

## Einleitung

Photoionisationsdetektoren (PIDs) reagieren auf ein breites Spektrum von Chemikalien, darunter flüchtige organische Verbindungen (VOCs) wie Alkohole und Lösungsmittel sowie einige anorganische Verbindungen wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Wenn die zu messende Substanz auch zur Kalibrierung verwendet wird, zeigt das Display direkt die Konzentration dieser Verbindung an. Es ist jedoch oft kaum möglich jede Substanz als Kalibriergas zu erhalten. Daher wird zur Kalibrierung des PID in der Regel ein Ersatzgas, normalerweise Isobutylen, verwendet. In diesem Anwendungshinweis sind die Korrekturfaktoren aufgeführt, die eine genaue Messung von Hunderten von VOCs mit unterschiedlicher Empfindlichkeit ermöglichen, wobei nur Isobutylen zur Kalibrierung verwendet wird. Isobutylen hat den Vorteil, dass es kostengünstig und leicht verfügbar ist, eine geringe Toxizität aufweist und nicht zu Adsorptionsverlusten neigt.

## Korrekturfaktor-Definition

Bei einem mit Isobutylen kalibrierten PID, der zur Messung einer anderen Verbindung verwendet wird, wird der Messwert mit dem Korrekturfaktor multipliziert, um die korrekte Konzentration zu erhalten:

$$\text{Tatsächliche Konzentration} = \text{Messwert} \times \text{KF (Korrekturfaktor)}$$

Wenn das Gerät z.B. mit Isobutylen kalibriert ist, aber zur Messung von Acrolein mit einem KF von 3,9 verwendet wird und der Messwert 10 ppm beträgt, dann ist die tatsächliche Konzentration von Acrolein  $10 \times 3,9 = 39$  ppm. Der PID der WatchGas NEO-Serie verfügt über etwa 200 Korrekturfaktoren in einer integrierten Bibliothek. Wenn der entsprechende Faktor aufgerufen wird, zeigt das Gerät den korrigierten Messwert direkt als die tatsächliche Konzentration der Verbindung an. Eine Verbindung mit  $\text{KF} < 1$  ist empfindlicher als Isobutylen, während eine Verbindung mit  $\text{KF} > 1$  weniger empfindlich als Isobutylen ist.



## Unbekannte Verbindungen oder -Gemische

Wenn die Art der flüchtigen organischen Verbindungen unbekannt ist, kann der PID keinen geeigneten Faktor anwenden oder die tatsächliche Konzentration berechnen. In solchen Fällen wird die Reaktion als "Isobutylen-äquivalent" betrachtet. Für bekannte Mischungen (z. B. Lösungsmittel für Farben) kann ein Gesamt-KF für die Mischung wie folgt berechnet werden:

$$\text{KF}_{\text{mix}} = 1 / [X_1/\text{KF}_1 + X_2/\text{KF}_2 + \dots X_n/\text{KF}_n]$$

Dabei sind  $X_n$  und  $\text{KF}_n$  der Stoffmengenanteil bzw. der Korrekturfaktor für die Komponenten (im Falle eines Farblösungsmittels können die Stoffmengenanteile dem Sicherheitsdatenblatt entnommen werden). Wenn das Gemisch jedoch im Laufe der Zeit variiert, ist es wiederum nicht möglich, einen genauen KF oder eine genaue Konzentration zu berechnen.

## Matrixgas-Effekte

Diese KFs gelten für Messungen in Luft, sofern nicht anders angegeben. In den meisten Fällen können

Matrixgas-Effekte vernachlässigt werden, aber in ungewöhnlichen Situationen können Korrekturen erforderlich sein.

