

## SELEKTIVE MESSUNGEN VON BENZOL Einleitung



Benzol ist ein sehr giftiger Bestandteil vieler Kraftstoffe und chemischer Prozesse. Es ist als bekannter krebserregender Stoff für den Menschen eingestuft und hat einen ACGIH TWA-Wert von 0,5 ppm und eine NIOSH REL von 0,1 ppm. Benzol ist mit einem Anteil von 0,2 bis 3% in Fahrzeugkraftstoffen enthalten, bei einem Anteil von mehr als 1% überwiegt die Toxizität dieses Stoffes gegenüber allen anderen Inhaltsstoffen des Kraftstoffes. Würde ein herkömmliches PID-Gerät zur Messung der Benzindämpfe verwendet werden, würden zwei verschiedene Proben, die z.B. 1% und 2% Benzol enthalten, denselben PID-Messwert aufweisen, wobei die zweite Probe doppelt so giftig wäre wie die erste. Deshalb ist es wichtig, das Benzol gezielt in dem Gemisch aus etwa 300 oder mehr Komponenten typischer Kraftstoffe zu messen.

### Das NEO BENZ misst Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) in komplexen chemischen Gemischen selektiv durch zwei Verfahren:

1) Die 9,8 eV-Lampe verhindert die Reaktion auf fast alle Verbindungen mit 5 Kohlenstoffen oder weniger.

2) Das Benzolröhrchen filtert durch eine Kombination von Oxidation und Adsorption fast alle Verbindungen mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen.

Von den verbleibenden 6-Kohlenstoff-Verbindungen reagieren die meisten Hexane nicht auf die 9,8-eV-Lampe, Cyclohexan zeigt eine geringe Interferenz, lediglich Benzol durchläuft das Röhrchen und wird gemessen.

Tabelle 1 zeigt, dass die meisten getesteten Verbindungen bei der Messung von Benzol keine Interferenzen hervorrufen. Alle Komponenten von Benzin, einschließlich der BTEX-Komponenten Toluol, Ethylbenzol und Xylol, reagieren erst bei sehr hohen Konzentrationen von einigen 100 ppm. Die Alkane wie Propan, Pentan, Hexan, Heptan und Isooctan stören ebenfalls nicht. Nur Cyclohexan kann, falls vorhanden, eine geringe Reaktion hervorrufen. Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff und Mercaptane, die manchmal in Rohrtreibstoffen vorhanden sind, werden von den Röhrchen vollständig

absorbiert.

**Tabelle 1. Reaktion des NEO BENZ-Systems auf verschiedene Interferenzen**

Chemischer Stoff	Konzentration (ppm)	Empfindlichkeit (ppm)
Toluol	200 300	0.0 ≤0.1
Ethylbenzol	100	0.0
Xylol	100	0.0
Methan*	100%	0.0
Äthylen	100	0.0
Propan*	10000 (1%)	0.0
Isobutylen	200	0.0
1,3-Butadien	5	0.0
Pentan	1000	0.0
n-Hexan	100	0.0
Cyclohexan	10 50	0.1 0.5
Methyl-Cyclohexan	100	0.0
n-Heptan	100	0.0
Iso-Oktan	100	0.0
Decan	100	0.0
Schwefelwasserstoff	25	0.0
Methylmercaptan	20	0.0
Ethylenoxid	10	0.0
Epichlorhydrin	50	0.0
Methanol	400	0.0
Ethanol	400	0.0
Aceton	100	0.0
Vinylchlorid	100	0.4
Trichlorethylen	100	56
Perchlorethylen	100	90
Kohlenmonoxid†	50	0.0

\*Methan- oder Propankonzentrationen von über 1% unterdrücken die Reaktion von Benzol und anderen VOCs.

† Benzolröhrchen können an einem POLDI verwendet werden, um viele VOCs zu herausfiltern, die bei den CO-Messungen des EC-Sensors stören, ohne den CO-Wert zu beeinflussen.

