

# Prüfung von Formaldehyd emittierenden Beschichtungen, Melaminschaumstoffen und Textilien

Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in einem kleinen Prüfraum

**DIN**  
**55666**

ICS 87.040

Deskriptoren: Formaldehydkonzentration, Beschichtung, Melamin, Textilien, Grenzwert

Testing of formaldehyde-emitting coating materials, melamin foams and textiles — Determination of the equalization concentration of formaldehyde in a small test chamber

Essai des peintures, des melamine matières cellulaires et des textiles qui rayonne formaldéhyde — Détermination de la concentration équilibre de formaldéhyde dans une chambre d'essai petite

## Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom FA-Arbeitsausschuß 7 "Allgemeine Prüfverfahren für Beschichtungsstoffe und Beschichtungen" nach eingehenden Vorarbeiten im Arbeitskreis 7.4 "Formaldehydabgabe von Werkstoffen" dieses Arbeitsausschusses ausgearbeitet.

Das in dieser Norm beschriebene Prüfverfahren soll jedem Benutzer die Möglichkeit geben, Messungen von Formaldehydemissionen an Beschichtungen, Melaminschaumstoffen und Textilien durchzuführen. Die verwendete Apparatur wurde deshalb einfach gehalten. Der Prüfaufwand und die Prüfdauer sind im Vergleich zum praxisnahen Prüfraumtest (große Prüfkammer) erheblich geringer. Das Prüfverfahren wurde auf der Grundlage des Dokumentes CEN/TC 91 N 76 D erarbeitet.

Anstelle des Exsikkators als Prüfraum kann jeder andere Prüfraum, z.B. auch die in DIN 52368 angegebene Prüfapparatur benutzt werden, wenn die sonstigen Prüfbedingungen dieser Norm eingehalten werden. Gestalt und Art dieser kleinen Prüfräume haben keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Die Probengröße muß entsprechend dem Volumen der jeweiligen Prüfapparatur berechnet werden.

Die Formaldehydemission von Werkstoffen hängt unter anderem vom Material der Probe, dessen Alter, den Alterungsbedingungen oder dem Feuchtegehalt ab. Durch das beschriebene Verfahren werden Werte der Werkstoffe im Gleichgewichtszustand von Temperatur, relativer Luftfeuchte, Belüftung und Beladung des Prüfraums ermittelt. Alle Prüfbedingungen entsprechen weitgehend der Praxis.

Prinzipiell sind sowohl die Prüfraumbeladung als auch der Luftwechsel wählbar, jedoch hängt von beiden Größen die bis zum Erreichen der Ausgleichskonzentration notwendige Prüfdauer ab. Die Praxis hat gezeigt, daß sich die Ausgleichskonzentration  $c_{Agl}$  bei  $a = 3 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und  $n = 3 \text{ h}^{-1}$  entsprechend einem Raumbelastungsniveau  $= 1 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$  im allgemeinen nach 2 h Prüfdauer eingestellt hat. Dabei darf der nach 1 h ermittelte Meßwert verworfen werden. Der Meßwert nach einer Prüfdauer von 2 h und die weiteren Ergebnisse sind konstant und liegen innerhalb der nach 3.1 festgelegten Grenzwerte. Bei z.B.  $a = 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und  $n = 1 \text{ h}^{-1}$  ergibt sich ebenfalls ein

Raumbelastungsniveau von  $1 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ . Die Ausgleichskonzentration  $c_{Agl}$  stellt sich jedoch um den Faktor 2 langsamer ein.

Eine wesentliche Einflußgröße bei der Bestimmung von  $c_{Agl}$  ist die Luftfeuchte. Unterschiede von 1 % Feuchte in der Luft, die während der Prüfung durch den Prüfraum strömt, sind im Ergebnis von  $c_{Agl}$  feststellbar. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit vieler Proben ist auf die genaue Einhaltung der Konditionierungsbedingungen zu achten. Die Standflasche mit der Calciumnitrat-Lösung ist auf  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  zu temperieren.

Bei Vergleichsmessungen sollen die Proben in Form, Maßen und Alter sowie alle Prüfbedingungen gleich sein. Jede Unterbrechung der Klimatisierung ändert das Abklingen der Formaldehydemission der zu messenden Probe. Dies resultiert aus der Eigenschaft von z.B. allen Aminoharzen bzw. der daraus hergestellten Werkstoffe und Gegenstände, mit der Umgebungsfeuchte ein Gleichgewicht zu bilden. Es sollte deshalb versucht werden, die zu prüfenden Proben möglichst am Prüfort herzustellen. Durch Einflüsse während eines unklimateisierten Transportes ist die Vergleichbarkeit der Meßwerte nicht mehr sichergestellt. Eine Konditionierung vor dem Versand der Proben ist nicht sinnvoll.

