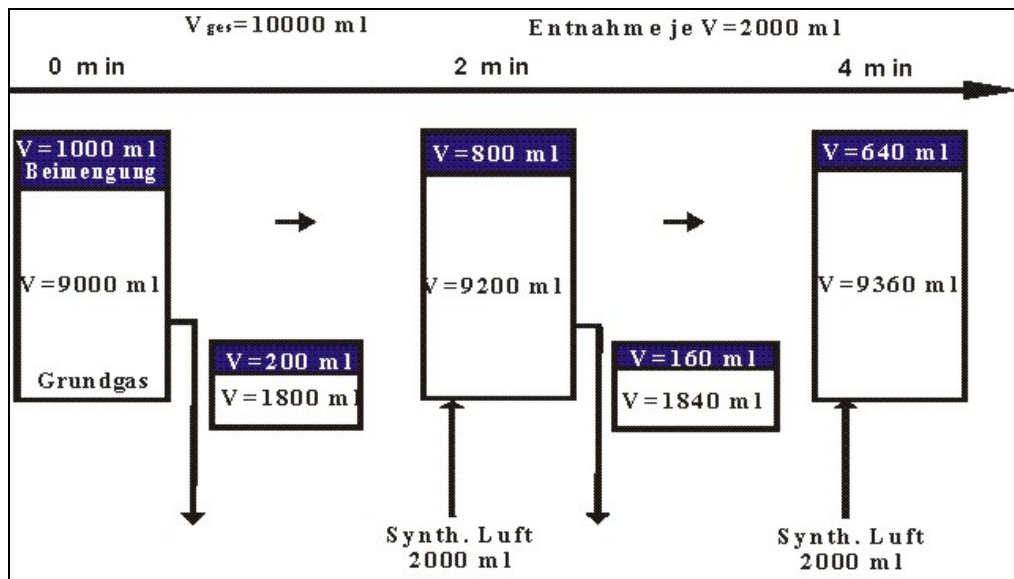


Abbildung 7: Verdünnungsverlauf der Beimengung bei kontinuierlicher Probenentnahme und schlagartigem Nachströmen des Grundgases nach je 2 Minuten bei einem Flow von 1000 ml/min.

Die Abnahme lässt sich nun mathematisch mit folgender Gleichung berechnen, wobei für t nur die Werte 2 min, 4 min, 6 min usw. eingesetzt werden.

$$V(t) = V_0 \cdot \left(\frac{V(2 \text{ min})}{V_0} \right)^{\frac{t}{2 \text{ min}}} = 1000 \text{ ml} \cdot 0,8^{\frac{t}{2 \text{ min}}} \quad (2)$$

Da das Grundgas nur alle 2 Minuten den Behälter auffüllt, ist dieser theoretische Ansatz noch weit entfernt von dem Zustand des kontinuierlich nachströmenden Grundgases.

Um ein mathematisches Verhalten für diesen Zustand abzuleiten werden die Abstände nun sukzessive verkürzt.

2. Fall (Abnahmestufen von 0,5 Minuten)

In gleicher Weise wie die Abbildung 7 oben, veranschaulicht Abbildung 8 den Zusammenhang für diesen 2. Fall, wobei einige Zwischenschritte weggelassen sind. Es fällt auf, dass die in der Kalibrationsanlage zurückgebliebenen Volumenanteile der Beimengung nach 2 und nach 4 Minuten gegenüber dem 1. Fall größer geworden sind. Dies ist in soweit auch schlüssig, da mit jedem Nachströmen der synthetischen Luft, diese anteilmäßig wieder entnommen wird, und zwar durch das häufigere Nachströmen gegenüber dem 1. Fall verstärkt, so dass von der Beimengung mehr zurückbleibt.

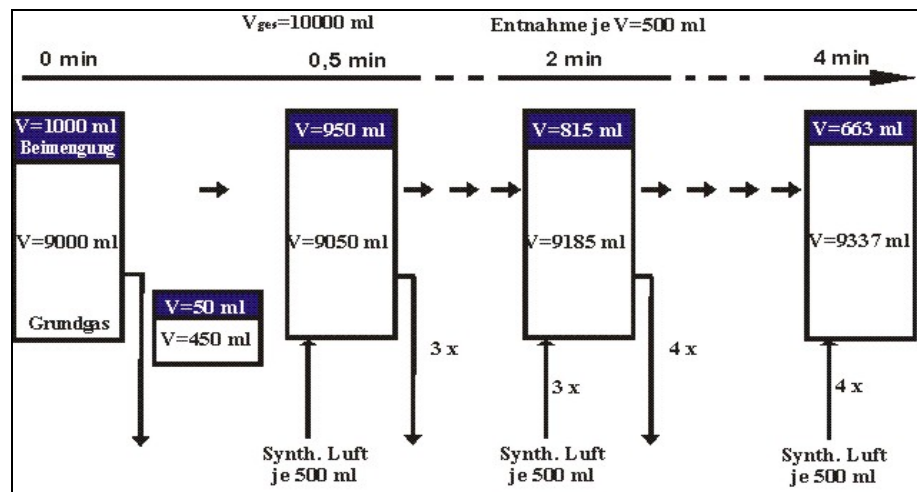


Abbildung 8: Verdünnungsverlauf der Beimengung bei kontinuierlicher Probenentnahme und schlagartigem Nachströmen des Grundgases nach je 0,5 Minuten bei einem Flow von 1000 ml / min.

Mit t gleich 0,5 min, 1,0 min, 1,5 min usw. errechnen sich die Werte diesmal mit:

$$V(t) = 1000 \text{ ml} \cdot 0,95^{\frac{2 \cdot t}{\text{min}}} \quad (3)$$

Grenzwertbetrachtungen

Um den Zustand einer kontinuierlich nachströmenden Luft mathematisch zu erreichen müssen die zeitlichen Abstände und damit auch die Volumengrößen des nachströmenden Grundgases infinitesimal klein werden und in immer kürzeren zeitlichen Abständen stattfinden. Diese Vorgehensweise ist unter anderem auch deswegen

notwendig, um zu überprüfen, ob für die zurückbleibenden Volumina an Beimengungen zu den verschiedenen Zeitpunkten Grenzwerte existieren.

Tabelle 4: Vergleich der verbleibenden Beimengungen für die 4 Abklingvarianten mit den Abnahmestufen von 2; 0,5; 0,01 und 0,001 Liter bei einem Flow von 1000 ml / min

Abstand	Formel	V _{Beimengung (2 min)}	V _{Beimengung (4 min)}
2 Liter	$V(t) = 1000ml \cdot 0,8^{\frac{t}{2\text{min}}}$ (2)	800 ml	640 ml
0,5 Liter	$V(t) = 1000ml \cdot 0,95^{\frac{2 \cdot t}{\text{min}}}$ (3)	815 ml	663 ml
0,01 Liter	$V(t) = 1000ml \cdot 0,999^{\frac{100 \cdot t}{\text{min}}}$ (4)	818,6 ml	670,2 ml
0,001 Liter	$V(t) = 1000ml \cdot 0,9999^{\frac{1000 \cdot t}{\text{min}}}$ (5)	818,7 ml	670,3 ml

Wie die Tabelle 4 mit den Beispielen zeigt, scheint dies der Fall zu sein, da sich die Werte bei immer kleiner werdenden Entnahmевoluminaschritten kaum noch unterscheiden. Die letzte Formel in der Tabelle 4 scheint bereits eine sehr gute Näherung darzustellen. Sie beschreibt jedoch ein kontinuierliches Nachströmen in das Kalibrationsgefäß mathematisch nicht genau und sie berücksichtigt nicht den vorab festgelegten Flow, der je nach Versuchsaufbau andere Werte annehmen kann.

Ähnlich wie bei radioaktiven Zerfallskurven oder bei der Entladung eines Kondensators [TIPLER, 2000] liegt nun die Überlegung darin, das Abklingverhalten mittels einer negativen e-Funktion zu beschreiben, wobei das Argument innerhalb der e-Funktion wie in anderen Fällen auch einheitenlos sein muss. Die Lösung des obigen Problems stellt die folgende Formel dar:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-t \frac{F}{V}} \quad (6)$$

t: Zeitdauer der Probennahme [t] = s

F: Flow bei der Probennahme [F] = dm³/s, entspricht auch dem Flow des nachströmenden Grundgases

V: Volumen des Kalibrationsgefäßes [V] = dm³

Statt der Volumina V(t) und V₀ aus den Funktionen (2) bis (5) stehen in Gleichung (6) nun die Konzentrationen C(t) und C₀. Diese Gleichsetzung ist, aufgrund der Randbedingung, wie sie bereits unter Kapitel 2.2.1 erwähnt wurde, möglich. Dort hieß es: *Hierbei ist für das Grundgas und die Beimengung der Druck und die Temperatur gleich dem Druck und der Temperatur der umgebenen Atmosphäre zu wählen, denn nur*

dann kann unter Vernachlässigung der Kompressibilität das Stoffmengenverhältnis (dies ist gleich der Konzentration) von Beimengung und Grundgas ihrem Volumenverhältnis gleichgesetzt werden. Bei Vernachlässigung des geringen Unterdrucks, der das Grundgas nachströmen lässt, ist diese Randbedingung erfüllt.

Tabelle 5: Vergleich der verbleibenden Beimengungen für die Abnahmestufen 0,001 Liter und einer kontinuierlichen Abnahme (e-Funktion) bei einem Flow von 1000 ml / min

Abstand	Formel	V _{Beimengung (2 min)}	V _{Beimengung (4 min)}
0,001 Liter	$V(t) = 1000\text{ml} \cdot 0,9999^{\frac{1000 \cdot t}{\text{min}}}$ (5)	818,72 ml	670,31 ml
kontinuierlich	$C(t) = C_0 \cdot e^{-t \cdot \frac{F}{V}}$ (6)	818,73 ml	670,32 ml

Tabelle 5 zeigt die rechnerischen Resultate dieser Funktion für die bekannten Zeitpunkte und die Ähnlichkeit der Ergebnisse mit den vorherigen Annäherungen. Die gute Übereinstimmung demonstriert die Richtigkeit der Formel (6).

2.6.2 Rückrechnung der gemessenen Konzentration auf die Anfangskonzentration

Da die zu bestimmende Konzentration vom Probenahmenvolumen abhängt, wird bei einem sich permanent verdünnenden Testgas analytisch lediglich ein integrativer Mittelwert der Testgaskonzentration während der Probenahmedauer gemessen, wodurch sich im Vergleich zur Kalibrationskonzentration C_0 eine verringerte Konzentration C_{mess} ergibt. Abbildung 8 veranschaulicht das Problem graphisch, wobei hier hinsichtlich des integrativen Mittelwerts die Größe der weißen Fläche unter der Kurve der Größe der schraffierten Fläche oberhalb der Funktion entspricht. Somit entspricht die schraffierte Rechteckfläche, der Fläche unterhalb der e-Funktion.

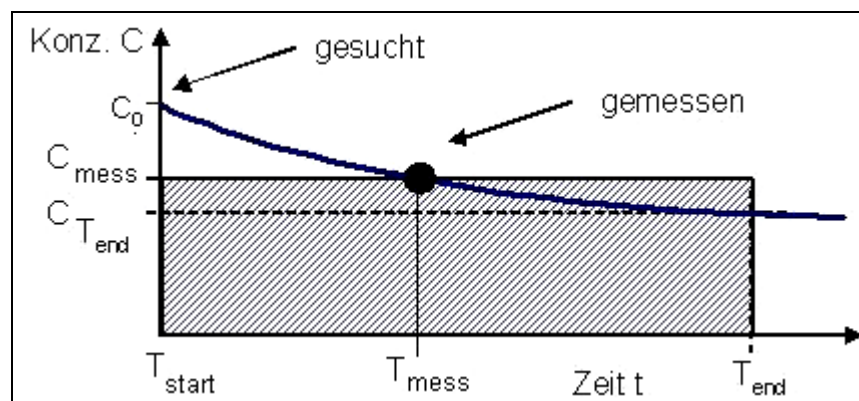


Abbildung 8: Abklingkurve mit Messwert (integrativer Mittelwert) und gesuchte Anfangskonzentration C_0

Gesucht ist jedoch – und nur das lässt einen Vergleich zwischen einer dynamischen Probennahme und einer statischen Probennahme zu – die Anfangskonzentration in dem Kalibrationssystem, also C_0 und nicht etwa C_{mess} . Die zu ermittelnde Gleichung muss die Form $C_0 = X \cdot C_{mess}$ haben, wobei als Ansatz die nachstehende Funktion fungiert, die sich aus dem Gleichsetzen der beiden Flächen ergibt:

$$C_{mess} \cdot (T_{end} - T_{start}) = \int_{T_{start}}^{T_{end}} C_0 \cdot e^{-t \cdot \frac{F}{V}} dt \quad (7)$$

Zur Berechnung von C_0 ist das obige Integral zu lösen. Dabei müssen die zeitlichen Grenzen der Messung T_{start} und T_{end} eingesetzt werden. Der Rechenweg hierzu befindet sich in Anhang I. Die **allgemeine Lösung** lautet:

$$C_0 = -(T_{end} - T_{start}) \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{1}{\left(e^{-T_{end} \cdot \frac{F}{V}} - e^{-T_{start} \cdot \frac{F}{V}} \right)} \cdot C_{mess} \quad (8)$$

Für den praktisch relevanten **Sonderfall** $T_{start} = T_0 = 0s$ vereinfacht sich Gleichung (8):

$$C_0 = -T_{end} \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{1}{e^{-T_{end} \cdot \frac{F}{V}} - 1} \cdot C_{mess} \quad (9)$$

Der Faktor $-T_{end} \cdot F/V$ entspricht dabei dem Luftwechsel L in der Zeit T_{end} , wobei das Minuszeichen die Richtung, also das Herausströmen aus dem Kalibrationssystem angibt. Hierdurch lässt sich die Formel für den Spezialfall $T_{start} = T_0 = 0s$ weiter vereinfachen:

$$C_0 = \frac{L}{e^L - 1} \cdot C_{mess} \quad (\text{Sonderfall } T_{start} = T_0 = 0s) \quad (10)$$

mit

$$L = -T_{end} \cdot \frac{F}{V} \quad (11)$$

Praxisrelevant ist bei manchen Probennahmen eine Doppelbestimmung, die im ungünstigeren Fall nicht parallel, sondern zeitlich versetzt, also nacheinander erfolgt. Für diesen Fall gilt stets die allgemeine Lösung in Form von Gleichung (8).

Die ersten beiden Fragen der Ausgangsüberlegungen konnten somit positiv beantwortet werden. Die negative e-Funktion (Gleichung (6)) stellt die Lösung der ersten Frage dar und die Gleichungen (8) bis (10), die der zweiten Frage. Auf der Basis aller Vorbemerkungen, insbesondere auch dieser mathematischen Betrachtungen wurde ein Lösungsansatz erarbeitet und umgesetzt, der die Theorie mittels analytischer Messungen hinsichtlich ihrer Praxisrelevanz eruieren soll.

2.7 Umsetzung der betriebsinternen Kalibrationsanlage

In diesem Kapitel werden insgesamt zwei mögliche Lösungsvarianten vorgestellt, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur die erste praktisch umgesetzt wurde. Der zweite Vorschlag stellt eine Alternative dar, welche (nur) bei schlechten Ergebnissen der umgesetzten Variante weiter verfolgt werden sollte.

Die umgesetzte Lösung wurde durch einen Dreihalskolben in einem temperierten Wasserbad realisiert. Der alternative Lösungsvorschlag wäre mit einem Kolben in dem Ofen eines ausrangierten Gaschromatographen umzusetzen. Beide Verfahren basieren auf den oben vorgestellten mathematischen Erkenntnissen und werden nun vorgestellt.

2.7.1 Lösungsansatz mit Dreihalskolben und temperiertem Wasserbad

Aufbau

Den Kern der Anlage bildet ein Dreihalskolben aus Glas mit einem Volumen von 2600 ml sowie ein mit Wasser gefüllter Wasserbadofen (Heizbad HB 4 basic, Firma: KIKA LABORTECHNIK) in dem der Kolben steht. Der Kolben wird dabei mittels Stativklemme, welcher der Auftriebkraft eine entsprechende Gegenkraft entgegengesetzt, in dem Wasserbad gehalten. Unterhalb des Wasserbadofens befindet sich zudem ein Magnetrührer. Der dazugehörige Rührkern befindet sich im Kolben und ist wegen der von Seiten des Rührfisches aus betrachtet konvexen Form des Glasgefäßes auf einem Teflonträger gelagert. Während mittels des Wasserbadofens die Temperierung des Kolbens sichergestellt wird, erzeugt das magnetische System der Anlage die Durchmischung für die Homogenisierung der verschiedenen Gassubstanzen. Dabei

wirkt der Magnetrührer durch den Wasserbadofen hindurch, was im Vergleich zu einem Trockenschrankofen, bei dem dies nicht funktioniert, ein entscheidender Vorteil ist. Wie sowohl die Schemaskizze als auch das Realbild der Anlage zeigen, befindet sich der größte Teil des Kolbenkörpers im Wasserbad. Die drei Hälse an denen noch verschiedene Stopfen aufgesetzt sind befinden sich hingegen in einer Luftphase über dem Wasser. Dies resultierte zwangsläufig aus den Größenverhältnissen von Kolben und Ofen bringt aber den Vorteil mit sich, dass Wasser nicht durch den Schliff zwischen Kolbenhals und Stopfen in den Kolben eindringen kann.

