

Immissionsmessungen organischer Luftinhaltsstoffe

Klassisches Messverfahren und Thermodesorption im Vergleich

Dr. Harald Creutzmacher

Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelt-
erhebungen, Groöberfeld 3, 76135 Karlsruhe

Bei der Immissionsmessung organischer Luftinhaltsstoffe haben aktive Sammelverfahren Tradition: Mittels einer Pumpe wird Luft in den Sammler gesogen und die interessierenden Luftinhaltsstoffe an einem geeigneten Sorptionsmaterial angereichert; die Analyse erfolgt nicht zeitgleich, sondern im Anschluß an die Probenahme. Für zahlreiche anorganische und organische Komponenten sind Messverfahren in einschlägigen Regelwerken beschrieben.

Im Zuge eigener Immissionsmessungen von Außen- und Innenraumluft wurden in mehrtägigen Messkampagnen die Konzentrationen folgender flüchtiger organische Verbindungen (VOC) durch Aktivmessungen erfasst: 1,1,1-Trichlorethan, Perchloräthylen, Trichlorethylen, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethen, cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, Vinylchlorid (Chlorethen), Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol.

Prüf- und Analysenverfahren

In Abhängigkeit der zu bestimmenden VOC in der Luft werden zwei unterschiedliche aktive Sammelverfahren eingesetzt. Als Aktivsammler dienen hierbei folgende Sorptionsrohre:

Richtlinien zur VOC-Bestimmung

(Norm-Entwurf)

DIN EN ISO 16017-1, Ausgabe:1999-03

VDI 3482 Blatt 1 Ausgabe:1986-02

VDI 3482 Blatt 5 Ausgabe:1984-11

VDI 3482 Blatt 6 Ausgabe:1988-07

(Technische Regel, Entwurf)

VDI 3864 Blatt 1 Ausgabe:1998-12

(Technische Regel, Entwurf)

VDI 3864 Blatt 2 Ausgabe:1998-12

■ NIOSH Lot 120, Füllstoff: Aktivkohle auf Kokosnusssbasis,

■ Carbotrap 300, Füllstoff: Carbotrap C, Carbotrap B und Carbosieve S-III.

Für den Durchsatz großer Luftmengen werden Aktivkohlesammler vom Typ NIOSH Lot 120 eingesetzt: Innerhalb von 24 Stunden beträgt das Probenahmevolumen etwa 0,7 m³ Luft, wobei die Probenahme kontinuierlich mit einer Flussrate von etwa 0,5 l/min erfolgt.

Mit thermodesorbierbaren Sorptionsröhrchen vom Typ Carbotrap 300 hingegen lässt sich analytisch bedingt innerhalb von 24 Stunden stündlich nur 5 Minuten lang Luft bei einer Flussrate von etwa 100 ml/min über die Sammler leiten. Im Ganzen beträgt das Probenahmevolumen etwa 10 Liter.

Die Immissionsmessungen von Innenluft erfolgen generell durch Doppelbestimmung, von Außenluft lediglich bei der für die Thermodesorption bestimmten Proben. Um bei den Immissionsmessungen mit NIOSH-Sammlern einen Durchbruch von VOC festzustellen, werden bei der Probenahme zwei Sammler in Reihe geschaltet und anschließend separat analysiert.

Nach der Probenahme werden die Sammler ins Labor überführt. Im Falle der auf NIOSH-Aktivsammlern angereicherten VOC erfolgt die Desorption mit Kohlenstoffdisulfid; die gaschromatographische Trennung und massenselektive Detektion im Single Ion Monitoring schließen sich an. Carbotrap-Sorptionsrohre werden thermisch desorbiert und in gleicher Weise analysiert.

Laut den Richtlinien zur VOC-Bestimmung (siehe links) erfolgt die Kalibrierung des NIOSH-Sammelverfahrens über Dotierversuche mit Standardlösungen bekannten VOC-Gehalts, die der Thermodesorptionssammler entsprechend dem Normen-Entwurf DIN EN ISO 16017-1 mittels der Injektionsmethode. Da das verwendete Analysen-



system über zwei Probenaufgabetechniken verfügt (Split/Splitless-Injektor von Agilent und das GERSTEL-KAS 4), wird ein Versuch unternommen, um die unterschiedlichen Probenaufgabetechniken zu vergleichen und zu prüfen, ob

beide nach Aufgabe gleicher VOC-Massen vergleichbare Flächenwerte bei der massenspektrometrischen Analyse ergeben. Ziel ist es, eine einfachere Vorgehensweise beim Einsatz von Thermodesorptionsverfahren zu testen, da ihre Kalibrierung zeitlich aufwendig ist. Soll in speziellen Fällen eine rasche Übersichtsanalyse durchgeführt werden, um die Probengröße abzuschätzen, lässt sich eine Flüssiginjektion nach Kopplung der GC-Säule an den Split/Splitless-Injektor durchführen, das heißt, sofern sich die Geräteparameter gleichen. Dieser Schritt macht es möglich, die chromatographischen und massenspektrometrischen Eigenschaften der Messobjekte festzustellen.

