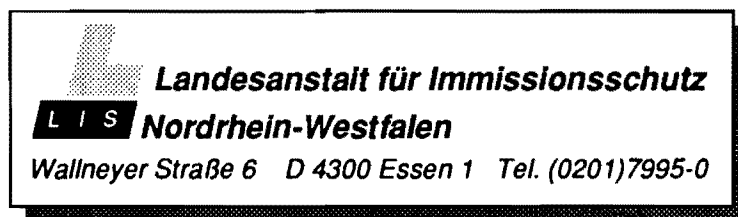


LIS-Berichte

Nr. 94

**Weiterentwicklung und Erprobung
von Immissionsmeßverfahren
für gesundheitsgefährdende
organische Stoffe**

Herausgeber



ISSN 0720-8499

1990

**Weiterentwicklung und Erprobung
von Immissionsmeßverfahren für
gesundheitsgefährdende organische Stoffe**

Dr. Horst Manns, Gerhard Nitz und Dr. Bernd Striefler

Diese Arbeit wurde als F + E-Vorhaben Nr. 1040262
vom Umweltbundesamt, Berlin, gefördert.

Inhalt	Seite
Zusammenfassung	7
Summary	7
1. Einleitung	8
2. Stoffliste (Relevanzreihe) der als Meßobjekte in Betracht kommenden organischen Stoffe	9
3. Bausteine für das Meßverfahrenskonzept zur manuellen Betriebsweise auf der Basis der Gas-Chromatografie (GC)	12
3.1 Gas-chromatografische Analyse	12
3.2 Peak-Identifizierung über Retentionsindices	14
3.3 Peakidentifizierung über Retentionsindices bei zweidimensionaler GC	15
3.4 Retentionsindices von Stoffen aus der Auswertung von Literaturdaten	17
3.5 Retentionsindices ausgewählter Stoffe	17
3.6 Detektion mit parallel betriebenen Detektoren	19
3.7 Relative Stoffempfindlichkeit des Photoionisations-Detektors (PID) gegenüber einem FID	20
4. Anwendungsvarianten der analytischen Teilschritte in der GC-Analyse	21
4.1 GC-Applikation in Doppelofen-GC Sichromat 2 mit Live-Schaltung	21
4.2 Tiefkühl-Probenanreicherungstechnik mit automatischer Probenvolumensteuerung (PVS) zur Analyse von organischen Verbindungen in Außenluft mittels Kapillar-Gas-Chromatografie	21
4.2.1 Vorbemerkung	21
4.2.2 Problemstellung	22
4.2.3 Probenübernahme aus Gassammelgefäßen	23
4.2.4 Aufbau der Probenanreicherungs-Vorrichtung	23
4.2.5 Beschreibung des Probentransfers vom Gassammelgefäß zur Probenanreicherungssäule	25
4.2.6 Aufgabe der angereicherten Probe auf die Analysensäule des Gas-Chromatografen	26
4.3 Anwendung für die direkte kontinuierliche Probenahme in teil-u. vollautomatisierten Systemen	26
4.4 Anwendung in Kombination mit einer thermischen Desorptionseinheit für adsorbierte Proben	26
4.5 Peak-Identifizierung durch Rechner-Integrator mit Retentionsindex-Software	30

4.6	Mittelwertprobenahme	34
4.6.1	Mittelwertprobenahme in Gassammelgefäßen	34
4.6.2	Vergleich verschiedener Verfahren zur Ermittlung von 1/2-h-Mittelwerten bei Einsatz des Analysenverfahrens nach VDI-Richtlinie 3482, Blatt 2 und 3	36
4.6.3	Gerätebeschreibung und Anwendung	37
5.	Prüfgasfelder	42
5.1	Nachverdünnungseinrichtung für Prüfgase mit Verdünnungsfaktoren von etwa 500 bis 50.000	42
5.2	Vorrichtung zur Prüfung der Dosiermenge von dynamischen Prüfgasdosierern für organische Substanzen	45
6.	Vorschläge für Meßverfahren und Hilfsmittel	47
6.1.1	Geräte und Betriebsmittel	48
6.1.1.1	Geräte zur Probenahme	
6.1.1.2	Geräte für die Analyse	
6.1.1.3	Geräte zur Funktionsprüfung und Eichhilfe	
6.1.1.4	Betriebsmittel	
6.1.2	Durchführung der Messung	49
6.1.2.1	Einstellungen:	
6.1.2.2	Ablauf der Messung:	
6.1.3	Kalibrierung und Überprüfen der Meßwertanzeige	50
6.1.3.1	Ermitteln der Blindwerte	
6.1.3.2	Kalibrierung	
6.1.4	Überprüfen der Meßwertanzeige des Gesamtverfahrens	51
6.1.5	Verfahrenskenngrößen	51
6.1.6	Einsatzmöglichkeiten und Störungen	52
6.2	Ermittlung von Halbstunden-Mittelwerten leicht flüchtiger organischer Stoffe in starren Gassammelgefäßen mit Hilfe der Mittelwertprobenahmetechnik	52
6.3	Probenahmeverrichtung für kleine Volumina mit Volumenmessung	52
6.4	Ersatz der Momentprobenahme in den VDI-Richtlinien 3482 ,Blatt 2 und 3, durch eine Mittelwertprobenahme	54
7.	Automatisierte Meßverfahren (Monitore)	55
7.1	Aufgabenstellung	55
7.2	Geräteauswahl	55
7.3	Detektorauswahl	55
7.4	Säulenschaltungen	56
7.5	Technische Änderungen	56
7.6.	Applikation Aromaten	57
7.7.	Applikation Olefine	58
7.8.	Ausblick	59
8.	Zusammenfassende Betrachtung	60
9.	Schrifttum	62
10.	Tabellen- und Bildanhang	67

WEITERENTWICKLUNG UND ERPROBUNG VON IMMISSIONSMESSVERFAHREN FÜR GESUNDHEITSGEFÄHRDENDE ORGANISCHE STOFFE

Dr. Horst Manns, Gerhard Nitz und Dr. Bernd Striefler *)

Zusammenfassung

Eine Reihe von kombinierbaren Bausteinen für die Zusammenstellung von Meßverfahren zur Bestimmung gesundheitsgefährdender organischer Stoffe in Luft wird vorgeschlagen. Die methodische und technische Anbindung der Meßverfahrensteile an bestehende VDI-Richtlinien erlaubt den Einsatz bewährter meßtechnischer Hilfsmittel für optimierte Meßverfahren, mit denen an Stelle der Gesamtkohlenstoffbestimmung selektiv eine vorgewählte Reihe von organischen Stoffen in Luft bestimmt werden kann. Eine Relevanzreihe dieser Stoffe wird dargelegt. Die mit den meßtechnischen Bausteinen erstellten Meßverfahren erlauben sowohl die Durchführung von Stichprobenmessungen als auch den automatisierten Betrieb in telemetrischen Meßstationen.

Eine Probenahmetechnik zur Ermittlung von Halbstundenmittelwerten durch geeignete programmierte Füllung von starren Gassammelgefäßen wird vorgeschlagen. Zur Identifizierungshilfe werden für eine mehrdimensionale Gas-Chromatografie auf den Trennsäulen CP Sil 5 CB und CP Wax 57 CB für flüchtige organische Stoffe (VOC) ermittelte Retentionsindices wiedergegeben.

Meßverfahren für die Bestimmung von Benzol, Toluol u. Xylol (halogenierten Kohlenwasserstoffen) oder von Olefinen mit drei oder vier C-Atomen werden vorgeschlagen.

Summary

Some devices are developed, that may be combined to measurement systems for the selective determination of volatile organic compounds (VOC) with health risks in ambient air. The measurement methods will be used instead of the methods for the determination of Non-Methane-Hydrocarbons (NMHC). The devices and procedures are related to well proved measurement systems of the VDI-Guidelines. Therefore many analytical tools may be reused. In these systems measurements of VOC may be done by the grab sampling technique or by automated systems in remote sites. Relevant organic compounds are listed sampling techniques for generating 30-minutes mean values in glass sampling vessels are proposed and the accordance with the VDI-Guideline 3482 part 2 and 3 is shown. Retention index values for the multidimensional chromatography with a Live-Switching-System are evaluated on the two columns systems of CP Sil 5 CB as the first and a CP Wax 57 CB as the second.

Measurement systems on the basis of commercially available gas-chromatographs for continuous measurements of Benzene, toluene and xylene (optional HVOC) or the olefines with 3 and 4 carbon atoms are proposed.

*) Dr. Bernd Striefler, Niedersächsisches Landesamt für Immissionsschutz, Hannover

1. Einleitung

Bei der Luftqualitätsüberwachung in der Bundesrepublik Deutschland wurden bis zu Beginn der 80er Jahre organische Stoffe meist nur summarisch erfaßt. Dazu wurde entweder das Silikagel-Verfahren eingesetzt, das auf dem Sorbens Silikagel organische Stoffe anreichert, die dann später im Labor desorbiert, verbrannt und deren CO₂-Äquivalent bestimmt wurde. Nach der Methode der FID-Messungen wird Außenluft einem Flammenionisationsdetektor (FID) zugeführt. Dieses Meßverfahren läßt sich gut automatisieren und bietet daher die Möglichkeit, in sehr kurzer Folge Meßwerte zu erzeugen. Abgesehen davon, daß beide Meßverfahren die Summe der organischen Stoffe nur unvollständig erfassen und deshalb auch keine direkt miteinander vergleichbaren Meßergebnisse liefern, ist die Summenmessung kein wirkungsbezogener Parameter. In der komplexen Mischung "Außenluft" von hunderten organischer Stoffe kommen krebserzeugende Stoffe wie Benzol oder Acrylnitril neben "harmlosen Substanzen" in wechselnden Anteilen vor, die ohne Kenntnis ihres jeweiligen Anteils eine Interpretation des Wirkungspotentials unmöglich machen.

Die Notwendigkeit für dieses F+E-Vorhaben ergab sich einerseits aus der Tatsache, daß die Ergebnisse der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Messungen nicht für eine direkte wirkungsbezogene Beurteilung herangezogen werden können und andererseits aus dem dringenden Bedarf, relevante krebserzeugende oder gesundheitsgefährdende organische Stoffe selektiv und spezifisch weiträumig messen zu können. Es existiert kein Meßverfahren, das einerseits robust und einfach genug für den Einsatz in der Routineüberwachung ist, und andererseits genügend Selektivität und Spezifität aufweist, um die gewünschten Stoffe, wie sie zum Beispiel in der in dieser Arbeit aufgeführten Relevanzreihe genannt sind, neben den ubiquitären Kohlenwasserstoffen zu messen.

Schon seit langem werden Einzelkomponenten mit Hilfe der Gas-Chromatografie gemessen. Die Verbesserung des Auflösungsvermögens gaschromatografischer Trennsysteme und die Anwendung neu entwickelter hochspezifischer Detektoren machten es möglich, eine immer größer werdende Stoffpalette innerhalb einer Probe erfassen zu können. Trotz der aufwendigen Analytik beschränkten sich die - weiträumigen - Messungen jedoch weitgehend auf die Feststellung der Gehalte an gesättigten Kohlenwasserstoffen in der Außenluft. Einige dieser Verfahren haben inzwischen ihren Niederschlag in der VDI-Richtlinie 3482, in den Blättern 2 bis 6, gefunden.

Mit diesem Forschungsvorhaben sollte der Versuch unternommen werden, eine Synthese zwischen den praktikablen Arbeitsschritten der Meßverfahren herbeizuführen und dadurch eine Erfassung weiterer organischer Stoffe über die bisher gut meßbaren Kohlenwasserstoffe hinaus herbeizuführen, ohne das Prinzip der relativ einfachen, zu Feldmessungen geeigneten Methodik aufzugeben.

Die Arbeiten sollten ergänzt werden durch die Entwicklung von fortlaufend messenden, weitgehend automatisierten Meßverfahren für ausgewählte Komponenten zur kontinuierlichen Ermittlung der Außenluftbelastung in einem quasi Echtzeitbetrieb.

Die Meßkomponenten, die in einer "Relevanzreihe" (Stoffliste) vorgegeben und mit den Meßverfahren bestimmt werden sollten, sind als Teilvorhaben 1 im Kapitel 2 abgehandelt. Die unter den Teilvorhaben 2 "Meßverfahrenskonzept und Prüfgasfelder" und 3 "Entwickeln des manuellen Meßverfahrens" durchgeführten meßtechnischen Untersuchungen sind in den Kapiteln 3 bis 5 behandelt, während das Teilvorhaben 4 "Entwickeln des kontinuierlichen Meßverfahrens" im Kapitel 8 abgehandelt wird. Das Teilvorhaben 4 wurde im Rahmen eines Unterauftrages von dem Niedersächsischen Landesamt für Immissionsschutz, Hannover, durchgeführt. Bei der Wahl der letztendlich vorgeschlagenen technischen Lösungen wurde weitgehend - um beim Anwender vorhandenes Material nutzbar zu halten - auf Geräte und Arbeitstechniken zurückgegriffen, die in schon bestehenden VDI-Richtlinien beschrieben sind.

2. Stoffliste (Relevanzreihe) der als Meßobjekte in Betracht kommenden organischen Stoffe

Grundlage für die Auswahl der Stoffe sind

- die Nennung organischer Stoffe in der TA-Luft [1] (Gruppen I bis III sowie krebserregende Stoffe gemäß 2.3), in der MAK-Werte-Liste [2] und im Stoffverzeichnis der Gefahrstoffverordnung (Arbeitsstoffverordnung) [3],
- diverse Informationen aus Literatur und Umfragen über die Verbreitung der Stoffe in der Außenluft sowie sonstige Erkenntnisse wie z.B. die Bedeutung von Stoffen als Vorläuferstoffe für toxische Photooxidantien oder Hinweise über die Brauchbarkeit einzelner Stoffe zum Zwecke der Ursachenanalyse (Fingerprints),
- die grundsätzliche Erfassbarkeit mit Hilfe einer praktisch anwendbaren gas-chromatografischen Analytik.

Berücksichtigt sind die Ergebnisse aus der Diskussion einer Relevanzreihe organischer Luftverunreinigungen im Länderausschuß für Immissionsschutz [4].

Die hier vorliegende Liste hat nicht den Charakter einer vom Toxikologen vorgegebenen Rangliste! Um das zum Ausdruck zu bringen, sollte die Sortierung in alphabetischer Reihenfolge erfolgen; Sortierprinzip ist in der vorliegenden Form nicht erkennbar (bei alphabetischer Sortierung kann Hinweis ganz entfallen).

Gleichwohl sind die Stoffe dieser Relevanzliste durch ihr Auftauchen in den zuvor genannten Stofflisten mit allgemeinen Merkmalen gesundheitsgefährdender Eigenschaften gekennzeichnet.

Weiterhin wurde als Auswahlkriterium für die Stoffe in der hier vorliegende Relevanzreihe die Eigenschaft der Stoffe berücksichtigt, auch im Meßsignal einer Gesamtkohlenstoffmessung mit einer Flammenionisationsdetektion grundsätzlich erkennbar zu sein.

Betrachtet unter den oben aufgeführten Gesichtspunkten kann die nachfolgende Aufstellung von Stoffen in den Tabellen 2.1 bis 2.2 nur eine erste Diskussionsgrundlage sein.

Die unter Nr.12 bis 19 genannten Kohlenwasserstoffe besitzen in Form von Konzentrationsrelationen Indikator-Eigenschaften für das Vorliegen von Kfz-Immissionen und Lösungsmitteln. Im einem Gesamt-C-Signal stellen sie erfahrungsgemäß den größten Anteil und überdecken dadurch die Signale von anderen gesundheitsgefährdenden Substanzen. Gerade diese unspezifische Information über einzelne Stoffe erlaubt keinen Wirkungsbezug und sollte aus der Sicht der Bundesländer durch eine selektive Stoffbestimmung ersetzt werden, die anstelle der Gesamt-C-Messung punktuell oder flächendeckend durchgeführt werden kann.

Erläuterung der Kurzbezeichnungen in den Tabellen 2.1 und 2.2

Spalte 1 : lfd.Nummer

Spalte 2 : Stoffname

Spalte 3 : I,II,III = Klasseneinteilung entsprechend der TA-Luft 1986 ,Anlage E

C = Krebserzeugende Stoffe entsprechend der TA Luft 1986, Abs. 2.3

A1, A2 = Siehe MAK-Werte-Liste,
Liste: Eindeutig als krebserzeugend
ausgewiesene Arbeitsstoffe.

B = Siehe MAK-Werte-Liste, Liste: Stoffe
mit begründetem Verdacht auf
krebserzeugendes Potential

K = Kohlenwasserstoffe mit Indikator-
eigenschaften für das Vorliegen von
Kfz- und Lösungsmittel-Immissionen

pt = Phytotoxisch

Spalte 4 : X = Durch F+E-Meßverfahren erfaßbar
XA = Nach Anpassung der Analysenparameter
wie Art der Trennsäulen, Temperatur-
programm und Detektoren erfaßbar.

Spalte 5 : X = Durch sonstige standardisierte
Meßverfahren erfaßbar. [5,6,7,8,9,10,11,12]

Tabelle 2.1: Stoffliste Kohlenwasserstoffe

Spalte				
1	2	3	4	5
1.	Benzol	CIII;A1	X	X
2.	1,3-Butadien	C;III;A2	X	
3.	Ethen	pt;III		X
4.	1,2-Epoxypropan	C;III;A2	XA	
5.	1,4-Dioxan	I B	XA	
6.	Acrylnitril	C;III; A2	XA	
7.	Acrylsäureethylester	I	XA	
8.	Acrylsäuremethylester	I	XA	
9.	Ethylenoxid	C;III; A2		
10.	Acetaldehyd	I;B		
11.	Formaldehyd	I;B		X
12.	Ethin	K		X
13.	Ethan	III; K		X
14.	Propan	III; K		X
15.	Butan	III; K	XA	X
16.	Pentan	III; K	XA	X
17.	Hexan	III; K	X	X
18.	Toluol	III; K	X	X
19.	Xylol	III; K	X	X

Tabelle 2.2: Stoffliste halogenierte Kohlenwasserstoffe
(gasförmig, niedrigsiedend)

Spalte				
1	2	3	4	5
1.	1,1,2,2,-Tetrachlorethan	I; B		XA
2.	1,1,2,3,4,4,-Hexachlorbutadien	B		
3.	1,1,2-Trichlorethan	I; B		X
4.	1,1-Dichlorethen	I; B		X
5.	1,1-Difluorethen	B		
6.	1,2-Dibrom-3-Chlorpropan	A2		XA
7.	1,2-Dibromethan	C;III;A2		X
8.	1,2-Dichlorethan	I; B		X
9.	1,3-Dichlorpropen	A2		XA
10.	1,4-Dichlor-2-Buten	A2		
11.	1-Chlor-2,3-Epoxypropan	CIII; A2		X
12.	2,3,4-Trichlor-1-Buten	A2		
13.	3-Chlorpropen	B		XA
14.	Brommethan	B		XA
15.	Chlormethan	I; B		XA
16.	Chloroform	I; B		X
17.	Dichlordimethylether	A1		XA
18.	Dichlormethan	III B		X
19.	Monochlordifluormethan			XA
20.	Monochlordimethylether	A1		X
21.	Tetrachlorethan	I; B		XA
22.	Tetrachlormethan	I; B		X
23.	Trichlorethylen	II; B		X
24.	Vinylchlorid	CIII; A1		X
25.	Tetrachlorethen	II; B		X

3. Bausteine für das Meßverfahrenskonzept zur manuellen Betriebsweise auf der Basis der Gas-Chromatografie (GC)

Für die Entwicklung von Meßverfahren zur Bestimmung leicht flüchtiger organischer Stoffe in der Außenluft wurde das Konzept einzelner modularer Bausteine aufgestellt, die wichtige Arbeitsoperationen im Analysenablauf darstellen. So sollte neben einer fortlaufend betreibbaren Analysetechnik diese auch über eine örtlich und zeitlich unabhängig durchzuführende Probenahme für Stichprobenmessungen einsetzbar sein. Der Baustein "Probenanreicherung" kann als Baustein sowohl für automatisierte Analysenabläufe wie auch für die Meßtechnik eingesetzt werden, die zur Analyse der Stichproben genutzt werden soll. Die Technik für einen kontinuierlichen Meßbetrieb ohne Probenanreicherung wird im Kapitel 8 behandelt. Für einen verwandten Aufgabenbereich ist ein nachfolgendes Vorhaben vorgesehen [13].

3.1 Gas-chromatografische Analyse

Der Baustein gas-chromatografische Analyse soll durch Anwendung der mehrdimensionalen Chromatografie mit Trennsäulenschaltung und parallele Anwendung mehrerer Detektoren (siehe Abb.3.1) zu einer hohen Trennleistung mit einer hohen Identifizierungssicherheit beitragen [15-23].

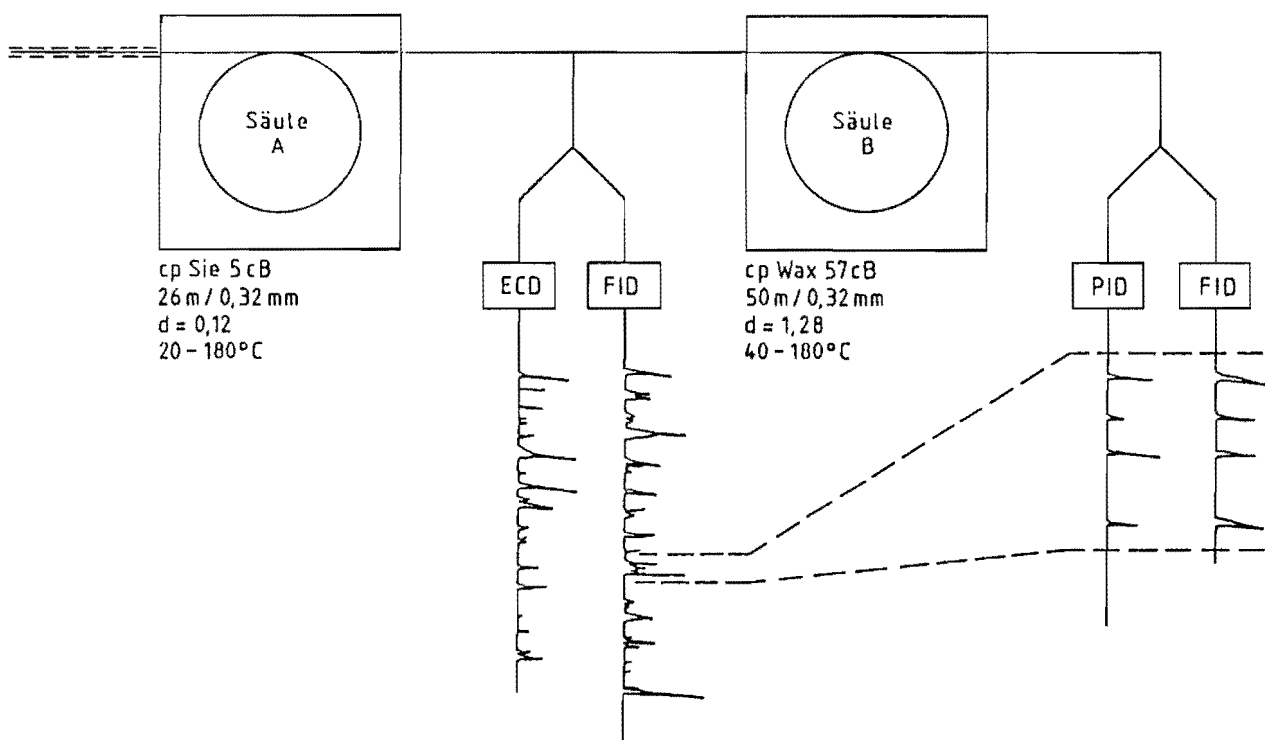


Abb. 3.1 GC-Analyse

Die Analyse einer Probe mit Hilfe eines Gas-Chromatografen wird im wesentlichen durch zwei Operationen bestimmt:

1. Die Trennung der Probeninhaltsstoffe während des Durchlaufs durch die Trennsäule(n)
2. Die Erkennung des Austritts eines Stoffes aus 2einer Trennsäule durch ein Detektionssystem.

Bei der Auswahl der Randbedingungen für diese beiden Funktionseinheiten ist für die vorliegende Analysentechnik zu beachten, daß die Proben allgemein neben den Zielkomponenten, die in diesem Fall nicht die n-Paraffine sind, als Hauptteil der organischen Stoffe eine Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten, die wegen der Ähnlichkeit der Siedebereiche mit den Zielkomponenten die qualitative und insbesondere die quantitative Analyse erschweren. Daher muß zur Erhöhung der Selektivität neben der Anwendung von Kapillarsäulen mit ausreichender Länge die Trennsäulenschalttechnik, hier die Live-Chromatografie von Siemens, eingesetzt werden. Die Verwendung von selektiven Detektoren im Simultanbetrieb führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Selektivität.

Die Verfügbarkeit wirksamer und störungsarmer Schaltvorrichtungen wie der Live-Chromatografie erlaubt eine mehrdimensionale Chromatografie der Probeninhalte. So wird durch Übertragung nur eines ausgewählten Teiles der Probe nach dem Erreichen des Säulenendes der ersten Trennsäule mit Hilfe der Schalteinrichtung auf eine zweite Trennsäule die Möglichkeit geschaffen, eine weitere Trennung der noch verbliebenen Probeninhaltsstoffe zu erzielen.

Es wurden für die Erfassung von mehreren relevanten Substanzen in einem Gas-Chromatogramm folgende analytische Ausstattungsmerkmale ausgewählt :

- unpolare erste Trennsäule für die Vortrennung der Substanzen bei kurzen Retentionszeiten
- polare zweite Trennsäule mit hoher Trennleistung zur weiteren Auftrennung der überführten Substanzen
- mehrfache Anwendung der Schnittechnik in einem Analysenlauf
- Parallelbetrieb eines Flammenionisations(FID)- und eines Photoionisationsdetektors (PID) als Hauptdetektoren hinter der zweiten Trennsäule
- Retentionsindexprogramm, das einen Vorschlag der Analysenparameter für die Kombination unpolare/polare Trennsäule anfertigt.
- Identifizierungsvorschlag durch ein Programm, das die Auswertung des Chromatogramms über Retentionsindexprogramm vornimmt, indem es die Signale beider Hauptdetektoren verarbeitet.

3.2 Peak-Identifizierung über Retentionsindices

Gas-Chromatogramme von Umweltproben enthalten oft eine Vielzahl von Einzelsubstanzen, was die Auswertung zum Teil sehr aufwendig gestaltet. Daher ist bei der Auswertung von komplexen Analysen die Anwendung von Retentionsindices u.a. auch wegen der Erhöhung der Identifizierungssicherheit vorteilhaft [14].

Der Retentionsindex ist der interpolierte Logarithmus der auf ein Folge von n-Alkanen bezogenen Netto-Retentionszeiten. Jedem einzelnen Homologen der Alkanreihe mit der allgemeinen Formel $C_n H_{(2n+2)}$ wird dabei per Definition der Retentionsindex $RI = 100n$ (n = Anzahl der C-Atome) zugeordnet.

Aus der Anwendung des Retentionsindexsystems ergeben sich im einzelnen folgende Vorteile:

Falsche Identifizierungen der Substanzen wegen der Änderung der Retentionszeiten aufgrund der Schwankung oder Driften folgender Parameter werden reduziert bzw. eliminiert:

- Säulentemperatur,
- Trägergasfluß,
- Schichtdickenänderung der stationären Phase (die Schichtdicke der stationären Phase nimmt mit der Zeit durch oxidativen Abbau oder Abdampfen ab),
- Änderung der GC-Trennsäule oder deren Austausch gegen ein anderes Exemplar.

Auswertungen über Retentionsindices können bei isothermen Analysen wie auch bei temperaturprogrammierten Analysen durchgeführt werden. Bei Anwendungen auf isotherme Analysen sind sehr gute Reproduzierbarkeiten bei den gefundenen Retentionsindices zu erreichen, während bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeiten nur mäßige Reproduzierbarkeiten bzw. Übereinstimmung mit Literaturdaten erreichbar sind.

Bei der Analyse von Umweltproben sind jedoch meist Einzelsubstanzen aus einem Substanzgemisch mit großen Siedebereich herauszutrennen, was mit temperaturprogrammierter Arbeitsweise beherrschbar ist.

Retentionsindexbestimmung für die isotherme Gas-chromatografie
 =====

$$RI_{\text{Subst.}} = 100 \times \frac{\lg tR_{\text{Subst.}} - \lg tR_{\text{CN}}}{\lg tR_{\text{C(N+1)}} - \lg tR_{\text{CN}}} + 100 N$$

tR Subst. Netto-Retentionszeit der Substanz
 tR CN Netto-Retentionszeit des n-Kohlenwasserstoffs
 tR C(N+1) Netto-Retentionszeit des (n+1)-Kohlenwasserstoffs
 N = C-Zahl
 tR CN < tR Subst. < tR C(N+1)

Netto-Retentionszeit = Retentionszeit - Säulentotzeit

Die Säulentotzeit ist der Zeitbedarf einer in der Chromatografie nicht zurückgehaltenen Substanz bis zum Erreichen des Detektors.

Retentionsindexbestimmung bei temperatur-
 =====
 programmierten GC-Analysen:
 =====

$$\text{RISubst.} = 100 \times \frac{t_{\text{R Subst.}} - t_{\text{R CN}}}{t_{\text{R C (N+1)}} - t_{\text{R CN}}} + 100 \text{ N}$$

3.3 Peak-Identifizierung über Retentionsindices bei 2-dimensionaler Gas-Chromatografie.

Bei der Auswertung von Chromatogrammen der 2-dimensionalen Gas-Chromatografie nach Art der angewandten Live-Schaltung ist die Auswertung von Chromatogrammen neben den schon in Kapitel 3.2 erwähnten Parameteränderungen noch wegen eines möglichen Platzwechsels von Stoffen im Chromatogramm deutlich erschwert. Teile der Analysenproben durchlaufen nacheinander die Trennsäulen 1 und 2, wobei es vorkommen kann, daß die am Ende der 1. Trennsäule herrschende Austrittsfolge der Stoffe nach deren Durchgang durch die 2. Trennsäule wegen des dort völlig umgekehrten Retentionsvermögens in eine neue Austrittsfolge gewandelt ist. Ein Platzwechsel der Stoffe über mehrere nicht benachbarte Plätze ist dabei zu berücksichtigen. Beispielhaft ist dieses Stoffverhalten bei der Anwendung eines Kernschnitts (heart cut) den Abbildungen 3.3-1 und 3.3-2 zu entnehmen. Darüber hinaus erfolgt eine kleine Änderung der Trägergasströmung während des Kernschnitts in der zweiten Trennsäule. Diese systembedingte Strömungsänderung beeinflusst die Retentionszeit in Abhängigkeit von der Kernschnittzeitdauer.

Dies bedeutet, daß jede Trennung von Substanzgemischen mit Hilfe der entsprechenden reinen Testsubstanzen aller Meßobjekte in strengen Sinne auch nach jeder Kernschnittänderung geeicht und im Routinebetrieb regelmäßig getestet werden muß, was verständlicherweise einen sehr großen Aufwand bedeutet. Dieser Aufwand läßt sich auch im Falle von Rekalibrierungen zum Beispiel nach der Verkürzung einer Säule durch Anwendung der Retentionsindices verringern, da dann die Rekalibrierung mit einem Gemisch von n-Paraffinen vorgenommen wird. Sind in dem Chromatogramm einer Probe jedoch die n-Paraffine eindeutig zu identifizieren, so kann man deren Daten für die Rekalibrierung der Retentionszeiten verwenden. Im vorliegenden Fall erlaubt das Meßverfahrenskonzept der 2-dimensionalen Gas-Chromatografie die kurzfristige Umstellung zur Analyse verschiedener umweltrelevanter Substanzen über eine einfache Parameteränderung für den Kernschnitt.

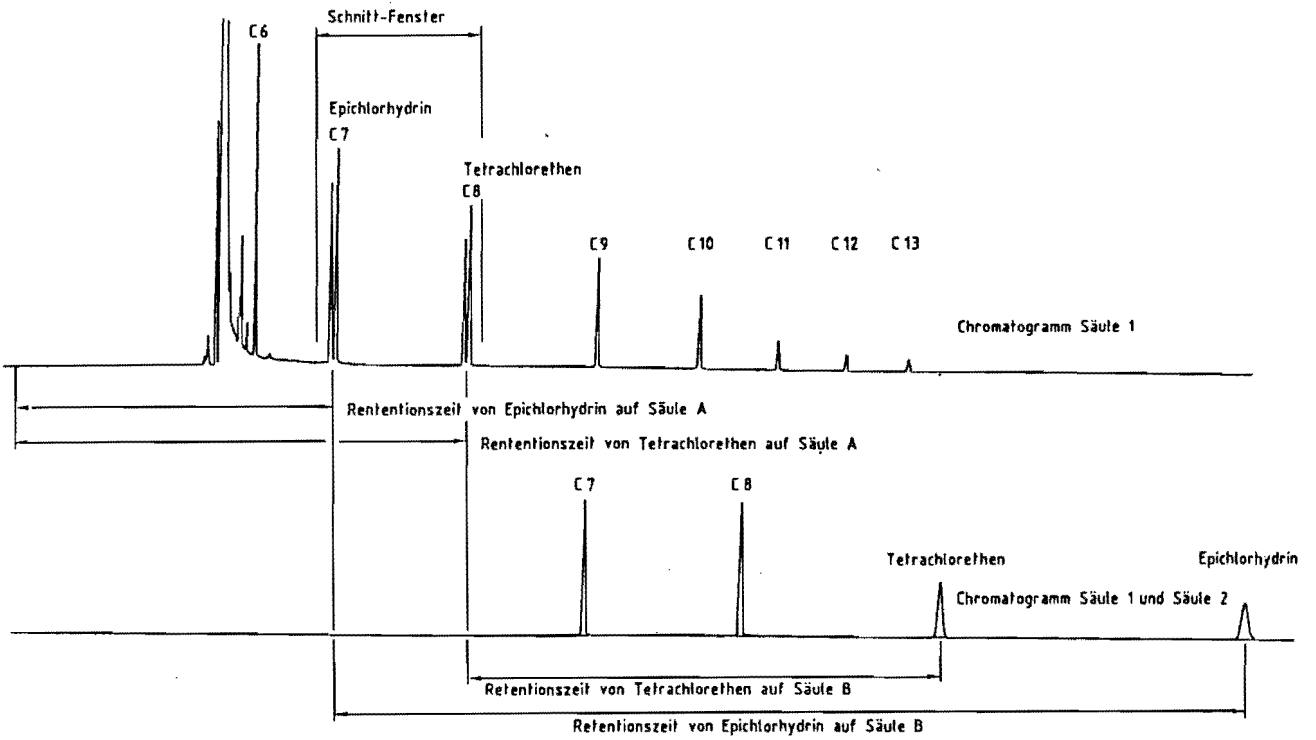


Abb. 3.3-1 Kernschnitt (heart cut), Beispiel für die Umkehrung der Austrittsfolge der Stoffe

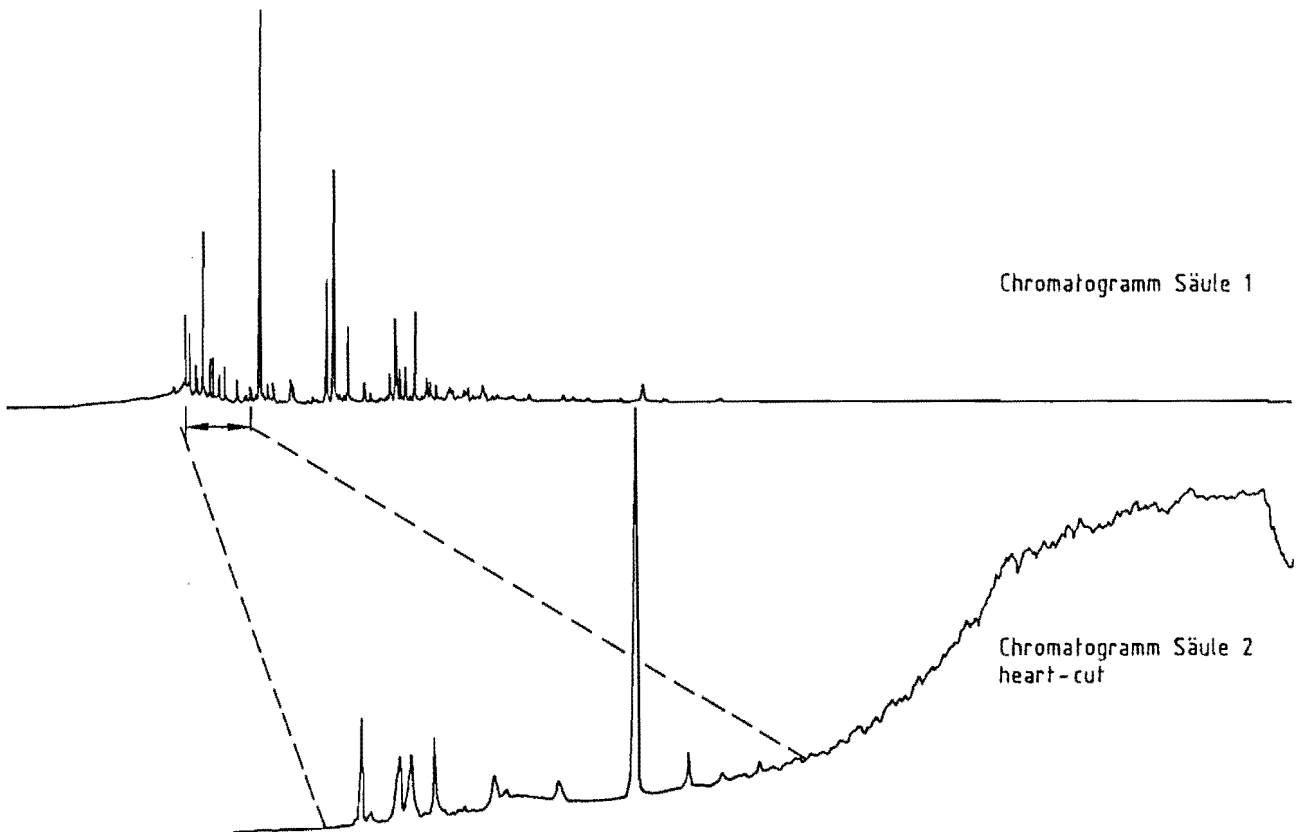


Abb. 3.3-2 Kernschnitt (heart cut), Verbesserung der Trennung

Für beide Trennsäulen mit unterschiedlicher Polarität wird dazu eine rechnerische Ermittlung der Retentionsdaten am Ende der 2.Trennsäule für die einzelnen Substanzen vorgenommen. Hierzu werden Retentionsindices der Stoffe auf beiden Säulen benötigt, die in Retentionsindextabellen im Rechner vorliegen müssen.

