

DIN ISO 12219-11



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

ICS 13.040.20; 43.020

Einsprüche bis 2023-09-07

Entwurf

**Innenraumlufth von Straßenfahrzeugen –
Teil 11: Thermische Desorptions-Analyse von organischen Emissionen
zur Charakterisierung nicht-metallischer Materialien für Fahrzeuge
(ISO/DIS 12219-11:2023);
Text Deutsch und Englisch**

Interior air of road vehicles –

Part 11: Thermal desorption analysis of organic emissions for the characterization on non-metallic materials for vehicles (ISO/DIS 12219-11:2023);

Text in German and English

Air intérieur des véhicules routiers –

Partie 11: Analyse par thermodésorption des émissions organiques pour la caractérisation des matériaux non métalliques utilisés dans les véhicules (ISO/DIS 12219-11:2023);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-07-07 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 75 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist [JJJJ-MM-TT].

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	5
Vorwort	6
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich.....	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Symbole und Abkürzungen.....	9
5 Probenahme und Lagerung.....	9
6 Geräte.....	9
7 Analyse	10
7.1 Allgemeine Informationen zur Thermodesorptionsanalyse.....	10
7.2 Reinigung der Desorptionsrohre.....	11
7.3 Überprüfung des Systems.....	11
7.3.1 Kontrollstandardlösung.....	11
7.4 Kalibration	12
7.4.1 Kalibrierlösungen	12
7.4.2 Aufgabe der Kalibrier- bzw. Kontrolllösung.....	13
7.4.3 Tenax®TA Desorptionsröhrchen	13
7.5 Ablauf der Proben-Analyse	14
7.5.1 Fotografische Dokumentation der Proben	14
7.5.2 Zuschneiden und Einwiegen der Proben	14
7.5.3 Kalibrierlauf, Ermittlung der Kalibrierfaktoren (Responsefaktor)	14
7.6 Chromatografische Auswertung	15
7.6.1 Für die Quantifizierung relevante Integrationsgrenzen.....	15
7.6.2 Hinweise zur Peakintegration	15
7.6.3 Auswertung bei „Aufsetzer-Peaks“ und „Ölbergen“	15
7.6.4 Berechnung der Emissionen.....	16
7.6.5 Qualitative Analyse	16
7.6.6 Darstellung des Analyseergebnisses.....	17
8 Validierungskenngrößen.....	18
8.1 Typische Messwertstreuung bei Realproben.....	18
8.2 Bestimmungsgrenze / Linearität von Toluol	19
8.3 Streuung und Wiederfindung von Toluol	21
9 Bekannte Probleme und mögliche Fehlerquellen.....	21
9.1 Probenpräparation	21
9.2 Schwierige Proben mit uneinheitlicher Oberfläche	21
9.3 Proben mit hohem Wassergehalt	22

9.4	Minderbefunde bei zu niedriger Desorptionsströmung.....	22
9.5	Zu hohe oder zu niedrige Ergebnisse durch Variationen der Thermodesorptionstemperatur	22
9.6	Verwechslungsgefahr bei der Substanzidentifikation.....	23
9.7	Überschreiten der Detektorlinearität bei hohen Emissionswerten.....	23
Anhang A (normativ) Materialspezifische Einwaagen.....		24
A.1	Vorgehensweise bei mehrschichtigen Sandwichproben	25
Anhang B (informativ) Herstellung von Lackfilmen für die Thermodesorptionsanalyse.....		26
B.1	Allgemeines	26
B.2	Festlegung der Probenvorbereitung für Holzlacke	27
Anhang C (informativ) Beispiele für geeignete Prüfmittel, Prüfparameter und mögliche Fehler		30
C.1	Geeignete Thermodesorptionssysteme	30
C.2	Empfohlene Geräteeinstellungen für Gerätekombination 4 (Markes)	37
C.3	Tenax®TA-Desorptionsröhrchen	38
C.3.1	Beispiel für Desorptionsröhrchen für des Gerstel TDSA-System	38
C.3.2	Befüllung der Desorptionsröhrchen (Fa. Perkin-Elmer and Fa. Markes).....	38
C.4	Fehlermöglichkeiten	39
C.4.1	TDS/KAS System, Gerstel.....	39
C.4.2	Turbomatrix A TD, Perkin-Elmer	39
Anhang D (informativ) Vorbereitung der Standardlösungen		40
D.1	Kontrollstandardlösung.....	40
D.2	Kalibrierlösung	40

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO/DIS 12219-11:2021, die von der Arbeitsgruppe 3 „Messen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Innenraumluft“ im ISO/TC 146 „Air quality“, Unterkomitee SC 6 „Indoor air“ erarbeitet wurde.

An der Erstellung der Norm war der Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss maßgeblich beteiligt.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des Norm-Entwurfes beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 12219-1, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 1: Gesamtfahrzeugprüfkammer — Spezifikation und Verfahren zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Fahrgastzelle

DIN ISO 12219-2, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 2: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Probenbeutel-Verfahren

DIN ISO 12219-3, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 3: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Mikroprüfkammer-Verfahren

DIN ISO 12219-4, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 4: Verfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Kleinprüfkammer-Verfahren

DIN ISO 12219-5, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 5: Screeningverfahren für die Bestimmung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen — Statisches Prüfkammer-Verfahren

DIN ISO 12219-6, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 6: Verfahren für die Bestimmung von schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen bei höheren Temperaturen – Kleinprüfkammer-Verfahren

DIN ISO 12219-7, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 7: Geruchsbestimmung in der Innenraumluft von Straßenfahrzeugen und Emissionsprüfkammerluft von Bestandteilen der Innenausstattung durch olfaktorische Messungen

DIN ISO 12219-8, Innenraumluft von Straßenfahrzeugen — Teil 8: Handhabung und Verpacken von Materialien und Komponenten für Emissionsprüfungen

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Directives, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Directives, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom technischen Komitee ISO/TC 146, *Air quality*, Unterkomitee SC 6, *Indoor air*, erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 12219 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Das in diesem Dokument beschriebene Analyseverfahren dient zur Ermittlung von Emissionen aus nichtmetallischen Materialien, die für Formteile in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen.

Diese Materialien werden hinsichtlich Art, und Menge der aus ihnen ausgasbaren Substanzen charakterisiert. Dazu werden zwei halb-quantitative Summenwerte bestimmt, die eine Abschätzung der Emissionen leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOC-Wert) sowie den Anteil kondensierbarer Substanzen (FOG-Wert) ermöglichen. Ferner werden Einzelsubstanzen der Emission bestimmt. Bei der Analyse werden die Proben thermisch extrahiert, die Emissionen gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektroskopisch detektiert. Das beschriebene Prüfverfahren liefert Werte, die nur für die hier beschriebenen Bedingungen gültig sind.