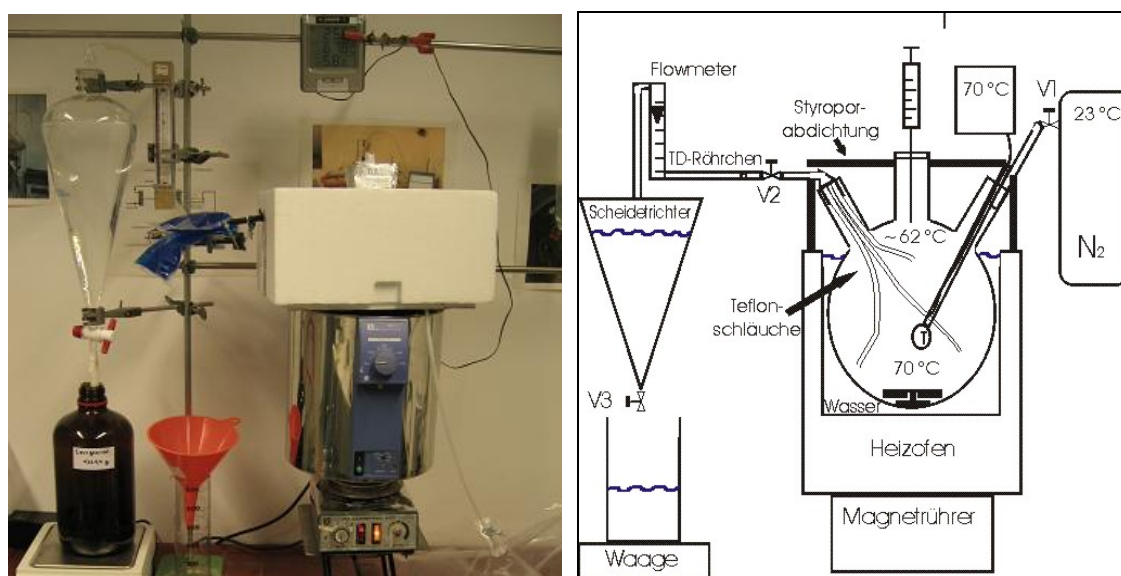


Abbildung 9: Realbild und Schemazeichnung der Kalibrationsanlage

An einem Seitenhals des Glasbehälters befindet sich ein Teflonschlauch, der zu einem mit Stickstoff 4.8 gefüllten Gaskissen (Tedlarbeutel) mit einem Maximalvolumen von 25 Litern führt. Am Tedlarbeutel selber befindet sich zum Schlauch hin ein Ventil. Durch den selben Kolbenhals wurde zudem durch Umlöten des Außenfühlers eines Thermohygrometers ein Temperatursensor im unteren Bereich des Kolbens integriert. Das Kabel des Außenfühlers ist dabei durch ein dünnes Glasrohr umschlossen, so dass es durch Eigenemissionen nicht zu unerwünschten Blindwerten führen kann. Der Sensor, der sich außerhalb des Glasrohres und innerhalb des Kolbens befindet, wurde aus gleichen Gründen mit Teflonband umwickelt, so dass auch hier die Eigenemissionen möglichst gering gehalten werden.

Der zweite Seitenhals bildet die Entnahmestelle für das Prüfgas. Drei dünne und unterschiedlich lange sowie mehrmals angekerbte Teflonschläuche führen von verschiedenen Bereichen des Kolbens aus diesem heraus. Die Perforationen sowie die

unterschiedlichen Längen bewirken eine Entnahme des Prüfgases aus verschiedenen Stellen des Kolbens, wodurch die Durchmischung weiter gefördert wird. Die drei dünnen Teflonschläuche werden in einen Vitonschlauch zusammengeführt. An diesem wird das Thermodesorptionsröhrchen (TD-Röhrchen) bei der Probenahme angeschlossen. Für die Injektion ist der mittlere Kolbenhals vorgesehen. Hier wurde auf einem Reduzierstück ein Septum befestigt, durch welches die Beimengung injiziert wird. Alle drei Kolbenhälse werden mit einem Styropordeckel umschlossen, so dass die durch das Wasserbad erzeugte Wärme auf den ganzen Kolben wirkt und Kältebrücken vermieden werden.

Funktionsprinzip

Vor der Inbetriebnahme der Anlage wurde der Kolben mit einem Gemisch aus Trimethylchlorsilan (10%) und Toluol (90%) über 24 Stunden silanisiert. Anschließend wurde der Kolben noch bei etwa 100 °C in einem Trockenschrank ausgeheizt (Reinigungsschritt). Das Funktionsprinzip der Anlage ist nun folgendes:

Zuerst erfolgt mittels einer Pumpe eine Durchspülung des Kolbens mit Stickstoff (4.8) aus dem Tedlarbeutel. Danach wird mit einer Hamiltonspritze die Beimengungen in die zuvor temperierte Anlage in einem statischen Zustand injiziert. Die Ventile V1 und V2 in Abbildung 9 sind dabei geschlossen. Nach einigen wenigen Minuten, in denen eine Durchmischung und die Temperaturanpassung der Beimengung erfolgt, wird das TD-Röhrchen angeschlossen und die Ventile V1 und V2 geöffnet. Danach wird mittels einer Scheidetrichterpumpe (Pumpwirkung durch Schwerkraftwirkung des Wassers in dem Trichter) [UHDE, 1998] das Prüfgas aus dem Kolben gesogen, wobei es nach dem unter Kapitel 2.6 beschriebenen Prinzip einer permanenten Verdünnung des nachströmenden Stickstoffs ausgesetzt ist.

Mit Hilfe der mathematischen Zusammenhänge (Formeln (6) und (8)) kann später eine Rückrechnung der gemessenen Konzentration auf eine analytische Ausgangskonzentration eines quasi-statischen Anfangszustandes errechnet werden. Somit könnten – und das gilt es analytisch nachzuweisen - aus einem 2600 ml fassenden Kolben je nach eingestellter Anfangskonzentration (dies hat in dem Zusammenhang Auswirkungen auf die Nachweisgrenzen) ein Vielfaches des Kolbenvolumens zur Kalibration verwendet werden (vgl. Tabelle 6).

Diese Lösung wurde deshalb hinsichtlich einer praktischen Umsetzung favorisiert, weil sie mit einfachen Mitteln und mit bereits vorhandenen Laborgeräten umsetzbar war und

weil der Nachteil einer geringen Kalibrationsmenge durch die Rückrechnung ausgeglichen werden konnte.

Tabelle 6: Vor- und Nachteile der Dreihalskolbenapparatur

Drehhalskolbenapparatur mit Wasserbadtemperierung	
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - geringer apparativer Aufbau - Temperierung möglich (mit Wasser bis 70°C / mit Sand auch höher) - Einfaches Durchmischungsprinzip - Kombinierbar mit Permeationsmethode - kleine Anlage aber ein Vielfaches des Volumens ist verwendbar - Definierte Verdünnungen wegen der e-Fkt.-Abnahme
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - geringes Kolbenvolumen

2.7.2 Alternativer Lösungsansatz mittels Gaschromatographen

Einen weiteren Ansatz zur Umsetzung einer Kalibrationsanlage bildet die Möglichkeit der Verwendung eines (nicht mehr zur Messung verwendeten) Gaschromatographen (GC), bei dem mindestens der Autosampler, der Injektor sowie die Heizeinrichtung, insbesondere der Ofen funktionieren sollte. Ein Detektor ist für diese Umsetzung nicht erforderlich, jedoch sollte ein Trägergaszufluss bereit stehen. Die Methode wird im Folgendem lediglich theoretisch erörtert, da die Durchführungen praktischer Versuche im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren.

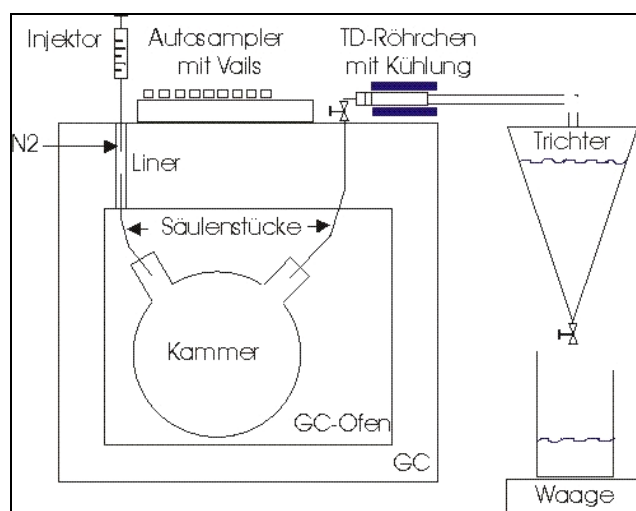


Abbildung 10: Schemazeichnung der alternativen GC-Kalibrationsanlage

Abbildung 10 demonstriert den Versuchsaufbau. Kernstück bildet dabei der GC mit seinem Ofen, in dem sich üblicherweise die Trennsäule befindet und der eine zeitnahe und auf 1 °C genau ausgerichtete Temperaturregelung ermöglicht. Statt der gewickelten

Säule befindet sich nun ein Kolben als Prüfgasbehälter im Ofen. Unter Umständen muss hierzu der Ofenraum vergrößert werden. Dies kann beispielsweise im Austausch der Ofentür durch einen Ofenkasten mit Türscharnieren erfolgen, wobei jedoch auf eine gute Wärmedämmung zu achten ist.

Zum Glaskolben hin und auch von ihm fort können möglichst kurze Säulenstücke verwendet werden, wobei die eine Säule vom Injektor kommt und die andere zum Probenahmeröhrchen außerhalb des GC führt. Durch Verwendung des Autosamplers und der Injektoreinrichtung können mehrere Einzelsubstanzen oder unterschiedliche Substanzgemische direkt injiziert und zum Verdampfen gebracht werden. Gegenüber der manuellen Injektion bei der vorherigen Testgasanlage führt das automatische Einspritzen inklusive Trägergasstrom (hier N₂) voraussichtlich zu einer Genauigkeitssteigerung. Der Betrieb einer solchen GC-Prüfgasapparatur ist je nach zur Verfügung stehendem GC mit Temperaturen bis zu 300 oder 350 °C möglich. Dies würde vermutlich Vorteile hinsichtlich schwerflüchtiger Substanzen mit sich bringen.

Eine umfassende Zusammenstellung der Vor- und Nachteile dieses Lösungsvorschlages findet sich hierzu in Tabelle 7.

Tabelle 7: Vor- und Nachteile GC-Prüfgasapparatur

GC-Prüfgasapparatur gegenüber Dreihalskolbenapparatur	
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - Autosampler erleichtert Injektion - größere Genauigkeit beim Dosiervolumen - Kalibrationsgastemperatur bis 350 °C - sehr genaue Temperatureinregelung - Homogene Temperaturverteilung innerhalb des Kolbens
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - Realisierung der Durchmischung innerhalb des Kolbens - Anschlüsse zwischen Säulen und Kolben (da kein Gewinde) - Material innerhalb des Ofens muss auch die Temperaturen bis zur 350 °C aushalten (sonst besteht der obige Vorteil nicht) - Unterschiedliche Temperaturen führen zu unterschiedlicher thermischer Ausdehnung, die ggf. den Glaskolben zum Springen bringen kann. - Kühlung des heißen Gasgemisches zum Probenahmeröhrchen (zu späte Kühlung verhindert die Adsorption der Substanzen / zu frühe Kühlung bewirkt u.U. Kondensations- und Senkeffekte)

3 Auswahl der Luftschadstoffe

In diesem Kapitel werden die in den Messreihen verwendeten Kalibrationssubstanzen vorgestellt. Bei der Erstellung der Auswahl wurde versucht Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften für die Messreihen in einer Analysenpalette zusammenzustellen. Die Auswahlkriterien sowie eine tabellarische Zusammenstellung der Messsubstanzen werden nun als erstes in Kapitel 3.1 aufgeführt. Danach werden die Luftschadstoffe der Reihe nach in Kapitel 3.2 vorgestellt, wobei neben allgemeinen Informationen insbesondere auf ihr Vorkommen (Häufigkeit, typischer Konzentrationsbereich, Quelle) und auf einige toxikologische Daten eingegangen wird.

3.1 Auswahlkriterien und Substanzauswahl

Für die Auswahl der Prüfsubstanzen dienten die nachfolgend aufgeführten Kriterien ohne eine besondere Prioritätenfolge:

- Siedetemperatur → eine große Streubreite (von 69°C bis 340 °C) war wünschenswert
- Polarität → polare und unpolare Substanzen
- Innenraumschadstoff → Häufigkeit des Auftretens oder Relevanz des Gefährdungspotenzial
- Substanzklassen → Zugehörigkeit zu unterschiedlichen Substanzklassen
- Nachweisverfahren → Die Substanzen sollten mit einem analytischen Verfahren nachweisbar sein.

Ausgewählt wurden Substanzen, die sich mittels TD-GC/MS nachweisen lassen, da hier derzeit weiterer Forschungsbedarf besteht. Die meisten von ihnen zählen zu den so genannten VOC (volatile organic compounds), also zu den leichtflüchtigen organischen Verbindungen. Als Lösemittel treten mehrere von ihnen durch Verwendung moderner Bauchemikalien oder beim Einsatz von Bauprodukten oder als Emissionen aus Bedarfsgegenständen in Innenräumen auf.

Die bewusst gewählte große Streubreite bei den Siedetemperaturen sollte helfen, den Wirkungsbereich der Temperierungseinheit der Kalibrationsanlage hinsichtlich der Wiederfindungen der Substanzen einzuschätzen zu lernen. Stoffe unterschiedlicher

Polarität und unterschiedlicher Substanzklassenzugehörigkeit sollten der Anlage hinsichtlich der Stoffflexibilität gleich ein breites Spektrum abverlangen.

Auf der Basis der oben aufgeführten Auswahlkriterien wurden die in Tabelle 8 aufgelisteten Substanzen ausgesucht.

Tabelle 8: Auswahl der Messsubstanzen, geordnet nach Siedetemperatur [RÖMPP]

Pos.	Substanzen	Ts / °C	Polarität	Stoffklasse	Aggregatzust. (23°C)	Sonstiges
1	n-Hexan	69	-	Alkan	flüssig	
2	1,2-Dichlorethan	83	-	Halogenalkan	flüssig	krebserzeugend
3	Styrol	145		Aromat	flüssig	
4	α -Pinen	156	-	Terpen	flüssig	
5	EGMB	171	+	Glykolderivat	flüssig	
6	Dichlorhydrin	175	+	Halog. Alkohol	flüssig	krebserzeugend
7	Nonanal	192	+	Aldehyd	flüssig	
8	n-Hexansäure	205	+	Fettsäure	flüssig	
9	Naphthalin	218	-	Aromat	fest	krebsverdächtig
10	Benzothiazol	227		Aromat	flüssig	
11	EGMP	245	+	Glykolderivat	flüssig	
12	BHT	265	+	Alkylphenol	fest	
13	DBP	340	+	Phthalat	flüssig	

Die Substanzauswahl hatte großen Einfluss auf die Volumendimensionierung der Anlage. Da im Bereich der VOC-Analytik mit dem angewandten Nachweisverfahren lediglich Probenahmeholumina von bis zu 4 Litern benötigt werden, reicht ein geringes Kalibrationsvolumen für die praktische Umsetzung der Anlage aus.

3.2 Beschreibung der Messsubstanzen

n-Hexan (CAS Nr.: 110-54-3)

n-Hexan ist von den ausgewählten Substanzen diejenige mit dem niedrigsten Siedepunkt. Dieser liegt bei einer Temperatur von 69 °C. Es ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit mit schwachem Geruch und gehört zur Stoffklasse der n-Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe) [RÖMPP]. Es zählt daher (innerhalb der VOC) zu den aliphatischen Lösemitteln.

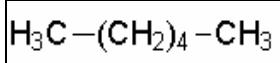


Abbildung 12: Strukturformel von n-Hexan

Der Nachweis in der Raumluft erfolgt häufig, jedoch dann meistens in geringeren Konzentrationen als bei den aromatischen Lösungsmitteln [AGÖF, 2007]^a. Die neue Orientierungswertliste der AGÖF nennt in diesem Zusammenhang einen Normalwert von $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen Auffälligkeitswert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Innenraumkonzentrationen [AGÖF, 2007]^b. Der MAK-Wert liegt bei 50 ppm [DFG, 1997].

Hexandämpfe können zu Schwindelerscheinungen, Kopfschmerzen, zu Übelkeit und Erbrechen sowie zur Reizung der Augen und der Luftröhre führen. Eine chronische Exposition kann Nervenschädigungen bewirken [RÖMPP].

Einsatz findet n-Hexan hauptsächlich als organisches Lösemittel (z.B. als Styroporkleber). Darüber hinaus kommt es als Verdünnungsmittel für schnell-trocknende Lacke und Druckfarben zur Anwendung.

Besonders wegen seiner niedrigen Siedetemperatur und als Vertreter der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurde n-Hexan für die Messungen ausgewählt.

1,2-Dichlorethan (DCE) (CAS Nr.: 107-06-2)

1,2-Dichlorethan ist eine nicht natürlich vorkommende, farblose, leicht brennbare, flüchtige und giftige Flüssigkeit mit chloroformartigem Geruch. Bei dieser synthetischen Substanz handelt es sich um einen zweifach chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoff (vgl. Abbildung 13), der in Wasser nur schwer löslich, mit organischen Lösemittel jedoch gut mischbar ist.

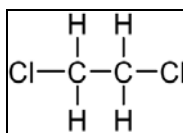


Abbildung 13: Strukturformel von 1,2-Dichlorethan

DCE wurde als krebserzeugende Substanz mit der EU-Deklination Carc. Cat. 2 eingestuft. Darüber hinaus wirkt es reizend auf die Augen, die Atmungsorgane und auf die Haut [FOBIG, 2006].

Ein Anwendungsbereich dieser Substanz findet sich bei der Herstellung von Vinylchlorid [FOBIG, 2006]. Darüber hinaus kommt 1,2-Dichlorethan in Abbeizmitteln, als Lösungsmittel für Harze und in Asphalt und Bitumen vor [RÖMPP]. Ein AGÖF-Wert, ein NIK-Wert oder ein anderer Referenzwert für den Innenraum liegt, soweit bekannt, nicht vor. Eine für das BREMER UMWELTINSTITUT durch die Firma FoBIG [2006] erstellte toxikologische Ableitung hinsichtlich eines orientierenden

Innenraumrichtwertes führt auf Basis eines noch zu akzeptierenden zusätzlichen Krebsrisikos zu einem vorsorgeorientierten Richtwert von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Grund für die Auswahl von DCE war einerseits die relativ geringe Siedetemperatur, andererseits das von dieser Substanz ausgehende Gefährdungspotenzial.

Styrol (CAS Nr.: 100-42-5)

Styrol gehört zu der Gruppe der Aromaten und ist eine farblose, entzündliche und süßlich riechende Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von $145 \text{ }^\circ\text{C}$. Während es in Wasser nur begrenzt löslich ist, lässt es sich in den meisten organischen Lösemitteln gut lösen [RÖMPP].

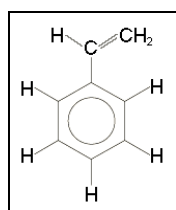


Abbildung 14: Strukturformel von Styrol

Styrol dämpfe wirken auf die Augen und die Atemwege reizend.

In vielen Kunststoffen, besonders bei der Herstellung von Polystyrol (z.B. Styropor[®]) wird Styrol verwendet. Es ist darüber hinaus eines der wichtigsten Monomere zur Herstellung von Thermoplasten und wird in Gebäuden in Styrol-haltigen Dichtungs- und Dämmmaterialien verwendet [WEIS et.al., 2001]. In sehr geringen Mengen ist Styrol als Zusatzstoff in Parfüms zu finden. Es wird zudem in Gummi und Medikamenten eingesetzt und ist außerdem ein Lösemittel, welches zur Herstellung von Polyesterharzen benötigt wird [RÖMPP] [DFG, 1987]. Styrol gilt darüber hinaus als wichtiges Zwischenprodukt in der chemischen Industrie.