Die Auswertungen der bei den Analysen erhaltenen Gas-Chromatogramme erfolgt dann über ein Rechnerprogramm, wobei mit Hilfe der in Tabellen vorliegenden Retentionsindices der gesuchten Stoffe und der in Eichungen ermittelten Bezugsretentionszeiten von n-Kohlenwasserstoffen aus der Grundkalibrierung die Auswertung und Peakidentifizierung erfolgt.

3.4 Retentionsindices von Stoffen aus der Auswertung von Literaturdaten

Im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Relevanzliste gesundheitsgefährdender organischer Stoffe dieses Vorhabens wurden Retentionsindexdaten aus der Literatur gesammelt [24-28] und über ein Rechnerprogramm in einer gemeinsamen Liste zusammengefaßt.

Die wiedergegebenen Daten wurden für die gas-chromatografischen Phasen Silikon SE30 und Carbowax 20M ausgesucht, da diese Phasen in der Beispielsapplikation dieses Berichtes erwähnt werden.

In der Vielzahl der in der Literatur aufgeführten Indexdaten sind leider nur wenige Daten vorhanden, die unter exakt gleichen Bedingungen ermittelt wurden. Daher wurden auch Daten in die Liste aufgenommen, die nach den Einflußparametern

- a) Zusammensetzung der Trennphasen
- b) Säulentemperatur
- c) Kapillarsäulen oder gepackte Säulen

von den gesuchten Parametern nur geringfügig abweichen. So ermöglicht die nachfolgend wiedergegebene Tabelle der Retentionsdaten aus der Literatur eine Orientierung über die Lage einzelner Stoffe im Gas-Chromatogramm der Beispielsapplikation.

Die Tabelle 3.4 mit den Retentionsdaten aus der Literatur befindet sich in der Anlage zu diesem Text.

3.5 Retentionsindices ausgewählter Stoffe

Um eine möglichst sichere Identifizierung von Substanzen zu ermöglichen und Falschinterpretationen auszuschließen, ist die Kenntnis der exakten Retentionsdaten auf den verwendeten Trennsäulen von möglichst vielen als Luftverunreinigung auftretenden Substanzen hier erforderlich. Aus der Vielzahl der in der Außenluft möglicherweise vorkommenden Substanzen wurden die in der Tabelle 3.5 aufgelisteten Stoffe in Anlehnung an Literaturhinweise ausgewählt, nach denen zu vermuten war, daß diese Stoffe auch auf den hier eingesetzten Trennsäulen aufgetrennt werden können.

Die in der Tabelle 3.5 aufgelisteten Retentionsindices wurden experimentell ermittelt.

Tabelle 3.5: Experimentell ermittelte Retentionsindices

Komponente	Ret. Index auf gaschrom. Phase: CP Sil 5 CB (unpolar)	Ret. Index auf gaschrom. CP Wax 57 CB (polar)
	Temp. Progr. 20 °C bis 180 °C	
		isotherm 100 °C
Butan	400,00	400,00
Ethylformiat	500,00	917,50
Methylacetat	500,00	928,70
Pentan	500,00	500
Dichlormethan	514,10	965,0
Vinylacetat	563,00	967,0
Ethyl-methyl-Keton	567,00	994,00
2-Butanol	585,50	1094,80
Hexan	600,00	600,00
Chloroform	601,00	1065,0
Tetrahydrofuran	609,70	964,20
E-glykolmethylether	613,40	1261,10
Ethylacetat	613,50	945,20
I-Butanol	615,00	1153,40
1,2-Dichlorethan	622,60	1132,30
1,1,1-Trichlorethan	627,00	925,80
Ethyl- Methacrylat	628,40	925,00
Methyl-I-Prop.Keton	633,30	1007,10
Benzol	641,00	1016,00
Tetrachlorkohlenst .	645,50	923,00
Dibrommethan	670,50	1224,20
Trichlorethen	681,40	1048,60
I-Octan	683,80	645,00
1,4-Dioxan	685,50	1125,00
Epichlorhydrin	695,40	1260,70
Meth.Methacrylat	700,00	1054,40
Heptan	700,00	700,00
2,2-Dimeth.Hexan	719,60	701,10
Meth.I-Butylketon	721,60	1065,50
Toluol	750,20	1100,40
2,3-Dimeth.Hexan	758,20	766,80
4-Methylheptan	766,40	763,10
Ethylmethacrylat	772,90	1089,40
3-Ethylhexan	773,30	780,80
1,2-Dibromethan	775,80	1316,10
Tetrachlorethen	795,90	1079,10
Octan	800,00	800,00
1,2-Dimeth.Cyc.Hexan	822,00	940,20
Ethylbenzol	847,80	1182,60
M-Xylol	856,50	1197,20
Cyclohexanon	862,50	1375,70
I-Amylacetat	864,80	1162,20
1-Nonen	889,30	952,70
Nonan	900,00	900,00
Cumol	910,90	1224,00
A-Pinen	929,20	1069,50
Propylbenzol	941,10	1259,40
B-Pinen	968,80	1163,70

Tabelle 3.5: Ermittelte Retentionsindices (Fortsetzung)

Komponente	Ret. Index	Ret. Index
Myrcen	984,00	1187,90
Decan	1000,00	1000,00
P-Cymol	1011,80	1315,60
R/S-Limonen	1023,20	1244,50
Undecan	1100,00	1100,00
A-Terpineol	1178,40	208,10
Dodecan	1200,00	1200,00
Tridecan	1300,00	1300,00

3.6. Detektion mit parallel betriebenen Detektoren

Neben dem Flammenionisationsdetektor (FID), der eine gute Empfindlichkeit gegenüber den meisten organischen Verbindungen aufweist, können für die Gas-chromatografie eine Reihe von weiteren Detektoren eingesetzt werden, die für einzelne Stoffgruppen eine besonders hohe Selektivität aufweisen.

In dem verwendeten GC-Aufbau wurden in der Position des Monitor-detektors ein Elektroneneinfangdetektor (ECD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Detektion der Stoffe nach dem Verlassen der ersten Trennsäule parallel betrieben.

Der Elektroneneinfangdetektor weist insbesondere für halogenierte Verbindungen eine extrem hohe Empfindlichkeit auf, während die Empfindlichkeit gegenüber sonstigen Kohlenwasserstoffen weit unter der Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors liegt.

Eingesetzt wird diese Analysenkonfiguration zur Analyse von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Außenluftproben mittels des ECD's, wobei mit dem parallelbetriebenen FID aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe angezeigt werden können.

An der Position des Hauptdetektors nach der zweiten Trennsäule wurden ein Photoionisationsdetektor (PID) und ein Flammenionisationsdetektor simultan betrieben. Der PID kann zur Analyse der meisten organischen Verbindungen eingesetzt werden, sofern diese ein Ionisationspotential besitzen, welches unterhalb der Energie der verwendeten UV-Lichtquelle liegt. Bei dem hier verwendeten Typ war dies ein Ionisationspotential von 10,2 eV.

Die Empfindlichkeit des PID ist gegenüber dem FID bei Aromaten und organischen Verbindungen mit Heteroatomen um 10-50 mal höher, bei Aliphaten mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen kleiner oder in ähnlicher Größenordnung.

Für einige umweltrelevante Verbindungen wie Methylchlorid, Dichlorethan, Tetrachlorethan und Acetonitril liegen bisher keine Angaben über die Empfindlichkeit vor. Der parallele Betrieb der beiden Detektoren bringt einen erheblichen Informationsgewinn, da für jeden Stoff aufgrund des konstanten Peakflächenverhältnisses zwischen PID und FID eine Kenngröße erhalten wird, die für jede Substanz eine spezifische Größe darstellt. Dies ist eine wertvolle zusätzliche Information, die zur sicheren Identifizierung von Substanzsignalen herangezogen wird.

3.7. Relative Stoffempfindlichkeit des Photoionisations-Detektors (PID) gegenüber einem FID

Die relative Stoffempfindlichkeit (Response, Rsp) des PID ist der Quotient aus dem Signal des Photoionisationsdetektors (PID) und dem Signal des Flammenionisationsdetektors (FID):

$$\text{Rsp} = \text{PID}/\text{FID}$$

Die in der Tabelle 3.7 aufgelisteten Stoffempfindlichkeiten wurden mit dem im Kapitel 3.6 genannten Detektorpaar bestimmt.

Tabelle 3.7: Responsefaktoren zwischen PID und FID

Substanz	Response.
Hexan	30
Heptan	23
Nonan	6
Undecan	9
Tridecan	5
1-Nonen	23
Benzol	107
Toluol	59
m-Xylol	86
p-Xylol	82
Ethylbenzol	82
Trichlorethen	342
Tetrachlorethen	36
1,2-Dichlorethan	7
1,1,1-Trichlorethan	<0,1
Epichlorhydrin	36
1,2-Dibromethan	16
Methylisobutylketon	118
Ethylmethylketon	127
Tetrahydrofuran	118
Cyclohexanon	142
Methylisopropylketon	99
Essigsäureethylester	9
Methacrylsäureethylester	56
Methacrylsäuremethylester	38
Ameisensäureethylester	36
Essigsäurevinylester	114
Essigsäurevinylester	7
Butan-2-ol	71

4. Anwendungsvarianten der analytischen Teilschritte in der GC-Analyse

Zur Analyse von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen in Außenluft ist wegen der Vielzahl der auftretenden Verbindungen die Anwendung eines Analysensystems mit hoher Trennleistung erforderlich.

4.1 GC- Applikation in Doppelofen-GC Sichromat 2 mit Live-Schaltung.

Probenaufgabe: Über externe Anreicherungseinheit (s.Kapitel 4.2)

Trennsäule 1: Quarzkapillarsäule
(Ofen 1) 26 m / 0,32 mm Innendurchmesser (Id)
Trennphasenschichtdicke $d = 0,12 \mu\text{m}$
unpolare Silikonphase CP Sil 5 CB

Trennsäule 2: Quarzkapillarsäule
(Ofen 2) 50 m / 0,32 mm Id
Trennphasenschichtdicke $d = 1,28 \mu\text{m}$
polare Carbowaxphase CP Wax 57 CB

Temperaturprogramm

Säulenofen 1	5 min	20 °C
Temp. Prog. 5°/min.	50 °C	
Temp. Prog. 1°/	170 °C	
35,4 min.	170 °C Isotherm	

Säulenofen 2	1 min.	40 °C
Temp. Prog. 25°/min	100 °	
50 min.	100° isotherm	

Detektoren:

In der Position des Monitordetektors (Analyse nur über Säule 1) sind FID und ECD im Parallelbetrieb angeschlossen.

In der Position des Hauptdetektors (Analyse über beide Trennsäulen) sind FID und PID im Parallelbetrieb angeschlossen (siehe Abb.3.3-1).

Die Meßwerterfassung erfolgt über das 4-Kanal GC-Datenaufnahmesystem Trilab 2000.

4.2 Tiefkühl-Probenanreicherungstechnik mit automatischer Probevolumensteuerung (PVS) zur Analyse von organischen Verbindungen in Außenluft mittels Kapillar-Gas-Chromatografie

4.2.1 Vorbemerkung

Die im folgenden beschriebene Arbeitsweise eignet sich hervorragend zur Durchführung von Analysen nach den VDI-Richtlinien 3482, Blatt 2 und Blatt 3, sowie für alle anderen Analysenverfahren, die eine hohe Probenanreicherung und/oder eine gasförmige Probenaufgabe für die Gas-Chromatografie erfordern.

Im Hinblick darauf, daß in einer Luftprobe möglichst viele derjenigen Stoffe erfaßt werden können, die am häufigsten in verunreinigter Luft, z.B. Stadtluft, anzutreffen sind, wurde das Probe- und Analysenverfahren von vornherein auf diese große Stoffgruppe der gasförmig bzw. im Normalfall überwiegend gasförmig vorliegenden Substanzen ausgelegt.

4.2.2 Problemstellung

Bei der Gas-Chromatografie mit Kapillarsäulen sind bei der Analyse von Außenluft und den dort vorliegenden Konzentrationen im ppb- und sub-ppb-Bereich zur Erlangung des erforderlichen kleinen effektiven Probenaufgabevolumens sowie für den Transfer einer ausreichenden Probenmenge von der Einlaßstelle bis zur Trennsäule spezielle Probenaufgabetechniken notwendig.

Ein geeignetes Verfahren zur Anreicherung von organischen Substanzen aus Luft stellt die Sorption dieser Substanzen in einer sehr kurzen Säule unter Tiefkühlung dar. Eine Grenze bezüglich der anwendbaren Temperatur stellt jedoch der Kondensationsbereich von Luft dar. So tritt z.B. beim Durchleiten von Luft durch eine mit flüssigem Stickstoff auf 78 K gekühlte Säule in Abhängigkeit von der Verweilzeit vollständige Kondensation der hauptsächlichsten Luftbestandteile (Sauerstoff sowie zum Teil Stickstoff) ein, die dann beim Aufheizen zwecks Desorption der Probeninhaltsstoffe plötzlich verdampfen und zu Störungen der Probenaufgabe sowie zu Probenverfälschungen durch chemische Reaktion führt. Darüber hinaus kann die Alterung der eingesetzten Sorptionsmittel beschleunigt werden.

Dieses Problem kann z.B. durch die Verwendung von flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel (Kühlung auf etwa 90 K) gelöst werden. Die Anwendung von flüssigem Sauerstoff ist aufgrund der einzuhaltenden Sicherheitsvorkehrungen, z.B. besteht die Gefahr einer Explosion bei Kontakt mit organischen Substanzen, sowie der Schwierigkeiten bei der Anlieferung problematisch. Bei der nachfolgend beschriebenen Arbeitsweise wird deshalb der Sauerstoff durch flüssigem Stickstoff als Kühlmedium ersetzt, wobei die Temperatur der Anreicherungsäule jedoch durch eine geregelt Heizung von 78 K bis ca. 230 K während der Anreicherung variierbar ist.

Die relative Nachweisgrenze des GC-Analyse einschließlich der Probenanreicherungsapparatur wird stark von der Menge des angereicherten und auf die Analysensäule transferierten Meßobjektes und letztlich damit von dem über die Anreicherungsäule geleiteten Probeluftvolumen bestimmt. Bei der beschriebenen Einrichtung kann das Probeluftvolumen in weiten Grenzen von 20 ml bis zu 500 ml variiert werden. Die Vorwahl des Probeluftvolumens und die weitere Ablaufsteuerung erfolgen z.B. in diesem Fall über das Ablaufsteuergerät Sysmac Typ P0 oder einen Personal Computer vom Typ Apple.

Der Transfer der Probenluft vom Gas-Sammelgefäß zur Anreicherungsäule wird über eine Injektionsnadel und eine Stahlkapillare ohne die sonst übliche zusätzliche Gas-spritze vorgenommen, wodurch die Möglichkeit des Auftretens von Memoryeffekten und Senken vermindert wird.

4.2.3 Probeübernahme aus Gassammelgefäßen

Die in Kapitel 4.2.4 beschriebene Probenanreicherungsapparatur kann dienen zur

- Probeübernahme aus Gassammelgefäßen,
- Probeübernahme aus tränergasgeführten Probenströmen und
- direkten automatisierten Probenahme.

Als Probenahmeverfahren mit einer nachfolgenden Anreicherung kann die Momentprobenahme in Gas-Sammelgefäßen aus Glas (20 bis 2000 ml) nach VDI 3482, Blatt 2 bzw. Blatt 3, angewendet werden. Gas-Sammelrohre mit 2.000 ml Inhalt werden eingesetzt, sobald das Meßverfahren höhere Aufgabevolumenta zur Anreicherung erforderlich macht.

Andere Gas-Sammelgefäße, zum Beispiel Linde-Gasbeutel oder Tedlarbeutel, sind insoweit ebenfalls einsetzbar, wie die Bedingungen des jeweiligen Meßverfahrens es zulassen. Dabei sollen die als Verschluss für die Gas-Sammelgefäße benutzten Septen oder Verschlussklappen jeweils auf ihre Eignung in den Meßverfahren überprüft werden. Allgemein gilt es hier den möglichen Memory-Effekten auf den Materialoberflächen eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

4.2.4 Aufbau der Probenanreicherungs-Vorrichtung

Verwendung findet eine Säule mit 1,0 mm Innendurchmesser und einer Füllung mit Durapak Porasil C/C18 (bzw. Porapak PS) als Sorptionsmaterial auf einer Länge von 2 cm wie in Abbildung 4.2.4 Position 5 dargestellt. Die Temperierung erfolgt durch eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühleinheit, die durch einen Temperaturregler gesteuert wird. Die Kühltemperatur kann im Bereich von 78 K bis 230 K variiert werden.

Die gesamte in Abb. 4.2.4 schematisch wiedergegebene Einrichtung besteht aus

- dem Injektionsnadelanschluß (1) für das Probenahmegefäß (2),
- der wahlweise um einen Trockenfilter oder Selektivfilter (3) ergänzt werden kann,
- dem Gaswegeventil (4),
- der Anreicherungsäule (5) mit der Füllzone für das Sorbens,
- Thermoelement (6),
- Kühleinrichtung (7),
- Sperrventil (8),
- Blende (9),
- Kleinmembranpumpe (10),
- Umschaltventil (11),
- Gasspritze aus Glas (12) und
- Spritzenendkontakt mit Mikroschalter oder Lichtschranke (13).
- Die Kühleinrichtung (7) wird während der Anreicherung über das Ventil (14) mit flüssigem Stickstoff auf die vorgewählte Temperatur gekühlt.

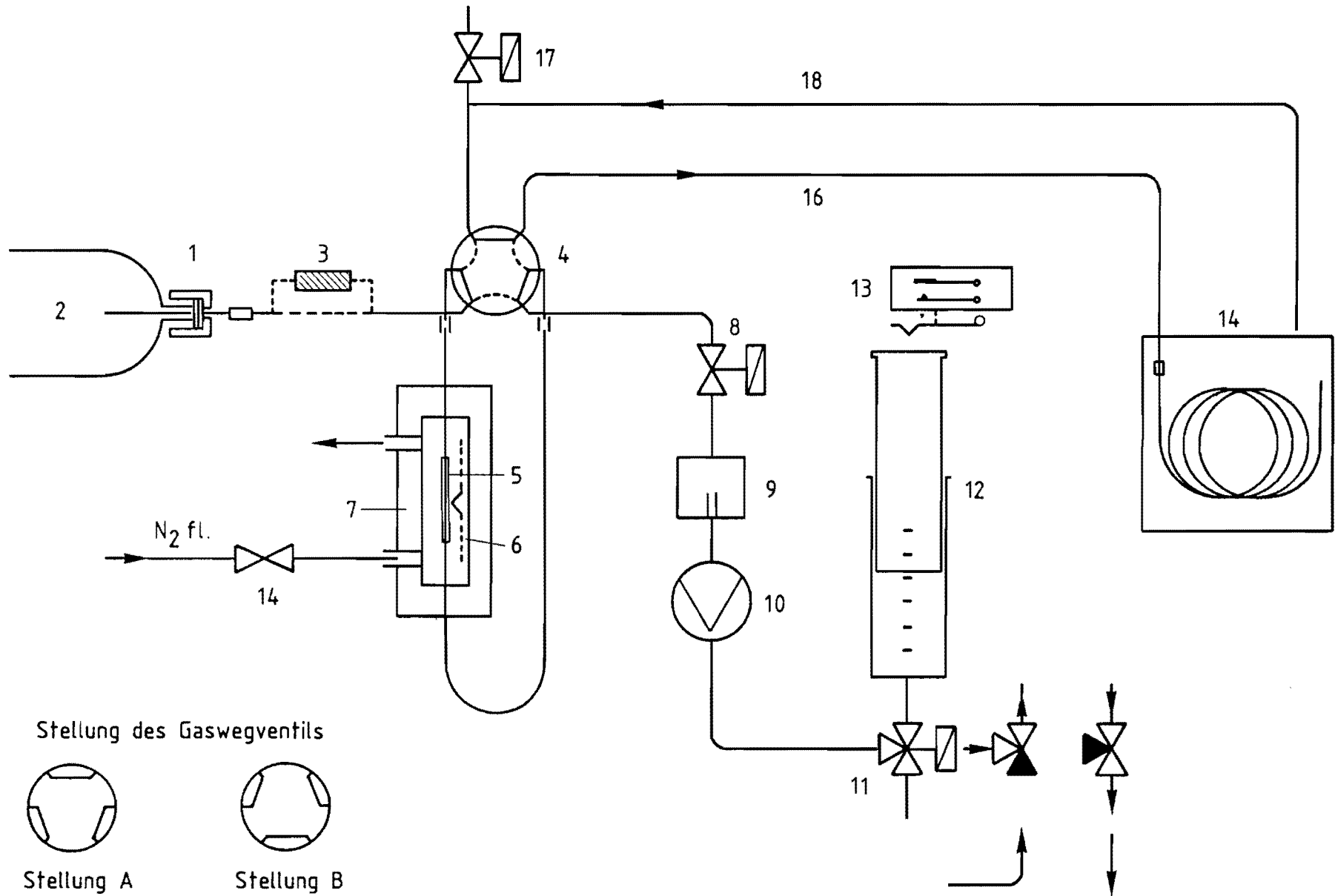


Abb. 4.2.4: Schema der Probenanreicherungs-Vorrichtung

4.2.5 Beschreibung des Probentransfers vom Gassammelgefäß zur Anreicherungssäule

Die Probenaufgabe beginnt nach dem Start des Steuerprogramms, hier zum Beispiel der Ablaufsteuerung Sysmac P0. Die jeweils aktive Position wird hierbei durch Leuchtdioden angezeigt (Kühlen, Probenahme, Probenahmeende, Analyse). Nachdem bei der Gaswegeventilstellung B "Transfer" die Kühltemperatur erreicht ist, wird das Gassammelgefäß (Glasgefäß oder Gasbeutel) mit seiner Septenfläche auf die Injektionsnadel geschoben. Danach wird gleichzeitig das inzwischen angehaltene Steuerprogramm mit dem Start der Pumpe (10 in Abb.4.2.4) fortgesetzt, so daß eine Spülung der Gaswege beginnend bei der Injektionsnadel mit der Probe erfolgt. Nach Umschalten des Gaswegeventils (4) in die Stellung A "Anreichern" wird vom Rechner bzw. Ablaufsteuerung mit der gewünschten vorgewählten Probeluftmenge die Anreicherung gestartet. Durch die Pumpe (10) wird bei geöffneten Magnetventilen (8) und (11) die Probeluft aus dem Probenahmegefäß (8) über die Anreicherungssäule (5) in die Gasspritze (12) befördert, wobei die Strömungsgeschwindigkeit von der Blende (9) begrenzt wird.

Nach der Füllung der Spritze wird durch die Betätigung des Endkontaktes (13) das Ventil (8) geschlossen und das Ventil (11) umgeschaltet, so daß die vertikal angeordnete Spritze (12) sich selbständig entleert und ihr Gas über das Ventil (11) zum Auslaß (15) strömt. Nach dieser Pausenzeit wird der Vorgang der Gasspritzenfüllung und damit die weitere Anreicherung durch den Rechner bzw. die Ablaufsteuerung erneut gestartet. Dieser Zyklus wird fortgesetzt bis zum Erreichen der am Rechner vorgewählten Probeluftmenge, dann endet dieser Ablauf, wobei die Position "Probenahmeende" angezeigt wird.

Eine Spritzenfüllung entspricht einem Volumen von 20 ml. Bei Luftproben mit mittleren Feuchtegehalten können bis etwa 240 ml Probeluft in die Anreicherungssäule überführt werden, danach wird der Probentransfer durch Vereisung unterbrochen. Das bis zum Eintritt dieser Störung durch die Anreicherungssäule geförderte Volumen ist in der Gasspritze gemessen worden. Daher kann nach Ableseung der Teilfüllmenge in der Gasspritze zum Zeitpunkt der Unterbrechung der Anreicherungsvorgang von Hand beendet werden. Die zuvor beschriebene Ablauflogik des Steuerprogramms wartet hier zwangsläufig auf einen manuellen Eingriff. Die Probe kann also auch beim Unterschreiten des vorgewählten Volumens zur GC-Analyse gebracht werden. Bei Einsatz eines Trockenfilters zur Vermeidung der Vereisung kann die Gesamtprobeluftmenge bis zu 500 ml vergrößert werden. Zu beachten ist jedoch immer, daß auch ausgefrorenes CO₂ den Gasweg verstopfen kann.

Durch die Entnahme von Probeluft aus dem Gassammelgefäß entsteht dort ein Unterdruck. Die Volumenmessung erfolgt jedoch durch Füllung der Gasspritze unter atmosphärischen Bedingungen. Deshalb ist die Volumenmessung des Anreicherungsvorganges nur mit einem geringen systematischen Volumenfehler (Volumen der adsorbierten Probenbestandteile) behaftet.

4.2.6 Aufgabe der angereicherten Probe auf die Analysensäule des Gas-Chromatografen

Das Gaswegeventil (4) ist mit dem Kapillar-Gas-Chromatografen über eine flexible Quarz-Kapillare (Innendurchmesser = 0,2 mm) verbunden (16), die bei Verlegung in einer Stahlkapillare über Niederspannungsbeheizung temperierbar ist. Nach Öffnen des Ventils (17) fließt ein Teil des Trägergasstromes (18) in die Atmosphäre ab. Nach dem Umschalten des Gaswegeventils (4) in die Stellung B sowie gleichzeitigem Abschalten der Kühlung wird die Anreicherungssäule auf 338 K (160°C) aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Endtemperatur wird Ventil (17) geschlossen und die gas-chromatografische Analyse sowie der Integrator gestartet. Das Gaswegeventil (4) kann nach kurzer Zeit in Stellung A zurückgeschaltet werden.

4.3 Anwendung für die direkte kontinuierliche Probenahme in teil- u. vollautomatischen Systemen

Anstelle des Gassammelgefäße kann direkt aus der Umgebungsluft oder aus einer Probenahmeleitung im Hauptstromverfahren eine Probe angereichert werden. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich für eine Anwendung in unbemannten Stationen, wobei in der Ablaufsteuerung des Meßplatzes für den Fall der oben beschriebenen Verstopfung der Anreicherungssäule durch Eisbildung über eine Fehlererkennungsroutine die weitere Abarbeitung des Analysenganges angestoßen werden muß.

Auch für die Vermessung von Stichproben kann diese Betriebsweise mit Erfolg eingesetzt werden, wenn ein an die Geometrie der Probenahmegefäße angepaßter automatischer Probenwechsler eingesetzt wird.

4.4 Anwendung in Kombination mit einer thermischen Desorptionseinheit für adsorbierte Proben

Die beschriebene Tiefkühlanreicherung stellt eine praktische Lösung dar, um Probenkomponenten aus Luft anzureichern. Bei Probevolumina von über 200 ml sind bei Meßfahrten, die im Rahmen umfangreicher Erhebungen erfolgen, die Transportvolumina der Probenahmegefäße in ihren Behältnissen ein Handhabungsproblem. Darüber hinaus ist ein möglicherweise nachteiliger Einfluß von Luftfeuchte durch Kondensation in der Anreicherungssäule mit daraus resultierenden Verstopfungseffekten und Beeinflussung der nachfolgenden Analyse zu beachten.

Um diesen Nachteilen ausweichen zu können, des weiteren noch größere Probenmengen anzureichern und damit niedrigere Nachweisgrenzen zu erreichen, wurde zusätzlich eine Anreicherung an Adsorbentien wie Tenax oder Carbotrap mit thermischer Desorption in das Verfahren eingefügt.

Bezüglich der Sorptions- und Desorptions-Eigenschaften von Adsorbentien bei verschiedenen Temperaturen sind eine Reihe von Arbeiten erschienen [29-34], aus denen die maximalen Probenahmevolumina für ausgewählte Substanzen entnommen werden können. Bei Überschreitung dieser Werte tritt ein Durchbruch der jeweiligen Kompo-

nente durch die Adsorptionsschicht auf und das Meßergebnis wird verfälscht.

Bei allen Komponenten ist zudem die Wiederfindungsrate nach den Analyseschritten Sorption und Desorption zu prüfen, da reaktionsfähige Komponenten hierbei teilweise verloren gehen können.

Bauform der Sorptionsrohre

Es wurden Sorptionsrohre aus Glas entsprechend VDI 3482 Bl.6 (siehe Abb.4.4-1) eingesetzt. Die Füllmenge an Sorptionsmaterial betrug bei Tenax TA etwa 150 mg, bei Carbotrap 340 mg. Die maximal möglichen Probenahmeholumina richten sich nach den jeweils zu adsorbierenden Komponenten. Sollen z.B. umweltrelevante chlorierte Kohlenwasserstoffe in Außenluft, beginnend bei Trichlormethan, erfaßt werden, so darf das maximale Probenahmeholumen bei Anwendung von Tenax TA und 25 °C Probenahmetemperatur etwa 0,8 l betragen.

Konditionierung der Probenahmerohre:

Tenax TA:

Spülen mit reinem Methanol;
Ausheizen bei 250 °C unter Trägergasdurchfluß ca. 8 h,
Prüfen auf Blindwertfreiheit und Wiederholung der Prozedur bei zu hohem Blindwert.

Carbotrap:

Ausheizen unter Trägergasdurchfluß bei 300 °C.
Blindwertprüfung wie vorstehend.

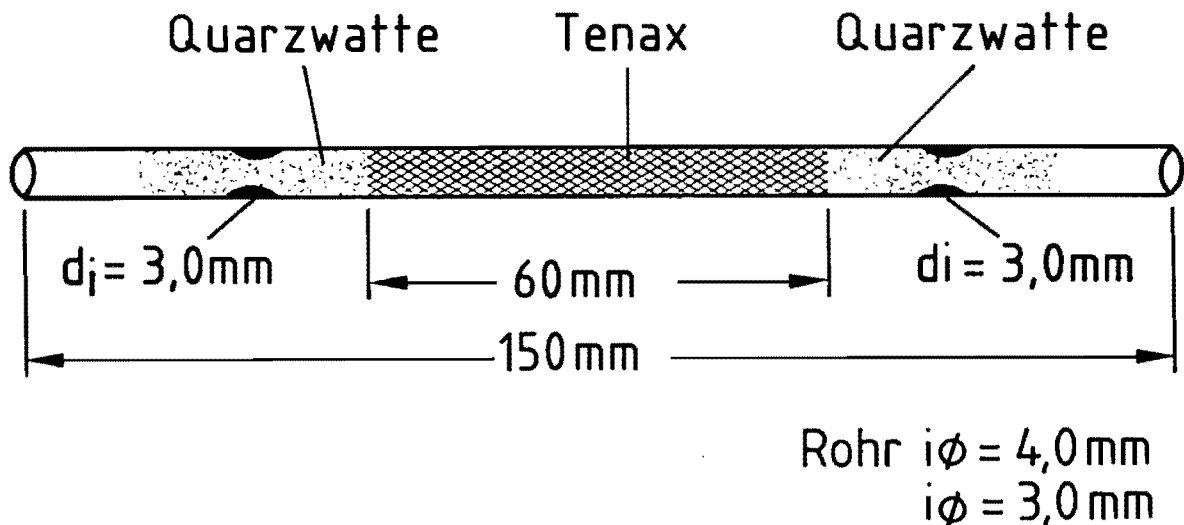


Abb. 4.4-1: Sorptionsrohr

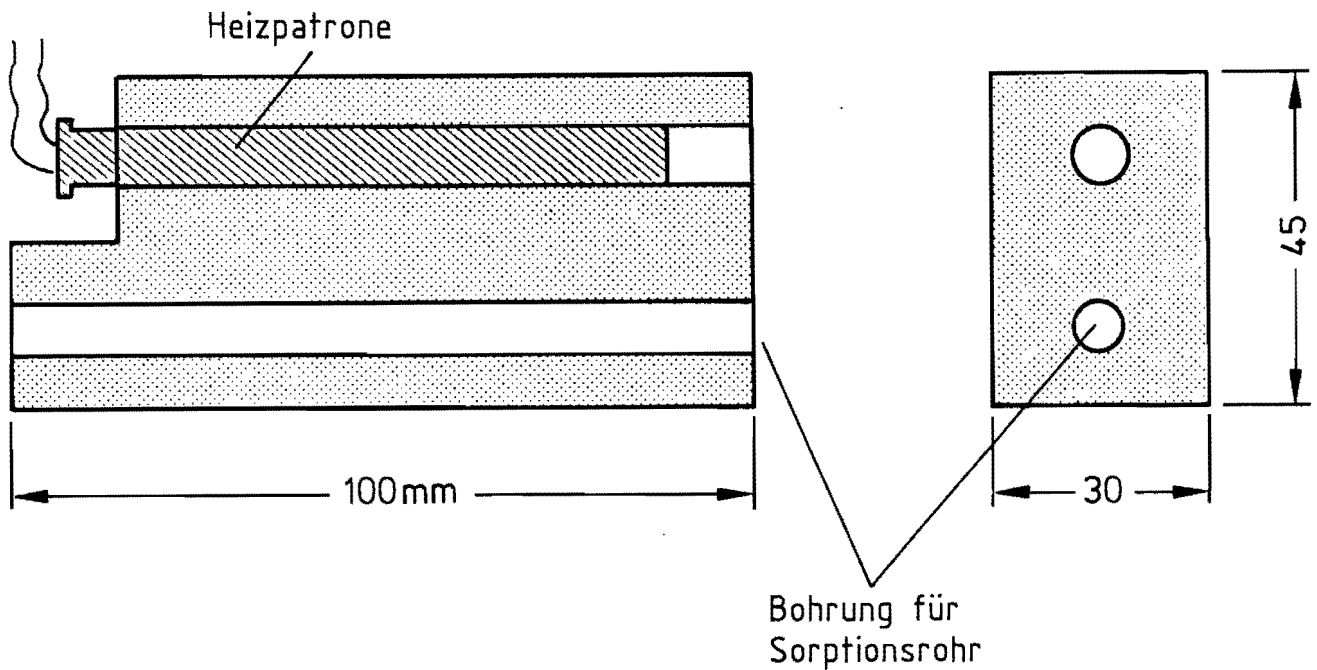


Abb.4.4-2 Aluminiumblockofen

Desorption und Analyse

Die Desorption der Probennehmerohre erfolgt in einem Aluminiumblockofen mit Temperaturregelung (vgl. Abb.4.4-2), der entsprechend Abb.4.4-3 in die Analysenapparatur eingefügt ist. Die Desorption erfolgt durch Aufheizen unter Spülgasfluß, wobei die desorbierten Stoffe in die tiefgekühlte Anreicherungssäule überführt werden. Der in Abb.4.4-3 dargestellte Gasweg zeigt nicht die sonst übliche Probevolumenmessung, da bei konstantem Trägergasstrom für die Probenüberführung jeweils eine gleichbleibende Spülzeit eingestellt wird. Das Probevolumen ist in diesem Fall ja schon während der Stichprobenahme gemessen worden.

Der weitere Analysenablauf entspricht der bereits im Kapitel 4.2.6 beschriebenen Arbeitsweise. Möglich sind auch hier die Anwendungsvarianten der direkten manuellen oder automatisierten Probenahme, der Probenbereitstellung aus Gassammelgefäßen oder der Probenbereitstellung über Sorptionsrohre, die laborextern mit der Probe belegt wurden. Analysenkurven sind der Anlage, Abb.4.4-4 bis 4.4-10, zu entnehmen.

