

---

# Messung von Formaldehyd: Methoden und Normen

---



Tobias Schripp, Bettina Meyer

*Materialanalyse und Innenluftchemie*

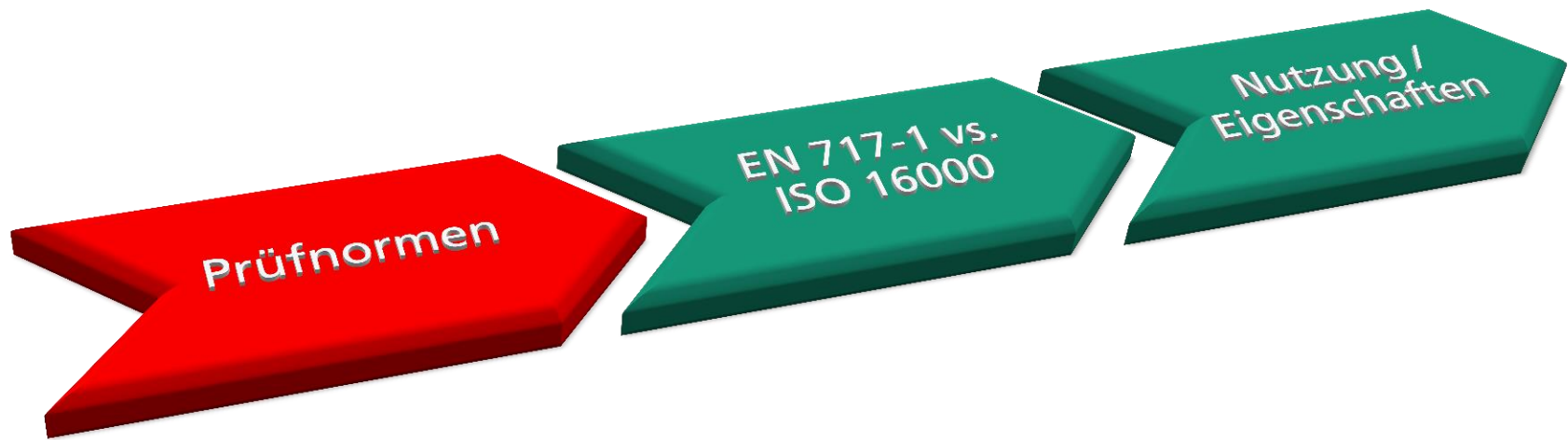
*Qualitätsprüfung und -bewertung*

 **Fraunhofer**  
WKI

# Struktur

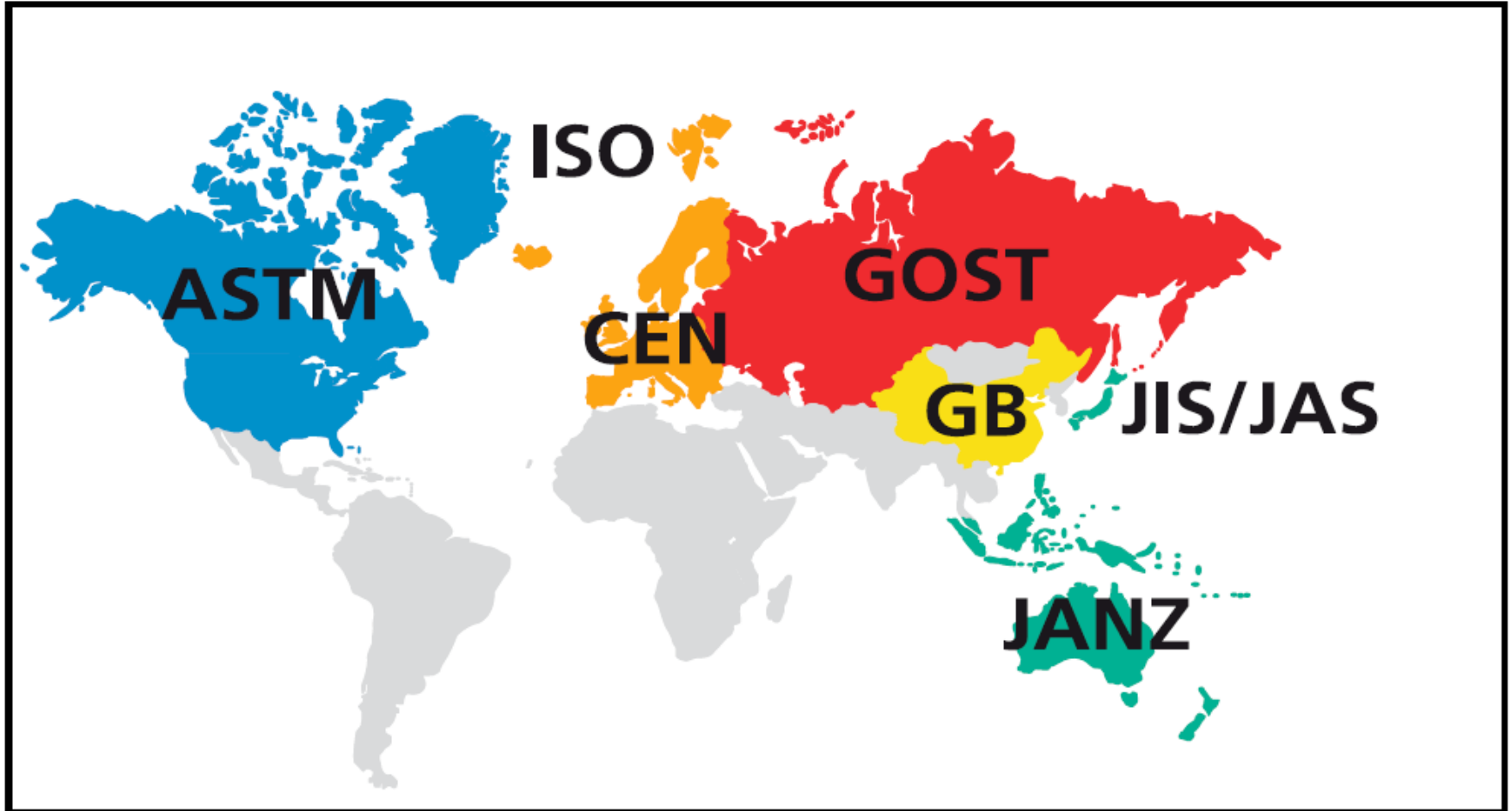
---

- **Teil 1: Prüfnormen**
  - EU, nicht-EU, international
  - Analytik
  
- **Teil 2: EN 717-1 und ISO 16000**
  - Vergleich der Prüfnormen
  - Korrelation
  
- **Teil 3: Anwendung**
  - Eigenschaftsprüfung am Endprodukt
  
- **Zusammenfassung**



# „Die Welt der Normen“

---



# Prüfmethoden in Europa

---

- **Referenz:** Kammermethode nach EN 717-1 mit Optionen
  - Großkammermessung ( $> 12 \text{ m}^3$ )
  - $1 \text{ m}^3$ -Kammer
  - 225 L-Kammer
- **Abgeleitete Methoden:**
  - Perforator (EN 120)
  - Gasanalyse (EN 717-2)
  - Flaschenmethode (EN 717-3)



# Prüfmethoden außerhalb Europas

---

## ■ Nordamerika

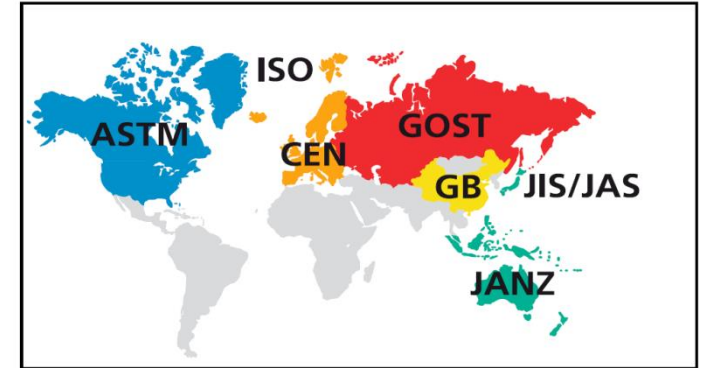
- ASTM E 1333 („large chamber“,  $> 22 \text{ m}^3$ )
- ASTM D 6007 („small chamber“,  $1 \text{ m}^3$ )
- DMC („Dynamic Microchamber“)

## ■ Russland

- GOST R 52078 (Kammer-Methode)
- GOST 10632 (Perforator-Methode)
- GOST 30255 [Draft] (Kammer-Methode)
- GOST 3916 (Kammer/Gasanalyse/Perforator)

## ■ Australien

- AS/NZS 4266.16 (Exsikkator-Methode)



# Prüfmethoden außerhalb Europas

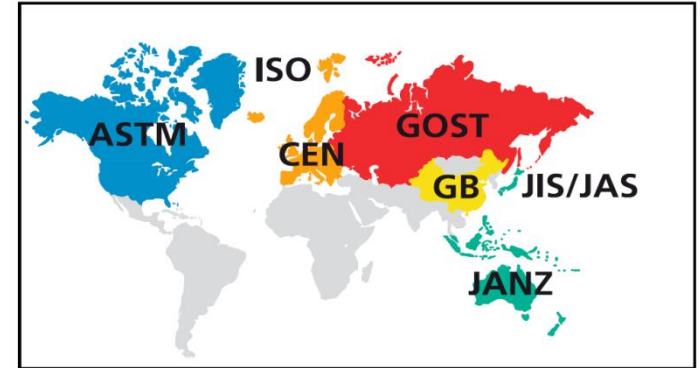
---

## ■ Japan (28 °C)

- JIS A 1460 (Exsikkator-Methode)
- JIS A 1901 (Kammer-Methode)
- JAS 233 (Exsikkator-Methode)

## ■ China

- GB 18584 (Limit of harmful substances of wood based furniture)

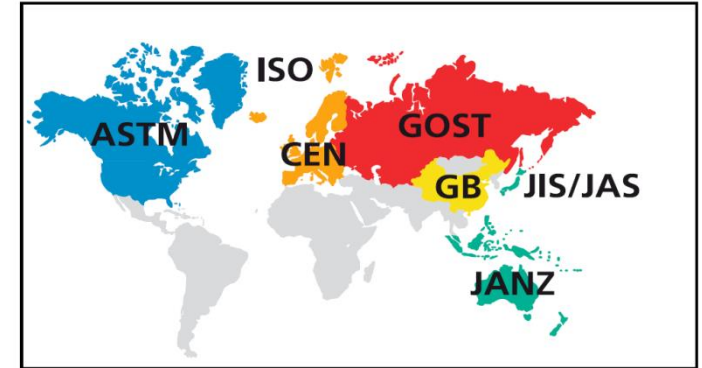


# Internationale Prüfmethoden

---

## ■ ISO 12460

- Blatt 1: 1 m<sup>3</sup>-Emissionskammerprüfung
- Blatt 2: Kleinkammerprüfung
- Blatt 3: Gasanalyse
- Blatt 4: Exsikkator-Methode



## ■ CEN/TS 16516 (2013)

- Formaldehydnachweis nach ISO 16000-3 (DNPH)
- Verweis auf EN 717-1

## ■ ISO 16000

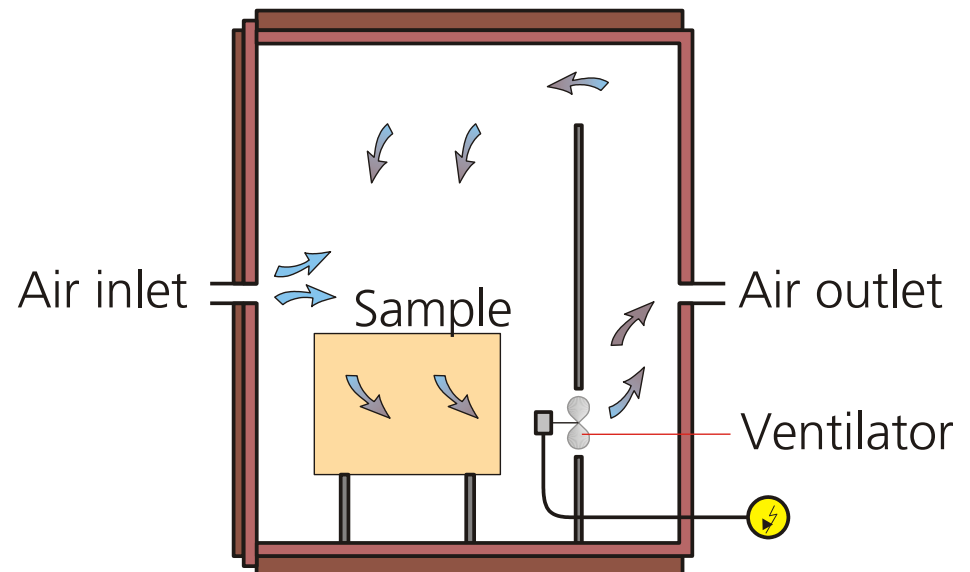
- ISO 16000-9 (Emissionsprüfkammer), Verweis auf EN 717-1
- ISO 16000-10 (Emissionszelle), Verweis auf EN 717-1
- ...