- Ein Sauerstoffanteil von 100 % verringert die VOC-Reaktion um etwa 60 % im Vergleich zu reinem Stickstoff. Daher sind die Messwerte in reinem N<sub>2</sub> etwa 20% höher als in Luft (78% N<sub>2</sub>/21% O<sub>2</sub>).
- Wasserstoff/Helium/Argon haben außer der Abschwächung des Sauerstoffgehalts nur eine geringe Wirkung, so dass dadurch die VOC-Antwort im Vergleich zu Luft um etwa 20% erhöht wird.
- Methan/Propan verursachen bei Konzentrationen über etwa 1 Volumenprozent eine signifikante Unterdrückung. Daher können PID-Messungen in reinem Erdgas oder Flüssiggas nicht durchgeführt werden. In einigen Fällen ist es möglich, das Treibgas um das 100-fache zu verdünnen, um das Quenching zu vermeiden und trotzdem eine messbare Reaktion auf die betreffende Nebenkompone zu erhalten.
- Wasserdampf. Eine Luftfeuchtigkeit von nahezu 100 % bei Raumtemperatur kann die Reaktion des PID auf VOCs um etwa 40 % reduzieren. Unter 50 % RF sind Korrekturen im Allgemeinen nicht erforderlich. Wenden Sie sich an WatchGas, um weitere Einzelheiten zur Durchführung von Messungen in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit zu erfahren.
- Kohlendioxid bei 100 % reduziert die VOC-Reaktion um etwa 20 % im Vergleich zu Luft.

## Konzentrationsgrenzwerte

Die KFs in Tabelle 1 wurden in der Regel bei 100 ppm oder weniger gemessen und gelten für Konzentrationsbereiche von wenigen ppb bis zu einigen tausend ppm. Bei höheren Konzentrationen sind die Faktoren weniger genau, da eine Kurvenanpassung erforderlich ist, um die VOC-Reaktion zu linearisieren, die für jede Verbindung leicht unterschiedlich ausfällt. Um die optimale Genauigkeit zu erzielen, empfehlen wir die Kalibrierung bei Konzentrationen, die im allgemeinen Bereich der erwarteten VOC-Messwerte liegen.

Formel und CAS-Nr. der Verbindung;

In Tabelle 1 wird die chemische Formel zusammen mit der CAS-Nummer (Chemical Abstracts Service

Number) angegeben, um die Verbindung eindeutig zu identifizieren.

## Siedepunkt der Verbindung

Chemikalien mit niedrigen Siedepunkten unter etwa 100 °C führen bei den PIDs der NEO-Serie zu einer sehr schnellen Ansprechzeit von nur wenigen Sekunden. Bei Chemikalien mit höheren Siedepunkten wird die Ansprechzeit immer langsamer, so dass es bei Verbindungen, die bei 200 °C sieden, bis zu einer Minute dauern kann, bis ein stabiler Messwert angezeigt wird. Bei noch höheren Siedepunkten wird die Genauigkeit beeinträchtigt, da die Dämpfe der Verbindung durch Ablagerungen auf Filtern und Einlassröhrchen und -anschlüssen verloren gehen können. Bei Verbindungen wie Therminol VP-1 mit einem Siedepunkt von 257 °C dient der PID in erster Linie als Lecksuchgerät, ohne eine genaue Konzentrationsanzeige zu liefern. Ein Siedepunkt von 300°C ist die Obergrenze für nachweisbare Verbindungen.

## TWA

Der zeitlich gewichtete Mittelwert (TWA) ist ein Grenzwert für die Exposition von Arbeitnehmern. Er ist in der Tabelle enthalten, um eine Einschätzung der Toxizität der Verbindung und des Konzentrationsbereichs zu geben, der typischerweise gemessen werden muss, wenn der PID für industrielle Analyse Zwecke eingesetzt wird.