1 Anwendungsbereich

Das Analyseverfahren dient zur Bestimmung von Emissionen aus nicht-metallischen Materialien, die für Formteile in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen, zum Beispiel:

Textilien, Teppichböden, Klebstoffe, Dichtmassen, Schaumstoffe, Leder, Kunststoffteile, Folien, Lacken oder Materialkombinationen.

Die Werkstoffe werden hinsichtlich Art und Menge der aus ihnen ausgasbaren organischen Substanzen charakterisiert.

In dieser Methode werden dazu zwei halb-quantitative Summenwerte bestimmt, die eine Abschätzung der Emission von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC-Wert), sowie den Anteil kondensierbarer Substanzen (FOG-Wert) ermöglichen. Ferner werden Einzelsubstanzen der Emission bestimmt.

Während der Analyse werden die Proben thermisch extrahiert, die Emissionen gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektrometrische detektiert.

Das Prüfverfahren liefert Werte, die nur für die hier beschriebenen Bedingungen gültig sind. Die Ergebnisse, die mit dieser Methode erzielt werden, sind nicht geeignet weitergehende Abschätzungen bezüglich einer irgendwie gearteten gesundheitlichen Beurteilung der emittierten Substanzen zu tätigen. Sie sind ebenfalls nicht geeignet in irgendeiner Form als Basis zur Abschätzung von Konzentrationen zu dienen, die im Innenraum eines kompletten Fahrzeugs im Stand, im Fahrbetrieb oder einem fahrbetriebsähnlichen Zustand gefunden werden können.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe und Definitionen.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platfom: verfügbar unter: <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1 VOC-Wert

Summe der leicht- bis mittelflüchtigen Substanzen. Er wird als Toluoläquivalent berechnet. Mit der hier beschriebenen Methode werden Substanzen im Siede- bzw. Elutionsbereich bis n-Pentacosan (C25) erfasst und ausgewertet

Anmerkung 1 zum Begriff: Es ist bekannt, dass der Retentionsbereich zwischen C1 und C4 nicht vollständig quantifiziert werden kann.

Anmerkung 2 zum Begriff: Es ist anzunehmen, dass diese Substanzen bei der Analyse der Luft im Fahrzeuginnenraum nachgewiesen werden können. Für die Analyse wird die Probe 30 min auf 90 °C erhitzt. Der VOC-Wert wird durch zwei Messungen ermittelt. Der höhere Messwert wird als Ergebnis angegeben.

3.2

FOG-Wert

Summe der schwer flüchtigen Substanzen, die ab einschließlich der Retentionszeit von n-Tetradecan eluieren. Er wird als Hexadecan-Äquivalent berechnet. Es werden Substanzen im Siedebereich der n-Alkane C14 bis C32 erfasst

3.3

Retentionsindex

Index berechnet aus einer Reihe von n-Alkanen

3.4

Probe

Teilstück eines Produktes, das repräsentativ für die Produktion ist

[QUELLE: ISO 12219-4:2013:3.15]

3.5

Prüfstück

aufbereiteter Teil der Probe

[QUELLE: ISO 15906:2007]

4 Symbole und Abkürzungen

Die Symbole und Abkürzungen, die in diesem Standard verwendet werden, sind hier angegeben:

VOC flüchtige organische Verbindungen (en: volatile organic compound)

FOG schwerflüchtige kondensierbare Verbindung

5 Probenahme und Lagerung

Das Alter der zu analysierenden Probe muss definiert sein. Für die Untersuchung wird eine repräsentative Probe entnommen. Es darf keine Kontamination erfolgen. Jede Probe sollte innerhalb von 8 h nach der Herstellung luftdicht in Aluminium-Verbundfolie verpackt werden.

Alternativ ist die Probe zweifach in dicker Aluminiumfolie (30 µm) vollständig und luftdicht einzupacken, wobei die Ränder mehrfach gefalzt werden. Die Probe wird zusätzlich in einem Polyethylenebeutel versiegelt und so an das Labor geschickt. Die Probe sollte ohne Verzögerungen an das Labor geschickt werden. Während des Transports und vor dem Entpacken der Probe darf die Temperatur 23 °C nicht überschreiten. Vor der Analyse werden die Proben 7 Tage unverpackt bei Raumtemperatur (max. 23 °C) gelagert. Jede Abweichung von dieser Vorgehensweise muss dokumentiert werden.

Für weitere Informationen siehe Anhang A.1 und Anhang A.2.

6 Geräte

- Direkt gekoppeltes Thermodesorptionssystem/GC-System.
- Gaschromatograph (eine elektronische Regulierung der Pneumatik wird dringend empfohlen).
- Temperaturprogrammierbare Kryofokussierung mit Split.
- Massenspektrometrischer Detektor, Massenspektrenbibliothek.

- Desorberrohre mit inerter Glasoberfläche, Innendurchmesser 4 mm bis 5 mm.
- Chromatografische Quarzkapillartrennsäule mit den Abmessungen 50 m × 0,32 mm × 0,52 µm; stationäre Phase: 5 %-Phenyl-Methyl-Siloxan.
- Software für die Gerätesteuerung.
- Software für die Auswertung der Chromatogramme.
- Die Wiederfindungsraten der Einzelsubstanzen (berechnet als Toluol-Äquivalent) des in 6.2.1 beschriebenen Kontrollgemischs müssen bei VOC-Bedingungen zwischen 60 % und 140 % liegen, wobei die Wiederfindung des Toluols mindestens 80 %, maximal 120 % betragen darf.
- Folgende Erfassungsgrenzen müssen unterschritten werden können (DIN 32645, Vertrauensbereich: VB = 95 %):
 - Im VOC-Lauf: Toluol < 0,04 µg und Icosan (C20) < 0,06 µg
 - Im FOG-Lauf: n-Alkane C32 < 0,2 µg

Zur Bestimmung der Erfassungsgrenzen werden verschiedene Gehalte der in Methanol (für VOC-Lauf) bzw. N-Pentan (für FOG-Lauf) gelösten Testsubstanzen in Tenax®TA-gefüllte Desorberrohre injiziert und bei 280 °C desorbiert. Splitverhältnisse und GC – Bedingungen entsprechen dabei den VOC/FOG Methodenparametern.

- Parameter für die Gaschromatografie für die Kalibrations- und Kontrollanalyse:

Für die Toluol-Kalibrierung und die Analyse des Kontrollmixes werden die gleichen Parameter wie für den VOC-Probenlauf eingestellt. Lediglich der Beginn der Datenerfassung beginnt später, um den Methanolpeak auszublenden.

Die Hexadecan-Kalibrierung wird mit den GC-Bedingungen des FOG-Analysenlaufs durchgeführt. Die GC-Läufe können gegenüber den Probenläufen verkürzt werden, indem das Ofentemperaturprogramm nach der Elution der Kalibriersubstanzen abgebrochen wird.

7 Analyse

7.1 Allgemeine Informationen zur Thermodesorptionsanalyse

Bei der Thermodesorptionsanalyse (TDS) werden kleine Mengen Material in einem Desorberrohr in einem definierten Prozess erhitzt. Die dabei freigesetzten flüchtigen Substanzen werden mit Hilfe eines Inertgasstroms in der Kühlfalle eines Verdampfers, mit programmierbarer Temperatur, kryofokussiert.