Eine durch die Kommission „Innenraumhygiene“ des Umweltbundesamtes (IRK) einberufene ad-hoc Arbeitsgruppe zur Ableitung für Richtwerte für die Innenraumluft, die aus Mitgliedern der IRK und AGLMB besteht, hat auf der Basis des 1999 vorgestellten Basisschemas [AD-HOC ARBEITSGRUPPE, 1996] für Styrol einen Richtwert II (RW II / Handlungswert) von $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen RW I (Vorsorgewert) von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abgeleitet [SAGUNSKI, 1998]. Die AGÖF Orientierungswertliste gibt für Styrol einen Normalwert von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen Auffälligkeitwert von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Innenraumkonzentrationen an [AGÖF, 2007]^b. Der MAK-Wert liegt bei $86.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [DFG, 2001].

Styrol wurde als aromatischer Vertreter mit geringer bis mittlerer Siedetemperatur wegen seines Vorkommens im Innenraum ausgewählt.

α -Pinen (CAS Nr.: 80-56-8) Racemat, (CAS Nr.: 7785-70-0) (+)- α -Pinen, (CAS Nr.: 7785-26-4) (-)- α -Pinen α -Pinen (2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-em) ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 156 °C und gehört zu den Terpenen. Von diesem zyklischen Kohlenwasserstoff existieren zwei Enantiomere ((+)- α -Pinen und (-)- α -Pinen) mit Unterschieden in ihren biologisch-toxikologischen Wirkungsstärken. [MERSCH-SUNDERMANN, 2007] α -Pinen wirkt auf Augen und Haut reizend. Eine Sensibilisierung durch Hautkontakt ist darüber hinaus möglich.

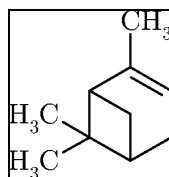


Abbildung 15: Strukturformel von α -Pinen

Pinene im Allgemeinen kommen in ätherischen Ölen, so besonders in Nadelhölzern als natürlicher Inhaltsstoff vor (lat.: pinus = Kiefer) [RÖMPP]. So wird α -Pinen als Duftstoff, in Reinigungsmitteln sowie als Lösemittel in Lacken und Klebern, Farben, Wachsen und Ölen eingesetzt.

Für bityklische Terpene mit der Leitsubstanz α -Pinen liegt der RW II bei einem Wert von 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und der RW I bei 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für den Innenraumbereich [SAGUNSKI et.al., 2003]. Die AGÖF [2007]^b gibt lediglich für das (+)- α -Pinen Orientierungswerte für Innenraumkonzentrationen an. Der Normalwert beträgt dabei 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, der Auffälligkeitswert 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Der MAK-Wert liegt bei 560 mg/m^3 .

Die Freisetzung von α -Pinen aus verstärkt im Innenraum eingesetzten Hölzern oder Holzwerkstoffen wurde in den letzten Jahren viel hinsichtlich der gesundheitlichen Auswirkungen diskutiert. Aus dieser aktuellen Diskussion heraus wurde es in die Auswahl mit aufgenommen.

EGMB (Etylenglykolmonobutylether / 2-Butoxy-2-ethanol) (CAS Nr.: 111-76-2)

EGMB ist eine farblose und nur schwer entzündliche Flüssigkeit mit schwachem etherischem Geruch und einer Siedetemperatur von 171 °C. Es zählt zu den Glykolderivaten und dient häufig als Ersatzstoff für flüchtige Lösemittel.

Konzentrierte EGMB-Dämpfe sowie die Flüssigkeit bewirken Reizungen der Schleimhäute. Eine Störung des Zentralnervensystems ist darüber hinaus möglich [BGIA, 2007].

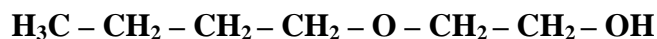


Abbildung 16: Strukturformel von EGMB

Verwendet wird 2-Butoxy-2-ethanol besonders in der Lackindustrie als Löse-, Verdünnungs- und Veredelungsmittel. Im Innenraumbereich taucht es als Lösemittel in mehreren Bauchemikalien auf [BGIA, 2007].

Die AGÖF-Orientierungswertliste für den Innenraumbereich gibt einen Normalwert von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen Auffälligkeitswert von $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an [AGÖF, 2007]^b.

Dichlorhydrin (1,3-Dichlor-2-propanol) (CAS Nr.: 96-23-1)

Dichlorhydrin ist ein zweifach chlorierter Alkohol mit einer Siedetemperatur von 175°C . Bei Raumtemperatur ist es eine farblose Flüssigkeit mit phenolartigem Geruch. Akute Wirkungen können starke Reizungen der Schleimhäute, insbesondere der Augen und eine narkotische Wirkung sein. Darüber hinaus kann Dichlorhydrin die Leber schädigen und Nierenfunktionsstörungen verursachen, sowie Krebs erzeugen [BGIA, 2007].

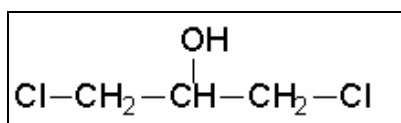


Abbildung 17: Strukturformel von Dichlorhydrin

Neben dem Einsatz als Lösemittel wird Dichlorhydrin zur Herstellung von Epoxidharzen und für eine flammenwidrige Textilausrüstung eingesetzt [BGIA, 2007]. Als Bestandteil von bzw. als Emission aus Bodenbelägen erhält es gelegentlich eine weitere Bedeutung. Es ist aufgrund des erheblichen Gefährdungspotenzials in die Auswahl mit aufgenommen worden, kommt allerdings in Innenräumen nur selten vor.

n-Nonanal (CAS Nr.: 124-19-6)

Das zur Gruppe der Aldehyde zählenden n-Nonanal (siehe Abbildung) mit einem Siedepunkt von 192°C ist eine farblose bis leicht gelbliche, wasserunlösliche Flüssigkeit. Es besitzt eine niedrige Geruchsschwelle und hat zitrusartigen Geruch [RÖMPP].

Nonanal wirkt ebenfalls reizend auf Augen, Atmungsorgane und auf die Haut. Es wird typischerweise in Arzneimitteln und als Duftstoff eingesetzt [RÖMPP]. Als Emittent kommt aber auch Holz und insbesondere Produkte, die Leinöl enthalten, in Frage.

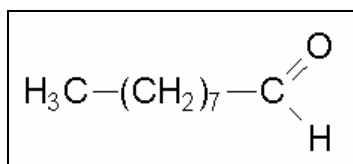


Abbildung 18: Strukturformel von *n*-Nonanal

Der Normalwert der AGÖF Orientierungswertliste für Innenraumkonzentrationen liegt bei 6 µg/m³, der Auffälligkeitswert bei 10 µg/m³. Nonanal hat eine niedrige Geruchsschwelle [AGÖF, 2007]^b.

n-Hexansäure (CAS Nr.: 142-62-1)

Bei der *n*-Hexansäure handelt es sich um eine farblose bis leicht gelbliche sowie ölige Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch. Die Capronsäure, wie die *n*-Hexansäure auch genannt wird, wird zur Gruppe der Fettsäuren gezählt. Ihre Siedetemperatur liegt bei 205 °C. *n*-Hexansäure ist nahezu unlöslich in Wasser, jedoch löslich in Alkoholen und in Ether. Die *n*-Hexansäure ist als ätzend wirkend eingestuft [RÖMPP].

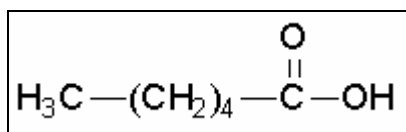


Abbildung 19: Strukturformel der *n*-Hexansäure

AGÖF-Orientierungswerte liegen hierfür derzeit nicht vor, da die Datenbasis bislang zu gering war. Jedoch sind aus den vorhandenen Datensätzen die Perzentilwerte angegeben. So wurde für *n*-Hexansäure ein 50-Perzentilwert von 8 µg/m³ und ein 90-Perzentilwert von 15 µg/m³ aufgeführt [AGÖF, 2007]^b.

Naphthalin (CAS Nr.: 91-20-3)

Naphthalin ist ein bityklischer aromatischer Kohlenwasserstoff (vgl. Abbildung) mit teerartigem Geruch und gehört zu den beiden Stoffen der Auswahl, die bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen. Es gilt als gesundheitsschädlich, umweltgefährlich und krebverdächtig. Der weiße Feststoff bildet bei Temperaturen oberhalb der 80°C eine farblose Flüssigkeit. Der Siedepunkt liegt bei 218 °C. Naphthalin gehört zudem zu der Gruppe der 16 EPA-PAK [RÖMPP].

Neben der bereits angesprochenen vermuteten krebserregenden Wirkung bewirkt das Einatmen von Naphthalin unter Umständen Schleimhautreizungen, Übelkeit, Erbrechen sowie Kopfschmerzen und Verwirrheitszustände. Auf der Haut kann es zu starken

Reizungen und Dermatitis führen. Ebenso kann es die roten Blutzellen schädigen. Eine Schädigung der Augenhornhaut sowie der Leber und der Nieren ist möglich [SAGUNSKI et.al., 2004].

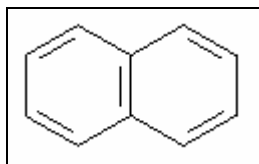


Abbildung 20: Strukturformel von Naphthalin

Enthalten ist Naphthalin beispielsweise in Teerprodukten (z.B. teerhaltiger Kleber), die häufig im Gebäudebau (z.B. zu Abdichtungszwecken) eingesetzt wurden und daher für Innenraumlufkonzentrationen eine Relevanz aufweisen [AGÖF, 2007]^c. Ein weiteres Anwendungsgebiet war beispielsweise die Mottenbekämpfung (Mottenkugeln) [SAGUNSKI et.al., 2004].

Der durch die ad-hoc Arbeitsgruppe angegebene Wert für den RW II beträgt für Naphthalin $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und der RW I $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [SAGUNSKI et.al., 2004]. Die AGÖF-Orientierungswertliste gibt für den Innenraumbereich einen Normalwert von $< 0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen Auffälligkeitwert $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an [AGÖF, 2007]^b.

Aufgrund der Häufigkeit des Vorkommens im Innenraum sowie der dann auch teilweise erhöht auftretenden Konzentrationen ($> 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurde Naphthalin ausgewählt. Ein weiterer Grund war der Umstand, dass Naphthalin im Bremer Umweltinstitut mit mehreren analytischen Verfahren nachgewiesen werden kann, so dass ein Vergleich durch die Verwendung der Kalibrationsanlage vereinfacht wird. (Der Vergleich ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.)

Benzothiazol (CAS Nr.: 95-16-9)

Das 1,3-Benzothiazol ist eine weitere farblose bis braune Flüssigkeit mit der Siedetemperatur von $227 \text{ }^\circ\text{C}$. Es ist ein Aromat, der in Wasser nur wenig, in Ethanol und Schwefelkohlenstoff jedoch leicht löslich ist.

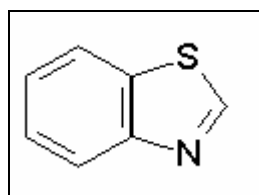


Abbildung 21: Strukturformel von Benzothiazol

Relevante Innenraumquellen bzw. Vorkommen konnten ebenso wenig wie Richtwerte

für Innenraumluftkonzentrationen in der Literatur recherchiert werden. Der Gebrauch dieses Stoffes beschränkt sich hauptsächlich auf industrielle Anwendungen [RÖMPP]. Eigene messtechnischen Erfahrungen des BREMER UMWELTINSTITUTES wiesen Benzothiazol jedoch in Verbindung mit Synthetikgummi nach, von dem es emittiert wird. Dies geht oft einher mit einem charakteristischen unangenehmen Geruch, der häufig zu Beschwerden führt, weswegen es auch in die Untersuchungsauswahl aufgenommen wurde.

EGMP (Etylenglykolmonophenylether) (CAS Nr.: 122-99-6)

Mit einer Siedetemperatur von 242 °C liegt EGMP bereits im oberen Siedetemperaturbereich der ausgewählten Substanzen. Der Glykolether ist eine farblose Flüssigkeit mit schwach aromatischem Geruch und einer geringen Wasserlöslichkeit. Die Abbildung 22 zeigt den strukturellen Molekülaufbau [BGIA, 2007].

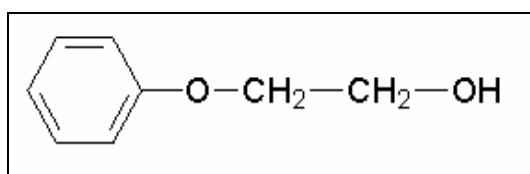


Abbildung 22: Strukturformel von EGMP

EGMP wirkt auf die Augen reizend und weist ein geringes hautirritatives Wirkpotenzial auf. Unter bestimmten Expositionsbedingungen kann es Funktionsveränderungen des Nervensystems hervorrufen. In seltenen Fällen führt es zu allergischen Hautreaktionen. Einsatz findet EGMP beispielsweise als Konservierungsmittel in der Kosmetikindustrie, sowie als Lösemittel und für organische Synthesen.

In der Orientierungswertliste der AGÖF ist der Normalwert mit 5 µg/m³ und der Auffälligkeitswert mit 10 µg/m³ aufgeführt [AGÖF, 2007]^b.

BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol / Butylhydroxytoluol) (CAS Nr.: 128-37-0)

BHT ist die zweite ausgewählte Substanz, die bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegt. Als Feststoff liegt es in Form farbloser und geruchsloser Kristalle vor. Der Siedepunkt liegt bei 265 °C. In Wasser ist BHT unlöslich, nicht jedoch in Fetten, Ölen oder Alkoholen [RÖMPP].

Zu den akuten Wirkungen zählen eine Reizwirkung der Haut sowie der Schleimhäute, neurale Störungen sowie Lungenschädigungen und Beeinflussungen der Blutgerinnung [BGIA, 2007].

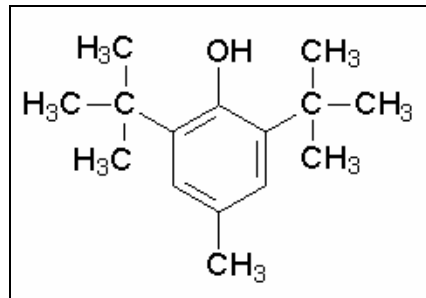


Abbildung 23: Strukturformel von BHT

Verwendung findet BHT als Stabilisator bei der Herstellung mancher Kunststoffe und bei der Herstellung von Synthekautschuk. Als Oxidationsschutzmittel wird es in Klebstoffen, für Mineralölprodukte für Tierfuttermittel oder in der kosmetischen Zubereitung eingesetzt [BGIA, 2007].

DBP (Dibutylphthalat) (CAS Nr.: 84-74-2)

DBP gehört zur Substanzklasse der Phthalate, also zu den Weichmachern und ist eine ölige Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von 340 °C, womit durch sie der oberste Siedebereich der Messsubstanzen festgelegt wurde. Die farblose bis gelbliche Flüssigkeit besitzt einen leicht esterartigen Geruch [FOBIG, 2006].

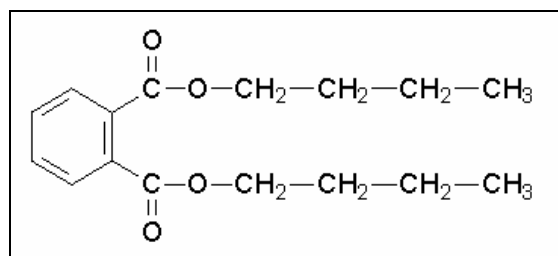


Abbildung 24: Strukturformel von DBP

Von der EU wurde DBP als reproduktionstoxisch eingestuft. Die R-Sätze geben in diesem Zusammenhang an, dass DBP das Kind im Mutterleib schädigen und die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen kann. Die akute Toxizität ist jedoch gering [FOBIG, 2006; BGIA, 2007].

Die AGÖF-Orientierungswertliste für den Innenraumbereich gibt einen Normalwert von 30 µg/m³ und ein Auffälligkeitswert von 200 µg/m³ an [AGÖF, 2007]^b. Die Firma FoBIG [2006] gibt einen toxikologisch abgeleiteten orientierenden Richtwert für Innenraumbelastungen von 2 µg/m³ an, mit dem hinreichend Schutz vor Reizwirkungen gegeben sein soll [FOBIG, 2006].

4 Materialien und Methoden

Wie eingangs bereits erwähnt schließt die Entwicklung eines Kalibrationsverfahrens nicht nur den Bau einer Kalibrationsanlage zur Prüfgasherstellung, sondern auch Arbeitsschritte, wie das Ansetzen des Injektionsgemisches und der Messstandards, Probenvorbereitungsschritte oder die eigentliche Messung mit der dazugehörigen Auswertung mit ein. Daher werden in diesem Kapitel die wichtigen Laborarbeitsschritte sowie die verwendeten Geräte des Kalibrationsverfahrens beschrieben.

4.1 Ansetzen des Kalibrationsstandards

Die 13 Kalibrationssubstanzen wurden zu einer gemeinsamen Standardlösung angesetzt. Das Ansetzen geschah aufgrund der höheren Genauigkeit gravimetrisch. Dazu wurden zuerst die beiden nacheinander eingewogenen Festsubstanzen (Naphthalin und BHT) mit Hilfe eines Wägeschiffchens durch Abspülen mit Ethanol in einen 50 ml Messkolben überführt¹.

Die 11 Flüssigkeiten hingegen wurden mit Hilfe einer Hamiltonspritze einzeln eingewogen und in den selben 50 ml Messkolben gegeben. Abschließend wurde der Kolben bis zur 50 ml Eichmarke mit Ethanol aufgefüllt. Das so angesetzte Substanzgemisch stellt die Mutterlösung des Kalibrationsstandards für die erbaute Prüfgasanlage dar. Die Daten zu den Einwaagen sowie Dichteinformationen der Substanzen befinden sich im Anhang II.

4.2 Arbeitsschritte an der Kalibrationsanlage

Kalibrationsvorbereitung

Um das Potenzial der Senkenbildung an der Glaswand des Kolbens zu reduzieren, wurde die Oberfläche des Kolbens vor der ersten Inbetriebnahme der Anlage mit einem Gemisch aus Trimethylchlorsilan (10%) und Toluol (90%) über mehr als 24 Stunden silanisiert.

¹ Das Ansetzen des Standards erfolgte durch eine Laborfachkraft, um bei Bedarf eine höhere Vergleichbarkeit zu anderen VOC-Standards zu erzielen, die durch die selbe Laborfachkraft angesetzt wurden.

Vor jeder Messreihe wurde der gesäuberte Kolben auf eine Temperatur von knapp unter 70 °C erhitzt. Dabei wurde das Ventil V2 (vgl. Abb. 9, Seite 27) an der Entnahmestelle des Kolbens bis zum Erreichen der 70 °C offen gelassen, um den ansonsten durch die thermische Ausbreitung entstehenden Überdruck zu verhindern. Der Rührkern verwirbelte bereits die Luft.

