



## Zur Analytik von Carbonylverbindungen aus KFZ-Innenraumteilen

Dr. Bernd Neumann

Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH

Die Giftigkeit von Formaldehyd ist lange bekannt. Sein toxisches Potenzial wird daher zur Konservierung von z.B. wasserbasierten Produkten wie Dispersionsfarben, Bauprodukten oder auch Kosmetikartikeln durch Formaldehyd abspaltende Depotstoffe ausgenutzt. Seit dem 1.1.2016 ist es zudem als Krebs erregend (Kategorie 1B) eingestuft [1].

Da Formaldehyd sehr reaktiv ist, dient es der chemischen Industrie auch als Synthesebaustein für Phenol-, Melamin-, Harnstoffharze oder auch Polyoxymethylen (POM). Solche Materialien können unter bestimmten Bedingungen, wie erhöhter Temperatur und/oder erhöhter Luftfeuchtigkeit, Formaldehyd abgeben.

Neben Formaldehyd sind jedoch auch andere Aldehyde und Ketone potenziell bedenklich, so dass ihre analytische Erfassung Gegenstand verschiedener Normen und Prüfvorschriften ist. Dementsprechend hat die Automobilindustrie für den KFZ-Innenraumbereich Prüfvorschriften herausgegeben, die die Analytik dieser Carbonylverbindungen beschreiben [2-8].

Je nach Anforderung an die zu untersuchenden Teile werden auch Emissionskammern unterschiedlicher Größe eingesetzt. Der Luftstrom der ohne bzw. mit Prüfteilen beladenen Kammer kann direkt mittels eingekoppelter Gaschromatografie oder indirekt mittels über Adsorberröhrchen geleitete Luft analysiert werden. Die Normen DIN ISO 16000-3 [9] oder VDI 3862 [10] beziehen sich hingegen auf Dinitrophenylhydrazin-Kartuschen (DNPH-Kartuschen), über die die Luft geleitet wird. Die Analysen erfolgen dann im Nachgang über ein flüssig-chromatografisches Verfahren (HPLC).

Ein wesentlich einfacheres Verfahren, das allerdings nur auf kleine Teile beschränkt ist, geht auf die VDA 275 [2] zurück, bei der die Emission von Formaldehyd aus Prüfteilen über eine „Flaschenmethode“ bestimmt wird. Hierzu werden Prüfkörper definierter Abmessungen (4 cm x 10 cm x Dicke) in Polyethylenflaschen – oder auch Glasflaschen – gehängt, in denen sich ein definiertes Volumen an Wasser (50 mL) befindet (Abbildung 1). Diese Flaschen werden dann für drei Stunden bei 60 °C in einem Trockenschrank gelagert. Während dieser Zeit gehen die flüchtigen Carbonylverbindungen – sofern vorhanden – in das Wasser über, das anschließend analysiert wird.

Eine Analyse kann über die UV/Vis-Spektroskopie oder auch über die Flüssigchromatografie (HPLC) erfolgen. In beiden Fällen wird das Formaldehyd jedoch nicht direkt analysiert, sondern über eine Verbindung, die erst nach einer chemischen Reaktion (Derivatisierung) erzeugt wurde.



Abb. 1: Polyethylenflasche mit Deckel und integriertem Haken für die Probenaufhängung.

### UV/Vis-spektroskopische Analyse

Formaldehyd reagiert nach Nash [11] spezifisch mit Acetylaceton in Gegenwart von Ammoniak und Säure zu dem gelben Pyridinderivat Diacetyl-dihydro-lutidin (Schema 1), das bei 412 nm absorbiert (Abbildung 2).

Zur Kalibration werden die Extinktionswerte bei 412 nm für definierte Formaldehydgehalte aufgetragen. Diese Methode ist gut geeignet, wenn nur Formaldehyd zu bestimmen ist, da andere Carbonylverbindungen hierbei nicht erfasst werden. Selbst wenn sich das Adsorber-Wasser in der Flasche durch die Gegenwart von Probenteilen eintrüben sollte, lassen sich die Formaldehydgehalte noch sicher bestimmen. Voraussetzung ist jedoch, dass die Küvette im Innenraum einer ausreichend großen Integrationskugel platziert werden kann, um somit Streulichtverluste zu vermeiden [12, 13].