Nach der Aufheizphase wird die Kühlfalle schnell auf 280 °C aufgeheizt. Die kryofokussierten Substanzen verdampfen bei diesem Vorgang. Sie werden in der gaschromatografischen Trennsäule aufgespalten und durch Massenspektrometrie nachgewiesen.

Die Kalibrierung mit Referenzsubstanzen ermöglicht eine halbquantitative Abschätzung ausgedrückt in µg/g².

Für die VOC-Analyse wird Toluol und für die FOG-Analyse wird n-Hexadecan (siehe 3.3) als quantitative Referenzsubstanz verwendet. Anhand der Massenspektren und Retentionsindizes können Substanzen den Signalpeaks zugeordnet werden.

7.2 Reinigung der Desorptionsrohre

Alle Desorptionsrohre müssen kontaminationsfrei sein. Auch neu beschaffte Desorptionsrohre müssen vor dem ersten Einsatz sorgfältig mit einer geeigneten Methode gereinigt werden. Für Glassrohre wird folgende Vorgehensweise empfohlen:

Zur Reinigung sind die Rohre mehrere Stunden, am besten über Nacht, in einer alkalischen Reinigungslösung zu lagern. Danach werden sie gründlich, zuerst unter fließendem heißem Wasser mindestens eine Minute, dann nochmals mit Demi-Wasser ausgespült. Anschließend werden die Rohre im Trockenschrank (ca. 45 min bei 105 °C) getrocknet und bis zum Gebrauch kontaminationsfrei (luftdicht in Alufolie verpackt) aufbewahrt.

7.3 Überprüfung des Systems

Die Überprüfung der Funktion des Gerätesystems erfolgt durch Analyse einer Kontrollstandardlösung innerhalb der Probenreihe (siehe 7.3.1).

Die Kontrollstandardlösung enthält unpolare, polare basische und saure Komponenten, die bei unerwünschten Adsorptionseffekten ein merkliches Peak tailing aufweisen würden. Ferner ist so feststellbar, ob Substanzverluste durch Undichtigkeiten auftreten. Eng aufeinanderfolgende Peaks, wie z. B. o-Xylol und n-Nonan, dienen zur Überprüfung der Trennleistung der Chromatographiesäule. Bei den gewählten chromatografischen Bedingungen müssen die beiden Substanzpeaks nahezu Basislinien-getrennt sein.

Alle Substanzen dieser Kontrollmischung müssen beim Suchlauf in der Massenspektrenbibliothek eindeutig identifiziert werden.

Die Leistungsfähigkeit des massenspektrometrischen Detektors wird durch Massen- und Empfindlichkeits-Tuning sichergestellt, wobei die vom Hersteller geforderten Spezifikationen erreicht werden müssen. Ebenso muss zur Überprüfung der Dichtigkeit des Gesamtsystems ein Air-/Water-Check durchgeführt werden.

Ferner ist das Gesamt-TDS/GC-System auf mögliche Memory-Effekte zu überprüfen, indem mindestens vor jeder Probenreihe mit einem leeren Desorptionsröhrchen ein Blindlauf durchzuführen ist. Falls negative Effekte, wie z. B. starkes Peak tailing, störende Blindlauf-Peaks oder signifikanter Substanzverlust auftreten, muss das System gereinigt werden. Gegebenenfalls ist ein Austausch von GC-Säule, Glas-Liner, Transferlinie oder der Dichtungen erforderlich.

Es empfiehlt sich, die Ergebnisse der Kontrollläufe zu jeder Probenreihe im Rahmen der Qualitätskontrolle zu dokumentieren (Regelkarte). Als Kontrollgrößen bieten sich z. B. an:

- Peakflächenverhältnisse der Kontrollsubstanzen,
- Konzentrationen der Kontrollsubstanzen als Toluoläquivalente berechnet,
- Retentionszeiten.

7.3.1 Kontrollstandardlösung

Folgende in Methanol gelöste Substanzen haben sich für die Systemkontrolle als geeignet erwiesen (Auflistung in der Elutionsreihenfolge unter VOC-Bedingungen).

Tabelle 1 — Kontrollstandardlösung

Retentionsindex ¹	Komponente	Retentionsindex	Komponente
670	Benzol	1 100	n-Undecan
700	n-Heptan	1 110	2,6 Dimethylphenol
766	Toluol	1 200	n-Dodecan
800	n-Octan	1 300	n-Tridecan
870	p-Xylol	1 400	n-Tetradecan
895	o-Xylol	1 435	Dicyclohexylamin
900	n-Nonan	1 500	n-Pentadecan
1 000	n-Decan	1 600	n-Hexadecan
1 030	2-Ethylhexanol-1	2 390	Di-(2-ethylhexl)-adipat
¹ Bei den hier angegebenen, auf n-Alkane bezogenen, Retentionsindizes handelt es sich um Circa-Angaben.			

Es ist möglich, ein handelsübliches zertifiziertes Substanzgemische mit vergleichbarer Flüchtigkeit, Polarität und Konzentration für die Systemkontrolle zu verwenden.

Für den Kontrolllauf muss ein Volumen dieser Lösung in ein mit Tenax®TA gefülltes Desorptionsröhrchen gefüllt werden, so dass sich von jeder Komponente ca. (0,45 ± 0,1) µg im Desorptionröhrchen befinden.

Ansonsten kann eine Lösung nach der in Anhang D.1 beschriebenen Prozedur hergestellt werden.

Die Retentionszeiten der in dieser Mischung vorhandenen n-Alkane sind als Anhaltspunkte geeignet, den Retentionsindex unbekannter Substanzen zu ermitteln und können somit zu einer zusätzlichen Absicherung der MS-Identifikation bei den Probenläufen herangezogen werden.

Wenn die Kontrolllösung unter korrekten Bedingungen (gekühlt bei 8 °C maximal) aufbewahrt wird, beträgt ihre Lebensdauer mindestens 3 Monate.

7.4 Kalibration

Die Kalibrierung erfolgt nach dem Verfahren der externen Standard-Methode. Hierzu wird je ein mit Tenax®TA gefülltes Desorptionsröhrchen mit einer Kalibrierlösung beaufschlagt.

7.4.1 Kalibrierlösungen

Es werden zwei Kalibrierlösungen benötigt:

- 1) Für die VOC Analyse ca. 0,5 µg/µl Toluol (p.a.) in Methanol (p.a.)
- 2) Für die FOG Analyse ca. 0,5 µg/µl n-Hexadecan (p.a.) in Methanol (p.a.)

Es ist möglich kommerziell erhältliche, zertifizierte Standardlösungen mit vergleichbaren Konzentrationen zu verwenden.