Nach dem Aufheizen der Kalibrationsluft wurde diese langsam abgepumpt und größtenteils und kontinuierlich durch den nachströmenden und reineren Stickstoff ersetzt. Insgesamt wurden so etwa 15 Liter Luft durch den Kolben gespült. Dieser Vorgang sollte weitere Verunreinigungen aus dem Kalibrationssystem herausholen. Der Luftaustausch erfolgte so langsam, dass im Kolben keine markante Temperaturabnahme gemessen werden konnte.

Entnahme des Anlagenblindwertes

Nach der Kalibrationsvorbereitung wurden die Ventile V1 und V2 geschlossen und der Styropor[®]-Deckel zur Wärmedämmung auf die Anlage gesetzt. Ein Thermodesorptionsröhrchen wurde zwischen Entnahmestelle und der rein mechanisch wirkenden Pumpe angebracht. Bei diesem Vorgang war stets darauf zu achten, dass das geriffelte Ende des Röhrchens zur Kalibrationsanlage zeigt, was hinsichtlich des Desorptionsprozesses mittels TD-GC/MS eine hohe Relevanz hatte. Ein Kühlakku wurde um das Röhrchen gelegt, um die 70 °C warme Prüfgastemperatur im Röhrchen schlagartig abzukühlen, damit möglichst eine vollständige Adsorption und kein Substanzdurchbruch erfolgt.

Danach wurden die Ventile V1 bis V3 der Reihe nach geöffnet, wobei über das Ventil V3 der Flow auf 200 ml/min eingeregelt wurde. Stickstoff 4.8 strömte durch den durch die Sogwirkung erzeugten Unterdruck in den Kolben nach. Beendet war die Entnahme des Anlagenblindwertes nach ungefähr 500 ml Probevolumen (ca. 2,5 min). Das genaue Entnahmevolumen konnte über die gravimetrisch bestimmte Verlustwassermenge der Pumpe bei einem genäherten Dichtewert für Wasser von $\rho = 1 \text{ mg/dm}^3$ (Umgebungstemperatur lag bei 22 °C) errechnet werden. Das Thermodesorptionsröhrchen des Anlagenblindwertes wurde danach mit Swagelock[®]-Verbindungen dicht verschlossen und bis zur TD-GC/MS-Messung, maximal eine Woche lang, bei Raumtemperatur gelagert.

Injektion

Von der Mutterlösung des Kalibrationsstandards wurden für die verschiedenen Versuche verdünnte Tochterlösungen (500 mg/l und 100 mg/l) angesetzt. Mit einer Hamiltonspritze (Firma: SEG, Volumenmaximum: 5 µl) wurde die Standardlösung bis

zur 2,6 µl – Marke angesogen. Dadurch ergibt sich ein Verhältnis vom Kolbenvolumen (2600 ml) zum Injektionsvolumen (2,6 µl) von 1:1.000.000. Dies entspricht in umgekehrter Weise dem Verhältnis der Konzentration der Standardlösung (500 mg/l bzw. 100 mg/l) zur Zielkonzentration im Kolben von (500 µg/m³ bzw. 100 µg/m³).

Mit der Hamiltonspritze wurde das angesogene Volumen bei verschlossenen Ventilen V1 bis V3 von oben über den mittleren Kolbenhals und durch ein Septum in die Kalibrationsanlage injiziert. Die Equilibrierungszeit zur Messung betrug etwa 5 Minuten.

Messungen

Danach erfolgte analog zur Blindwertentnahme die erste Messung auf ein Thermodesorptionsröhrchen, welches während der Entnahmezeit mit einem Kühlakku gekühlt wurde. Nach jeder Messung wurde das genau Entnahmenvolumen gravimetrisch über die ermittelte Verlustwassermenge der Pumpe errechnet. Zwischen den einzelnen Probennahmen ohne Neujektion verging jeweils eine Zeit von circa 3 Minuten zum Wechseln des TD-Röhrchens und zum Auffüllen der Wasserpumpe. In dieser Zeit waren alle 3 Ventile verschlossen.

Säubern der Anlage

Zwischen den Messreihen, also vor jeder Neudotierung der Anlage, wurden zwei verschiedene Säuberungsvarianten durchgeführt und durch die folgenden Anlagenblindwerte analytisch auf ihren Erfolg hin untersucht.

Bei der einen Variante wurde das System einfach mit circa 20 Liter Stickstoff (je nach injizierter Konzentration der vorangegangenen Messreihe) durchspült. Damit sollte eine so starke Verdünnung der Restkonzentrationen im Kolben erzielt werden, dass sie analytisch nicht mehr relevant, also kleiner als die Nachweisgrenze (vgl. Anhang II) ist.²

Die zweite Variante sah das Säubern der Anlageneinzelteile mit destilliertem Wasser, jedoch zum Schutz der silanisierten Oberflächen ohne mechanischer Kraftausübung, vor. Die Einzelteile wurden durch Ausheizen bei circa 80 bis 100 °C getrocknet.

² Bei einer Anlagenkonzentration von 500 µg/m³ ist nach Verdünnen mit 20 Litern Stickstoff nur noch eine Restkonzentration von < 0,3 µg/m³ übrig (Flow: 200 ml/min, V=2600 ml / Formel (6)). Die Nachweisgrenzen für die Messungen dieser Arbeit liegen i.d.R. bei 1 µg/m³ (vgl. Anhang II)

4.3 Probenvorbereitung

Interner Standard

Der Aufwand der Probenvorbereitung für Thermodesorptionsproben ist vergleichsweise gering. So reicht es aus, dass die bereits beprobten TD-Röhrchen unmittelbar vor dem Hineinlegen in die Thermodesorptionseinheit mit 0,5 µl des internen Standards durch Einspritzen mittels Hamiltonspritze dotiert werden. Als interner Standard wurde deuteriertes Toluol (Toluol D8, 10 mg/l, gelöst in Methanol) verwendet. Dieses wurde mittels Hamiltonspritze so injiziert, dass die Kanüle von der Probenahmeseite des Röhrchens (geriffeltes Ende) etwa 1 cm tief in dem Mehrbettadsorptionsmedium steckte.

Externer Standard

Neben dem internen Standard wurde für jede Messreihe ein externer Standard dotiert. So wurde ein unbeladenes Röhrchen mit 0,2 µl der mit 500 mg/l konzentrierten Standardlösung der 13 Testsubstanzen injiziert. Zusätzlich wurde der interne Standard (s.o.) hinzugegeben. Für jede Messreihe wurden ein bis zwei mit dem externen Standard beladene Röhrchen über das TD-GC/MS gemessen.

Analysenblindwert

Zu jeder Messreihe wurde ein Analysenblindwert mitgemessen. Dieser Analysenblindwert war jeweils ein nur mit dem Internen Standard (s.o) dotiertes Röhrchen.

4.4 Messsystem

Das Messsystem bestand aus einer Thermodesorptionseinheit (PERKIN ELMER ATD 400) gekoppelt mit einem Gaschromatographen (SHIMADZU GC-17A). Als Detektor wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (SHIMADZU QP-5000) eingesetzt.

Die auf den TD-Röhrchen in den Versuchen adsorbierten Schadstoffe werden in der Thermodesorptionseinheit bei einer Temperatur von 240 °C unter Verwendung von Helium 5.0 als Trägergas gezielt desorbiert und anschließend in der Kühlfalle bei -30 °C fokussiert. Durch einen schlagartigen Temperaturanstieg auf 270 °C gelangen die Substanzen auf die Säule (DB-MS 5, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) des Gaschromatographen, worüber das Substanzgemisch aufgetrennt wird. Neben der zeitlichen

Trennung der meisten Substanzen werden die Substanzen auch aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen im Doppelquadrupol-MS detektiert und von einem Rechnersystem aufgezeichnet. Hierzu befinden sich ergänzende Geräteangaben im Anhang III.

4.5 Auswertung

Die aufgezeichneten Daten wurden daraufhin bearbeitet und quantifiziert. Die Auswertung erfolgte zuerst in Form von Nachintegrationen über die vom Hersteller mitgelieferte Auswertesoftware (siehe Anhang III). Danach wurden die Daten in MICROSOFT Excel exportiert, worüber nach der folgenden Formel der Konzentrationswert C_{mess} errechnet wurde:

$$C_{\text{mess},i} = \frac{A_{\text{Probe},i} \cdot m_{\text{absolut},i}}{A_{\text{Std},i} \cdot V_{\text{Entnahme}}} \quad (12)$$

$A_{\text{Probe},i}$: Integrationsfläche der Probe der Substanz i

$A_{\text{Std},i}$: Integrationsfläche des Standards der Substanz i

$m_{\text{absolut},i}$: Absolute Standard-Einspritzmenge der Substanz i

V_{Entnahme} : Entnahmenvolumen aus der Kalibrationsanlage

Die Standard-Einspritzmenge einer jeden Substanz errechnet sich dabei aus der Einwaage der jeweiligen Substanz beim Ansetzen des Standards (Mutterlösung), der Reinheit RH der Substanz, einem Verdünnungsfaktor VF , der sich beim Erstellen der Tochterlösung ergab, dem Einspritzvolumen, sowie dem Ansatzvolumen der Mutterlösung nach folgender Formel:

$$m_{\text{absolut},i} = \frac{m_{\text{Einwaage},i} \cdot RH_i \cdot VF \cdot V_{\text{spike,Std.}}}{V_{\text{Std.-Ansatz}}} = \frac{m_{\text{Einwaage},i} \cdot RH_i \cdot 0,5 \cdot 0,2 \mu\text{l}}{50\text{ml}} \quad (13)$$

$m_{\text{Einwaage},i}$: Einwaage der Substanz i bei der Erzeugung der Standard-Mutterlösung

RH_i : Reinheit der Substanz i

VF : Verdünnungsfaktor (hier 0,5) für die Erstellung der Tochterlösung, die zum Spiken verwendet wurde

$V_{\text{spike,Std.}}$: Spikevolumen (hier 0,2 μl) für den Standard

$V_{\text{Std.-Ansatz}}$: Ansatzvolumen (hier 50 ml) beim Herstellen der Mutterlösung.

Die Auswertung über den externen Standard stellt eine Einpunktkalibration dar. Nach Berechnung des Wertes C_{mess} wurde mittels Formel (8) die Anfangskonzentration C_0 errechnet. Diesen Wert galt es mit der dotierten Konzentration zu vergleichen.

Der Analysenblindwert wurde bei der Auswertung stets mitberücksichtigt.

5 Messreihen

Der Mess- und Auswerteaufwand dieser Masterarbeit umfasste die Quantifizierung von jeweils 14 Substanzen auf 70 Thermodesorptionsröhrchen (ohne externen Standards und Analysenblindwert) bei insgesamt 14 Dotierungsversuchen.

5.1 Messschwierigkeiten

Nicht alle Messungen lieferten sinnvolle Ergebnisse. So gab es insbesondere nach den ersten Versuchsreihen sehr schlechte Analysenwerte, die sich durch Probleme an der Kalibrationsanlage ergaben. So war in diesem Zusammenhang schon bei den Probennahmen aus der Anlage visuell erkennbar, dass sich reichlich Kondensationswasser (chemisch wurde es nachgewiesen mit Kupfersulfat) am Ausgangsschlauch zum Thermodesorptionsröhrchen abschied. Die Chromatogramme dieser Messungen lieferten auffällig große und unregelmäßige Retentionszeitsprünge (fast bis zu einer Minute) bei vielen der 13 Substanzen. Die Wiederfindungen der Schadstoffe waren darüber hinaus, vermutlich aufgrund der Verdrängung durch das Wasser, ebenfalls sehr gering. Beide analytischen Beobachtungen ließen ebenfalls den Schluss auf in das TD-Röhrchen eingedrungenes Wasser zu, wobei jedoch andere Gründe nicht zwangsläufig auszuschließen waren.

In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage nach der Herkunft des Wassers, da doch die Kalibrationsanlage zuvor mit (wasserfreiem) Stickstoff 4.8 gespült wurde. Nach wenigen weiteren Versuchen stand fest, dass ein Eindringen des Wassers an den drei Hälsen durch den Schliff zwischen Kolben und Stopfen die Ursache dafür war. Die eindringende Feuchtigkeit ist vom Styropor[®]-Deckel zurückfließendes Heizwasser aus dem Ofen der Anlage gewesen, welches aufgrund seiner Temperatur (70°C) die Parafilmabdichtung über dem Schliff porös werden ließ und anschließend durch den porösen Parafilm und den Schliff eingedrungen ist.

Nach diesen ersten Erkenntnissen erfolgte ein kleiner Umbau der Anlage. So wurde insbesondere die Abdichtung über dem Schliff zusätzlich mit Klebeband und einer Verstärkung der Parafilmschicht durchgeführt. Zusätzlich wurde der Entnahmeweg aus dem Kolben zum TD-Röhrchen verkürzt und es erfolgte der Einbau der drei dünnen und

unterschiedlich langen Teflonschläuche in das Innere der Kalibrationsanlage, so dass eine größerer Homogenisierung mit besseren Wiederfindungen erzielt wurde.

Die daraufhin durchgeführten Messreihen, die gleich vorgestellt werden, ließen eine deutliche Ergebnisverbesserung beobachten.

Darüber hinaus gab es vereinzelt analytische Schwierigkeiten. So ergaben sich bei einigen Messungen Wiederfindungsraten des internen Standards von unter 30 %, während in den meisten Fällen Wiederfindungen von 75 bis 125 % erzielt wurden. Die Chromatogramme der Proben mit solch schlechten Wiederfindungen wiesen darüber hinaus häufig noch zwei weitere Effekte auf. So konnte in diesen Fällen Hexansäure meistens gar nicht nachgewiesen werden. Bei EGMB und 1,3-Dichlor-2-propanol waren die ansonsten spitzen Peaks stark verbreitert und abgeflacht. Sie wiesen darüber hinaus verkürzten Retentionszeiten auf. Alle anderen 10 Substanzen verhielten sich analytisch unauffällig.

Warum es vereinzelt zu diesen Effekten gekommen ist, konnte nicht geklärt werden. Auch eine Eingrenzung der Ursache auf die Kalibrationsanlage oder auf das TD-GC/MS war nicht möglich. Da die Ergebnisse dieser Proben aufgrund der beschriebenen Effekte hinsichtlich der Auswertung für die Kalibrationsanlage sehr fragwürdig erschienen, wurde die entsprechende Messreihe wiederholt.

5.2 Messreihen nach Anlagenumbau

Alle Messreihen liefen bei einer Temperatur von knapp unter 70 °C und dann stets nach gleichzeitiger Dotierung aller 13 Substanzen ab. Es wurde somit keine Einzelstoffkonzentrationen in der Anlage erzeugt. Das Entnahmevolument lag stets um einen Wert von 500 ml. Der Entnahmeflow betrug immer 200 ml/min und sollte die Realsituation bei den Probenahmen widerspiegeln.

Überprüft werden sollte anhand der Messungen die Rückrechenbarkeit der Messkonzentrationen auf die analytische Ausgangskonzentrationen des quasi-statischen Anfangszustandes mittels Formel (8). Daher wurden sowohl bei den Kalibrationskonzentrationen von 100 µg/m³ als auch von 500 µg/m³ jeweils eine Messreihe durchgeführt, bei der 5 Proben nacheinander (stetige Verdünnung) entnommen wurden.

Bei der höheren Dotierungskonzentration sollte darüber hinaus nach stärkerer Verdünnung, also nach der Entnahme einer größeren Volumenmenge, eine Probe entnommen werden. Hiermit sollten mögliche Grenzen (Entstehung eines zu großen

Fehlers) des Rückrechnungsverfahrens hinsichtlich des Verhältnisses von Entnahmenvolumen zu Anlagenvolumen abgeschätzt werden.

Des Weiteren sollte die Reproduzierbarkeit der Dotierung der Anlage mit den beiden oben genannten Konzentrationen überprüft werden. Daher wurden zu beiden Zielkonzentrationen 4 weitere Dotierungen mit jeweils 2 Messungen durchgeführt.

Bei der Dotierungskonzentration von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde bei den 5 Proben ein Durchbruchtest durchgeführt, bei dem jeweils ein 2. TD-Röhrchen in Reihe angeschlossen war. Die Ergebnisse der Durchbruchmessungen sollten bei Substanznachweisen mit dem Analysenblindwert verglichen werden. Der Erfolg der Kühlung am ersten TD-Röhrchen sollte in diesem Zusammenhang abgeschätzt werden.

Das Säubern der Anlage mit den beiden Varianten (N_2 -Spülen oder Ausheizen) sollte auf ihren Erfolg hin überprüft werden. Daher wurden die jeweiligen Kolbenblindwerte ausgewertet und miteinander verglichen.

Abschließend wurde – wie bereits auf Seite 8 dieser Arbeit angedeutet – unter Verwendung eines dehnbaren, gasdichten Kunststoffbeutels das statische Kalibrationsverfahren in Anlehnung an VDI 3490 Blatt 3 mit den gleichen 13 Substanzen bei Temperaturen zwischen circa 30 bis 50 °C angetestet. Ein Vergleich der Ergebnisse zur eigenen Kalibrationsanlage sollte soweit möglich weitere Erkenntnisse für eine Erfolgsabschätzung des entwickelten Kalibrationsverfahrens mittels Dreihalskolbens liefern.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die umfangreichen Messreihen haben für die 13 Testsubstanzen eine große Menge an Daten erzeugt von denen die bedeutendsten auf den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert werden. Neben den jeweiligen Messwerten der einzelnen Probenahmen hatten insbesondere die verschiedenen Auswertungsvarianten, wie beispielsweise die Berücksichtigung verschiedener Blindwerte und / oder die Einberechnung der Wiederfindung des internen Standards die Messdaten deutlich vervielfältigt.

Die Sichtung der unterschiedlich ausgewerteten Daten zeigte, dass ein Abzug der Peakflächen des Analysenblindwertes von den Peakflächen der Proben sinnvoll ist. Der Kolbenblindwert wurde hingegen nur in Einzelfällen, bei Substanzen, die dahingehend einen besonders hohen Messwert aufwiesen, in die Auswertung mit einbezogen.

Die Einberechnung der Wiederfindung des internen Standards auf jede der 13 Testsubstanzen erwies sich als sehr nachteilig. Dies lag unter anderem daran, dass die Wiederfindungsraten sehr stark schwankten (<30 % bis circa 150 %), was unter Umständen in dem Dotierungsverfahren (nachträgliche Injektion des internen Standards auf das TD-Röhrchen mittels Hamiltonspritze) begründet liegt. Daher wurde die Wiederfindungsraten generell nicht mit in die Ergebnisse eingerechnet.

Ein weiteres Beispiel verdeutlicht ebenfalls die Schwierigkeit, die sich hinsichtlich der Interpretation der Messwerte ergibt. Im Verlauf der Masterarbeit wurden innerhalb eines guten Monats insgesamt 5 verschiedene externe Standards, bestehend aus den 13 Messsubstanzen und dem internen Standard Toluol D8, gemessen und ausgewertet. Die integrierten Peakflächen aus den jeweiligen Chromatogrammen sind in Form eines arithmetischen Mittelwertes mit der dazugehörigen Standardabweichung sowie dem Maximal- und Minimalwert grafisch in Abbildung 25 aufgearbeitet.