Die Kalibrierung des Thermodesorptionsverfahrens wird allerdings nach diesem Vorversuch über die Injektionsmethode durchgeführt. Zur Anwendung kommt ein im splitlosen Zustand betriebener Injektor, bei dem eine entsprechende Adaption für die Carbotrap 300 Sorptionsrohre vorgenommen wird. Die Betriebstemperatur liegt bei 200 °C. Als Trägergas dient Stickstoff 5.0 mit einer Flussrate von etwa 0,5 l/min. Die Reinheit des Gases wird über Blindwertversuche geprüft. Bei gleicher Flussrate ist die Leckagenfreiheit des Systems mit eingebautem

Thermodesorptionsrohr sicherzustellen. Hierzu eignet sich ein Gasfluss-Messgerät, das vor den Injektor und hinter das Sorptionsrohr eingebaut wird. Abbildung 4 zeigt die für diese Untersuchungen genutzte Versuchsanordnung.

Die Sorptionsrohre werden durch Flüssiginjektion methanolischer Standardlösungen beladen. Hierzu wird ein Sorptionsrohr in den Injektor eingebaut und auf Leckagenfreiheit geprüft. Anschließend wird eine entsprechende Konzentration der Standardlösung bis maximal 2 µl injiziert. Das Sorptionsrohr bleibt nach der Probenaufgabe weitere 15 Minuten unter Durchfluss am Injektionsblock und wird dann analysiert. Abbildung 3 zeigt ein typisches Standardchromatogramm nach Thermodesorption der untersuchten Messobjekte; Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Kalibrierkurve für Vinylchlorid. Für diese VOC wird im validierten Verfahren (VDI 3494) die erreichbare Immissions-Nachweisgrenze mit 5 µg/m³ angegeben. Für das Thermodesorptionsverfahren gilt: Bei einem Probenahmevolumen von 10 l lassen sich Konzentrationen deutlich unterhalb 1 µg/m³ problemlos ermitteln.

Das Bundesland Baden-Württemberg hat einen Einzelstoff-Beurteilungsmaßstab aufgestellt zur »Beurteilung von Bodenluftwerten – Schutzgut: Gesundheit von Menschen auf kontaminierten Flächen«. Dieser findet sich im »Hinweis zur Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen des Sozialministeriums und Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 16. September 1993«. Der Beurteilungsmaßstab liegt für Vinylchlorid bei 0,02 µg/m³. Mit den in der VDI 3494 beschriebenen

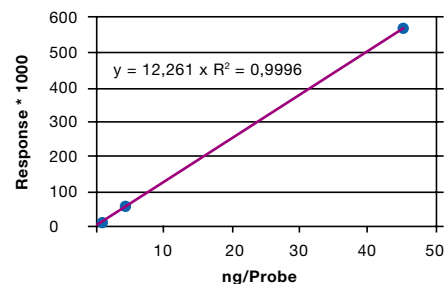


Abbildung 2

Kalibrierkurve für Vinylchlorid



Abbildung 1

Das zur Analyse von VOC eingesetzte System

Gaschromatograph/Massenspektrometer (GC/MS) Agilent GC 6890/MS 5973 mit Auswerteeinheit.

Kapillarsäule J&W Typ 624, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,4 µm

Trägergas Helium 1,0 ml pro Minute im konstanten Fluss-Modus

Temperaturprogramm 35 °C/10 Minuten/(20 °C pro Minute auf 220 °C)/5 Minuten

Probengeber Multipurpose-Probengeber MPS2, Gerstel

Injektor Split/Splitless, Agilent, betrieben im Split mit einem Splitverhältnis von 1 zu 10

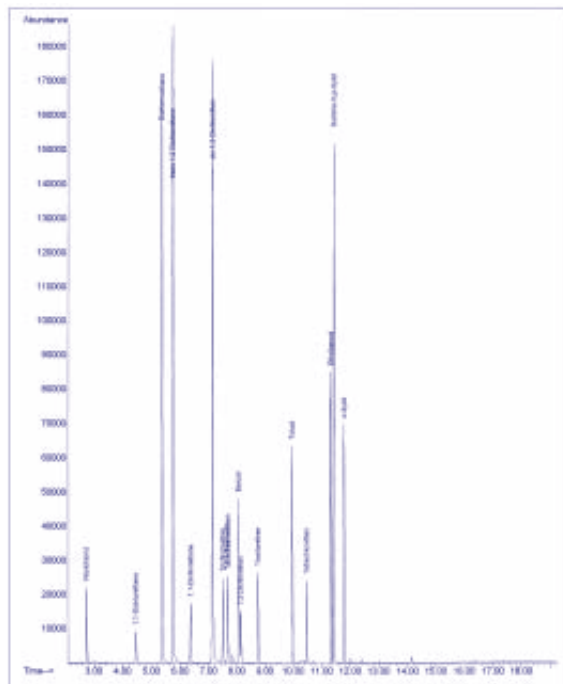
Thermodesorptionseinheit Gerstel, Typ TDS A mit GERSTEL-KAS 4

Betriebsparameter 30 °C/1 Minute/(30 °C pro Minute auf 350 °C)/5 Minuten

Desorptionsmodus Split

Kaltaufgabesystem Packung mit deaktivierter Glaswolle, Split 1 : 10

Temperaturprogramm -150 °C/(12 °C pro Minute auf 350 °C)/3 Minuten.