Tabelle 4.4: Beispiel aus Wiederholmessungen

Probenahme: 0,4 -0,6 l auf Tenax-Sorptionsrohren,

Komponente	Verw. Detektor	Anzahl Messwerte	Stand.-abw.. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Massen-Konz. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Hexan	FID	4	7,454	260,62
Heptan	FID	4	7,949	260,62
Oktan	FID	4	7,766	260,62
Benzol	FID	4	4,378	260,62
Benzol	FID	3	2,085	277,98
Toluol	FID	4	5,056	260,62
Toluol	FID	3	2,281	356,44
m-Xylol	FID	4	7,297	260,62
m-Xylol	FID	3	0,672	373,28
Trichlormethan	ECD	8	0,046	0,156
Trichlormethan	ECD	4	0,043	0,218
Trichlormethan	ECD	8	0,134	2,186
Trichlormethan	ECD	3	0,059	2,421
Trichlormethan	ECD	4	0,862	30,234
1,2 Dichlorethan	ECD	3	0,167	5,546
1,2 Dichlorethan	ECD	4	2,257	61,004
1,1,1 Trichlorethan	ECD	4	0,010	0,011
1,1,1 Trichlorethan	ECD	8	0,007	0,023
1,1,1 Trichlorethan	ECD	3	0,028	2,342
1,1,1 Trichlorethan	ECD	8	0,157	2,353
1,1,1 Trichlorethan	ECD	4	0,964	32,453
Tetrachlormethan	ECD	4	0,003	0,014
Tetrachlormethan	ECD	8	0,011	0,031
Trichlorethen	ECD	4	0,003	0,010
Trichlorethen	ECD	7	0,013	0,022
Trichlorethen	ECD	3	0,661	1,56
Trichlorethen	ECD	8	0,493	2,09
Trichlorethen	ECD	4	0,376	13,345
Epichlorhydrin	ECD	4	0,378	1,445
Epichlorhydrin	ECD	8	1,142	3,156
1,2 Dibromethan	ECD	4	0,004	0,075
1,2 Dibromethan	ECD	8	0,045	0,163
Tetrachlorethen	ECD	3	0,340	1,48
Tetrachlorethen	ECD	4	0,529	11,041

Wegen der Ausgabeschwelle im Auswertesystem wurde bei oben stehenden Stoffen die Nachweisgrenze (Nwg) auf ein Prüfgas mit geringen Stoffgehalt [35] bezogen. Mit dem gewählten Aufbau wurden folgende Nachweisgrenzen als 3s erreicht:

Substanz	Stand.abwg [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Prüfgaskonz. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Nwg [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Trichlormethan	0,043	0,218	0,17
Trichlormethan	0,046	0,156	0,18
1,1,1-Trichlorethan	0,01	0,011	0,04
1,1,1-Trichlorethan	0,007	0,023	0,03
Tetrachlormethan	0,003	0,014	0,012
Tetrachlormethan	0,011	0,031	0,044
Trichlorethen	0,003	0,010	0,012
Trichlorethen	0,013	0,022	0,05
Epichlorhydrin	0,38	1,45	1,5
Epichlorhydrin	1,14	3,2	4,6
1,2-Dibromethan	0,004	0,075	0,012
1,2-Dibromethan	0,045	0,163	0,18

4.5 Peakidentifizierung über Rechner-Integrator mit Retentionsindex-Software

In dem angewandten Aufbau wird das Prinzip der 2-dimensionalen Chromatografie angewandt, wobei ein Teil der Probenkomponenten nach Trennung auf der ersten Kapillarsäule auf die zweite Kapillarsäule mit anderer Trennphase überführt und weiter aufgetrennt wird. Bei der Live-Schaltung erfolgt dies in der Weise, daß während eines wählbaren Zeitbereichs, des "Schnittfensters" (Kernschnitt), durch pneumatische Umschaltung der Probenstrom statt zum Monitor-detektor auf die zweite Trennsäule geleitet, weiter aufgetrennt und den Hauptdetektoren zugeführt wird. Dem Zeitbereich des Schnittfensters entspricht ein adäquater Bereich in Retentionsindexeinheiten; Komponenten innerhalb dieses Bereichs werden bei Vorhandensein auf die Säule 2 überführt und folglich in die Gesamtauswertung einbezogen. Im Rechner werden für jede Komponente die Retentionszeiten auf Säule 1 und Säule 2 aus den Retentionsindices der Tabelle 3.5 und den jeweils vorliegenden Rekalibrierdaten berechnet und die Gesamtretentionszeit (Resret-Zeit) auf beiden Säulen ermittelt. Eine Tabelle der Resret-Zeit wird mit den im Gas-Chromatogramm gefundenen Substanzpeak-Retentionszeiten verglichen und eine Zuordnungsliste mit Retentionszeitabweichungen ausgegeben.

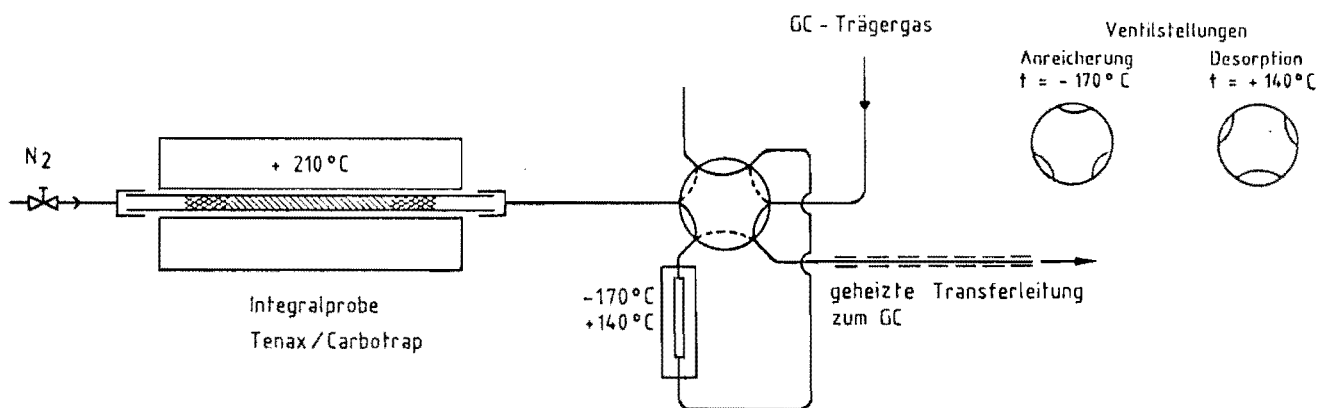


Abb. 4.4-3 Probenaufgabe bei thermischer Desorption

Zur Änderung der Austrittsfolge der Stoffe siehe Abb. 3.3-1 und Abb. 3.3-2.

Im nachfolgenden Ablaufschema werden folgende Abkürzungen benutzt:

RI	Retentionsindex
RI1a	Anfangs RI-Wert = Beginn des Schnittfensters
RI1e	End RI-Wert = Ende des Schnittfensters
RI1	Retentionsindex auf Trennsäule 1
RI2	Retentionsindex auf Trennsäule 2
tR1	berechnete Teilretentionszeit auf Trennsäule 1
tR2	berechnete Teilretentionszeit auf Trennsäule 2
Resret	resultierende Retentionszeit (Gesamretentionszeit)

Ablaufschema des Rechner-Peakidentifizierungsprogramms

=====
für Stoffanzeigen in der Hauptdetektorposition :

1. Übernahme der Schnittfenster Anfangszeit
2. Übernahme der Schnittfenster Endzeit
3. Berechnung des RI1a und RI1e aus den Schnittfensterzeiten (siehe Abb. 3.3-1)
- 4a. Berechnung von tR1 aus RI1
- 4b. Berechnung von tR2 aus RI2
5. Bildung der Resret ($\text{Resret} = \text{tR1} + \text{tR2}$)
6. Vergleich mit im Gas-Chromatogramm gefundenen Peaks nach der Peakfenstermethode
7. Ausgabe der Zuordnungsliste mit Angabe der Retentionszeitabweichung.

Das Programm 'Retentionsindex-Software' wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Programmiersprache Basic geschrieben. Es kann noch ein Jahr nach Erscheinen dieses Berichtes bei der Landesanstalt für Immissionsschutz NRW auf Anforderung bezogen werden. Nachfolgend werden die Auswahlmenüs des Programms vorgestellt.

Auswahlmenü des Rechnerprogramms

Einladen des Arbeitsfiles	0
RI-File in den Arbeitsspeicher laden	1
Aktualisierung des Arbeitsfiles	2
Ermittlung des Korr.Faktors für Säule 1	3
Ermittlung des Korr.Faktors für Säule 2	4
Man. Eingabe der Ret. Zeiten	5
Arbeitsfile abspeichern	6
RI-Berechnung für Säule 2	7
Berechnung der Schnittzeiten	8
Analysenauswertung	9
Auswertung Analyse 1	A

Die Menüpunkte 0-8 aktivieren Hilfsprogramme, die zum Aufbau des Arbeitsfiles erforderlich sind. In den Arbeitsfile werden alle Auswerteparameter aufgenommen. Die einzelnen Menüpunkte werden nachfolgend kurz erläutert:

Menüpunkt Erläuterung

- 0) Der Arbeitsfile enthält alle zur Auswertung notwendigen Bezugsretentionszeitwerte der n-Kohlenwasserstoffe dieser Applikation (siehe Kapitel 4.1) und sonstiger zur Auswertung notwendiger Parameter.

- 1) Einladen der Retentionsindexliste von Diskette in den Arbeitsspeicher.
- 2) Aktualisierung der Daten im Arbeitsfile über Analysen-Retentionszeitlisten von Testproben mit C4 bis C15 n-Kohlenwasserstoffen.
- 3) und 4) Ermittlung von Faktoren zur Retentionszeitkorrektur aufgrund der Steuerdruckeinflüsse bei Anwendung der Live-Schaltung.
- 5) Manuelle Eingabe der Retentionszeiten der Testanalysen. (Nur bei Änderung von Geräteparametern erforderlich).
- 6) Abspeichern des Arbeitsfiles auf Diskette nach Änderungen.
- 7) Berechnung des Retentionsindex von Substanzen auf Säule 2 aus Analysenläufen.
- 8) Berechnung der erforderlichen Schaltzeiten für die Live-Schaltung bei vorgegebenen Komponenten.
- 9) Analysenauswertung

Tabelle 4.5-1: Programmteil Analysenauswertung

Bildschirmdialog-Text	Erläuterung
PROGR. LADEN DES ARBEITSFILES VON DISC FILE = F-AR... ARBEITSFILE F-AR532/33 07:52:20 26/04/88	- Laden des Arbeitsfiles
EINLADEN DER ANALYSE B MIN. PEAKFLAECHE ? B597 0640 270588	- Einladen des Analysen Resultat-Files der auszuwertenden Analyse
UMSCHALTZEIT VON CUT AUF SR (BEI START MIT SR = 0!) 474 UMSCHALTZEIT VON SR AUF CUT UMSCHALTZEIT VON SR AUF CUT 546	- Eingabe der maßgebenden Cut-Schaltzeiten in sec
REFERENZPEAK FUER SAEULE A J/N ? 1 LADEN VON A. C J/N 659.408343 714.014775 INDEXFILE = LI... INDEXFILE = LI... LI87 12.08.88	- Ggf. Eingabe eines Referenzpeaks zur Retentionszeitkorrektur
SORTIERL. K2 PEAK KOMPONENTENZUORD. RT-FENSTER+/-% = RT-FENSTER+/-% = 5	- Eingabe des Retentionszeit- fensters in %
	- Aufruf des Indexfiles

Tabelle 4.5-2: Analysenauswertung (Ausdruck)

-- KOMPONENTENZUORDNUNG --

Spalte 1	2	3	4		5	6	7
438,4	2,31	*					
889,6	2,20	880,4	1,04	27	HEPTAN	700,0	700,0 ,00
1035,2	,12	**					
1136,4	13,08	099,6	3,34	22	TRICHTLORETHEN	681,4	1048,6 ,00
		1138,5	-0,18	26	METH,METHACRYLAT	700,0	1054,4 ,00
1307,2	166,21	1263,6	3,45	24	1,4-DIOXAN	685,5	1125,0 ,00
1782,4	201,55	1783,0	-0,04	25	EPICHLORHYDRIN	695,4	260,7 ,00
		1822,1	-2,18	25	EPICHLORHYDRIN	695,4	1260,7 ,00

Spalte 1 | gefundene Retentionszeit (sec.)
 Spalte 2 | gefundene Peakfläche
 Spalte 3 | aus RI-Daten berechnete Retentionszeit
 des Substanzvorschlages
 Spalte 4 | rel. Retentionszeitabweichung zwischen
 gefundenem Peak und Substanzvorschlag
 Spalte 5 | Komponente
 Spalte 6 | Tabellenwert des Ret. Index der Komponente auf Säule 1
 Spalte 7 | Tabellenwert des Ret. Index der Komponente auf Säule 2
 * | Es wurde keine Komponente zugeordnet
 ** | Keine Komponentenzuordnung aufgrund zu kleiner Peakfläche

Die Bearbeitung erfolgt entsprechend dem beigefügten Beispiel in Tabelle 4.5-1 und 4.5-2. Nach Eingabe der erforderlichen Filenamen und sonstigen Eingabedaten wird ein Auswerteprotokoll ausgedruckt, in dem zu den im Gas-Chromatogramm gefundenen Peaks Identifizierungsvorschläge gemacht werden, sofern die aus den Retentionsindices berechneten Retentionszeiten der Substanz innerhalb des vorgegebenen Retentionszeitfensters liegen. Wird dieses einer Substanz zugeordnete Auswertefenster sehr groß gewählt, so sind bei dicht aufeinander folgenden Peaks und ähnlichen Retentionszeiten Mehrfachnennungen von Substanzvorschlägen möglich. Die relative Abweichung zwischen Peak und jeweiligem Substanzvorschlag ist jedoch unterschiedlich, sie wird vom Programm ausgegeben und kann zur weiteren Beurteilung als Kriterium benutzt werden.

Bei jeder Analyse werden einige Probenbestandteile nach der Trennsäule 1 auf dem Monitordetektor angezeigt. Diese Chromatogramme können zusätzlich über das Programm

"Auswertung Analyse A"

bearbeitet werden.

4.6 Mittelwertprobenahme

Bei der Analyse von Außenluft mit dem Meßverfahren nach VDI 3482 Blatt 2 und 3 werden in Gassammelgefäßen Momentproben genommen. Zur Berechnung eines 30-Minutenmittelwertes sind daher fünf bis sechs Momentproben erforderlich. Aufgrund der für eine Probe aufzuwendenden Analysenzeit von 20 bis 60 Minuten bedeutet dies einen außerordentlichen Zeitaufwand bei den Analysen der Proben.

Die Mittelwertprobenahme hat zum Ziel, einen 30-Minutenmittelwert aus einer Probe mit gleicher Aussagekraft zu erzeugen und damit erheblichen analytischen Aufwand einzusparen.

4.6.1 Mittelwertprobenahme in Gassammelgefäßen

Grundlage für die Mittelwertprobenahme mit Gassammelgefäßen ist das Prinzip der exponentiellen Verdünnung, nach der vielfach Prüf-gase im ppb- und ppm-Bereich hergestellt werden [36].

Die Mittelwertprobe soll in dieser Analogie durch kontrollierte Ausspülung definierter Teilvolumen einer als Startpunkt gesetzten Momentprobe erreicht werden. Unter einer Momentprobe wird hier die Spülung des Probengefäßes mit hoher Luftströmung über etwa 120s verstanden, wobei ein vielfacher Gasaustausch im Gefäßvolumen erreicht werden muß.

Nach der Momentprobe werden weitere fünf Proben zeitlich gleichmäßig über 30 Minuten verteilt in dasselbe Gassammelgefäß gesogen. Mit der ersten Zumischung von Probeluft zur Momentprobe wird die Hälfte des Volumens des Gassammelgefäßes durch die neue Probe ersetzt. Das Teilvolumen jedes Probenanteiles ist somit gleich und das Probevolumen enthält nach Durchmischung den mittleren Gehalt aus beiden Proben. Letztlich müssen also alle Teilvolumina der zugemischten und der Startprobe gleich sein (siehe Tabelle 4.6.3).

Die technische Durchführung der Befüllung eines Gassammelgefäßes wird durch eine ablaufgesteuerte Probeluftförderung möglich, die neben einem geringen ununterbrochen geförderten Volumenstrom zwei weitere über Magnetventile geschaltete Volumenströme anbietet.

Zur Prüfung der Wirksamkeit dieser Art der Gefäßbefüllung wurde für den Probenahmeablauf zunächst die Probe aus sechs Teilproben zusammengesetzt. Die Prüfung wurde an Prüfgasen mit kontinuierlich schwankenden - aber bekannten - Gehalten und an Außenluftproben vorgenommen.

Prüfung an Prüfgas mit wechselndem Beimengungsgehalt:

Für diese Experimente wurde ein Prüfgas aus zwei Luftströmen gemischt. Ein Gasstrom enthielt keine Beimengungen (Nullgas), der andere enthielt Beimengungen in bekannter Konzentration jeweils nur über bestimmte Zeitabschnitte. Die Länge der Zeitabschnitte wurde in beliebiger aber bekannter Folge kontinuierlich variiert.

Eine statistische Auswertung von virtuellen Proben aus einem Prüfgasgemisches, das aus einem Nullgas und wechselnden Anteilen eines Prüfgases mit Beimengungskonzentration erzeugt wurde, unter dem Gesichtspunkt von 80 Momentproben in 30 Minuten (Probennahmezeit 20 sec., keine Pause zwischen den Proben) ergab einen Mittelwert von 0,4648 Anteilen des Prüfgases mit der Beimengung am Gesamtgasstrom unter den gewählten Bedingungen. Die rel. Standardabweichung aus diesen berechneten quasi Momentproben betrug $\pm 48,2\%$.

Der zeitliche Prüfgaskonzentrationsverlauf wurde durch ein wiederholt ablaufendes Steuerprogramm vorgegeben. Die Prüfgaskonzentration schwankte während der Cycluszzeit von 35 Minuten zwischen 0 und $114,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. An diesem Prüfgas wurden Analysen unter Einsatz des Mittelwertprobenahmeegeräts durchgeführt (siehe Tabelle 4.6.1-1 in der Anlage)

Der jeweilige Sollwert errechnete sich aus der registrierten prozentualen Einschaltzeit des Mischventils und der bekannten Prüfgaskonzentration bei 100% Einschaltzeit. Bei 61 durchgeführten Analysen ergab sich für die Wiederfindungsrate W ein Mittelwert von

$$W = 1,018$$

bei einer relativen Standardabweichung von $+ 10,5\%$. Die Wiederfindungsrate war wider Erwarten trotz nicht idealer Gefäßformen gut und die Streuung zufriedenstellend.

Prüfung an Außenluft:

Auf einem Kraftfahrzeughof wurden parallel eine Mittelwertprobe und fünf bzw. sechs Momentproben über den Zeitraum von 30 Minuten gezogen. Bei einigen Messungen wurde zusätzlich eine Probenahme in Tedlarbeuteln (Fa.Alltech, 8025 Unterhaching) bei konstanter Probenahmestromung durchgeführt (siehe Tabellen 4.6.1-2 in der Anlage und 4.6.1-3).

Im Vergleich zu dem rechnerischen Mittelwert aus den Momentproben einer Halbstundenmeßzeit ergaben sich folgende mittlere Wiederfindungsraten für die Mittelwertproben:

Die Mittelwerte der Momentproben wurden in Abhängigkeit von der Streuung der Einzelwerte in Streubereichsklassen eingegordnet. Für den Streubereich von 20 bis 40% betrug die mittlere Wiederfindungsrate für die Mittelwertprobe bezogen auf den Momentprobenmittelwert

$$W = 1,104$$

mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 19,5 \%$.

Für einen Streubereich von 40 bis 100 % bei den Momentprobenahmen ergab sich eine mittlere Wiederfindungsrate für die Mittelwertprobe von

$$W = 1,208$$

bei einer relativen Standardabweichung von $\pm 28,4 \%$.

4.6.2 Vergleich verschiedener Verfahren zur Ermittlung von $1/2$ h-Mittelwerten bei Einsatz des Analysenverfahrens nach VDI Richtlinie 3482 Blatt 2 und 3.

Folgende Verfahren wurden miteinander verglichen [52]

1. Mittelwertprobenahme in Gassammelgefäßen.
2. 5 Momentprobenahmen nach VDI 3482, Blatt 2, im Zeitraum von 30 min. mit rechnerischer Mittelwertbildung.
3. Probenahme in evakuierten Gassammelgefäßen (aus Glas) nach VDI 3482, Blatt 2 oder 3, mit einer linearen Befüllung über den Probenahmezeitraum durch Einsatz einer "kritischen Düse", weiterhin hier als Probenahme mit evakuierten Gefäßen (PEG) bezeichnet.

In dem Versuch wurde in einem geschlossenen Raum die Atmosphäre zur Erzeugung von zeitlich inkonstanten Konzentrationen mit n-Pentan und Benzol beaufschlagt.

Wie aus den 5 über Momentprobenahme erhaltenen Analysen zu ersehen ist, schwankt bei diesen beiden Komponenten die Konzentration.

Die gefundenen Meßwerte über Mittelwertprobenahme und PEG liegen relativ nah zusammen, während der durch Rechnung aus 5 Momentprobemeßwerten gebildete Mittelwert etwas stärker abweicht, was aus der möglichen Erfassung von extremen Konzentrationsspitzenwerten verständlich ist.

Der Vergleich hat damit gezeigt, daß sowohl die Mittelwertprobenahme über die Methode der Befüllung evakuierter Gassammelgefäße mit Volumenstrombegrenzung durch kritische Düsen als auch die Befüllung über das Mittelwertprobenahmegerät zu gleichwertigen Meßergebnissen führen und somit die Mehrfachprobenahme mit Momentproben für einen Halbstundenmittelwert ersetzen können.

Tabelle 4.6.2: Vergleich von Mittelwertprobenahmen

Momentprobenahme-Meßwerte							xmi	xmi-p	PEG
Nr.	1. 2.	3.	4.	5.	X(1-5)				
min	3	8	13	18	23				
Komponenten:									
Methan	1,47	1,5	1,6	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6	
Ethan	,017	,017	,013	,015	,017	,016	0,017	0,016	
Ethen	,014	,015	,010	,012	,015	,013	0,013	0,012	
Ethin	,006	,005	,005	,004	,006	,005	0,005	0,006	
Propan	,029	,029	,022	,023	,026	,026	0,027	0,028	
Propen	,007	,009	,006	,007	,009	,008	0,005	0,005	
C4-Verb.	,080	,075	,061	,058	,069	,069	0,059	0,056	
C5-Verb.	,63	11,4	9,50	9,7	9,4	8,2	8,5	8,2	
C6+Verb.	1,26	1,23	,88	,97	1,10	1,09	0,79	0,77	
Benzol	,26	,25	11,9	11,7	8,67	6,56	7,65	7,30	
Toluol	,045	,045	,037	,041	,040	,042	0,047	0,044	
C8-Arom	,21	,21	,23	,25,	19	,22	0,27	0,24	
Diethyl- ether	1,09	,99	1,60	1,78	1,79	1,85	1,64	1,6	

xmi = Mittelwert der Momentproben-Meßwerte 1 bis 5, xmi-p = Mittelwertprobenahme; krit.Düse (PEG)= Probenahme nach der Technik der kritischen Düsen, Ergebnisse in mg/m³

4.6.3 Gerätebeschreibung und Anwendung

Das Mittelwertprobenahmegerät besteht in seinen wesentlichen Funktionselementen aus einer Ablaufsteuerung, hier Sysmac P0, einer Membran-Vakuumpumpe, Vakuumkonstanter, ein dreifacher Satz von Strömungsbegrenzerblenden und Magnetventilen sowie einem Gehäuse.

Für die Probenahme mit dem Mittelwertprobenahmegerät in Gassammelgefäßen werden folgende Geräte und Betriebsmittel benötigt:

- Mittelwertprobenahmegerät mit geladenem Ablaufprogramm. Das Ablaufprogramm ist durch eine Pufferbatterie gesichert.
- Zur Stromversorgung ist für das Probenahmegerät eine Netzspannung von 220 V erforderlich
- Gassammelgefäß aus Glas nach VDI 3482 Blatt 2+3 mit bekannten Volumen (VG)

- Transportbehälter für die Gassammelgefäße
- Thermometer
- Stativmuffe
- Stativklammer
- Ablaufprogramm (vgl. Tabelle 4.6.3)

Vorbereitung der Gassammelgefäße:

- Reinigung der Gassammelgefäße gemäß VDI 3482 Blatt 2+3
- Errechnung des jeweiligen Ladevolumens (KV) für ein Gassammelgefäß nach

$$KV = \frac{VG (ml) * 1000}{240} - 200$$

Das Ladevolumen wird als Eingabegröße für die Ablaufsteuerung des Mittelwertprobenehmers benötigt. Die hier eingesetzte Ablaufsteuerung von Sysmac erlaubt nur dreistellige Eingabegrößen über ein Zehngangpotentiometer. Die eingesetzten Gassammelgefäße sollten von der Produktion ein Volumen von 240 ml besitzen. Das tatsächlich ausgeliterte Volumen der Probenahmegefäße (VG) wird daher mit obiger Formel auf die Eingabegröße (Ladevolumen KV) umgerechnet.

Das Probenahmegerät benutzt zur Füllung eines Gassammelgefäßes drei unterschiedliche Volumenströme. Die Volumenströme werden über thermostatisierte Volumenstrombegrenzer eingestellt. Es ist Ziel der Probenahme mit diesem Gerät, jeweils gleiche Volumenanteile der fiktiven Einzelproben am Ende der Probenahmezeit in dem Gassammelgefäß zu haben. Um dieses Ziel auch bei Verwendung von Gassammelgefäßen mit unterschiedlichem Volumen annähernd mit den festgelegten Volumenströmen zu erreichen, wird die Zeitdauer des ablaufgesteuerten Probenahmevolumenstromes angepaßt. Dies geschieht durch Einstellung des Ladevolumens (KV) und der Temperatur zu Beginn der Probenahme.

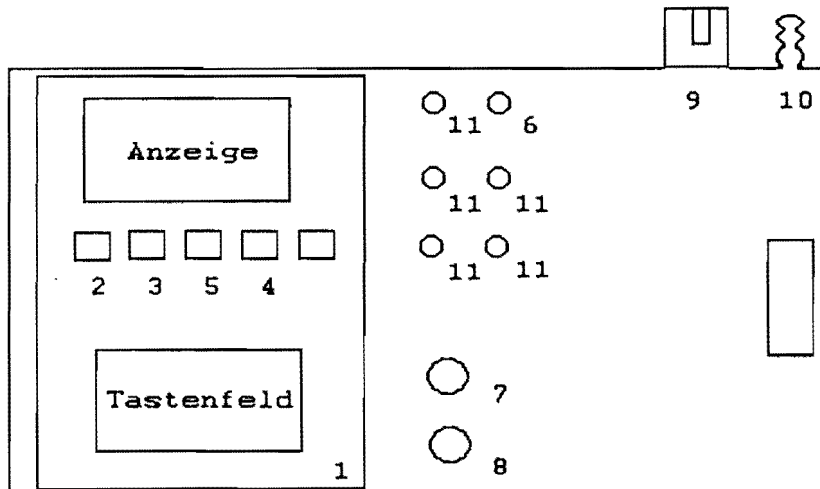


Abb. 4.6.3: Frontansicht Mittelwertprobenehmergerät

Das Bedienfeld des Probenahmegerätes ist in der Abb.4.6.3 schematisch dargestellt. Es bedeuten :

- (1) Linker Einschub : Ablaufsteuerung mit Schritt- und Befehlsanzeige
- (2) Betriebsschalter Automatik
- (3) Schalter zur Freigabe der Steuersignale
- (4) Starttaste
- (5) Resettaste
- (6) Hauptschalter
- (7) Potentiometer zur Einstellung des jeweiligen Ladevolumens (KV) des Gassammelgefäßes
- (8) Potentiometer zur Einstellung der Temperatur am Probenahmeort
- (9) Halter für eine Stativstange
- (10) Ansaugstutzen
- (11) Schalter und Tasten für Wartungsarbeiten und Justierungen. Sie werden bei der Probenahme nicht benötigt.

Zur Probenahme sollen nachbezeichnete Schalter eingestellt werden:

- Schalter (2) in Stellung auto
- Schalter (3) in out on
- Die Taste " Start " (4) wird zum Starten des Probenahmeablaufs benutzt.
- Reset (5) ggf. zum Rückstellen des Programms auf den Startpunkt benutzen.

Das Probenahmegerät wird an die 220 V - Versorgung angeschlossen und mit dem Hauptschalter eingeschaltet. Nach ca. 10 min Wartezeit bis zur Einstellung der Solltemperatur der Thermostatisierung für die Volumenstrombegrenzer kann mit der Probenahme begonnen werden. Das Gassammelgefäß kann an der vorgesehenen Stativstangenhalterung (9) des Probenahmegerätes mit Muffe und Stativklammer befestigt werden. Die Auslaßöffnung des Gassammelgefäßes wird an der Saugleitung (10) angeschlossen.

Der Volumenkenwert wird am Potentiometer (7) eingestellt. Die mit einem Thermometer in der Nähe des Gassammelgefäßes gemessene Temperatur wird am unteren Potentiometer (8) eingestellt.

Durch Drücken der Starttaste (4) am Steuergerät wird der Probenahmeprozess eingeleitet.

Die Probenahmezeit beträgt etwa 26 bis 30 min. Sie ist abhängig von dem Volumen des Gassammelgefäßes und der Temperatur bei der Probenahme.

Nach dem Rücksprung der Anzeige auf den Wert 0 am Steuergerät ist die Probenahme beendet. Die Gassammelgefäße werden abgenommen und beidseitig mit Verschlusskappen verschlossen.

Das Probenahmegerät kann nun für eine weitere Probenahme eingesetzt werden.

Der Ablauf der Probenahme (Beispiel in Tabelle 4.6.3) beginnt mit dem Betätigen der Starttaste (4), dadurch wird im Steuermodul ein Ablaufprogramm gestartet, das zunächst die Spülung des Gassammelgefäßes mit einem kräftigem Luftstrom über etwa 2,5 Minuten veranlaßt. Während der restlichen Probenahmezeit wird mehrmals auf einen normalen Probenahmeluftstrom geschaltet. Dadurch wird jeweils ein definierter Anteil der Probe im Gassammelgefäß durch weitere Außenluft ersetzt. Mit der derzeitigen Ablaufprogrammierung liegt am Ende der Probenahme eine Mittelwertprobe entsprechend 6 Einzelprobenahmen vor. Die Volumenanteile der fiktiven Einzelproben im Gassammelgefäß sind gleich.

Nach der Startspülung des Gassammelgefäßes wird unabhängig von der ablaufgesteuerten Probenahmestromung während der gesamten restlichen Probenahmezeit eine sehr geringe Luftmenge in das Gassammelgefäß gefördert. Dies dient der Verhinderung der Rückdiffusion von Probenteilen durch die Einlaßöffnung des Gassammelgefäßes.

Tabelle 4.6.3: Zeitfolge im Ablaufprogramm für die Mittelwertprobenahme (Gassammelgefäßvolumen 240 ml)

Spalten-Nr.						
1 Nr.	2 min	3 Typ	4 min	5 min	6 ml	7 ml
1	0/4,5	S D Z	0/2,5 2,01/4,5 2,01/4,5	2,5 2,5 2,5	4000 16,7 137,2	4154
2	4,51/9,0	D	4,51/9,0 6,52/9,0	4,5 2,48	30,09 136,1	166,2
3	9,01/13,5	D Z	9,01/13,5 12,27/13,5	4,5 1,23	30,09 67,49	97,58
4	13,51/18,0	D Z	13,51/18,0 17,29-18,0	4,5 0,71	30,09 38,96	69,05
5	18,01/22,5	D Z	18,01/22,5 22,07/22,5	4,5 0,43	30,09 23,59	53,68
6	22,51/27,0	D Z	22,51/27,0 26,75/27,0	4,5 0,25	30,09 13,72	43,81

Kurzerläuterungen zur Tabelle 4.6.3

Spalte 1 : Teilproben-Nr.

Spalte 2 : Zeitbereich der Teilprobe Beginn /Ende (min)

Spalte 3 : Geschaltete Blenden-Strömungen

S = 2000 ml/min D = 6,68 ml/min Z = 54,87 ml/min

Spalte 4 : Einschaltzeitbereich der jeweiligen Blendenströmung von bis (min)

Spalte 5 : Zeitdauer (min)

Spalte 6 : Sich ergebende Einzelvolumina (ml)

Spalte 7 : Volumen in der Teilprobe

5. Prüfgasfelder

Für den gegenwärtigen Stand der Technik zur Herstellung von Prüfgasen mit Konzentrationen im ppt- und unteren ppb-Bereich gilt, daß für den ppm- und mittleren ppb-Konzentrationsbereich verschiedene Verfahren [37-44] zur dynamischen Erzeugung von Prüfgasen mittlerweile beschrieben sind bzw. in Form verschiedener kommerziell vertriebener Geräte zu erhalten sind.

Bei Anwendung dieser Verfahren im ppt- und unteren ppb- Bereich treten jedoch vielfach Schwierigkeiten auf, insbesondere wenn diese Prüfgase die Anforderungen eines primären Standards erfüllen sollen.

Um den geforderten Konzentrationsbereich zu erreichen, ist eine mehrstufige Arbeitsweise bei der Prüfgasanlage erforderlich; dies bringt jedoch zusätzliche Fehlermöglichkeiten. Die relativen Streuungen der einzelnen Komponenten zur Volumenstrommischung der Prüfgasanlage addieren sich, so daß die relative Unsicherheit der Konzentration des Prüfgases entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz [45] ansteigt. Um hier nicht durch weitere technische Vorrichtungen die Zahl der Fehlerquellen zu erhöhen, wurde für das Erfordernis der Verdünnung von Prüfgasströmen verdampfbarer organischer Stoffe, die mit dem Kapillardosierer erzeugt werden sollten, eine Nachverdünnung gewählt, die dem Prinzip des Kapillardosierers ähnelt.

Die Einrichtung soll die Nachverdünnung von Prüfgasen um einen hochkonstanten Verdünnungsfaktor ermöglichen. Umgebungseinflüsse wie die Raumtemperatur und der atmosphärische Luftdruck sowie die Einflüsse peripherer Geräte wie z.B. der Regeldruck von Druckminderern oder der Rückdruck durch angeschlossene Geräte auf den Verdünnungsfaktor sollen unbedeutend bleiben.

Die Überwachung dynamisch erzeugter Prüfgase muß auch bei einfachen Aufbauten möglich sein. Dazu wird ein Prüfaubau mit geeigneten technischen Einrichtungen beschrieben.

5.1 Nachverdünnungseinrichtung für Prüfgase mit Verdünnungsfaktoren von etwa 500 bis 50.000

Die Einrichtung besteht aus zwei Gaswegen (Abb.5.1), die beide mit 0,25 bar Vordruck betrieben werden. Im Beimengungsgasweg befindet sich die Dosierkapillare für das Beimengungsgas hoher Konzentration. In dem zweiten Gasweg, dem Grundgasweg, befindet sich ein Strömungswiderstand für das Verdünnungsgas. Der Strömungswiderstand für das Verdünnungsgas ebenso wie die Dosierkapillare sollen das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz [46] für laminare Gasströmungen erfüllen. Die Überschussmengen beider Gase werden über einen gemeinsamen Abströmregler geführt, so daß Druckdifferenzen über die Strömungswiderstände beider Gaswege identisch bleiben. Mit dieser Anordnung der Gaswege in der Nachverdünnungseinrichtung wird eine Minimierung der Fehler erreicht.

Die Dosierkapillare mit bekanntem Kapillarendurchmesser und bekannter Kapillarenlänge erfüllt aufgrund der vorliegenden Gasströmung voll das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz, während bei dem Strömungswiderstand (11 in Abb.5.1) für das Verdünnungsgas bei der gewählten Ausführung (Frittenrohr mit Glasperlenfüllung) die für die Berechnung der Strömung erforderlichen Parameter "wirksamer Durchmesser" und Länge nicht bekannt sind. Eine Ermittlung der unbekannt Parameter erfordert in diesem Fall einen hohen Vermessungsaufwand, so daß stattdessen nach Einbau des "Glasperlenströmungswiderstandes" in die Verdünnungs-vorrichtung der damit bei einem eingestellten Druck erreichbare Gasstrom exakt vermessen wird. Auf diesen Druck wird nun für die Berechnung anderer Gasströme Bezug genommen, wenn durch Veränderung des Druckes eine andere Gasströmung eingestellt wird. In der Tabelle 5.1 werden die experimentell ermittelten Abweichungen aufgeführt, die nach einer Druckänderung gegenüber dem Bezugsdruck zwischen dem berechneten und dem gemessenen Gasfluß vorliegen.

