

7 Passivprobenahme

7.1 Theoretische Grundlagen der Passivprobenahme

7.1.1 Diffusion als Grundlage der Passivprobenahme

Die Passivprobenahme nutzt die Gesetzmäßigkeiten der Diffusion aus. Es gibt verschiedene Ausführungen von Sammelsystemen für die passive Probenahme. Derartige Systeme bestehen aus einer Sammelphase (z. B. Aktivkohle) und einer davorgeschalteten Strecke, die an ihrem Ende über eine Öffnung mit definiertem Querschnitt mit der Umgebungsluft in Kontakt steht. Der Transport der Moleküle von der Öffnung zur Sammelphase erfolgt in dieser Strecke durch Diffusion. Damit Einflüsse durch Luftströmungen minimiert werden, kann entweder die gesamte Diffusionsschicht aus porösem Material bestehen oder die Öffnung des Diffusionssammlers mit einer porösen Membran abgedeckt sein. In letzterem Fall erfolgt der Stofftransport zunächst über den Schritt der Permeation mit anschließender Diffusion [1]. Bei sehr kleinem Diffusionsquerschnitt und sehr langen Diffusionsstrecken kann auf eine derartige Schicht oder Membran verzichtet werden.

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau von Diffusionssammlern.

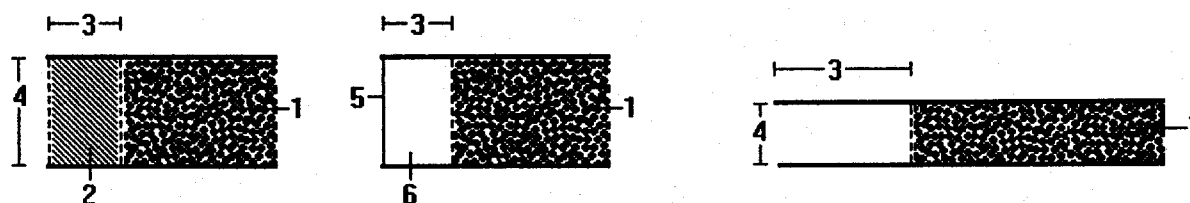


Abb. 1. Schematischer Aufbau von Diffusionssammlern.

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| 1 Sammelphase | 4 Diffusionsquerschnitt |
| 2 Abdeckung (poröses Material) | 5 poröse Membran |
| 3 Diffusionsstrecke | 6 Luftvolumen (Diffusionskammer) |

Diffusionssammler, die zur direkten Konzentrationsbestimmung eines Stoffes verwendet werden, sogenannte Reaktionssammler, werden gemäß DIN EN 838 als Typ A bezeichnet [2].

Reaktionssammler sind dadurch gekennzeichnet, daß der zu sammelnde Stoff auf der Oberfläche einer mit einem Reagenz versehenen Sammelphase eine spezifische chemische Reaktion eingeht, welche sinnvollerweise mit einer Farbänderung verbunden ist. Die Bestimmung der Konzentration des zu sammelnden Stoffes erfolgt entweder über die Farbintensität, die näherungsweise dem Stoffumsatz proportional ist, oder über eine Farblängenskala.

Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei Sammlern des Typs B um Diffusionssammler, die zur indirekten Konzentrationsbestimmung mit Probenahme durch Diffusion und Adsorption sowie anschließender Analyse in getrennten Schritten eingesetzt werden.

7.1.2 Physikalische Gesetzmäßigkeiten der Diffusion

Bei dem Vorgang der Diffusion handelt es sich um einen molekularen Stofftransport, der in gasförmigen, flüssigen und festen Medien zu beobachten ist. Die Triebkraft dieses Stofftransports bilden Konzentrations-, Partialdruck- und Temperaturdifferenzen. Charakteristisch für Diffusionsvorgänge ist, daß der Stofftransport ohne Strömung, d. h. ohne Bewegung des gesamten Mediums erfolgt. Allgemein versteht man unter Diffusion alle Bewegungsvorgänge, bei denen Moleküle aufgrund von Potentialunterschieden in einem System wandern [3].