**Tabelle 1. Korrekturfaktoren für die Messung verschiedener Verbindungen mittels PID**

Name der Substanz	Formel	CAS Nr.	TWA* (ppm)	b.p. (°C)	KF @ 10.6 eV
Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	C25	21	6
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	64-19-7	10	118	22
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	250	56	1.1
Acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	NA	-84	NR
Acrolein	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	107-02-8	0.1	53	3.9
Acrylsäure	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	79-10-7	2	141	12
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	25	-33	9.7
Anilin	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N	62-53-3	2	184	0.48
Arsin	AsH <sub>3</sub>	7784-42-1	0.005	-63	1.9
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	0.5	80	0.53
Benzylalkohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	100-51-6	10	205	1.1
Brom	Br <sub>2</sub>	7726-95-3	0.1	59	1.3
Bromoform	CHBr <sub>3</sub>	75-25-2	0.5	149	2.5
Brompropan, 1-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	106-94-5	10	71	1.5
Butadien	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	2	-4	0.85
Butan, n-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	1000	-1	NR
Butanol, 1-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	71-36-3	20	118	4.7
Butanol, t-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	75-65-0	100	82	2.9
Butoxyethanol, 2-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	111-76-2	20	171	1.2
Butylacetat, n-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	123-86-4	150	126	2.6
Butylacrylat, n-	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	141-32-2	2	145	1.6
Butylamin, n-	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	109-73-9	C5	78	1.1
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	124-38-9	5000	-79	NR
Kohlenstoffdisulfid	CS <sub>2</sub>	75-15-0	1	46	1.2
Kohlenmonoxid	CO	630-08-0	25	-192	NR
Chlor	Cl <sub>2</sub>	7782-50-5	0.1	-34	NR
Chlordioxid	ClO <sub>2</sub>	10049-04-4	C0.1	10	NR
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	108-90-7	10	131	0.4
Kresol, m-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108-39-4	5	202	0.5
Cumol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	98-82-8	50	152	0.54
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	110-82-7	100	81	1.4
Cyclohexanon	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	108-94-1	20	156	0.9
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	124-18-5	NA	174	1.4
Dibrom-3-chlorpropan, 1, 2-	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Cl	96-12-8	0.001	198	1.7
Dibromethan, 1, 2-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	106-93-4	0.045	131	1.7
Dichlorbenzol, o-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	95-50-1	25	180	0.47
Diesekraftstoff #2	-----	68334-30-5	14	200-350	0.7
Dimethylformamid, N, N-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	68-12-2	5	153	0.7
Dimethylhydrazin, 1, 1-	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	57-14-7	0.01	63	0.78
Epichlorhydrin	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ClO	106-89-8	0.5	118	8.5
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	1000	-89	NR
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	1000	78	10
Ethylen (Ethen)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	200	-128	9
Ethylacetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	141-78-6	400	77	4.6