Das Acetylaceton-Verfahren wurde dem p-Rosanilin-Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds vorgezogen, weil es sich für die Prüfung von Beschichtungen, Melaminschaumstoffen und Textilien in der Praxis bewährt hat. Die Präzision der Bestimmung ist jedoch auch u. a. von dem verwendeten Photometer und dessen Nullpunktstabilität sowie dessen photometrischem Richtigkeitsfehler abhängig. Es sollte möglichst immer im sicheren Ablesebereich des Photometers gemessen werden.

Wird das photometrische Verfahren nur mit einer 10-mm-Küvette anstelle einer 50-mm-Küvette durchgeführt, muß festgestellt werden, ob die Ablesegenauigkeit der Extinktionswerte noch ausreicht oder ob bei sehr niedrigen Gehalten an Formaldehyd die Versuchsparameter verändert werden müssen. Dies darf jedoch nur nach Vereinbarung geschehen und muß im Prüfbericht angegeben werden. Änderungen können z.B. sein: Verdoppelung der Beladung, des Luftwechsels oder der Absorptionsdauer.

Fortsetzung Seite 2 bis 7

Normenausschuß Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe (FA) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN

Normenausschuß Kunststoffe (FNK) im DIN

Textilnorm, Normenausschuß Textil und Textilmaschinen im DIN

Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Gelbfärbung des Reagenzgemisches sollte dieses nicht vorgelegt werden. Beim Durchleiten von 60 l Luft sind bis zu 3 % Verlust an Formaldehyd beobachtet worden. Dagegen kann der Masseverlust durch Mitreißen während des Luftüberleitens für den Wert  $c_{\text{AgI}}$  vernachlässigt werden, wenn er nicht höher ist als 5 %. Kontrollwägungen der Waschflaschen sollten deshalb regelmäßig durchgeführt werden.

Das Prüfverfahren kann auch zur Bestimmung höherer Formaldehydkonzentrationen dienen als in der Norm angegeben wird. Empfehlenswert sind dann 100-ml-Waschflaschen anstelle von 30-ml-Waschflaschen. In diese können bis zu 50 ml Wasser zur Absorption des Formaldehyds gefüllt werden. Der Inhalt der Waschflaschen wird dann nach Zugabe von 10 ml Farbreaktionslösung im Meßkolben mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Die Lösung kann nach der Farbreaktion wie beschrieben photometriert werden.

Will man etwas über die Steigung  $b$  nach 8.3.2.2 aussagen, sollte das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  berechnet werden. Das Bestimmtheitsmaß sollte möglichst nahe bei 1, jedoch für 5 Meßpunkte nicht unter  $r^2 = 0,998$  liegen. Ist  $r^2 = 1$ , liegen alle Meßpunkte auf einer Geraden.

$$r^2 = \frac{\left[ \sum E_i x_i - \frac{\sum E_i \sum x_i}{n} \right]^2}{\left[ \sum E_i^2 - \frac{(\sum E_i)^2}{n} \right] \left[ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]}$$

Für das Herstellen und Vorbereiten von Proben aus weiteren Werkstoffen können zu einem späteren Zeitpunkt zusätzliche Anhänge aufgenommen werden.

Die Bestimmung von Formaldehyd kann auch mit automatischen Geräten<sup>1)</sup> vorgenommen werden.

In dieser Norm bedeutet % bei Angabe von Gehalten Massenanteil in Prozent. Falls nichts anderes angegeben wird, gilt für Reagenzien der Reinheitsgrad "zur Analyse". Reagenzlösungen ohne Angabe des Lösemittels sind Lösungen in destilliertem Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit. Bei analytischen Arbeitsgängen bedeutet Wasser destilliertes Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit.

## 1 Anwendungsbereich

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Ermittlung der Ausgleichskonzentration  $c_{\text{AgI}}$  von Formaldehyd (Methanal) in der Raumluft, die sich in einem kleinen Prüfraum bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte einstellt, wenn Formaldehyd emittierende Beschichtungen<sup>2)</sup>, Melaminschaumstoffe oder Textilien geprüft werden. Die Prüfung ist praxisnah und im Labormaßstab durchführbar. Eine Korrelation mit Werten, die sich in einem großen Prüfraum von 40 m<sup>3</sup> am gleichen Probenmaterial ergeben, ist nachgewiesen worden. Das mit geringerem Aufwand durchführbare Verfahren ist deshalb zur Vorprüfung auf einzuhaltende Grenzwerte geeignet.