Bei 10 der 13 Substanzen lag die Standardabweichung um einen Wert von $\pm 15\%$. Nur bei den leichtflüchtigsten Stoffen der Substanzauswahl, bei n-Hexan und bei 1,2-Dichlorethan, lag sie im Bereich von $\pm 10\%$. Bei n-Hexansäure existiert gar ein Faktor von 2 zwischen dem Minimum und dem Maximum der 5 Messungen. Die dazugehörige Standardabweichung liegt bei $\pm 30\%$. Ebenso schwankte bei dem externen Standard die Peakfläche des einzeln hinzu gegebenen internen Standards deutlich. Die Standardabweichung von Toluol D8 liegt hier bei $\pm 24\%$. Dies begründet nochmals, dass eine

Wiederfindungseinbeziehung nicht durchgeführt werden sollte, da sie methodisch große Fehler erzeugt.

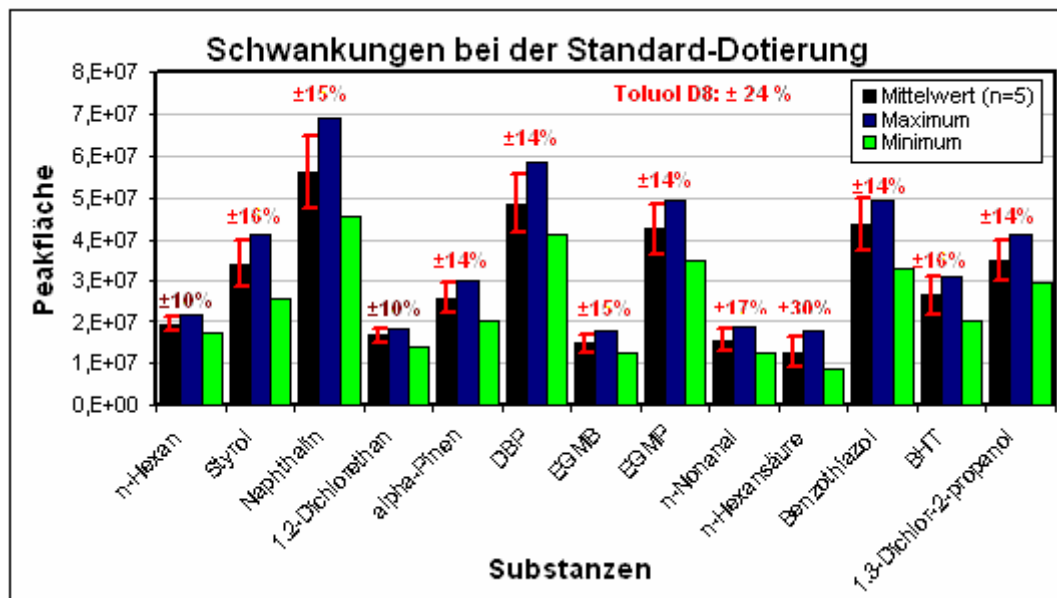


Abbildung 25: Schwankungen der Standardmesswerte nach Dotierung von 0,2 µl bei einer Konzentration von ca. 500 ppm

Aufgrund der relativ hohen Schwankungen der externen Standardflächen, ergibt sich somit ein Problem für die Quantifizierung der Testsubstanzen aus der Kalibrationsanlage. Die nachfolgend aufgeführten Messwerte sind daher aufgrund solcher Einflussgrößen erschwert zu interpretieren und in ihren Absolutwerten mit Vorsicht zu betrachten.

Im BREMER UMWELTINSTITUT werden die VOC-Messungen in Anlehnung an DIN ISO 16000-6 durchgeführt. Das genormte Verfahren stellt ebenso wie zwischen dem BREMER UMWELTINSTITUT und anderen Laboren erfolgreich stattgefundene Ringversuchsabgleiche ein gewisses Maß einer guten Analysenqualität dar. Allgemein besteht jedoch die Schwierigkeit der Validierung dieses Kalibrationsverfahrens auch darin, dass es an ein bereits bestehendes Auswerteverfahren (TD-GC/MS mit Flüssiginjektion auf ein Thermodesorptions-Röhrchen) aufgesetzt wird und damit zugleich den Fehlern des bereits bestehenden Systems ausgesetzt ist. Vor diesem Hintergrund werden daher die Ergebnisse der Messwerte aus der Kalibrationsanlage in den folgenden Kapiteln mit Vorsicht interpretiert.

6.1 Untersuchungen zur Wiederfindung und zur Rückrechnung mittels e-Funktion

In diesem Kapitel soll eine der zwei offenen Fragen aus Kapitel 2.6 beantwortet werden, nämlich ob sich der theoretische Ansatz der Rückrechnung mittels e-Funktion auf die Praxis übertragen lässt. Noch wichtiger ist es in diesem Zusammenhang festzustellen, ob die gebaute Kalibrationsanlage als solche überhaupt funktioniert. Dazu muss für jede der 13 Kalibrationssubstanzen ermittelt werden in wie weit die Dotierungskonzentrationen von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wiedergefunden werden.

6.1.1 Untersuchungen bei einer Anlagendotierung von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$

In der folgenden Grafik befinden sich für 6 Substanzen die Ergebnisse einer Messreihe, bei der nacheinander 5 TD-Röhrchen aus der Kalibrationsanlage bei permanenter Stickstoffverdünnung beladen wurden. Für jede der 5 Einzelmessungen erfolgte eine Rückrechnung der gemessenen Konzentration mittels Formel (8) in die Konzentration des quasi-statischen Anfangszustands.

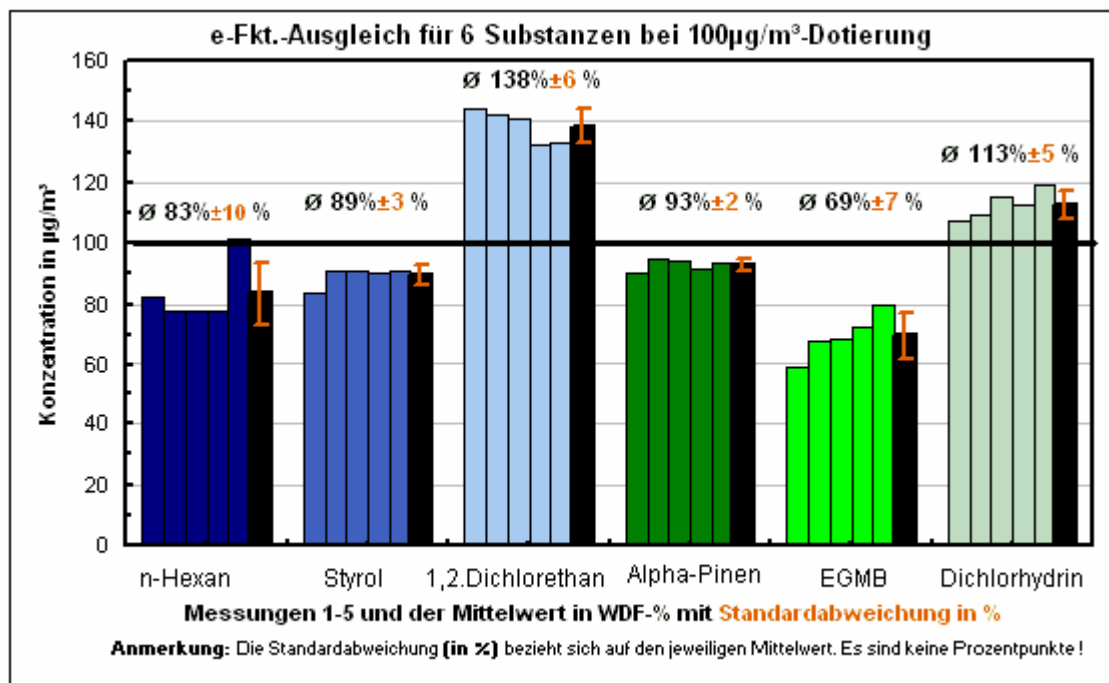


Abbildung 26: Ergebnisse von 5 Messungen nach Rückrechnung mittels Formel (8) für 6 der 13 Testsubstanzen bei einer Dotierungskonzentration von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Das Diagramm veranschaulicht, dass für n-Hexan, Styrol, α -Pinen und Dichlorhydrin die Wiederfindungen im arithmetischen Mittel zwischen guten 83 % und 113 % und

damit in unmittelbarer Nähe des angestrebten Wertes von 100 % liegen. 1,2-Dichlorethan (138%) und EGMB (69 %), zwischen denen bereits ein Faktor 2 liegt, befinden sich noch im akzeptablen Bereich um die 100 µg/m³-Marke. Bei ihnen hat die Kalibration an sich schon, wenn auch nicht gut funktioniert. Dies trifft auf keine der 7 weiteren Substanzen zu, deren Wiederfindungen alle unterhalb von 27 % lagen³. Bei diesen Substanzen handelt es sich jedoch ausnahmslos um organische Schadstoffe mit einer Siedetemperatur oberhalb der 190 °C. Diesen Zusammenhang veranschaulicht Abbildung 27. Einen starken Rückgang der Wiederfindungsraten scheint es demnach bei etwa dem 2 ½ -fachen der Kalibrationstemperatur von 70 °C zu geben.

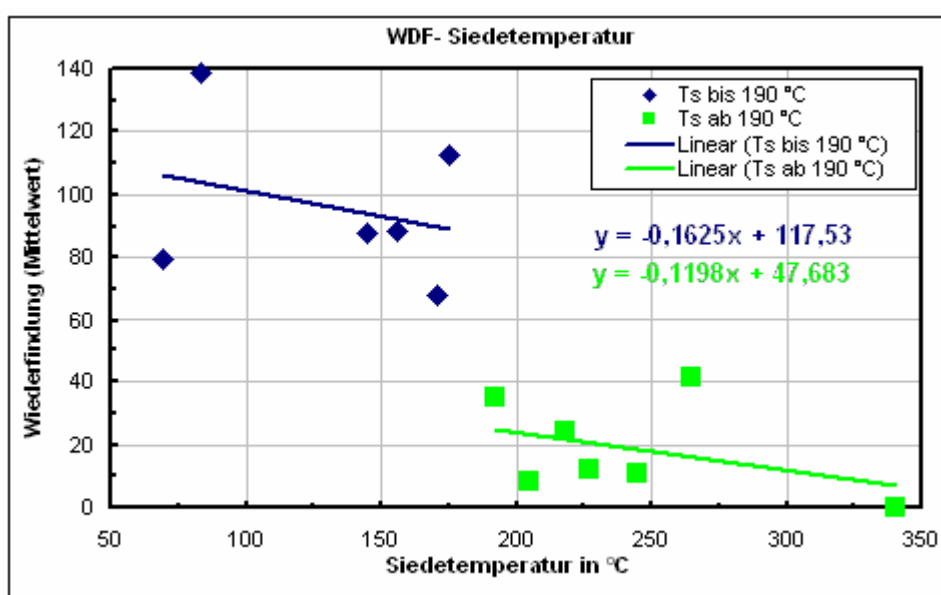


Abbildung 27: Abhängigkeit der Wiederfindungen von der Siedetemperatur für die 13 Messsubstanzen bei einer Dotierung von 100 µg/m³

Für Substanzen mit Siedetemperaturen bis etwa 190 °C scheint demnach die Anlage zu funktionieren. Hieraus leitet sich somit ab, entweder nur Stoffe mit Siedetemperaturen unterhalb von 190 °C mit dieser Anlage zu kalibrieren oder aber die Heiztemperatur weiter zu erhöhen. Letzteres wurde in dieser Masterarbeit erfolglos mit Wasser als Heizmedium angetestet. Durch Einwirkungen des auf 95 °C erhitzten Wassers auf die Abdichtungen an den Kolbenhälsen (Parafilm, Klebeband, Schliff) wurde die Anlage noch vor den Messungen undicht. Für Nachfolgeversuche im Anschluss an diese Arbeit ergeht daher nun der Vorschlag, statt Wasser Sand als Heizmedium zu verwenden,

³ Bei DBP, n-Nonanal und BHT wurde statt des Analysenblindwertes der Kolbenblindwert abgezogen. Für diese 3 Substanzen war dieser besonders hoch. Eine Rückrechnung ohne Abzug des Kolbenblindwertes erbrachte große Schwankungen in den Konzentrationen und Werte von 200 bis oberhalb von 400 µg/m³, was unplausibel war und zu dieser methodischen Veränderung in der Auswertung führte.

sollte sich der unter Abbildung 27 dargestellte Zusammenhang auch bei weiteren Messungen bestätigen.

Aus der Abbildung 26 lassen sich weitere Informationen ziehen. So fällt beispielsweise auf, dass ausgerechnet die beiden chlorierten Substanzen Wiederfindungen oberhalb von 100 % aufweisen. Dies kann Zufall sein, sollte aber als Auffälligkeit festgehalten werden.

Neben der funktionierenden Kalibration für diese 6 Substanzen ist die zweite bedeutende Erkenntnis, die sich aus dieser Abbildung ableiten lässt, dass die Rückrechnung über Formel (8) sehr gut funktionierte. Die Ergebnisse der Einzelmessungen liegen bei Probenentnahmevolumentina von je 0,5 Litern, in der Summe entspricht das ungefähr dem Anlagenvolumen, sehr nah beieinander. Dies verdeutlichen die angegebenen Standardabweichungen, die alle unterhalb von 10 %, bei Styrol, α -Pinen und Dichlorhydrin sogar bei 5 % und weniger liegen. Sollte sich dies auch in ähnlicher Weise bei einer Dotierungskonzentration von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestätigen, kann die Ausgangsfrage eindeutig mit „ja“ beantwortet werden. Bei dieser Messreihe scheint es auf jeden Fall so, dass der theoretische Ansatz aus Kapitel 2.6 auf die Praxis übertragbar ist. Gleichzeitig sprechen die Messergebnisse für eine gute Durchmischung der Kalibrationsanlage durch die Verwendung des Magnetrührers.

6.1.2 Untersuchungen bei einer Anlagendotierung von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Ähnlich wie in Abbildung 26 sind die Ergebnisse in Abbildung 28 für eine Dotierung von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aufgeführt. Auch bei dieser Messreihe wurden direkt nacheinander 5 Messungen mit einem jeweiligen Entnahmevolumen von ungefähr 0,5 Litern durchgeführt. Jedoch wurde die 2. Messung dieser Messserie nicht in die Bewertung mit einbezogen⁴. Ersatzweise gibt es eine zusätzliche 6. Messung die allerdings nicht direkt nach den vorher entnommenen 2,5 Litern (Messungen 1 bis 5), sondern erst nach dem 6. Liter (ohne direkte Messungen wurden unter gleichem Flow weitere 3,5 Liter Volumen aus der Anlage gepumpt) entnommen wurde. Dieser Versuch sollte zeigen, ob eine Rückrechnung bei vorheriger Entnahme einer größeren Volumenmenge, hier ist es ungefähr das $2 \frac{1}{2}$ -fache des Anlagenvolumens gewesen, noch erfolgreich ist. Dieser

⁴ Die Wiederfindung, ermittelt über Toluol D8, war besonders niedrig (< 30 %). Eine Nichteinbeziehung lieferte zum Teil deutliche Ausreißer nach unten, also zu niedrige Konzentrationen. Eine Einbeziehung der Wiederfindung hingegen lieferte teils deutlich zu hohe Werte. Warum die Wiederfindung bei dieser Messung, wie auch bei anderen noch folgenden Messungen so schlecht war konnte nicht ganz geklärt werden. Vermutlich hängt es jedoch mit der Art und Weise der Dotierung des Toluols D8 auf das TD-Röhrchen zusammen.

Versuch wurde in die Mittelwertbildung und in die Berechnung der Standardabweichung mit einbezogen.

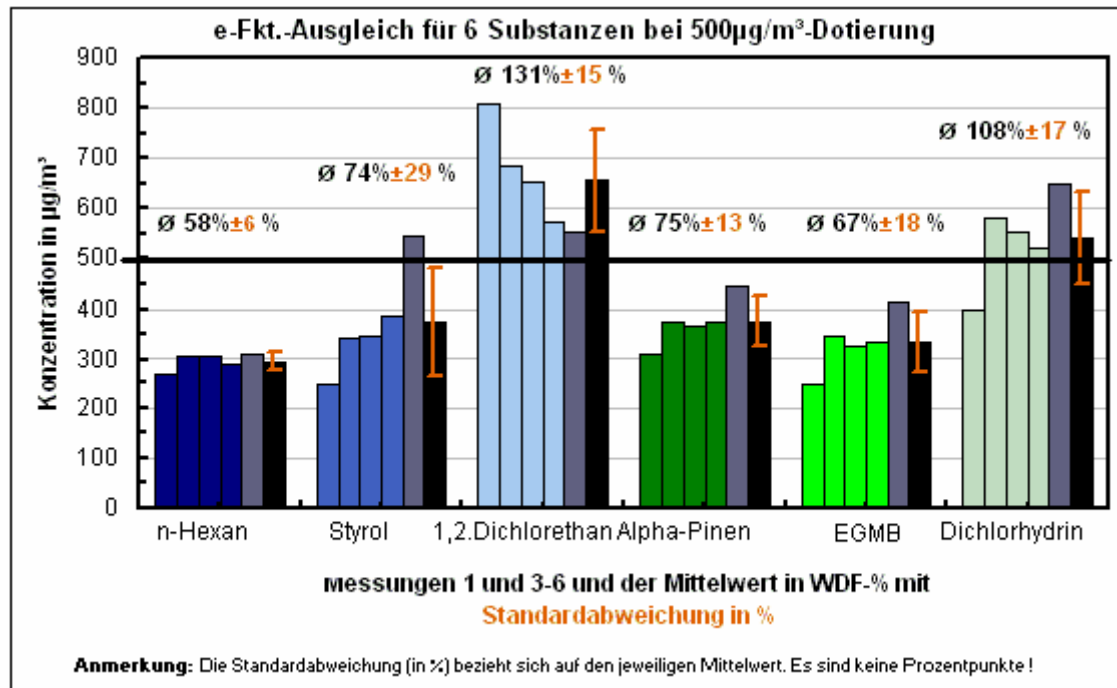


Abbildung 28: Ergebnisse von 5 Messungen nach Rückrechnung mittels Formel (8) für 6 der 13 Testsubstanzen bei einer Dotierungskonzentration von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Wie die Abbildung zeigt, bestätigen sich die Ergebnisse der vorherigen Messreihe weitestgehend. Auch hier liegen die beiden chlorierten Verbindungen im arithmetischen Mittel oberhalb der Wiederfindungsrate von 110% und die anderen 4 Substanzen unterhalb davon, wobei diese alle schlechtere Wiederfindungen aufweisen als bei den Dotierungsversuchen mit $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies zeigt auch Tabelle 9 im direkten Vergleich.