Ethylacrylat	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	140-88-5	5	99	2.4
Ethyläther	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	60-29-7	400	35	1.1
Ethylmercaptan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	75-08-1	0.5	35	0.56
Ethylbenzol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100-41-4	20	136	0.52
Ethylenglykol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	107-21-1	MAK 10	197	16
Ethylenoxid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-21-8	1	11	13
Benzin	-----	8006-61-9	300	35-200	1
Glutaraldehyd	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	111-30-8	C0.05	187	0.8
Heptan,n-	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	400	98	2.8
Hexan,n-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110-54-3	50	68	4.3
Hexanol,1-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	111-27-3	NA	157	2.5
Hydrazin	H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	302-01-2	0.01	114	3
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	1333-74-0	Asphyxiant	-253	NR
Chlorwasserstoff	HCl	7647-01-0	C2	-85	NR
Zyanid-Wasserstoff	HCN	74-90-8	C4.7	26	NR
Fluorwasserstoff	HF	7664-39-3	0.5	20	NR
Jodwasserstoff	HI	10034-85-2	NA	-35	0.6
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	7783-06-4	1	-60	3.3
Jod	I <sub>2</sub>	7553-56-2	0.01	184	0.1
Jodmethan	CH <sub>3</sub> I	74-88-4	2	42	0.22
Isobutan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	1000	-12	NR
Isobutanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	78-83-1	50	108	3.8
Isobutylene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	115-11-7	250	-7	1
Isopren	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	78-79-5	2	34	0.63
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	67-63-0	200	83	6
Flugzeugtreibstoff JP-4	-----	-----	NA	70-240	1
Flugturbinenkraftstoff JP-5	-----	-----	29	180-270	0.6
Flugturbinenkraftstoff JP-8	-----	-----	30	170-270	0.6
Limonen,D-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5989-27-5	30	176	0.33
Mesitylen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	108-67-8	25	165	0.35
Methan	CH <sub>4</sub>	74-82-8	1000	-162	NR
Methanol	CH <sub>4</sub> O	67-56-1	200	65	NR
Methoxyethoxyethanol,2-	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	111-77-3	NA	194	1.2
Methylacetat	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	79-20-9	200	57	6.6
Methylbromid	CH <sub>3</sub> Br	74-83-9	1	4	1.7
Methylether	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	115-10-6	1000	-24	3.1
Methylethylketon	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	78-93-3	200	80	0.86
Methyl Isobutyl Keton	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	108-10-1	20	117	0.8
Methylisocyanat	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO	624-83-9	0.02	40	4.6
Methyl-Isothiocyant	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	551-61-6	IDLH 3	119	0.45
Methylmercaptan	CH <sub>3</sub> SH	74-93-1	0.5	6	0.54
Methylmethacrylat	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	80-62-6	50	101	1.5
Methylsulfid	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	75-18-3	10	37	0.44
Methyl-t-Butyl-Ether	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1634-04-4	50	55	0.91
Methyl-2-Pyrrolidinon,N-	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	872-50-4	10	202	0.8
Methylhydrazin	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	60-34-4	0.01	87	1.2

Brennspiritus	-----	8020-83-5	100	130-200	0.71
Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	91-20-3	10	218	0.42
Stickstoffdioxid	NO	10102-43-9	25	-152	5.2
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	10102-44-0	0.2	21	16
Oktan,n-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	111-65-9	300	125	1.8
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	7782-44-7	NA	-186	NR
Ozon	O <sub>3</sub>	10028-15-6	0.05	-112	NR
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	1000	36	8.4
Perchlorethen	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	127-18-4	25	121	0.57
PGMEA	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	108-65-6	50	146	1
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	108-95-2	5	182	1
Phosphin	PH <sub>3</sub>	7803-51-2	0.05	-88	3.9
Pinen,b-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	18172-67-3	20	166	0.37
Piperylen, Isomerenge- misch	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	504-60-9	NA	43	0.69
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	1000	-42	NR
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	500	-48	1.4
Propylenoxid	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	16088-62-3	2	34	6.6
Pyridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	110-86-1	1	115	0.68
Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	100-42-5	20	145	0.4
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	7446-09-5	STEL 0.25	-10	NR
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	109-99-9	50	66	1.7
Tetramethyl Orthosilikat	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Si	681-84-5	1	121	1.9
Therminol VP-1	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O & C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	101-84-8 & 92- 52-4	1	257	0.4
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	20	111	0.5
Tolylen-2,4-Diisocyanat	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	584-84-9	0.001	251	1.4
Trichlorethen	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	79-01-6	10	87	0.54
Triethylamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	121-44-8	0.5	89	0.9
Terpentin	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	8006-64-2	20	90-115	0.3
Vinylchlorid	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	75-01-4	1	-13	2
Vinyl-1-Cyclohexen,4-	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	100-40-3	0.1	129	0.56
Vinyl-2-Pyrrolidinon,1-	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO	88-12-0	0.05	94	0.8
Xylol,m-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	108-38-3	100	139	0.44
Xylol,o-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	95-47-6	100	144	0.46
Xylol,p-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106-42-3	100	138	0.39

\* Der TWA-Wert entspricht dem ACGIH 8-Stunden-Wert, sofern verfügbar. Einige von ihnen sind AIHA WEELs oder NIOSH RELs. C = Höchstwert, STEL = Kurzzeitexpositionsgrenzwert  
MAX = Maximal zulässige Konzentration in Deutschland