# EN 717-1: Kammermethode

---

- Temperatur:  $23 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Rel. Feuchte:  $45 \pm 3 \text{ } \%$
- Luftwechsel:  $1 \pm 0.05 \text{ /h}$
- Beladung:  $1 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Verhältnis Luftwechsel/  
Beladung (q):  $1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$



# EN 717-1: Kammermethode

---



## ■ Vorteile

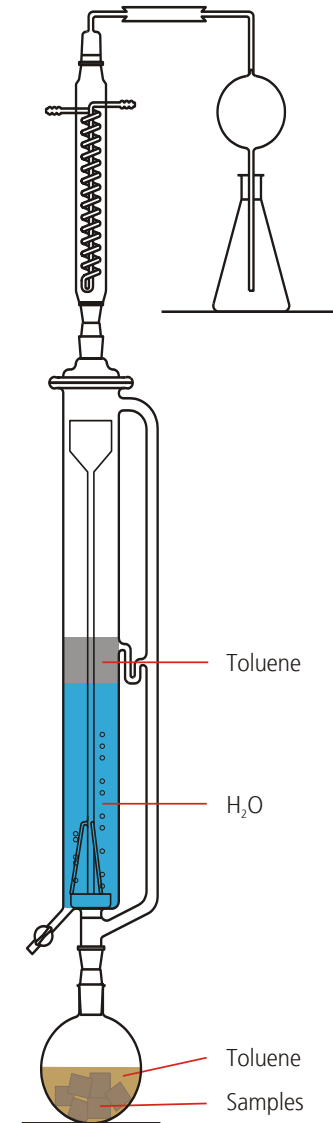
- Prüfung von ganzen Bauteilen möglich
- Prüfung bei gleichem  $q$
- Große Proben = geringerer Einfluss der Inhomogenität

## ■ Nachteile

- Teure analytische Ausstattung
- Prüfungsdauer zw. 10 und 28 Tagen (Ausgleichskonzentration)

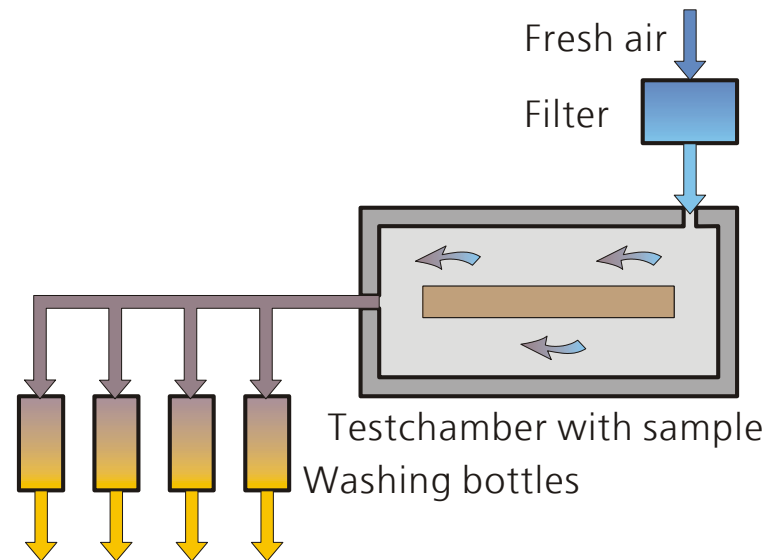
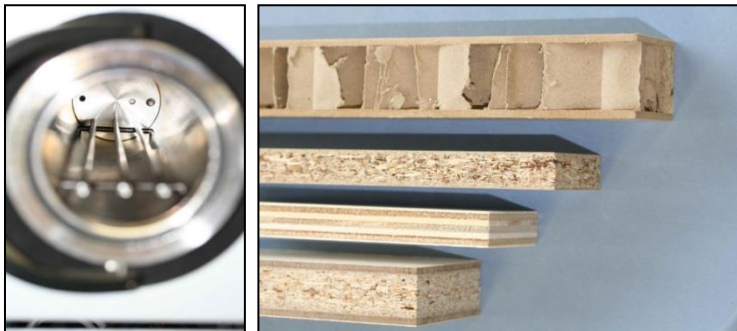
# EN 120: Perforator

- Extraktion von Formaldehyd aus Holzwerkstoffen
- Dauer: ca. 2,5 h



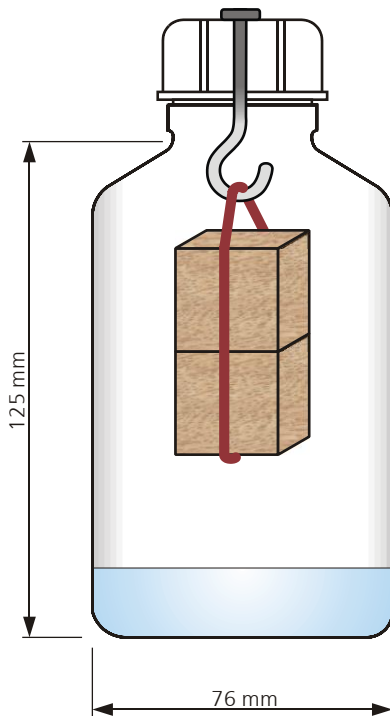
# EN 717-2: Gasanalyse

- Bestimmung der Emissionsrate von Formaldehyd bei  $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$



# EN 717-3: Flaschenmethode

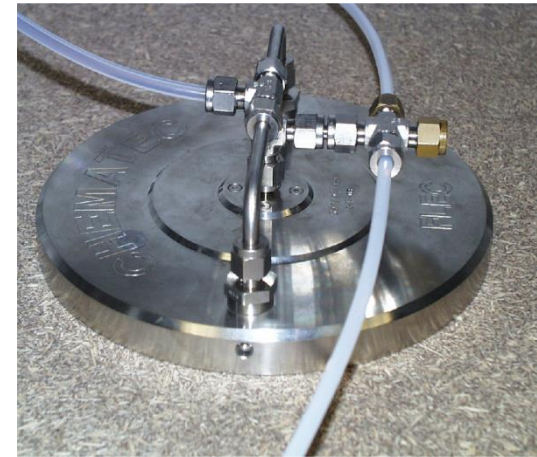
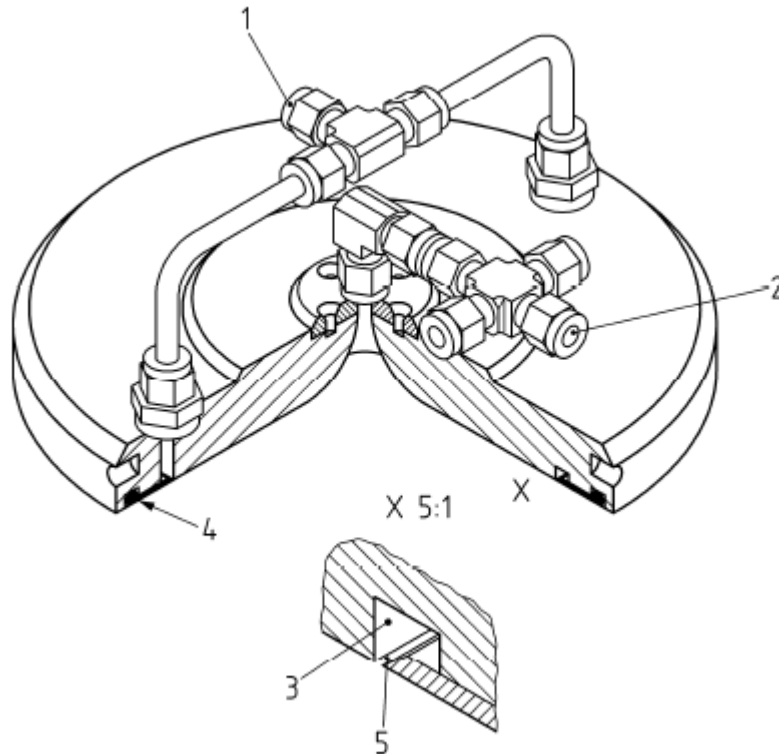
- Statische Prüfung der Formaldehydemission (kein abgeleiteter Prüfwert auf EN 717-1)
- Interne Produktionskontrolle