Tabelle 9: Vergleich der gemittelten Wiederfindungen bei $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$

WDF in %	n-Hexan	Styrol	1,2-Dichlorethan	α -Pinen	EGMB	Dichlorhydrin
$100 \mu\text{g}/\text{m}^3$	83	89	138	93	69	113
$500 \mu\text{g}/\text{m}^3$	58	74	131	75	67	108

Die Standardabweichungen sind diesmal größer, was zum Teil auch an der 6. Messung liegt, da diese, wie aus dem Diagramm hervorgeht, immer einen Extremwert (5 mal das Maximum und 1 mal das Minimum) der Messserie darstellt. Dies ist ein erstes Anzeichen dafür, dass die Methode über die mathematische Korrektur bei Entnahmehöhen, die über das 2 bis 3-fache des Anlagenvolumens hinaus gehen, an ihre praktisch umsetzbaren Grenzen stößt. Mehr als lediglich ein Anzeichen dafür kann es

jedoch aufgrund des Umstands, dass es sich um eine Einzelmessung handelt, auch nicht sein. Dieser Aspekt sollte in Zukunft erneut überprüft werden.

Weiterhin lässt sich zu dem obigen Diagramm noch sagen, dass die Kalibration einigermaßen funktioniert hat. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen sind etwas größer geworden. Die Wiederfindungen teilweise schlechter. Die losgelöste 6. Messung besitzt, obgleich sie wie bereits geschildert jeweils Extremwerte darstellt, insgesamt noch das beste Ergebnis hinsichtlich der zu erzielenden Wiederfindungen.

Um die anderen 7 Substanzen nicht zu sehr aus der Betrachtung zu verlieren, werden deren Ergebnisse exemplarisch grafisch in Abbildung 28 dargestellt.

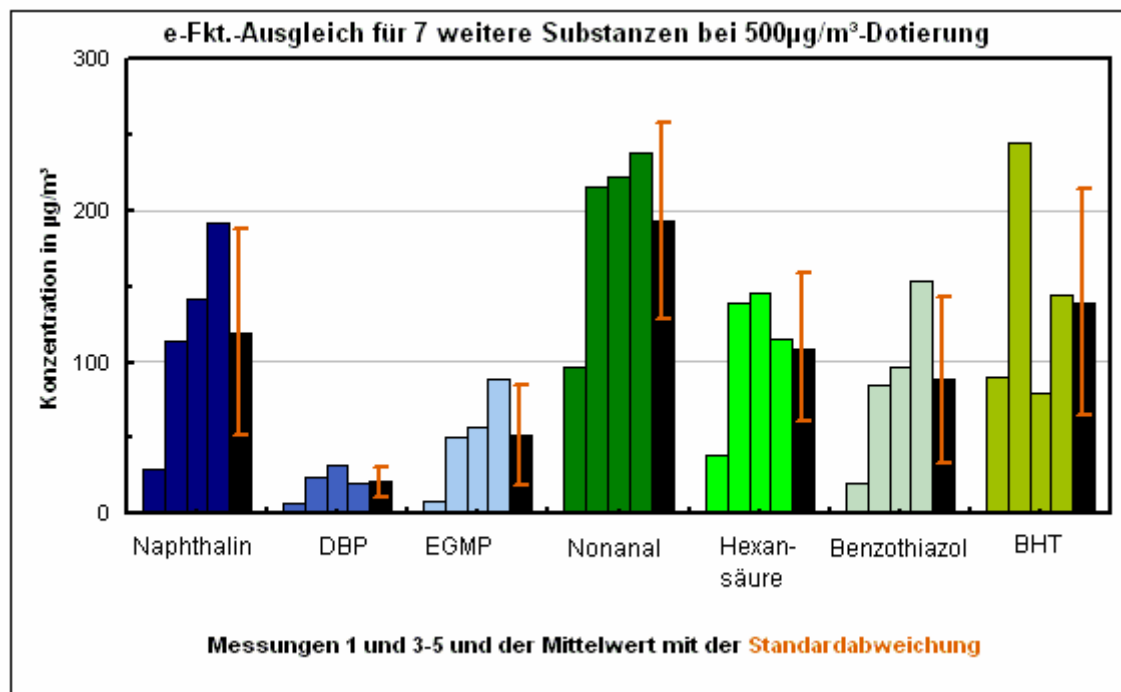


Abbildung 29: Funktionsausgleich für weitere 7 Substanzen mit Mittelwert und Standardabweichung (vereinfachte Darstellung – ohne Werte) bei einer Injektionskonzentration von 500 µg/m³

Mit n-Nonanal liegt eine Substanz noch bei etwa 40% Wiederfindung, alle anderen 6 Stoffe bei 25 % oder weniger. Die Standardabweichungen sind unverhältnismäßig hoch. Dies bedeutet letztlich, dass die Kalibration nicht funktioniert hat.

Die Abhängigkeit der Wiederfindungen von der Siedetemperatur, wie sie bereits in Abbildung 27 vorgestellt wurde, bestätigten sich auch in dieser Messreihe.

6.2 Reproduzierbarkeit der Dotierungsversuche

Weitere Versuche sollten eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Messungen bei Neuinjektionen in die Kalibrationsanlage zulassen. Daher wurde zu den bereits vorgestellten Messreihen ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) jeweils noch weitere Doppelbestimmungen nach Neudotierungen durchgeführt. Um eine gleiche Gewichtung aller Versuchsreihen (Neudotierungen) auf den arithmetischen Mittelwert zu haben, wurden von den bereits vorgestellten Messreihen nur die ersten zwei auswertbaren (Messung 1 und 2 bei $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und Messung 1 und 3 bei $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) Einzeluntersuchungen mit berücksichtigt. Die Ergebnisse hierzu sind in den Abbildungen 30 und 31 dargestellt.

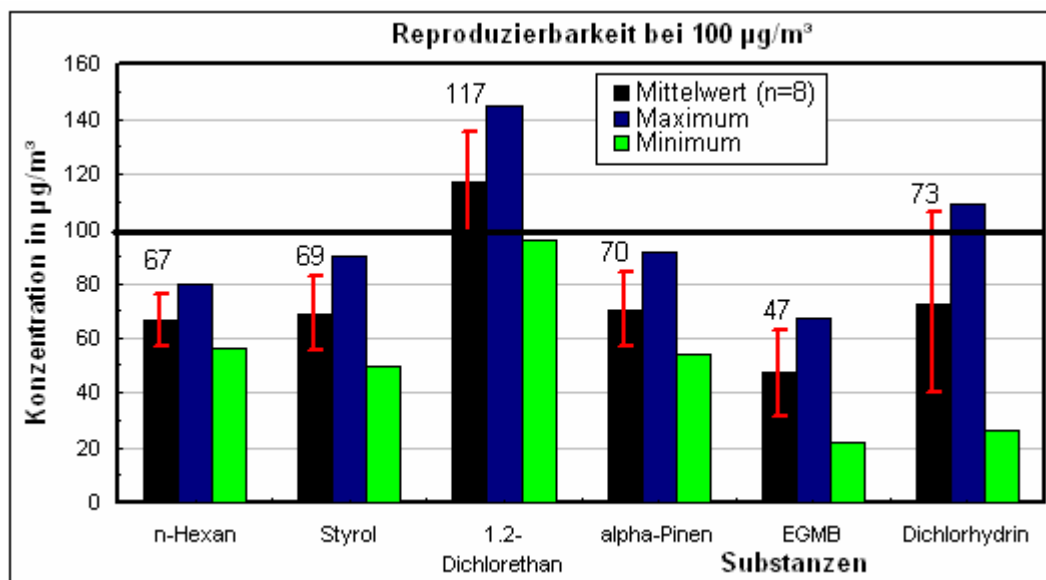


Abbildung 30: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche bei 4 Injektionen zu einer Konzentration von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für 6 Substanzen

Im Vergleich zur ersten Messreihe fällt auf, dass die gemittelte Wiederfindung von Dichlorhydrin nach Mehrfachdotierungen nun deutlich niedriger liegt. Statt 113 % weist es als arithmetisches Mittel nun lediglich 73 %. Damit liegt auch dieser Wert deutlich unterhalb der $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -Marke und damit, abgesehen von 1,2-Dichlorethan (117 %), in den Nachweisbereichen der anderen dargestellten Substanzen. Die Standardabweichung als statistische Größe für die Streuung der Einzelwerte ist jedoch viel zu hoch. Zwischen Minimum und Maximum liegt etwa ein Faktor 4. Der Reproduzierbarkeitstest liefert hinsichtlich Dichlorhydrin somit schlechte Ergebnisse.

Nur Hexan weist hinsichtlich der Reproduzierbarkeit noch relativ gute Ergebnisse auf. Für Styrol, 1,2-Dichlorethan, α -Pinen und EGMB sind die Standardabweichungen

bestenfalls noch akzeptabel.

Dichlorhydrin weist bei der höheren Zielkonzentration ebenfalls eine schlechte Reproduzierbarkeit auf. Die relativen Schwankungen sind ähnlich groß.

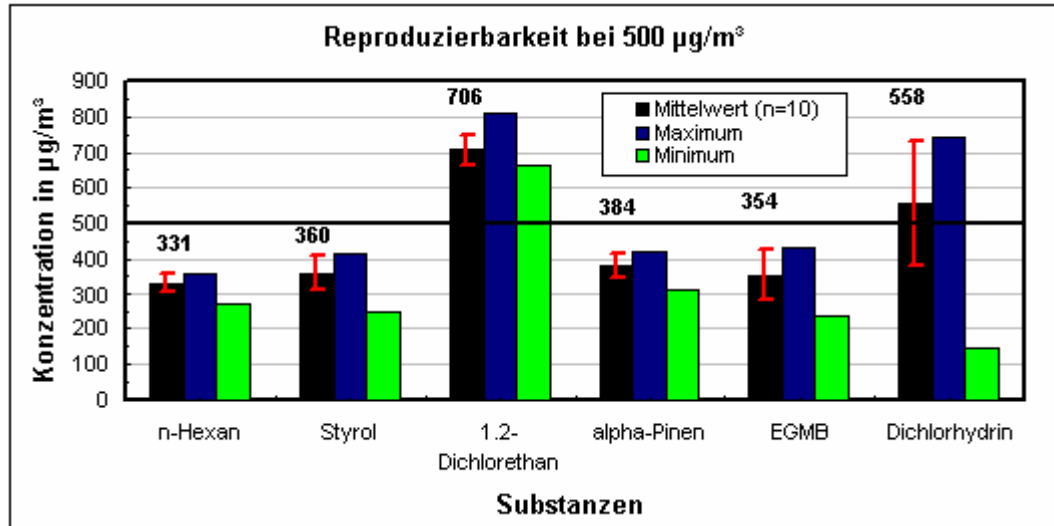


Abbildung 31: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche bei 5 Injektionen zu einer Konzentration von 500 µg/m³ für 6 Substanzen

Vergleicht man Abbildung 30 mit Abbildung 31 so fällt auf, dass die Streuung (Standardabweichung) bei der Kalibrationskonzentration von 500 µg/m³ geringer ist. Dies scheint auch in sofern nachvollziehbar zu sein, da bei geringeren Dotierungskonzentrationen, Senkeneffekte oder gar methodische Einflüsse bei einer Blindwertsubtraktion einen relativ größeren Effekt ausmachen.

Tabelle 10: Vergleich der gemittelten Wiederfindungen bei 100 µg/m³ und 500 µg/m³ nach Mehrfachdotierungen

WDF in %	n-Hexan	Styrol	1,2-Dichlorethan	α-Pinen	EGMB	Dichlorhydrin
100 µg/m³	67	69	117	70	47	73
500 mg/m³	66	72	141	77	71	112

Wie der Tabelle 10 zu entnehmen ist, liegen bei den Messungen der höheren Kalibrationskonzentration die Wiederfindungen von EGMB und Dichlorhydrin im arithmetischen Mittel deutlich besser, während sie für n-Hexan, Styrol und α-Pinen nahezu gleich geblieben sind. 1,2-Dichlorethan weist hingegen nun deutlichere Mehrbefunde auf.

Ein Vergleich der Ergebnisse bietet sich besonders mit der erwähnten Arbeit von REINER [1997] an, bei der auch einige der hier in dieser Arbeit gemessenen Substanzen mit erfasst wurden. In ihrer Arbeit wurde mittels Freisetzungskammer ebenfalls eine eigene Kalibrationslösung umgesetzt. Adsorptionsmedium war jedoch Aktivkohle. Die Desorptionsausbeuten (vergleichbar mit den Wiederfindungen in dieser Arbeit) lagen dort für die n-Alkane (n-Hexan bis n-Hexadekan) zwischen guten 112 (n-Hexan) und 80 %, wobei eine stetige Abnahme der Ausbeuten mit der Siedetemperatur der Substanzen zu beobachten war. Die Desorptionsausbeuten für Styrol in ihrer Arbeit lag bei 30 %, für Naphthalin bei 13 % und für n-Nonanal bei 32 % [REINER, 1997].

Während die Wiederfindung für n-Hexan bei REINER deutlich besser lag, als in dieser Arbeit (circa 67 %), ist dies bei Styrol (hier circa 70% bei REINER 30%) umgekehrt der Fall. Die geringen Wiederfindungen bei Naphthalin und Nonanal liegen in beiden Arbeiten gleich schlecht vor. Für andere Substanzen ist ein Vergleich nur schlecht durchführbar, da nicht die gleichen Substanzen gemessen wurden. Bei REINER lagen die Desorptionsausbeuten zumindest bei den Aromaten und bei den Aliphaten (homologe Reihe) häufig zwischen 78 und 119 %, bei den Aldehyde jedoch durchweg unter 32 %. In gewisser Weise bestätigen sich einige der Ergebnisse somit im Vergleich zwischen den Arbeiten, wobei viele Ergebnisse anderer Substanzen bei REINER besser bei den angestrebten 100 % liegen. Dies kann jedoch in einer größeren Vielfalt der Substanzarten in dieser Arbeit begründet liegen.

FLAMMENKAMP [1990] brachte in ihrer Promotion mit der technisch aufwendigeren Umsetzung einer Kalibrationsanlage gute Ergebnisse {Aceton 95 % ($T_s = 56^\circ\text{C}$), 2-Butoxyethylacetat 82-89 %, Tetrahydrofuran 98 % ($T_s = 66^\circ\text{C}$) und Butanole (T_s zwischen 100 und 118 °C) 91% und 104 %} für diese unterschiedlichen, aber insbesondere leichtflüchtigen Substanzen hervor. Hier liegen die Wiederfindungen somit geringfügig besser gegenüber den eigenen Ergebnissen von Substanzen in diesem Siedetemperaturbereich. Gründe dafür liegen vermutlich in der technischen Umsetzung der Anlagen, in einem geringeren Fehler des Standardnachweises, sowie möglicherweise in der Tatsache, dass bei FLAMMENKAMP Einzelsubstanzen kalibriert wurden und das Adsorptionsmedium (Aktivkohle und Silicagel) unterschiedlich war [FLAMMENKAMP, 1990].

Soweit ein Vergleich überhaupt möglich ist, lässt sich sagen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit im groben Rahmen der Ergebnisse der erwähnten anderer Arbeiten lagen.

6.3 Ergebnisse der Durchbruchuntersuchungen

Bei der in Kapitel 6.1 vorgestellten Messreihe ($500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurden zusätzlich Durchbruchmessungen durchgeführt. Hierbei war jeweils ein 2. TD-Röhrchen in Reihe angebracht worden, welches die nicht vom ersten Röhrchen adsorbierten Anteile erfassen sollte. Diese Untersuchung war gerade deshalb von Interesse, da der Luftstrom aus der Anlage beim Durchströmen des TD-Röhrchen eine erhöhte Temperatur ($< 70^\circ\text{C}$) aufwies und eine Adsorption dann möglicherweise nicht vollständig stattfindet. Die Ergebnisse zu den Untersuchungen sind in Abbildung 32 veranschaulicht. Angegeben sind hierbei 2 verschiedene Mittelwerte der Ergebnisse von dem 2. Röhrchen. Bei den in „grün“ dargestellten Mittelwerten wurden die Messwerte der 6. Messung nicht berücksichtigt. Ihr rechnerischer Einfluss war derart groß, dass diese Werte als deutliche Ausreißer anzusehen gewesen wären.

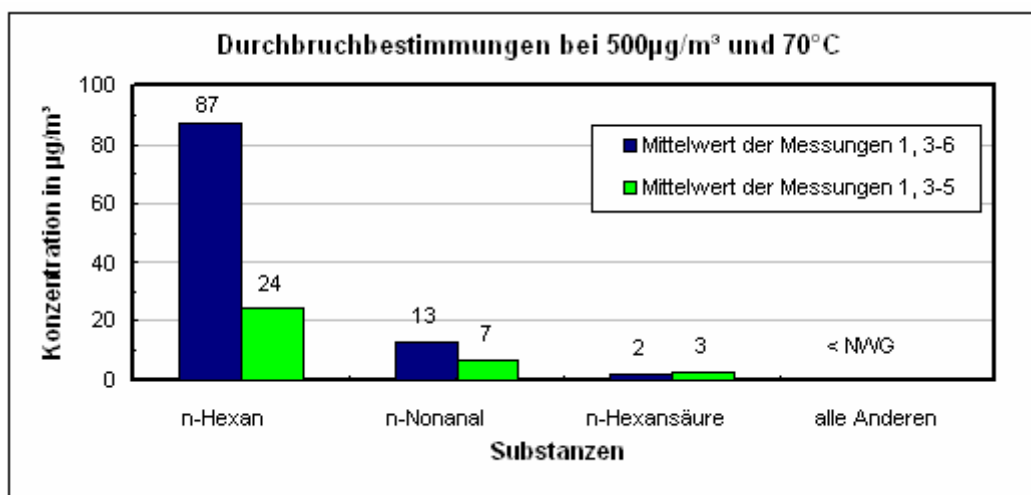


Abbildung 32: Ergebnisse der Durchbruchmessungen (2.Röhrchen) bei $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Das Diagramm zeigt eindeutig, dass bis auf n-Nonanal und n-Hexan keine relevanten Konzentrationen der 13 Substanzen nachgewiesen wurden. Eine Erklärung für n-Hexan kann in der Leichtflüchtigkeit der Substanz liegen. Die Siedetemperatur von 69°C liegt etwa in dem Temperaturbereich der angesaugten Luft aus der Kalibrationsanlage. Für die bereits vorgestellten Ergebnisse, bei denen teilweise keine Durchbruchmessungen erfolgten, bedeutet dies, dass die eigentlichen Wiederfindungen von n-Hexan höher und damit wohl auch besser liegen.