Beispielsweise weicht der gemessene Gasfluß bei einer Druckänderung von 40 % nur um +0,6 % vom nach Hagen-Poiseuille berechneten Wert ab. Die Einflüsse durch Änderung des Luftdrucks und eines möglichen Gegendruckes sind vernachlässigbar, da diese Änderungen sich auf beide Gaswege gleichartig auswirken. Die Änderung der Raumtemperatur bewegt sich normalerweise nur innerhalb kleiner Differenzen, so daß die Temperaturanpassung zwischen den beiden Strömungswiderständen zu keinem beachtenswerten Temperatureinfluß führt. Letztlich kann man im Alltagsbetrieb von diesen Ergebnissen ausgehend erwarten, daß bei einer Druckkonstanz von $\pm 2\%$, das ist die übliche Reproduzierbarkeit der Druckregler, die Abweichung vom berechneten Wert des Verdünnungsfaktors bei etwa $\pm 0,03\%$ liegt.

Die Dosierkapillaren sind leicht auszutauschen. Mit einer Dosierströmung von etwa 200 ml/h und einem Verdünnungsstrom von 100 l/h resultiert ein Verdünnungsfaktor von etwa 500. Mit einem Dosierstrom von 2 ml/h über die Dosierkapillare wird der Verdünnungsfaktor 50.000 erreicht.

Tabelle 5.1: Frittenrohr-Strömungswiderstände mit einer Füllung aus Glaskugeln, Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz

Spalte: 1 Typ	2	3	4	5	6
A	250	250	116 (Bezugsmessung)		
A	250	300	142,1	-0,44%	0,044%
A	250	200	92,0	+1,01%	0,1 %
B	250	250	96,2 (Bezugsmessung)		
B	250	400	161,9	-1,35%	0,045%
B	250	150	54,8	+0,6 %	0,03

Erläuterungen zu den Kurzbezeichnungen in der Tabelle 5.1:

Eingesetzte glaskugelgefüllte Strömungswiderstände

Typ	Innendurchmesser	Länge	Verwendete Glasfritten
A	11 mm	180 mm	2x D3 / 30 mm
B	25 mm	170 mm	2x D3 / 25 mm

- Spalte 1 : Strömungswiderstand Typ A oder B
 Spalte 2 : Bezugsdruck, bei dem der Gasstrom exakt vermessen wurde.
 Spalte 3 : Druck (mbar)
 Spalte 4 : gemessener Volumenstrom (l/h)
 Spalte 5 : Abweichungen (%) des gemessenen Volumenstromes gegenüber einem nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz berechneten Wert
 Spalte 6 : extrapolierte Abweichungen bei 2 % Druckänderung

Die Vergrößerung von Oberflächen in einem Eichgassystem, in dem Eichgase mit Beimengungen erzeugt werden, deren Gehalte im Spurenbereich liegen, muß immer auch auf mögliche Memory- und Sorptions-effekte überwacht werden. Als Material für die Dosierkapillare und den Strömungswiderstand wird Glas verwendet, so daß hier der mögliche Einfluß durch Sorptionen oder Desorptionen der Beimengung bzw. von Beimengungen im Grundgas gering bleibt.

Die zu dosierende Beimengung muß gasförmig in einem Prüfgas vorliegen. Dieses wird als Dosiergas mit Hilfe einer Metallbalgpumpe auf das erforderliche Druckniveau von 0,25 bar gebracht. Bei empfindlichen und reaktiven Komponenten wäre hier ein Einfluß möglich. Die alternative Verwendung einer Teflon-Membran-Pumpe bietet sich dort als Lösung an.

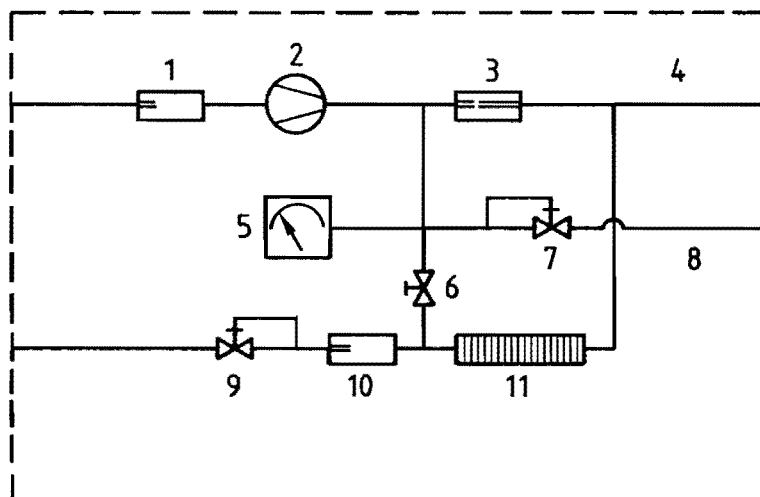


Abb.5.1: Gaslaufplan Nachverdünnung

- 1 Blende zur Strömungsbegrenzung des Prüfgases
- 2 Metallbalgpumpe
- 3 Dosier-Kapillare (Glas)
- 4 Prüfgasausgang der Mischeinrichtung
- 5 Manometer
- 6 Ventil
- 7 Abströmregler für Gasüberschüsse
- 8 Verdünnungs(Grund)gas- und Prüfgasüberschuß
- 9 Druckminderer für Verdünnungs(Grund)gas
- 10 Blende
- 11 Strömungswiderstand für Verdünnungsgas
(Glasperlenfüllung im Glasrohr)

5.2 Vorrichtung zur Prüfung der Dosiermenge und Dosierkonstanz von dynamischen Prüfgasdosierern für organische Substanzen

Die in einem Sauerstoffstrom vorliegenden organischen Substanzen werden kontinuierlich verbrannt. Das entstandene Kohlendioxid wird kontinuierlich mit einem nichtdispersiv arbeitenden Kohlendioxid-Infrarotmonitor gemessen.

Der Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich mit der Anwendung eines Flammenionisationsdetektors besteht darin, daß hierbei die Problematik der unterschiedlichen Responsefaktoren für verschiedene Substanzen nicht besteht, da die Messung erst nach der Verbrennung der Substanzen zu Kohlendioxid erfolgt. Die Kalibrierung der Einrichtung kann deshalb auch in einfacher Weise mit CO_2 -Prüfgas erfolgen. Damit sind sowohl die Kalibrierung des CO_2 -Monitors als auch die Messung von Prüfgase mit Beimischungsgemischen vom Responsefaktor unabhängig.

Beschreibung :

Die Funktionselemente dieser Vorrichtung sind in der Abbildung 5.2-1 schematisch dargestellt und mit Zahlen bezeichnet, auf die im nachfolgenden Text verwiesen wird.

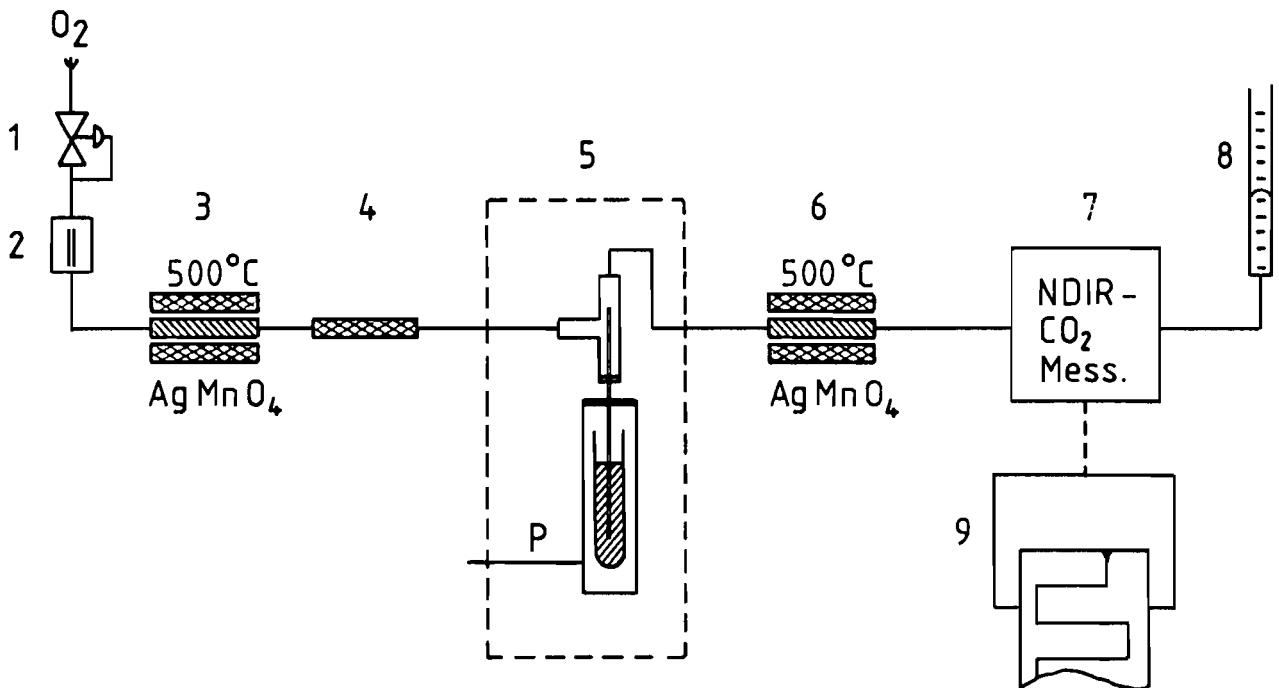


Abb.5.2-1: Prüfeinrichtung für Dosierer

Sauerstoff wird zur Strömungskonstanthaltung über einen Druckregler (1) und eine Strömungsbegrenzerkapillare (2) der zu prüfenden Dosiervorrichtung für organische Substanzen zugeführt. Um von der Reinheit des eingesetzten Sauerstoffs unabhängig zu bleiben, empfiehlt es sich, diesen vor der Einleitung in den Prüfgasdosierer über einen Kontaktofen (3) zur Verbrennung der Verunreinigungen zu leiten und das daraus entstandene Kohlendioxid anschließend in einer mit Natronasbest gefüllten Filterstrecke (4) zu sorbieren.

Der nachgereinigte Sauerstoff wird dem Prüfgasgenerator als Verdünnungsgas zugeführt. Im Beispielsfall wird ein Kapillardosierer (5) zur Dosierung von flüssigen Beimengungen dargestellt. Von dem Dosierer wird das nur aus Sauerstoff und der dosierten Beimengung bestehende Prüfgas zu einem Kontaktofen (6) geleitet, in dem bei 500 °C die organische Beimengung am Silberpermanganatkontakt zu Kohlenstoffdioxid verbrannt wird. Danach gelangt das Gas zum Kohlenstoffdioxidmonitor (7), dessen Signal registriert (9) wird. Hinter dem Monitor erfolgt die Strömungsmessung.

Die Kalibrierung des Kohlenstoffdioxidmonitors (vgl. Abb.5.2-2 in der Anlage) erfolgte über ein kohlendioxidhaltiges Eichgas mit Sauerstoff als Grundgas. Dieses Eichgas wurde mit einem Kapillardosierer hergestellt, dessen Dosierkapillare zuvor in einer Vorrichtung zur Vermessung von Kapillaren [47] mit Kohlendioxid kalibriert wurde.

Einsatzmöglichkeiten :

^Eine derartige Vorrichtung kann an jedem Prüfgasgenerator eingesetzt werden, dessen Beimengungsdotierung oder dessen geringer primärer Gasstrom - dieser enthält häufig hohe Beimengungsgehalte - direkt mit reinem Sauerstoff aufgenommen werden kann. Die Dimensionierung der Funktionselemente hängt vom Meßbereich des Kohlenstoffdioxidmonitors und damit vom einzustellenden Meßgasgehalt ab. Im Beispielsfall wird mit einer Dosierleistung von etwa 0,25-15 mg/h eine organische Substanz in einen Sauerstoffstrom von 2 - 20 l/h dotiert, um Kohlendioxidkonzentrationen von 300-800 mg/m³ zu erreichen. Ein Beispiel für die Dosierkonstanz einer Substanzmischung ist in Tabelle 5.2 enthalten.

Tabelle 5.2: Dosierkonstanz eine Kapillardosierung

Die Substanzmischung aus 10% Benzol, 10% Toluol, 10% p-Xylol, 5% Epichlorhydrin, 0,5% Dibromethan und 64,5% n-Pentan wurde über einen Kapillardosierer direkt in einen Sauerstoffstrom geleitet und der Kontrollvorrichtung zugeführt.

Zeit nach Dosierbeginn	Gesamtkonzentration (mg/m ³) aus NDIR - CO ₂ -Messung
0	692,4
20	687,5
8	690,3
62	684,2
168	680,3
192	678,2

Mittelwert: 686,9 s = ± 4,8 Vk = ± 0,7%.

Der Dosierer wurde einmal eingestellt und dann über die angegebene Zeit betrieben. Die Zustandsgrößen atmosphärischer Druck und Umgebungstemperatur werden systembedingt nicht geregelt. Deshalb wird bei jeder Probeentnahme mit den während der Probenahmezeit geltenden Zustandsgrößen die Eichgaskonzentration berechnet.

Die Anwendung dieser Konstanzprüfung ist insbesondere immer dann unerlässlich, wenn primäre Prüfgase erzeugt werden müssen und wenn wegen der Reinheit oder der chemischen Reaktivität der Beimengungsstoffe eine bisher bekannte Betriebssicherheit des Dosierers mit anderen Beimengungen nicht übertragen werden darf.

6. Vorschläge für Meßverfahren und Hilfsmittel

Im Hinblick darauf, daß in einer Luftprobe möglichst viele derjenigen Stoffe erfaßt werden sollen, die am häufigsten in verunreinigter Luft, z.B. Stadtluft, anzutreffen sind, wurde das Probenahme- und Analysenverfahren von vornherein auf diese große Stoffgruppe der gasförmig bzw. im Normalfall überwiegend gasförmig vorliegenden Substanzen ausgelegt.

Die in diesem Vorschlag erwähnten kommerziell erhältlichen Geräte und die zusätzlich im Vorhaben entwickelten Module, die selbständige Funktionseinheiten innerhalb einer analytischen Meßkette darstellen, sind vielfältig miteinander kombinierbar, so daß hier nur beispielhaft einige Hinweise auf eine geeignete Zusammenstellung der Module und Funktionsgruppen zu einem Meßverfahren wiedergegeben werden können.

Die Variationsmöglichkeit bei der Festlegung des Probenvolumens mit der Tiefkühl-Anreicherungseinheit hat eine große Erweiterung erfahren. Dadurch läßt sich der Meßbereich des resultierenden Meßverfahrens den Konzentrationsniveaus anpassen wie sie in der Außenluft, in Innenräumen, an Arbeitsplätzen und im Einwirkungsbereich von Emissionsquellen auftreten können.

Im Gegensatz zur Andeutung, die aus dem Namen Tiefkühl-Probenanreicherungseinheit zu entnehmen ist, kann die Vorrichtung der Tiefkühl-Anreicherungseinheit auch eingesetzt werden, um bei Betriebstemperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur gezielt eine selektierende Anreicherung von Stoffen zu erreichen. Dieser Anwendungsfall ist aus Zeitgründen in diesem Vorhaben jedoch nicht in Angriff genommen worden.

Der in diesem Vorhaben eingesetzte Gas-Chromatograf mit einer ventillosen Säulenschaltung (Live-Schaltung) erlaubt bei der vorgeschlagenen Applikation durch geringfügige Veränderung weniger Parameter sowohl die schnelle Änderung der Trennleistung (Kernschnitt) zur hochwirksamen Auftrennung nur eines Teils der Probenkomponenten als auch die Umstellung auf eine Trennleistung, die eine reine Überblicksanalyse ermöglicht. Alle Stoffe außerhalb des Kernschnitts werden über die Monitordetektoren angezeigt.

6.1.1 Geräte und Betriebsmittel

6.1.1.1 Geräte zur Probenahme

Probenahmesystem Hauptstrom-Probenahmesystem wie z.B. das Probenahmesystem für Gase nach den bundeseinheitlichen Richtlinien über die Wahl der Standorte und die Bauausführung automatischer Meßstationen in telemetrischen Immissionsmeßnetzen [48], bestehend aus Probenahmekopf, Verteilerstrecke aus Glas oder Teflon, T-Stück zur Nebenstromentnahme, Pumpe zur Förderung der Probenluft.

Tiefkühl-Anreicherungseinheit wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben.

6.1.1.2 Geräte für die Analyse

Gas-Chromatograf prozeßtauglicher Gas-Chromatograf mit Antsteuermöglichkeit z.B. Sichromat 2-8 bzw. A.I.R.Instruments GC 755

Rechner-Integrator zur Steuerung der Analysenabläufe und der Prüfgasaufschaltung sowie zur Integration der Meßsignale, Speicherung und Auswertung der Meßdaten

6.1.1.3 Geräte zur Funktionsprüfung und Eichhilfe

Prüfgasgenerator zur Bereitstellung von Prüfgasen in drei Konzentrationsstufen (Null, Konzentration 1 und Konzentration 2) für die regelmäßige, tägliche Funktionskontrolle der Meßkette und als Hilfgas für die Eichung. Bereitzustellen zum Beispiel aus Prüfgasen in Druckgasflaschen und einer Nachverdünnungseinheit oder einem Permeationsdosierer mit Nachverdünnungseinheit.

Registrierschreiber als Kontrollsystem für die Wartung

6.1.1.4 Betriebsmittel

Elektrische Energie geeignet zum Betrieb der Geräte

Stickstoff Reinheit 99,998% oder besser, verwendet als Trägergas

synth.Luft als Verdünnungsgas für den Prüfgasgenerator

Stickstoff oder	für die Steuerung pneumatischer Druckluft Systeme im Gas-Chromatografen
Datenträger	für die Speicher der im Rechner-Integrator aufgenommenen Meßdaten

6.1.2 Durchführung der Messung

6.1.2.1 Einstellungen:

Die programmierbaren Systemteile der Meßkette werden mit den erforderlichen Parametersätzen geladen und sodann in den Bereitschaftszustand an den Anfang der jeweiligen Prozeßabläufe gesetzt. Bei den Systemteilen sind die nachfolgend aufgeführten Einstellungen erforderlich.

Tiefkühl-Anreicherungseinheit :

Einstellung :

- des Vorspülenvolumens zum Spülen der Probenluft-Zuleitungen
- der Hubzahl des Volumeters (Probevolumen)
- der Sorptionsstreckentemperatur bei der Probenahme
- der Wartebereitschaft bis zum Probenabruf
- der Aufheizrate für die Aufheizung der Sorptionsstrecke zum Zwecke der Desorption
- der Desorptionstemperatur
- der Desorptionszeit
- des Gasstopps und des Gastromes zum Probentransfer
- von Fehlermeldebefehlen (für den automatisierten Betrieb)

Gas-Chromatograf

Am Gas-Chromatograf sind erforderlich die Einstellung von

- Temperaturprogrammen für die Trennsäulenöfen
- Betriebstemperaturen der Detektoren
- Gasströmen des Trägergases und der Betriebsgase der Detektoren
- Schaltzeitpunkte für die Trennsäulenschaltung
- Wartezeit für das Prozeßsteuersignal

Beispiel dazu in Kapitel 4.1.

Rechner-Integrator

Im Rechner-Integrator sind die Parameter innerhalb des Ablaufprogramms für die Meßplatzsteuerung und im Integrationsprogramm für die Analyse sowie Speicherung der Analysendaten zu setzen.

Prüfgasgenerator

Die Gasströme und die Ventilruhestellungen sind einzustellen und die Bereitschaft zur Aufnahme der Steuersignale ist herzustellen.

6.1.2.2 Ablauf der Messung:

Nach der Betriebsbereitschaltung der einzelnen Systemteile wird die Probeluftförderung für den Hauptluftstrom im Probenahmesystem eingeschaltet.

Die Außenluft wird über ein Hauptstromsystem mit ausreichend hoher Spülleistung zur Probenahme an die Tiefkühl-Probenanreicherungseinheit herangeführt. Aus diesem Luftstrom saugt die Anreicherungseinheit eine an der Steuereinheit vorab gewählte Probeluftmenge und beginnt mit dem Start des Analysenzyklus die Anreicherung einer Luftprobe, übergibt diese Probe sodann mit einem Ausheizvorgang an den Gas-Chromatografen, sobald dieser Analysenbereitschaft signalisiert hat. Die vom Gas-Chromatografen erzeugten Meßsignale werden vom Rechner-Integrator aufgenommen und gemäß den vorgegebenen Analysenparametern aufbereitet. Die so aufbereiteten Meßergebnisse werden auf einem Datenträger gespeichert.

Da eine GC-Analyse in der Regel mehr Zeit beansprucht als die Probenahme durch die Tiefkühl-Anreicherungseinheit, wird durch diese eine nachfolgende Probe schon während einer GC-Analyse erzeugt. Die Tiefkühl-Anreicherungseinheit bleibt bis zur Analysenbereitschaft des Gas-Chromatografen mit der Probe in einer Wartestellung. Die Probenahme läuft in sich selbsttätig nach eigenem Steuerzyklus ab und ist in den zeitlichen Ablauf der GC-Analyse eingepaßt. Durch selbsttätigen Wiederstart des gesamten Vorganges ist eine kontinuierliche Folge von Probenahme und Analyse erreichbar.

Auch bei Verstopfung der Anreicherungsstrecke vor dem Erreichen der gewünschten Probeluftmenge kann die Probe zur weiteren Analyse eingesetzt werden, da daß aktuelle Probevolumen durch die Art der Volumenbestimmung in der erforderlichen Auflösung gemessen werden kann. Für diesen Fall übernimmt eine Prüfroutine in der Steuerungssoftware die Fortschaltung des Analysenablaufes.

6.1.3 Kalibrierung und Überprüfen der Meßwertanzeige

6.1.3.1 Ermitteln der Blindwerte

Unter den angegebenen Analysenbedingungen wird das Nullgas des Prüfgasgenerators mehrfach analysiert. Dazu wird eine Folge von Kalibrieranalysen (siehe Kalibrierung) beginnend jeweils mit der Analyse des Nullgases und nachfolgenden Analysen der Prüfgase mit anderen Konzentrationsstufen durchgeführt.

6.1.3.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung wird unter Zuhilfenahme der Gase des Prüfgasgenerators im Sinne einer Grundkalibrierung mit zehn über den Meßbereich verteilten Kalibrierpunkten durchgeführt. Dazu ist die Verdünnung der Stammgase des Prüfgasgenerators in geeigneter Weise herzurichten oder ein anderes Prüfgassystem wie zum Beispiel die kontinuierliche Injektion mit einem Kapillardosierer [43] einzusetzen. Die Folge einer Prüfgasaufgabe mit Beimengungsgehalten der Meßobjekte wird immer begonnen mit der Messung des Nullgases. Parallel wird zu jeder Probe mit einem Vergleichsmeßverfahren eine Bestimmung der Prüfgasgehalte durchgeführt. Diese Vergleichsproben

sollten auch für den Sonderfall nicht unterlassen werden, für den das Prüfgas des Meßplatzes den Ansprüchen eines primären Kalibrierstandards entspricht.

Die Kalibrierwerte werden zur Berechnung einer Analysenfunktion eingesetzt. Die über die Messung der Nullgasproben erhaltenen Blindwerte müssen in der erforderlichen Weise bei der späteren Meßergebnisberechnung berücksichtigt werden. Sie bestimmen die Nachweisgrenze, solange nicht über den Rechner-Integrator eine Ausgabeschwelle für die Meßsignale vorgegeben wird. In diesem Falle ist über die Bestimmung von Prüfgasen mit geringen Meßobjektgehalten das untere Ende des Meßbereiches festzustellen [35].

Die Kalibrierung muß mit jeder Meßkomponente erfolgen. Die Abstützung der Kalibrierung auf nur wenige Stoffe unter Rückgriff auf Responsefaktoren zum Ausgleich der unterschiedlichen Kohlenstoffempfindlichkeit einiger Detektoren wie z.B. des Flammenionisationsdetektors, führt bei den hier im Dauerbetrieb einzusetzenden Detektoren zu systematischen Fehlern, da der Response dieser Detektoren sich mit deren Betriebsalter ändert.

6.1.4 Überprüfen der Meßwertanzeige des Gesamtverfahrens

Das gesamte Meßverfahren einschließlich der Probenahme ist - auch zur Aufdeckung etwaiger systematischer Fehler bei der Anwendung mit dynamisch erzeugten Prüfgasen - zu überprüfen. Dabei wird so vorgegangen, daß im zyklischen Meßbetrieb, der in diesem Falle als ein "Rund-um-die-Uhr-Betrieb" anzusehen ist, in regelmäßigen Abständen, etwa alle 25 Stunden, die Prüfgase des Prüfgasgenerators mit den drei Konzentrationen bestimmt werden.

6.1.5 Verfahrenskenngrößen

Die Verfahrenskenngrößen werden aus den Messungen zur Grundkalibrierung entnommen. Hinsichtlich der Blindwertfeststellung ist es zweckmäßig, auch die Daten aus den regelmäßigen Funktionsprüfungen einzubeziehen. Dies gilt insbesondere dann, wenn Ausgabeschwellen für die Meßsignale im Auswertesystem eingestellt sind. Hier sollte auf die inzwischen weitgehend bestehende Möglichkeit der Rohdaten-Speicherung der Analysen zurückgegriffen werden, um in einer nachgängigen Berechnung die tatsächlich aufgetretenen Blindwerte anzuzeigen.

Beispiel aus einer Anwendung mit dem Sichromat 2-8 mit PID gemäß Kapitel 4.1:

Bei einer Anreicherung aus 80 ml Prüfgas wurden folgende Nachweisgrenzen erreicht: Benzol = $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluol = $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und m-Xylol = $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Standardabweichungen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) :

Benzol	c = 41	s = 2,1	VK = 5,1%
Toluol	c = 41	s = 2,3	VK = 5,6%
m-Xylol	c = 41	s = 2,8	Vk = 6,8%

Beispiel aus einer Anwendung mit dem A.I.R.Instruments 755 GC mit PID.

Bei einer Anreicherung aus 600 ml Prüfgas wurden folgende Nachweisgrenzen erreicht: Benzol = $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluol = $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und m-Xylol = $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bei Stoffgehalten von $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Prüfgas betragen die rel. Standardabweichungen VK = 4%.

6.1.6 Einsatzmöglichkeiten und Störungen

Das Analysenverfahren ist vornehmlich geeignet zur Messung von flüchtigen organischen Stoffen - insbesondere auch von niedrig siedenden Komponenten - im Bereich der Immissionskonzentrationen.

Substituierte (halogenierte) und andere heteroatomhaltige organische Verbindungen können bei Wahl der geeigneten Analysenparameter, Trennsäulen und Adsorptionsmittel ebenfalls erfaßt werden. Durch geeignete Wahl der Betriebsparameter der mehrdimensionalen Gas-Chromatografie bei gleichzeitigem Einsatz parallel geschalteter selektiver Detektoren kann die Identifizierung von Meßkomponenten zusätzlich abgesichert werden. Dennoch muß aus der regelmäßigen Funktionskontrolle und der visuellen Prüfung einzelner Chromatogramme auf Querempfindlichkeiten geprüft werden, die wegen der Komplexität der Proben nicht ausgeschlossen werden kann.

6.2 Ermittlung von Halbstunden-Mittelwerten leicht flüchtiger organischer Stoffe in starren Gassammelgefäßen mit Hilfe der Technik der Mittelwertprobenahme

In Anlehnung an die Arbeitsweise nach den VDI Richtlinien 3482, Blatt 2, wird mit der unter Kapitel 5 beschriebenen Vorrichtung im Zeitraum einer halben Stunde ein Gassammelgefäß gefüllt. Das Gassammelgefäß wird im Laboratorium über eine Injektionsnadel an die Tiefkühl-Probenanreicherungsseinheit angeschlossen und eine der Meßkomponente angepaßte Teilprobe in die Anreicherungsstrecke gesaugt. Die Menge der Teilprobe wird beschränkt durch das mit dem Gassammelgefäß vorgelegte Volumen. Bei ausreichender Größe des Gassammelgefäßes kann die Anreicherung bis zur Verstopfung der Anreicherungsstrecke durch Eisbildung fortgesetzt werden. Mit der Übergabe der Teilprobe durch Aufheizen der Anreicherungsstrecke an einen GC wird das Meßverfahren unter den gewählten analytischen GC-Bedingungen fortgesetzt und ist im weiteren Ablauf mit dem im Kapitel 6.1 beschriebenen Analysenschritten identisch. Kenndaten sind dem Kapitel 4.6.1 zu entnehmen.

6.3 Probenahmeverrichtung für kleine Volumina mit Volumensmessung

Zur Probenahme kleiner Volumina bei geringen Volumenströmen sind Systeme, bestehend im wesentlichen aus einer Pumpe und einem Gasvolumenzähler, wegen der Unterschreitung des Meßbereiches des Gasvolumenzählers nicht mehr einsetzbar.

Handelsübliche Pumpensysteme für kleine Volumenströme basieren zu meist auf geregelten Förderpumpen, deren Regelgenauigkeit nur durch separate Prüfung ermittelt werden kann. Bei einer Probenahme sind die Informationen über die im Einzelfall der jeweiligen Pro-

benahme erreichten Genauigkeiten nicht ermittelbar. Das Probenahmenvolumen einer Probenahme wird aus der zu anderer Zeit erstellten Kalibrierung des geregelten Pumpensystems abgeleitet.

Eine einfache Vorrichtung mit direkter Volumenmessung kann nach der in Abb.6.3 skizzierten Anordnung erhalten werden. Die von einer gasdichten Pumpe durch eine Sorptionsvorrichtung oder ein Gassammelgefäß gesaugte Gasmenge wird in Spritzen aus Glas mit eingeschliffenen Kolben wieder aufgefangen. Die Spritzen werden wechselseitig gefüllt, so daß eine kontinuierliche Probeluftförderung gegeben ist.

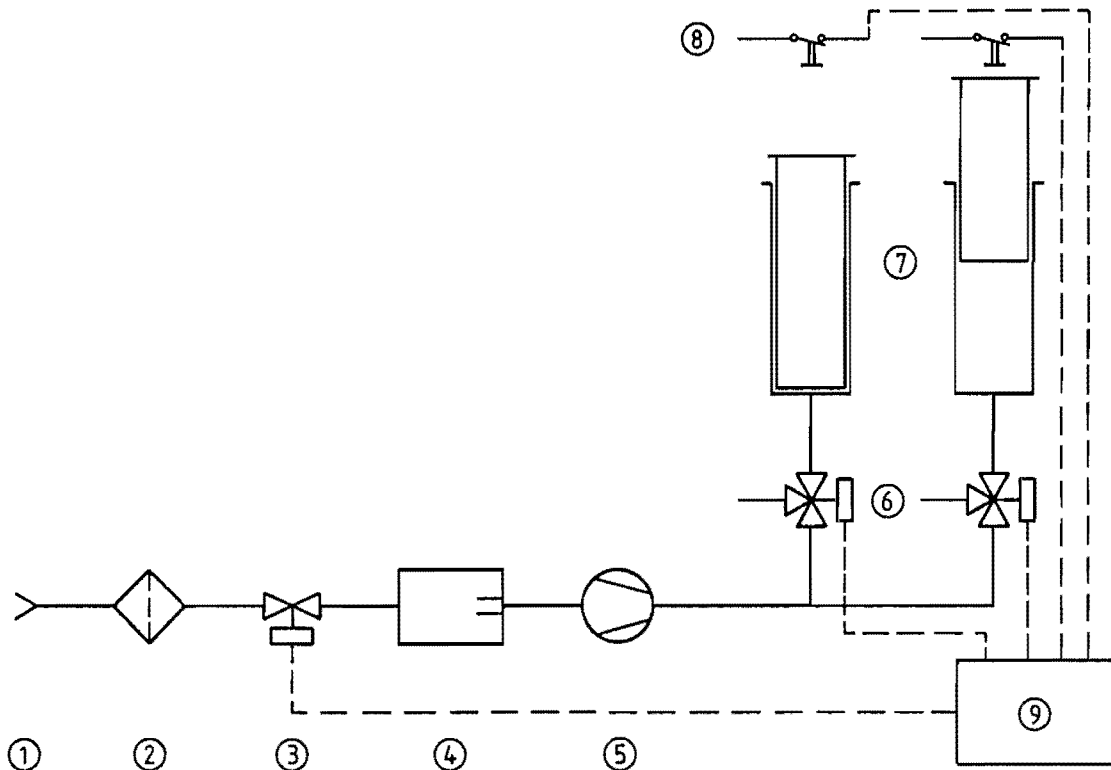


Abb.6.3: Probenahmeverrichtung für kleine Volumina mit Volumenmessung

Die Hubzahlen der Spritzen wie auch die Hubhöhe (bei geeignetem Höhenabgriff z.B. über elektrische Kontakte) sind an einem programmierbaren Steuergerät wie zum Beispiel einem Integrator vom Typ Sp4100 (Spectra Physics) vorwählbar. Selbstverständlich kann als Steuergerät auch jeder mit Signalausgängen versehene Taschenrechner eingesetzt werden.

Das Meßvolumen der Gasspritzen ist kalibrierbar. Die Kalibrierung bleibt wegen geringster mechanischer Veränderungen lange Zeit gültig. Die optische Beobachtung der Kolbenbewegung ist eine sichere Funktionskontrolle für das Strömen des Gases. Bei einer Verstopfung des Anreicherungs-systems, wie es bei gekühlten Probenahmeverrichtungen bei großem Probevolumen möglich ist, kann die Probe unter Berücksichtigung des schon bis zu diesem Ereignis exakt gemessenen Probevolumens verarbeitet werden. Da die Gasspritzen gegen den Atmosphärendruck gefüllt werden, kann das gemessene Volumen, wie bei Immissionsmessungen üblich, als Betriebsvolumen angesehen werden.

6.4 Ersatz der Momentprobenahme in den VDI Richtlinien 3482 Blatt 2 und 3, durch eine Mittelwertprobenahme

Die bisher in den VDI Richtlinien 3482, Blatt 2 und 3, vorgeschlagene Momentprobenahme muß im Falle des Einsatzes dieser Meßverfahren für die Ermittlung von Halbstundenmittelwerten mehrfach ausgeführt werden, damit aus den so zu erhaltenden Einzelwerten ein Mittelwert berechnet werden kann. Dieser Aufwand ist nur in den speziellen Fällen zu begrenzen, in denen Vorwissen über die Stoffbelastung der Luft aus langjährigen Immissionserhebungen vorliegt. Der Analysenaufwand für die Erzeugung eines Mittelwertes steigt also im gleichen Maße wie die erforderliche Zahl der einzelnen Momentproben. Aufgrund der im Kapitel 4.6 dargestellten Ergebnisse wird vorgeschlagen, das Probenahmeverfahren nach der Technik der Mittelwertprobenahme als Regelempfehlung in die Richtlinie aufzunehmen.

7. Automatisierte Meßverfahren (Monitore)

7.1 Aufgabenstellung

Für einige wenige ausgewählte Komponenten der Relevanzreihe soll ein kontinuierlich betreibbares Meßverfahren für Quasi-Echtzeitmessungen auf der Basis handelsgängiger Gas-Chromatografen mit Ablaufsteuerung entwickelt werden. Dabei soll auf für stationäre Feldmessungen geeignete handliche Geräteausführungen und einen geringen Betriebsmittelbedarf an Art und Menge geachtet werden. Das Meßgerät soll dabei möglichst für einen längeren unbeaufsichtigten Betrieb in einer Meßstation tauglich sein.

7.2 Geräteauswahl

Unter den gegebenen Bedingungen kommen für diese Aufgabe nur kommerzielle Prozeß-Gas-Chromatografen in Frage. Hier war nach einer Marktübersicht und Wertung der angebotenen Geräte unter den in Kapitel 7.1 genannten Randbedingungen und den inzwischen vorliegenden Anwendungen die erste Wahl ein Gerät gem. VDI-Richtlinie 3494, Blatt 3, [12], welches für die Immissionsmessungen von Vinylchlorid eingesetzt wird. Die wesentlichen Erfahrungen mit diesem Gerät waren jedoch unter Bedienung von ausgebildetem Personal vorhanden, ohne daß eine Datenfernüberwachung im Meßnetzbetrieb dieser Gas-Chromatografen bisher zufriedenstellend gelöst war.

Das in der genannten VDI-Richtlinie 3494 Bl. 3 eingesetzte Gerät A.I.R.Instruments Modell 755 GC zum Messen gasförmiger Immissionen, hier Messen von Vinylchlorid-Konzentrationen, ist aufgrund seines Schaltungsaufbaues nur für die Rückspülung (Backflush) nach Ablauf einer bestimmten Analysenzeit eingerichtet. Wie unter 7.4 näher ausgeführt, waren für das hier durchzuführende Projekt wegen der größeren Anzahl von als Störkomponenten zu betrachtenden organischen Substanzen aufwendigere Schaltmöglichkeiten notwendig. Es wurde deshalb eine Ausführung mit zwei 10-Wege-Schaltventilen gewählt, die es ermöglichen sollten, nur einen interessierenden Ausschnitt aus dem Chromatogramm (Schnittfenstertechnik) tatsächlich zur Analyse gelangen zu lassen.