# ISO 16000-10: Emissionsprüfzelle

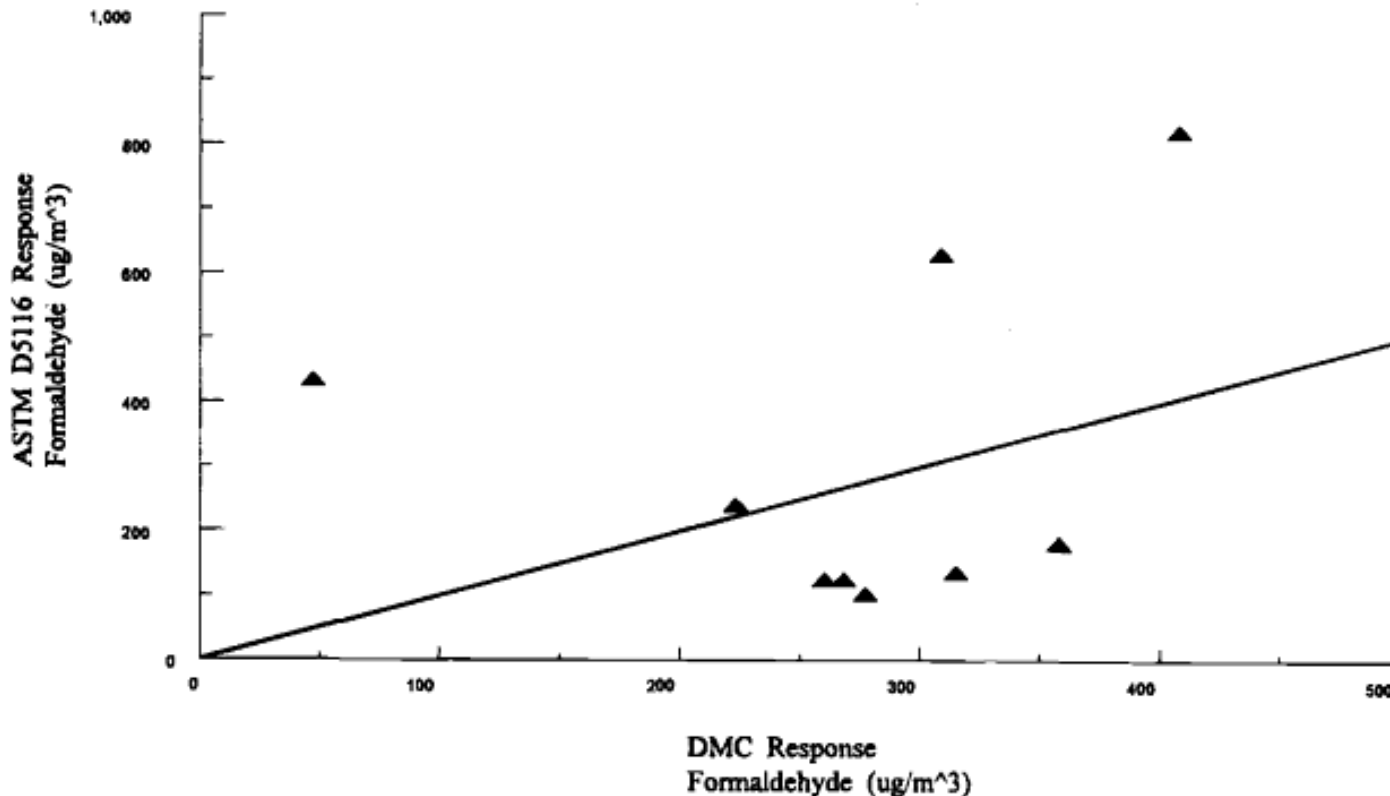
- Prüfgerät mit hoher Beladung und ggf. Prüfung „vor Ort“



- 1 Einlass
- 2 Auslass
- 3 „Kanal“
- 4 Dichtung
- 5 Schlitz

# Dynamic Microchamber (DMC)

- 40 L Emissionsprüfkammer aus Edelstahl
- Elektrochemischer Sensor (kontinuierliche Aufzeichnung)

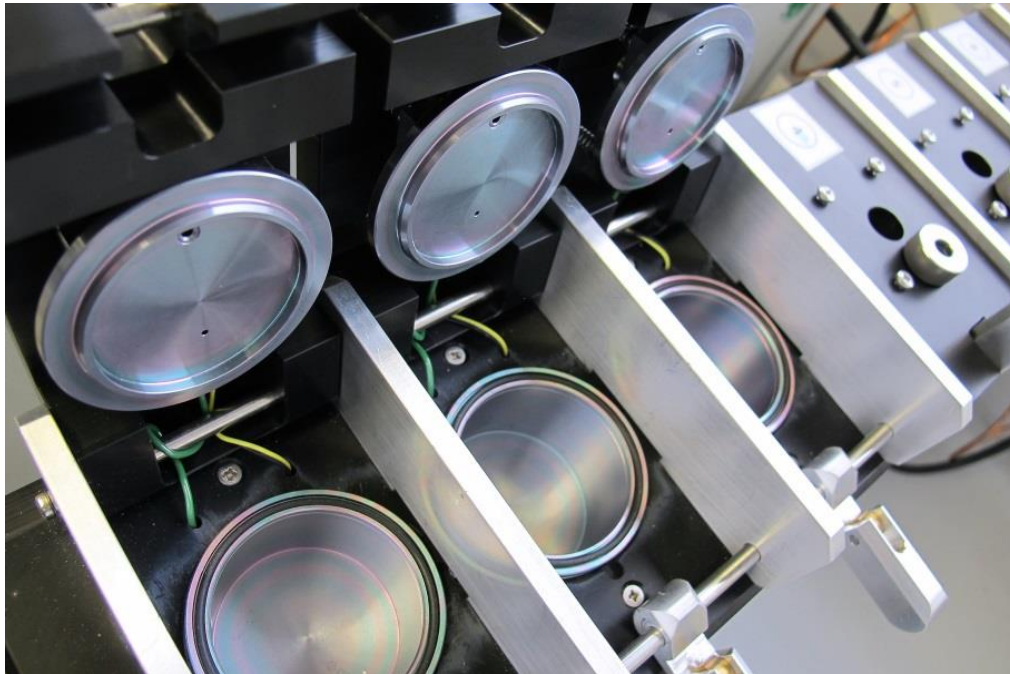


Liles, W.T., Koontz, M.D., Hoag, M.L., 1996. Comparison of two small chamber test methods used to measure formaldehyde and VOC emission rates from particleboard and medium density fiberboard.

# Mikrokammer ( $\mu$ -CTE)

---

- „Screening“analyse von flüchtigen organischen Verbindungen (dynamisch)
- für Formaldehyd mit DNPH oder Hantzsch-Methode kombinierbar
- Interne Produktionskontrolle (EU-Bauproduktenrichtlinie / -verordnung)

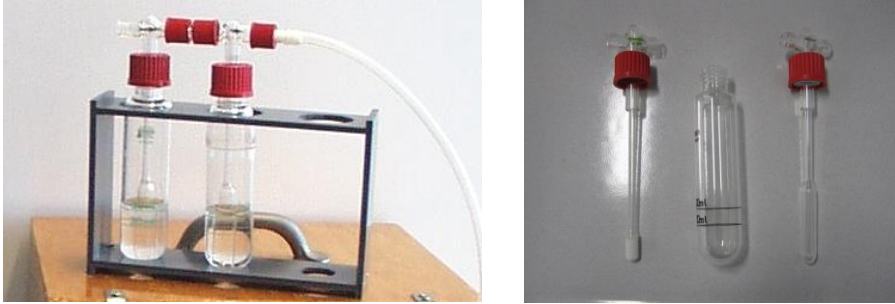




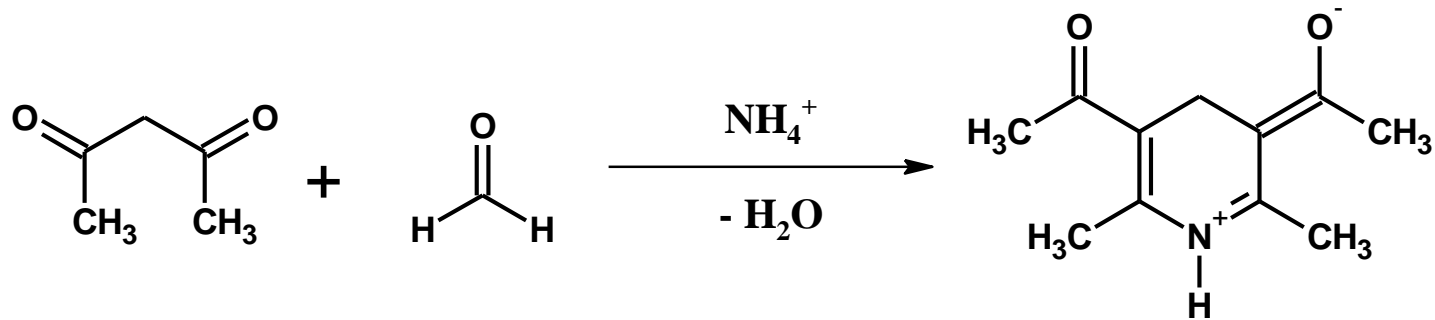
# Analytik: Hantzsch-Reaktion (EN 717-1)

---

- Probenahme in Wasser



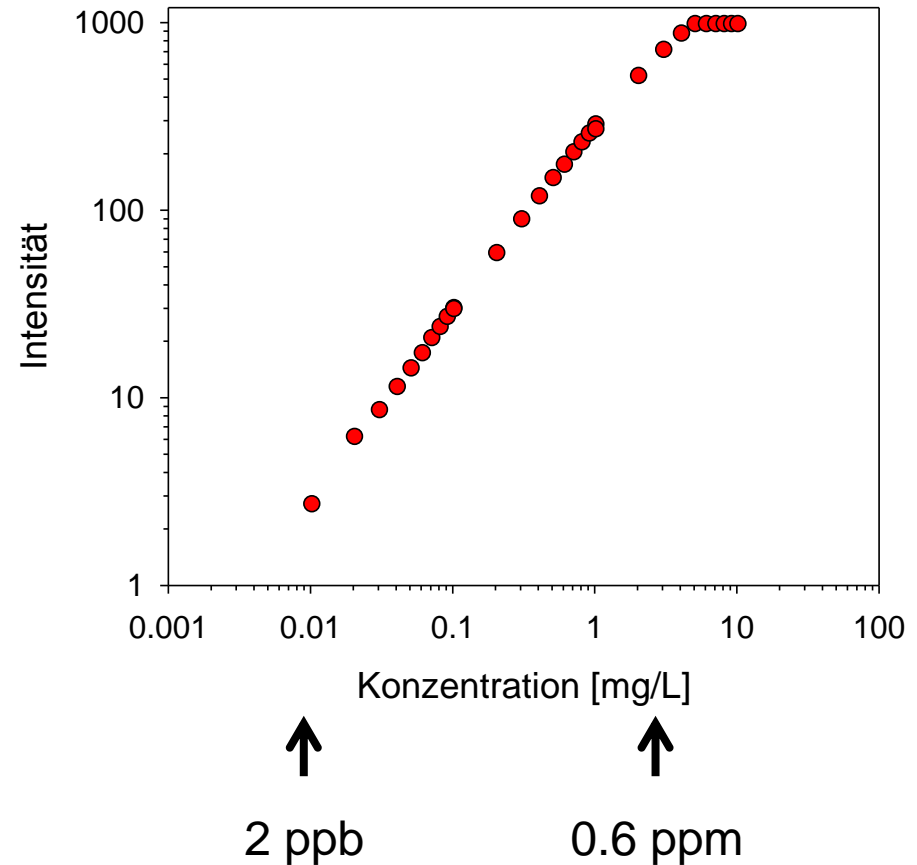
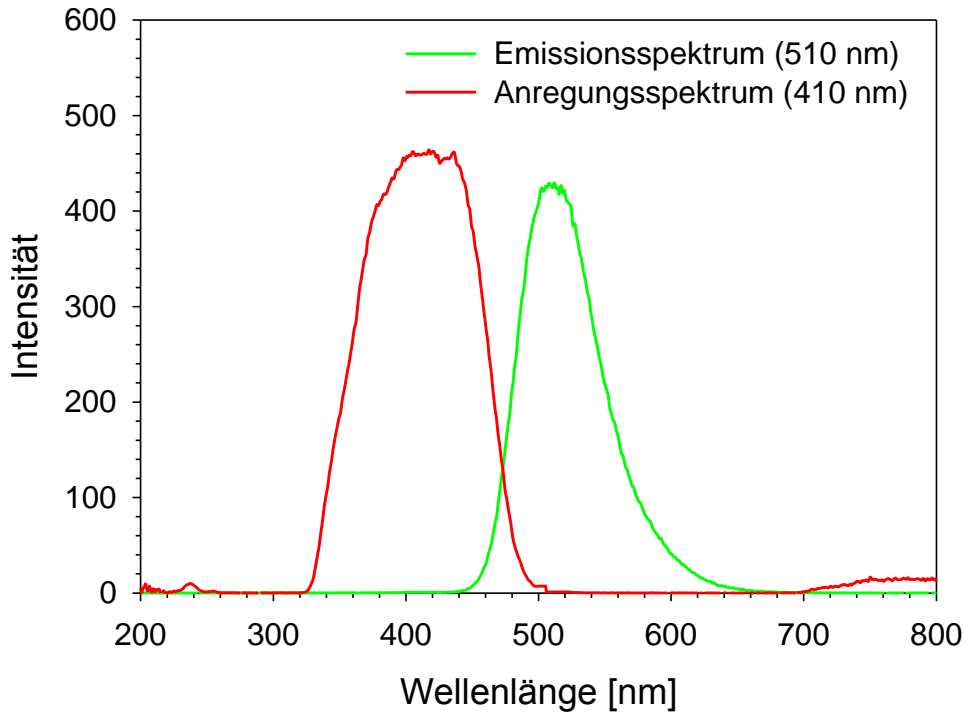
- Umsetzung mit Acetylaceton und Ammoniumacetat