Da n-Nonanal schwerflüchtiger ist muss es hier andere Gründe geben. So lag der Mittelwert der integrierten Peakflächen im Bereich der höchsten Analysenblindwerte für diese

Substanz. Daher scheint es möglich, dass ein größerer Anteil auf einen Blindwert zurückzuführen ist. Diese Vermutung sollte jedoch mit weiteren Messungen im Anschluss an diese Arbeit abgesichert werden.

6.4 Untersuchungen zur Säuberung der Anlage

Abbildung 33 zeigt Ergebnisse zweier Säuberungsvarianten der Kolbenanlage. Dabei stellen die gemittelten Werte Ergebnisse der Blindwertmessungen nach den Reinigungen dar. Die bei den TD-GC/MS-Messungen miterfassten Analysenblindwerte wurden von den Kolbenblindwerten nicht subtrahiert. Die nachgewiesenen Schadstoffanteile stammen daher nur zu einem Teil aus dem Kolben der Anlage.

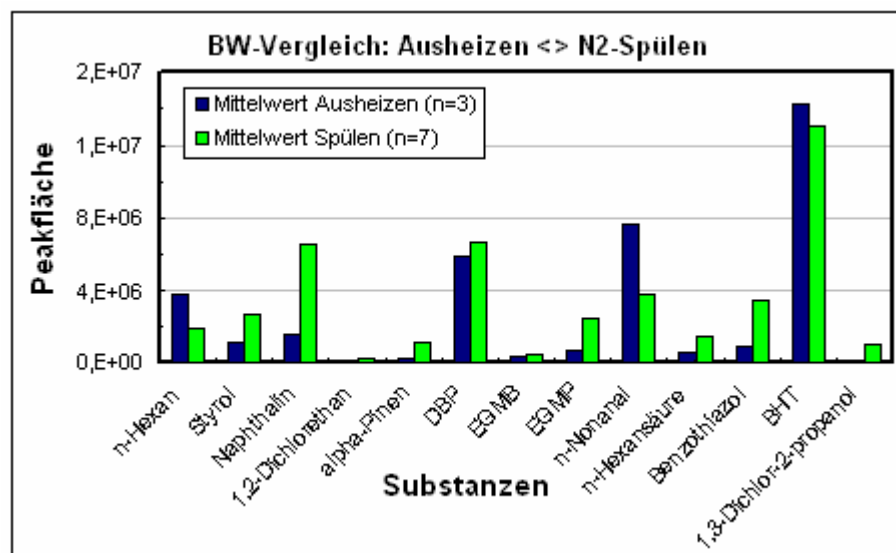


Abbildung 33: Vergleich gemittelter Kolbenbildwerte zwischen zwei Säuberungsvarianten

Das Diagramm zeigt bei einigen Substanzen, wie beispielsweise bei DBP, n-Nonanal und BHT relative hohe Integrationsflächen (vgl. Standardflächen in Abbildung 25, S.48). Bei den Stoffen sind beide Säuberungsvarianten erfolglos geblieben. Bei der Mehrzahl der Substanzen (10 von 13) sind jedoch die Blindwertflächen höher, wenn die Anlage mit circa 20 Litern Stickstoff bei 70 °C gespült wurde. Aus diesem Grund lässt sich die Empfehlung ableiten, die Anlage für Neudotierungen mit destilliertem Wasser zu säubern und anschließend auszuheizen. Dabei sollte die Ausheiztemperatur im Vergleich zur gewählten Ausheiztemperatur in dieser Masterarbeit deutlich erhöht werden um die Blindwerte der schwererflüchtigen Substanzen dieser Auswahl weiter zu

reduzieren. So empfiehlt sich eine Ausheiztemperaturen $> 150\text{ °C}$ in Zukunft auszuprobieren.

6.5 Verfahrensvergleich

Im Rahmen der Masterarbeit wurde ein in Anlehnung an die VDI 3940 Blatt 11 genormtes Verfahren ebenfalls angetestet. Dazu wurde ein Kunststoffbeutel mit einem Fassungsvermögen von 10 Litern mit $10\text{ }\mu\text{l}$ des Standards der 13 Prüfsubstanzen durch ein Septum injiziert (Zielkonzentration $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$). Bei leicht erhöhten Temperaturen von circa $30\text{ bis }50\text{ °C}$ ⁵ wurde eine zweifache Probenentnahme aus dem Beutel durchgeführt. In Abbildung 34 sind einige Ergebnisse hierzu dargestellt.

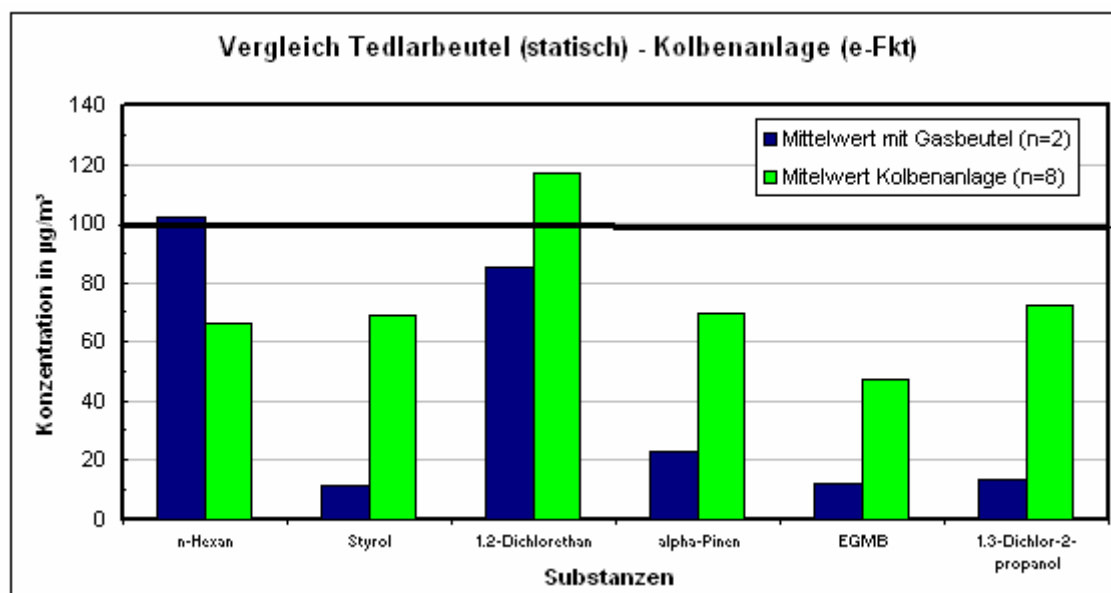


Abbildung 34: Vergleich der Ergebnisse zwischen der Prüfgaserzeugung in Anlehnung an VDI 3940 Blatt 11 und der Erzeugung mit der eigenen Kalibrationsanlage

Es zeigt sich, dass die Wiederfindungen für die beiden leichtflüchtigsten Substanzen der Auswahl, n-Hexan und 1,2-Dichlorethan, recht gut und zumindest im Falle von n-Hexan deutlich besser liegt, als bei der entwickelten Kolbenkalibrationsanlage. Die vier weiteren Substanzen, Styrol, α -Pinen, EGMB und 1,3-Dichlor-2-propanol (Dichlorhydrin) haben hingegen schlechte Wiederfindungsraten, die alle zwischen 15 und 25 % liegen. Hier war die Kolbenanlage im Nachweis deutlich besser. Jedoch wurde die auch bei höheren Temperaturen betrieben, so dass sich vermutlich bei der Prüfgaserzeugung mit dem Kunststoffbeutel auf niedrigerem Temperaturniveau die

⁵ Eine stärkeren Erhitzung war wegen der thermischen Ausdehnung und der maximalen Begrenzung des Beutelvolumens auf 10 Liter nicht möglich.

Abhängigkeit zwischen Siedetemperatur der Substanzen und Kalibrationstemperatur zeigt. Insgesamt stellt dieser Vergleich noch einmal die Bedeutung der Temperierung einer solchen Kalibrationsanlage auf hohe Temperaturen (möglichst > 100 °C) heraus.

6.6 Fehlerquellen und Fehlerabschätzung

Wie zu Beginn des Kapitels 6 bereits angesprochen wurde, existieren mehrere Fehlerquellen, welche die Interpretation der Ergebnisse erschwerten. Bei vielen Ergebnissen wurde die Standardabweichung als Maß für die Streuung einzelner Messwerte angegeben. In diesem Unterkapitel sollen nun jedoch die erfassbaren Fehler benannt und deren Einfluss über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung auf die zurückgerechneten Messwerte (C_0) der Substanzen abgeschätzt werden.

Mit der Gauß'sche Fehlerfortpflanzung wird der wahrscheinlichste Fehler errechnet und nicht der maximale Fehler. Das entsprechende Fehlerfortpflanzungsgesetz lautet:

$$\Delta f(x_i) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2} \quad (14)$$

6.6.1 Erfassbare Fehler

Nach dem Prinzip „das Pferd von hinten aufzuzäumen“ ist der Ausgangspunkt der Fehlerbetrachtung Formel (13). Hiermit wird nun zuerst der Fehler der absoluten Einspritzmenge des auf ein TD-Röhrchen dotierten Standards berechnet. Für die Berechnung werden sowohl typische Messwerte, als auch deren Fehler benötigt. Die Reinheit der Substanzen und ihr Bestimmungsfehler wurden bei den Betrachtungen vernachlässigt.

$$m_{\text{absolut},i} = \frac{m_{\text{Einwaage},i} \cdot RH_i \cdot VF \cdot V_{\text{spike,Std.}}}{V_{\text{Std.-Ansatz}}} = \frac{m_{\text{Einwaage},i} \cdot RH_i \cdot 0,5 \cdot 0,2 \mu\text{l}}{50\text{ml}} \quad (13)$$

$m_{\text{Einwaage},i}$: Einwaage der Substanz i bei der Erzeugung der Standard-Mutterlösung

RH_i : Reinheit der Substanz i

VF : Verdünnungsfaktor (hier 0,5) für die Erstellung der Tochterlösung, die zum Spiken verwendet wurde

$V_{\text{spike,Std.}}$: Spikevolumen (hier 0,2 μl) für den Standard

$V_{\text{Std.-Ansatz}}$: Ansatzvolumen (hier 50 ml) beim Herstellen der Mutterlösung.

Tabelle 11: Werte und ihre Fehler für die Berechnung von $m_{absolut}$

	$m_{Einwaage}$	RH	VF	$V_{spike, Std.}$	$V_{Std.-Ansatz}$
Einheiten	mg	-	-	µl	ml
Typischer Wert	50	0,99	0,5	0,2	50
Fehler	0,2	zu vernachlässigen	0,01	0,02	0,5

Die Berechnung, liefert durch Anwendung der Formel (14) auf die Formel (13) folgendes Ergebnis für die in der Tabelle aufgeführten Einzelwerte und Einzelfehler:

$$\Delta m_{absolut} = 10ng$$

Bei der weiteren methodischen Auswertung wurde mittels Formel (12) C_{mess} ermittelt. Für die Berechnungsparameter werden gemittelte Flächen aus den 6 gut nachgewiesenen Substanzen verwendet. Auch hier sind die Werte und ihre Fehler in einer Tabelle zusammengestellt.

$$C_{mess,i} = \frac{A_{Probe,i}}{A_{Std,i}} \cdot \frac{m_{absolut,i}}{V_{Entnahme}} \quad (12)$$

$A_{Probe,i}$: Integrationsfläche der Probe der Substanz i

$A_{Std,i}$: Integrationsfläche des Standards der Substanz i

$m_{absolut,i}$: Absolute Standard-Einspritzmenge der Substanz i

$V_{Entnahme}$: Entnahmeevolumen aus der Kalibrationsanlage

Der große Fehler bei den Standardflächen des Chromatogramms ergibt sich aus der Standardabweichung der meisten Substanzen (circa 15 %), wie dies einleitend unter Kapitel 6 (vgl. Abbildung 25) beschrieben wurde.

In diesem Zusammenhang ist kritisch anzumerken, dass der Fehler der Einspritzmenge $m_{absolut}$ bereits einen direkten, jedoch formelmäßig nicht erfassbaren Einfluss auf die Probenfläche hat. Somit würde dieser Fehler fälschlicherweise doppelt in die Berechnung einfließen. Aus diesem Grund wurde $\Delta m_{absolut} = 10ng$ in der weiteren Fehlerfortpflanzung nicht weiter berücksichtigt. $m_{absolut}$ wird nun in der weiteren Berechnung lediglich als konstanter Faktor einfließen.

Die Fehlerfortpflanzungsberechnung für $\Delta m_{absolut}$ war jedoch nicht vergebens. Mit dem errechneten Fehler für $m_{absolut}$ konnte über einen Koeffizientenvergleich von

$$\left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2$$

für m_{absolut} und A_{Std} gezeigt werden, dass die Injektion auf das Röhrchen am gesamten Fehler der Peakfläche des Standards einen Anteil von circa 47 % (für $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) bis circa 50 % (für $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ausmacht. Der restliche Anteil ergibt sich aus den Geräteschwankungen des TD-GC/MS. Diese Erkenntnis ist insofern noch von Bedeutung, da sie Ansatzpunkte für die Verbesserung der Methodik hinsichtlich einer Fehlerminimierung liefert.

Der Fehler der gemessenen Probenflächen aus dem Chromatogramm ist hingegen nicht ganz erfassbar, da hier sowohl Einflüsse der Injektion in die Kalibrationsanlage, als auch Fehler bei der Probennahme, der TD-GC/MS-Messung und der Nachintegration mit einfließen. Alle anlagenspezifischen Fehler sind jedoch nicht erfassbar, da die Kalibrationsanlage inklusive ihrer Fehler noch zu validieren ist. Daher kann nur der Teil des Fehlers, der durch die Nachintegration und durch die TD-GC/MS-Messung entsteht, mit einberechnet werden⁶.

Tabelle 12: Werte und ihre Fehler für die Berechnung von C_{mess}

	A_{Probe}		A_{Std}	m_{absolut}	V_{Entnahme}
Einheiten	-900.000		-	ng	ml
Typischer Wert	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:	12.000.000	30.000.000	100	500
	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:	60.000.000			
Fehler	nicht ganz erfassbar. Teilfehler:		4.500.000	(10)	1
	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:	900.000			
	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:	4.500.000			

Die Einbeziehung der Werte aus der Tabelle 12 liefern nach Anwendung der Formel (14) auf die Formel (12) folgende Ergebnisse:

$$\Delta C_{\text{mess}} = 14 \mu\text{g} / \text{m}^3 \quad \text{für eine Kalibrationskonzentration von } 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\Delta C_{\text{mess}} = 66 \mu\text{g} / \text{m}^3 \quad \text{für eine Kalibrationskonzentration von } 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Den größten Einfluss auf diese Zwischenergebnisse nahmen die Schwankungen der Standardflächen zwischen den Chromatogrammen ein.

Das Ziel dieser ganzen Überlegungen war die Bestimmung des Fehlers von C_0 , dessen Wert sich über die Formel (8) aus C_{mess} errechnet, wobei jedoch der Verdünnungseinfluss der Prüfgaskonzentrationen in der Anlage bei mehreren Probennahme (Messungen 1 bis 6, s.o.) wiederum mit der immer kleiner werdenden Probenfläche aus

⁶ Da 50 % der 15%-Fehlerfläche des Standards auf das Gerät zurückzuführen ist, wurde als Fehlerfläche für die Proben jeweils 7,5 % der Probenflächen angesetzt.

dem Chromatogramm Einfluss nimmt auf den Fehler von C_{mess} . Daher scheint eine genaue Fehlerberechnung nur mit der aufwendigen Lösung einer Differenzialgleichung möglich zu sein, auf die an dieser Stelle verzichtet werden soll.

Alternativ werden die oben aufgeführten Fehler mit einem Rückrechnungsfaktor von 1,1 (Verhältnis von C_0 zu C_{mess} für die erste Messung aus der Kalibrationsanlage bei den angegebenen Versuchsbedingungen) multipliziert. Der Faktor ist für die beiden Versuchskonzentrationen gleich. Somit ergeben sich abschließend folgende Fehler:

$$\Delta C_0 = 15 \mu\text{g} / \text{m}^3 \quad \text{für eine Kalibrationskonzentration von } 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\Delta C_0 = 73 \mu\text{g} / \text{m}^3 \quad \text{für eine Kalibrationskonzentration von } 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Da die Fehlerrechnung nicht für Einzelsubstanzen, sondern für gemittelte Werte der 6 gut nachweisbaren Prüfsubstanzen durchgeführt wurde, sind Abweichungen wahrscheinlich. Für eine Fehlerabschätzung ist dieses Ergebnis jedoch hinreichend genau.

Dass diese Werte deutlich zu groß sind, steht außer Frage. Sie liefern jedoch nun eine wichtige Erkenntnis, wenn man sie mit den empirisch ermittelten Werten der Standardabweichung aus den Kalibrationsmessungen vergleicht. So liegen sie nämlich in ähnlichen Größenbereichen. Daher wäre eine mögliche Schlussfolgerung, dass die Abweichungen zwischen einzelnen Messwerten hauptsächlich durch die erfassbaren Fehler, im Besonderen durch Flüssiginjektion des externen Standards auf das Röhrchen und durch die Messschwankungen des TD-GC/MS für den externen Standard und die Probe hervorgerufen werden. Die nicht erfassbaren Fehler an der Kalibrationsanlage und die durch die Probennahme an dieser Anlage hervorgerufenen Fehler werden daher für die 6 Testsubstanzen als geringer gewichtig eingeschätzt. Hiermit ist nun auch die letzte der offenen Fragen aus dem Kapitel 2.6 beantwortet.

6.6.2 Nichterfassbare (potenzielle) Fehler

Hierzu gehören Fehler, die durch die Injektion in die Anlage, durch die Anlage selber, durch die Probennahme und durch die gegenseitige Substanzbeeinflussung (Verdrängungseffekte / chemische Reaktionen untereinander) zustande kommen. Diese sind nicht direkt erfassbar, weswegen über die obige Fehlerberechnung und dem Vergleich

mit den empirisch ermittelten Standardabweichungen der Messergebnisse gerade abgeschätzt wurden.

Für die Substanzen, die bei der Validierung der Kalibrationsanlage schlechte Wiederfindungen hervorgebracht hatten, ist eine gegenseitige Substanzbeeinflussung nicht ganz auszuschließen, wenngleich sie auch aufgrund der bewussten Substanzzusammenstellung wohl unwahrscheinlich ist. Eine genauere Aussage hierzu kann jedoch nur dann getroffen werden, wenn unter ähnlichen Kalibrationsbedingungen Einzelsubstanzen injiziert und gemessen werden. Dies hat arbeitsaufwendige Messreihe zufolge, die innerhalb dieser Masterarbeit nicht mehr umzusetzen waren und daher nachträglich durchgeführt werden könnten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Entwicklung eines Kalibrationsverfahrens, welches zukünftig zur Methodvalidierung für den Nachweis verschiedener Luftschadstoffe genutzt werden kann.