Ansonsten kann eine Kalibrierlösung nach dem in Anhang D.2 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die Kalibrierlösungen sind bei gekühlter Lagerung mindestens 3 Monate haltbar. Die Gewährleistung der Richtigkeit der Konzentration ist Bestandteil der Qualitätskontrolle des Laboratoriums.

7.4.2 Aufgabe der Kalibrier- bzw. Kontrolllösung

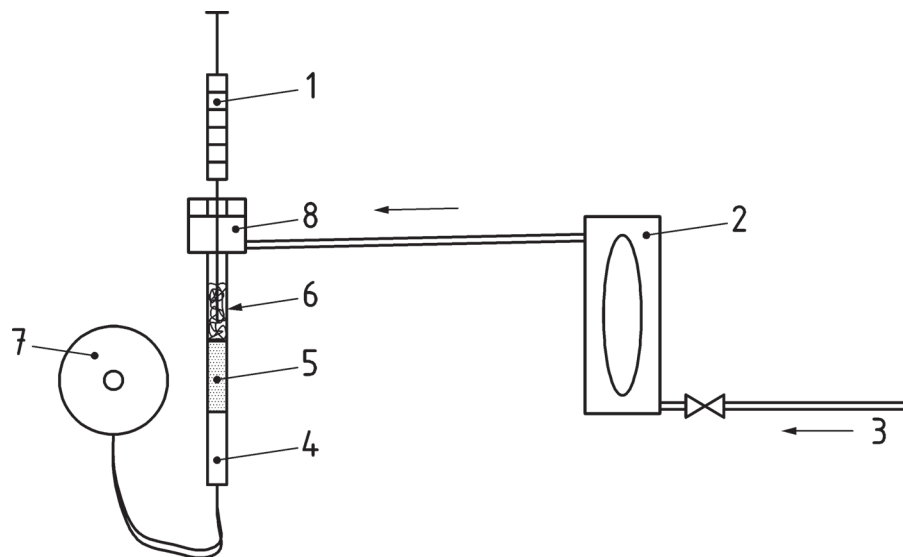
Ein mit Tenax®TA gefülltes Desorptionsrohr wird an eine Injektionseinheit angeschlossen, die es ermöglicht während der Aufgabe der Kalibrierlösung einen kontrollierten Inertgasfluss (Helium 5.0) durch das Röhrchen zu gewährleisten.

Zur Kontrolle des Helium-Flusses sollte ein einfacher regelbarer Strömungsmesser vorgeschaltet werden.

Dem Desorptionsrohr sollte eine Gasuhr zur Kontrolle des durchgeflossenen Gesamtvolumens und zur Überprüfung auf Dichtigkeit nachgeschaltet werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit ist auf ca. $(0,7 \pm 0,3)$ l/min einzustellen, die Gesamtdurchflussmenge soll ca. 2,5 l bis 3 l betragen. Die aufgebrachte Methanolmatrix wird damit weitestgehend entfernt, wogegen Toluol bzw. Hexadecan auf dem Tenax®TA verbleiben.

Bild 1 zeigt die Anordnung einer entsprechenden Probenaufgabeapparatur.



Legende

- | | | | |
|---|----------------------|---|--------------|
| 1 | GC-Spritze | 5 | Tenax®TA |
| 2 | Strömungsregler | 6 | Quartz Wolle |
| 3 | Trärgas (Helium 5.0) | 7 | Gasuhr |
| 4 | Desorptionsrohr | 8 | Septumkopf |

Bild 1— Apparatur für die Aufgabe der Kalibrierlösung

Von der auf Raumtemperatur gebrachten Kalibrierlösung werden 4 µl mit einer 10 µl-GC-Spritze blasenfrei aufgezogen und langsam (ca. 5 s bis 10 s) in den Glaswattebausch injiziert. Die Inertgasströmung ist dabei eingeschaltet.

Um Verluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Kalibrierlösung direkt in den Glaswattebausch hinein zu injizieren. Andernfalls ist verstärkt mit Messwertschwankungen zu rechnen.

7.4.3 Tenax®TA Desorptionsröhrchen

Hinsichtlich der Packungsdichte und Menge wird auf die Empfehlungen der Gerätehersteller verwiesen. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die Tenaxpackung das Rohr so ausfüllt, dass sie von der Heizzone des Desorptionsofens vollständig erfasst werden kann.

Das Röhrchen sollte mit einer ausreichenden Menge Tenax®TA gefüllt sein, damit bei der Probenzufuhr kein Substanzdurchbruch auftreten kann. Weitere, herstellerspezifische Informationen sind informative beschrieben in Anhang C.2.25.

7.5 Ablauf der Proben-Analyse

7.5.1 Fotografische Dokumentation der Proben

Zur Dokumentation wird ein Foto angefertigt, auf dem die im Desorptionsrohr gefüllte Probe sowie deren Labor-Identifikations-Nummer und die Probeentnahmestelle erkennbar ist. Wenn Metallrohr verwendet werden, sollte ein Foto des ausgeschnittenen Prüfstücks sowie des Rohrs mit der Labor ID aufgenommen werden. Das Foto ist Bestandteil des Laborprüfberichts.

7.5.2 Zuschneiden und Einwiegen der Proben

Von jeder Probe werden zwei Röhrchen mit der für das Material vorgeschriebenen Einwaagemenge befüllt:

Rohr A: erster VOC-Analysenlauf

Rohr B: zweiter VOC-Analysenlauf + anschließender FOG-Lauf.

Die Einwaagemenge der Proben hängt von der Art des zu untersuchenden Materials ab.

Erforderliche Genauigkeit: $\pm 0,1$ mg.

Probeneinwaage:

Wegen der Verschiedenartigkeit der möglichen Probenmaterialien kann keine allgemeingültige Vorschrift für die Probendimensionierung festgelegt werden. Beim Zuschneiden der Probe sollte eine möglichst zusammenhängende „flächige“ Dimension angestrebt werden. Es ist nicht das Ziel, durch Zerkleinerung die größtmögliche Oberfläche zu erhalten. Als Orientierung dient folgende Vorgehensweise:

Der Innendurchmesser (4 mm bis 5 mm) des Desorptionsröhrchen kann wegen der Dicke der Probe nicht vollständig ausgenutzt werden. Die temperierte Zone des Röhrchens und somit maximale Probenlänge beträgt etwa 4 cm.

Um eine möglichst große Fläche einzubringen, sollte beim Zuschnitt der Probe zuerst der Durchmesser des Probenaufgaberöhrchens weitestgehend genutzt werden. Dies ist meist bis zu einer Probenbreite von ca. 3 mm bis 4 mm möglich. Die Länge und Dicke der Probe sind variabel, wobei die vorgeschriebene Einwaagemenge (Anhang A) maßgeblich ist. Dabei sollte die Probe eher lang zugeschnitten werden und dafür die Dicke entsprechend vermindert werden.

Die Probendimension ist im Protokoll anzugeben (z. B. $L \times B \times H = \text{ca. } 15 \times 2,8 \times 0,7 \text{ mm}$).