Für die Prüfung von Holzwerkstoffen gelten besondere Festlegungen (siehe Literaturhinweise in Anhang D).

<sup>1)</sup> Über Bezugsquellen gibt Auskunft: DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin.

<sup>2)</sup> Begriff Beschichtung siehe DIN 55945.

## 2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 8120-1

Begriffe im Waagenbau — Gruppeneinteilung, Benennungen und Definitionen von Waagen

DIN 12491

Laborgeräte aus Glas — Vakuum-Exsikkatoren

DIN 12664-1

Laborgeräte aus Glas — Meßkolben mit einer Marke — Meßkolben mit Bördelrand, Kegelhülse und Kegelschliffverbindung

DIN 12691

Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS

DIN 12880-1

Elektrische Laborgeräte — Wärmeeschränke, Sicherheitstechnische Anforderungen und Prüfungen — Allgemeine technische Anforderungen

DIN 50011-12

Klimate und ihre technische Anwendung, Klimaprüfeinrichtungen — Klimagröße: Lufttemperatur

DIN 50014

Klimate und ihre technische Anwendung — Normalklimate

DIN 55945

Beschichtungsstoffe (Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Stoffe) — Begriffe

## 3 Begriffe

### 3.1 Ausgleichskonzentration

Die Ausgleichskonzentration  $c_{\text{AgI}}$  von Formaldehyd im Sinne dieser Norm ist die Formaldehydkonzentration  $c$  in der Luft des Prüfraumes, die sich dann eingestellt hat, wenn mehrere aufeinanderfolgende, im Abstand von 1 h ermittelte Meßwerte für  $c$  sich um weniger als 0,02 mg/m<sup>3</sup> unterscheiden.

### 3.2 Luftwechsel

Der Luftwechsel  $n$  gibt an, wie oft die Luft im Prüfraum je h gewechselt wird.

$$n = \frac{V_t}{t \cdot V} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- $n$  Luftwechsel, in h<sup>-1</sup>;
- $V_t$  Volumen, in m<sup>3</sup>, der während der Prüfdauer  $t$  durch den Prüfraum gesaugten Luft;
- $t$  Prüfdauer, in h;
- $V$  Volumen, in m<sup>3</sup>, des Prüfraumes.

### 3.3 Beladung

Die Beladung  $a$  ist die auf das Volumen des Prüfraumes bezogene emittierende Probenfläche.

$$a = \frac{A}{V} \quad (2)$$



Hierin bedeuten:

- $a$  Beladung in  $\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} = \text{m}^{-1}$ ;  
 $A$  Fläche, in  $\text{m}^2$ , der Probe (siehe Anhänge A bis C);  
 $V$  Volumen, in  $\text{m}^3$ , des Prüfraumes.

### 3.4 Raumbelastungsniveau

Das Raumbelastungsniveau  $n/a$  beschreibt das Verhältnis zwischen dem Luftwechsel  $n$  und der Beladung  $a$ . Für vergleichende Bestimmungen müssen  $n$  und  $a$  vereinbart werden.

$$n/a = \frac{V_t}{t \cdot A} \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

- $n/a$  Raumbelastungsniveau, in  $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  
 $V_t$  Volumen, in  $\text{m}^3$ , der während der Prüfdauer  $t$  durch den Prüfraum gesaugten Luft;  
 $t$  Prüfdauer in h;  
 $A$  Fläche, in  $\text{m}^2$ , der Probe.

### 3.5 Formaldehydkonzentration

Die Formaldehydkonzentration  $c$  gibt die Konzentration an Formaldehyd in  $\text{mg}/\text{m}^3$  bei vorgegebenem Raumbelastungsniveau  $n/a$  für die jeweilige Prüfdauer an.

$$c = \frac{m}{V_t} \quad (4)$$

Hierin bedeuten:

- $c$  Konzentration, in  $\text{mg}/\text{m}^3$ , Formaldehyd in der Luft;  
 $m$  Masse, in mg, Formaldehyd;  
 $V_t$  Volumen, in  $\text{m}^3$ , der während der Prüfdauer  $t$  durch den Prüfraum gesaugten Luft.

ANMERKUNG: Die ermittelten Werte  $c$  können dividiert durch die Dichte des Formaldehyds ( $1,22 \text{ g/l}$  bei einer Temperatur von  $23^\circ\text{C}$  und einem Luftdruck von  $1013 \text{ hPa}$ ) in ppm umgerechnet werden.

## 4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die zu prüfenden Proben werden bei  $23^\circ\text{C}$  und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert und unter festgelegten Bedingungen im Prüfraum des Prüfgerätes geprüft.

