

# Untersuchungen zur Messung der Formaldehydkonzentration in Raumluft mit konventionellen und einfachen Meßmethoden



Astrid Flentge, Stefanie Jauns und R. Marutzky

Vorgestellt werden das im *Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)* praktizierte Meßverfahren nach der Acetylaceton-Methode, das sich in besonderem Maße bei externen Messungen bewährt hat, und die Sulfit-Pararosanilin-Methode. Basierend auf Vergleichsmessungen werden die Vor- und Nachteile dieser konventionellen Verfahren zur Messung von Formaldehyd in der Raumluft dargestellt und diskutiert. Weiterhin wird auf die Eignung einfacher Prüfmethode (Prüfröhrchen, Teststreifen und Passivsammler) eingegangen, deren Genauigkeit und Spezifität zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration durch Messungen in unterschiedlich belasteten Räumen untersucht wurden.

Bei den Messungen zeigten sich erhebliche Abweichungen zwischen den nach konventioneller Methode und Prüfröhrchen-Methode ermittelten Konzentrationswerten. Auch die Verfärbung des Prüfröhrchens variierte in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration und der Belastung der Luft mit anderen Schadstoffen. Unspezifität der Methode sowie Fehler in der Handhabung und Auswertung erwiesen sich als häufige Ursache abweichender Meßwerte. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen ist abzuleiten, daß Prüfröhrchen für die Bestimmung von Formaldehydkonzentrationen im Bereich des wohnhygienischen Toleranzwertes von 0,1 ppm in Innenräumen nur bedingt geeignet sind. Die Messung mit Teststreifen erwies sich als ungeeignet. Dagegen zeigte sich, daß die Passivsammler ausreichend empfindlich und spezifisch sind, um Formaldehydkonzentrationen in Innenräumen zu bestimmen.

## 1. Situation

Das Bundesgesundheitsamt hat 1977 für Formaldehyd in Aufenthaltsräumen den wohnhygienischen Toleranzwert von 0,1 ppm vorgeschlagen. Seitdem wird die Belastung der Raumluft mit Formaldehyd an diesem Wert bemessen. Die Messung und Beurteilung von Formaldehyd ist jedoch nicht unproblematisch [3, 8]. Das eingesetzte Analyseverfahren, die Probenahme und die Randbedingungen während der Messung beeinflussen das Meßergebnis wesentlich.

Zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration in der Raumluft werden von einigen Meßstellen und Gutachtern Prüfröhrchen, Teststreifen und Passivsammler einge-

setzt. Die Eignung dieser Methoden wurden bisher nur für die Passivsammler eingehender untersucht. Die im *Fraunhofer-Institut für Holzforschung* in unterschiedlich belasteten Räumen durchgeführten Untersuchungen sollten klären, inwieweit sog. einfache Meßmethoden zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration in der Raumluft einsetzbar sind. Als Referenzverfahren wurde hierbei die aufgrund ihrer Empfindlichkeit und Spezifität für Formaldehyd gut geeignete Acetylaceton-Methode angewendet.

## 2. Analyseverfahren

Unter konventionellen Methoden zur Messung der Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft wird die Probenahme mit Hilfe von Gasprobenahmeapparaturen – verbunden mit einem spezifischen photometrischen Auswerteverfahren – bezeichnet. Als spezifische photometrische Auswerteverfahren gelten die Acetylaceton-, die Sulfit-Pararosanilin- und die Chromotropsäure-Methode [2, 4, 7].

Als einfache Meßmethoden sind im folgenden die Messungen mit Hilfe von Prüfröhrchen, Teststreifen und Passivsammlern zu verstehen. Diese Methoden werden hier als einfach bezeichnet, weil sie aufgrund ihres Meßprinzips mit geringem Aufwand und ohne Fachpersonal eine Formaldehydmessung ermöglichen sollen.

### 2.1 Gasprobenahmeapparaturen

Bei den Messungen mit konventionellen Methoden leitet man die zu untersuchende Raumluft mit Hilfe von Gasprobenahmeapparaturen (*Bild 1*) durch eine Absorptionslösung. Diese Probenahmeapparatur besteht aus einer Vakuumpumpe, einem Gasmengenzähler (Gasuhr), einem Trockenturm zur Entfeuchtung der Luft und einem Durchflußmesser zur Einstellung der Luftgeschwindigkeit. Hinzu kommen Temperatur- und Druckmesser zur Berechnung des für die Auswertung erforderlichen Normvolumens. Das zur Analyse gezogene Luftvolumen beträgt zwischen 60 l und 120 l, die Luftgeschwindigkeit bei der Probenahme etwa 2 l/min. Als Vorlage dient im allgemeinen bidestilliertes Wasser, wobei die Probenahme mit 2 hintereinandergeschalteten Waschflaschen erfolgen muß, da der Abscheidegrad in der 1. Waschflasche bei Verwendung von Wascheinsätzen des Typs Muenke nur bei ca. 85 bis 90 % liegt. Mit Frittenwaschflaschen ist ein höherer Abscheidegrad erreichbar.



