
BGI 505.4 (bisher ZH 1/120.4)

Verfahren zur Bestimmung von Benzol

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Oktober 1992

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Benzol in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie oder Gaschromatographie nach Elution.
"BENZOL – 1 – GC".
(Ausgabe: Dezember 1983, revidiert Oktober 1992).
2. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an HayeSep Q, Gaschromatographie nach Thermodesorption
"BENZOL – 2 – GC".
(Ausgabe: September 1989, revidiert Oktober 1992).

KONTINUIERLICHE VERFAHREN

Zur Konzentrationsüberwachung in Arbeitsbereichen können ortsfeste Prozeßgaschromatographen eingesetzt werden.

Benzol, **CAS-Nr.:** 71-43-2

KONTINUIERLICHES VERFAHREN

1 Prozeßgaschromatographie zur ortsfesten Messung

Meßprinzip: Ein definiertes Luftvolumen wird in einen Trägergasstrom eingegeben und durch eine Trennsäule geleitet. In geeigneten Trennsäulen wird das Benzol von den in der Probeluft enthaltenen Begleitkomponenten getrennt und anschließend mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) gemessen.

Technische Daten

Kleinster Meßbereich: 0 ... 2 ml/m³ (ppm).
Bestimmungsgrenze: 0,1 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,3 mg/m³ an Benzol.
Selektivität: Bei geeigneten Trennsäulen gegeben.
Meßzeit für 1 Messung: 3 ... 20 Minuten
(abhängig von Begleitkomponenten).

Vorteile: Angabe örtlicher und zeitlicher Änderungen der Konzentration möglich; im Vergleich zu dem diskontinuierlichen Verfahren rasche und unmittelbare Anzeige.

Betriebsmittel: Pneumatische Hilfsenergie;
Reinstluft oder synthetische Luft, Reinstwasserstoff;
Trägergas.

Hersteller: z.B. Asea Brown Boveri, Mannheim,
Mannesmann,
Hartmann & Braun, Frankfurt,
Siemens AG, Karlsruhe.

DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

1. Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und gaschromatographische Bestimmung

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte Benzol wird durch ein schwerflüchtiges Lösemittel desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie (Arbeitsweise A) erfaßt oder nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt (Arbeitsweise B).

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: Arbeitsweise A:
5 µg Benzol je Aktivkohleröhrchen,
relativ: 0,05 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,16 mg/m³ an Benzol für 30 l Probeluft.

Arbeitsweise B:
absolut: 1 ng Benzol,
relativ: 0,03 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,1 mg/m³ an Benzol für 10 l Probeluft.

Selektivität: Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich, Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar.

Vorteile: Personenbezogene Messungen;
spezifische Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen;
hoher Zeitaufwand.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Aktivkohleröhrchen;
Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Arbeitsweise A: DAMPFRAUMGASCHROMATOGRAPHIE

A 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

A 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe,

25 ml-Probengefäße mit PTFE¹-kaschiertem Septum und Aluminium-Verschlußkappe,

Vorrichtung zum Verschließen der Probengefäße,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle, Typ NIOSH

(standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. 100 mg und 50 mg).

¹ Polytetrafluorethylen

Für die analytische Bestimmung:

Dampfraumgaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum, ggf. mit Rückspüleinrichtung, Linienschreiber und ggf. Integrator.

A 1.2 Chemikalien und Lösungen

Benzol, Reinheit $\geq 99\%$,

p-Xylol, Reinheit $\geq 99\%$,

Ethylencarbonat (EC) (2-Oxo-1,3-dioxolan),

Benzol-Kalibrierlösung:

100 mg Benzol in 30 g EC gelöst,

Benzol-Xylol-Kalibrierlösung:

100 mg Benzol und 100 mg p-Xylol, in 30 g EC gelöst,

p-Xylol-Standardlösung:

100 mg p-Xylol in 30 g EC gelöst.

Benzol-Kalibrier-, Benzol-Xylol-Kalibrier- und p-Xylol-Standardlösung werden je nach Bedarf um den Faktor 10, 100 und 1000 mit EC verdünnt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium, Wasserstoff, synthetische Luft.

A 2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet.