Einige wenige Verbindungen wie Trichlorethylen und Perchlorethylen durchdringen die Röhrchen, zumindest teilweise. Diese Chlorverbindungen sind nicht in Kraftstoffen enthalten, kommen aber in einigen Fällen zusammen mit Benzol auf Sondermülldeponien vor, die mit komplexen Lösungsmittelgemischen kontaminiert sind.

## Linearität von Benzol als Dampf und in Benzin

Die Abbildungen 1a und 1b zeigen, dass sich Benzol als reiner Dampf bis zu mindestens 5 ppm linear verhält und eine Nachweisgrenze von etwa 0,025 ppm aufweist.

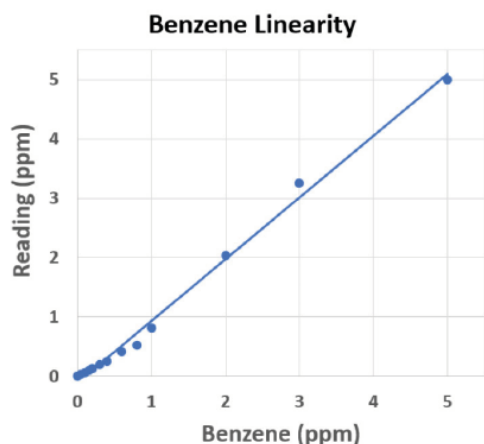


Fig. 1a. Benzene response as a pure vapor is linear to  $\geq 5$  ppm

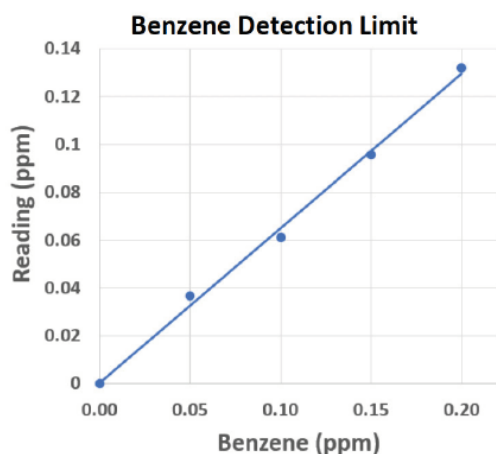
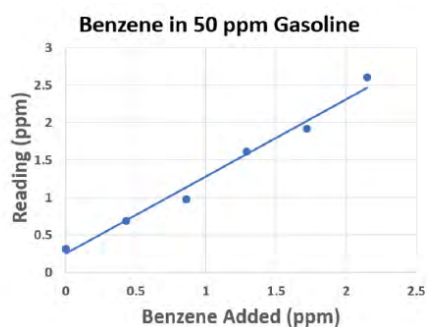


Fig. 1b. Benzene response as a pure vapor, showing detection limit of about 0.025 ppm

Abbildung 2 zeigt Messungen von Benzol in einer Probe von 50 ppm Benzindämpfen. Das Benzin selbst enthält in der 50-ppm-Probe etwa 0,3 ppm Benzol, also etwa 0,6%. Die Zugabe von reinem Benzol zur Probe zeigt einen linearen Anstieg um die zugesetzten Mengen, mit einem Schnittpunkt von 0,3 ppm, was verdeutlicht, dass die hunderte von anderen Bestandteilen des Benzins die Benzolmessung nicht beeinträchtigen.