- Detektion mit Photometrie oder Fluoreszenz-Spektroskopie

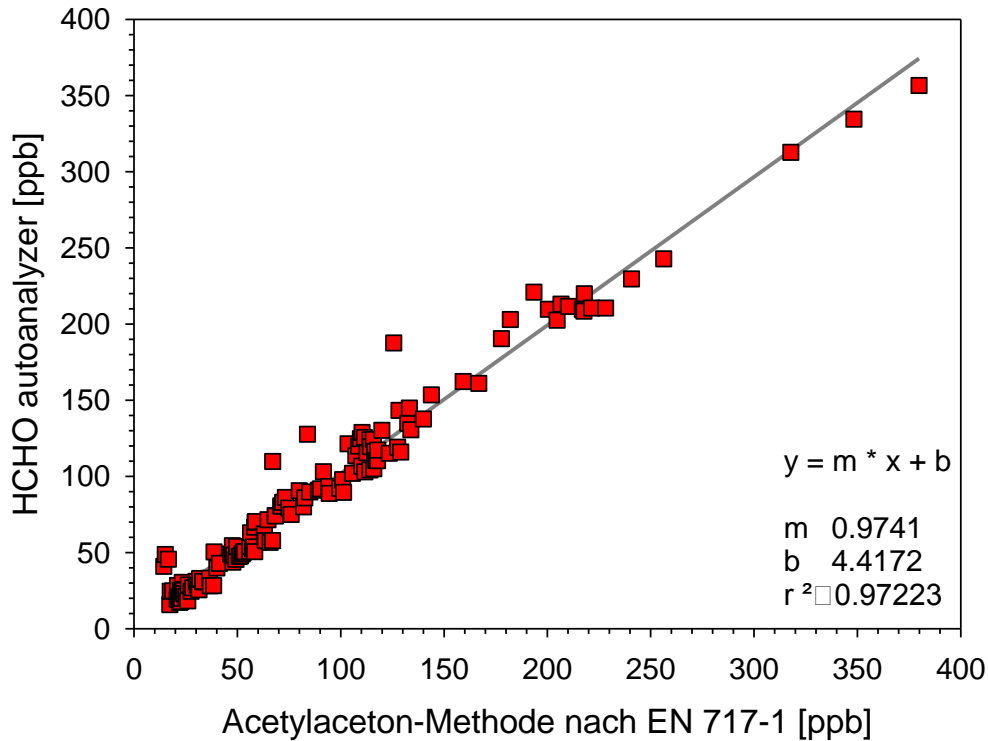
# Analytik: Hantzsch-Reaktion (EN 717-1)

- Vorteil: Die Methode ist spezifisch, robust und sehr empfindlich

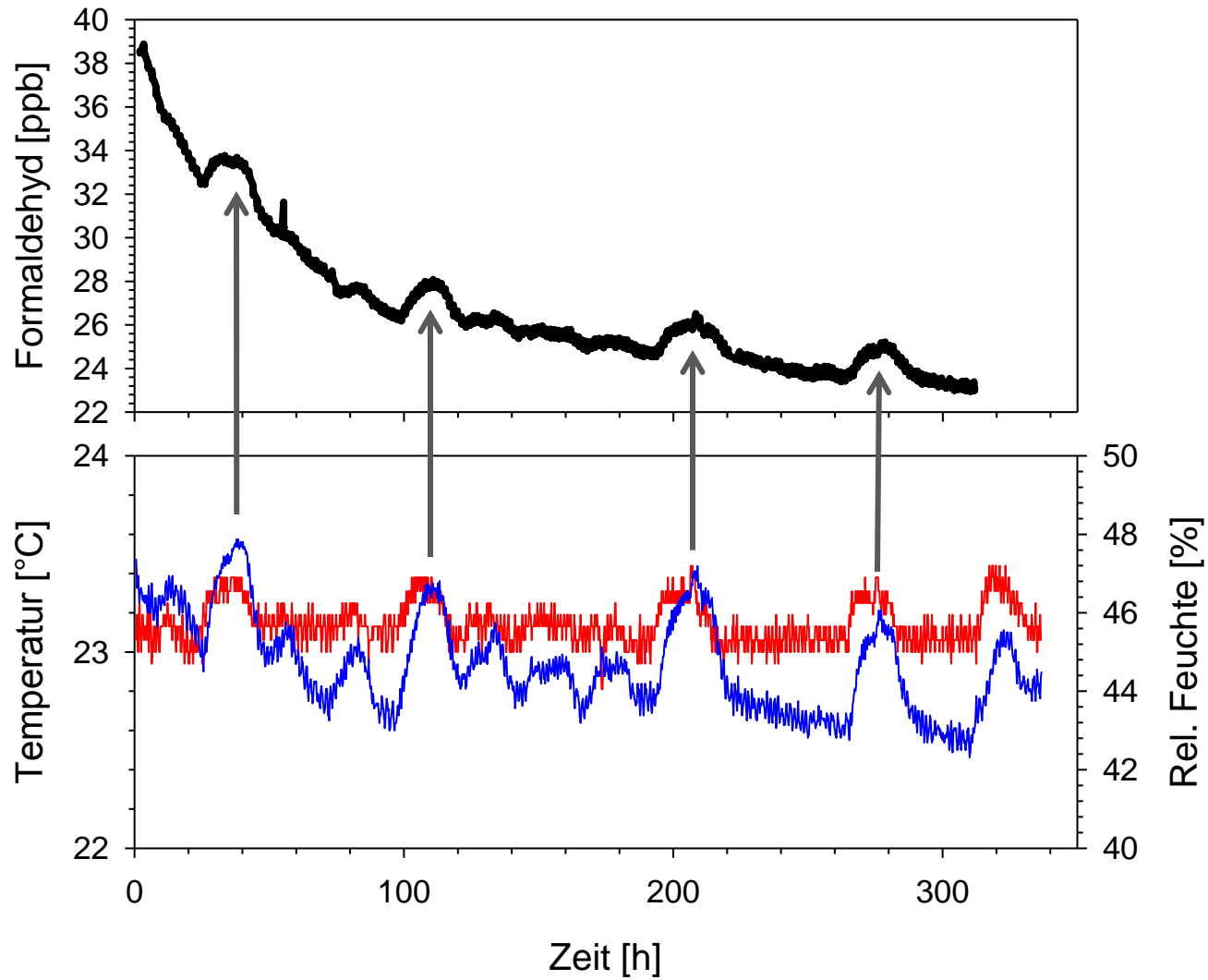


# Analytik: Hantzsch-Reaktion (EN 717-1)

- Weiterer Vorteil: Automatisierbarkeit



# Analytik: Hantzsch-Reaktion (EN 717-1)



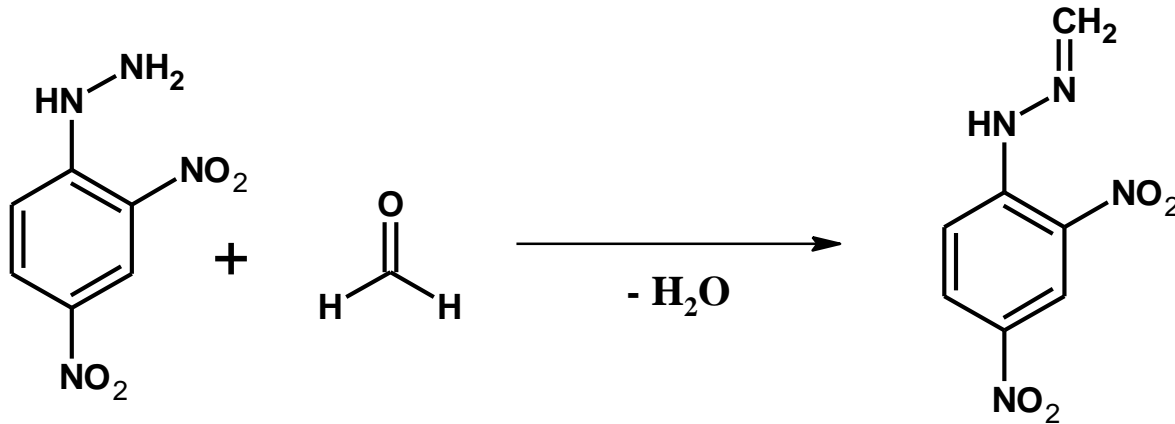
# Analytik: DNPH (ISO 16000-3)

---

- Probenahme auf beschichteter Silicagel-Kartusche



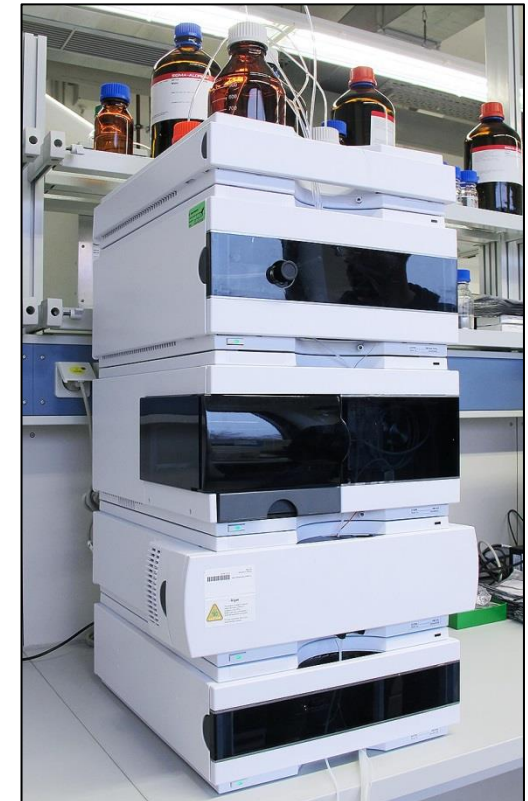
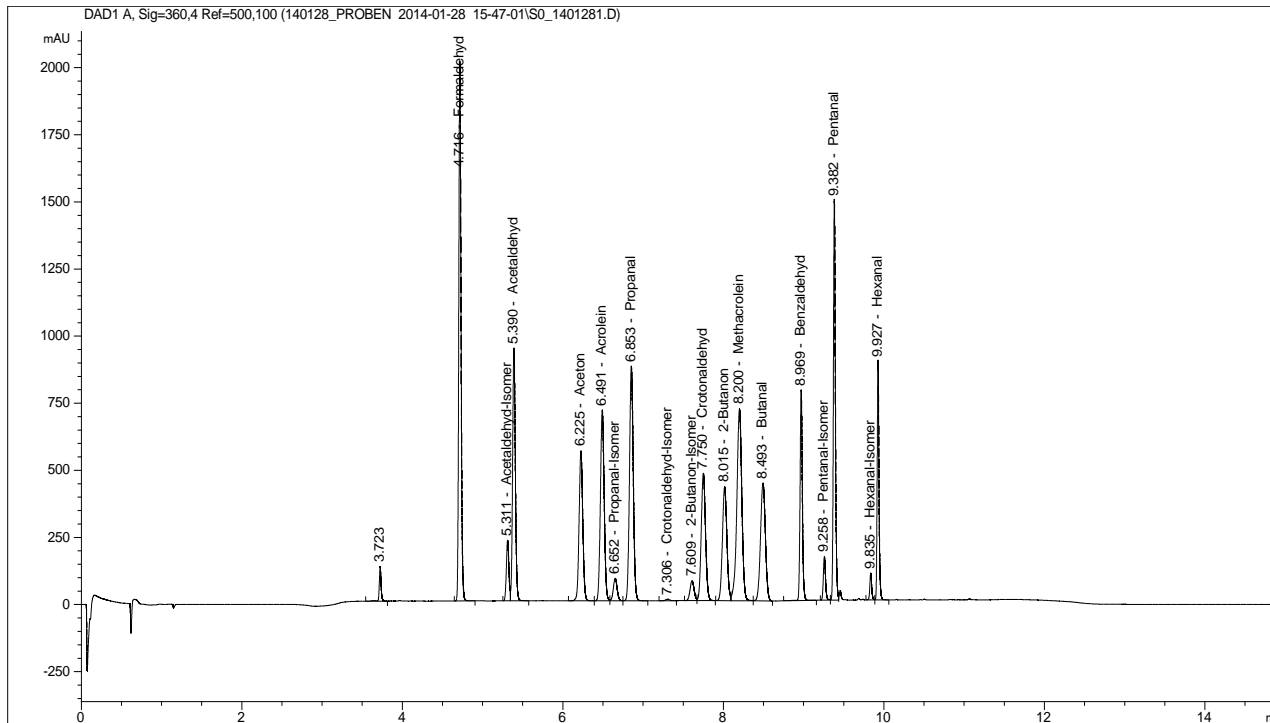
- Umsetzung auf Kartusche und Extraktion mit Acetonitril