Danach wird die beladene Aktivkohle in ein 25 ml-Probengefäß entleert, 3 g EC zugesetzt und mit Septum und Aluminium-Kappe dicht verschlossen. Damit ist die Probe zur Messung mit externem Standard bereit (siehe Abschnitt A 5.1). Will man mit internem Standard messen, so setzt man anstelle des EC 3 g der Standardlösung zu bzw. eine 10-, 100- oder 1000-fach verdünnte p-Xylol-Standardlösung (siehe Abschnitt A 5.2).

A 3 Probenaufbereitung und analytische Bestimmung

Vor der Analyse und vor der Kalibrierung muß der Reagenzien-Leerwert mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens und 3 g EC geprüft werden, Durchführung wie in Abschnitten A 3.1 oder A 3.2.

A 3.1 Bestimmung mit externem Standard

Das mit der beladenen Aktivkohle und 3 g EC beschickte und dicht verschlossene Probengefäß wird im Probenhermostaten mindestens 15 Minuten bei 70 °C thermostatisiert; anschließend wird automatisch ein konstantes Volumen aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen injiziert. Der Meßwert wird mit Hilfe der Benzol-Peakfläche (ggf. der Benzol-Peakhöhe) aus einer Kalibrierkurve abgelesen (siehe Abschnitte A 5.1 und A 5.2).

A 3.2 Bestimmung mit internem Standard

Das mit der beladenen Aktivkohle und 3 g der p-Xylol-Standardlösung (bzw. einer Verdünnung der p-Xylol-Standardlösung) beschickte und dicht verschlossene Probengefäß wird im Probenthermostaten mindestens 15 Minuten bei 70 °C thermostatisiert. Anschließend wird automatisch ein konstantes Volumen aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen injiziert. Der Meßwert ergibt sich aus den Peakflächen von Benzol und p-Xylol.

Berechnung: Abschnitt A 5.3 und A 5.4.

Es muß darauf geachtet werden, daß die Anteile von Benzol und p-Xylol etwa gleich groß sind. Bei Raumluftkontrollen wird in der Regel die verdünnte Lösung mit 0,01 mg p-Xylol in 3 g EC zu verwenden sein.

A 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 6 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Dampfraumgaschromatograph Perkin Elmer Modell F 42 mit Flammenionisations-Detektor, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum ² , Rückspüleinrichtung.
Säule:	Glaskapillarsäule, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,3 mm, belegt mit Carbowax 20 M.
Temperaturen:	Proben-Thermostat: 70 °C, Dosiervorrichtung: 150 °C, Einspritzblock: 250 °C, Säule: 70 °C, isotherm, Detektor: 250 °C.
Trärgas:	Helium (Volumenstrom 25 ml/min).

A 5 Berechnen des Analyseergebnisses

A 5.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Die Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 25 ml-Probengefäß entleert, 3 g Benzol-Kalibrierlösung werden zugefügt und das Probengefäß wird dicht verschlossen. Drei weitere Probengefäße werden ebenso mit Aktivkohle und mit 10-, 100- und 1000-fach mit EC verdünnter Benzol-Kalibrierlösung beschickt und verschlossen.

Alle Proben werden bei 70 °C mindestens 15 Minuten thermostatisiert und unter den oben angegebenen gaschromatographischen Arbeitsbedingungen gemessen.

Die ermittelten Benzol-Peakflächen trägt man in einem doppelt-logarithmischen Diagramm über den zugehörigen Benzolmassen auf.

Abhängig von der zeitlichen Konstanz der Detektor-Anzeigeempfindlichkeit ist diese Kalibrierung in angemessenen Zeitabständen zu wiederholen.

Im Bereich von 0,01 ... 10 mg Benzol in 3 g EC ist die Kalibrierkurve eine Gerade.

² Statt mit automatischer Dosierung läßt sich die Probenaufgabe auch manuell durchführen. Hierzu sind gasdichte Spritzen erforderlich.

A 5.2 Methode Externer Standard

Nach jeder Probe (bei größeren Probenserien nach jeder zehnten Probe) wird die Benzol-Kalibrierlösung bzw. eine Verdünnung dieser Lösung gaschromatographisch bestimmt.