### Flüssigchromatografische Analyse – HPLC

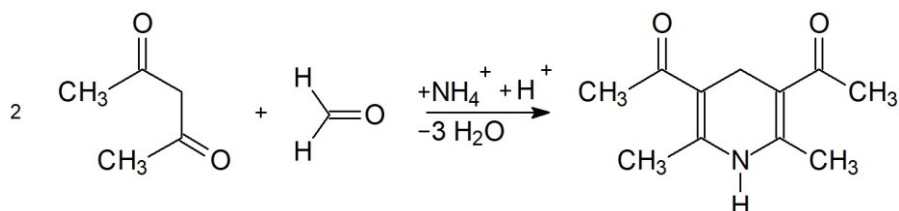
Formaldehyd sowie auch einige andere Aldehyde und Ketone sind meist farblos und absorbieren im UV. Die Reaktion einer Carbonylverbindung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin führt zum entsprechenden Hydrazone. Die dominierenden Chromophore sind hierbei die ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensysteme des Hydrazins sowie des Hydrazons, die beide einen intensiven  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigen. Viele Carbonyl-Hydrazone sind daher gelb bis orange gefärbt und besitzen ihr Absorptionsmaximum bei ca. 360 nm (Abbildung 3).

Da sich die Spektren der Carbonyl-Hydrazone nicht wesentlich von denen des Hydrazins unterscheiden (Abbildung 3), kann die Detektion ganz praktisch bei

einer festen Wellenlänge nach chromatografischer Auftrennung erfolgen. Hierzu werden oftmals reversed-phase-Säulen verwendet, deren Trägermaterial (meist SiO<sub>2</sub>) mit Silicium-organischen Resten wie Octylsilan (C8) oder Octadecylsilan (C18) modifiziert wurden. Diese Säulen sind im Gegensatz zu Normalphasensäulen mit einer unpolaren stationären Phase ausgestattet. Zur Elution werden dann polare Lösemittel oder Lösemittelgemische wie Acetonitril/Wasser oder Tetrahydrofuran/Methanol eingesetzt.

Je nach analytischer Fragestellung oder vorhandener Säule kann die Trennung isokratisch (konstantes Lösemittelgemisch) oder über einen Gradienten (Lösemittelzusammensetzung ändert sich mit der Zeit) erfolgen.

Einige ausgewählte Normen [9, 10] und Prüfvorschriften [2-8], die zur Bestimmung von Formaldehyd entweder die spektroskopische UV/Vis-Methode über Acetylaceton oder die chromatografische HPLC-Methode über DNPH-Derivatisierung vorgeben, sind in Tabelle 1 aufgelistet.



Schema 1: Hantzsch Reaktion von Acetylaceton mit Formaldehyd und Ammoniumionen in Gegenwart von Säure zum Diacetyldihydrolutidin.

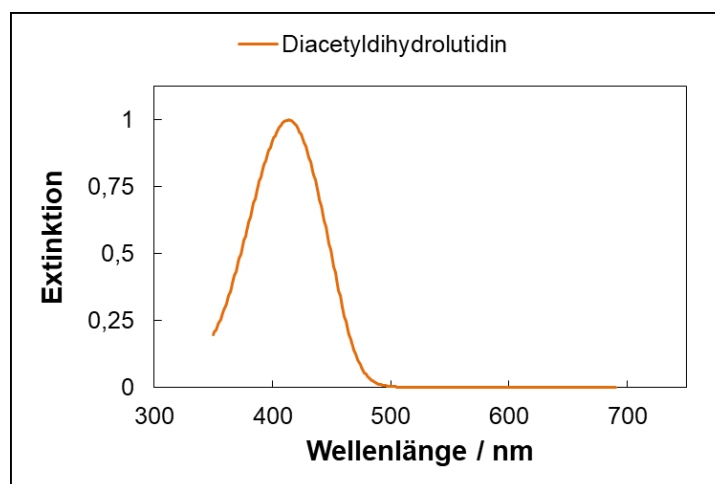
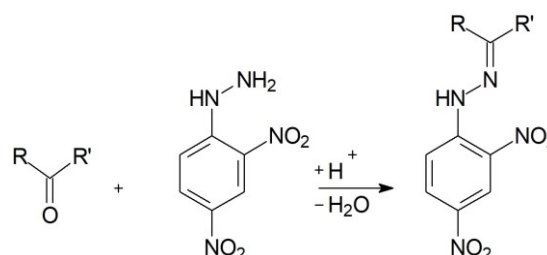