- Bestimmung mit Hochleistungsflüssigchromatographie und UV-Detektor (HPLC/UV)

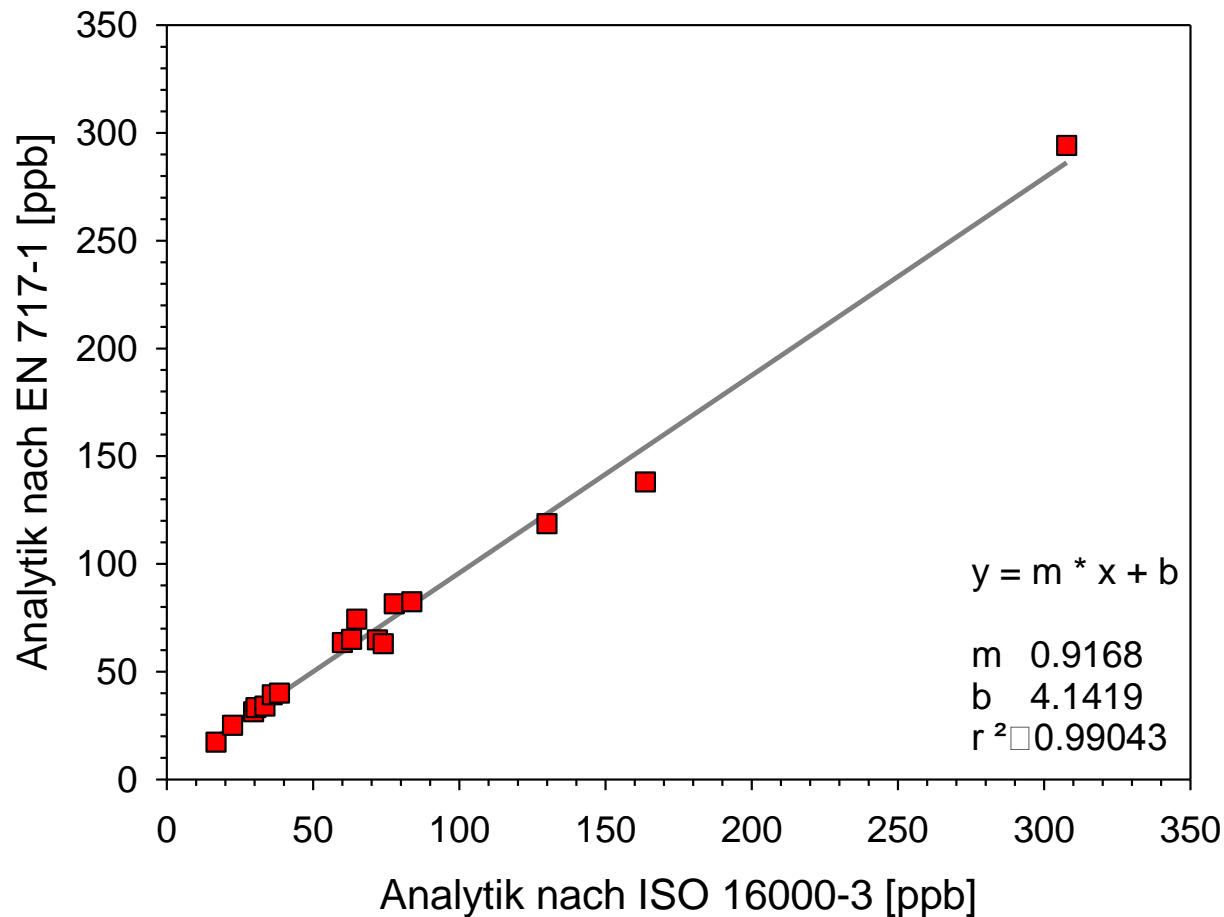
# Analytik: DNPH (ISO 16000-3)

- Vorteil: Die Methode erlaubt die simultane spezifische Bestimmung verschiedener Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, etc.)



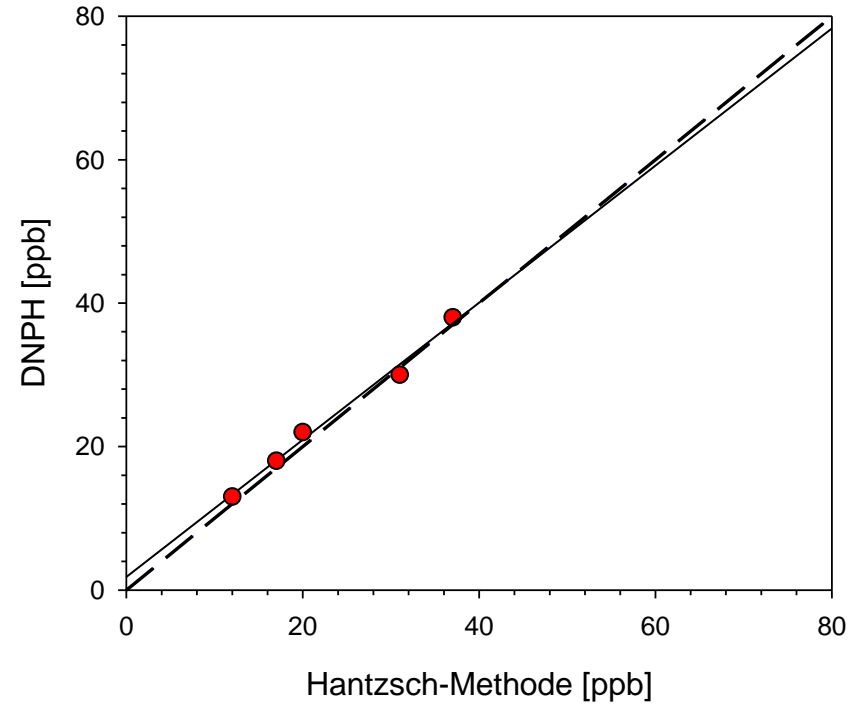
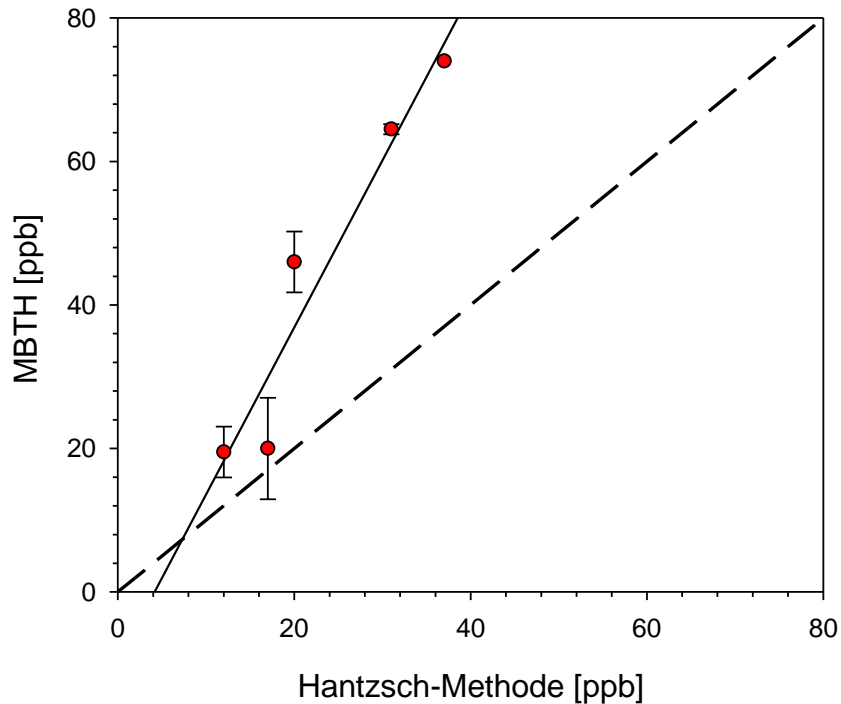
# Vergleich Hantzsch-Methode und ISO 16000-3