Die Berechnung der Benzol-Konzentration der Probeluft c_m in mg/m^3 erfolgt entweder nach der Formel (1a) oder nach Ablesen der Benzolmasse in der Probe aus der Kalibrierkurve (siehe Abschnitt A 5.1) nach der Formel (1b).

$$c_m = \frac{F_1 \cdot m_2 \cdot 1000}{F_2 \cdot V} \quad (1a)$$

$$c_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{V} \quad (1b)$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$c_v = 0,31 c_m \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von Benzol in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration von Benzol in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),

F_1 = Benzol-Peakfläche der Probe,

F_2 = Benzol-Peakfläche der Kalibrierlösung,

m_1 = Benzolmasse in der Probe in mg,

m_2 = Benzolmasse in 3 g Kalibrierlösung in mg,

V = Probeluftvolumen in l.

A 5.3 Flächenkorrekturfaktoren

Der Dampfraum aus einem Probengefäß, das 3 g Benzol-Xylol-Kalibrierlösung enthält, wird unter den angegebenen GC-Bedingungen analysiert. In der gleichen Weise wird der Dampfraum je eines Probengefäßes analysiert, das 3 g Benzol-Xylol-Kalibrierlösung enthält, die vorher 10-, 100- und 1000-fach mit EC verdünnt worden ist. Mit Hilfe der Benzol- und p-Xylol-Peakflächen wird der Flächenkorrekturfaktor f_B für Benzol nach der Formel (3) berechnet:

$$f_B = \frac{F_X \cdot m_B}{F_B \cdot m_X} \quad (3)$$

f_B ist für alle Verdünnungen gleich, man kann aus den Einzelwerten einen mittleren Faktor \bar{f}_B berechnen und anwenden.

Es bedeuten:

F_X = Peakfläche des p-Xylols für die Standardlösung,

F_B = Peakfläche des Benzols für die Benzol-Xylol-Kalibrierlösung,

m_B = Benzolmasse in 3 g der Benzol-Xylol-Kalibrierlösung in mg,

m_X = p-Xylolmasse in 3 g der p-Xylol-Standardlösung in mg.

A 5.4 Methode Interner Standard

Die Berechnung erfolgt nach Formel (4):

$$c_m = \frac{F_B \cdot m_x \cdot \bar{f}_B \cdot 1000}{F_x \cdot V} \quad (4)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von Benzol in der Probeluft in mg/m^3 ,

F_B = Peakfläche des Benzols für die Probe,

F_x = Peakfläche des p-Xylols für die Probe,

m_x = p-Xylolmasse in 3 g der p-Xylol-Standardlösung in mg,

V = Probeluftvolumen in l,

\bar{f}_B = Mittlerer Flächenkorrekturfaktor für Benzol aus (3).

Umrechnung von c_a in ml/m^3 (ppm) wie (2). (5)

A 6 Beurteilung des Verfahrens

A 6.1 Präzision

Die relative Standardabweichung des Meßverfahrens wurde für drei verschiedene Konzentrationen (300, 100 und 10 μg Benzol pro 30 l Luft) aus jeweils fünf Einzelmessungen zu 3 %, 5 % und 4 % bestimmt. Hierzu wurden die entsprechenden Benzolmassen in vorgeschaltete Pasteurpipetten gegeben und mit 30 l Luft auf Aktivkohleröhrchen überführt. Die Auswertung erfolgte nach der Methode des externen Standards. Die entsprechenden Streubereiche betragen 7 %, 12 % und 10 %.

A 6.2 Bestimmungsgrenze

Unter den Bedingungen nach Abschn. 6.1 können noch 5 μg Benzol pro Aktivkohleröhrchen bestimmt werden. Das entspricht bei einem Probeluftvolumen von 30 l einer Benzolkonzentration von 0,16 mg/m^3 bzw. 0,05 ml/m^3 (ppm).

A 6.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Kapillarsäule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muß nach einer anderen Trennphase gesucht werden.

A 6.4 Wiederfindungsrate

Unter den Bedingungen des Abschnittes 6.1 beträgt die Wiederfindung bei allen drei Konzentrationen > 95%.