7.3 Detektorauswahl

Das Gerät A.I.R. 755 ist mit FID oder PID als Detektor zu erhalten. Unter Berücksichtigung der zu messenden Substanzen und der Randbedingungen des möglichst wenig aufwendigen stationären Betriebes wurde das Augenmerk auf die PID-Version gelegt, weil hier im Stationsbetrieb durch Wegfall der Wasserstoff- und der Luftversorgung erhebliche Vereinfachungen zu erwarten sind.

Darüber hinaus ist dieser Detektor aufgrund seiner Ionisierungseigenschaften in bestimmten Bereichen selektiver als der FID. Es ist jedoch zu prüfen, ob die Anzeigeempfindlichkeit durch ansonsten nicht angezeigte andere organische Verbindungen, die mit der zu messenden Verbindung gleichzeitig eluiert werden, erhalten bleibt oder ob sich hier Beeinflussungen ergeben.

Betrachtet man die in der Anl.7.-1 aufgelisteten Ionisierungspotentiale, so zeigt sich, daß nach Auswahl der unterschiedlichen Lampentypen hier weitere Spezifität zu erwarten ist, daß aber eine hinreichende Spezifität und Nachweisempfindlichkeit mit der 10,2 bzw. 10,6 EV-Lampe vorhanden ist und auch für die Lebensdauer und die Linearität hier ein Optimum vorliegt (Anl.7.-2).

Sieht man sich zusätzlich die relativen Intensitäten für die einzelnen Verbindungen an (Anl.7.-3), so kann festgestellt werden, daß für die in Rede stehende reaktive Verbindung oder für eine besondere Gruppe, siehe aromatische Verbindungen, eine besondere Spezifität gegeben ist. Aufgrund dieser Informationen wurde eine Applikation für Olefine und eine Applikation für Aromaten in Angriff genommen.

7.4 Säulenschaltungen

Nach unseren meßtechnischen Erfahrungen sind im Laborbereich eine Vielzahl von Analysen mittels Säulenschaltungen zu bewerkstelligen, siehe dazu vorliegende VDI-Richtlinien und Richtlinienentwürfe [11]. Hierbei ist es notwendig, eine Säulenschaltung zu benutzen, die es gestattet, sowohl leichtsiedende Komponenten abzutrennen, ohne diese auf die Haupttrennsäule zu lassen, einen Kernschnitt vorzunehmen, der die zu analysierenden Verbindungen enthält und eine Rückspülung (Backflush) zu machen, um ein sicheres Ende der Analyse zu erzwingen und damit eine gesicherte neue Analyse unter gleichartigen Bedingungen beginnen zu können.

Für die eingesetzten Prozeß-Gas-Chromatografen, in denen das Prinzip der säulenlosen Schaltung nach DEANS noch nicht eingesetzt wird, waren die gewünschten Schaltvorgänge mittels zweier Mehrwegeventilen realisiert. Auf der Vorsäule wird dabei der gewünschte Kernschnitt durch Strömungsrichtungswechsel erzeugt. Wie sich im Betrieb herausstellte, wird aufgrund des zeitlichen Verlaufes auf den Säulen und den zu durchlaufenden Totvolumen eine ganz erhebliche Peakverbreiterung erzeugt, die negativ in den Bereich der Analytik eingreift. Es wurden deshalb eine ganze Reihe von Schaltungskombinationen ausprobiert, die es gestatten sollten anhand der sonstigen guten Erfahrungen mit der Multidimensionalen Chromatografie die Säulenschaltungen in der gewünschten Form vornehmen zu können. Das Ergebnis ist in den Abb.7.4-1 bis 7.4-4 (in der Anlage) dargestellt. Nunmehr sind ausreichende Variationsmöglichkeiten, was den zeitlichen Verlauf und das Auftrennen der einzelnen Komponenten angeht gegeben. Entsprechend den Ergebnissen von Voruntersuchungen läßt sich das Analysenverfahren nun den örtlichen Gegebenheiten und dem Substanzspektrum, welches dort als Störmatrix vorhanden sein kann, anpassen.

7.5 Technische Änderungen

Der GC 755 ist serienmäßig mit einem sogenannten Plattenofen ausgestattet. Hier werden die 1/8"-Stahlsäulen flach gewendelt und zwischen 2 Aluminiumplatten eingepreßt. Diese Version gestattet es, auch Temperaturprogramme mit dem Gerät durchzuführen. Das Abkühlen auf die Anfangstemperatur des Programms erfolgt aufgrund des Wärmeverlustes nach außen und ist damit, zumindestens für größere Temperatursprünge, recht langwierig. Gleichzeitig ist das Gerät dadurch hinsichtlich der Säulentemperatur gegenüber deutlichen

Außentemperaturschwankungen anfällig. Da die Säulentemperatur eine maßgebliche Einflußgröße für die Retentionszeit der einzelnen zu trennenden Komponenten ist, sind hier im Langzeitbetrieb Störungen durch Außentemperatureinflüsse zu erwarten und auch eingetreten. Automatisch messende Analysenverfahren haben, bezogen auf das zu messende Objekt und die Wärmeeinflüsse aus der Umgebung, in jedem Fall einen Optimierungsprozeß durchlaufen. Aus unserer Sicht ist eine Temperaturprogrammierbarkeit, insbesondere in der hier möglichen Form, daher nicht notwendig. Aus diesem Grunde wurde ein Aluminiumblockofen ohne Luftumwälzung konstruiert, der ausreichend Masse hat, Temperaturkonstanz auch bei größeren Außentemperaturschwankungen sicherzustellen, mit der gewählten Temperaturregelung aber dennoch ausreichend schnell auf die gewünschte Betriebstemperatur zu bringen ist (siehe Abb.7.5-1 bis Abb.7.5-2 in der Anlage).

7.6 Applikation Aromaten

Nach allen verfügbaren Informationen aus Literaturstudien und Meßdaten der LIS über die Immission organischer Komponenten ist festzustellen, daß ca. 40 % dieser organischen Immissionen vom Kraftfahrzeugverkehr verursacht werden. Hierbei stellen die mit bis zu 50 % im Benzin enthaltenen aromatischen Verbindungen eine besondere Gruppe dar, mit Benzol als bedeutenster krebserzeugender Substanz. Dazu gehören ferner Toluol und Xylol bzw. Ethylbenzol, die als niedriger siedende aromatische Verbindungen relativ gut meßtechnisch zu erfassen und damit der Bewertung zugänglich sind.

Die bisherige Benzinanalytik - dieses gilt in dieser Form auch für die Immissionsmessungen der aus Benzin emittierten Komponenten - macht sich die Polaritätsunterschiede der aromatischen Verbindungen zunutze. Hier werden hochpolare Säulen eingesetzt, die diese Verbindungen möglichst vom Bereich der aliphatischen Verbindungen, die ebenfalls im Benzin enthalten sind, abtrennen. Da das Stoffgemisch Benzin einen Siedeschnitt darstellt, der nach Anforderungsnorm [49] bei 216° endet, können Säulen benutzt werden, die das n-C13, welches noch in geringen Anteilen im Benzin vorhanden ist, vor das Benzol ziehen und damit eine Analyse der Aromaten möglich machen. Für diesen Bereich ist es bei einer automatisierten gaschromatografischen Analyse nur notwendig, die gewünschten Komponenten über die Säule laufen zu lassen und zum Ende hin rückzuspülen, um die Analyse sicher zu Ende führen zu können.

Spielen jedoch weitere aliphatische Komponenten mit höheren Siedebereichen, z.B. Dieselkraftstoffe oder Heizöl-EL-Verdunstungsverluste, eine erhebliche Rolle, so muß zuverlässig geklärt werden, daß diese Stoffe während der Analyse nicht mit den zu detektierenden gleichzeitig auftreten.

Eine weitere Schwierigkeit für die Immissions-Analytik wird erst jetzt bemerkbar: Ab 01.01.88 können auch sauerstofftragende organische Komponenten - mit bis zu 15 % pro Einzelkomponente - als Ersatzkraftstoff-Beimischungen [50] im Benzin enthalten sein (Tab.7.6). Es handelt sich hier um Komponenten mit bestimmter Anzahl C-Atome und Siedeendpunkten, wie sie gem. DIN (jeweilige Anforderungsnorm) für die verschiedenen Benzine vorgegeben sind. Das Verhalten dieser Stoffe in analytischen Meßverfahren ist denen der bisher eingesetzten Kraftstoffgemische häufig sehr ähnlich.

Tabelle 7.6: Zulässige Gehalte von sauerstoff-organischen Komponenten in Motorkraftstoffen entsprechend EG-Richtlinie 85/536/EWG [50]

	A lt. EG-RL zugelassen	B besondere Zulassung
Methanol (stabilisiert)	3 % vol	3 % vol
Ethanol (ggf.stabilisiert)	5 % vol	5 % vol
Isopropylalkohol	5 % vol	10 % vol
Tert. Butylalkohol (TBA)	7 % vol	7 % vol
Isobutylalkohol	7 % vol	10 % vol
Ether mit 5 oder mehr C-Atomen pro Molekül	10 % vol	15 % vol
Andere Sauerstofforg. Verb. entspr. der EG-RL	7 % vol	10 % vol
max. Gesamtgehalt an sauerstofforg. Verb. entspr. der EG-RL	2,5 Gew % Sauerstoff	3,7 Gew % Sauerstoff

Nunmehr wird die Analytik deutlich schwieriger, denn es spielen nicht nur Polaritäts- bzw. Siedepunktunterschiede für die Analyse eine Rolle: Es handelt sich hierbei um Komponenten, die sowohl vom Siedepunkt als auch von der Polarität her in die Bereiche fallen, die bei polaren Säulen durch die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol belegt sind (Abb.7.6 in der Anlage). Die Nachweisgrenzen betragen bei direkter Analyse 20 bis 40 µg/m³ ohne Anreicherung. Für Immissionsmessungen bedarf es aber einer Anreicherung.

7.7 Applikation Olefine

Für die Olefine, insbesondere die niederen Vertreter dieser Gruppe, bietet sich u.a. die Pikrinsäuresäule an, wie sie auch für die Bestimmung des Vinylchlorids eingesetzt wird. Durch die Probenaufgabe auf die Trennsäule im Gas-Chromatografen tritt jedoch ein Bereich auf, der so aussieht, als würde durch den Sauerstoffstoß der Luft ein Quenchen (Signalmindering) am Detektor erzeugt. Durch Variation der Bedingungen, einschließlich der geänderten Schaltungen, wurde versucht, diesen Peak so abzutrennen, daß mit der Analyse des Ethens begonnen werden kann. Wie sich herausstellte, läßt sich Ethen bei allen hier durchprobierten Möglichkeiten nicht verifizieren. Unter den derzeit gegebenen analytischen Möglichkeiten ist die Entscheidung zwischen einer Applikation zur Bestimmung der C3 bis C4-Olefine oder für die der C2-Olefine, hier Ethen und Ethin (Acetylen), zu treffen. Dafür muß eine Säulenkombination mit Porapak-N benutzt werden (siehe Abb.7.7-1 und 7.7-2 in der Anlage).

7.8 Ausblick

Aufgrund der Erfahrungen mit dem GC 755 wurde mit dem Hersteller ein ausführliches Gespräch geführt. Danach sind inzwischen geräte-technisch weitere Entwicklungen vorgenommen worden. Dazu gehören das Abschirmen der Einstreuung elektrischer Signale von der Heizungssteuerung in den Verstärker wie auch geänderte PID-Versionen sowohl mechanischer als auch elektrischer Art, die es gestatten, mit anderen Bedingungen zu fahren und Voreinstellungen vorzunehmen, die das hohe Grundrauschen des PID's so herabsetzen, daß mit Hilfe des Verstärkers wieder der Meßbereich erreicht wird.

Zusätzlich wurde festgestellt - was sich bei Versuchen im niedersächsischen Landesamt für Immissionsschutz bestätigte -, daß keine Einbußen am Meßsignal vorhanden sind, wenn mit Stickstoff und den gleichen Komponenten gefahren wird. Wird hingegen mit Luft gefahren, sind Einbußen vorhanden. Das ist nicht allein auf den Sauerstoff zurückzuführen, sondern offensichtlich auf Reaktion entweder mit dem Säulenmaterial oder aber mit Komponenten, die sich auf der Säule befinden und unter den gegebenen chromatografischen Bedingungen mit Sauerstoff reagieren. Diese Reaktionsprodukte, die u.a. auch zum Verschmutzen der PID-Fenster führen, sind der eigentliche Grund für die dabei bemerkten Signale.

8. Zusammenfassende Betrachtung

Die Bestimmung gesundheitsgefährdender organischer Stoffe in Luft erfordert eine selektive Bestimmungsmethode, mit der wirkungsrelevante Stoffe eindeutig in Luft bestimmt werden können. Die hier vorgeschlagenen Meßverfahren zeigen beispielhaft auf, daß es auf verschiedenen Wegen möglich ist, ausgewählte Stoffe aus dieser Zielgruppe in Luft zu bestimmen. Eine summarische Bestimmung von organischen Stoffen über die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes in Luft kann für einzelne gesundheitsgefährdende organische Stoffe keine relevanten Informationen bieten. Daher werden die hier beschriebenen spezifischen Meßverfahren und Meßverfahrensbausteine für die Durchführung einer einheitlichen Praxis in den Ländern des Bundes bei der Bestimmung gesundheitsgefährdender organischer Stoffe in Luft empfohlen. Eine Relevanzreihe von Stoffen ist dazu aufgestellt; sie berücksichtigt neben den Kriterien der gesundheitlichen Wirkung auch die Meßbarkeit der Stoffe.

Die Anbindung vieler Meßverfahrensbausteine an methodische und technische Verfahrensweisen bestehender VDI-Richtlinien erlaubt dem Anwender die Verwendung eines inzwischen bewährten Instrumentariums. So wird eine in den VDI-Richtlinien 3482 Blatt 2 und 3 vorgeschlagene tiefgekühlte Eingabeschleife für einen Gas-Chromatografen zu einer universell einsetzbaren und voll automatisierten Tiefkühl-Anreicherungseinheit fortentwickelt. Neben der bewährten Anwendung als Anreicherungseinheit für in Gassammelgefäßen vorliegende Proben aus Stichprobenmessungen können auch Proben nach dem Thermodesorptionsverfahren von festen Sorbentien desorbiert und über die Anreicherungseinheit in die gas-chromatografische Analyse gegeben werden. Damit können auf einem Gas-Chromatografen ohne einen sonst üblichen Wechsel der Einlaßvorrichtung sowohl Proben nach der Technik der VDI-Richtlinien 3482, Blatt 2 und 3, als auch nach der Technik der VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6 (Thermodesorptionsverfahren), ausgemessen werden. Dies ist insbesondere bei hoher Probenanzahl auch wegen der vereinfachten Funktionskontrolle für die Erlangung der erforderlichen Meßqualität auf der Grundlage guter Laborpraxis von Vorteil.

Die mehrdimensionale Gas-Chromatografie ist mit variablen Kernschnitten nun auch für umfangreiche Immissionserhebungen einsetzbar, da mit Hilfe eines Peakidentifikationsprogrammes über experimentell ermittelte Retentionsindices schnell die nach Parameteränderungen in der GC-Analyse notwendige Rekalibrierung über die n-Paraffine vorgenommen werden kann.

Auf der Basis der kontinuierlichen Injektion von Beimengungsstoffen in ein Grundgas mit der Technik der Kapillardosierung wird ein Nachverdünnungssystem einfacher Bauart vorgestellt, mit dem in weiten Bereichen stufenlos Verdünnungsfaktoren von 500 bis 50000 erreicht werden.

Eine programmierbare Probenahmetechnik zur Füllung von starren Gassammelgefäßen wird vorgestellt. Mit dieser Technik können Halbstundenmittelwerte erreicht werden, die mit den Messungen nach den VDI-Richtlinien 3483 Blatt 2 und 3 gut übereinstimmen.

Die Verbesserung eines Meßverfahrens - das als kommerziell erhältliches Meßgerät A.I.R.Instruments GC 755 die Messung von Benzol,

Toluol und Xylol über eine Probenahme ohne Anreicherung erlaubt - zu einem betriebssicheren Meßverfahren ermöglichte es darüber hinaus, ein Meßverfahren für niedere Olefine auf dem typgleichen Gerät bei Anpassung der Applikation zu entwickeln.

In diesem Untersuchungsbericht werden Vorschläge für Meßverfahren vorgestellt, die für Stichprobenmessung oder stationäre automatisierte Messungen gesundheitsgefährdender organischer Stoffe in Luft eingesetzt werden können.

Obgleich für die Bestimmung organischer Spurenstoffe in Luft nun der Weg für eine breite Anwendung dieser Meßverfahren in der Praxis aufgezeigt ist, muß auf noch offene Problemstellungen hingewiesen werden: Sie liegen in der Möglichkeit der Artefaktbildung oder reaktiver Probenzerstörung bei der Thermodesorption für reaktivere Substanzen. Für die Kalibrierung der Meßverfahren stehen eine Reihe von Verfahren zur Eichgaserzeugung zur Verfügung, von denen im Sinne eines Referenzverfahrens zwei oder drei für den praktischen Einsatz als Eichbasis vorgeschlagen werden sollten.

9. Schrifttum
Die mit L bezeichneten alphanumerischen Codes sind Dokumentationsnummern der LIS-Literaturdokumentation.
- [1] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA Luft) vom 27.02.1986. GMBI. der Bundesministerin, Nr. 7, vom 28.02.1986, S. 95 - 144.
- 2] MAK-Werte-Liste 1988
Bekanntmachung des BMA vom 10.Nov. 1988
Bundesarbeitsblatt 12/88
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900
- [4] Bericht des Ad hoc Arbeitskreises des Länderausschusses für Immissionsschutz vom März 1989 (P.Bruckmann, Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg)
- [5] VDI-Richtlinie 3482 Blatt 2,
Gas-Chromatographische Bestimmung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen - Momentprobenahme, Feb.1979
- [6] VDI-Richtlinie 3482 Blatt 3,
Gas-Chromatographische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen - Momentprobenahme, Feb.1979
- [7] VDI-Richtlinie 3482 Blatt 4,
Gas-Chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen mit Kapillarsäulen, Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle-Desorption mit Lösungsmittel, Nov.1984
- [8] VDI-Richtlinie 3482 Blatt 5,
Gas-Chromatographische Bestimmung aromatischen Kohlenwasserstoffen, Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle-Desorption mit Lösungsmittel, Nov.1984
- [9] VDI-Richtlinie 3482 Blatt 6,
Gas-Chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme durch Anreicherung - Thermische Desorption, Jul.1988
- [10] VDI-Richtlinie 3494 Bl. 1,
Messen von Vinylchlorid-Konzentrationen. Gas-chromatographische Bestimmung, manuelle und automatische Dampfmanalyse, Okt.1982
- [11] VDI-Richtlinie 3494 Blatt 2,
Messen von Vinylchlorid-Konzentrationen. Gas-chromatographische Bestimmung mit der Trennsäulenschalteinrichtung für die Live-Chromatographie, Okt.1983
- [12] VDI-Richtlinie 3494 Blatt 3,
Messen von Vinylchlorid-Konzentrationen. Automatisches gas-chromatographisches Verfahren, A.I.R.Instruments Modell 755 GC, Mai 1985

- [13] Umweltforschungskatalog 88 des Umweltbundesamtes Berlin, Forschungsprojekt Nr. LU 23-017.
- [14] L900156
Winskowski, J., Gaschromatographische Identifizierung von Stoffen anhand von Indexziffern und unterschiedlichen Detektoren, Chromatographia 17(1983)160-165
- [15] L900167
Schomburg, G., Husmann, H., Hübinger, E. Multidimensional Separation of Isomeric Species of Chlorinated Hydrocarbons Such as PCB, PCDD, and PCDF, J. of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications (J.HRC & CC) 8(1985)395-400
- [16] L900200
Müller, F., Goekeler, U.K., Multidimensional, High Resolution GC Using a Double Oven, International Laboratory(1985)42-55
- [17] L900161
Tani, H., Furuno, M., Rapid Analysis of Hydrocarbons and Inert Gases by a Multidimensional Gas Chromatograph, J.HRC & CC 9(1986)712-716
- [18] L900162
Schomburg, G., Weeke, F., Müller, F., Oreans, M. Multi-dimensional Gas Chromatography (MDC) in Capillary Columns Using Double Oven Instruments and a Newly Designed Coupling Piece for Monitoring Detection After Pre-Separation Analytical Application Note, No.298(1982)
- [19] L900163
Sevcik, J. Information content of Multi-Dimensional Switching Systems in Gas Chromatography J.Chromatography 186(1979)129-144
- [20] L900164
Bertsch, W. Methods in High Resolution Gas Chromatography. Two-Dimensional Technique J.HRC & CC 8(1978)85-91
- [21] L900165
Bertsch, W. Methods in High Resolution Gas Chromatography. Two-Dimensional Technique J.HRC & CC 10(1978)187-195
- [22] L900166
Bertsch, W. Methods in High Resolution Gas Chromatography. Two-Dimensional Technique J.HRC & CC 12(1978)289-299

- [23] L900194
Schomburg, G., Husmann, H., Weeke, F.
Aspects of Double-Columns Gas Chromatography with Glass
Capillares Involving Intermediate Trapping
J.Chromatography 112(1975)205-217
- [24] L900152
Chien, C.-F., Furio, D.L., Kopecni, M.M.,
Laub, R.J.
Retention Indices on OV-1, J. High Resolution
J. HRC & CC 6(1983)579f
- [25] L900151
Ramsey, J.D., Lee, T.D., Osselton, M.D., Moffat, A.C.
GLC Retention Indices of Non-Drug Substances,
J.Chromatography, 184, (1980)187-198
- [26] L900154
Ardrey, R.E., Moffat, A.C., Gas-Liquid Chromatographic
Retention Indices of 1318 Substances of Toxicological
Interest on SE-30 or OV-1 Stationary Phase,
J.Chromatography, 220, (1981)195-252
- [27] L900155
Bredael, P., Retention Indices of Hydrocarbons on SE-30
J. HRC & CC 5, 1982325-328
- [28] L900153
Kaiser, R.
Chromatographie in der Gasphase, Gas-Chromatographie III
BI Taschenbücher Nr.468/468a, 1969
- [29] L900157
Maier, Fieber, M., Retention Characteristics of Volatile
Compounds on Tenax TA, J. HRC & CC 11(1988)566-576
- [30] L791152
Brown, R.H., Purnell, C.J.
Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pol-
lutants in Ambient Atmospheres,
The Performance of a Tenax-GC Adsorbent Tube, J. Chroma-
tography 178(1979)79-90
- [31] L870916
Figge, K., Rabel, W., Wieck, A.
Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luft-
inhaltsstoffen, Experimentelle Bestimmung von spezifi-
schen Retentions- und Durchbruchsvolumina
Fresenius Z. Anal Chem 327(1987)261-278
- [32] L900160
Mangani, F., Mastrogiacomo, A.R., Marras, O.
Evaluation of the Working Conditions of Light Adsorbents
and Their Use as Sampling Material for the GC Analysis
of Organic Air Pollutants in Work Areas
Chromatographia 15(1982)712-716

- [33] L810061
Bertoni, G., Bruner, F., Liberti, A., Perrino, C., Some
Critical Parameters in Collection, Recovery and Gas-
Chromatographic Analysis of Organic Pollutants in Am-
bient Air Using Light Adsorbents
J.Chromatography 203(1981)263-270
- [34] L861307
Schmidbauer, N., Oehme, M., Improvement of a Cryogenic
Preconcentration Unit for C2-C6 Hydrocarbons in Ambient
Air at ppt Levels, J.HRC & CC 9(1986)502-505
- [35] L850200
H.Manns, W.Werner
Ringversuche Vinylchlorid
Staub-Reinhalt.Luft 45(1985)31-34
- [36] L900625
Hartkamp, H., A.Ionescu,
Aufbau und Erprobung eines Massenfilters mit vorgeschal-
tetem Gaschromatographen zur Analyse von Halogenverbin-
dungen in der Luft,
Staub-Reinhalt.Luft 40, 4, (1980), S.151-156
- [37] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 1
Messung von Gasen, Prüfgase, Begriffe und Erläuterungen,
Dez.1980
- [38] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 2
Messung von Gasen, Prüfgase, Herstellungsverfahren -
Übersicht, Dez.1980
- [39] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 3
Messen von Gasen, Anforderungen und Maßnahmen für den
Transfer, Dez.1980
- [40] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 4,
Messung von Gasen, Prüfgase, Herstellung von Prüfgasen
mit gravimetrischen Methoden, Dez.1980.
- [41] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 5,
Messen von Gasen, Prüfgase, Ermittlung der Zusammenset-
zung durch Vergleichsmethoden, Dez.1980.
- [42] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 9,
Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung durch Permeation
der Beimengung in einen Grundgasstrom, Dez.1980
- [43] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 10,
Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellen von Prüfgasen
durch Mischen von Volumenströmen-Kapillardosierer,
Jan.1981
- [44] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 11,
Messen von Gasen, Prüfgase, Herstellung nach der volume-
trisch-statischen Methode unter Verwendung von Kunst-
stoffbeuteln, Dez.1980

- [45] Ludwig, R.
Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Vieweg-Verlag, 1969
- [46] Hengstenberg, Sturm, Winkler,
Messen und Regeln in der chemischen Technik, Springer-Verlag, 1968
- [47] Hartkamp, H., G. Nitz,
Eine Vorrichtung zur Eichung von Dosierkapillaren für Prüfgase,
Schriftenreihe der LIS, Heft 34 (1975)39-43
- [48] II. Richtlinien über die Wahl der Standorte und die Bauausführung automatischer Meßstationen in telemetrischen Immissionsmeßnetzen.
In: Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen und der Immissionen, darin enthalten :
RdSchr.d.BMI v.2.2.1983 -UI8-556134/4 (für Ziffer I.bis IV) und -UI8-556134/2 (für Ziffer V.). GMBI. der Bundesministerien, Nr. ... 1983 S.76 (-81 und ff)
- [49] Anforderung an Ottokraftstoffe
DIN 51 600, 51607
- [50] EG Richtlinie 85/536/EWG
- [51] HNU Firmenschrift Nr. PI5202-1179A,
HNU Systems Inc. Newton, MA
- [52] Der Vergleich zweier Techniken zur Mittelwertprobenahme wurde durch das Chromatografie-Labor der Firma VEBA OEL AG in Gelsenkirchen durchgeführt. Den Herren Schneider und Dr. Frohne bei der VEBA Oel AG sei hiermit ausdrücklich gedankt.

T a b e l l e n - u n d B i l d a n h a n g

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
 A = [28] B = [27] C = [24] E = Kap.3.5