- Beide Methoden liefern vergleichbare Ergebnisse



# Analytik: MBTH (GB 18584)

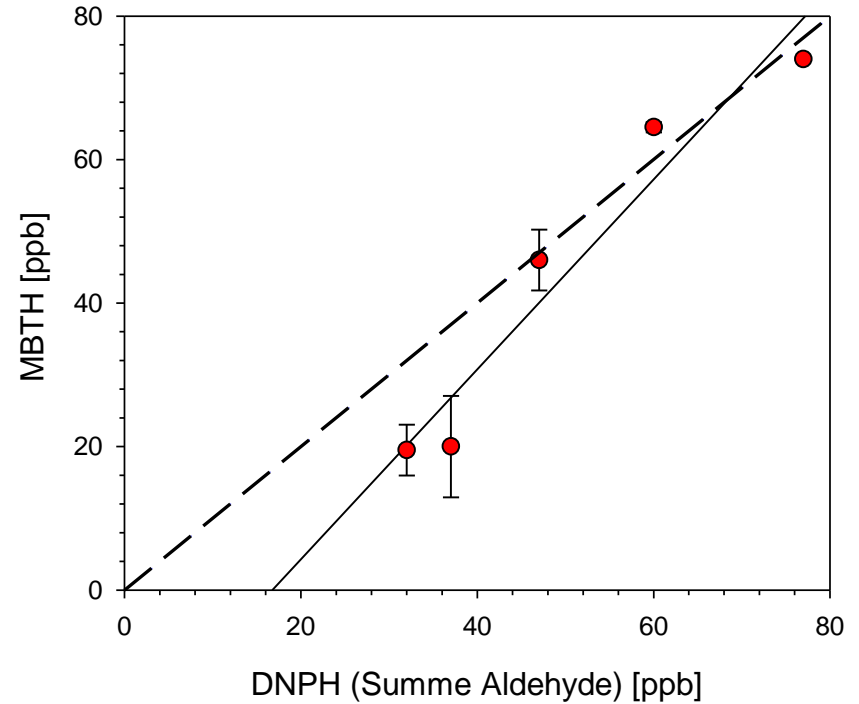
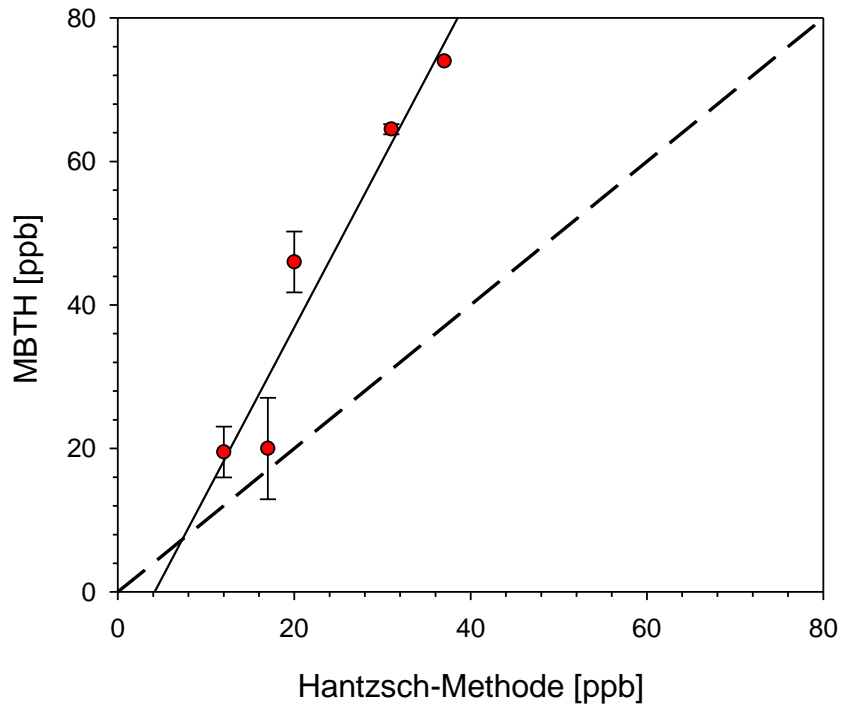
- Umsetzung mit MBTH (3-methyl-2-benzothiazolinone-hydraxon) zum entsprechenden –azid und Bestimmung mit Absorptionsmessung (UV)
- Nachteil: nicht-spezifischer Nachweis, giftiges Reagenz

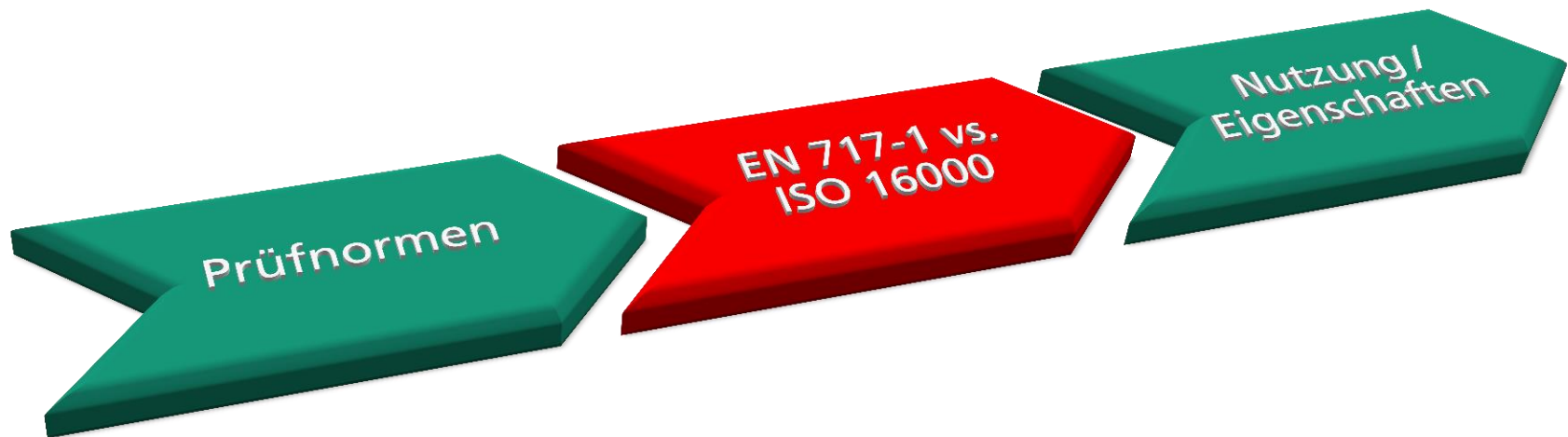




# Analytik: MBTH (GB 18584)

- Umsetzung mit MBTH (3-methyl-2-benzothiazolinone-hydraxon) zum entsprechenden –azid und Bestimmung mit Absorptionsmessung (UV)
- Nachteil: nicht-spezifischer Nachweis, giftiges Reagenz





# Vergleich ISO 16000 und EN 717-1

---

## ■ ISO 16000-9

- $23 \pm 2^\circ\text{C}$
- $50 \pm 5\%$
- Luftwechsel: variabel
- Beladung: variabel
- 28 Tage Prüfdauer

## ■ EN 717-1

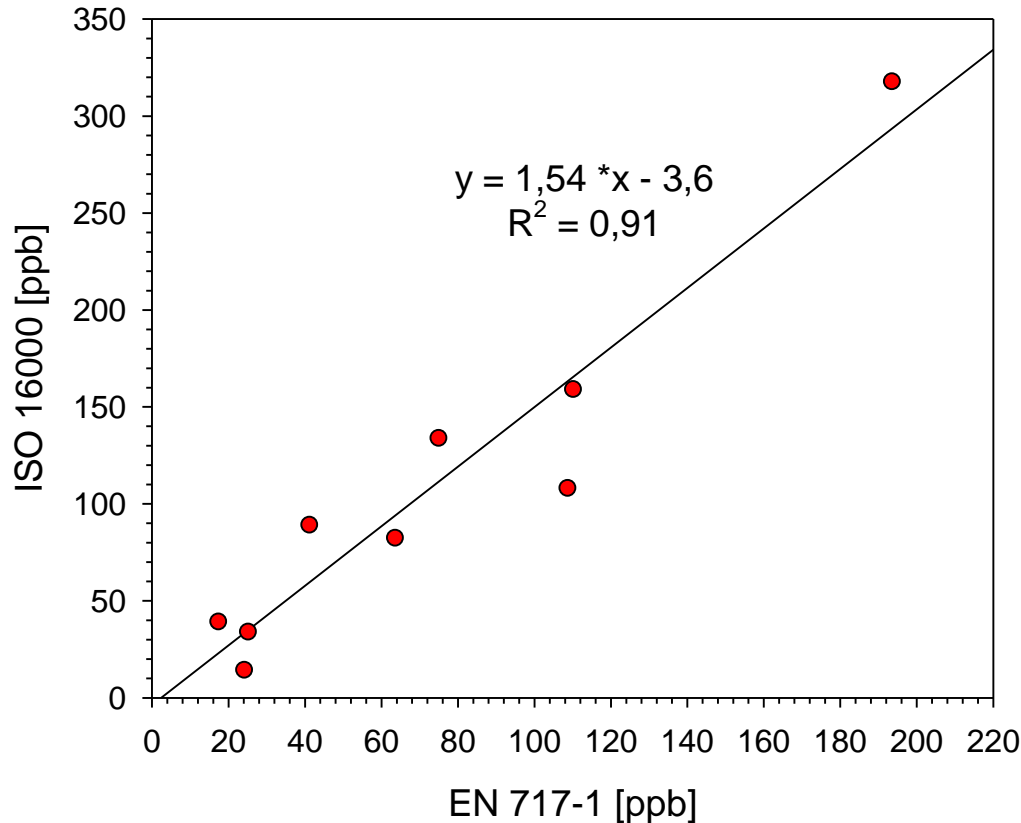
- $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$
- $45 \pm 3\%$
- Luftwechsel:  $1 \pm 0,05$  /h
- Beladung:  $1 \pm 0,02$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>
- Ausgleichskonzentration



## ■ Beispiel:

- Gleiche Beladung
- Luftwechsel: 0,5 /h (ISO)
- 1 m<sup>3</sup> Kammer
- Gleiche Probenvorbereitung

# Vergleich ISO 16000 und EN 717-1



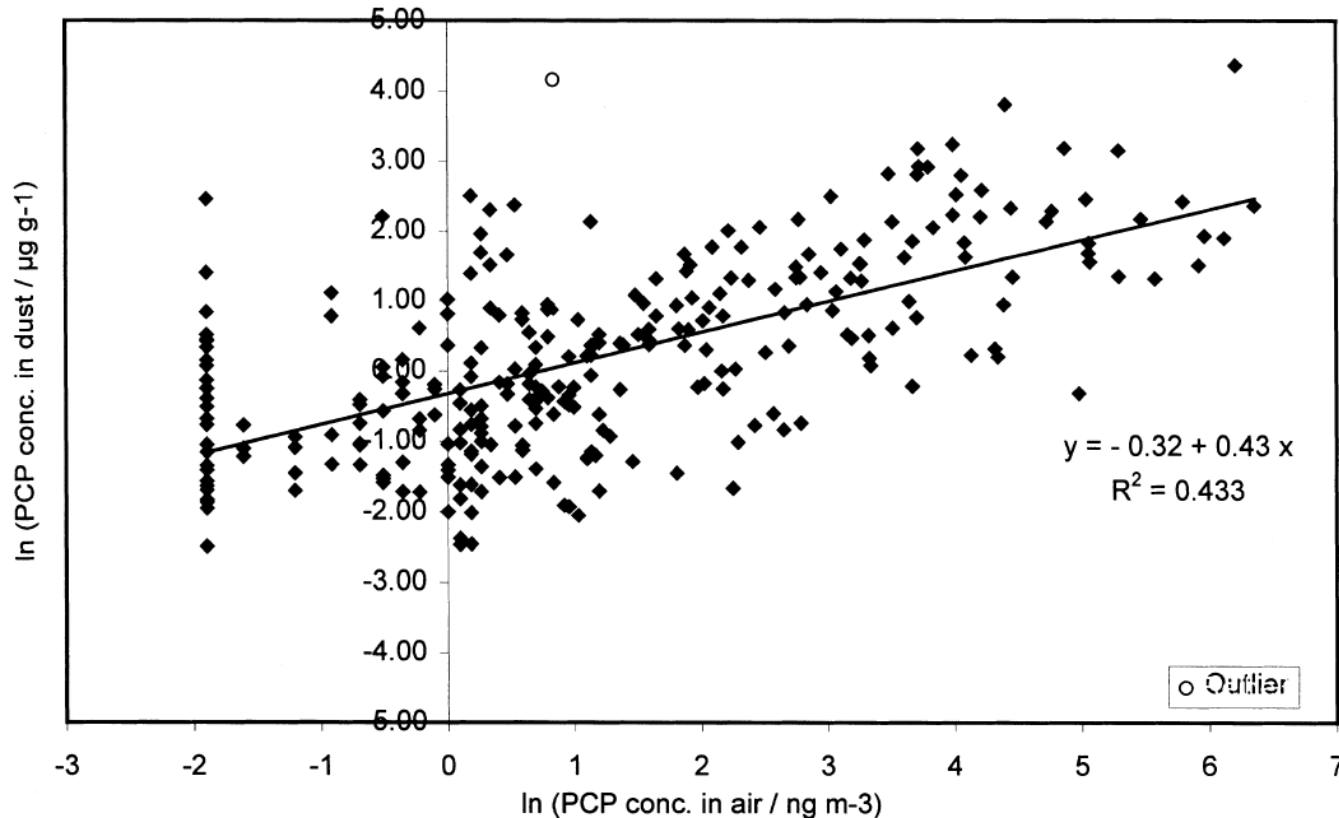
- 9 Holzwerkstoffe (OSB, MDF, Spanplatten, etc.)
- ISO 16000-Wert höher durch
  - Höhere Feuchte
  - Niedrigeren Luftwechsel
- Wechselwirkung erschwert die Korrelation