A 7 Bemerkungen

Anstelle des Ethylencarbonats (EC) ist auch N,N-Dimethyl-acetamid (DMA) verwendbar. An der Aktivkohle können bis zu 10 mg Benzol verlustfrei aus der Luft adsorbiert werden.

A 8 Hersteller

Pumpe: z.B. Bayer Diagnostic GmbH, München,
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim;

Aktivkohleröhrchen, Typ NIOSH:
z.B. Bayer Diagnostic GmbH, München,
Fleischhacker KG, Schwerte/Ruhr,
Dräger AG, Lübeck;

Dampfraumgaschromatograph:
z.B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen.

Arbeitsweise B: GASCHROMATOGRAPHIE NACH ELUTION

B 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

B 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe wie unter Abschnitt A 1.1,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle nach NIOSH wie unter Abschnitt A 1.1,

5 ml-Probengefäße mit Verschlusskappen aus Aluminium mit eingelegtem Septum und die dazugehörige Verschlusszange.

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor.

B 1.2 Chemikalien und Lösungen

Benzol, Reinheit $\geq 99\%$,

1,2,4-Trimethylbenzol (TMB), Reinheit $\geq 99\%$ als interner Standard,

Schwefelkohlenstoff p.a.,

Standardlösung: Schwefelkohlenstoff, der 0,1 mg TMB je ml als internen Standard enthält.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Wasserstoff, synthetische Luft.

B 2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom kann zwischen 1,2 l/h und 4 l/h variiert werden.

B 3 Probenaufbereitung und analytische Bestimmung

Vor der Analyse und der Kalibrierung muß der Leerwert mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens bestimmt werden, in gleicher Weise, wie in diesem Abschnitt für die Probe beschrieben ist.

Der gesamte Inhalt des Röhrchens wird in ein 5 ml-Probengefäß gegeben. Nach Zusatz von genau 1,00 ml der Standardlösung wird das Gefäß verschlossen und von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Nicht früher als 15 Minuten nach Zusatz der Standardlösung zur Aktivkohle wird 1 µl der entstandenen Probelösung mit einer Injektionsspritze entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt. Man bestimmt die Fläche des Benzol- und des TMB-Peaks.

B 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Hewlett- Packard 5890 mit Flammenionisations-Detektor.
Trennsäule:	Kapillarsäule SPB1, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke µm.
Temperaturen:	Einspritzblock: 180 °C, Säule mit Temperaturprogramm, 5 min bei 50 °C, mit 10 °C/min bis 220 °C, Detektor: 220 °C.
Trägergas:	Stickstoff 40 k Pa (Volumenstrom ca. 2 ml/min).

B 5 Berechnen des Analyseergebnisses

B 5.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Es werden Kalibriergemische in Schwefelkohlenstoff hergestellt, die in 1 ml z.B. 10, 50 und 200 µg Benzol und dazu internen Standard je 100 µg TMB sowie den Inhalt eines unbeaufschlagten A-Kohleröhrchens enthalten. 1 µl der überstehenden Lösung wird in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen des Verhältnisses der Peakfläche des Benzols zur Peakfläche des TMB in den Diagrammen über der in 1 ml des jeweiligen Kalibriergemisches enthaltenen Masse Benzol in µg erhält man die Kalibrierkurve; sie stellt unter den angegebenen Bedingungen eine Gerade dar.

B 5.2 Auswertung

Es wird das Verhältnis der Fläche des Benzols zur Fläche des TMB gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse des Benzols in der Probe entnommen. Die Berechnung der Massenkonzentration erfolgt nach der Formel:

$$c_m = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration des Benzols in der Probeluft in mg/m³,

m = Die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Masse des Benzols in der Probelösung in µg,

V = Probeluftvolumen in l.

Die Volumenkonzentration c_v in ml/m³ errechnet sich nach Gleichung (2)

B 6 Beurteilung des Verfahrens

B 6.1 Präzision

Für das vollständige Meßverfahren nach Arbeitsweise B ergab sich bei Anwendung mit einem im Labor hergestellten Gasgemisch von $0,3 \text{ ml/m}^3$ an Benzol in Luft und bei den angegebenen Arbeitsbedingungen aus 10 Bestimmungen eine relative Standardabweichung von 3 %.