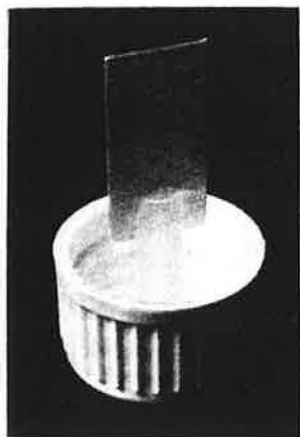


Bild 4. Sammlermatrix der Teststreifen-Methode.

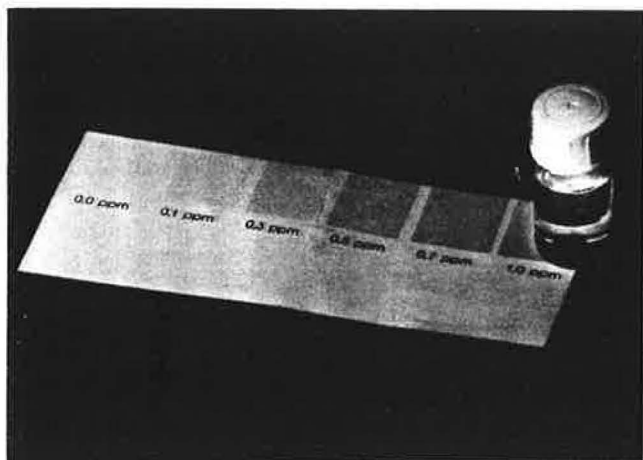


Bild 5. Farbskala der Teststreifen-Methode zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration.

### 2.4 Passivsammler

Die Passivsammler (Bild 6) bestehen aus Plexiglasröhrchen mit 3 runden Edelstahlrahtnetzen und 2 Polyethylenkappen. Die Netze werden nach einem vorgeschriebenen Verfahren gereinigt und nach dem Trocknen mit einem Gemisch aus Triethanolamin und Aceton beschickt. An den Drahtnetzen wird der Formaldehyd aus der Raumluft adsorbiert (max. Verweilzeit 48 Stunden), anschließend mit Wasser desorbiert und nach der Sulfit-Pararosanilin-Methode analysiert.



Bild 6. Passivsammler

Im Gegensatz zu den Messungen mit Hilfe von Prüfröhrchen und Teststreifen erfordert die Vorbereitung der Plattennetze und die Auswertung nach der Sulfit-Pararosanilin-Methode relativ viel Aufwand.

### 3. Vergleich der konventionellen Methoden

Die konventionellen Meßmethoden nach der Acetylaceton- und der Sulfit-Pararosanilin-Methode sind empfindlich und spezifisch für Formaldehyd. Verglichen mit der als Referenzverfahren geltenden Sulfit-Pararosanilin-Methode nach VDI 3484 ergab die Acetylaceton-Methode mit Absorption in Wasser übereinstimmende Werte (Tab. 1). Die Acetylaceton-Methode, verbunden mit direkter Absorption in Reagenzlösung, lieferte im Mittel etwa 10% höhere Formaldehydkonzentrationen als die anderen Probenahmeverfahren (Tab. 2).

Folgende Ursachen kommen hierfür in Betracht:

1. Die Absorption in Reagenzlösung erfolgt vollständiger als die Absorption in Wasser; die Methode wäre dann den anderen überlegen.
2. Die Messung wird durch Luftinhaltsstoffe beeinflusst.
3. Die Reagenzlösung erfährt bereits während der Probenahme eine Farbänderung und führt hierdurch zu erhöhten Formaldehydwerten.

Tabelle 1: Formaldehydkonzentrationen in Raumluft gemessen nach der Acetylaceton- und der Sulfit-Pararosanilin-Methode bei Absorption in Wasser.