(Faktor: 1,64 (expo))

**11:45 Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd**  
B. Meyer, D. Greubel, Prof. Dr. R. Marutzky; Fraunhofer WKI, ivTH

# Korrelation vs. Äquivalenz

## ■ Beispiel (aus anderem Bereich): Pentachlorphenol im Staub

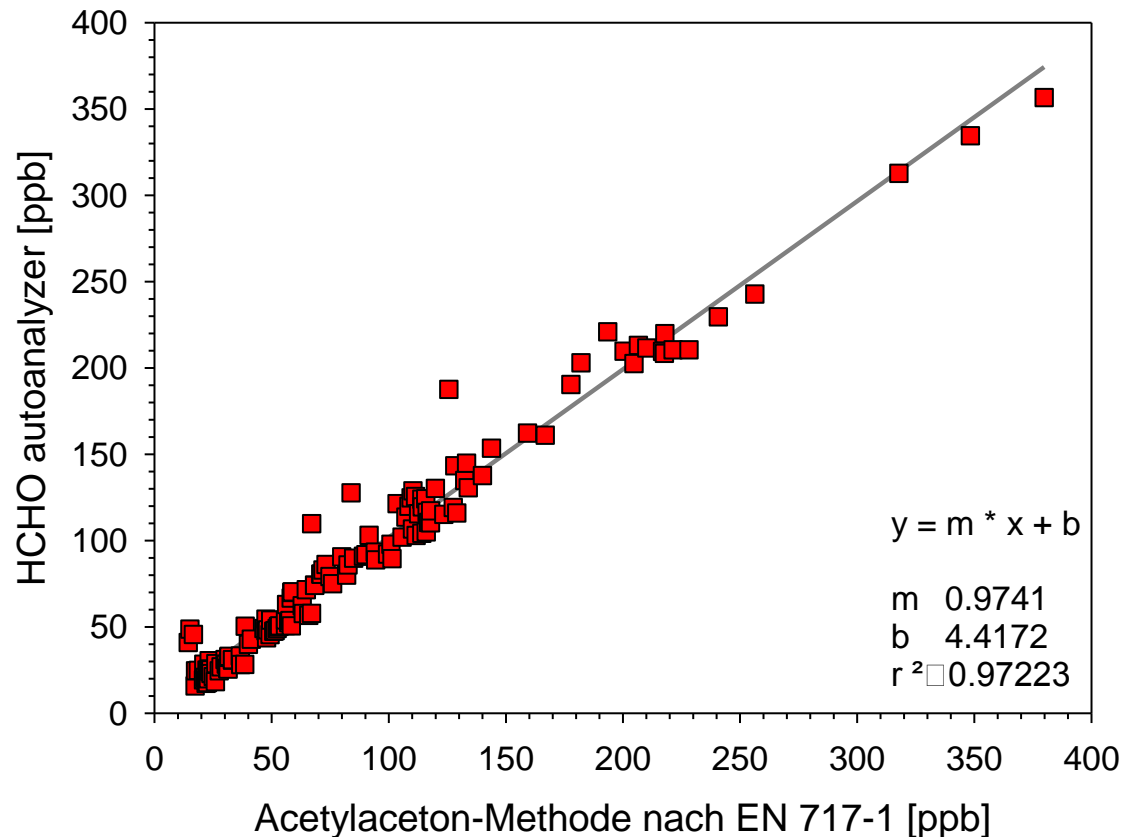


## ■ Korrelation (= prinzipieller Zusammenhang) erkennbar

Schnelle-Kreis, J., Scherb, H., Gebefügi, I., Kettrup, A., Weigelt, E., 2000.  
Pentachlorophenol in indoor environments. Correlation of PCP concentrations in  
air and settled dust from floors. Science of The Total Environment 256, 125-132.

# Korrelation vs. Äquivalenz

- Beispiel: Hantzsch-Reaktion (kontinuierlich/diskontinuierlich)



- **Äquivalenz** (= direkt proportionaler Zusammenhang) erkennbar

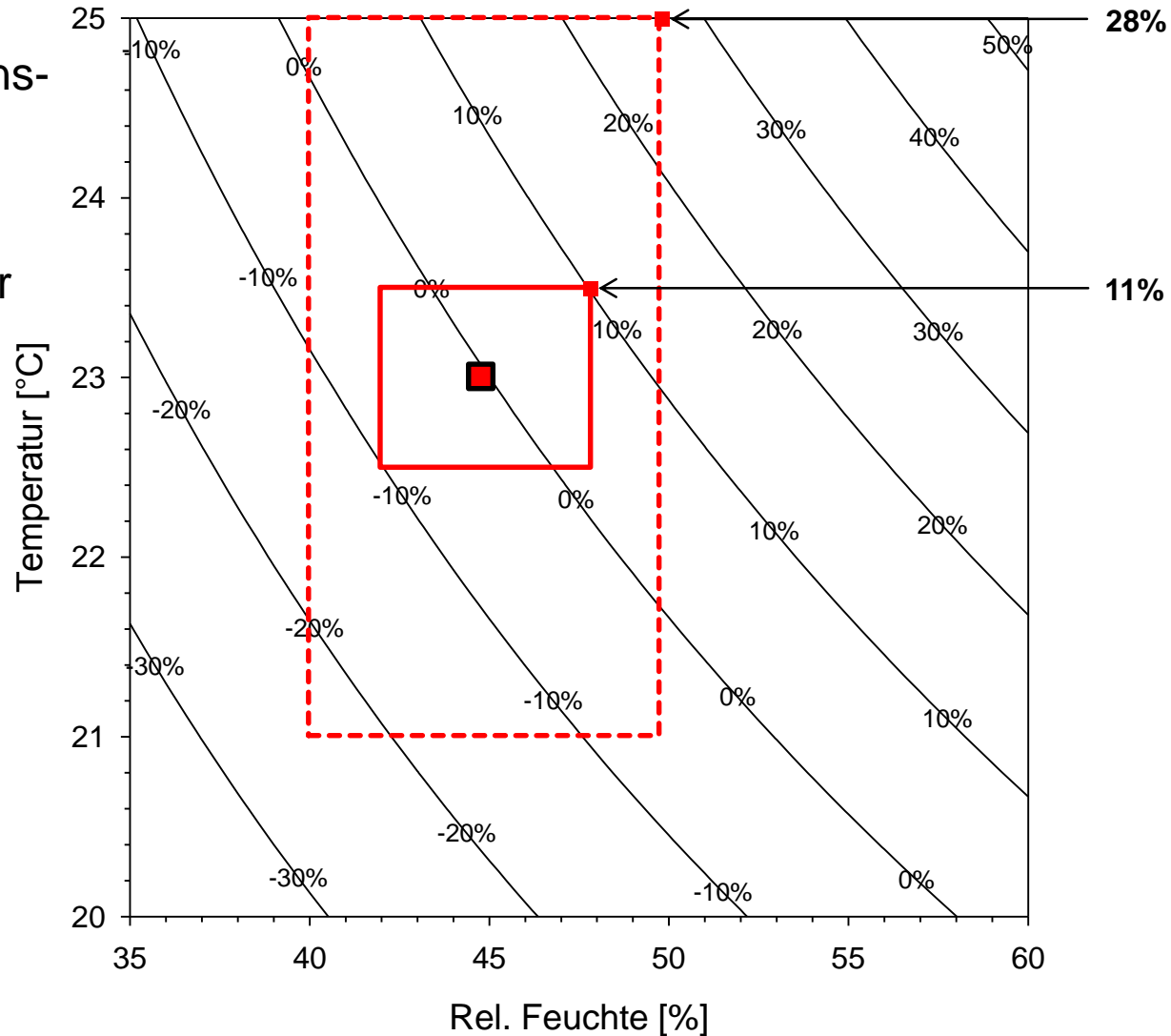
# Vergleich ISO 16000 und EN 717-1

■ Verschiedene Verfahrensunsicherheiten

■ Evaluation auf Basis der (alten) Anderssen-Gleichung liefert:

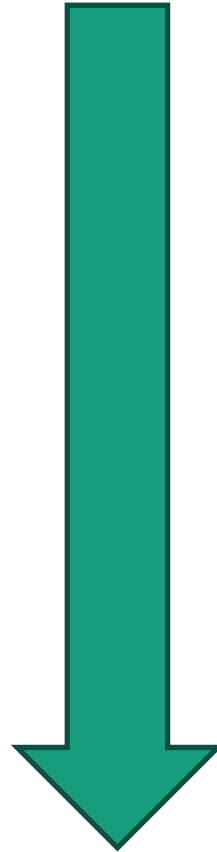
■  $100 \pm 11$  ppb  
(EN 717-1)

■  $100 \pm 28$  ppb  
(ISO 16000)