Zu dem Kalibrationsverfahren zählt unter anderem das Ansetzen eines Injektionsstandards, die Probennahme auf Thermodesorptionsröhrchen, die Messung mittels TD-GC/MS sowie die Auswertung. Das alles sind Arbeitsschritte, die bereits im BREMER UMWELTINSTITUT nahezu täglich durchgeführt werden. Neu, und das konnte im Verlauf dieser Arbeit schwerpunktmäßig umgesetzt werden, war die Entwicklung und der Bau einer Kalibrationsanlage. Hierzu wurde eingangs eine Auswahl bestehender Kalibrationsverfahren vorgestellt und miteinander verglichen. Aus der Abwägung der Vor- und Nachteile wurde dann eine eigene Lösung mit Anregungen aus den teilweise genormten Verfahren umgesetzt.

So wurde eine Anlage aus einem Dreihalskolben gebaut, die mit einem Wasserbad erhitzt werden kann. Eine Verwirbelung in der Anlage, basierend auf dem Prinzip des Magnetismus, stellt die Homogenisierung des Prüfgasgemisches sicher. Damit bei der Probenahme kein Unterdruck entsteht, wird die Anlage über einen der drei Hälse des Kolbens mit Stickstoff aufgefüllt und mit dem Prüfgasgemisch vermischt. Die Möglichkeit zu einer manuellen Injektion der Beimengung wurde geschaffen. Der Bau der Anlage wurde mit bereits vorhandenen Geräten realisiert und hat damit keine wirtschaftlich relevanten Anschaffungskosten erzeugt.

Da der nachströmende Stickstoff eine permanente Verdünnung des Prüfgases zur Folge hatte, wurde in dieser Arbeit eine mathematische Formel (Ausgangspunkt war die Abnahmebeschreibung über eine e-Funktion) hergeleitet, die es ermöglicht die entstehenden verdünnten Konzentrationen mathematisch zu korrigieren. Ein solcher methodischer Ansatz war in keiner der recherchierten Literaturquellen erläutert, und stellt somit vermutlich eine sehr individuelle und neue Lösungsvariante dar.

Die theoretischen Ansätze galt es, genauso wie die prinzipielle Funktionalität der Anlage praktisch zu überprüfen. Hierzu wurden mit einer Schadstoffauswahl von 13 Substanzen, die in dieser Arbeit auf mehreren Seiten vorgestellt wurden, mehrere Messreihen bei zwei unterschiedlichen Kalibrationskonzentrationen (100 und 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) durchgeführt. Anschließend wurden diese Proben über das TD-GC/MS gemessen und über den theoretischen Ansatz ausgewertet.

Die Ergebnisse zeigten eine deutliche Abhängigkeit der ermittelten Wiederfindungen von den Siedetemperaturen der Substanzen. Ein guter Nachweis war so nur für 6 der 13 ausgewählten Substanzen, nämlich für die 6 leichtflüchtigsten unter ihnen (n-Hexan, Styrol, α -Pinen und Dichlorhydrin sowie EGMB und 1,2-Dichlorethan) möglich. Bei allen anderen 7 Substanzen hat die Kalibration nicht zufriedenstellend funktioniert. Die Wiederfindungen waren für beide Prüfgaskonzentrationen der 6 genannten Substanzen gut bis akzeptabel. Die Rückrechnung mit der hergeleiteten Formel hat für diese Substanzen gut funktioniert. Sie stößt vermutlich bei einem 2 bis 3 mal größerem Gesamtentnahmevermögen gegenüber dem Anlagenvolumen an ihre Grenzen.

Die Schwankungen, die sich durch die Rückrechnungen zwischen den Messungen einer Dotierungsreihe ergaben, waren zum Teil sehr gering. Etwas höher waren sie hingegen, als es mit weiteren Messungen darum ging, die Reproduzierbarkeit der Anlage bei Neudotierungen zu überprüfen. Hier lagen die Abweichungen bei der Kalibrationskonzentration von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ grenzwertig hoch, bei $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ waren sie akzeptabel bis gut.

Durchbruchmessungen haben gezeigt, dass im Allgemeinen keine Reihenschaltung von 2 TD-Röhrchen bei der Probennahme nötig ist. Ausnahmen betreffen die leichtflüchtigen Substanzen, deren Siedetemperatur im Bereich der Kalibrationstemperatur (hier $70 \text{ }^\circ\text{C}$) liegen.

Wie ebenfalls gezeigt wurde, müssen die Ergebnisse aufgrund relativ hoher Fehler, vorsichtig interpretiert werden. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung zeigte die wesentlichen Ursachen für die hohen Fehler bei der Flüssiginjektion des externen Standards auf ein Thermodesorptionsröhrchen sowie bei der Messung der Proben und des Standards über das TD-GC/MS. Der nicht direkt erfassbare Fehleranteil der Kalibrationsanlage wurde im Vergleich mit empirisch ermittelten Standardabweichungen aus den Messungen als geringer gewichtig eingestuft.

Aus den Messdaten ließen sich weitere Handlungsanweisungen ableiten. Grundsätzlich müssen die beschriebenen Fehlerquellen minimiert werden. Darüber hinaus ist die Kalibrationstemperatur für Substanzen mit einer Siedetemperatur oberhalb von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich zu erhöhen. Dies kann einerseits durch die Verwendung von Sand anstelle von Wasser als Heizmedium geschehen, oder aber durch den Bau einer zweiten Kalibrationsanlage nach der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Alternative mithilfe eines ausgerichteten Gaschromatographens. Für das Säubern der Anlage wird ein Ausheizen bei mindestens $150 \text{ }^\circ\text{C}$ empfohlen.

Die zu Beginn der Arbeit definierten Ziele wurden erreicht. Mit dieser Arbeit ist nun ein erster großer Schritt auf dem Weg zu einem ausgereiften Prüfgaskalibrationsverfahren zurückgelegt worden. Weiterentwicklungen und vermehrte Messungen werden notwendig sein, um Kalibrationserfolge zu erzielen und Fehler besser einschätzen zu lernen.

Anhang I - Formelherleitung

Herleitung der Formeln (7) und (8):

$$C_{\text{mess}} \cdot (T_{\text{end}} - T_{\text{start}}) = \int_{T_{\text{start}}}^{T_{\text{end}}} C_0 \cdot e^{-t \cdot \frac{F}{V}} dt \quad (6)$$

$$\rightarrow C_{\text{mess}} = \frac{\int_{T_{\text{start}}}^{T_{\text{end}}} C_0 \cdot e^{-t \cdot \frac{F}{V}} dt}{T_{\text{end}} - T_{\text{start}}} = \frac{C_0}{T_{\text{end}} - T_{\text{start}}} \cdot \int_{T_{\text{start}}}^{T_{\text{end}}} e^{-t \cdot \frac{F}{V}} dt$$

$$\rightarrow C_{\text{mess}} = \frac{C_0}{T_{\text{end}} - T_{\text{start}}} \cdot \left[\frac{e^{-t \cdot \frac{F}{V}}}{-\frac{F}{V}} \right]_{T_{\text{start}}}^{T_{\text{end}}} = \frac{C_0}{T_{\text{end}} - T_{\text{start}}} \cdot \left(\frac{e^{-T_{\text{end}} \cdot \frac{F}{V}}}{-\frac{F}{V}} - \frac{e^{-T_{\text{start}} \cdot \frac{F}{V}}}{-\frac{F}{V}} \right)$$

$$\rightarrow C_{\text{mess}} = \frac{C_0}{T_{\text{end}} - T_{\text{start}}} \cdot \left(-\frac{V}{F} \right) \cdot \left(e^{-T_{\text{end}} \cdot \frac{F}{V}} - e^{-T_{\text{start}} \cdot \frac{F}{V}} \right)$$

$$\rightarrow C_{\text{mess}} \cdot (T_{\text{end}} - T_{\text{start}}) = C_0 \cdot \left(-\frac{V}{F} \right) \cdot \left(e^{-T_{\text{end}} \cdot \frac{F}{V}} - e^{-T_{\text{start}} \cdot \frac{F}{V}} \right)$$

Allgemeine Lösung:

$$\rightarrow C_0 = -(T_{\text{end}} - T_{\text{start}}) \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{1}{\left(e^{-T_{\text{end}} \cdot \frac{F}{V}} - e^{-T_{\text{start}} \cdot \frac{F}{V}} \right)} \cdot C_{\text{mess}} \quad (7)$$

Mit $T_{\text{start}} = T_0 = 0\text{s}$

Sonderfall:

$$\rightarrow C_0 = -T_{\text{end}} \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{1}{e^{-T_{\text{end}} \cdot \frac{F}{V}} - 1} \cdot C_{\text{mess}} \quad (8)$$

Anhang II – Einwaagen bei der Standardherstellung

Pos.	Substanz	Einwaage in mg	Dicht _{20°C} in g/cm ³	Einwaage / Dichte	Reinheit in %	Spikemenge Std. in ng _{absolut}	Nachweisgrenzen in µg/m ³
1	n-Hexan	31,6	0,66	47,9	95	60,0	1
2	1,2-Dichlorethan	60,0	1,26	47,6	99,5	119,4	1
3	Styrol	45,3	0,92	49,2	99,9	90,5	1
4	α-Pinen	43,2	0,86	50,2	98	83,8	1
5	EGMB	43,2	0,90	48,0	99,8	86,2	1
6	Dichlorhydrin	68,8	1,37	50,2	98	134,8	1
7	n-Nonanal	50,7	0,84	60,4	97	98,4	1
8	n-Hexansäure	48,2	0,93	51,8	99,5	95,0	1
9	Naphthalin	50,2			99	99,4	1
10	Benzothiazol	61,9	1,25	49,5	96	118,8	1
11	EGMP	59,6	1,11	53,7	99	118,0	1
12	BHT	50,0			99	99,0	1
13	DBP	55,7	1,05	53,0	100	111,4	7

Anhang III – Geräteparameter des TD-GC/MS

Thermodesorber

Perkin Elmer ATD 400

Transferlinetemperatur:	225 °C
Trägergas:	Helium 5.0
Fluss:	110 mL/min
Outlet Split:	10 mL/min
Trägergasdruck:	190 kPa
Desorptionstemperatur:	240 °C
Desorptionszeit:	25 min
Kühlfalle:	-30 °C Sammeltemperatur; Peltierkühlung Aufheizrate: 40 °C/s, ausheizen bei 270 °C für 20 min. Adsorbens: Tenax TA / Carbopack X ~3:1, reverse flush
TD-Röhrchen:	Tenax TA / Carbopack X, Maße 90 mm * 6,3 mm Ø

Gaschromatograph:

Shimadzu GC-17A

Trennsäule:	DB-MS5, 60 m * 0,25 mm * 0,25 µm
Probenaufgabe:	Transferline vom Thermodesorber
Detektor:	Quadrupol-Massenspektrometer
Trägergas:	Helium 5.0
Temperaturprogramm:	Startisotherme: 35 °C, 5 min. Rate 1: 2,2 °C/min., auf 110 °C, keine Haltezeit Rate 2: 12 °C/min., auf 225 °C, keine Haltezeit Rate 3: 25 °C/min., Endisotherme: 300 °C für 8 min.
Säulenkopfdruck:	190 kPa (vom Thermodesorber)

Massenspektrometer:

Shimadzu QP-5000

Ionentrennung:	Doppelquadrupol-Massenspektrometer
Vakuumsystem:	Turbomolekularpumpe Leybold TMP-151 und Öl-Drehschieberpumpe Shimadzu GDH-60
Ionisierung:	Elektronenstoßionisation (70 Volt)
Aufzeichnungsmodus:	„full scan“, Massenbereich 41 bis 350
Quantifizierung:	über drei charakteristische Massen je Substanz: eine Quantifizierungsmasse und zwei Absicherungsmassen („Quasi-SIM-Modus“) gegen externe Standardmischungen ggf. weitere Substanzen als Äquivalente von stoffklassen- typischen Leitsubstanzen als Fullscan ausgewertet“

Gerätesteuerung:

Shimadzu-eigene Steuer- und Auswertesoftware (PC)

Literaturverzeichnis

- AD-HOC ARBEITSGRUPPE:** Richtwerte für die Innenraumluft: Basisschema, Bundesgesundheitsblatt, Nummer 11, 39.Jahrgang, Köln: Carl Heymanns Verlag, 1996, S.422-426
- AGÖF^a:** VOC / SVOC / MVOC – Flüchtige organische Verbindungen; URL: http://agoef.de/agoef/schadstoffe/voc_svoc_mvoc.html (04.07.07, 10 Uhr)
- AGÖF^b:** AGÖF-Orientierungswerte für Inhaltsstoffe von Raumluft und Hausstaub URL: <http://agoef.de/agoef/oewerte/orientierungswerte.html> (04.07.07, 10 Uhr)
- AGÖF^c:** Bitumen und Teer; URL: http://www.agoef.de/agoef/schadstoffe/bitumen_teer.html (09.07.07, 10 Uhr)
- BGIA:** Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz; GESTIS-Stoffdatenbank URL: <http://www.hvbg.de/d/bia/gestis/stoffdb/index.html> (09.07.07, 14 Uhr)
- DIN EN ISO 16000-6:** Innenraumluftverunreinigungen – Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern. Probenahme auf TENAX TA, thermische Desorption und Gaschromatographie/MSD bzw. FID; Entwurf; Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2002
- DIN EN ISO 16000-9:** Innenraumluftverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer-Verfahren, Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2006; S.8
- DFG 1987:** Deutsche Forschungsgesellschaft: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe – Toxikologisch- arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten; Styrol; 1987 und Nachtrag von 1999, VCH, MAK, 28. Lieferung, 1999
- DFG 1997:** Deutsche Forschungsgesellschaft: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe – Toxikologisch- arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten; n-Hexan; Nachtrag von 1997, VCH, MAK, 24. Lieferung, 1997
- DFG 2001:** Deutsche Forschungsgesellschaft: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe – Toxikologisch- arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten; Styrol; Nachtrag 2001; VCH, MAK, 33. Lieferung, 2001
- FLAMMENKAMP, E.:** Entwicklung luftanalytischer Messverfahren für die Bestimmung gesundheitlicher Arbeitsstoffe (2-Butanon, 2-Butenal, 2-Butoxyethylacetat, Tetrahydrofuran und Butanole), Dissertation Universität Paderborn, Paderborn, 1990; S. 11-13
- LLAMAS, M.:** Auswahl geeigneter Absorbentien zum Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Diplomarbeit FH Bingen, Bremen: Bremer Umweltinstitut GmbH, 2002

- MERSCH-SUNDERMANN, V.:** Gesundheitliche Bewertung von α -Pinen in der Innenraumluft – aktueller Erkenntnisstand; Umweltmedizin in Forschung und Praxis; Band 12 Nr. 3 2007; S. 129-151
- RAINER, M.:** Weiterentwicklung eines Messverfahrens für flüchtige organische Verbindungen in Innenräumen, Diplomarbeit TU Berlin, München: GfU Gesellschaft für Umweltchemie mbH; 1997; S. 64-65
- RÖMPP – CHEMIE LEXIKON;** FALBE, Jürgen ; REGITZ, Manfred (Hrsg.): 9.Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1995
- SCHICK, B.; RISSE, U.; KETTRUP, A.:** Generation of test gases from volatile and semivolatile organic compounds (VOC/SVOC), Springer Verlag, Fresenius J Anal Chem 364, 1999, S. 709-713
- SAGUNSKI, H.:** Richtwerte für die Innenraumluft: Styrol, Bundesgesundheitsblatt, Heft 9, 41.Jahrgang, 1998, S.392-398
- SAGUNSKI, H.; HEINZOW, B.:** Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen), Bundesgesundheitsblatt, Heft 4, 46.Jahrgang, Heidelberg: Springer-Verlag GmbH & Co.KG, 2003, S.346-352
- SAGUNSKI, H.; HEGER, W.:** Richtwerte für die Innenraumluft: Naphthalin, Bundesgesundheitsblatt, Heft 7, 47.Jahrgang, 2004, S.705-711
- SCHWIERZ, T.:** Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen, Dissertation Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 2000; S. 27-33;
URL: http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=95978835&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=959788352.pdf (02.05.07, 12 Uhr)
- TIPLER, P. A.:** Physik, Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag, 3. korrigierter Nachdruck, 2000; S.792, S.1398
- UHDE, E.:** Vergleich von Emissionsprüfkammern: Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen, Dissertation TU Braunschweig, Braunschweig, 1998; S. 17
- VDI 2100 Blatt 4:** Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft; Messen von Innenraumluftverunreinigungen, Gaschromatische Bestimmung organischer Verbindungen, Kalibrierverfahren als Maßnahme zur Qualitätssicherung, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 2003; S. 16, 23-30, 30-33
- VDI 3490 Blatt 1:** Messen von Gasen, Prüfgase, Begriffe und Erläuterungen, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1980; S. 2
- VDI 3490 Blatt 3:** Messen von Gasen, Prüfgase, Anforderungen und Maßnahmen für den Transfer, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1980; S. 2-3
- VDI 3490 Blatt 6:** Messen von Gasen, Prüfgase, Dynamische Herstellung mit Gasmischpumpe, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1988

- VDI 3490 Blatt 7:** Messen von Gasen, Prüfgase, Dynamische Herstellung durch periodische Injektion, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1980
- VDI 3490 Blatt 8:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung durch kontinuierliche Injektion, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1981
- VDI 3490 Blatt 9:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundstrom, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1980
- VDI 3490 Blatt 10:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung durch Mischen von Volumenströmen - Kapillardosierer, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1981;
- VDI 3490 Blatt 11:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung nach der volumetrisch-statischen Methode unter Verwendung von Kunststoffbeuteln, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1980
- VDI 3490 Blatt 13:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung von Prüfgasen durch Sättigungsmethode, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1992
- VDI 3490 Blatt 14:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung von Prüfgasen nach der volumetrische-statischen Methode unter Verwendung von Glasbehältern, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1994
- VDI 3490 Blatt 16:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung von Prüfgasen mit Blenden-Mischstrecke, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1994
- VDI 3490 Blatt 17:** Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung von Prüfgasen unter Verwendung von thermischen Massenstromreglern, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 1998
- WEIS, N.:** Toxikologie und Nachweis monomerer Isocyanate in der Innenraumluft, Dissertation Christian-Alberts-Universität, Kiel, 1994; S. 111
- WEIS, N.; KÖHLER, M.; LAMMERS, G.:** Styrolbelastung in Innenräumen – Fallbeispiele; AGÖF (Hrsg.): Umwelt, Gebäude & Gesundheit, Springer Eldagsen, S.251-258; oder URL: http://www.brumi.de/Literatur/170_Styrolbelastungen_2001.pdf (15.07.07, 19 Uhr)

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Bremen, 29.07.2007

Jörg Mertens