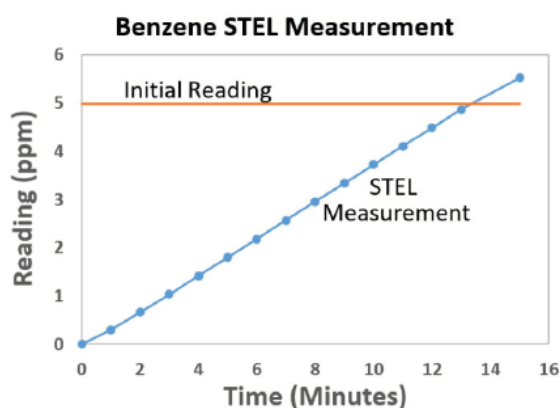
## Messung und Überwachung von Benzol

Der NEO Benzol wird in erster Linie zum Überprüfen verwendet, indem er kontinuierliche VOC-Messungen ohne Filterröhrchen durchführt. Wird ein bedenklicher Messwert festgestellt, wird ein Röhrchen in den Röhrchenhalter eingesetzt. Die Temperatur wird ausgewählt (siehe Temperature Auswirkungen) und eine Messung eingeleitet, die bei Raumtemperatur etwa 45 Sekunden dauert. Der Messwert wird angezeigt, und der Benutzer kann dann wählen, ob er mit der STEL-Messung fortfahren oder das Röhrchen entfernen und zum kontinuierlichen Benzol-Überwachung zurückkehren möchte.



## STEL: Grenzwert für die kurzzeitige Exposition

STEL ist die Durchschnittskonzentration in einem 15-minütigen Intervall. Nach der ersten 45-Sekunden-Messung kann der Benutzer die Probenahme für eine STEL-Messung fortsetzen. Um die Lebensdauer der Röhrchen zu verlängern, läuft das NEO bei der ersten Probenahme mit maximaler Durchflussrate und schaltet dann für die STEL-Messung auf die niedrigste Pumpendrehzahl um. Die Abbildung rechts zeigt ein Beispiel für eine STEL-Messung an einer Probe mit etwa 5 ppm Benzol. Tabelle 2 zeigt die maximale Konzentration verschiedener Chemikalien, die bei STEL-Messungen von Benzol mit dem NEO weniger als 0,05 ppm Störungen verursachen.



**Tabelle 2. Maximale Konzentration für <0,05 ppm Interferenz bei Benzol STEL Messungen.**

Chemischer Stoff	Max Konzentration für 15-Min. STEL
Toluol	100 ppm
Ethylbenzol	150 ppm
Xylole	150 ppm
Methan*	100%
Äthylen	>100 ppm
Propan*	10000 (1%)
Isobutylen	250 ppm
Methanol	400 ppm
Ethanol	320 ppm
Pentan	500 ppm
Cyclohexan	5 ppm
n-Hexan	50 ppm
n-Heptan	50 ppm
Methyl-Cyclohexan	50 ppm
Iso-Oktan	50 ppm
Decan	100 ppm

### Röhrchenverfärbung und Mehrfachgebrauch

Benzolröhrchen sind so konzipiert, dass sie nur für eine einzige Messung verwendet werden können. Die nachstehende Abbildung zeigt, dass die Farbveränderungen der Röhrchen je nach Feuchtigkeit des Probengases sowie Art und Konzentration der VOCs sehr unterschiedlich sein können. Daher ist es oft schwierig, anhand der Farbveränderung zu erkennen, ob die Kapazität des Röhrchens aufgebraucht ist oder nicht. Im Allgemeinen gilt: Wenn die Farbänderung über etwa 3/4 der Reagenzlänge hinausgeht, ist es wahrscheinlich, dass VOCs eindringen und die Benzolmessung beeinträchtigen. Ein Röhrchen kann für eine zweite und möglicherweise dritte Messung wiederverwendet werden, solange die früheren Messwerte nahe bei Null lagen. Sobald jedoch ein wiederverwendetes Röhrchen eine deutliche Reaktion zeigt, sind die Ergebnisse eher unsicher und die Messung sollte mit einem neuen Röhrchen wiederholt werden. Das gleiche Röhrchen kann für die erste Null- und Kalibrierungsmessung verwendet werden, da das Nullgas keine flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) enthalten sollte; allerdings sollte das Röhrchen zwischen den Null- und Kalibrierungsmessungen nicht länger als ein paar Minuten bei eingeschalteter Pumpe im Halter verbleiben, um eine Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden. Aufgebrochene, aber noch nicht eingesetzte Röhrchen können in der Regel einige Stunden lang ihre Kapazität behalten, bevor sie verwendet oder entsorgt werden müssen.