# „How low can you go?“

- Prüfgerät
  - Temperatur
  - Feuchte
  - Luftwechsel
  - Beladung
  
- Probenahme
  - Probenahmevervolumen
  - Volumen der Lösung
  
- Analytik



**Ergebnis**



## Worst case (WKI-Modell)

$T = 23,5^{\circ}\text{C}$

$\text{RH} = 48\%$

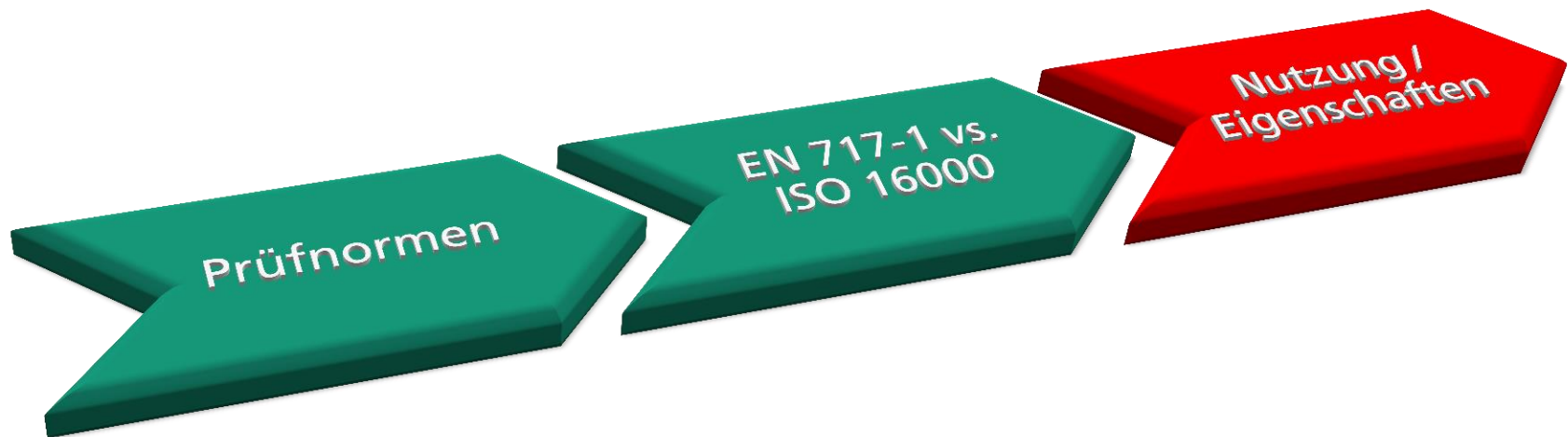
$L = 1.02 \text{ m}^2/\text{m}^3$

$n = 0.95 /\text{h}$

Probenahme 10 % Unsicherheit

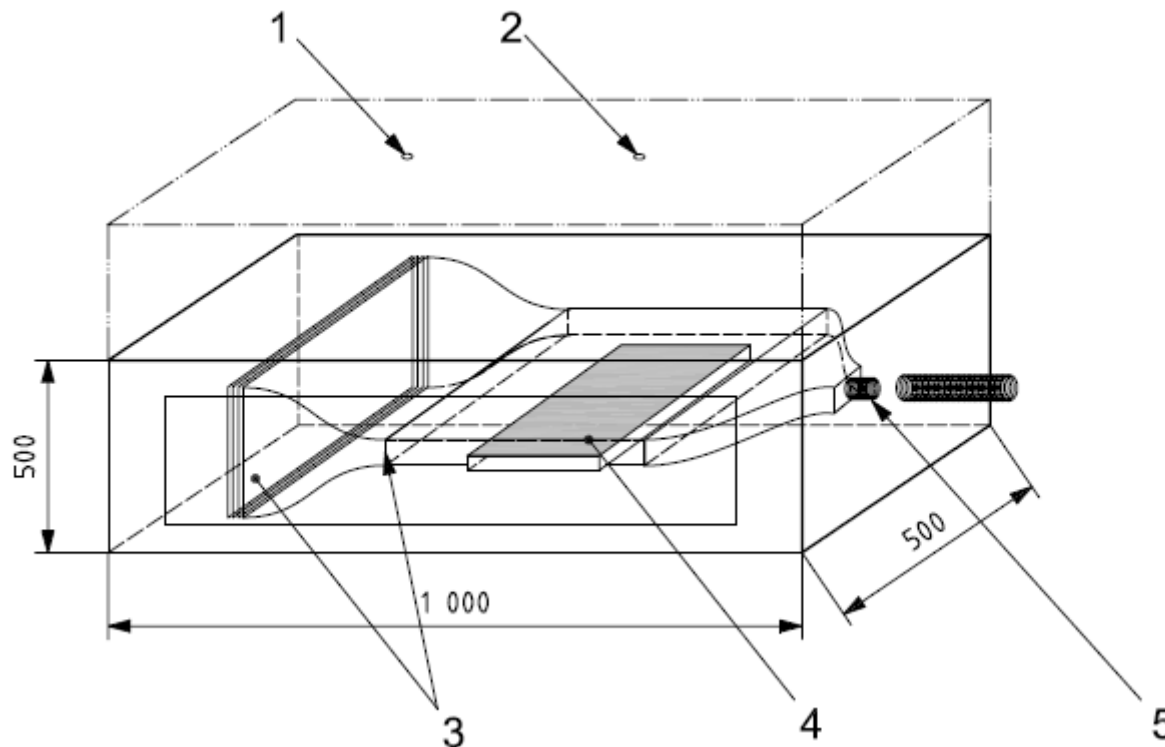
→ **28 % Unsicherheit**





# ISO 16000-23: Sorption

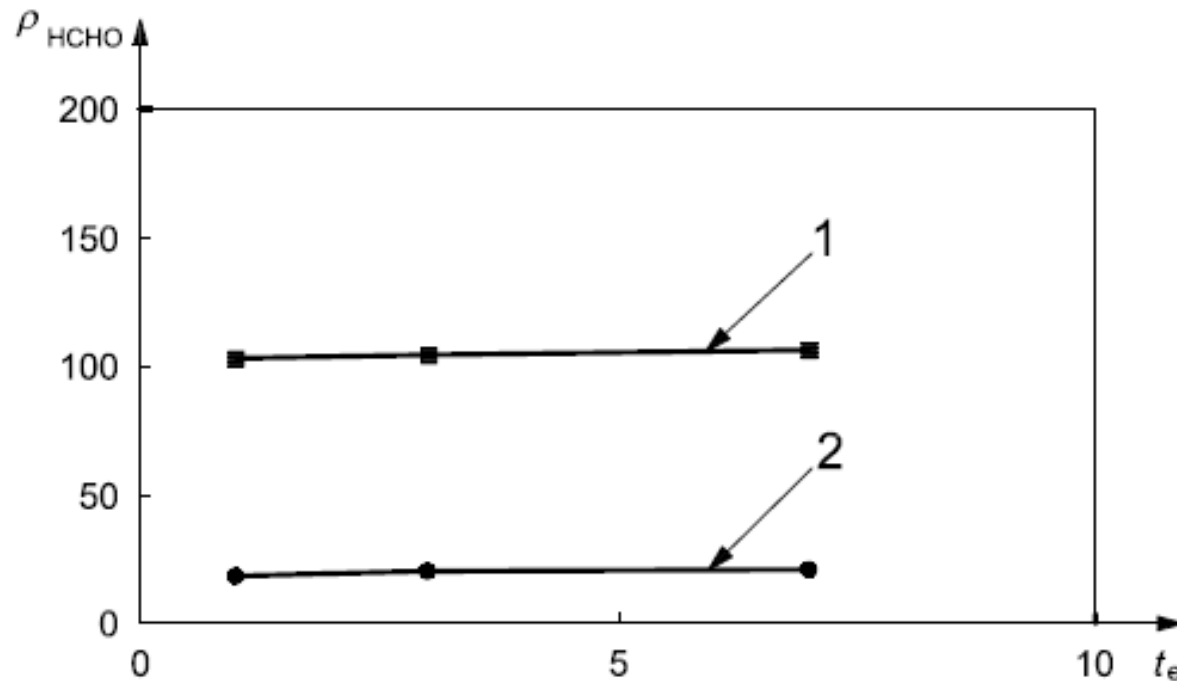
- „Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von Formaldehyd durch sorbierende Baumaterialien“



- 1 Einlass
- 2 Auslass
- 3 Gitter
- 4 Probenmaterial
- 5 Lüfter

# ISO 16000-23: Sorption

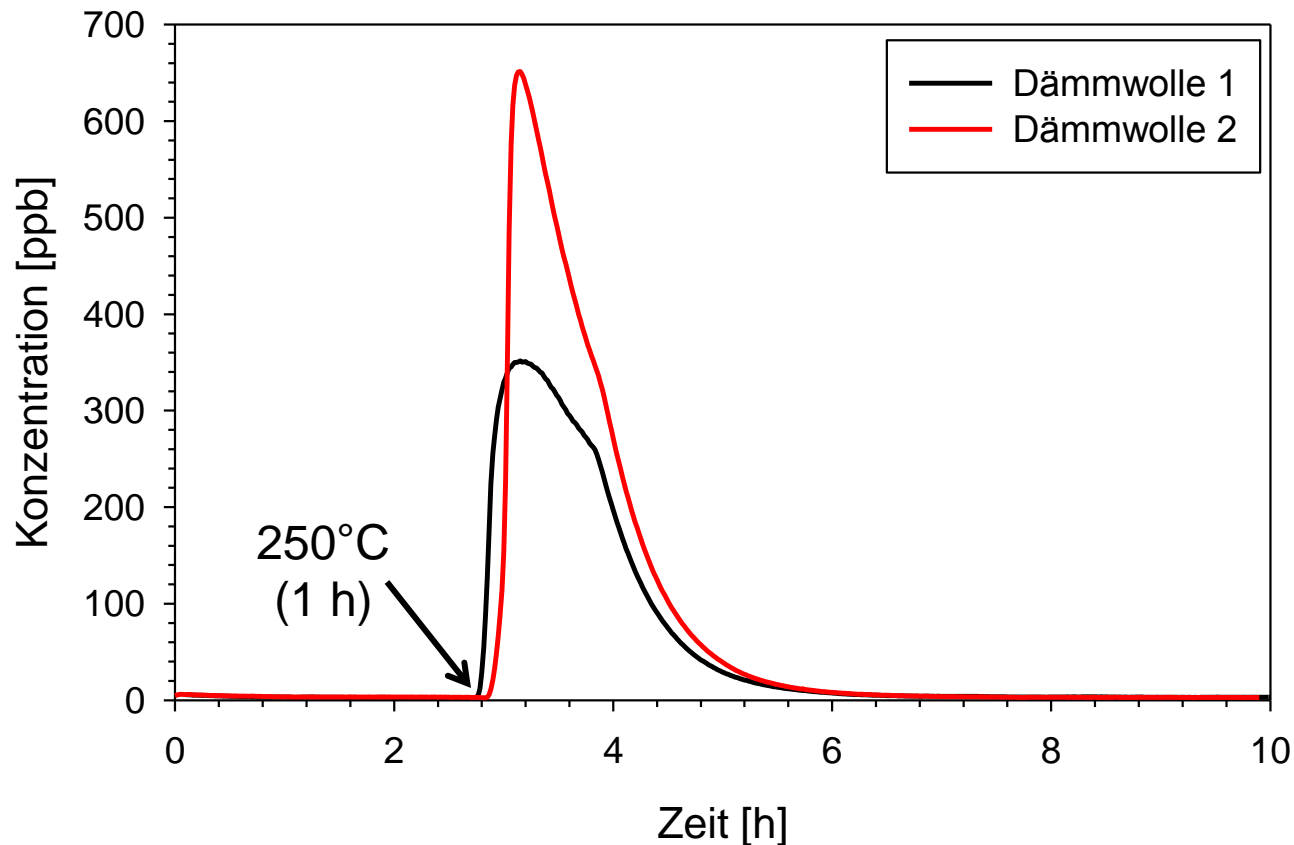
- Temperatur:  $23 \pm 1$  °C
- Rel. Feuchte:  $50 \pm 5$  %
- Luftwechsel: 0,5 /h
- Beladung:  $0,38 \text{ m}^2/\text{m}^3$  ( $0,15 \text{ m}^2$ )



1 Einlass (DNPH)  
2 Auslass (DNPH)

# „Grenzen“ von Normen

- Abweichung zwischen „Prüfwirklichkeit“ und Anwendungsgebiet
- Bsp.: Dämmwolle in Backöfen (1 m<sup>3</sup>-Kammer, Luftwechsel 2 /h)



RAL UZ 143

[www.blauer-engel.de](http://www.blauer-engel.de)

# Zusammenfassung

---

## ■ Prüfung

- Vielzahl an Prüfstandards, deren Ergebnisse oft nicht direkt vergleichbar sind; Analytik unterscheidet sich in Spezifität und Aufwand
- Die EN 717-1 ist in den internationalen Normen (z.B. der CEN/TS 16516) referenziert

## ■ EN 717-1 vs. ISO 16000

- Unterschiedliche Ergebnisunsicherheit bei Formaldehydbestimmung
- Korrelation zwischen den Normen bedeutet nicht zwangsläufig Äquivalenz

## ■ Anwendung

- Herausforderung sind hier insbesondere die Simulation realer Anwendungsbedingungen



**Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit**

**[tobias.schripp@wki.fraunhofer.de](mailto:tobias.schripp@wki.fraunhofer.de)**

**[bettina.meyer@wki.fraunhofer.de](mailto:bettina.meyer@wki.fraunhofer.de)**