Stoffname	Code 2	Ret. Index un- polare Säule	Ret. Index polare Säule
DIMETHYLETHER	AA	493,0	344,0
N-PENTEN-1	AA	545,0	494,0
2,3-DIMETHYLBUTAN	AA	574,0	576,0
FORMALDEHYD	A	601,0	
DIETHYLETHER	AA	620,0	498,0
METHYLAL	AA	640,0	514,0
ISO-OCTAN	EE	645,0	683,8
DI-SEC-PROPYLETHER	AA	652,0	593,0
ETHYLVINYLETHER	AA	677,0	499,0
ISO-BUTYLMETHYLETHER	AA	685,0	581,0
ACETALDEHYD	AA	686,0	375,0
ETHYLENOXID	AA	700,0	428,0
2,2-DIMETHYLHEXAN	EE	701,1	719,6
METHYLFORMIAD	AA	745,0	405,0
BUTYLMETHYLETHER	AA	746,0	621,0
CYCLOHEXAN	AA	756,0	677,0
4-METHYLHEPTAN	EE	763,1	766,4
2,3-DIMETHYLHEXAN	EE	766,8	758,2
2-METHYL-1,2-PROPYLENOXID	AA	771,0	540,0
ALLYLETHYLETHER	AA	771,0	593,0
DIPROPYLETHER	AA	773,0	687,0
3-ETHYLHEXAN	EE	780,8	773,3
TRANS-2,3-BUTYLENOXID	AA	787,0	550,0
FURAN	AA	791,0	504,0
BUTYLETHYLETHER	AA	794,0	691,0
DIMETHYLACETAL	AA	800,0	588,0
ISO-BUTYLVINYLETHER	AA	800,0	655,0
ETHYLMETHYLFORMAL	AA	804,0	595,0
ACETON	AA	815,0	484,0
ETHYLFORMIAD	AA	817,0	508,0
2,2-DIMETHYLPROPIONALDEHYD	AA	821,0	595,0
2,2-DIMETHOXYPROPAN	AA	831,0	651,0
CIS-2,3-BUTYLENOXID	AA	833,0	583,0
ISO-PROPYLMETHYLFORMAL	AA	836,0	651,0
1,3-BUTYLENOXID	AA	843,0	598,0
1,3-PROPYLENOXID	AA	845,0	560,0
ACROLEIN	AA	846,0	479,0
ISO-PROPYLFORMIAT	AA	848,0	567,0
1,2-BUTYLENOXID	AA	849,0	596,0
DIETHYLFORMAL	AA	857,0	670,0
BUTYLVINYLETHER	AA	858,0	695,0
METHANOL	AA	862,0	397,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
2-METHYLFURAN	AA	869,0	601,0
2,5-DIMETHYLTETRAHYDROFURAN	AA	874,0	703,0
DIMETHYLPROPYLAL	AA	880,0	684,0
N-BUTYRALDEHYD	AA	882,0	586,0
METHACROLEIN	AA	884,0	571,0
DIETHYLACETAL	AA	884,0	719,0
2,2-DIETHOXYPROPAN	AA	884,0	763,0
2-METHYLTETRAHYDROFURAN	AA	888,0	676,0
ETHANOL	AA	893,0	460,0
METYLPROPIONAT	AA	900,0	621,0
BUTANON-2	AA	904,0	590,0
DIMETHYL-ISO-BUTYRAL	AA	910,0	743,0
DICHLORMETHAN	AA	914,0	540,0
ETHYLENDIFORMIAT	EE	917,5	500,0
ETHYLGLYKOLDIMETHYLETHER	AA	918,0	646,0
DI-ISO-PROPYLFORMAL	AA	918,0	781,0
4,5-DIHYDRO-2-METHYLFURAN	AA	919,0	676,0
METHYL-ISO-BUTYRAT	AA	919,0	676,0
2-METHYLBUTYRALDEHYD	AA	925,0	664,0
ISO-VALERALDEHYD	AA	926,0	656,0
ESSIGSAEUREMETHYLESTER	EE	928,7	500,0
ETHYLACETAT	EE	928,7	500,0
METHYLACETAT	EE	928,7	500,0
METHYLACRYLAT	AA	932,0	607,0
3-METHYLBUTANON-2	AA	939,0	658,0
1,2-DIMETHYLCYCLOHEXAN	EE	940,2	822,0
PROPYLETHYLFORMAL	AA	943,0	767,0
ESSIGSAEUREETHYLESTER	EE	945,2	613,5
TETRAHYDROPYRAN	AA	947,0	716,0
BUTEN-3-ON-2	AA	948,0	587,0
SEC-BUTYLFORMIAT	AA	948,0	680,0
DIETHYLPROPYLAL	AA	948,0	805,0
ETHYLPROPIONAT	AA	950,0	700,0
1-NONEN	EE	952,7	889,3
SEC-PROPYLPROPIONAT	AA	954,0	742,0
ETHYLENGLYKOLACETAL	AA	958,0	649,0
BUTANDION-2,3	AA	959,0	586,0
ALLYLFORMIAT	AA	961,0	597,0
3,3-DIMETHYLBUTANON-2	AA	962,0	713,0
3,4-DIHYDROPYRAN	AA	963,0	702,0
ISO-BUTYLFORMIAT	AA	964,0	685,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
TETRAHYDROFURAN	EE	964,2	609,7
DIMETHYLBUTYRAL	AA	965,0	778,0
DIBUTYLETHER	AA	966,0	881,0
ESSIGSAEUREVINYLESTER	EE	967,0	557,3
VINYLCETAT	EE	967,0	557,3
PROPYLACETAT	AA	967,0	703,0
ETHYLENGLYKOLFORMAL	AA	969,0	613,0
1,2-PROPYLENGLYKOLFORMAL	AA	972,0	663,0
2-METHYLBUTANOL-2	AA	975,0	644,0
SEC-PROPENYLACETAT	AA	976,0	668,0
SEC-BUTYLACETAT	AA	980,0	752,0
METHYLBUTYRAT	AA	981,0	716,0
PENTANON-3	AA	982,0	693,0
PENTANON-2	AA	983,0	685,0
ETHYLACRYLAT	AA	984,0	690,0
N-VALERALDEHYD	AA	984,0	696,0
SEC-BUTYLETHYLFORMAL	AA	984,0	831,0
SEC-BUTANOL	AA	986,0	608,0
ACROLEIN-DIETHYLACETAL	AA	992,0	797,0
3-METHYLBUTEN-3-ON-2	AA	997,0	676,0
2-METHYLBUTEN-3-OL-2	AA	998,0	619,0
PROPANOL	AA	1000,0	567,0
ISO-BUTYLACETAT	AA	1005,0	765,0
CHLOROFORM	AA	1006,0	629,0
CHLOROFORM	AA	1006,0	629,0
METHYL-ISI-PROPYLKETON	EE	1007,1	633,3
2-METHYL-2-BUTYLACETAT	AA	1008,0	808,0
2,4-DIMETHYLPENTANON-3	AA	1011,0	797,0
4-METHYLPENTANON-2	AA	1012,0	743,0
BUTYLFORMIAT	AA	1014,0	722,0
ALLYLACETAT	AA	1015,0	690,0
BENZOL	EE	1016,0	639,6
2,3-BUTYLENGLYKOLFORMAL	AA	1020,0	735,0
3-METHYLPENTANON-2	AA	1026,0	756,0
VINYLBUTYRAT	AA	1026,0	762,0
DIPROPYLFORMAL	AA	1026,0	864,0
4,4-DIMETHYLPENTANON-2	AA	1028,0	786,0
ETHYLBUTYRAT	AA	1031,0	793,0
2-METHOXYETHYLVINYLETHER	AA	1032,0	721,0
SEC-PROPYLBUTYRAT	AA	1033,0	832,0
BUTEN-3-OL-2	AA	1035,0	594,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
DIPROPYLACETAL	AA	1035,0	900,0
DIPROPYLACETAL	AA	1035,0	900,0
2-PENTYLFORMIAT	AA	1036,0	776,0
PROPYLPROPIONAT	AA	1038,0	800,0
N-PENTANDION-2,3	AA	1042,0	688,0
4-METHYLPENTEN-3-ON-2	AA	1043,0	805,0
3-PENTYLFORMIAT	AA	1046,0	782,0
CROTONALDEHYD	AA	1048,0	655,0
METACRYLSAEUREMETHYLESTER	EE	1054,4	700,0
METHYLMETHACRYLAT	EE	1054,4	700,0
2-ETHYL-2-METHYL-1,3-DIOXOLAN	AA	1056,0	794,0
3-METHYLBUTANOL-2	AA	1057,0	691,0
N-HEXANON-3	AA	1058,0	785,0
2,3-DIMETHYLBUTANOL-2	AA	1059,0	741,0
DICHLORETHAN	AA	1061,0	658,0
1,3-BUTYLENGLYKOLACETAL	AA	1063,0	787,0
DI-ISO-PENTYLETHER	AA	1063,0	1002,0
METHYLISOBUTYLKETON	EE	1065,5	721,5
2-METHYLPENTANOL-2	AA	1066,0	739,0
N-BUTYLACETAT	AA	1066,0	804,0
3-PENTYLACETAT	AA	1066,0	843,0
2-PENTYLACETAT	AA	1068,0	842,0
ALFA-PINEN	EE	1069,5	929,7
SEC-BUTYLPROPYLFORMAL	AA	1070,0	923,0
2,2-DIMETHYLPROPANOL-1	AA	1073,0	685,0
PENTANOL-3	AA	1073,0	706,0
1,4-DIOXAN		1073,0	715,0
PARALDEHYD	AA	1073,0	775,0
PROPEN-2-OL-1	AA	1074,0	566,0
DI-ISO-BUTYLACETAL	AA	1075,0	998,0
PROPYLACRYLAT	AA	1076,0	793,0
TETRACHLORETHEN	EE	1079,1	795,9
ISO-BUTYLPROPIONAT	AA	1083,0	862,0
PENTANOL-2	AA	1085,0	709,0
3-METHYLPENTANOL-3	AA	1085,0	763,0
N-HEXANON-2	AA	1087,0	791,0
N-HEXANAL	AA	1087,0	798,0
ETHYLMETHACRYLAT	EE	1089,4	772,9
METHACRYLSAEUREETHYLESTER	EE	1089,4	772,9
ALLYLPROPIONAT	AA	1091,0	790,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
ISO-BUTYL-ISO-BUTYRAT	AA	1091,0	910,0
3,3-DIMETHYLBUTANOL-2	AA	1094,0	752,0
BUTAN-2-OL	EE	1094,8	585,0
1,3-PROPYLENGLYKOLFORMAL	AA	1098,0	727,0
TOLUOL	B	1100,4	750,2
4-METHYL-2-PENTYLACETAT	AA	1101,0	891,0
DI-ISO-BUTYLFORMAL	AA	1102,0	971,0
1,3-BUTYLENGLYKOLFORMAL	AA	1103,0	771,0
PENTEN-1-OL-4	AA	1109,0	691,0
N-BUTANOL	AA	1111,0	676,0
1-METHOXYPROPANOL-2	AA	1115,0	692,0
NEOPENTYLGLYKOLFORMAL	AA	1118,0	821,0
N-PENTYLFORMIAT	AA	1119,0	827,0
ALLYLACRYLAT	AA	1126,0	781,0
2-METHYLPENTANOL-3	AA	1126,0	783,0
PENTEN-1-OL-3	AA	1127,0	699,0
ISO-PENTYLACETAT	AA	1128,0	872,0
PROPYLBUTYRAT	AA	1129,0	892,0
DI-SEC-BUTYLFORMAL	AA	1129,0	982,0
HEXEN-5-OL-2	AA	1131,0	779,0
4-METHYLPENTANOL-2	AA	1133,0	771,0
N-HEPTANON-4	AA	1134,0	872,0
1,4-BUTYLENGLYKOLFORMAL	AA	1137,0	813,0
2-PENTYLPROPIONAT	AA	1141,0	932,0
BUTEN-3-OL-1	AA	1143,0	658,0
BUTYLPROPIONAT	AA	1144,0	900,0
2-METHYLBUTIN-3-OL-2	AA	1149,0	626,0
BUTYL-ISO-BUTYRAT	AA	1153,0	947,0
ISO-BUTANOL	EE	1153,4	615,0
2,2-DIALLYLOXIPROPAN	AA	1158,0	939,0
2-METHOXYETHANOL	AA	1159,0	665,0
N-HEPTANON-3	AA	1159,0	886,0
3-METHYLOXYBUTANAL	AA	1160,0	772,0
ESSIGSAEURE-I-AMYLESTER	EE	1162,2	864,8
BETA-PINEN	EE	1163,7	968,8
3-METHYLPENTANOL-2	AA	1164,0	805,0
2-ETHYLBUTENAL-2	AA	1165,0	829,0
2,4-DIMETHYLPENTANOL-3	AA	1165,0	846,0
DI-N-PENTYLETHER	AA	1165,0	1076,0
TRIOXAN	AA	1166,0	700,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
P-XYLOL	AA	1166,0	886,0
ISO-BUTYLBUTYRAT	AA	1166,0	950,0
N-HEXANOL-3	AA	1168,0	805,0
2-METHYLPROPEN-2-OL-1	AA	1171,0	626,0
2-METHYLBUTANOL-1	AA	1177,0	755,0
N-PENTYLACETAT	AA	1177,0	906,0
ISO-PENTANOL	AA	1178,0	752,0
2-ETHYL-1-N-HEXYLVINYLETHER	AA	1179,0	1036,0
BUTYLACRYLAT	AA	1180,0	893,0
ETHYLBENZOL	EE	1182,6	847,8
MYRCEN	EE	1187,9	984,0
2-METHOXYPROPANOL-1	AA	1188,0	729,0
N-HEXANOL-2	AA	1188,0	810,0
N-HEPTANON-2	AA	1188,0	892,0
N-HEPTANAL	AA	1188,0	999,0
BUTEN-2-OL-1	AA	1189,0	690,0
2-ETHYLPENTANOL-3	AA	1191,0	872,0
2-ETHYLHEXANAL	AA	1197,0	957,0
M-XYLOL	EE	1197,2	856,5
ISO-PENTYLPROPIONAT	AA	1198,0	965,0
CYCLO-PROPYLCARBINOL	AA	1203,0	708,0
2-ETHOXYETHANOL	AA	1203,0	736,0
1-ACETOXY-2-PROPIN	A	1203,0	
CYCLOPENTANON	AA	1207,0	804,0
ALFA-TERPENTINOEL	EE	1208,1	1178,4
DIBUTYLFORMAL	AA	1212,0	1055,0
2-ETHOXYPROPANOL-1	AA	1213,0	786,0
O-XYLOL	AA	1213,0	912,0
2,2-DIMETHYLBUTANOL-1	AA	1216,0	812,0
1,1,3-TRIMETHOXYBUTAN	AA	1218,0	937,0
N-PENTANOL	AA	1223,0	784,0
2-ETHYL-1-BUTYLACETAT	AA	1223,0	969,0
CUMOL	EE	1224,0	910,9
2-PENTYLBUTYRAT	AA	1224,0	1018,0
2-ETHYL-1-BUTYLETHER	A	1224,0	
DIBROMMETHAN	EE	1224,2	670,5
N-HEXYLFORMIAT	AA	1226,0	928,0
1,3-BUTYLENGLYKOLBUTYRAL	AA	1226,0	968,0
N-PENTANDION-2,4	AA	1228,0	800,0
BUTYLBUTYRAT	AA	1228,0	990,0
1-PROPOXYPROPANOL-2	AA	1229,0	855,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
2-HYDROXY-2-METHYLBUTANON-3	AA	1233,0	760,0
2-METHOXYETHYLACETAT	AA	1235,0	827,0
3-METHYLPENTIN-1-OL-3	AA	1241,0	739,0
LIMONEN	EE	1244,5	1023,2
1,3,5-TRIOXEPAN	AA	1247,0	811,0
N-PENTYLPROPIONAT	AA	1248,0	998,0
PENTEN-3-OL-1	AA	1252,0	780,0
N-HEPTANOL-4	AA	1258,0	900,0
PROPYLBENZOL	EE	1259,4	941,1
EPICHLORHYDRIN	EE	1260,4	693,1
ETHYLENGLYKOLMONOMETHYLETHER	EE	1261,1	613,4
N-HEPTANOL-3	AA	1267,0	907,0
ISO-PENTYLBUTYRAT	AA	1277,0	1053,0
2-ETHOXYETHYLACETAT	AA	1280,0	894,0
N-HEXYLACETAT	AA	1281,0	1006,0
2-ETHYLBUTANOL-1	AA	1283,0	860,0
3-HYDROXYBUTANON-2	AA	1286,0	744,0
CYCLOPENTANOL	AA	1287,0	813,0
DIMETHOXYMETHYLAL	AA	1288,0	888,0
4-METHYLPENTANOL-1	AA	1295,0	857,0
N-OCTANON-2	AA	1295,0	988,0
PROPIN-2-OL-1	AA	1306,0	615,0
2,2-DIMETHYLPENTANOL-1	AA	1307,0	903,0
3-METHYLPENTANOL-1	AA	1309,0	864,0
2-ETHYLHEXENAL-2	AA	1309,0	1007,0
4-METHOXY-4-METHYL-N-PENTANOL2	AA	1310,0	943,0
P-CYMOL	EE	1315,6	1011,8
1,2-DIBROMETHAN	EE	1316,3	775,8
N-PENTYLBUTYRAT	AA	1325,0	1089,0
N-HEXANOL-1	AA	1331,0	890,0
1,3-DIETHYLBENZOL	AA	1331,0	1059,0
3-METHOXY-1-BUTYLACETAT	AA	1337,0	973,0
3-METHOXY-1-BUTYLACRYLAT	AA	1338,0	973,0
N-NONANON-5	AA	1340,0	1072,0
1,4-DIETHYLBENZOL	AA	1341,0	1068,0
2-CHLORETHANOL	AA	1353,0	729,0
3-METHOXYBUTANOL-1	AA	1355,0	859,0
4-HYDROXY-4-METHYL-N-PENTANON2	AA	1357,0	869,0
3-ETHOXIPROPANOL-1	AA	1358,0	863,0
1,2-DIETHYLBENZOL	AA	1359,0	1073,0
ETHYLGLYCOLDIBUTYLETHER	AA	1359,0	1160,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
ETHYLIDENDIACETAT	AA	1364,0	904,0
CYCLOHEXYLACETAT	AA	1365,0	1043,0
CYCLOHEXANON	EE	1375,7	862,5
2-ALLYLOXYETHANOL	AA	1378,0	847,0
DI-N-HEXYLEETHER	A	1379,0	
2-METHYLPENTANOL-1	AA	1381,0	852,0
N-HEPTYLACETAT	AA	1383,0	1108,0
CYCLOHEXANOL	AA	1388,0	917,0
N-NONANON-2	AA	1390,0	1093,0
2-BUTOXYETHANOL	AA	1392,0	932,0
4,4-DIMETHOXYBUTANON-2	AA	1392,0	936,0
2-ETHYL-1-HEXYLACETAT	AA	1396,0	1148,0
N-OCTANOL-2	AA	1399,0	1012,0
HEXADIEN-2,4-AL	AA	1401,0	930,0
2-METHYLCYCLOHEXANOL	AA	1402,0	969,0
DI(2-ETHOXYETHYL)ETHER	AA	1402,0	1073,0
2-ETHYL-4-METHYLPENTANOL-1	AA	1415,0	1004,0
N-HEPTANOL-1	AA	1435,0	991,0
ACETONYLACETAT	AA	1442,0	883,0
DIBUTYLCROTONAL	A	1460,0	
2-ETHYL-1-HEXYLPROPIONAT	A	1460,0	
METYLENDIACETAT	AA	1466,0	890,0
2-ETHYLHEXANOL-1	AA	1478,0	1048,0
2-ETHYL-1-HEXYLACRYLAT	A	1511,0	
METHOXYMETHYLAL	AA	1518,0	710,0
4-ACETOXYTETRAHYDROPYRAN	A	1518,0	
4-HYDROXIBUTANON-2	A	1520,0	
ETHYLENDIACETAT	AA	1534,0	999,0
N-OCTANOL-1	AA	1545,0	1093,0
TRIMETHOXYMETHYLAL	AA	1554,0	1088,0
BUTYLEN-1,3-DIFORMIAT	AA	1576,0	1010,0
1-HYDROXY-2-METHYLBUTANON-3	AA	1580,0	945,0
N-NONANOL-1	A	1648,0	
1,4-PENTADIEN	B		480,0
1-PENTEN	B		492,0
N-PENTAN	C		500,0
TRANS-2-PENTEN	C		506,0
2-METHYL-1,3-BUTADIEN	B		507,0
CIS-2-PENTEN	C		514,0
1,3-PENTADIEN	B		525,0
2,2-DIMETHYLBUTAN	C		538,0
1,3-CYCLOPENTADIEN	B		540,0
CYCLOPENTEN	B		558,0
3-METHYL-1-PENTEN	C		559,0
2-METHYLPENTAN	C		569,0
CYCLOPENTAN	C		572,0
1,5-HEXADIEN	B		575,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
1-HEXEN	C		589,0
2-METHYL-1-PENTEN	B		589,0
N-HEXAN	C		600,0
TRANS-3-HEXEN	C		600,0
CIS-3-HEXEN	C		603,0
2-METHYL-2-PENTEN	B		606,0
CIS-3-METHYL-2-PENTEN	C		611,0
3-METHYL-1-CYCLOPENTEN	B		615,0
2,3-DIMETHYL-1,3-BUTADIEN	B		616,0
1,3-HEXADIEN	B		620,0
TRANS-3-METHYL-2-PENTEN	C		620,0
1,2-DICHLORETHAN	E		620,1
2,2-DIMETHYLPENTAN	C		627,0
TRANS-1-METHYL-1,3-PENTADIEN	B		632,0
2,4-DIMETHYLPENTAN	C		633,0
METHYLCYCLOPENTAN	B		634,0
4-METHYL-1,3-PENTADIEN	B		636,0
5-METHYL-1,3-CYCLOPENTADIEN	B		639,0
2,2,3-TRIMETHYLBUTAN	C		641,0
1,3,5-HEXATRIEN	B		647,0
1-METHYL-1-CYCLOPENTEN	B		654,0
3,3-DIMETHYLPENTAN	C		661,0
2-METHYLHEXAN	C		667,0
1,3-CYCLOHEXADIEN	B		671,0
CIS, TRANS-2,4-HEXADIEN	B		673,0
2,3-DIMETHYLPENTAN	C		673,0
1,6-HEPTADIEN	B		676,0
3-METHYLHEXAN	C		677,0
1,1-DIMETHYLCYCLOPENTAN	C		679,0
CYCLOHEXEN	B		681,0
TRICHLORETHYLEN	E		681,4
CIS-1,3-DIMETHYLCYCLOPENTAN	C		688,0
1-HEPTEN	B		689,0
2,2,4-TRIMETHYLPENTAN	C		694,0
2,4-DIMETHYL-1,3-PENTADIEN	B		700,0
N-HEPTAN	C		700,0
1,4-CYCLOHEXADIEN	B		706,0
ETHYLMETHYLKETON	E		721,5
CIS-1,2-DIMETHYLCYCLOPENTAN	C		726,0
VINYLCYCLOPENTAN	B		727,0
2,4,4-TRIMETHYL-2-PENTEN	C		728,0
1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTAN	C		729,0
2,5-DIMETHYLHEXAN	C		732,0
METHYLCYCLOHEXAN	C		735,0
2,4-DIMETHYLHEXAN	C		736,0
ETHYLCYCLOPENTAN	C		737,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
3,3-DIMETHYLHEXAN	C		743,0
3-METHYL-1-CYCLOHEXEN	B		743,0
4-METHYL-1-CYCLOHEXEN	B		743,0
METHYLENCYCLOHEXAN	B		745,0
2,3,4-TRIMETHYLPENTAN	C		754,0
1,2-DIMETHYL-1-CYCLOPENTEN	B		764,0
2-METHYL-3-ETHYLPENTAN	C		765,0
2-METHYLHEPTAN	C		765,0
1,1,2-TRIMETHYLCYCLOPENTAN	C		768,0
3,3-TRIMETHYL-1-HEXEN	C		770,0
3,4-DIMETHYLHEXAN	C		771,0
1-METHYL-1,3-CYCLOHEXADIEN	B		771,0
1-METHYL-1-CYCLOHEXEN	B		772,0
3-METHYLHEPTAN	C		774,0
1,7-OCTADIEN	B		777,0
2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTAN	C		779,0
ISO-BUTYLACRYLAT	A		781,0
CIS-1,3-DIMETHYLCYCLOHEXAN	C		782,0
1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN	B		784,0
TRANS-1,4-DIMETHYLCYCLOHEXAN	B		785,0
2,2,5-TRIMETHYLHEXAN	C		785,0
CYCLOHEPTEN	B		788,0
1-OCTEN	B		789,0
CYCLOHEPTAN	B		800,0
1-METHYL-1,4-CYCLOHEXADIEN	B		800,0
N-OCTAN	C		800,0
CIS-1,3-DIMETHYLCYCLOHEXAN	B		804,0
CIS-1,4-DIMETHYLCYCLOHEXAN	B		810,0
1,3-CYCLOHEPTADIEN	B		815,0
VINYLCYCLOHEXAN	B		824,0
1,3-DIMETHYL-1-CYCLOHEXEN	B		825,0
1,4-DIMETHYL-1-CYCLOHEXEN	B		825,0
4-VINYL-1-CYCLOHEXEN	B		833,0
CIS-1,2-DIMETHYLCYCLOHEXAN	B		834,0
ETHYLCYCLOHEXAN	B		837,0
2,5-DIMETHYL-2,4-HEXADIEN	B		862,0
ETHYLIDENCYCLOHEXAN	B		870,0
CYCLOOCTEN	B		900,0
1-ETHYL-1,4-CYCLOHEXADIEN	B		900,0
N-NONAN	C		900,0
ISO-PROPYLBENZOL	B		915,0
ISO-PROPYLCYCLOHEXAN	B		915,0
ALLYLCYCLOHEXAN	B		919,0
CYCLOOCTAN	B		920,0
1,5-CYCLOOCTADIEN	B		926,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
N-PROPYLCYCLOHEXAN	B		931,0
ALLYLBENZOL	B		934,0
N-PROPYLBENZOL	B		944,0
M-ETHYLTOLUOL	B		952,0
P-ETHYLTOLUOL	B		954,0
TRANS-HYDRINDAN	B		955,0
1,3,5-TRIMETHYLBENZOL	B		960,0
ALFA-METHYLSTYREN	B		968,0
O-ETHYLTOLUOL	B		968,0
M-METHYLSTYREN	B		982,0
O-METHYLSTYREN	B		982,0
1,2,4-TRIMETHYLBENZOL	B		984,0
P-METHYLSTYREN	B		985,0
CIS-HYDRINDAN	B		987,0
1-DECEN	B		988,0
TRANS-2-DECAN	B		990,0
TRANS-4-DECEN	B		990,0
N-DECAN	C		1000,0
TRANS-5-DECEN	B		1000,0
1,2,3-TRIMETHYLBENZOL	B		1009,0
BETA-METHYLSTYREN	B		1011,0
P-CYMEN	B		1013,0
BICYCLOPENTADIEN	B		1014,0
INDAN	B		1018,0
DIPENTEN	B		1019,0
1-MENTHEN	B		1019,0
INDEN	B		1023,0
4-PHENYL-2-BUTEN	B		1028,0
M-ALLYLTOLUOL	B		1029,0
N-BUTYLCYCLOHEXAN	B		1030,0
P-ALLYLTOLUOL	B		1033,0
M-DIETHYLBENZOL	B		1036,0
BICYCLO(4,3,0)NONA3,6(1)DIEN	B		1038,0
N-BUTYLBENZOL	B		1041,0
O-ALLYLTOLUOL	B		1041,0
P-DIETHYLBENZOL	B		1042,0
O-DIETHYLBENZOL	B		1047,0
TRANS-DECALIN	B		1049,0
1-PHENYL-2-BUTEN	B		1052,0
4-PHENYL-1-BUTYN	B		1053,0
2-ETHYLHEXEN-2-OL-1	A		1058,0
2,6-DIMETHYLSTYREN	B		1060,0
M-ETHYLVINYLBENZOL	B		1066,0
P-ETHYLVINYLBENZOL	B		1073,0
2,5-DIMETHYLSTYREN	B		1080,0
2,4-DIMETHYLSTYREN	B		1083,0
CIS-DECALIN	B		1087,0

Tabelle 3.4 Retentionsindexdaten aus der Literatur
(Fortsetzung)

Stoffname	Code	Ret.	Ret.
O-ETHYLVINYLBENZOL	B		1091,0
M-DIVINYLBENZOL	B		1092,0
DUREN	B		1100,0
O-DIVINYLBENZOL	B		1102,0
ISODUREN	B		1104,0
TRANS-1-PHENYL-1-BUTEN	B		1105,0
1-PHENYL-1-BUTYN	B		1118,0
2-METHYLDECALIN-1	B		1122,0
2-METHYLINDEN	B		1124,0
1-METHYLDECALIN-1	B		1134,0
1,2-DIHYDRONAPHTHALIN	B		1137,0
2-METHYLDECALIN-2	B		1142,0
NAPHTALIN	B		1152,0
2-METHYLDECALIN-3	B		1154,0
2-METHYLDECALIN-4	B		1160,0
1-METHYLDECALIN-2	B		1163,0
1-METHYLDECALIN-3	B		1168,0
1-METHYLDECALIN-4	B		1174,0
ISOTETRALIN	B		1179,0
1-ETHYLDECALIN-1	B		1228,0
2-ETHYLDECALIN-1	B		1239,0
1-ETHYLDECALIN-2	B		1239,0
2-ETHYLDECALIN-2	B		1247,0
2-METHYLNAPHTHALIN	B		1252,0
1-ETHYLDECALIN-3	B		1258,0
1-ETHYLDECALIN-4	B		1262,0
1-METHYLNAPHTHALIN	B		1268,0
2-ETHYLDECALIN-3	B		1275,0
2-ETHYLDECALIN-4	B		1278,0
DICYCLOHEXYL	B		1313,0
1-ETHYLNAPHTHALIN	B		1328,0
2-ETHYLNAPHTHALIN	B		1343,0
DIPHENYL	B		1359,0
2,3-DIMETHYLNAPHTHALIN	B		1381,0
2,6-DIMETHYLNAPHTHALIN	B		1387,0
2,7-DIMETHYLNAPHTHALIN	B		1389,0
1,3-DIMETHYLNAPHTHALIN	B		1400,0
2-VINYLNAPHTHALIN	B		1403,0
1,4-DIMETHYLNAPHTHALIN	B		1418,0
1,2-DIMETHYLNAPHTHALIN	B		1430,0
2,3,6-TRIMETHYLNAPHTHALIN	B		1515,0

Anlage zum Bericht F+E Vorhaben Nr.10402262 des UBA Berlin,

Abb.4.4-4 Analysenkurve Thermodesorption

Benzol

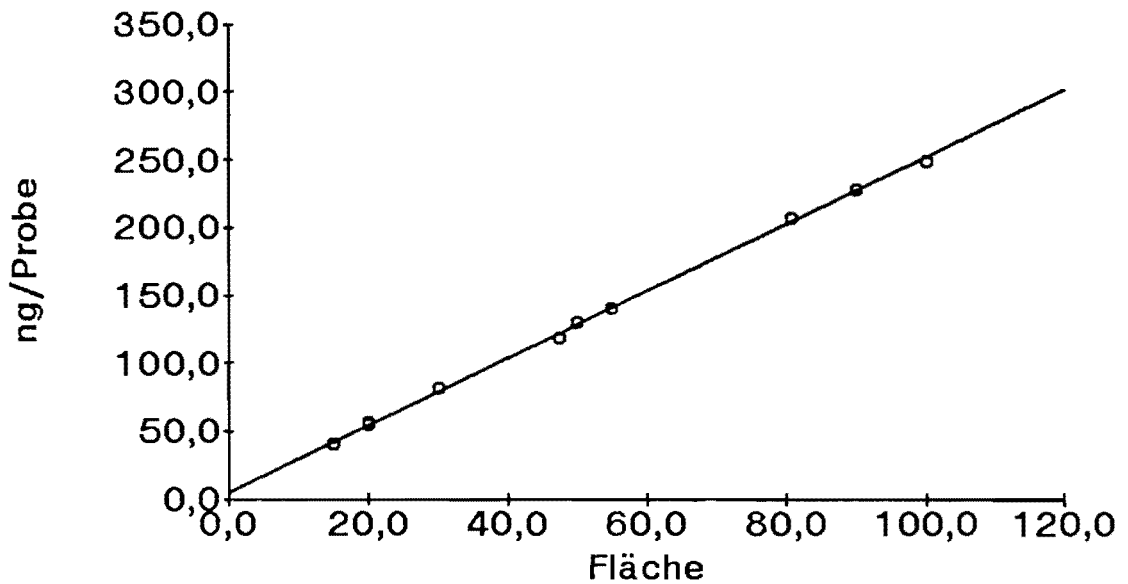
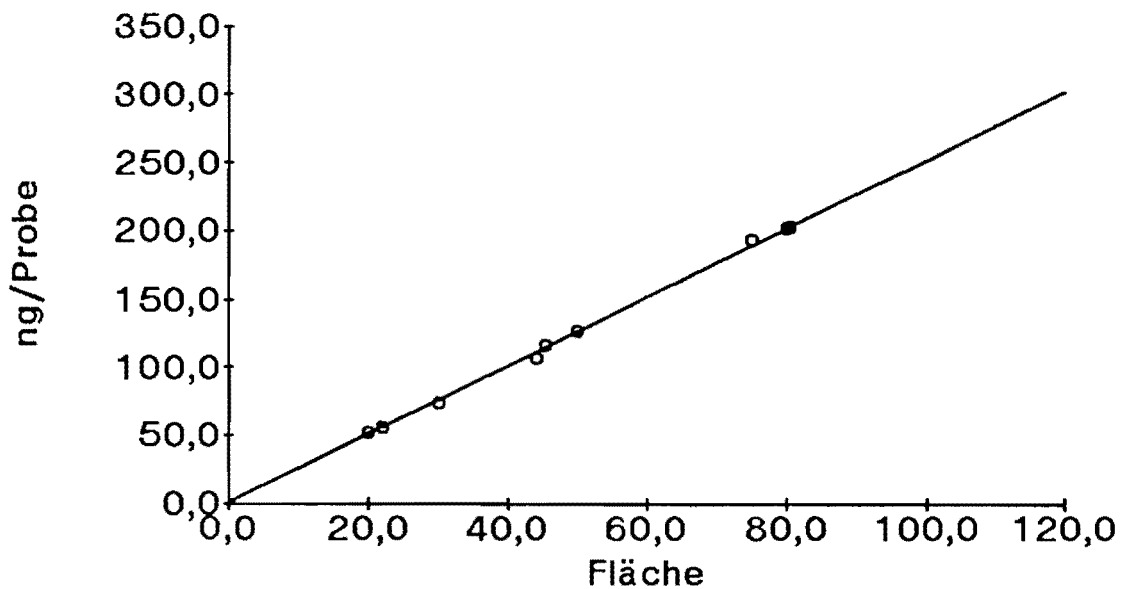


Abb.4.4-5 Analysenkurve Thermodesorption

Toluol



Anlage zum Bericht F+E Vorhaben Nr.10402262 des UBA Berlin,

Abb.4.4-6 Analysenkurve Thermodesorption

m - Xylol

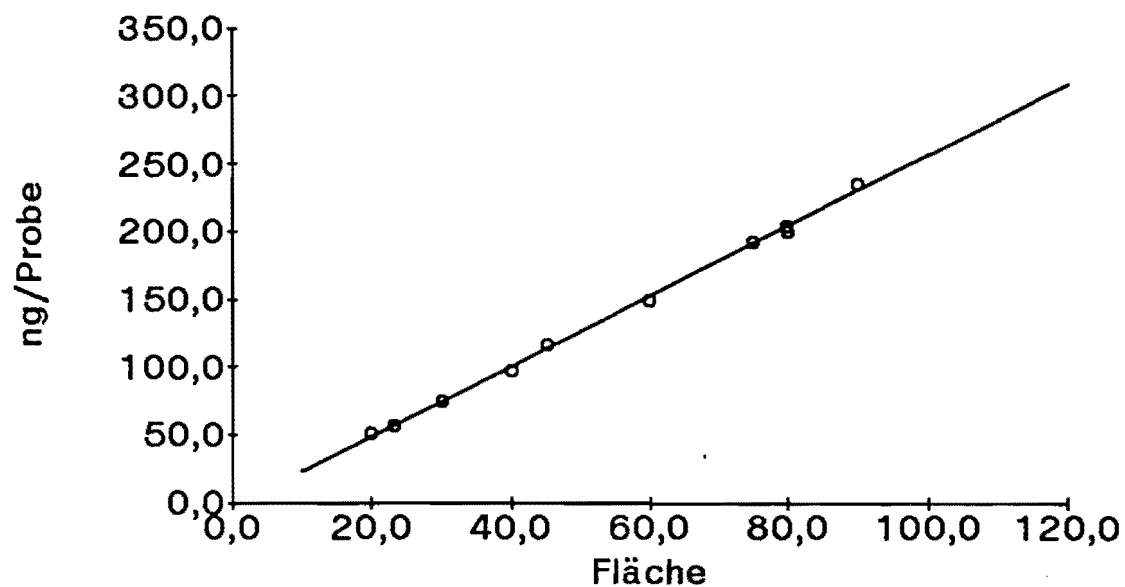
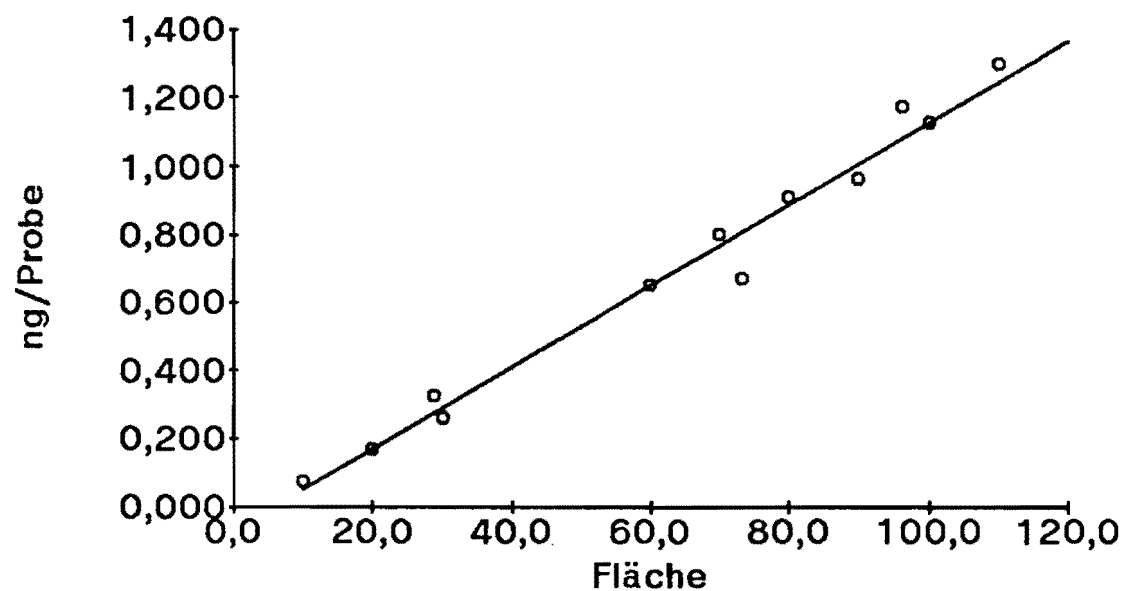


Abb.4.4-7 Analysenkurve Thermodesorption

Trichlormethan



Anlage zum Bericht F+E Vorhaben Nr.10402262 des UBA Berlin,

Abb.4.4-8 Analysenkurve Thermodesorption

1,1,1 Trichlorethan

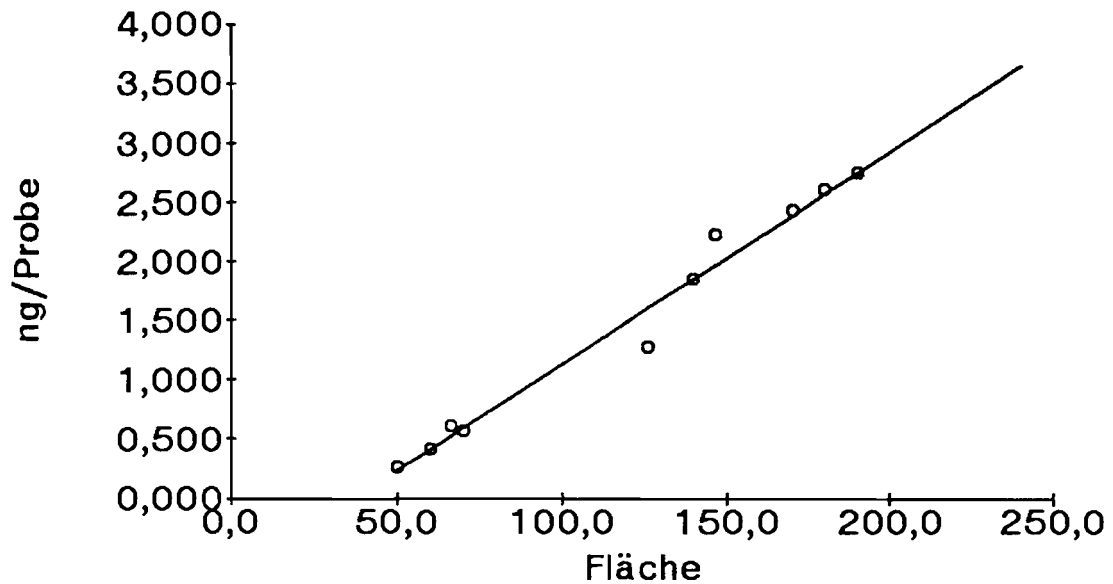
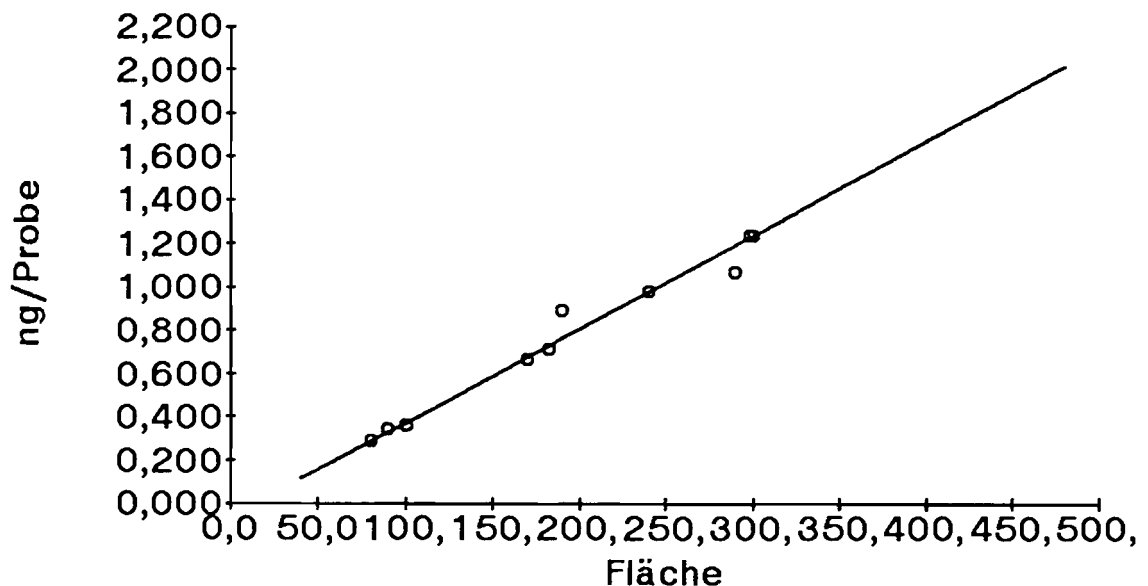


Abb.4.4-9 Analysenkurve Thermodesorption

Trichlorethen



Anlage zum Bericht F+E Vorhaben Nr.10402262 des UBA Berlin,
- 16-

Abb.4.4-10 Analysenkurve Thermodesorption

Tetrachlorethen

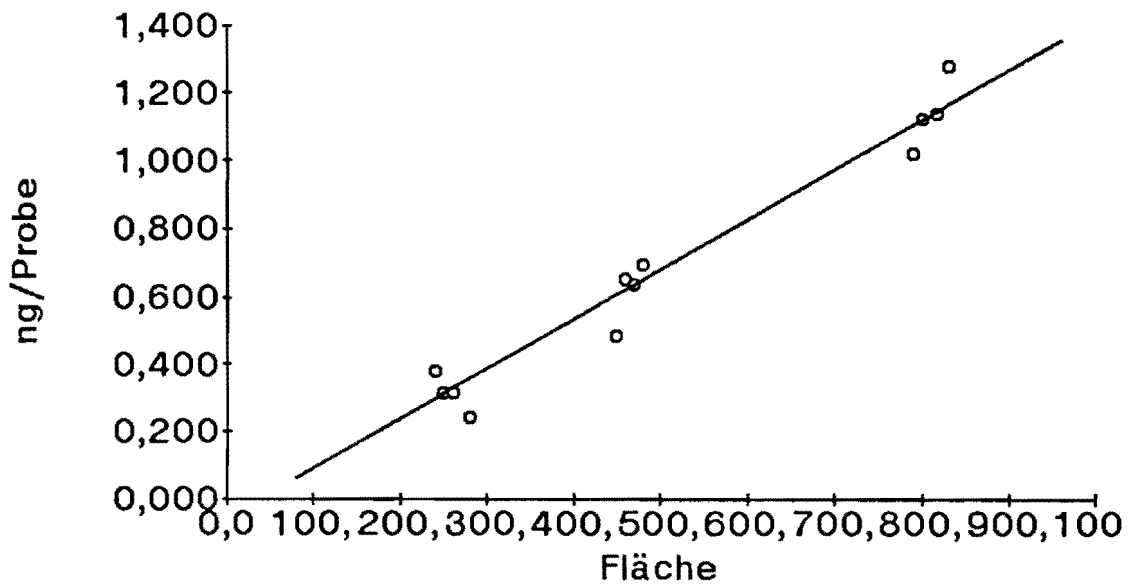


Tabelle 4.6.1-1 Messung an Prüfgas mit wechselndem
Gehalt an Benzol

Lfd. Nr.	Meßwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Zeit- bereich	Sollwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$	W= Meßwert /Sollwert
1	63,580	4-32,98	64,031	0,9930
2	60,830	7-35,71	63,388	0,9597
3	61,545	16-9,24	63,553	0,9684
4	59,015	13,41-5,71	63,916	0,9233
5	67,870	14,5-7,08	64,163	1,0578
6	60,390	11-4,18	61,127	0,9879
7	65,230	6-35,16	63,151	1,0329
8	64,790	31-23,90	57,596	1,1314
9	56,705	0-28,57	61,386	0,9238
10	71,830	25-17,59	67,051	1,0115
11	60,775	2-30,41	63,723	0,9537
12	66,220	31-23,90	57,327	1,1551
13	62,755	0-28,38	60,665	1,0345
14	53,130	31-24,35	55,396	0,9591
15	69,410	25-17,72	65,505	1,0596
16	59,565	2-31,63	61,831	0,9634
17	62,260	6-34,98	63,146	0,9860
18	65,725	14,5-6,83	62,772	1,0471
19	57,035	11-4,57	60,517	0,9425
20	54,560	31-24,28	56,623	0,9636
21	61,765	4-32,20	62,678	0,9854
22	56,540	7-0,08	59,241	0,9544
23	64,735	13,41-6,53	61,809	1,0473
24	41,635	16-8,70	61,881	0,6728
25	63,140	5-33,29	62,992	1,0024
26	56,100	10-3,54	69,460	0,8076
27	66,495	15-7,81	61,430	1,0825
28	58,355	20-12,37	55,677	1,0481
29	62,755	5-33,34	62,640	1,0018
30	56,320	10-3,68	58,185	0,9680
31	64,020	15-8,15	61,848	1,0351
32	58,740	20-13,16	55,985	1,0492
33	60,610	0-28,30	56,287	1,0768
34	59,070	31-24,33	51,601	1,1447
35	60,115	6-35,02	58,036	1,0358
36	63,195	11-4,63	55,457	1,1395
37	56,100	3-31,25	58,597	0,9574
38	54,340	7,5-0,75	55,121	0,9858
39	54,945	12-4,70	58,174	0,9445
40	52,855	17,9-9,63	56,788	0,9307
41	56,925	3-30,66	57,107	0,9968
42	52,305	7,5-0,57	53,983	0,9689