Abb. 2: Normiertes Absorptionsspektrum von mit Acetylaceton zu Diacetyldihydrolutidin derivatisiertem Formaldehyd.



Schema 2: Reaktion einer Carbonylverbindung mit Dinitrophenylhydrazin in Gegenwart von Säure zum Carbonyl-Dinitrophenylhydrazon.

Tab. 1: Auswahl an Prüfvorschriften bzw. Normen zur Formaldehydbestimmung.

Prüfvorschrift / Norm	Methode
VDA 275 [2], PV3925 [3], VSC 1027, 2739 [4]	UV/Vis
FLTM BZ 156-01 [5]	UV/Vis und HPLC
DIN ISO 16000-3 [9], VDI 3862 [10], D40 3004/--A [6], AA-0061 [7], GMW15635 [8]	HPLC

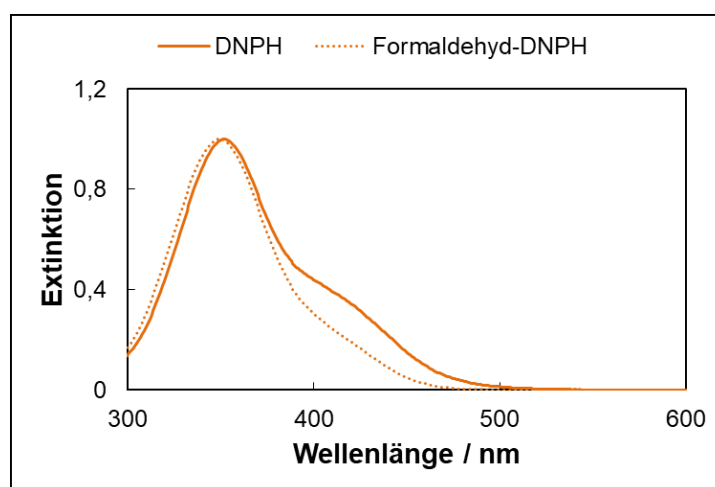


Abb. 3: Normierte UV/Vis-Spektren von DNPH und Formaldehyd-DNPH im Vergleich.

### Methodenvergleichbarkeit / Wiederfindungsraten

Um die Vergleichbarkeit der beiden Methoden (UV/Vis und HPLC) bewerten zu können, wurden am Beispiel von Formaldehyd Wiederfindungsraten bestimmt. Dazu wurden aus einer ca. 38%igen Formalinlösung Stamm- und Probelösungen erzeugt, deren exakte Gehalte an Formaldehyd über die Acetylacetonmethode bestimmt wurden. Parallel wurde eine Formaldehydlösung mit DNPH derivatisiert und über einen zertifizierten Formaldehyd-DNPH-Standard mittels HPLC analysiert. Auf diese Weise wurde eine Wiederfindungsrate von  $(101 \pm 3)\%$  ermittelt. Beide Methoden sind also gleichwertig, was die Bestimmung von Formaldehyd anbetrifft. Ähnliche Wiederfindungsraten sind auch für andere Carbonylverbindungen, wie Acet-, Propion- und Benzaldehyd beschrieben worden, die über Luftproben und Elution der beladenen DNPH-Kartuschen erfolgten [9].