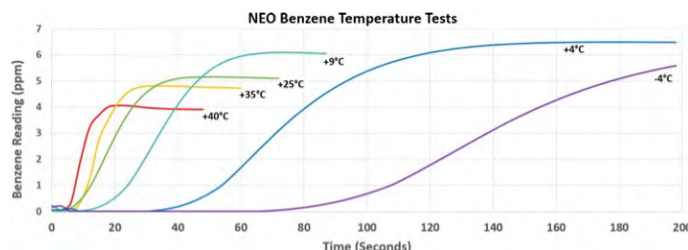


neues Röhrchen  
Feuchtigkeit ausgesetzt  
VOC ausgesetzt  
VOC ausgesetzt

neues Röhrchen  
Feuchtigkeit ausgesetzt  
VOC ausgesetzt  
VOC ausgesetzt

### Temperaturauswirkungen

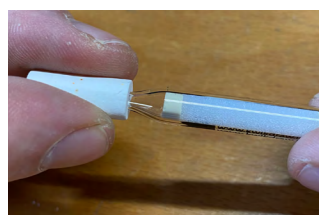
Es dauert eine gewisse Zeit, bis das Benzol das Röhrchen sättigt, daher reagiert es nicht sofort. Die erforderliche Probenahmezeit hängt von der Temperatur der zu messenden Luft und der Röhrchen ab, wie in der Abbildung und der Tabelle unten dargestellt. Die meisten Messungen werden im Bereich von 20-30°C durchgeführt, für die eine Probenahmezeit von nur 45 Sekunden benötigt wird.



Temp. °C	+31 bis +50°C	+20 bis +30°C	+10 bis +19°C	+5 bis +9°C	0 bis +4°C	-5 bis -1°C	-10 bis -6°C
Temp. °F	88 bis 122°F	68 bis 86°F	50 bis 66°F	41 bis 48°F	32 bis 39°F	+23 bis 30°F	+14 bis 21°F
Probe-nahmezeit	30 Sek.	45 Sek.	60 Sek.	110 Sek.	170 Sek.	240 Sek.	360 Sek.

Die Nullpunkt- und Spankalibrierung sollte mit einem Benzolröhrchen und bei der Temperatur wie bei der geplanten Messung durchgeführt werden, um die Temperaturauswirkungen auf Reaktionszeit und -stärke zu kompensieren. Wie in der obigen Abbildung gezeigt, würden 5 ppm Benzol, die bei 25°C kalibriert wurden, bei 40°C eine Reaktion von nur 4 ppm und bei unter 5°C von über 6 ppm ergeben, wenn das Gerät nicht bei der Messtemperatur kalibriert würde. Wenn die Kalibrierung bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ist bei Messungen im extremen Temperaturbereich mit einer Abweichung von bis zu 20% zu rechnen.

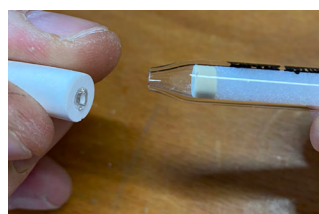
### Hinweise zum Öffnen der Röhrchen



Röhrchen vollständig in den Keramik-Spitzenbrecher einführen und drehen, um das Glas anzuschneiden



Ziehen Sie das Werkzeug leicht von der Ätzmarkierung weg.



Röhrchen am Ende festhalten, abknicken und die Spitze abbrechen



## Risiken und Entsorgung von Röhrcchen

Die Benzolfilterröhrcchen enthalten Verbindungen, die bei Reaktion mit Luftfeuchtigkeit ätzende Chromsäure bilden können. Die Röhrcchen sollten sofort nach einer 15-minütigen STEL-Messung entnommen werden; wenn sie über einen längeren Zeitraum bei eingeschalteter Pumpe im Röhrcchenhalter verbleiben, können flüssige Säuren in das Gerät gesaugt werden und erhebliche Schäden verursachen.