Für Lacke und Klebstoffe gilt eine gesonderte Vorgehensweise, indem mit getrockneten Filmen gearbeitet wird, die auf Aluminiumfolie aufgetragen sind (siehe Anhang B).

7.5.3 Kalibrierlauf, Ermittlung der Kalibrierfaktoren (Responsefaktor)

Zu jeder Probenserie werden mindestens je zwei Tenaxdesorptionsröhrchen mit der Toluol- bzw. Hexadecan-Kalibrierlösung beaufschlagt (siehe 6.3.1) und aus den Kalibrierläufen die Flächenwerte der Kalibrierpeaks bestimmt. Der Responsefaktor ergibt sich als Quotient aus der absoluten Masse (in μg) an Toluol bzw. Hexadecan, die in das Röhrchen injiziert wurde und den jeweils resultierenden Peakflächen.

$$R_f = \frac{\mu\text{g Toluol (C16)}}{\text{Peakfläche}} * 1\,000 \quad (1)$$

7.6 Chromatografische Auswertung

Die Gesamtkonzentration des VOC-Laufs, berechnet als Toluol-Äquivalent stellt den VOC-Wert dar. Die Gesamtkonzentration des FOG-Laufs, berechnet als n-Hexadecan-Äquivalent stellt den FOG-Wert dar. Beide Werte sollen im Prüfbericht angegeben werden. Für die Bewertung wird die Analyse mit dem höchsten Wert verwendet.

Substanzen im Siedebereich der n-Alkane C 14 bis C 32 kondensieren leicht bei Raumtemperatur und tragen zum Beschlagen der Windschutzscheibe bei.

Um den FOG-Wert zu bestimmen, wird die zweite Probe nach der VOC-Analyse im Desorptionsrohr zurückbehalten und 60 min lang auf 120 °C erwärmt.

Weichen zwei VOC-Werte signifikant voneinander ab, ist eine Wiederholungsanalyse mit neuen Proben erforderlich (zwei VCO-Läufe und FOG-Lauf).

7.6.1 Für die Quantifizierung relevante Integrationsgrenzen

- a) VOC-Lauf: vom Chromatogrammstart bis zu n-Alkan C 25 (einschließlich)
- b) FOG-Lauf: von n-Alkan C 14 (einschließlich) bis n-Alkan C 32 (einschließlich)

Die Elutionszeiten der genannten n-Alkane müssen durch Referenzmessungen bestimmt werden.

7.6.2 Hinweise zur Peakintegration

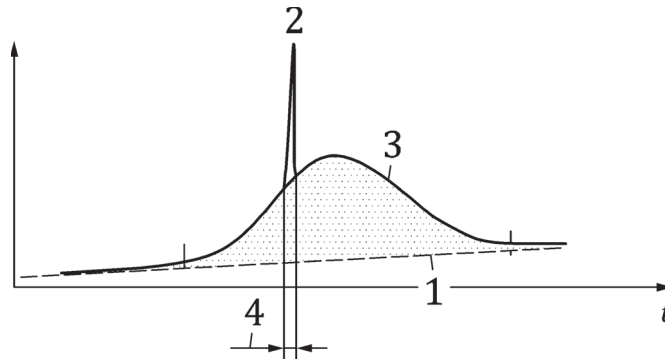
Für die Bestimmung der Summenparameter (VOC- und FOG-Wert) wird die Gesamtfläche aller aus der Probe stammenden Substanzpeaks, die über der Basislinie liegen, ermittelt. Der Verlauf der Basislinie muss durch Blindwertanalyse bekannt sein. Es sollen alle Messsignale erfasst werden, die zur Gesamtemission beitragen. Bei komplexen Proben ist die Addition der Einzelpeaks allein nicht empfehlenswert, vielmehr wird die gesamte Fläche oberhalb der Basislinie integriert und ausgewertet.

Mindestens alle Substanzen deren Konzentrationen $\geq 1 \mu\text{g/g}$ betragen, müssen im Ergebnisreport einzeln aufgelistet werden, d. h. die chromatografischen Integrationsbedingungen sind für die Bestimmung der Einzelsubstanzen immer so zu wählen, dass 1 $\mu\text{g/g}$ -Peaks sicher erfasst werden.

7.6.3 Auswertung bei „Aufsetzer-Peaks“ und „Ölbergen“

Sind im Chromatogramm sogenannte „Öl-Berge“ bestehend aus zusammenhängenden chemisch gleichartigen Isomerengemischen enthalten, so werden diese summarisch integriert, indem die Basislinie vom Anfang bis zum Ende des „Berges“ gelegt wird. Bei schwierigem Basislinienverlauf muss gegebenenfalls abschnittsweise integriert werden.

Sollten innerhalb dieses Bereichs größere klar abgrenzbare Peaks anderer Substanzklassen auftreten, so werden diese gesondert integriert und aufgelistet. Derartige Peaks werden als „Aufsetzerpeaks“ quantifiziert, d. h. sie werden nicht bis auf die Grundbasislinie, sondern nur soweit sie aus dem „Ölberg“ herausragen, integriert.



Legende

- 1 isomerische Komponente
- 2 „Aufsetzerpeak“
- 3 „Ölberg“
- 4 Basislinie

Bild 2 — Integration von „Aufsetzerpeaks“ und „Ölbergen“

7.6.4 Berechnung der Emissionen

Zur halbquantitativen Berechnung der Konzentrationen werden die Peakflächen mit dem Responsefaktor (siehe 7.5.3) von Toluol bei der VOC-Analyse und von n-Hexadecan bei der FOG-Analyse multipliziert und durch die Probeneinwaage dividiert:

$$Emission \left[\frac{\mu g}{g} \right] = R_f(Toluol, C16) * \frac{Peakfläche [Counts]}{1\,000 * Einwaage Probe [mg]} \quad (2)$$

7.6.5 Qualitative Analyse

Die Peaks (> 1 µg/g) werden anhand ihrer Massenspektren und – soweit verfügbar – ihrer Retentionsindices zugeordnet. Das MS-Suchlaufergebnis ist vor der Übernahme in die Ergebnistabelle auf Plausibilität zu prüfen. Kann eine Substanz nicht eindeutig identifiziert werden, ist auch die Nennung einer mit Fragezeichen markierten Vermutung oder ein Hinweis auf die Substanzklasse möglich, soweit geeignete Anhaltspunkte (z. B. typische Massenfragmente) entsprechende Rückschlüsse zulassen.

Zur Darstellung der unterschiedlichen Sicherheit der Substanzzuordnung sind in Tabelle 2 zusammengefasste Konventionen zu beachten.