Messung	Formaldehydkonzentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Acetylaceton-Methode	Sulfit-Pararosanilin-Methode
1	195	193
2	53	57
3	111	109
4	97	95
5	202	202
6	203	199
7	191	192
8	88	91
9	191	192
10	122	120

Tabelle 2: Formaldehydkonzentrationen in Raumluft, gemessen nach der Acetylaceton-Methode bei Absorption in Reagenzlösung und in Wasser.

Messung	Formaldehydkonzentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Reagenz	Wasser
1	108	107
2	76	69
3	116	106
4	84	78
5	114	105
6	95	81
7	103	98
8	102	91
9	97	84
10	96	85
$\bar{x}$	99,1	90,4



Die Fragestellung ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Während der Vorbereitung zu einem vom VDI in der Landesimmissionsschutzanstalt Essen im Februar 1988 durchgeführten Ringversuch zur Überprüfung der Sulfite-Pararosanilin-Methode beschäftigte sich das WKI intensiv mit diesem Verfahren. Hierbei zeigt sich, daß im Handel mehrere Chemikalien mit der Bezeichnung „Fuchsin basisch“ erhältlich sind, die nicht alle für die Durchführung der Analyse brauchbar sind. In die VDI-Richtlinie sollte daher die genaue Zusammensetzung des Pararosanilin-Präparates aufgenommen werden.

Die Empfindlichkeit der Messungen nach der Sulfite-Pararosanilin-Methode ist zwar höher als bei anderen photometrischen Verfahren, doch geht dieser Vorteil verloren, wenn z. B. bei der Acetylaceton-Methode statt der photometrischen Auswertung das etwa hundertfach empfindlichere fluorimetrische Meßverfahren eingesetzt wird [1].

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß die für die Sulfite-Pararosanilin-Methode einzusetzenden Chemikalien teilweise als krebserzeugend eingestuft sind.

#### 4. Zur Eignung der einfachen Methoden

In Bild 7 sind die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen Acetylaceton-/Ammoniumacetat-Methode (Vorlage von Reagenzlösung) und Prüfröhrchen-Methode dargestellt. Danach stimmen die angezeigten Konzentrationswerte, ermittelt nach der Prüfröhrchen-Methode, nur grob mit den nach der konventionellen Methode ermittelten Werten überein. Dieses ist einerseits auf die schwache Verfärbung des Prüfröhrchens, bei der sich keine klare Farbgenze ausbildete, andererseits aber auch auf die ungenaue Einteilung der Meßskala zurückzuführen. Die Intensität der Verfärbung des Adsorptionsmittels erwies sich als von der vorhandenen Formaldehydkonzentration abhängig.

Auffällig ist zudem, daß das Prüfröhrchen in den meisten Fällen auch bei geringeren Konzentrationen eine Fär-

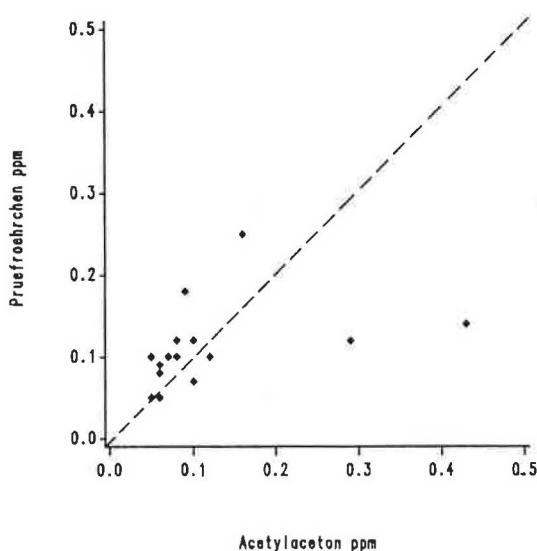


Bild 7. Vergleich Acetylaceton- und Prüfröhrchen-Methode

bung beim Wert von 0,1 ppm anzeigte. Mit diesem Meßergebnis können aber – wie Erfahrungen gezeigt haben – Reaktionen und Maßnahmen provoziert werden, die der tatsächlichen Raumluftbelastung nicht angemessen sind.

Auch wurden beim Ablesen des Meßwertes erhebliche Abweichungen zwischen verschiedenen Testpersonen festgestellt. Lediglich bei höheren Formaldehydkonzentrationen, d. h. ab etwa 0,5 ppm, trat eine deutliche Rosa-färbung des Adsorptionsmittels im Röhrchen auf, die ein relativ zuverlässiges Ablesen ermöglichte.