### Mehr als nur Formaldehyd

Sobald neben Formaldehyd weitere Carbonylverbindungen nachgewiesen werden müssen, ist die HPLC-Methode der UV/Vis-Spektroskopie klar überlegen. Wegen der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der derivatisierten Aldehyde und Ketone, überlagern sich die Spektren der DNPH-Derivate nahezu vollständig, sodass eine Unterscheidung verschiedener Spezies bzw. eine Quantifizierung nicht möglich ist. Für eine Quantifizierung muss deshalb eine zeitliche Auftrennung erfolgen, die nur chromatografische Verfahren leisten können.

Abbildung 4 zeigt ein Beispiel einer Kalibrationslösung, die 13 unterschiedliche, mit DNPH derivatisierte Carbonylverbindungen, enthält. Die chromatografische Auftrennung, wie in Abbildung 4 dargestellt, erfolgte über einen Gradienten aus Acetonitril und Wasser. Die Messbedingungen entsprachen weitgehend denen der D40 3004/--A (RENAULT- Vorschrift).

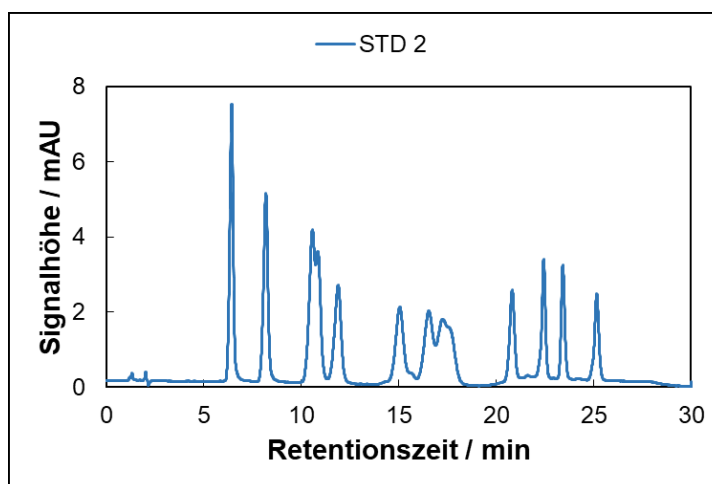


Abb. 4: Chromatogramm einer DNPH-Carbonyl-Standard Kalibrationslösung STD 2 (ca. 0,15 mg/L an jeweiliger Carbonylverbindung) nach D40 3004/--A (Detektionswellenlänge: 367 nm).

Tab. 2: Signale und deren chemische Zuordnung sowie deren Retentionszeiten am Beispiel des Kalibrationsstandards 2 (STD 2) mit ca. 0,15 mg/L Gehalt an jeweiliger Carbonylverbindung.

Signal	Verbindung	Retentionszeit / min
1	Formaldehyd	6,45 ± 0,02
2	Acetaldehyd	8,20 ± 0,02
3	Acrolein	10,60 ± 0,03
4	Aceton	10,88 ± 0,03
5	Propionaldehyd	11,92 ± 0,04
6	Crotonaldehyd	15,08 ± 0,04
7	Methacrolein	16,57 ± 0,04
8	2-Butanon	17,28 ± 0,05
9	Butyraldehyd	17,53 ± 0,03
10	Benzaldehyd	20,84 ± 0,03
11	Valeraldehyd	22,45 ± 0,02
12	m-Toluladehyd	23,43 ± 0,02
13	Hexaldehyd	25,17 ± 0,02

Für die Signale 3 und 4 (Acrolein und Aceton) sowie für 7, 8 und 9 (Methacrolein, 2-Butanon und Butyraldehyd) ist die Trennung unvollständig. Die verwendete Gerätesoftware bietet hierfür die Möglichkeit, Signalflächen einfach durch manuell gesetzte Trennlinien aufzuteilen (Abbildung 5a und 6a). Dies verursacht unter Umständen systematische Fehler, da Teilflächen über- oder unterbestimmt werden. Um dieser Problematik nachzugehen, wurden daher die unvollständig getrennten Signale 3 und 4 mit zwei Gaußkurven und die Signale 7 bis 9 mit drei Gaußkurven angepasst und

somit rechnerisch vollständig aufgetrennt.