Hinsichtlich der Passivprobenahme dient ausschließlich ein Konzentrationsgefälle zwischen der Stoffkonzentration in der Umgebungsluft und an der Oberfläche der Sammelphase als Triebkraft für den Stofftransport. Um die innerhalb einer bestimmten Zeit diffundierende Stoffmenge berechnen zu können, sind geometrische Größen wie die Länge der Diffusionsstrecke, auf die sich das Konzentrationsgefälle bezieht, und der Querschnitt, durch den innerhalb einer bestimmten Zeit eine Stoffmenge diffundiert, zu berücksichtigen. Mathematisch läßt sich der Diffusionsvorgang mit dem ersten Fickschen Diffusionsgesetz beschreiben [4]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -D \cdot q \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1)$$

Es bedeuten:

n	Molzahl des transportierten Stoffes in mol
$\Delta n/\Delta t$	Diffusionstransportrate in mol/s
c	Stoffkonzentration in mol/cm ³
x	Diffusionsstrecke in cm
$\Delta c/\Delta x$	Konzentrationsgefälle in mol/cm ⁴
q	Diffusionsquerschnitt in cm ²
t	Zeit in s
D	Diffusionskoeffizient in cm ² /s

Unter der Annahme, daß die Stoffkonzentration direkt über der Sammelphase null ist, da alles adsorbiert wird, und die Stoffkonzentration in der Nähe des Sammlers der Umgebungsstoffkonzentration entspricht, läßt sich Gleichung (1) vereinfachen [1]:

$$n = -D \cdot q \cdot \frac{c}{x} \cdot t \quad (2)$$

Der Diffusionskoeffizient ist ein stoffspezifischer Proportionalitätsfaktor der Dimension cm²/s, der u. a. abhängig ist von Druck und Temperatur. Sein Wert ist Tabellen zu entnehmen oder experimentell zu bestimmen. Für die Korrektur hinsichtlich Druck und Temperatur gilt folgende Beziehung [5]:

$$D_T = D_{289} \cdot \left(\frac{T}{298} \right)^{1,5} \cdot \frac{101,3}{p} \quad (3)$$

Es bedeuten:

- D_T korrigierter Diffusionskoeffizient bei T und p in cm^2/s
 D_{298} Diffusionskoeffizient bei 298 K und 101,3 kPa in cm^2/s
 T tatsächliche Temperatur in K
 p tatsächlicher Luftdruck in kPa

Der Stofftransport pro Zeiteinheit und Konzentration in der Umgebungsluft läßt sich als Aufnahme- oder Diffusionsrate definieren. Sie ergibt sich aus dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz (Gleichung 2) zu:

$$\frac{n}{(c \cdot t)} = D \cdot \frac{q}{x} \quad (4)$$

Entsprechend wird die Aufnahmerate U ermittelt mit

$$U = \frac{m}{(c \cdot t)} \quad (5)$$

Es bedeutet:

m Masse des aufgenommenen Stoffes in mg

Für den Vergleich mit der aktiven Probenahme ist für die Aufnahmerate auch die Angabe in mL/s oder mL/min gebräuchlich, d. h. man gibt die Masse des betrachteten Stoffes an, die in dem entsprechenden Volumen pro Zeiteinheit vorliegt. Bei dieser Angabe ist allerdings zu beachten, daß der Volumendurchsatz fiktiv ist. In Wirklichkeit liegt ein Stofftransport ohne tatsächlichen Luftvolumendurchsatz vor. Weiterhin zeigt Gleichung (4), daß die Aufnahmerate, abgesehen von dem stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten, ausschließlich von der Geometrie des Diffusionssammlers abhängt. Ein großer Diffusionsquerschnitt mit kleiner Diffusionsstrecke bedingt also eine hohe Aufnahmerate, während bei umgekehrten Größenverhältnissen ein kleiner Stofftransport pro Zeiteinheit und Konzentration resultiert.

7.1.3 Beeinflussung der Passivprobenahme durch Umgebungsparameter

7.1.3.1 Auswirkungen von Konzentrationsschwankungen

Wird ein Diffusionssammler einer konstanten Stoffkonzentration ausgesetzt, bildet sich nach kurzer Gleichgewichtseinstellung ein linearer Konzentrationsgradient in der Diffusionszone des Sammlers aus, dem sich die Aufnahmerate anpaßt. Die für die Gleichgewichtseinstellung des linearen Konzentrationsgefälles benötigte Zeit t_{equil} ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$t_{\text{equil}} = 1,5 \cdot \frac{x^2}{D} \quad (6)$$

Liegen Konzentrationsschwankungen vor, sollte sich die Aufnahmerate möglichst schnell diesem Wechsel anpassen. Die hierzu benötigte Zeit wird als Ansprechzeit

bezeichnet. Die Ansprechzeit kann unter Voraussetzung eines linearen Konzentrationsgradienten auch definiert werden als die durchschnittliche Aufenthaltsdauer t_r der einzelnen Moleküle in der Diffusionszone vor der Adsorption [6].