Tabelle 2 — Konventionen zur Darstellung der unterschiedlichen Sicherheit der Substanzzuordnung

Beispiel für Bezeichnung	Erläuterung
Toluol, Methylbenzol	Massenspektrum und Retention der Referenzsubstanz stimmen überein (gilt als sehr sicher identifiziert)
? 1,1-Bis(p-tolyl)ethan, 210 195 179 104	→ <u>Vorangestelltes Fragezeichen</u> : Anhand von Massenspektren bzw. Retention keine eindeutige Zuordnung möglich, aber diese Substanz wird für möglich (sehr ähnlich) gehalten. Signifikante Massenfragmente werden mit angegeben
? Alkohol, 31 57 85	→ <u>Fragezeichen + Substanzklassenbezeichnung</u> : Typische Fragmente oder bekannte Fragmentmuster geben Hinweise auf Substanzklasse

Beispiel für Bezeichnung	Erläuterung
? 54 76 99 109	Keine Rückschlüsse auf die Verbindung möglich, markante Massen werden genannt
Isomere Paraffinfraktion, Siedebereich C16-C26	Bei „Ölbergen“ ist als Substanzbezeichnung die Substanzklasse und der ungefähre Siedepunktsbereich, bezogen auf n-Alkane anzugeben. In der Spalte Retentionszeit wird die Zeit des Bergmaximums eingetragen.
Cyclohexanon + ?	Ein identifizierter Peak wird von einer oder mehreren unbekannten Substanzen überlagert
Artefakt	Peak, der nicht aus der Probe stammen kann oder im System entstanden ist

7.6.6 Darstellung des Analyseergebnisses

Das Chromatografie – Ergebnis wird in eine Tabelle eingetragen, die mindestens folgende Angaben über die untersuchte Probe enthält:

- genaue Bezeichnung des untersuchten Materials;
- Bauteilbezeichnung;
- Hersteller-/Lieferantenname;
- Datum der Materialherstellung;
- Datum der Analyse;
- Einwaagemenge [mg];
- Teilenummer;
- Fotodokumentation;
- Retentionszeiten;
- Substanzname;
- CAS-Nummer;
- Prozentsatz des Spitzenwertes;
- Konzentration in [µg/g];
- Bemerkungen zum Peak;
- VOC- (FOG-) Wert;
- Zweiter VOC-Wert;
- Bemerkungen zur Analyse.

ANMERKUNG Die MS-Bibliotheken bieten oft verschiedene Schreibweisen einer Substanz an, die direkt übernommen werden können. Das Substanzname-Feld sollte dabei nicht mit zu vielen, oft überflüssigen Bezeichnungen überfrachtet werden. Es reicht aus, außer der CAS-Bezeichnung maximal 1 bis 3 „gebräuchliche“ Bezeichnungen mit anzugeben.

Folgende Informationen können falls gefordert gegeben werden:

- Werkstoff Charge;
- Abschätzung der Dimensionen der Probe [mm × mm × mm];
- Beim Übertrag der Ergebnisse in das Tabellenformat ist die Einhaltung von Konventionen zwingend erforderlich, um einen elektronischen Datenaustausch zu ermöglichen. Deshalb müssen bestimmte Inhalte in definierten Zellen stehen. Als Vorlage dient der Ausdruck in Anhang C.
- Das Auftragslabor erstellt einen schriftlichen Ergebnisbericht, der die VOC-Werte und den FOG-Wert sowie die Liste der quantifizierten Substanzen enthält.
- Der Ergebnisbericht kann zusätzlich folgende Informationen enthalten:
 - 2 Chromatogramm-Rohdatenfiles der VOC-Bestimmung,
 - 1 Chromatogramm-Rohdatenfile der FOG-Bestimmung,
 - Chromatogramm-Rohdatenfiles der Blindläufe,
 - Chromatogramm-Rohdatenfiles der Kalibrier- und Kontrollläufe,
 - Tabellen mit den Einzelergebnissen der VOC-/FOG Analyse.

Das Datenformat der Chromatogramm-Files muss aus Gründen der Kompatibilität mit dem Auftraggeber abgestimmt sein.

8 Validierungskenngrößen

8.1 Typische Messwertstreuung bei Realproben

Die Wiederholbarkeit ist u.a. von der Beschaffenheit der Probenmatrix, ihrer Zusammensetzung, der Polarität und Flüchtigkeit der Emittenten abhängig.

Das Ergebnis hängt auch wesentlich davon ab, ob bei der Präparation reproduzierbare Probenoberflächen herstellbar sind. Dies kann z. B. bei einem offenporigen Schaum viel schwieriger als bei einer kompakten Kunststoffprobe sein. Erfahrungen mit zahlreichen Messungen von sehr unterschiedlichen Materialien haben gezeigt, dass in der Regel eine laborinterne Messwertabweichung von < 15 % erzielt wird.

Eine allgemeingültige Präzision der Thermodesorptionsanalyse nach diesem Standard kann aber nicht angegeben werden. Sie muss im Zweifelsfall jeweils für die untersuchte Matrix gesondert bestimmt werden.

Mit einem Ringversuch zum Test der analytischen Grenzen der Methode, an dem 19 Labore mit unterschiedlichem Equipment teilnahmen, wurde die Präzision des Verfahrens für den VOC-Wert, FOG-Wert sowie je eine Einzelkomponente aus den beiden Analyseläufen einer Polyesterfolie (PES) und einer Folie aus thermoplastischem Polyolefin (TPO) bestimmt.

Tabelle 3 — Ergebnis des Ringversuchs 01/2002

Probe	PES Folie				TPO Folie			
Statistische Größe	VOC-Wert	FOG-Wert	Ausgewählte Einzelpeaks		VOC-Wert	FOG-Wert	Ausgewählte Einzelpeaks	
			n-Butylacetat	Tinuvin P			Hauptpeak (Isoalkan)	Hexadecansäure
Mittelwert [µg/g]	584	22	19	1	134	505	28	95
Standardabweichung [µg/g]	184	12	6	1	48	265	11	43
Variation [%]	31	53	34	70	36	52	40	45

Die Präzision für andere Probenmatrices kann deutlich besser ausfallen, da es sich bei den untersuchten Proben um Grenzfälle der mit dieser Methode bestimmbaren Werte handelte. Folgende Gründe führten bei vorliegendem Ringversuch zu erhöhten Abweichungen:

- Die Hauptkomponente des VOC-Wertes der PES-Folie lag bei mehreren Messergebnissen außerhalb des Kalibrierbereiches. Um dies zukünftig zu verhindern wurde die Prüfvorschrift nachträglich ergänzt.
- Der FOG-Wert der PES-Folie lag nahe des Blindwertbereiches (Summe sehr kleiner Peaks);
- N-Butylacetat ist eine labile Komponente, welche bei unsachgemäßer Lagerung oder bei nicht inerter Oberfläche im Analysesystem leicht zersetzen kann;
- Mit dem Tinuvin-P-Peak sollte bewusst eine Substanz im Bereich der Bestimmungsgrenze ausgewertet werden, wodurch höhere relative Streuungen bedingt sind;
- In der TPO-Folie befanden sich Komponenten, welche auf Grund ihrer hohen Polarität ein starkes Tailing zeigten und aus diesem Grund schwer einheitlich zu integrieren waren, z. B. Hexadecansäure zeigt als polare Komponente nur eine schwache Wechselwirkung zur Methylsiloxanphase, welches sich mit starkem Tailing im Chromatogramm bemerkbar macht;
- Mehrere Ringversuchsteilnehmer hatten bisher keine oder nur wenig Erfahrungen mit Thermodesorptionsuntersuchungen organischer Werkstoffe.