Anlage zum Bericht F+E Vorhaben Nr.10402262 des UBA Berlin,

Tabelle 4.6.1-1 Messung an Prüfgas mit wechselndem
Gehalt an Benzol (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Meßwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Zeit- bereich	Sollwert $\mu\text{g}/\text{m}^3$	W= Meßwert /Sollwert
43	54,560	12-4,56	56,568	0,9645
44	50,930	17,9-9,49	55,380	0,9196
45	54,120	0-27,82	44,138	1,2262
46	41,250	10-1,28	42,620	0,9679
47	45,815	10-1,29	42,427	1,0799
48	54,175	5-31-59	47,383	1,1434
49	42,020	0-1,26	42,570	0,9871
50	50,930	7,5-34,65	40,128	1,2692
51	53,185	0-27,60	38,630	1,3767
52	42,735	10-1,25	38,456	0,9760
53	38,390	0-0,43	37,967	1,0112
54	45,870	5-31,27	51,480	0,8910
55	49,665	11-2,08	48,697	1,0199
56	42,845	13,4-3,99	49,638	0,8632
57	50,875	15-6,38	49,115	1,0358
58	46,310	16-6,58	46,052	1,0056
59	47,795	20-11,17	43,775	1,0918
60	45,045	25-15,60	47,603	0,9463
61	50,765	30-21,52	44,704	1,1356

Tabelle 4.6.1-2 Außenluft- Meßwerte n-Hexan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Momentprobenahme Meßwerte 1-6

1	2	3	4	5	6	7
1-5	242,2	118,9	65,6	36,4	23,9	
1-7	24,5	29,4	64,2	74,5	11,0	
1-11	168,4	140,9	585,0	145,3	386,3	
1-12	124,8	196,2	107,6	197,8	373,3	
1-13	151,7	68,0	96,0	95,0	17,2	
2-5	311,0	391,1	896,4	309,6	271,9	735,4
2-7	131,4	147,2	221,5	217,6	151,6	169,7
2-9	2869,0	2520,0	744,6	585,6	619,9	573,3
2-10	639,4	374,3	975,4	697,0	2702,0	3843,0
2-11	3775,0	240,5	244,6	411,7	163,8	552,6
2-13	23,3	27,9	72,9	14,2	16,8	17,6
2-15	5,9	6,0	5,7	12,9	13,6	18,3
2-16	14,4	14,1	13,5	25,7	35,5	10,0

1	8 Mittel- wert xm	9 % S	10 Meßw. Tedlar- Beutel	11 MW-GM Pr.n.	12 MW/T	13 W MW/XM
1-5	97,4	91,2	87,7	153,4	1,750	1,570
1-7	40,7	66,9	47,0	39,8	0,847	0,978
1-11	285,2	68,9	297,0	270,1	0,909	0,947
1-12	199,9	52,6	255,2	192,5	0,754	0,963
1-13	85,6	57,1	85,8	121,6	1,417	1,420
2-5	485,9	60,6		499,1		1,027
2-7	173,2	24,5		255,3		1,474
2-9	1318,7	91,0		968,4		0,734
2-10	556,8	52,9		915,8		1,645
2-11	311,8	48,0		377,9		1,212
2-13	28,8	86,1		40,2		1,396
2-15	10,4	57,0		12,5		1,202
2-16	18,9	54,7		33,8		1,790

Erläuterungen zu den Bezeichnungen in der Tabelle

Spalte 1:	Probennummer
Spalte 2-7 :	Momentprobenahmemesswerte während der Probenahmezeit von 30 min
Mittelwert xm :	Mittelwert aus den Momentproben
% S	rel. Standardabweichung von xm
Meßw.T	
Tedlar-Beutel :	Meßwert mit Tedlarbeutel-Probenahme
MW-PN :	Meßwert Mittelwertsprobenahme
MW/T :	Quotient Meßwerte Mittelwertsprobenahme/Tedlarbeutel-PN
W	Quotient Mittelwertsprobenahme/Momentprobenmittelwert

Tabelle 4.6.1-3 Meßwerte n-Hexan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Momentprobenahme Meßwerte 1-6

1	2	3	4	5	6	7
1-1	14,6	23,3	24,4	15,6	15,6	
1-2	102,1	112,6	157,4	92,5	81,7	
1-6	37,3	71,6	38,8	55,4	31,0	
1-9	91,7	86,5	98,9	119,9	158,2	
1-10	777,0	823,0	681,0	458,0	417,0	
2-1	561,7	339,0	635,9	221,4	638,9	467,9
2-3	797,4	775,6	563,8	517,0	612,3	563,4
2-4	387,8	330,3	222,8	264,8	337,0	542,3
2-7	131,4	147,2	221,5	217,6	151,6	169,7
2-8	312,3	243,6	324,1	375,6	224,9	319,9
2-12	835,4	857,4	1058,0	521,9	749,6	359,9
2-18	15,3	15,2	13,2	14,0	15,0	25,7

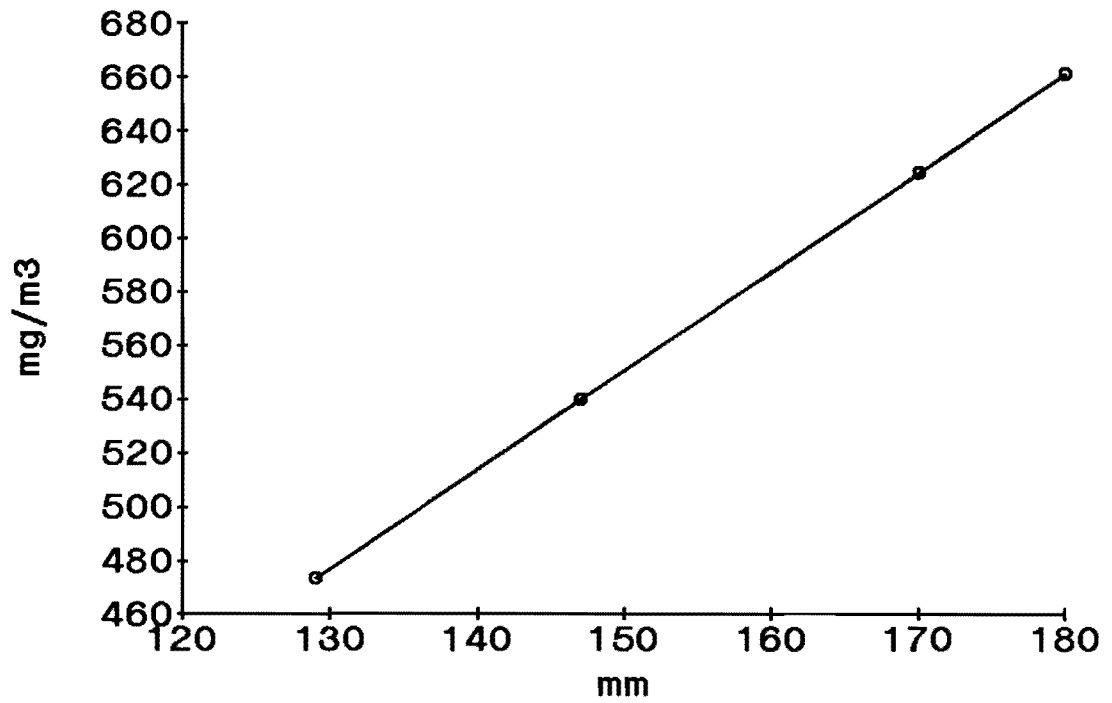
1	8	9	10	11	12	13
	Mittelwert xm	% S	Meßw. Tedlar-Beutel	MW-GM Pr.n.	MW/T	W MW/XM
1-1	18,7	25,2	19,3	23,5	1,210	1,260
1-2	109,3	26,8	104,3	98,2	0,942	0,898
1-6	46,8	35,4	55,9	43,8	0,784	0,936
1-9	111,0	26,4	122,4	129,7	1,060	1,170
1-10	631,0	29,3	622,0	846,0	1,360	1,340
2-1	477,5	39,6		663,8		1,390
2-3	638,3	20,8		622,8		0,976
2-4	337,5	35,9		289,7		0,858
2-7	173,2	24,5		255,3		1,474
2-8	300,1	20,9		281,7		0,939
2-12	730,4	38,5		783,4		1,073
2-18	16,4	31,6		15,3		0,930

Erläuterungen zu den Bezeichnungen in der Tabelle

Spalte 1:	Probennummer
Spalte 2-7:	Momentprobenahmemesswerte während der Probenahmezeit von 30 min
Mittelwert xm :	Mittelwert aus den Momentproben
% S	rel. Standardabweichung von xm
Meßw.T	
Tedlar-Beutel :	Meßwert mit Tedlarbeutel-Probenahme
MW-PN :	Meßwert Mittelwertsprobenahme
MW/T :	Quotient Meßwerte Mittelwertsprobenahme/Tedlarbeutel-PN
W	Quotient Mittelwertsprobenahme/Momentprobenmittelwert

Anlage zum Bericht F+E Vorhaben Nr.10402262 des UBA Berlin,

Abb.5.2-1 Kalibrierung des NDIR-CO₂-Meßgerätes
mit Prüfgas



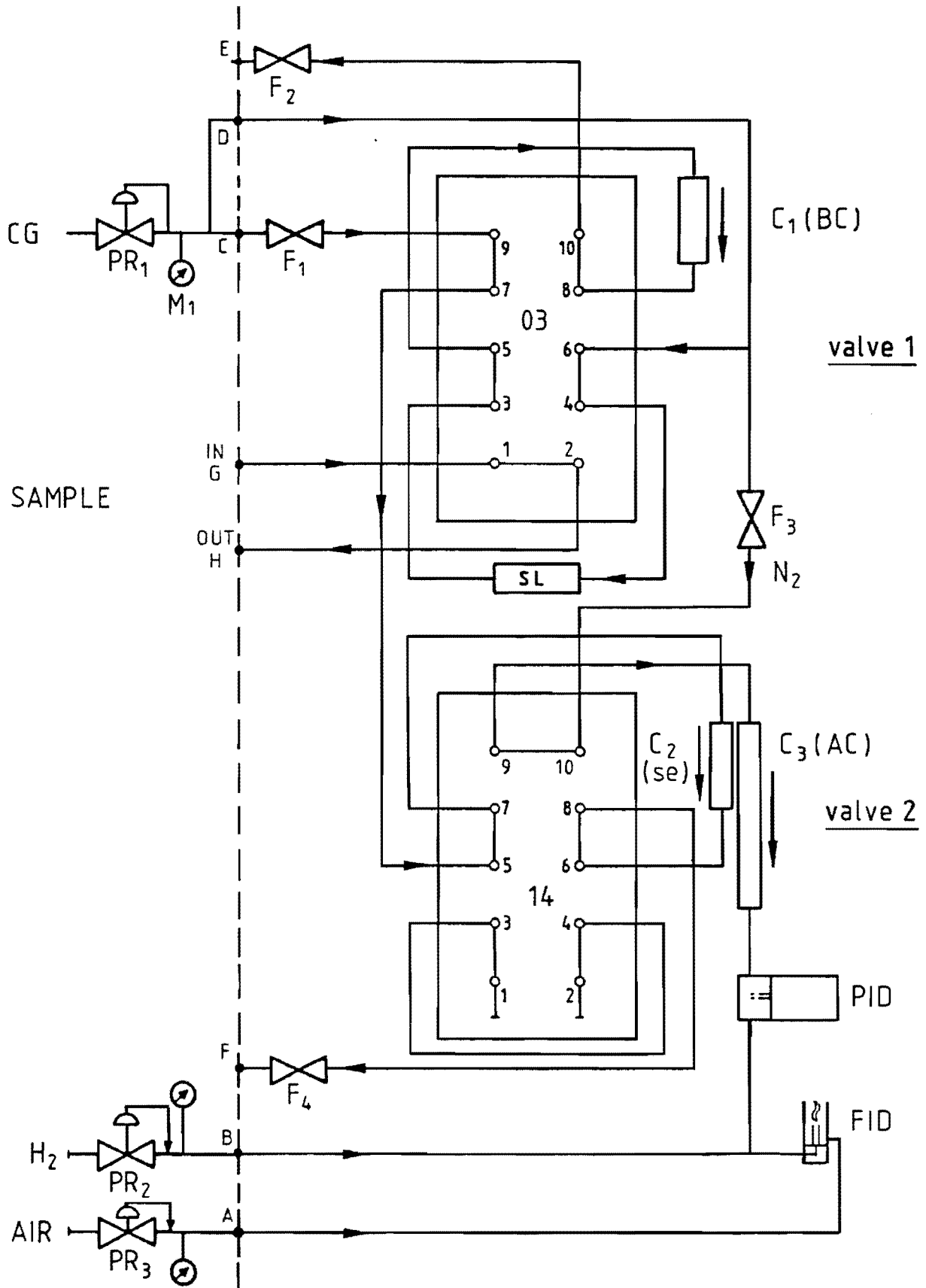


Abb.7.4-1 Gaslaufplan des GC 755

Zur Säulenschaltung werden 2 10-Wegeventile eingesetzt. Dabei wird über 2 Vorsäulen die Abtrennung der gewünschten Komponenten vorgenommen. Die Vorsäule C 1 wird nach Abtrennen der leichtflüchtigen nicht gewünschten Komponenten zurückgespült.

Abb.7.4-2 Gaslaufplan im GC 755 modifiziert.

Oberer Teil in Originalform, unterer Teil vereinfachte Darstellung zur besseren Übersicht. Das Schaltbild stellt den Gasfluß zum Ausspülen der leichtflüchtigen Komponenten dar.

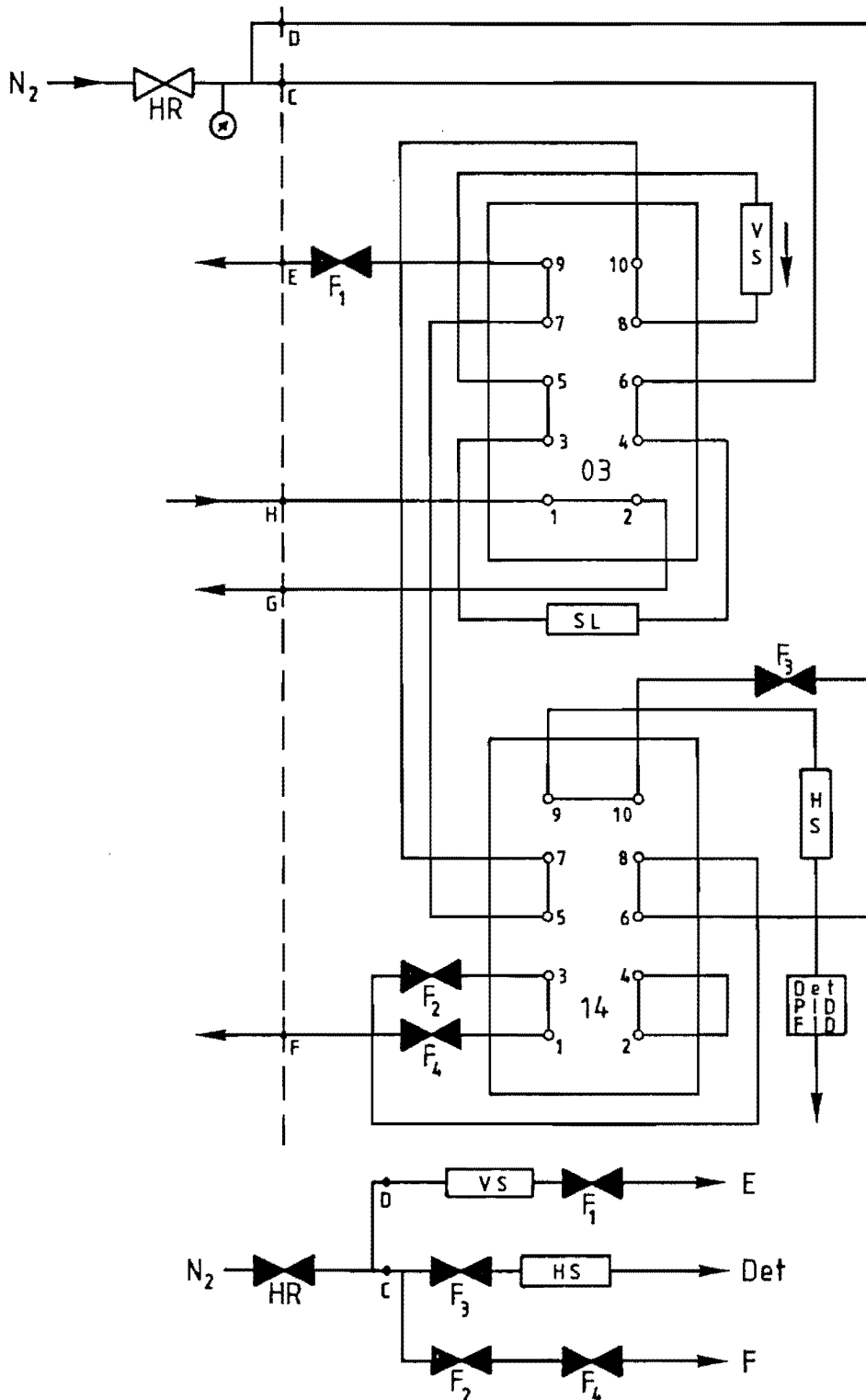


Abb.7.4-3 Gaslaufplan GC 755

Oberer Teil Originalversion, unterer Teil vereinfachte Darstellung zur besseren Übersicht. Schaltzustand Vorsäule und Hauptsäule hintereinander, zum Überspülen der zu analysierenden Komponenten auf der Hauptsäule.

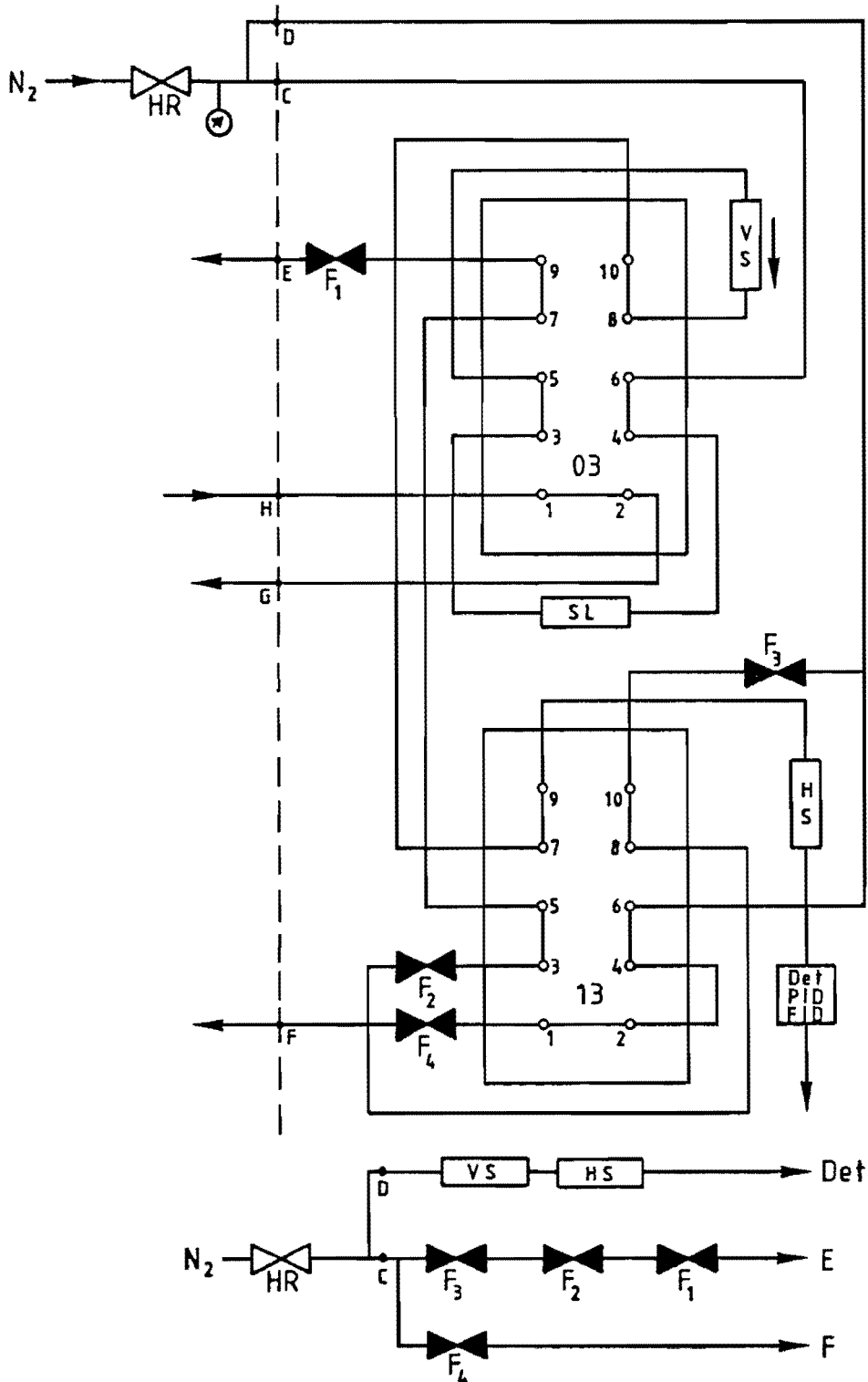
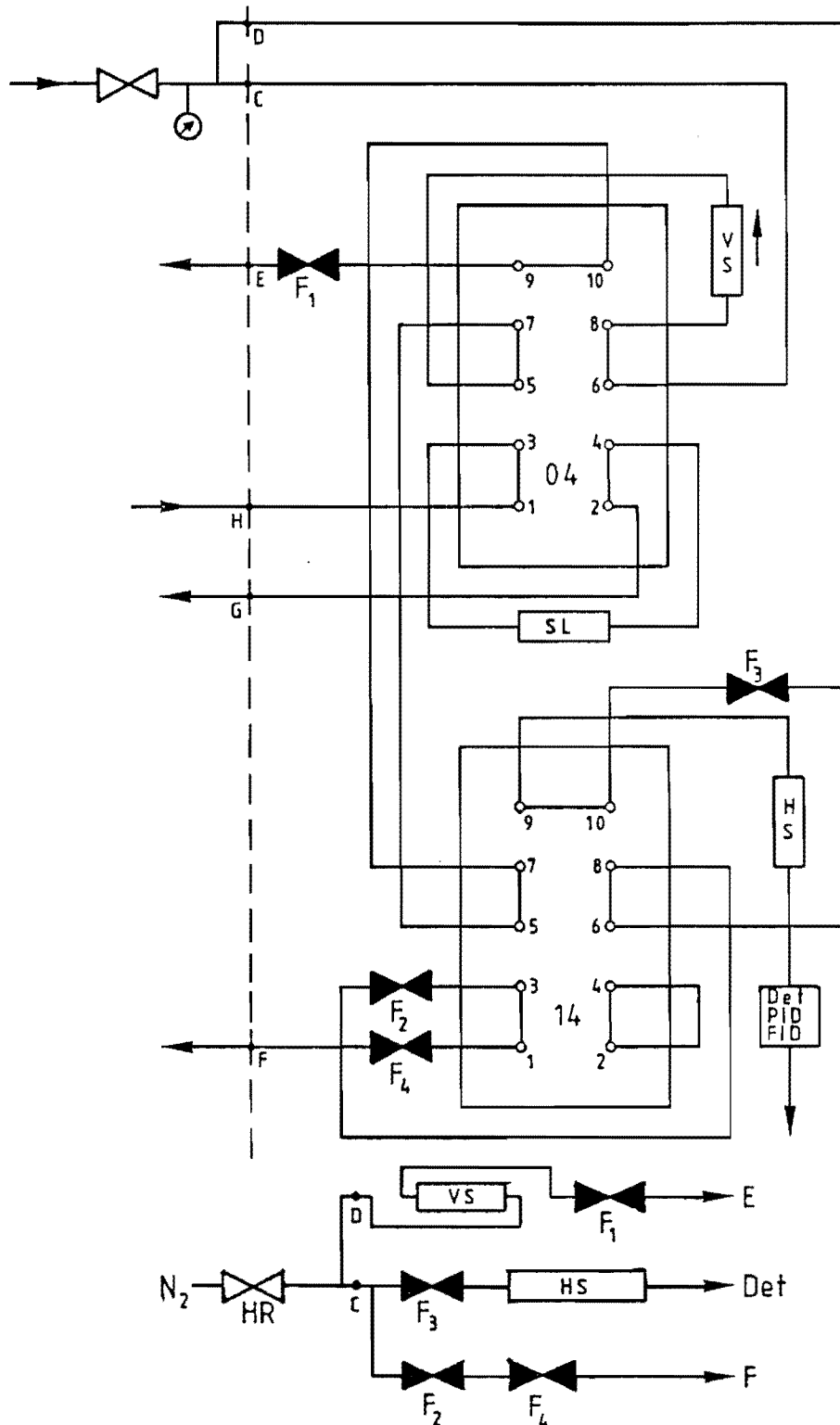


Abb.7.4-4 Gaslaufplan GC 755

Oberer Teil Originalversion, unterer Teil vereinfachte Darstellung zur besseren Übersicht. Schaltzustand Back-Flash-Betrieb zum Abtrennen der nicht gewünschten höher siedenden Komponenten.



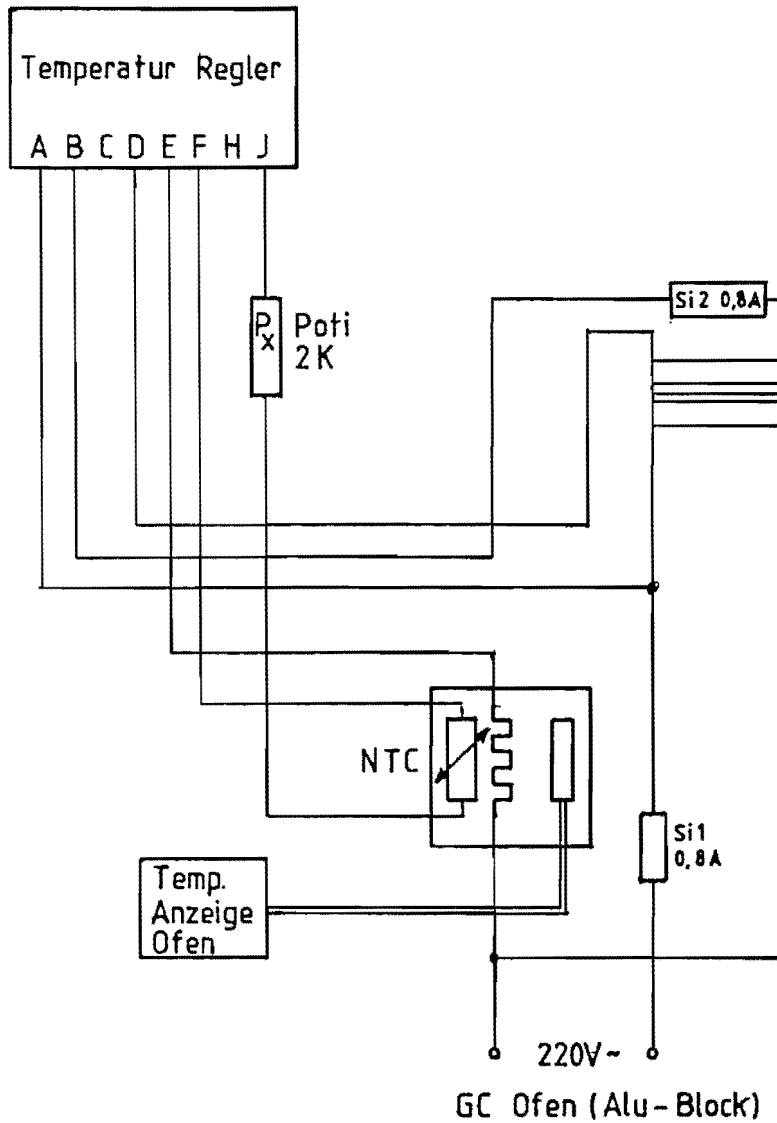


Abb. 7.5.-1: Stromlaufplan Temperaturregler Prozeß-GC

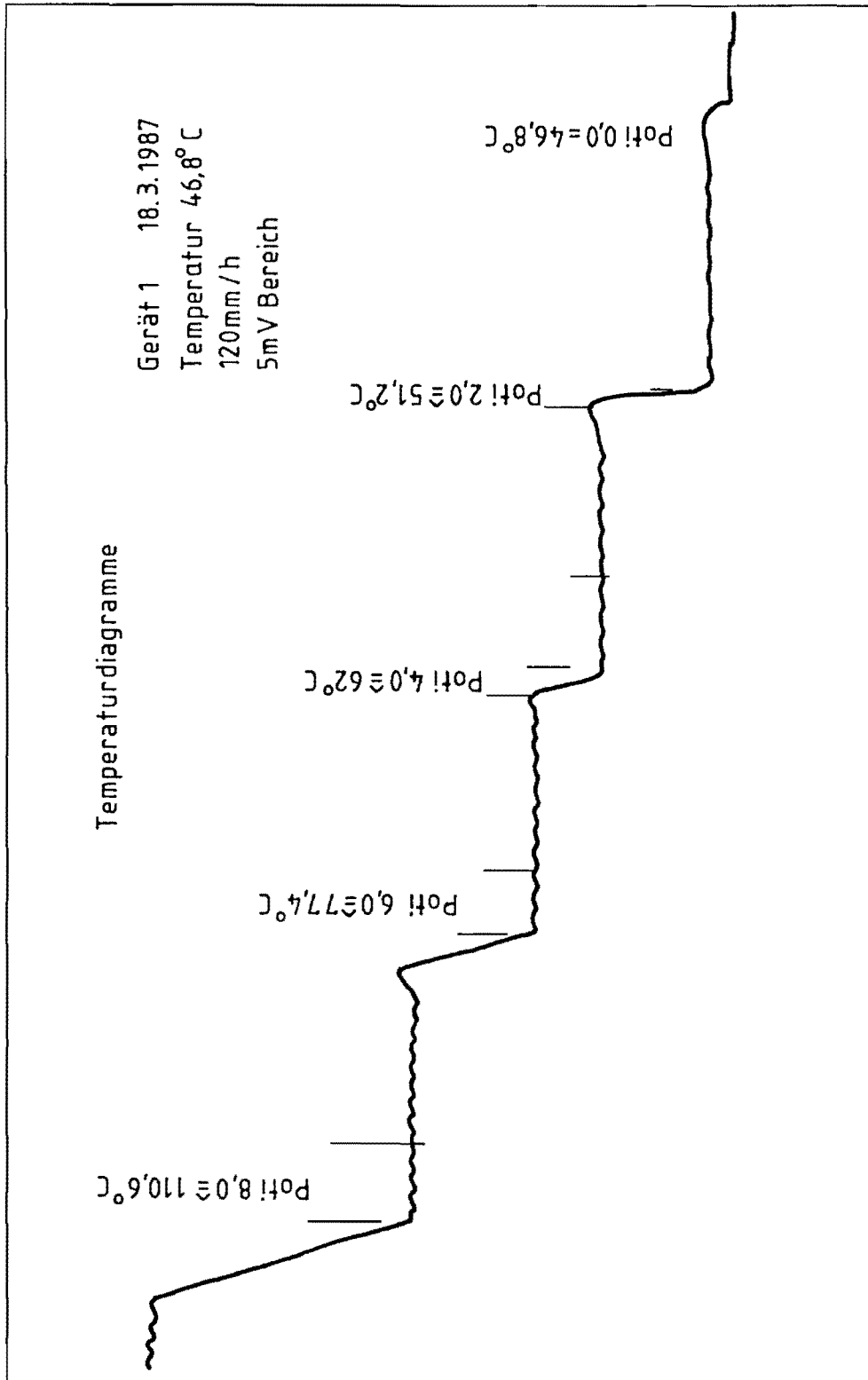


Abb. 7.5.-2: Konstanz der Ofentemperaturregelung

Abb.7.6 Chromatogrammausschnitt der Trennung
von BTX-Aromaten, nach Abtrennung von aliphatischen
Kohlenwasserstoffen des gleichen Siedebereichs.

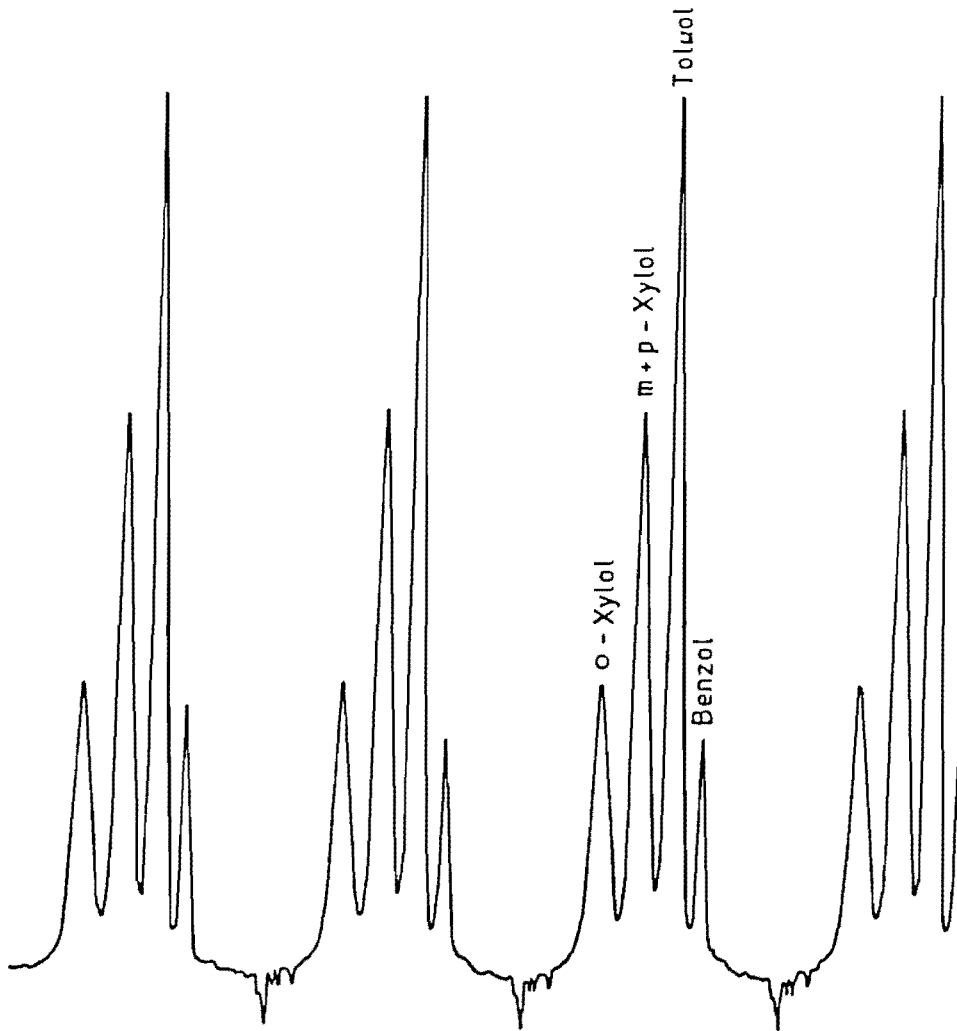


Abb.7.6 Chromatogrammausschnitt der Trennung
von BTX-Aromaten, nach Abtrennung von aliphatischen
Kohlenwasserstoffen des gleichen Siedebereichs.