$$t_r = \frac{\left(\frac{c \cdot q}{2x}\right)}{\left(\frac{D \cdot q \cdot c}{x}\right)} = \frac{x^2}{2D} \quad (7)$$

Aus Gleichung (7) ist leicht ersichtlich, daß Sammler mit kurzer Diffusionsstrecke, die auch gemäß Gl. (4) eine hohe Aufnahme rate besitzen, eine sehr kurze Ansprechzeit haben und sich damit für den Einsatz bei Konzentrationsschwankungen gut eignen. Im allgemeinen liegen die Ansprechzeiten von Diffusionssammlern im Bereich von 0,5 Sekunden bis zu mehreren Sekunden [7].

7.1.3.2 Einfluß von Temperatur und Luftdruck

Temperatur und Luftdruck wirken sich auf den Diffusionskoeffizienten und die Sammelrate und damit auch auf die adsorbierte Menge aus. Entsprechend Gleichung (3) ist dieser Einfluß gering und kann in der Praxis vernachlässigt werden. Theoretisch ergibt sich eine Zunahme der Aufnahme rate von 0,2%/K [8].

Bei Reaktionssammlern (Typ A) wird von Herstellern allgemein ein Temperaturbereich von ca. 0°C bis 40°C vorgegeben.

7.1.3.3 Einfluß der Luftfeuchtigkeit

Bei Diffusionssammlern (Typ B), deren Sammelphase in der Lage ist, Wasser zu adsorbieren, muß mit Störeinflüssen durch Luftfeuchtigkeit gerechnet werden. Eine allgemein gültige Aussage kann nicht gemacht werden, da sowohl stoffspezifische Eigenschaften als auch die Geometrie des Sammlers sowie die Art und Kapazität der Sammelphase eine Rolle spielen. Beispielsweise untersuchten *Ikeda et al.* [9] das Verhalten von Aktivkohle als Sammelphase bei rel. Luftfeuchtigkeiten zwischen 40% und 93% gegenüber n-Hexan, Ethylacetat und Toluol. Bei n-Hexan ist ein deutlicher Einfluß durch rel. Luftfeuchtigkeiten oberhalb von 40% zu beobachten. Bei Ethylacetat und Toluol war kein Einfluß feststellbar. Viele Autoren sehen die Grenze für den Einfluß von Wasserdampf bei ca. 50% rel. Luftfeuchtigkeit [10]. *Blome* und *Hennig* [11] berichten für verschiedene Sammlertypen einen Einfluß der rel. Feuchtigkeit auf die Aufnahme rate von Toluol, 1-Butylacetat, 2-Butanon und Dichlormethan im Bereich von 10–75%. Hier zeigt sich, daß Sammler mit hoher Adsorbensmasse, also hoher Kapazität, Vorteile bieten (z. B. Aktivkohle).

Bei Reaktionssammlern ist ein Verdrängungseffekt des zu sammelnden Stoffes aufgrund des Meßprinzips nicht zu erwarten. Allerdings hängt ein Einfluß von der Feuchtigkeit hier von der Spezifität des Reagenzes ab. Herstellerangaben sind zu beachten, wobei

diese üblicherweise einen maximalen Wassergehalt von ca. 15 mg/Liter (entspricht 65% rel. Feuchte bei 25°C) angeben.

Insgesamt ist festzustellen, daß entsprechend der Problemstellung der Einfluß von Wasserdampf bzw. der Luftfeuchtigkeit jeweils zu untersuchen ist und bekannt sein muß.

7.1.3.4 Einfluß von Luftbewegungen

Luftbewegungen können im Vergleich zu einer ruhenden Umgebungsluft Auswirkungen auf die Diffusionsrate haben. Das erste Ficksche Diffusionsgesetz gilt nur für konstante Bedingungen, d. h. die Stoffkonzentration in der Umgebung des Sammlers muß konstant sein. Dieser ideale Fall ist in der Realität nicht immer gegeben. Konvektionsströmungen, laminare Strömungen und ruhende Luftschichten im Bereich des Sammlers können Störungen verursachen, so daß die Quantifizierung der aufgenommenen Stoffmenge über das Ficksche Diffusionsgesetz zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann.