8.2 Bestimmungsgrenze / Linearität von Toluol

Die Proben unabhängige Performance des Gesamtsystems ist nachfolgend am Beispiel der Linearität von Toluol aufgezeigt. Dazu wurden definierte Menge an Toluol nach 6.3 auf Tenax®TA analysiert und die statistischen Merkmale aus den resultierenden Peakflächen ermittelt.

Bild 3 (a) zeigt einen linearen Verlauf des Toluol-Response bis zu einem hohen Konzentrationsbereich. (5 µg würden bei einer 30 mg Probe ca. 150 µg/g entsprechen). Bild 3 (b) zeigt den linearen Verlauf der drei unteren Messpunkte.

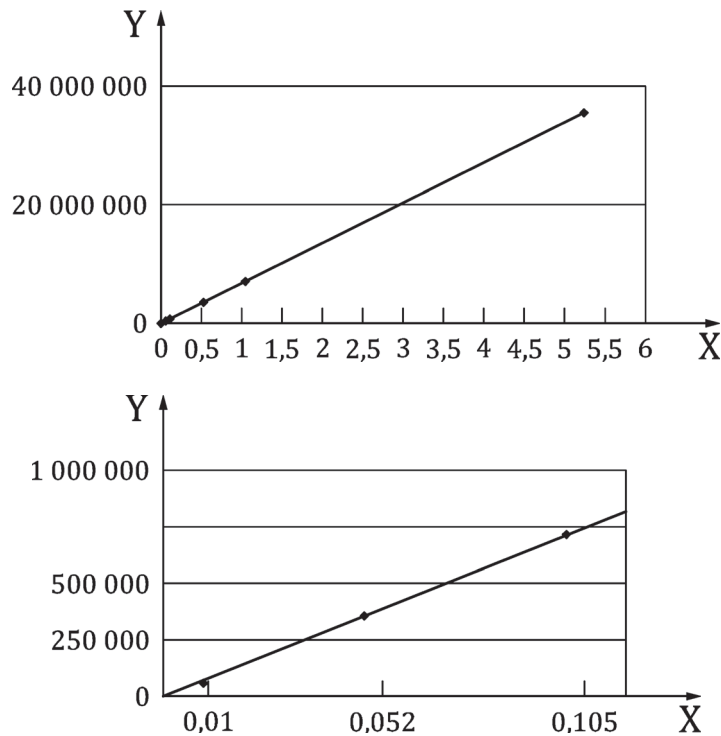


Bild 3 — Linearität von Toluol über den gesamten Messbereich (a) und im niedrigen Messbereich (b)

$$Y = a^1 X + a^0$$

$$a^1: 6\,761\,000 \pm 48\,000$$

$$a^0: 10\,300 \pm 98\,000$$

Korrelationskoeffizient: $r = 0,999\,98$

Für den unteren Arbeitsbereich (Vertrauensbereich, CI = 95 %), ergibt sich aus obiger Messung:

Nachweisgrenze: 0,005 µg (Toluol auf Tenax®TA)

Bestimmungsgrenze: 0,02 µg (Toluol auf Tenax®TA)

Die statistischen Kennwerte wurden nach DIN 32645 berechnet.

Die hier ermittelten Bestimmungs- und Nachweisgrenzen geben nur bedingt die Verhältnisse bei einer realen Probenmessung wieder. Sie dienen hier zum Nachvollziehen der minimalen Performance-Anforderungen des analytischen Systems. Für die Beurteilung der Systemeignung gelten die in 6.1 beschriebenen Mindestanforderungen.

8.3 Streuung und Wiederfindung von Toluol

Aus den Analysen der auf Tenax®TA aufgebrachten Kontrollstandards wurde der Toluolgehalt berechnet.

Dabei ergaben sich folgende Messwerte:

Zahl der gemessenen Werte:	N = 20
Zahl der Messserien:	6
Standardabweichung:	5,4 %
Mittelwert der Wiederfindung (Ist-/Soll-Wert × 100)	102 %
Höchste Wiederfindung	117 %
Niedrigste Wiederfindung	85 %

Die Messserie wurde über einen Zeitraum von ca. 6 Wochen durchgeführt.

9 Bekannte Probleme und mögliche Fehlerquellen

9.1 Probenpräparation

Bei der Präparation ist darauf zu achten, dass eine Kontamination oder unnötige Erwärmung der Proben vermieden wird.

Die Proben dürfen nicht mit den Fingern berührt werden oder mit Temperatur erzeugenden Schneidwerkzeugen bearbeitet werden (z. B. Hochgeschwindigkeits-Rotationssägen). Meist ist die Verwendung von Skalpell (mit Wechselklingen), Pinzetten, Korkbohrer, für härtere Proben Schere oder Zange ausreichend. Das Ausschneiden, Wiegen und Überführen der Probe ins Desorptionsröhrchen muss zügig erfolgen. Die gefüllten Desorptionsröhrchen müssen sofort in den Autosampler platziert werden, um Emissionsverluste zu vermeiden.

Großen Einfluss hat auch die spezifische Probenoberfläche, die deshalb möglichst reproduzierbar hergestellt werden muss. Daher sollte bei Bedarf die Schnittfläche mit dem Skalpell nachgehobelt werden, um eine glatte Oberfläche zu erzeugen. In der Regel wird mit einer höheren Probenoberfläche auch eine höhere Emission erreicht. Da der VOC-/FOG-Wert auf die Einwaage, nicht auf die Oberfläche bezogen ist, und sich die Substanzen in verschiedenen Matrices unterschiedlich verhalten können, ist dieser Zusammenhang nur bedingt linear.

9.2 Schwierige Proben mit uneinheitlicher Oberfläche

Bei manchen Probenarten ist es schwierig, eine definierte Oberflächenbeschaffenheit reproduzierbar zu präparieren. Hier können größere Messwertstreuungen (5.1) auftreten. Dies kann z. B. bei Vliesen, großporigen Schäumen oder zerbröselnden SMC-Materialien der Fall sein.

Um präventive Probleme bei der Bewertung des Analyseergebnisses berücksichtigen zu können, muss in diesen Fällen vom ausführenden Labor eine entsprechende Bemerkung im Report erfolgen.

In Zweifelsfällen sollte die Probenpräparation mit dem Auftraggeber abgesprochen werden.

9.3 Proben mit hohem Wassergehalt

Wenn aus Proben sehr große Wassermengen emittiert werden können, ist es nicht ausgeschlossen, dass der auf -150 °C gekühlte Liner während der Desorption teilweise oder vollständig zufriert. Folge: zu niedrige Werte, bzw. die Analyse wird abgebrochen, weil der Druckanstieg zu hoch ist. Dieser Effekt kann z. B. bei Leder oder Naturfaser haltigen Produkten auftreten. Abhilfe: Einwaage reduzieren.