**Abbildung 3**

Standard-
chromatogramm
von VOC nach
Thermodesorption

Konzentrationen der genannten VOC zusammengefasst. Im ersten Injektionsversuch erfolgte, wie zuvor beschrieben, die Kalibrierung der Thermodesorptionsmethode über eine Split-Injektion (Flüssiginjektion). Mittels Injektionsmethode wurde das Carbotrap 300 Thermodesorptionsrohr an der Versuchseinrichtung mit der entsprechenden Masse an VOC beladen, anschließend erfolgte die Thermodesorption und die gaschromatographische Analyse. In Tabelle 1 stehen sich die mit beiden Verfahren ermittelten Konzentrationen der in der Außen- und Innenluft gesammelten VOC gegenüber.

Die Kombination von GERSTEL-MPS 2 und GC/MS erlaubt die Analyse klassischer flüssiger desorbierbarer Proben oder Thermodesorptionsproben ohne einen größeren Umbau des Systems. Lediglich die Kapillarsäule muß an den entsprechenden Injektor gekoppelt werden, was jedoch nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Des Weiteren verfügt der Probengeber über eine Headspace- und eine SPME-Einrichtung.

Um Thermodesorptionsproben analysieren zu können, ist das System ausgerüstet mit einem 20-fach Probengeber und dem KaltAufgabeSystem GERSTEL-KAS 4. Für die Analyse der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe bietet dieses modulare Analysensystem (Abbildung 1) optimale Arbeitsbedingungen. Bei den vorgenommenen Untersuchungen hat sich die Eigenbau-Beladungseinrichtung für Thermodesorptionsrohre nach der Injektionstechnik (Abbildung 4) bewährt.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 belegen: Die hier beschriebene Vorgehensweise ist prinzipiell einsetzbar. Angegeben sind die ermittelten Konzentrationen der Messobjekte nach Splitinjektion einer vorgege-

Verfahren ist dieser Konzentrationsbereich jedoch nicht erfassbar. Ob das Thermodesorptionsverfahren in Frage kommt, muss noch geprüft werden. Die in der Abbildung 2 dargestellte Kalibrierkurve deckt den Konzentrationsbereich (Probenahmevolumen 10 l) zwischen $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ab.

Ergebnisse

In Tabelle 2 sind die

benen Masse in ng als Sollwert und als tatsächlich gemessener Wert. Der Quotient, erhalten durch die Kalibrierung des Thermodesorptionsverfahrens über die klassische Flüssiginjektion, liegt für alle Messobjekte zwischen 0,8 und 1,1; vorausgesetzt war der einwandfreie Betriebszustand der Injektionssysteme, das heißt: konstanter Split, Leckagenfreiheit und reproduzierbare, genaue Injektion der Standardlösungen. Erfolgt die Splitinjektion mit Hilfe des MPS 2-Probengebers ist dies über die Systemspezifikation gewährleistet. Da die Injektion manuell vorgenommen wird, kann die Beladung der Thermodesorptionsrohre am Eigenbau-Injektionssystem insbesondere für leichtflüchtige VOC größeren Schwankungen unterworfen sein. Die Versuchseinheit ist für die Beladung der Thermodesorptionsrohre mittels Injektionstechnik geeignet, wie die Kalibrierkurve für Vinylchlorid (Abbildung 2) zeigt.

Die Immissionsmessungen mit unterschiedlichen Aktivsammlern vom Typ NIOSH und Carbotrap 300 erbrachten für die meisten chlorierten Kohlenwasserstoffe keine Konzentrationen oberhalb des angegebenen Schwellenwertes von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In Tabelle 2 sind die festgestellten Immissionskonzentrationen mit den jeweiligen Standardabweichungen zusammengefasst. Für Benzol, Xylol und Ethylbenzol ergaben sich Immissionskonzentrationen in vergleichbarer Größenordnung. Die Abweichungen, ermittelt aus Doppelbestimmungen für diese Messobjekte, lagen unterhalb zehn Prozent, was als ausreichend zu bewerten ist. Das Thermodesorptionsverfahren für Toluol erbrachte gegenüber den NIOSH-Aktivsammlern eine um den Faktor 4 geringere Konzentration. Anhand der angegebenen Abweichungen von einem Prozent der mittels Doppelbestimmungen ermittelten Konzentrationen wird die Güte der Probenahme und der anschließenden Analyse für beide Aktivsammelverfahren deutlich. Warum gerade die Toluol-Konzentration deutliche Unterschiede aufweist, sollen künftige Untersuchungen klären.

Bei Beginn der Untersuchung war nicht bekannt, ob die Art der

Abbildung 4

Versuchsaufbau zur
Beaufschlagung von
Thermodesorptions-
rohren mittels
Injektionstechnik