Wird ein Diffusionssammler in ruhender Umgebungsluft exponiert, so kommt es aufgrund der Diffusion zur Adsorbensoberfläche in der unmittelbaren Umgebung des Sammlers zu einer Verarmung an zu sammelnden Stoffen. Dieses Konzentrationsgefälle bewirkt einen weiteren Stofftransport aus der Umgebung in die verarmte Zone. Allerdings verläuft dieser Prozeß langsamer als der Stofftransport zur Sammleroberfläche, so daß in der direkten Nähe des Diffusionssammlers eine geringere Stoffkonzentration vorliegt als in der Umgebung. Diese Tatsache führt bei Annahme des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes zu einer geringeren Stoffaufnahme.

Bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Stofftransport und Umgebungsluftgeschwindigkeit erhält man die in Abb. 2 dargestellten Kurven [10].

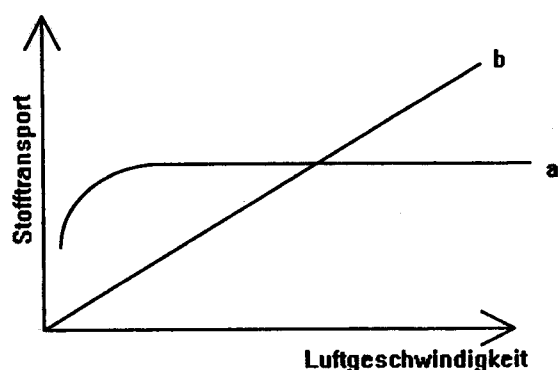


Abb. 2. Schematische Darstellung des Stofftransportes unter Einfluß von Konvektionsströmungen bei unterschiedlichem Aufbau des Sammlers.

- a Kurve für Sammler, die gegen das Eindringen von Konvektionsströmungen geschützt sind
- b Kurve für Sammler, in die Konvektionsströmungen eindringen

Dieser unerwünschte Effekt läßt sich vermeiden, wenn ein gleichmäßiger und ausreichender Stofftransport zur Sammleroberfläche durch eine entsprechende Luftbewegung gewährleistet ist. Allerdings muß der Diffusionssammler so gebaut sein, daß Konvektionsströmungen nicht in den Sammler eindringen können, da dies zu einem unkontrol-

lierten Stofftransport führt [12]. Es ergibt sich eine Proportionalität zwischen Stofftransport und Umgebungsluftgeschwindigkeit (Abb. 2, Kurve b). Um ein möglichst ideales Verhalten des Sammlers zu erzielen, wird die Sammelphase häufig durch poröse Dämpfungsschichten oder Abdeckungen geschützt, wie z. B. durch Drahtnetze, dünne und poröse synthetische Membranen sowie dicke permeable Membranen. Alle diese Maßnahmen dienen dem Zweck, der Diffusion einen möglichst geringen, den Konvektionsströmungen aber einen möglichst großen Widerstand entgegenzusetzen, so daß der Stofftransport zur Sammelphase ausschließlich durch Diffusion und nicht durch Konvektion erfolgt.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung des Stofftransports durch Konvektion liegt in der Geometrie des Sammlers, d. h. im Verhältnis von Länge zu Querschnitt der Öffnungen. Der diffusionsbedingte Stofftransport wird einerseits durch den Diffusionswiderstand der porösen Abdeckung bestimmt, andererseits aber auch von dem Diffusionswiderstand innerhalb des Sammlers und der Sammelphase. Bestimmend ist der jeweils größere Wert. Besitzt die Diffusionskammer eine relativ kleine Länge bei großem Querschnitt, ist der Diffusionswiderstand im Innern des Sammlers vernachlässigbar klein, d. h. der Diffusionswiderstand der Abdeckung ist für den Stofftransport bestimmend. Befindet sich hinter der Abdeckung eine Diffusionskammer großer Länge und kleinen Querschnitts, so erhöht sich entsprechend der Widerstand im Innern des Sammlers und wird damit ausschlaggebend.

Den geringsten Einfluß von Konvektionsströmungen und die geringste Abweichung der experimentell ermittelten Konzentrationen vom theoretischen Wert konnten *Pozoli* und *Cottica* beobachten [10], wenn beide Diffusionswiderstände annähernd gleich groß sind. Für den Bau eines Diffusionssammlers ist es deshalb notwendig, die Länge und den Querschnitt der Diffusionskammer in Abhängigkeit von dem antikonvektiven Widerstand der porösen Abdeckung zu berechnen.