9.4 Minderbefunde bei zu niedriger Desorptionsströmung

Die Emissionsmenge ist u. a. von der Trägergasmenge abhängig, die über die Probenoberfläche strömt. Insbesondere bei schwerflüchtigen Substanzen kann es zu Minderbefunden kommen, wenn der Gesamtfluss durch das Desorptionsrohr zu gering ist. Dies kann bei zu kleinen Spilteinstellungen oder bei Restriktionen durch Verschmutzungen auftreten. Es muss ein Gesamtgasfluss von ca. (82 ± 2) ml/min durch das Probenrohr gewährleistet sein.

Unterschiede zwischen Probenrohren aus Metall und Glas:

Es können sich Unterschiede in den Ergebnissen zeigen, je nachdem ob die Proben in Metallröhrchen oder Glasröhrchen desorbiert werden. So sind z. B. Verluste bei polaren oder halogenierten Substanzen an Metall möglich.

Andererseits können die Werte der Hochsieder zu niedrig sein, wenn die effektive Probenahmetemperatur durch die isolierende Glaswand geringer ist.

Wegen ihrer Inertheit sind Glasröhrchen im Allgemeinen zu bevorzugen.

9.5 Zu hohe oder zu niedrige Ergebnisse durch Variationen der Thermodesorptionstemperatur

Die Thermodesorptionstemperatur hat direkten Einfluss auf die Bestimmung der Emissionswerte. Beispielhafte Untersuchungen haben gezeigt, dass es in einigen Fällen zu Abweichungen $> 5\%$ pro $^{\circ}\text{C}$ Temperaturabweichung kommt. Es wird empfohlen regelmäßige Kalibrationen (und falls notwendig Anpassungen) der Thermodesorptionstemperatur durchzuführen, um die daraus folgenden Fehler zu vermeiden.

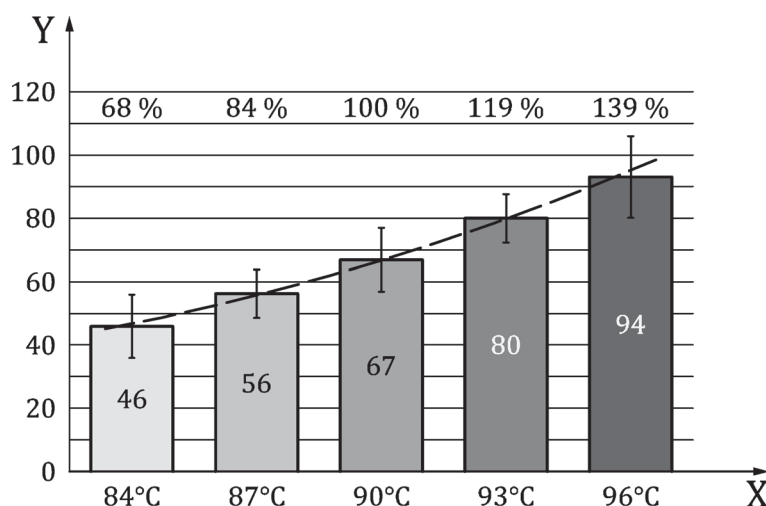


Bild 4 — Polypropylenprobe (Mittelwert von 8 Wiederholungen)

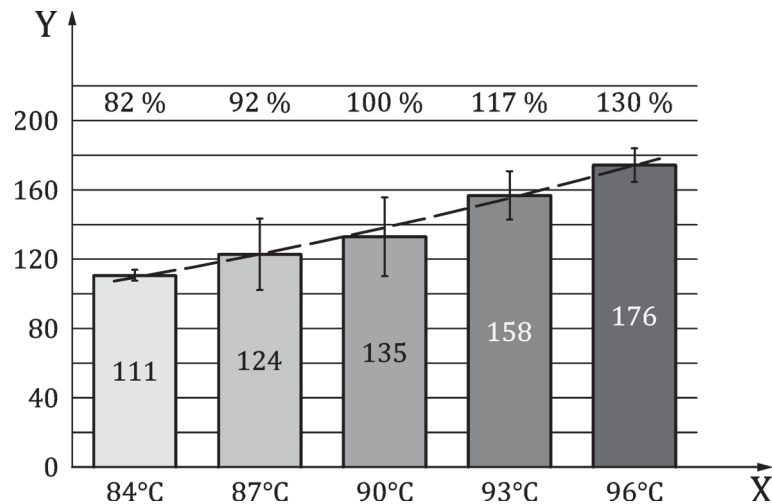


Bild 5 — Thermoplast-Elastomer Probe (Mittelwert von 5 Wiederholungen)

9.6 Verwechslungsgefahr bei der Substanzidentifikation

In manchen Fällen kann es zu Fehlinterpretationen kommen, wenn sich Substanzen mit den gewählten Analysenparametern nicht oder kaum trennen lassen. Insbesondere wenn Substanzen mit großen Konzentrationsunterschieden nahezu gemeinsam eluieren, kann der kleinere Peak leicht übersehen werden.

Tabelle 4 — Beispiele für Substanzen mit gleicher oder sehr ähnlicher Retentionszeit

Bezeichnung	Significante Massenfragmente	Bemerkung
Benzol / Methyl-cyclopentan / n-Butanol	78 / 69 / 31	
1,3-Butadiene / Acetaldehyd	39, 54 / 29, 44	
o-Xylol / Cyclohexanon / Butylacrylat	91 98 / 73	Geringe Mengen Cyclohexanon werden erkennbar, wenn von dem o-Xylol-Spektrum das Xylol – Spektrum subtrahiert wird.
p+m-Xylol / Acetamid, N,N,-dimethyl / Methoxypropylacetat	91 / 44 72 87 / 43 58 72 87	

9.7 Überschreiten der Detektorlinearität bei hohen Emissionswerten

Bei Proben mit sehr hohen Emissionswerten werden „falsch-niedrige“ Messwerte erhalten, wenn die Linearität des Detektors überschritten wird.

Die Empfindlichkeit und der Linearitätsbereich von Detektoren können sehr unterschiedlich sein. Während man sich mit einem unempfindlichen Detektor möglicherweise noch im Linearitätsbereich der Kalibration befindet, kann dagegen bei einem im unteren Messbereich empfindlicheren Detektor ein hohes Messsignal bereits abgeschnitten sein. Diese Problematik wurde beobachtet, wenn Chromatogramme Peaks von Einzelsubstanzen mit sehr hohen Konzentrationen enthalten. Im Fall einer Überschreitung der Detektorlinearität muss die Messung mit geringerer Einwaage wiederholt werden. Nach Rücksprache mit dem Auftraggeber kann alternativ der Messwert mit „größer als“ angegeben werden.