Der Gebrauchsanleitung ist zu entnehmen, daß die Querempfindlichkeit der Prüfröhrchen zu Stoffen, wie Acetaldehyd, Acrolein, Furfurylalkohol und Styrol, sehr hoch ist. Auch bestimmte Lösemittel, z. B. aus Möbellacken, veränderten die Färbung erkennbar.

Wie Messungen in entsprechend belasteter Luft zeigten, trat bei Anwesenheit eines dieser Stoffe an den Röhrchen keine Rosa-, sondern eine Gelb- bis Braunfärbung auf.

Diese Braunfärbung war bei Versuchen in einem „Raucherzimmer“ und in einem Raum mit simulierter „Kneipenatmosphäre“ besonders ausgeprägt. Diese nicht tolerierbaren Abweichungen zeigt Tab. 3.

Tabelle 3: Vergleichende Formaldehydmessungen mittels Acetylaceton-/Ammoniumacetat-Methode und Prüfröhrchen-Methode in einem Raum mit Rauchern und in feucht-fröhlicher Runde.

Versuch	Messung	Formaldehydkonzentration (ppm)	
		Acetylaceton-/ Ammoniumacetat- Methode	Prüfröhrchen
Raucher	1	0,08	–
	2	0,10	0,10
	3	0,13	–
	4	0,17	0,15 <sup>1</sup>
feucht- fröhliche Runde	1	0,13	0,10 <sup>1</sup>
	2	0,21	0,10 <sup>1</sup>
	3	0,21	0,50 <sup>2</sup>
	4	0,26	0,50 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> mit Aktivierungsröhrchen.

<sup>2</sup> ohne Aktivierungsröhrchen.

Neben den beschriebenen Methoden wurde zusätzlich eine Untersuchung nach der DNPH-Methode durchgeführt. Die DNPH-Methode erfaßt außer Formaldehyd auch andere Aldehyde [9, 11]. Bei diesen Messungen wurden in der Raumluft dieser besonders belasteten Räume große Mengen an Acetaldehyd festgestellt. Interessante Ergebnisse lieferte auch die zusätzliche gaschromatographische Untersuchung dieser Raumluft. Hierbei wurden neben Lösemitteln wie Toluol und Benzol auch erhebliche Mengen an Nikotin in der Raumluft gefunden.

Aufgrund der großen Querempfindlichkeit der Prüfröhrchen-Methode ist eine eindeutige Bestimmung von Formaldehyd in Wohnräumen bei Konzentrationen im Bereich des wohnhygienischen Toleranzwertes von 0,1 ppm häufig nicht möglich. Lediglich für qualitative Untersuchungen bei größeren Formaldehydkonzentrationen erwies sich diese Methode als geeignet, in diesen Bereichen auch zu halbquantitativen Messungen.

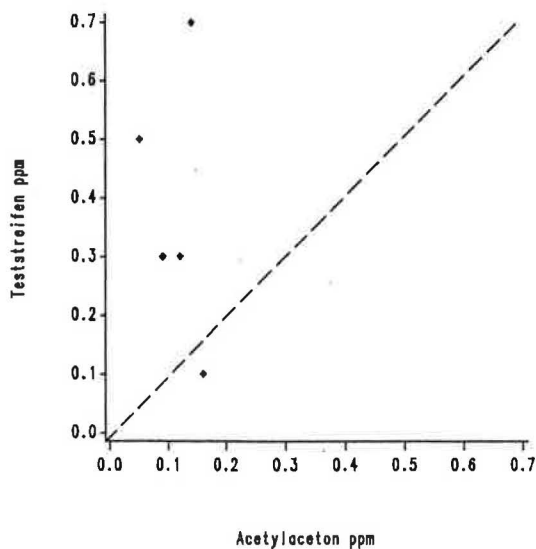


Bild 8. Vergleich Acetylaceton- und Teststreifen-Methode

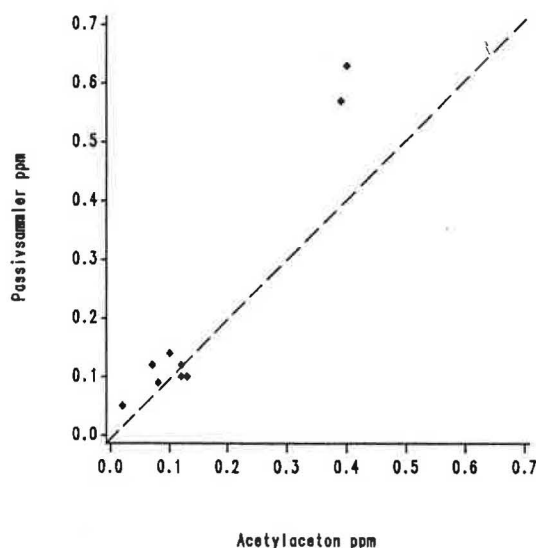


Bild 9. Vergleich Acetylaceton- und Passivsammler-Methode

Der Vergleich der Acetylaceton-Methode mit der Teststreifen-Methode ergab, daß die Teststreifen für die Bestimmung der Formaldehydkonzentration in der Raum-

luft völlig ungeeignet sind. Die mit dieser Methode gefundenen Konzentrationswerte wichen erheblich von den Vergleichswerten ab (Bild 8).