Für den praktischen Einsatz von Diffusionssammlern sollte gemäß Abb. 2, Kurve a, eine Mindestumgebungsluftgeschwindigkeit vorhanden sein oberhalb derer die Aufnahme rate konstant ist. Dies zeigen auch die Ergebnisse von *Blome* und *Hennig* [11]. Für die meisten kommerziell erhältlichen Sammlertypen liegen Mindestwerte für die Luftgeschwindigkeit im Bereich von ca. 0,1 bis 0,2 m/s. Eine Lageabhängigkeit der Sammler von der Strömungsrichtung ist im Bereich niedriger Luftgeschwindigkeiten nicht zu beobachten. Speziell zu diesem Aspekt sind die Angaben der Hersteller zu beachten.

7.1.3.5 Einfluß von Expositionsdauer und Stoffkonzentration

Die Expositionsdauer und die Stoffkonzentration haben einen großen Einfluß auf die Konstanz der Aufnahme rate. Die Aufnahme rate kann nur solange konstant sein wie das Konzentrationsgefälle zwischen Umgebungsstoffkonzentration und Oberfläche des Adsorbens im Sammler unverändert ist. Bei konstanter Stoffkonzentration in der Umgebung ist dieses Konzentrationsgefälle ausschließlich von der bereits adsorbierten Stoffmenge bzw. von der Kapazität der Sammelphase abhängig (s. Abschn. 7.1.2). Bei genügend langer Expositionsdauer kommt es somit bei erschöpfter Kapazität zu einem Abfall der Aufnahme rate bzw. zur Desorption und Rückdiffusion des gesammelten Stoffes in

die Arbeitsplatzatmosphäre. Auch sehr hohe Stoffkonzentrationen, die primär eine hohe Aufnahme rate erzeugen, führen zu einer entsprechend schnellen Erschöpfung der Kapazität und damit sekundär zu einem entsprechenden Abfall der Aufnahme rate. Letztlich sind also beide Faktoren, Expositionsdauer und Stoffkonzentration, für die Konstanz der Aufnahme rate und damit für ein zuverlässiges Ergebnis verantwortlich. Daher ist es sinnvoll, das Produkt aus Expositionszeit t und Stoffkonzentration c in den Zusammenhang mit der Aufnahme rate zu setzen. Anstrebenswert ist ein möglichst hohes Produkt $t \cdot c$ bei konstanter Aufnahme rate. Dies läßt sich durch eine große Menge Adsorbens bei gleichzeitiger – durch die Geometrie des Sammlers bedingter – geringer Aufnahme rate erreichen. Derartige Sammlertypen haben allerdings den Nachteil, daß sie auf Konzentrationsschwankungen nur sehr langsam reagieren (s. Abschn. 7.1.3.1).

7.1.3.6 Einfluß stoffspezifischer Eigenschaften

Abgesehen von dem stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten ist das Verhalten des Stoffes gegenüber der Sammelphase bei Adsorptionssammlern von großer Bedeutung für das Ergebnis der Messung.

Stoffspezifische Eigenschaften wie z. B. Molekülgröße, Polarität und Siedepunkt sind für die adsorbierte Masse pro Masse Adsorbens verantwortlich. Liegen mehrere Stoffe gleichzeitig vor, so kann es zu einer Konkurrenz im Bereich der Adsorption kommen. Bedingt durch die o. a. stoffspezifischen Eigenschaften werden einige Stoffe stärker adsorbiert als andere, d. h. Stoffe, die sehr fest gebunden werden (hohe Adsorptionenthalpie), können andere verdrängen, so daß Desorptionen zu beobachten sind.

Das Verhalten des Diffusionssammlers muß daher für Stoffgemische experimentell geprüft werden. Im Fall von Reaktionssammlern (Typ A) ist die Spezifität des Reagenzes bzw. die Querempfindlichkeit limitierend.

7.2 Gestaltung von Diffusionssammlertypen

Passivsammler werden in verschiedenen Ausführungsformen angeboten, die in Abhängigkeit von der anstehenden Meßaufgabe entweder Vorteile oder auch Nachteile aufweisen können. Diese spezifischen Eigenschaften sind bei der Meßplanung und beim Einsatz der jeweiligen Passivsammler-Typen zu beachten. Man unterscheidet Adsorptions- und Reaktionssammler. Adsorptionsammler sind reine Probenahmesysteme, die anschließend nach Laborverfahren analysiert werden müssen. Reaktionssammler werden als Probenahmesysteme und direktanzeigende Meßsysteme angeboten, die z. B. durch eine Farbänderung des Indikators direkt vor Ort ausgewertet werden können. Eine Übersicht der bekannten Passivsammler-Typen gibt Abbildung 3.