Gebrauchte Röhrcchen sollten gemäß den örtlichen Umweltschutzbestimmungen entsorgt werden. Einzelne Röhrcchen enthalten minimale Mengen an gefährlichen Chemikalien, und eine kleine Anzahl von Röhrcchen kann in der Regel in den normalen Hausmüll geworfen werden, aber Mengen, die über mehrere Kartons hinausgehen, müssen gegebenenfalls als Sondermüll behandelt werden.

## SELEKTIVE MESSUNGEN VON BUTADIEN

### Einleitung

1,3-Butadien ist ein giftiges Gas, das zur Herstellung von Polymeren wie Gummi und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Kunststoff (ABS) verwendet wird. Es ist auch ein Bestandteil vieler Kraftstoffe und Ölraffinerieprozesse. Es wird von der IARC als bekanntes Karzinogen für den Menschen eingestuft und hat einen niedrigen AGW-Wert von 1 ppm und einen ACGIH TWA-Wert von 2 ppm. 1,3-Butadien ist als hochreaktive flüchtige organische Verbindung (HRVOC) anerkannt, da es leicht Ozon bilden kann. Deshalb werden Emissionen dieser Chemikalie von der TCEQ in Teilen des Ozonüberwachungsgebiets Houston-Brazoria-Galveston streng geregelt. Daher ist es aus verschiedenen Gründen wichtig, Butadien zu messen, und zwar selektiv, da es oft zusammen mit anderen, weniger toxischen Verbindungen vorkommt.

### Spezifische Messung von Butadien

Das NEO BENZ misst selektiv 1,3-Butadien ( $C_4H_6$ ), in Stoffgemischen, mit Hilfe von zwei Verfahren:

- 1) Die 9,8 eV-Lampe verhindert die Reaktion auf aliphatische Verbindungen mit 5 oder weniger Kohlenwasserstoffen.
- 2) Das Butadien-Filterröhrcchen adsorbiert nahezu alle Verbindungen mit 6 oder mehr Kohlenwasserstoffen.

Niedermolekulare Alkene wie Ethylen, Propylen, Butene, Vinylchlorid und Butadien durchlaufen das Filterröhrcchen und werden gemessen.

Tabelle 1 zeigt, dass die Mehrheit der untersuchten Stoffe bei Butadien-Messungen keine Störungen verursacht. Acrylnitril und Styrol reagieren nicht, ebenso wie Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Propan oder Methan. Von den BTEX-Komponenten des Benzins reagiert nur Benzol leicht. Vinylchlorid geht durch das Röhrcchen, während Trichlorethylen nicht nennenswert stört.

**Tabelle 1. Reaktion des NEO-Butadien-Systems auf verschiedene mögliche Interferenzen**

Chemikalie	Konzentration	Reaktion
Acrylnitril	100 ppm	0.0 ppm
Styrol	100 ppm	0.0 ppm
Ethylbenzol	100 ppm	0.0 ppm
Toluol	100 ppm	0.3 ppm
Benzol	5 ppm	0.2 ppm
Methanol	300 ppm	0.0 ppm
Kohlenmonoxid	50 ppm	0.0 ppm
Ethylenoxid	10 ppm	0.4 ppm
Methan*	2.5%	0.0 ppm
Propan*	10000 ppm (1%)	0.0 ppm
n-Hexan	100 ppm	0.0 ppm
Äthylen	100 ppm	13.2 ppm
Isobutylen	10 ppm	7.4 ppm
Vinylchlorid	32 ppm	7.4 ppm
Trichlorethylen	40 ppm	0.2 ppm
Schwefelwasserstoff	25 ppm	0.0 ppm
Methylmercaptan	20 ppm	12 ppm

\*Methan- oder Propankonzentrationen über 1% unterdrücken die Reaktion von Butadien und anderen VOCs.