B 6.2 Bestimmungsgrenze

Die relative Bestimmungsgrenze der Methode beträgt $0,03 \text{ ml/m}^3$ (ppm) $\cong 0,1 \text{ mg/m}^3$ an Benzol für 10 l Probeluft, 1 ml Eluatvolumen und 1 μl Injektionsvolumen.

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 1 ng Benzol

B 7 Bemerkungen

Die Auswahl der Trennsäule hängt ab von weiteren Meßkomponenten und Störkomponenten.

B 8 Hersteller

Pumpe: z.B. Bayer Diagnostic GmbH, München,
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim;

Aktivkohleröhrchen, Typ NIOSH:
z.B. Bayer Diagnostic GmbH, München,
Fleischhacker KG, Schwerte/Ruhr,
Dräger AG, Lübeck;

Gaschromatographen:
z.B. Firma Fisons, Mainz-Castell,
Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen,
Siemens AG, Karlsruhe,
Varian GmbH, Darmstadt,
Hewlett Packard, Bad Homburg.

2. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an HayeSep Q, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Benzol im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit HayeSep Q gefülltes Metallröhrchen gesaugt.
Das adsorbierte Benzol wird danach in einem Thermodesorber durch Erwärmen auf 200 – 220 °C desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 20 ng Benzol,
relativ: 0,0025 mg/m³ $\hat{=}$ 0,0008 ml/m³ (ppm) an Benzol für 8 l Probeluft.

Selektivität: Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen,
hoher Zeitaufwand,
in der Regel nur eine Messung je Adsorptionsröhrchen möglich.

Apparativer Aufwand: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Adsorptionsröhrchen mit HayeSep Q,
Thermodesorber,
Gaschromatograph mit Flammenionisations Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe mit Volumenstromanzeiger oder Gasmengenzähler,
(z.B. Compur 4903 der Firma Bayer Diagnostic GmbH, München),

Adsorptionsröhrchen mit HayeSep Q als Sammelphase.

Die Adsorptionsröhrchen sind mit HayeSep Q gefüllte Metallröhrchen, deren Außendurchmesser und Länge dem eingesetzten Thermodesorber angepaßt sind. Die mit Glaswatte fixierte Adsorptionszone hat eine Länge, die abhängig von der Heizzone des Desorptionsgerätes ist. Nach Befüllen des Röhrchens muß es ca. 1 Stunde im Thermodesorber bei ca. 220 °C im Stickstoffstrom vorgereinigt werden. Anschließend wird es dicht verschlossen.

Halterung für Adsorptionsröhrchen,

Plastik- oder Metallkappen mit Dichtringen zum Verschließen der Adsorptionsröhrchen.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

Thermodesorber,

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor, evtl. mit Rückspüleinrichtung,

Registrier- und/oder Auswerteeinheit:

Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator.

1.2 Chemikalien und Lösungen

Polymerharz, HayeSep Q, 80-100 mesh (z.B. Fa. Chrompack, Frankfurt),

Benzol, Reinheit $\geq 99\%$,

Prüfgas mit 500 ml/m^3 (ppm) an Benzol, entsprechend 1625 mg/m^3 (20°C , 1013 mbar) in Stickstoff,

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Wasserstoff, synthetische Luft.

2 Probenahme

Vor der Probenahme muß das vorgereinigte Adsorptionsröhrchen erneut ca. 15 Minuten im Thermodesorber bei 220°C im Stickstoffstrom ausgeheizt und dicht verschlossen werden. Zur Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Die Pumpenleistung und der gesamte Luftvolumenstrom sollte so eingestellt werden, daß ca. $2/3$ des Durchbruchvolumens nicht überschritten werden. Diese Bedingungen sind erfüllt bei 50 mm HayeSep Q-Schichtlänge, 20°C und 8 l Probeluftvolumen. Das bedeutet einen Volumenstrom von 4 l/h bei 2-stündiger und von 1 l/h bei 8-stündiger Probenahme. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen wieder dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Das beladene Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und in den Thermodesorber gegeben. Durch Erhitzen wird das adsorbierte Benzol mittels Stickstoff in die Trennsäule des Gaschromatographen überführt und chromatographiert.

Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die Peakflächen oder Peakhöhen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät: Thermodesorber EMS (Vertrieb in Deutschland Analyt GmbH, Müllheim/Baden),
Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit FID.

Trennsäule: Glassäule, gepackt, Länge 400 cm, Innendurchmesser 3 mm, gefüllt mit 10 % Carbowax 20 M auf Chromosorb W AW DMCS, 80-100 mesh.

Temperaturen: Thermodesorber: $200\text{-}220^\circ\text{C}$,
Einspritzblock: 210°C ,
Säule: 150°C , isotherm,
Detektor: 250°C .

Trägergas: Stickstoff (36 ml/min),

Detektorgase: Wasserstoff (ca. 30 ml/min),
synthetische Luft (ca. 300 ml/min).

3.3 Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden abgestufte Volumina des Prüfgases zwischen 0,1 bis 1 ml auf das Adsorptionsröhrchen dosiert und 8 l benzolfreie Luft mit einem Volumenstrom von 4 l/h durchgesaugt. Das entspricht einer Benzolkonzentration von 0,02-0,2 mg/m³ an Benzol.

Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über den in den jeweils dosierten Prüfgasvolumina enthaltenen Benzolmassen in mg erhält man die Kalibrierkurve.

4 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus der Kalibrierkurve wird die zur Peakfläche (-höhe) zugehörige Benzolmasse der Probe entnommen.

Die Berechnung der Benzol-Konzentration der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (1):

$$c_m = \frac{m \cdot 1000}{V} \quad (1)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von Benzol in Luft in mg/m³,

m = Benzolmasse in der Probe aus der Kalibrierkurve in mg,

V = Probeluftvolumen in l.

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 h Pa.

$$c_v = 0,31 \cdot c_m$$

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Die Standardabweichung des Meßverfahrens wurde bei einem mittleren Benzol-Gehalt von 7 µg pro Probe aus 8 Einzelmessungen zu ± 0,14 µg bestimmt. Das entspricht einer relativen Standardabweichung von ± 2 %. Die Auswertung erfolgte nach der Methode des externen Standards mit Hilfe einer Kalibrierkurve. Der Streubereich berechnet sich zu ± 0,33 (P = 95 %).

5.2 Bestimmungsgrenze

Nach bisherigen Erfahrungen liegt die absolute Bestimmungsgrenze aufgrund von Störeinflüssen bei 20 ng Benzol pro Adsorptionsröhrchen. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,0025 mg/m³ $\hat{=}$ 0,0008 ml/m³ (ppm) bei dem Probeluftvolumen von 8 l.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Säule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muß nach einer anderen Trennphase gesucht werden.

5.4 Wiederfindungsrate

Die Thermodesorption erfolgt quantitativ, wie die vergleichende Analyse von Prüfgas und mit Prüfgas beladenen Röhrchen ergab.

6 Bemerkungen

Dieses Verfahren wurde mit HayeSep Q-Röhrchen erprobt, es kann aber auch anderes Adsorptionsmaterial verwendet werden. Bei Verwendung anderer Sorbentien und Röhrchen mit abweichenden Abmessungen ist das Durchbruchvolumen jeweils neu zu bestimmen. Die Adsorptionsröhrchen sind kurz vor der Probenahme im Thermodesorber auszuheizen, weil bei längerer Lagerung Störkomponenten aus dem Dichtungsmaterial der Verschlußkappen auf die Sammelphase gelangen können.

Der Wasserdampf feuchter Luft (> 90 % rel. Feuchte) verdrängt Benzol praktisch nicht von der Oberfläche der Sammelphase.

Die Pumpenleistung und der gesamte Luftvolumenstrom müssen so eingestellt werden, daß ca. 2/3 des Durchbruchvolumens während der Probenahmedauer nicht überschritten werden.

Im Temperaturbereich von +20 °C bis +40 °C wiesen beladene Adsorptionsröhrchen eine Woche nach der Probenahme keinen Verlust an Benzol auf.

Analytische Doppelbestimmung: Es gibt Vorrichtungen im Handel, die mehrmaliges Dosieren ermöglichen (z.B. EMS dual heat desorber, Vertrieb in Deutschland JURCO H. Jürgens & Co GmbH, Hannover; Analyt GmbH, Müllheim/Baden).