Die Gaußprofile waren folgender Gestalt:

$$D \text{ bzw. } T = \sum_i \left\{ S_i \times \exp\left[\frac{-(t - t_i)^2}{\sigma_i^2}\right] \right\}$$

D: Doppelsignal

T: Tripelsignal

$S_i$ : Vorfaktor des Signals  $i$

$t$ : Retentionszeit [min]

$t_i$ : Retentionszeit der Komponente  $i$  [min]

$\sigma_i$ : Halbwertsbreite der Komponente  $i$  [min]

Die Anpassung erfolgte in Excel über Fehlerquadratsummenminimierung:

$$\sum_i (y_{i, \text{berechnet}} - y_{i, \text{gemessen}})^2 \rightarrow 0$$

$y_{i, \text{berechnet}}$ : berechnete Werte für  $i$

$y_{i, \text{gemessen}}$ : gemessene Werte für  $i$

Die Integration der jeweiligen isolierten Einzelsignale sollte dann die korrekten Flächenwerte liefern. Abbildung 5b und 6b zeigen die auf diese Weise getrennten Signale.

Während die Abweichungen bei relativ gut „angetrennten“ Signalbereichen wie bei 3, 4 und 7 die Abweichungen unterhalb von 10% liegen, erreichen diese fast 20% bei Signal 8. Wie Tabelle 3 zeigt, werden bei einfacher Flächenteilung die jeweiligen Teilflächen systematisch unter- bzw. überbewertet. Die größten

Fehler entstehen bei Signal 8, wobei beide Auswertungen gute Linearitäten liefern ( $R^2 = 0,9997$  in beiden Fällen). Die Kalibrationsfaktoren (Geradensteigungen), über die die Gehalte der jeweiligen Carbonylverbindung ermittelt werden, unterscheiden sich jedoch um 15%.

Über mehrere unterschiedlich konzentrierte Standardlösungen lassen sich

die für in Abbildung 4 gezeigten 13 Carbonylverbindungen Kalibrationsgeraden gewinnen, die dann die jeweiligen Kalibrationsfaktoren (auch als Responsefaktoren bezeichnet) zur Umrechnung der gemessenen integrierten Flächen einer Probe in die jeweilige Konzentration liefern. Abbildung 7 zeigt dies an einem Beispiel für 2-Butanon.

Tab. 3: Relative Abweichungen (% Abw.) der durch einfache Teilung gewonnenen Teilflächen der Signale S3 bis S9 zu denen, die über Gaußprofile ermittelt wurden.

Lösung	Doppelsignal		Tripelsignal		
	% Abw. S3	% Abw. S4	% Abw. S7	% Abw. S8	% Abw. S9
STD 1	-3,8	5,6	-1,7	6,5	-6,6
STD 2	-3,9	6,1	-5,1	18,8	-11,5
STD 3	-4,4	7,3	-3,4	10,0	-6,1
STD 4	-4,2	6,7	-4,6	14,9	-9,6

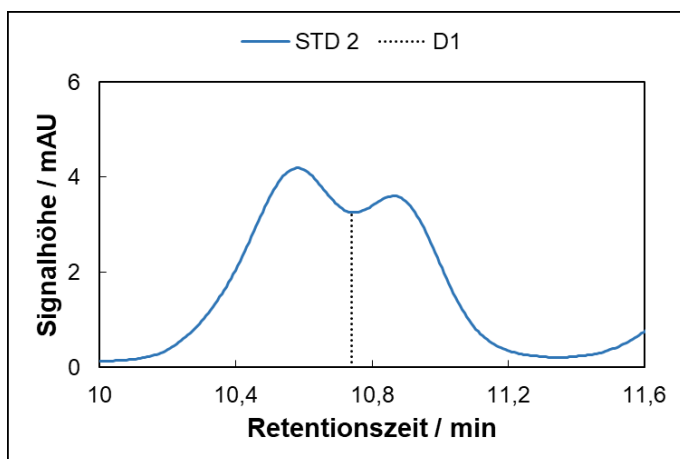


Abb. 5a: Auftrennung des Doppelsignals im Chromatogramm der Kalibrationslösung STD 2 in zwei Teilflächen mittels Gerätesoftware (Trennlinie D1).