Die Messungen mit Passivsammlern ergaben mit der Acetylaceton-Methode vergleichbare Ergebnisse. Diese Werte (Bild 9) lagen allerdings grundsätzlich höher als die nach der Acetylaceton-Methode bestimmten Konzentrationen. Nach Abzug eines Blindwertes, ermittelt an einem unbenutzten Passivsammler, stimmten die Werte im Bereich des Toleranzwertes von 0,1 ppm gut überein.

## Literatur

- [1] S. Belman: The Fluorimetric Determination of Formaldehyde. *Analytica Chimica Acta* 29 (1963): 120-126.
- [2] P. Bisgaard, L. Molhave, B. Rietz, P. Wilhardt: Quantitative Determination of Formaldehyde in Air Using the Acetylaceton Method. *Analytical Letters* 16 (1983) 1457-1468.
- [3] R. Marutzky: Formaldehyd in Innenräumen: Zur Problematik von Beschwerdefällen. *Gesundheits-Ingenieur* 107 (1986) 327-334.
- [4] W. Menzel, R. Marutzky, L. Mehlhorn: Formaldehyd-Meßmethoden, WKI-Bericht Nr. 13: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Braunschweig (1981).
- [5] K. E. Prescher, M. Schöndube: Die Bestimmung von Formaldehyd in Innen- und Außenluft mit Passivsammlern. *Gesundheits-Ingenieur* 104 (1983): 198-200.
- [6] K. E. Prescher, B. Seifert: Erfahrungen mit Passivsammlern bei der Formaldehydbestimmung in Innenräumen. In WKI-Bericht Nr. 19: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Braunschweig (1988):
- [7] E. Schlüter: Messung von Formaldehyd in der Raumluft. *Gesundheits-Ingenieur* 106 (1985): 200-204.
- [8] B. Seifert: Planung und Durchführung von Luftmessungen. *Gesundheits-Ingenieur* 105 (1984): 5-18.
- [9] VDI-Richtlinie 3462: Messen gasförmiger Emissionen. Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren. Vorentwurf (Mai 1988).
- [10] VDI-Richtlinie 3484: Messen von Aldehyden - Bestimmen der Formaldehyd-Konzentration nach dem Sulfit-Pararosanilin-Verfahren. VDI-Verlag, Düsseldorf (1979).
- [11] G. J. Wentrup, M. Wenzel: Meßtechnische Erfassung von Formaldehyd nach der DNPH-Methode am Arbeitsplatz mit Beispielen aus der Praxis. In WKI-Bericht Nr. 19: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Braunschweig (1988):

## Buchbesprechungen

**Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie der Kernforschungsanlage Jülich. Herausgeber: Rationelle Energieverwendung in der Industrie.** Statusbericht 1988

Düsseldorf: Krammer-Verlag 1988. 574 S.

Der Statusbericht spiegelt den aktuellen Stand der vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) geförderten Einzel- und Verbundvorhaben im Bereich der rationellen Energieverwendung in der Industrie wider. Der Bericht soll die Ergebnisse der geförderten Vorhaben potentiellen Anwendern näherbringen. Es

werden 68 Vorhaben dargestellt, in denen Eigeninitiativen aus der Industrie, technisches Neuland auf dem Gebiet der rationellen Energieverwendung zu erschließen, durch fördernde Partnerschaften der Bundesregierung unterstützt wurden. Die Technologien zur rationellen Energienutzung in der Industrie sind sehr vielfältig und differieren von Industriezweig zu Industriezweig. Je nach der Tiefe des Eingriffs in die Verfahrenstechnik lassen sich hier Entwicklungen zur Verbesserung von Teilverfahren bis hin zu grundlegend neuen Produktionsverfahren unterscheiden. In kurzen Abrissen wird über die jeweilige Zielsetzung, über das Arbeitsprogramm und den Stand der Arbeiten eines jeden Vorhabens berichtet. E.