Die Prüfraumlufte wird in eine Vorlage mit Wasser geleitet. Diese Vorlage wird in regelmäßigen Abständen gewechselt und die Formaldehydkonzentration  $c$  nach dem Verfahren mit Acetylaceton photometrisch bestimmt (siehe Anmerkung). Die Prüfung wird solange fortgesetzt, bis sich der Meßwert für  $c$  nicht mehr ändert (siehe Abschnitt 3.1). Dann ist die Ausgleichskonzentration  $c_{\text{Ag}}$  in der Prüfraumlufte erreicht.

ANMERKUNG: Anstelle des photometrischen Verfahrens mit Acetylaceton dürfen auch andere, mindestens gleichwertige Bestimmungsverfahren, z.B. ein fluorimetrisches Verfahren, angewendet werden. Die Gleichwertigkeit muß nachgewiesen werden.

## 5 Geräte und Prüfeinrichtungen

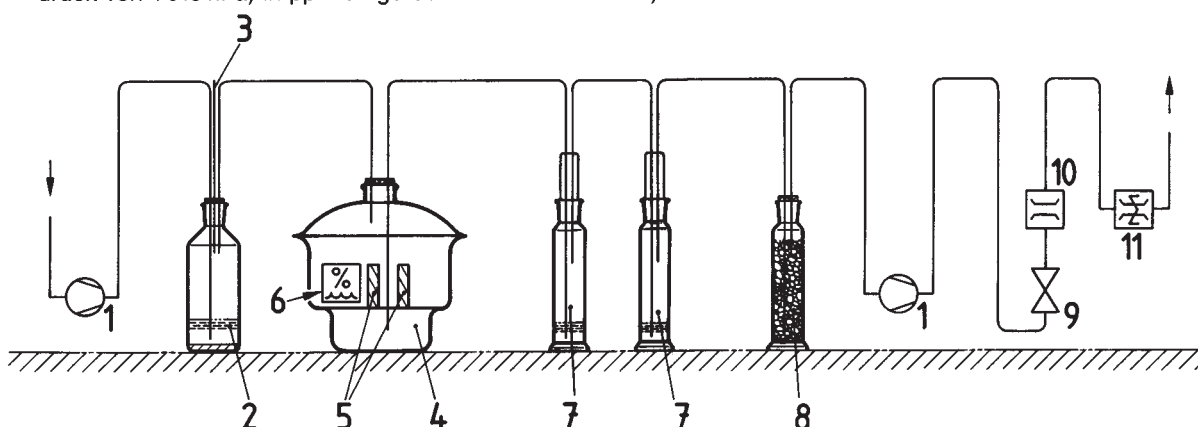
**5.1 Klimaraum** mit einer Temperatur von  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchte von  $(50 \pm 3) \%$ , oder entsprechende Vorrichtung

### 5.2 Prüfgerät

(siehe Bild 1), bestehend aus:

- 2 Gaspumpen<sup>1)</sup> mit Druck- und Saugstutzen, Fördervolumen mindestens  $100 \text{ l/h}$ , Förderhöhe je nach Druckvorgabe
- Blasenzähler
- 1000-ml-Standflasche mit modifiziertem Waschflascheneinsatz
- Exsikkator 300 DIN 12491, Volumen  $20 \text{ l}$  einschließlich Deckel, mit Drahtgestell für die Proben, als Prüfraum
- Hygrometer<sup>1)</sup>
- 2 30-ml-Gaswaschflaschen mit Wascheinsatz nach Muenke<sup>1)</sup> oder andere geeignete Absorptionsgefäße

<sup>1)</sup> Siehe Seite 2.



- |                                                         |                                              |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 Gaspumpen                                             | 6 Hygrometer                                 |
| 2 Standflasche mit Calciumnitrat-Lösung zur Befeuchtung | 7 Waschflaschen/Absorptionsgefäße            |
| 3 Überdruckausgleichsrohr mit Blasenzähler              | 8 Waschflasche ("Trockenturm") mit Silicagel |
| 4 Prüfraum                                              | 9 Ventil                                     |
| 5 Proben                                                | 10 Durchflußmeßgerät                         |
|                                                         | 11 Volumenmeßgerät                           |

ANMERKUNG: Falls erforderlich, können auch 2 Standflaschen (2) hintereinander geschaltet werden, jedoch darf dann nur bei der 2. Standflasche ein Überdruckausgleichsrohr (3) montiert sein. Es muß sichergestellt werden, daß das Prüfgerät während der Prüfung dicht ist. Schlauchverbindungen sollen möglichst kurz sein.

Bild 1: Prüfgerät (Schematische Darstellung)