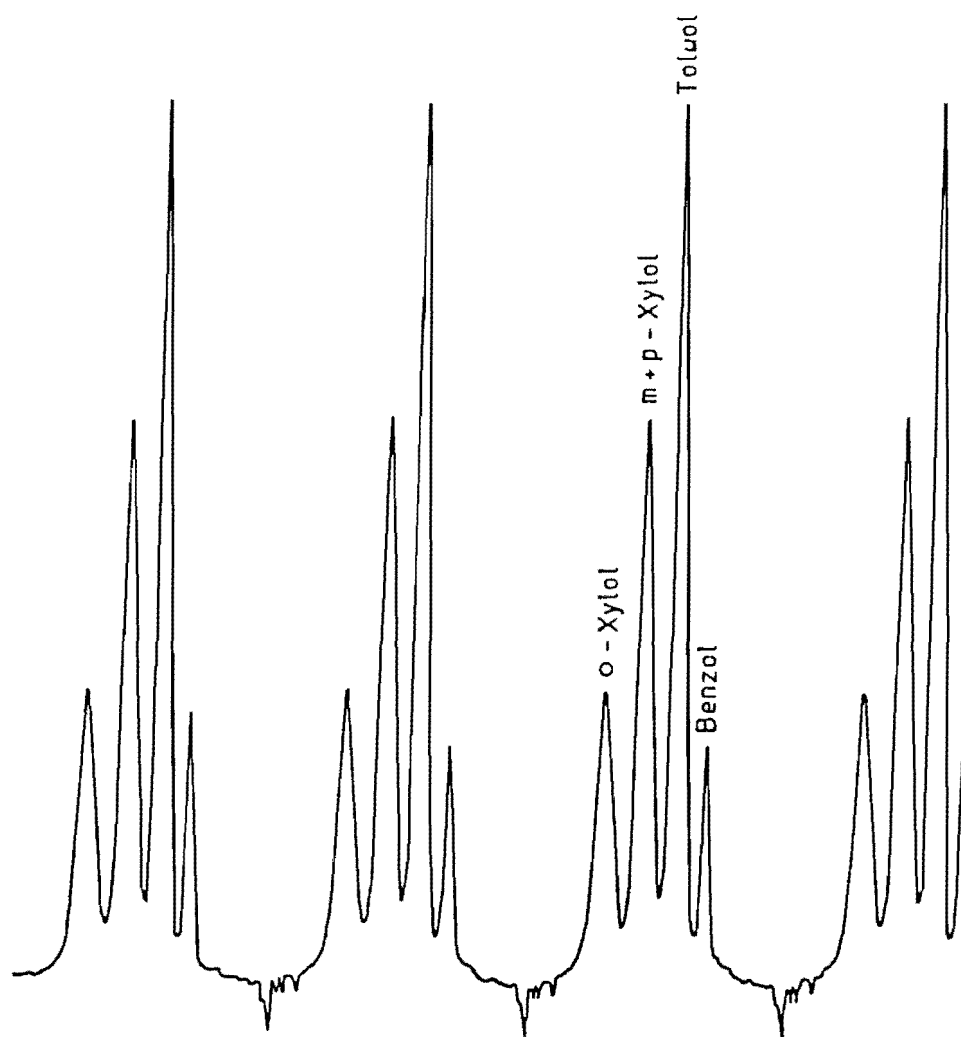


Abb.7.7-1 Beispiel der Auftrennung der C 3- und C 4-Olefine.

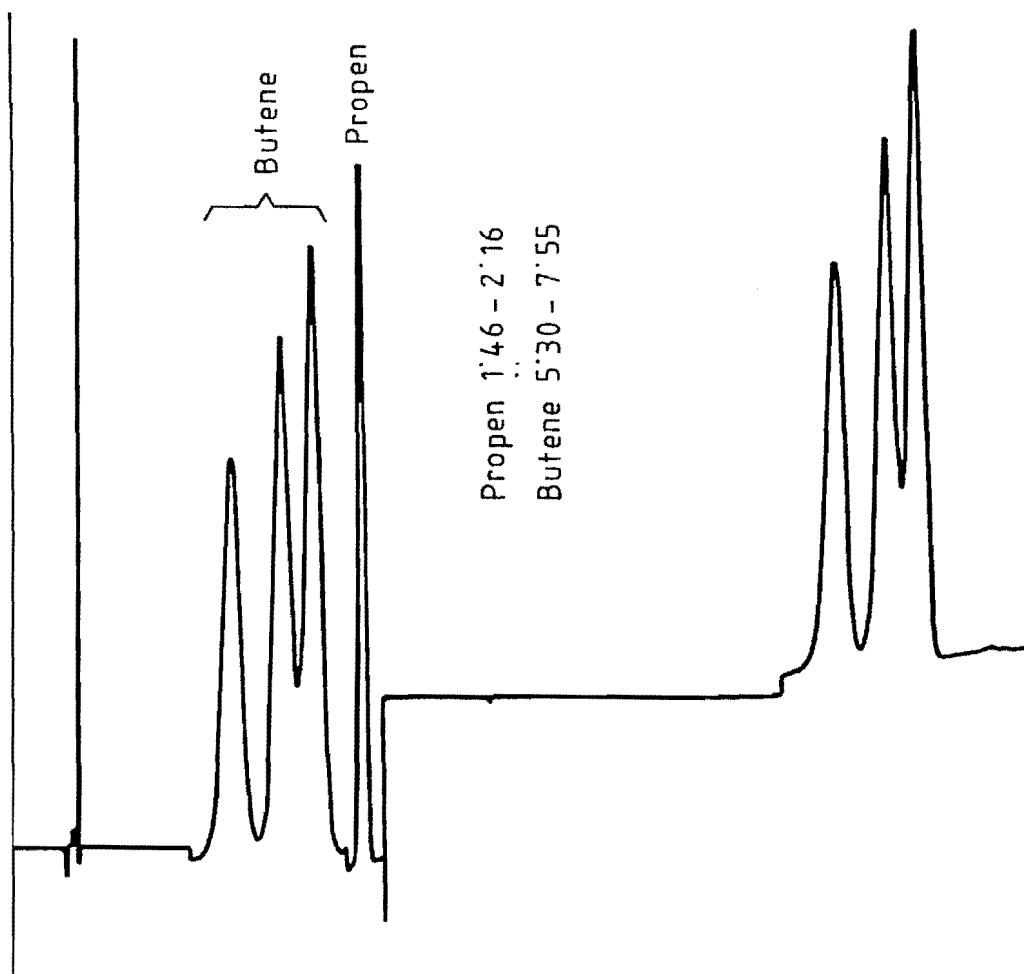


Abb.7.7-2 Ausführungsbeispiel für die Trennung und
Reproduzierbarkeit der C 3- und C 4-Olefine.

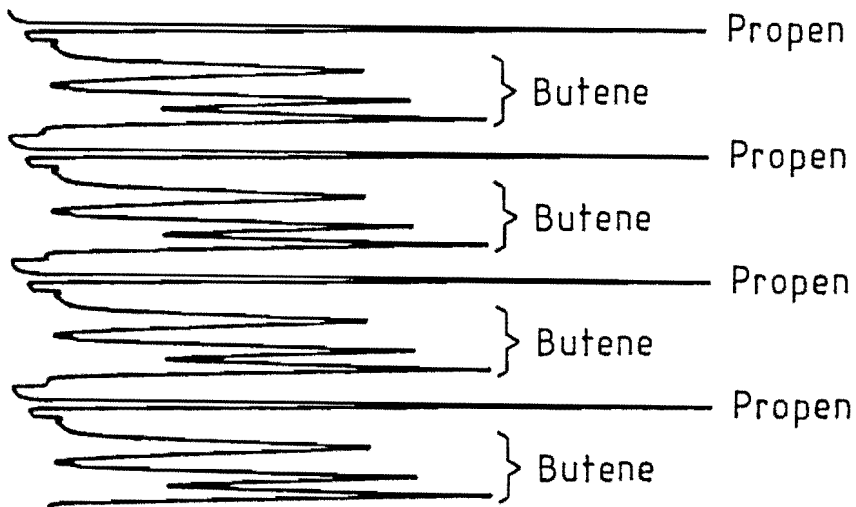


Tabelle 7.3-1 Ionisationspotentiale (IP) in eV von
 Substanzen, Quelle: [51]
 Tab.Nr. = Tabellen Nummer in [51]

Some Atoms and Simple Molecules		
Tab.Nr.	Component	IP
5	Si	8.149
5	H ₂ Te	9.140
5	NO	9.250
5	NO ₂	9.780
5	CH ₃	9.840
5	H ₂ Se	9.880
5	CS ₂	10.080
5	NH ₃	10.150
5	S	10.357
5	HI	10.380
5	H ₂ S	10.460
5	I	10.480
5	CH	11.100
5	COS	11.180
5	C	11.264
5	Cl ₂	11.480
5	HBr	11.620
5	Br	11.840
5	O ₂	12.075
5	SO ₂	12.340
5	H ₂ O	12.590
5	HCl	12.740
5	O ₃	12.800
5	N ₂ O	12.900
5	CH ₄	12.980
5	Cl	13.010
5	OH	13.180
5	H	13.595
5	O	13.614
5	CO ₂	13.790
5	C ₂ N ₂	13.800
5	HCN	13.910
5	CO	14.010
5	N	14.540
5	CN	15.130
5	H ₂	15.426
5	N ₂	15.580
5	F ₂	15.700
5	HF	15.770
5	F	17.420

Paraffins and Cycloparaffins

Tab.Nr.	Component	IP
6	methylcyclohexane	9.850
6	2.2.4-trimethylpentane	9.860
6	cyclohexane	9.880
6	2.3-dimethylbutane	10.020
6	2.2-dimethylbutane	10.060
6	cyclopropane	10.060
6	3-methylpentane	10.080
6	n-heptane	10.080
6	2-methylpentane	10.120
6	n-hexane	10.180
6	i-pentane	10.320
6	n-pentane	10.350
6	2.2-dimethylpropane	10.350
6	cyclopentane	10.530
6	i-butane	10.570
6	n-butane	10.630
6	propane	11.070
6	ethane	11.650
6	methane	12.980

Alkyl Halides

7	2-iodo-2-methylpropane	9.020
7	2-iodobutane	9.090
7	2-iodopropane	9.170
7	1-iodo-2-methylpropane	9.180
7	1-iodopentane	9.190
7	1-iodobutane	9.210
7	1-iodopropane	9.260
7	I2	9.280
7	ethyl iodide	9.330
7	diiodomethane	9.340
7	methyl iodide	9.540
7	2-bromo-2-methylpropane	9.890
7	n-C3F7CH2I	9.960
7	2-bromobutane	9.980
7	CF3CH2I	10.000
7	1.3-dibromopropane	10.070
7	2-bromopropane	10.075
7	1-bromo-2-methylpropane	10.090
7	1-bromopentane	10.100
7	1-bromobutane	10.130
7	1-bromopropane	10.180
7	1.1-dibromoethane	10.190
7	ethyl bromide	10.290
7	n-C3F7I	10.360
7	HI	10.380
7	dibromomethane	10.490
7	tribromomethane	10.510
7	methyl bromide	10.530
7	Br2	10.550
7	CHBr2Cl	10.590
7	2-chloro-2-methylpropane	10.610
7	1-bromo-2-chloroethane	10.630

Tab.Nr.	Component	IP
7	2-chlorobutane	10.650
7	1-chloro-2-methylpropane	10.660
7	1-chlorobutane	10.670
7	CFBr ₃	10.670
7	CFHBrCH ₂ Br	10.750
7	CH ₂ BrCl	10.770
7	2-chloropropane	10.780
7	1-chloropropane	10.820
7	CF ₂ BrCH ₂ Br	10.830
7	1.3-dichloropropane	10.850
7	1.2-dichloropropane	10.870
7	ethyl chloride	10.980
7	CF ₂ Br ₂	11.070
7	1.2-dichloroethane	11.120
7	methyl chloride	11.280
7	dichloromethane	11.350
7	trichloromethane	11.420
7	tetrachloromethane	11.470
7	Cl ₂	11.480
7	HBr	11.620
7	CFC13 (Freon 11)	11.770
7	CF ₃ CCl ₃ (Freon 113)	11.780
7	n-C ₃ F ₇ CH ₂ Cl	11.840
7	CH ₃ CF ₂ Cl (Genetron 101)	11.980
7	CFC1 ₂ CF ₂ Cl	11.990
7	CF ₂ Cl ₂ (Freon 12)	12.310
7	CHClF ₂ (Freon 22)	12.450
7	HCl	12.740
7	CF ₃ Cl (Freon 13)	12.910
7	CH ₄	12.980
7	F ₂	15.700
7	HF	15.770

Aliphatic Alcohol. Ether. Thiol. and Sulfides

8	di-n-propyl sulfide	8.300
8	diethyl sulfide	8.430
8	ethyl methyl sulfide	8.550
8	dimethyl sulfide	8.685
8	1-butanethiol	9.140
8	1-propanethiol	9.195
8	i-propyl ether	9.200
8	n-propyl ether	9.270
8	ethanethiol	9.285
8	methanethiol	9.440
8	diethyl ether	9.530
8	dimethyl ether	10.000
8	n-butyl alcohol	10.040
8	i-propyl alcohol	10.160
8	n-propyl alcohol	10.200
8	H ₂ S	10.460
8	ethyl alcohol	10.480
8	methyl alcohol	10.850
8	H ₂ O	12.590

Tab.Nr.	Component	IP
Aliphatic Aldehydes and Ketones		
9	2.4-pentanedione	8.870
9	cyclohexanone	9.140
9	3.3-dimethyl butanone	9.170
9	2.3-butanedione	9.230
9	cyclopentanone	9.260
9	methyl i-butyl ketone	9.300
9	methyl i-propyl ketone	9.320
9	diethyl ketone	9.320
9	2-heptanone	9.330
9	methyl n-butyl ketone	9.340
9	methyl n-propyl ketone	9.390
9	benzaldehyde	9.530
9	methyl ethyl ketone	9.530
9	acetone	9.690
9	isovaleraldehyde	9.710
9	crotonaldehyde	9.730
9	isobutyraldehyde	9.740
9	n-valeraldehyde	9.820
9	n-butyraldehyde	9.860
9	propionaldehyde	9.980
9	acrolein	10.100
9	acetaldehyde	10.210
9	formaldehyde	10.870
Aliphatic Acids and Esters		
10	sec-butyl acetate	9.910
10	isobutyl acetate	9.970
10	methyl isobutyrate	9.980
10	isopropyl acetate	9.990
10	ethyl propionate	10.000
10	n-butyl acetate	10.010
10	isobutyric acid	10.020
10	n-propyl acetate	10.040
10	methyl n-butyrate	10.070
10	ethyl acetate	10.110
10	n-valeric acid	10.120
10	methyl propionate	10.150
10	n-butyric acid	10.160
10	propionic acid	10.240
10	methyl acetate	10.270
10	acetic acid	10.370
10	isobutyl formate	10.460
10	n-butyl formate	10.500
10	n-propyl formate	10.540
10	ethyl formate	10.610
10	methyl formate	10.815
10	formic acid	11.050

Aliphatic Amines and Amides

Tab.Nr.	Component	IP
11	tri-n-propyl amine	7.230
11	triethyl amine	7.500
11	di-n-butyl amine	7.690
11	di-i-propyl amine	7.730
11	trimethyl amine	7.820
11	di-n-propyl amine	7.840
11	diethyl amine	8.010
11	dimethyl amine	8.240
11	N.N-diethyl acetamide	8.600
11	t-butyl amine	8.640
11	i-butyl amine	8.700
11	s-butyl amine	8.700
11	n-butyl amine	8.710
11	i-propyl amine	8.720
11	n-propyl amine	8.780
11	N.N-dimethyl acetamide	8.810
11	ethyl amine	8.860
11	N.N-diethyl formamide	8.890
11	N-methyl acetamide	8.900
11	methyl amine	8.970
11	N.N-dimethyl formamide	9.120
11	acetamide	9.770
11	NH ₃	10.150
11	formamide	10.250

Other Aliphatic Molecules with N Atom

12	ethyl isothiocyanate	9.140
12	methyl isothiocyanate	9.250
12	ethyl thiocyanate	9.890
12	methyl thiocyanate	10.065
12	3-butene-nitrile	10.390
12	2-nitropropane	10.710
12	1-nitropropane	10.810
12	nitroethane	10.880
12	acrylonitrile	10.910
12	ethyl nitrate	11.220
12	n-butyronitrile	11.670
12	propionitrile	11.840
12	acetonitrile	12.220
12	HCN	13.910
12	n-propyl nitrate	

Olefins. Cyclo-Olefins. Polenes. Acetylenes

Tab.Nr.	Component	IP
13	3-methyl-2-butene	8.670
13	isoprene	8.845
13	4-methylcyclohexene	8.910
13	4-cinylcyclohexene	8.930
13	cyclohexene	8.945
13	cyclopentene	9.010
13	1.3-butadiene	9.070
13	2-methyl-1-butene	9.120
13	trans-2-butene	9.130
13	cis-2-butene	9.130
13	2-methylpropene	9.230
13	1-hexene	9.460
13	1-pentene	9.500
13	3-methyl-1-butene	9.510
13	1-butene	9.580
13	propylene	9.730
13	1-butyne	10.180
13	propyne	10.360
13	acetylene	11.410

Some Derivatives of Olefins

14	vinyl methyl ether	8.930
14	mesityl oxide	9.080
14	vinyl acetate	9.190
14	tribromoethylene	9.270
14	1-bromopropene	9.300
14	tetrachloroethylene	9.320
14	trichloroethylene	9.450
14	1.2-dibromoethylene	9.450
14	cis-dichloroethylene	9.650
14	trans-dichloroethylene	9.660
14	allyl alcohol	9.670
14	3-bromopropene	9.700
14	crotonaldehyde	9.730
14	vinyl bromide	9.800
14	2.3-dichloropropene	9.820
14	vinyl chloride	9.995
14	3-chloropropene	10.040
14	acrolein	10.100
14	CF ₃ CCl=CClCF ₃	10.360
14	n-C ₅ F ₁₁ CF=CF ₂	10.480

Heterocyclic Molecules

Tab.Nr.	Component	IP
15	2-methyl furan	8.390
15	pyrrole	8.200
15	dihydropyran	8.340
15	2-methyl furan	8.390
15	2-bromothiophene	8.630
15	2-chlorothiophene	8.680
15	2.3-lutidine	8.850
15	2.4-lutidine	8.850
15	2.6-lutidine	8.850
15	thiophene	8.860
15	furan	8.890
15	2-picoline	9.020
15	3-picoline	9.040
15	4-picoline	9.040
15	2-furaldehyde	9.210
15	tetrahydropyran	9.260
15	pyridine	9.320
15	tetrahydrofuran	9.540

Aromatic Compounds

Tab.Nr.	Component	IP
16	benzene	9.245
16	aniline	7.700
16	2-methylnapthalene	7.955
16	1-methylnapthalene	7.960
16	durene	8.025
16	napthalene	8.120
16	phenetole	8.130
16	anisole	8.220
16	biphenyl	8.270
16	benzenethiol	8.330
16	a-methyl styrene	8.350
16	mesitylene	8.400
16	p-xylene	8.445
16	styrene	8.470
16	phenol	8.500
16	p-iodotoluene	8.500
16	phenyl isothiocyanate	8.520
16	o-xylene	8.560
16	m-xylene	8.560
16	m-iodotoluene	8.610
16	o-iodotoluene	8.620
16	o-fluorophenol	8.660
16	p-bromotoluene	8.670
16	s-butyl benzene	8.680

Tab.Nr.	Component	IP
16	t-butyl benzene	8.680
16	i-propyl benzene	8.690
16	n-butyl benzene	8.690
16	p-chlorotoluene	8.700
16	n-propyl benzene	8.720
16	iodo-benzene	8.730
16	ethyl benzene	8.760
16	phenyl isocyanate	8.770
16	p-fluorotoluene	8.785
16	o-bromotoluene	8.790
16	m-bromotoluene	8.810
16	ethynylbenzene	8.815
16	toluene	8.820
16	o-chlorotoluene	8.830
16	m-chlorotoluene	8.830
16	o-fluorotoluene	8.915
16	m-fluorotoluene	8.915
16	p-dichlorobenzene	8.940
16	bromo-benzene	8.980
16	1-bromo-4-fluorobenzene	8.990
16	chloro-benzene	9.070
16	o-dichlorobenzene	9.070
16	m-dichlorobenzene	9.120
16	1-chloro-2-fluorobenzene	9.155
16	fluoro-benzene	9.195
16	1-chloro-3-fluorobenzene	9.210
16	acetophenone	9.270
16	benzaldehyde	9.530
16	benzotrifluoride	9.680
16	benzonitrile	9.705
16	nitrobenzene	9.920

Miscellaneous Molecules

Tab.Nr.	Component	IP
17	ethyl disulfide	8.270
17	methyl disulfide	8.460
17	isoprene	9.080
17	p-dioxane	9.130
17	1.1-dimethoxyethane	9.650
17	diethyl sulfite	9.680
17	diethoxymethane	9.700
17	propiolactone	9.700
17	dimethoxymethane	10.000
17	thiolacetic acid	10.000
17	propylene oxide	10.220
17	cyclo-C ₆ H ₁₁ CF ₃	10.460
17	acetyl bromide	10.550
17	ethylene oxide	10.565
17	(n-C ₃ F ₇)(CH ₃)C=O	10.580
17	trichlorovinylsilane	10.790
17	acetyl chloride	11.020
17	(C ₂ F ₅) ₃ N	11.700
17	phosgene	11.770

Tabelle 7.3-2 Photoionisationsdetektor Vergleich der relativen Empfindlichkeit der 11,7 eV zur 10.2 eV Lampe.

Verbindung	Ionisationspotential	Relative Empfindlichkeit
p-Xylol	8,44	1,04
p-Chlortoluol	8,70	1,12
Toluol	8,82	1,12
o-Chlortoluol	8,83	1,12
Ethylacetat	9,19	1,12
Benzol	9,24	1,00
Methylmercaptan	9,24	0,72
Pyridin	9,32	1,22
Allylalkohol	9,67	1,12
Crotonaldehyd	9,88	1,04
Amylalkohol	9,80	1,16
Cyclohexan	9,88	1,04
Vinylchlorid	9,95	1,12
Butanol	10,94	1,76
Ammoniak	10,15	1,60
Essigsäure	10,37	5,60
Ethen	10,52	3,2
Ethylenoxid	10,56	2,98

Tabelle 7.3-3 Relative Empfindlichkeit (RE) des PID
(10,2 eV - Lampe) bezogen auf Benzol = 10,0 als
Vergleichsstandard für verschiedene Gase
(Angabe in ppm v/v) [51]

Component	RE
methane	0.00
acetylene	0.00
ethylene	0.00
nitrogen dioxide	0.02
acetic acid	0.10
ammonia	0.30
β pinene	0.50
citral	0.50
nitric oxide	0.60
α pinene	0.70
dibromochloropropane	0.70
epichlorohydrin	0.70
ethylene oxide	1.00
acetic anhydride	1.00
allyl chloride (3-chloropropene)	1.50
heptane	1.70
phosphine	2.00
hexane	2.20
acetaldehyde oxime	2.30
n-octane	2.50
ethylene dibromide	2.70
hydrogen sulfide	2.80
pyridine	3.00
crotonaldehyde	3.10
acrolein	3.10
cyclohexene	3.40
propylene	4.00
2,3-dichloropropene	4.00
allyl alcohol	4.20
methyl mercaptan	4.30
dimethyl sulfide	4.30
methyl isocyanate	4.50
iodine	4.50
vinyl chloride	5.00
cyclohexanone	5.10
methyl ethyl ketone	5.70
methyl isobutyl ketone	5.70
tetrahydrofuran	6.00
acetone	6.30
isobutylene	7.00
carbon disulfide	7.10
trichloroethylene	8.90
styrene	9.70
diethyl amine	9.90
benzene	10.00
toluene	10.00
diethyl sulfide	10.00

LIS-Berichte

der Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen, Essen

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Sie werden - soweit nicht vergriffen - Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt. Alle LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Einsichtnahme und Ausleihe zur Verfügung.

Anforderungen sind zu richten an die



- Berichte-Nr. 1: Krautscheid, S. und P. Neutz:
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: Buck, M.:
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: Scheich, G.:
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: Splittgerber, H. und K.H. Wietlake:
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: Splittgerber, H.:
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen. (1979).
- Berichte-Nr. 6: Strauch, H. und K.H. Goldberg:
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: Krause, G.M.H., B. Prinz und K. Adamek:
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: Wietlake, K.H.:
(vergriffen) Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: Strauch, H.:
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: Hillen, R.:
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung -Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).

- Berichte-Nr. 11: Manns, H., H. Gies und W. Stramplat:
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: Giebel, J.:
(vergriffen) Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: Bröker, G., H. Gliwa und E. Meurisch:
(vergriffen) Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).
- Berichte-Nr. 14: Brandt, C.J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf *Lolium Multiflorum* und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: Welzel, K. und H.D. Winkler:
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebgaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurez als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: Prinz, B. und E. Koch:
(vergriffen) Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: Bröker, G. und H. Gliwa:
(vergriffen) Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: Buck, M., H. Ixfeld und K. Ellermann:
(vergriffen) Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: Pfeffer, H.U.:
(vergriffen) Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: Bach, R.W.:
(vergriffen) Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
(vergriffen)
- Berichte-Nr. 22: Splittgerber, H.:
(vergriffen) Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsimmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: Krause, G.M.H.:
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 2. Mai bis 24. Mai 1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: Külske, S.:
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15. Januar 1982 bis 20. Januar 1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: van Haut, H. und G.H.M. Krause:
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: Koch, E., V. Thiele, J. Giebel, H. Strauch und P. Altenbeck:
(vergriffen) Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: Manns, H., H. Gies und G. Nitz:
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).

- Berichte-Nr. 28: Prinz, B., G.M.H. Krause und H. Stratmann:
Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur
Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: Giebel, J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und
Immissionsbelastung (1983).
- Berichte-Nr. 30: Manns, H. und H. Gies:
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-
Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).
- Berichte-Nr. 31: Beine, H., R. Schmidt und M. Buck:
(vergriffen) Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft.
(1983).
- Berichte-Nr. 32: Beier, R. und P. Bruckmann:
(vergriffen) Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhr-Gebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: Fronz, W.:
(vergriffen) Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen - zum tageszeitlichen Verlauf des Ge-
räuschpegels und des Verkehrsaufkommens an Bundes- und Sammelstraßen.
Kurztitel: Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen (1983).
- Berichte-Nr. 34: Bröker, G.:
(vergriffen) Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und
der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: Piorr, D. und R. Hillen:
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von
Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: Buck, M., H. Ixfeld und K. Ellermann:
(vergriffen) Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen.
Kurztitel: Benzol-Immissionsmessungen im Lande NW (1983)..
- Berichte-Nr. 37: Bach, R.-W. und H. Stratmann:
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschie-
denen Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: Wietlake, K.H.:
(vergriffen) Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: Strauch, H. und K. Schwenger:
(vergriffen) Geräusche und Erschütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene Wärme-
pumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: Bröker, G. und B. Schilling:
(vergriffen) Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: Hillen, R.:
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräusch-Messungen im
Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: Klein, M.:
(vergriffen) Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele; Physik der Schallausbreitung;
Vorgehensweise; Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: Pfeffer, H.-U., S. Külske und R. Beier:
(vergriffen) Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-
Westfalen (1984).
- Berichte-Nr. 44: Buck, M., H. Ixfeld und R. Beier:
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der
Aluminiumhütte LMG in Essen (1984).

- Berichte-Nr. 45: Strauch, H. und R. Hillen:
(vergriffen) Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: Buck, M. und P. Bruckmann:
(vergriffen) Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).
- Berichte-Nr. 47: Beier, R.:
Kohlenwasserstoffbelastungen in Ahlen - Eine statistische Analyse - (1984).
- Berichte-Nr. 48: Schade, H.:
(vergriffen) Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet Rhein-schiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990 (1984).
- Berichte-Nr. 49: Stratmann, H.:
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation. Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der neuartigen Waldschäden (1984).
- Berichte-Nr. 50: Goldberg, K.H.:
Untersuchungen zu Schießblämminderungen, dargestellt an Fallbeispielen (1984).
- Berichte-Nr. 51: Herpertz, E., J. Assmann, D. Krane, E. Hartmann, B. Steck, E. Brewig
und J. Krochmann:
Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 52: Pfeffer, H.-U.:
(vergriffen) Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.
Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions-Meß- und Erhebungsstellen in der Bundesrepublik Deutschland (STIMES).
Ergebnisse für die Komponenten SO₂, NO_x, O₃ und CO (1984).
- Berichte-Nr. 53: Beier, R.:
(vergriffen) Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983 (1985).
- Berichte-Nr. 54: Bröker, G. und H. Gliwa:
Polychlorierte Dibenzo-Dioxine und -Furane in den Filterstäuben und Schlacken der 12 Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen sowie einiger Sondermüllverbrennungsanlagen (1985).
- Berichte-Nr. 55: Külske, S., J. Giebel, H.-U. Pfeffer und R. Beier:
Analyse der Smoglage vom 16. bis 21. Januar 1985 im Rhein-Ruhr-Gebiet.
Teil 1: Text- und Bildband (1985)
Teil 2: Meßergebnisse (1985).
- Berichte-Nr. 56: Splittgerber, H., M. Klein und P. Neutz:
Untersuchungen zur Ermittlung der Wahrnehmungsschwelle bei Einwirkung von Erschütterungen auf den Menschen - Beschreibung der Versuchsanlage - (1985).
- Berichte-Nr. 57: Prinz, B., J. Hradetzky, H.-U. Pfeffer, H.W. Zöttl und H.-K. Lichtenthaler:
(vergriffen) Forschungsergebnisse zur Problematik der neuartigen Waldschäden (1985).
- Berichte-Nr. 58: Giebel, J. und W. Stramplat:
Untersuchung über die Eignung des Korrelationsspektrometers COSPEC V zur Bestimmung des Transportes von Schwefeldioxid bzw. Stickstoffdioxid (1986).
- Berichte-Nr. 59: Prinz, B., D. Schwela, E. Koch, S. Ganser und T. Eikmann:
Untersuchungen zum Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Häufigkeit von Pseudokrupperkrankungen im Stadtgebiet Essen (1986)..
- Berichte-Nr. 60: Manns, H. und H. Gies:
Ergebnis der Erprobung des automatischen Ozon-Meßgerätes Dasibi, Typ 1008 AH (1986).

- Berichte-Nr. 61: Splittgerber, H.:
(vergriffen) Messung und Beurteilung von Erschütterungsimmissionen - Vergleich verschiedener Verfahren - (1986).
- Berichte-Nr. 62: Buck, M. und P. Kirschmer:
Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane in Nordrhein-Westfalen (1986).
- Berichte-Nr. 62: Buck, M. und P. Kirschmer:
Measurements of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Outdoor Air (1987). (Übersetzung des 1986 erschienenen LIS-Berichtes Nr. 62)
- Berichte-Nr. 63: Giebel, J.:
(vergriffen) Untersuchung über die praktische Anwendung eines numerischen Ausbreitungsmodells (K-Modell) für die Praxis der Immissionssimulation (1986).
- Berichte-Nr. 64: Winkler, H.D.:
(vergriffen) Thalliumemissionen bei der Zementherstellung - Ursachen und Minderungsmaßnahmen - (1986).
- Berichte-Nr. 65: Wietlake, K.H.:
(vergriffen) Erschütterungseinwirkungen durch Exzenter-Schmiedepressen und ihre Minderung durch Direktabfederung (1986).
- Berichte-Nr. 66: Viertes Symposium über die Technik der Kernreaktorfernüberwachungssysteme am 8. und 9. Oktober 1985 in der LIS, Essen (1986).
- Berichte-Nr. 67: Assmann, J.:
(vergriffen) Hinweise zur Prognose von Geräuschimmissionen im Rahmen von Genehmigungsverfahren nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (1986).
- Berichte-Nr. 68: Manns, H. und H. Gies:
(vergriffen) Erprobung des Schwebstaubmeßgerätes FH 62 I 3 m³/h für die automatisierte Immissionsmessung (1986).
- Berichte-Nr. 69: Beine, H.:
(vergriffen) Phosphorsäureester und verwandte Verbindungen - Umweltrelevanz und luftanalytische Bestimmung (1987).
- Berichte-Nr. 70: Buck, M. und H.-U. Pfeffer:
Air Quality Surveillance in the State North-Rhine-Westphalia (F.R.G.).
(Vollständig neu bearbeitete Fassung LIS-Berichtes Nr. 46) (1987).
- Berichte-Nr. 71: Wefers, H. und H. Katzer:
Zusammenstellung von zusätzlichen sicherheitstechnischen Anforderungen an Anlagen zur Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak in Kraftwerken (1987).
- Berichte-Nr. 72: Beier, R., J. Kohlert und M. Buck:
(vergriffen) Entwicklung der Immissionsbelastung in der Umgebung der Aluminiumhütte im Essener Norden in den Jahren 1984 bis 1986 (1987).
- Berichte-Nr. 73: Schade, H.:
(vergriffen) Erstellung eines Emissionskatasters und einer Emissionsprognose für Feuerungsanlagen im Sektor Haushalte und Kleinverbraucher des Belastungsgebietes Ruhrgebiet Ost. (1987).
- Berichte-Nr. 74: Beier, R. und M. Buck:
Möglichkeit und Grenzen der Nutzung von Luftqualitätsdaten aus diskontinuierlichen Messungen gemäß TA-Luft (1988).
- Berichte-Nr. 75: Koch, E. und P. Altenbeck:
Prinzipien des prophylaktischen Immissionsschutzes (1988).
- Berichte-Nr. 76: Giebel, J.:
Eine vereinfachte Methode zur Immissionssimulation (1988).

- Berichte-Nr. 77: Külske, S., R. Beier und H.-U. Pfeffer:
Die Smoglage vom 14. bis 22. Januar 1987 in Nordrhein-Westfalen und ihre Ursachen.
(1988).
- Berichte-Nr. 78: Geueke, K.-J. und H. Niesenhaus:
Bestimmung von Benzol in Abgasen (1988).
- Berichte-Nr. 79: Wietlake, K.-H.:
Geräuschminderung durch Teilkapselung von Schmiedehämmern (1988).
- Berichte-Nr. 80: Krause, G.H.M. und B. Prinz:
Experimentelle Untersuchungen der LIS zur Aufklärung möglicher Ursachen der neuartigen
Waldschäden (1989).
- Berichte-Nr. 81: Goldberg, K.H.:
(vergriffen) Untersuchungen zur Geräuschemission und -ausbreitung von Schußsignalen bei Klein-kali-
berschießständen (1988).
- Berichte-Nr. 82: Buck, M. und K. Ellermann:
Die Immissionsbelastung durch Benzol in Nordrhein-Westfalen (1988).
- Berichte-Nr. 83: Wefers, H., S. Delling und T. Schulz:
Hinweise zur Erstellung und Prüfung von betrieblichen Alarm- und Gefahren-
abwehrplänen nach der Störfall-Verordnung (1988).
- Berichte-Nr. 84: Wefers, H., T. Schulz und R. John:
(vergriffen) Hinweise und Suchstrategien zu den Stoffen der Störfall-Verordnung (1988)..
- Berichte-Nr. 85: Krause, G.H.M.:
Untersuchungen zum Vegetationszustand im Umgebungsbereich der nordrhein-westfäli-
schen Aluminiumhütten mit Hilfe der Falschfarbenfotografie (1988).
- Berichte-Nr. 86: Katzer, H. und R. John:
Einsatz von Ammoniakwasser in katalytischen DeNO_x-Anlagen - Ergebnisse an einer Ver-
suchsanlage - (1989).
- Berichte-Nr. 87: Kirschmer, P. und A. Gerlach:
Immissionsmessungen von Chlorkohlenwasserstoffen - Probenahme, Analyse,
Ergebnisse - (1989).
- Berichte-Nr. 88: Euteneuer, U., H. Katzer und H. Wefers:
Sicherheitstechnische Überprüfung einer verfahrenstechnischen Anlage nach einem modifi-
zierten PAAG-Verfahren am Beispiel eines Flüssiggaslagers (1989).
- Berichte-Nr. 89: Beier, R. und A. Doppelfeld:
Analyse der räumlichen Repräsentativität automatischer Meßnetze der Luftqualität (1989).
- Berichte-Nr. 90: Beier, R. und J. Kohlert:
Pilotstudie zur Überwachung von Tetrachlorethen in der Nachbarschaft von Chemisch-
Reinigungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1989).
- Berichte-Nr. 91: Buck, M. (Bearb.):
Asbest-Immissionsbelastung durch Abwitterung.
Fachkolloquium am 06. Juli 1989 in der LIS NRW, Essen,
Tagungsbericht. Gem. hrsg. von: Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg,
Niedersächsisches Landesamt für Immissionsschutz, Landesanstalt für Immissionsschutz
Nordrhein-Westfalen (1989).
- Berichte-Nr. 92: Kirschmer, P. und P. Eynck:
Meßverfahren mit automatisierter Probenahme zur Bestimmung von Aldehyden in der Luft
(1989).

Berichte-Nr. 93: Ehl, W. und A. Ertl:
Kriterien-Katalog zur "Prüftiefe" bei Sicherheitsanalysen am Beispiel eines Flüssig-
gaslagers (1990).