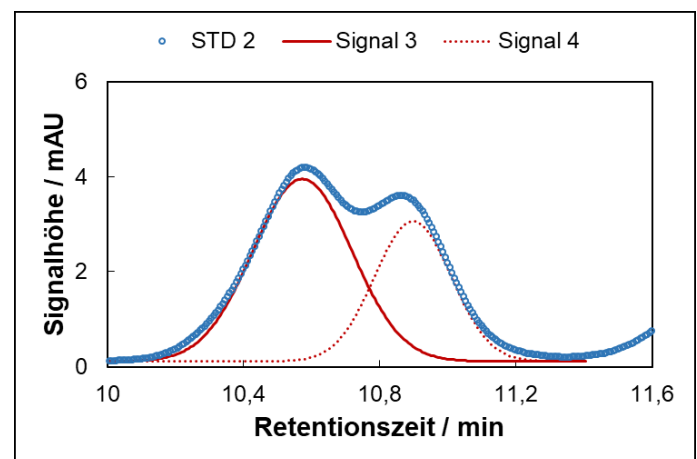


Abb. 5b: Auftrennung des Doppelsignals im Chromatogramm der Kalibrationslösung STD 2 in zwei isolierte Einzelsignale über Gaußprofile.

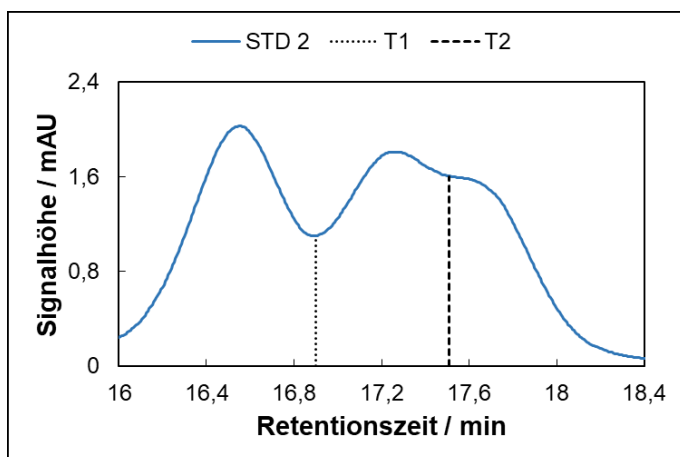


Abb. 6a: Auftrennung des Tripelsignals im Chromatogramm der Kalibrationslösung STD 2 in drei Teilflächen mittels Gerätesoftware (Trennlinien T1 und T2).

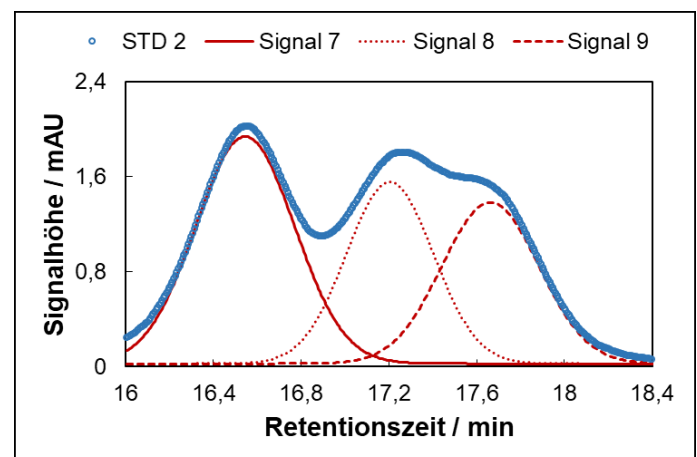


Abb. 6b: Auftrennung des Tripelsignals im Chromatogramm der Kalibrationslösung STD 2 in drei isolierte Einzelsignale über Gaußprofile.