Einige wenige Verbindungen wie Trichlorethylen und Perchlorethylen durchdringen zumindest teilweise die Röhrcchen. Diese chlorierten Verbindungen sind nicht in Kraftstoffen enthalten, kommen aber in einigen Fällen zusammen mit Benzol auf Sondermülldeponien vor, die mit komplexen Lösungsmittelgemischen kontaminiert sind.

### Butadien Linearität

Abbildung 1 unten zeigt, dass Butadien als reiner Dampf bis zu mindestens 5 ppm linear anspricht. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,05 ppm.

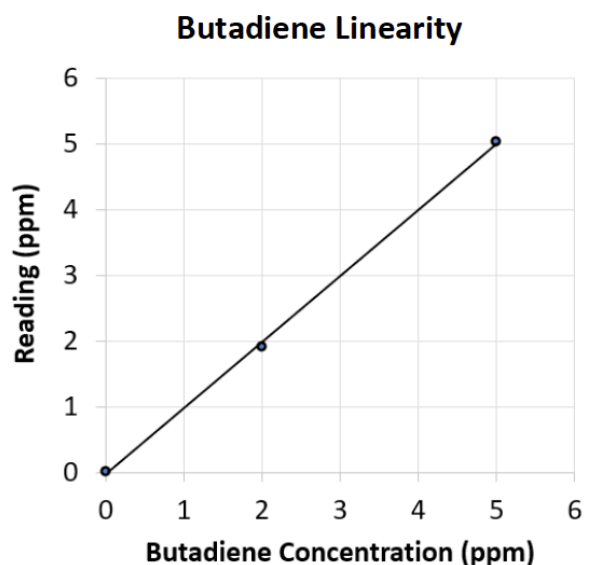


Abb. 1. Die Reaktion von Butadien in Form von reinem Dampf ist linear bis  $\geq 5$  ppm

## Messung und Überwachung von Butadien

Das NEO Butadien wird in erster Linie für die Überwachung verwendet, indem kontinuierliche VOC-Messungen ohne Filterröhrchen durchgeführt werden. Wird ein bedenklicher Messwert festgestellt, wird ein Röhrchen aufgebrochen und in den Röhrchenhalter eingesetzt. Die Temperatur wird ausgewählt (siehe Temperature Auswirkungen unten) und eine Messung vorgenommen, die bei Raumtemperatur 3 Minuten andauert. Der Messwert wird angezeigt, und der Benutzer kann dann wählen, ob er mit der STEL-Messung fortfahren oder das Röhrchen entfernen und zur kontinuierlichen Messung von Butadien zurückkehren möchte.



## STEL: Grenzwert für die Kurzzeitexposition

STEL ist die durchschnittliche Konzentration in einem 15-minütigen Intervall. Nach der ersten 3-Minuten-Messung kann der Benutzer die Probenahme für die STEL-Messung fortsetzen, indem er für weitere 12 Minuten Messungen durchführt. Um die Lebensdauer der Schläuche zu verlängern, läuft das NEO bei der ersten Probenahme mit maximaler Durchflussrate und schaltet dann für die STEL-Messung auf die niedrigste Pumpendrehzahl um.