### Eine Methode – viele unterschiedliche Bedingungen

Je nach Norm bzw. Prüfvorschrift unterscheiden sich die Analysebedingungen. Während die DIN ISO 16000-3 [9] als Detektionswellenlänge 360 nm vorschreibt, geben die AA-0061 [7], GMW 15635 [8] sowie die VDI 3862 [10] eine Detektion bei 365 nm vor. Die D40 3004/--A [6] legt hingegen 367 nm als Wellenlänge fest. Die Unterschiede in den Prüf- und Analysebedingungen sind zwar vergleichsweise gering, der praktische Aufwand im Labor kann jedoch erheblich sein, da nach jeder spezifischen Vorschrift gearbeitet werden muss.

### DNPH-Kartuschen

Neben den „Flaschenmethoden“ lassen sich Carbonylmissionen auch über eine Entnahme von definierten Luftmengen bestimmen, wenn diese über entsprechende Adsorbentmaterialien wie z.B.  $\text{SiO}_2$  geleitet werden. Hierfür existieren kommerzielle DNPH-Kartuschen, bei denen angesäuertes DNPH auf einen Träger aufgebracht wurde (Abbildung 8).

Solche Kartuschen lassen sich bequem über Steckverbindungen in eine Luftsammeleinheit einkoppeln und anschließend wieder verschließen. Für die nachfolgende flüssig-chromatografische Analyse werden die Kartuschen mit einem Lösemittel (z.B. Acetonitril) eluiert und aufgetrennt. Hierbei ist wichtig, dass Kartuschen ohne Emissionsbelastung ebenfalls analysiert werden, da DNPH oftmals verunreinigt ist und somit Störsignale oder sogar Carbonylverbindungen liefert, die nicht aus der zu untersuchenden Probenluft stammen müssen.

Nach Abbildung 9 dominiert ein sehr starkes Signal im Bereich von 3-4 min, das dem nicht umgesetzten DNPH entspricht. Das zweitstärkste, aber deutlich schwächere Signal, liegt um 8 min und geht auf derivatisiertes Acetaldehyd zurück. Eine Analyse von Luftproben mit einer solchen Kartusche würde bei Unkenntnis der Leerwertmessungen deutliche Überbefunde an Acetaldehyd liefern.

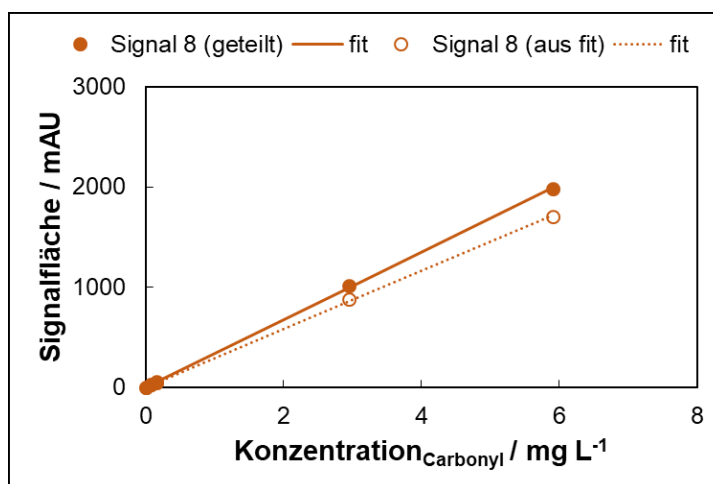


Abb. 7: Kalibrationsgeraden für Signal 8 (2-Butanon) nach zwei verschiedenen Auswertungen zur Trennung der Flächen zu den Nachbarsignalen 7 und 9.



Abb. 8: DNPH-Kartusche zur Probennahme von Raumluft oder sonstigen Luftproben. Das Trägermaterial enthält bereits das Derivatisierungsreagenz 2,4-Dinitrophenylhydrazin, wie man an der gelb-orangen Farbe erkennt.

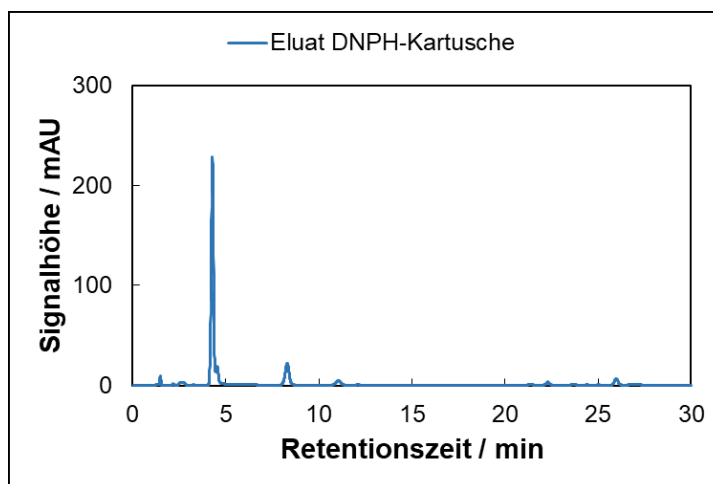


Abb. 9: Chromatogramm des Acetonitril-Eluats einer „unbelasteten DNPH-Kartusche“.

### Fazit:

Formaldehyd lässt sich sowohl UV/Vis-spektroskopisch als auch chromatografisch mittels HPLC bestimmen. Bei der Analytik von Mischungen mehrerer Aldehyde bzw. Carbonylverbindungen ist die HPLC-Methode gegenüber der UV/Vis-

Spektroskopie klar im Vorteil, da unterschiedliche Verbindungen aufgetrennt und deren Gehalte quantitativ bestimmt werden können.

Fehler in der Signalfläche, die bei einfacher Signalaufteilung durch manuelles Setzen von Trennlinien entstehen kön-

nen, wurden durch eine genauere Analyse über Gaußprofile vermieden. Systematische Über- (max. 19%) und Unterbefunde (max. -12%) wurden bestätigt. Im konkreten Fall lag der maximale Fehler des Kalibrationsfaktors, über den die Konzentration bestimmt wird, bei 15%.

DNPH-Kartuschen, die zur Analytik von Luftproben eingesetzt werden, sollten auch im unbeladenen Zustand eluiert werden, um Störsignale zu erkennen und Überbefunde zu vermeiden.

#### Literatur:

- [1] *Formaldehyd ist krebserzeugend – Konsequenzen für die Gebäudereinigung und die Bauwirtschaft*, R. Rühl, R. Rheker, T. Reinecke, *BauPortal* 2/2015, 53-55
- [2] *VDA 275, Formteile für den Fahrzeuginnenraum, Bestimmung der Formaldehydabgabe, Meßverfahren nach der modifizierten Flaschenmethode*, 1994-07
- [3] *PV 3925, Polymerwerkstoffe Messung der Formaldehydemission*, 1993-03
- [4] *VCS 1027, 2739, Determination of formaldehyde emission from components in vehicle interiors*, 2004-03
- [5] *FLTM BZ 156-01, Determination of formaldehyde, aldehyde, and ketone emissions from non-metallic components, parts and materials in the vehicle interior*, 2011-07
- [6] *D40 3004/--A, Analysis of formaldehyde and other carbonyl compounds in the equipments of vehicle passenger compartment by liquid chromatography*, 2011-07
- [7] *AA-0061, Bestimmung der Emission von Formaldehyd aus nichtmetallischen Werkstoffen und Bauteilen mittels HPLC*, 2014-02
- [8] *GMW15635, Determination of Aldehyde and Ketone Emissions from Interior Materials*, 2017-07
- [9] *DIN ISO 16000-3, Innenraumluftverunreinigungen – Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern – Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16000-3:2011)*, 2013-01
- [10] *VDI 3862, Messen gasförmiger Emissionen Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren Kartuschen-Methode*, 2000-12
- [11] *The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction*, *Biochemical J.* 1953, 55, 416-421
- [12] *Klare Ergebnisse bei trüber Sicht*, B. Neumann, *Farbe und Lack*, 11, 2012, 29-33
- [13] *Seeing clearly through the haze*, B. Neumann, *European Coatings Journal*, 4, 2015, 144-148

#### Danksagung:

B. Neumann dankt K. Illig für sämtliche präparativen Arbeiten.