## Röhrchenfärbung, Auswirkungen von Luftfeuchtigkeit und Wiederverwendung

Butadien-Filterröhrchen sind so konzipiert, dass sie nur für eine einzige Messung verwendet werden. Die Röhrchen verfärben sich nicht, wenn sie VOCs adsorbieren, und es gibt daher keine visuelle Anzeige, ob die Röhrchenkapazität aufgebraucht ist oder nicht. Ein Röhrchen kann für eine zweite und möglicherweise dritte Messung wiederverwendet werden, solange die früheren Messwerte nahe bei Null lagen. Sobald jedoch ein wiederverwendetes Röhrchen eine deutliche Reaktion zeigt, sind die Ergebnisse unsicher und die Messung sollte mit einem neuen Röhrchen wiederholt werden. Für die erste Null- und Bereichskalibrierung kann dasselbe Röhrchen verwendet werden, da das Nullgas keine VOCs enthalten sollte. Die Röhrchen absorbieren keinen erheblichen Wasserdampf, weisen jedoch in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit mäßige Kapazitätsverluste auf. Daher können die Röhrchen bis zu einigen Stunden vor der Verwendung aufgebrochen werden, wir empfehlen jedoch, sie zu entsorgen, wenn sie länger als einen Tag geöffnet waren.

## Temperature Auswirkungen

Die Messwerte werden nicht sofort angezeigt, da es einige Minuten dauert, bis das Butadien das Röhrchen gesättigt hat und sich stabilisiert. Die erforderliche Probenahmezeit hängt von der Temperatur der zu messenden Umgebungsluft und der Röhrchen ab, wie in der nachstehenden Tabelle angegeben. Die meisten Messungen werden zwischen 20 und 30 °C durchgeführt, für die eine Probenahmezeit von 3 Minuten erforderlich ist. Niedrigere Temperaturen führen zu einer höheren und höhere Temperaturen zu einer niedrigeren Ansprechzeit.

### Butadien-Röhrchen Messdauer vs. Temperatur

Temp. °C	0 bis +4	+5 bis +9	+10 bis +19	+20 bis +34	+35 bis +50
Temp. °F	32 bis 39	41 bis 48	50 bis 66	68 bis 93	95 bis 122
Messdauer	360 Sek.	300 Sek.	240 Sek.	180 Sek.	120 Sek.

## Kalibrierung

Die Kalibrierung von Nullpunkt und Messbereich sollte mit einem Butadien-Röhrchen und bei der Temperatur durchgeführt werden, die den voraussichtlichen Messungen entspricht, um die Temperature Auswirkungen in Bezug auf Zeitpunkt und Stärke der Reaktion zu reduzieren. Wenn die Kalibrierung bei Raumtemperatur durchgeführt wird, die Messungen jedoch bei Extrem-Temperaturen erfolgen, ist mit einem Fehler von bis zu 20% zu rechnen. Unter normalen Bedingungen empfehlen wir die Verwendung von 5 ppm Butadien-Kalibriergas. Für präzise Messungen bei Konzentrationen unter 2 ppm empfehlen wir die Verwendung eines 2 ppm Butadien-Standardgases, welches bei verschiedenen Kalibriergaslieferanten erhältlich ist.

## Kalibrierung mit Isobutylen

Wenn Butadien nicht verfügbar ist, kann Isobutylen verwendet werden. Für 10 ppm Isobutylen stellen Sie den Messbereich auf 7,4 ppm ein, für 5 ppm Isobutylen stellen Sie den Messbereich auf 3,7 ppm ein (damit wird der Unterschied im Ansprechverhalten zwischen Isobutylen und 1,3-Butadien ausgeglichen). Auch hier sollte die Kalibrierung mit einem Butadien-Röhrchen für Nullpunkt und Messbereich durchgeführt werden, und zwar so nah wie möglich an der erwarteten Messtemperatur.

## Risiken und Entsorgung von Röhrchen

Butadien-Filterröhrchen enthalten keine giftigen oder ätzenden Chemikalien und können im normalen Hausmüll entsorgt werden, und Berücksichtigung der scharfen Glaskanten. Im Gegensatz zu Benzol-Röhrchen können Butadien-Röhrchen über einen längeren Zeitraum bei eingeschalteter Pumpe im Röhrchenhalter verbleiben, ohne dass eine Beschädigung des Geräts zu befürchten ist, sie müssen erst ersetzt werden, wenn ihre Aufnahmekapazität für VOCs aufgebraucht ist.