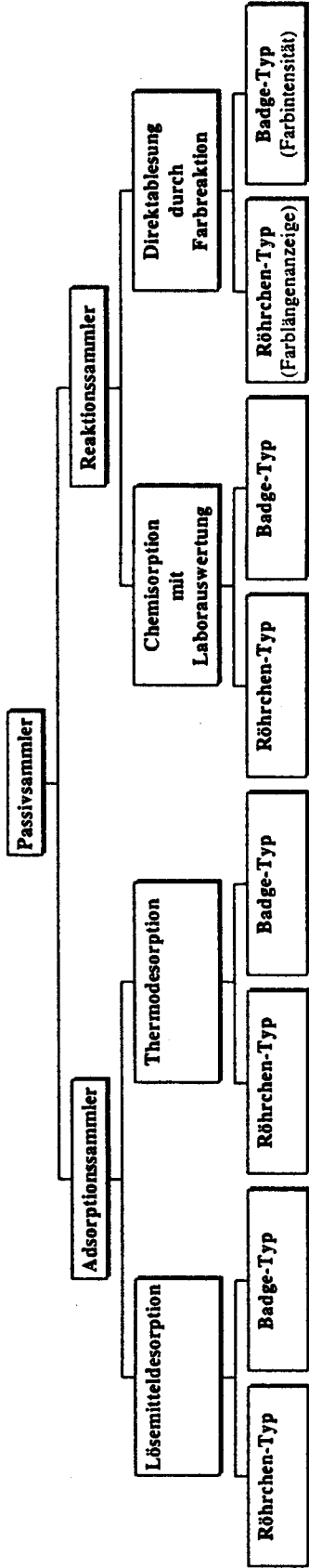


Abb. 3. Einteilung von Passivsammler-Typen und Zuordnung der Typen entsprechend DIN EN 838 [2].

7.2.1 Adsorptionssammler

Adsorptionssammler bestehen aus einem Sammelmedium (z. B. Aktivkohle) und einer davorgeschaltesten Strecke, die an ihrem Ende über eine Öffnung mit definiertem Querschnitt mit der Umgebungsluft in Kontakt steht. Der Transport der Moleküle von der Öffnung zum Sammelmedium erfolgt durch kontrollierte Diffusion.

Zur Zeit sind folgende Adsorptionssammler-Typen im Handel erhältlich:

- Röhrcchen-Typ (z. B. Glas) mit zwei Öffnungen über die Querschnitte und Diffusionsbarriere für die Probenahme, Anreicherung von flüchtigen organischen Verbindungen an Aktivkohle, Flüssigdesorption, analytische Bestimmung [13].
- Röhrcchen-Typ (z. B. Glas, Metall) mit einer Öffnung über einen Querschnitt für die Probenahme, Anreicherung von flüchtigen organischen Verbindungen an einem organischen Polymer (z. B. Tenax), Thermodesorption, analytische Bestimmung [14].
- Röhrcchen-Typ (z. B. Glas) mit einer Öffnung über einen Querschnitt für die Probenahme, Anreicherung von Distickstoffmonoxid (Lachgas) an Molekularsieb, Thermodesorption, analytische Bestimmung [15].
- Badge-Typ (z. B. Kunststoff) mit einer großen Eintrittsöffnung (Membran als Diffusionsbarriere) für die Probenahme, Anreicherung von flüchtigen organischen Verbindungen an Aktivkohle, Flüssigdesorption, analytische Bestimmung [13].
- Badge-Typ (z. B. Metall) mit einer großen Eintrittsöffnung (Membran als Diffusionsbarriere) für die Probenahme, Anreicherung von flüchtigen organischen Verbindungen an einem organischen Polymer (z. B. Tenax), Thermodesorption, analytische Bestimmung.

Während Passivsammler für die Flüssigdesorption fertig konfektioniert im Handel erhältlich sind und keiner Vorbehandlung bedürfen, müssen Passivsammler für die Thermodesorption i. d. R. vor der Probenahme im Labor durch Ausheizen konditioniert werden.

Die wesentlichen Merkmale der verschiedenen Adsorptionssammler-Typen sind nachfolgend zusammengefaßt dargestellt.

7.2.1.1 Adsorptionssammler vom Röhrcchen-Typ (Flüssigdesorption)

- Sammelrate kleiner als bei Badge-Typ; dadurch Empfindlichkeit geringer (spielt bei Probenahme in Arbeitsbereichen im allgemeinen keine Rolle)
- Mindestumgebungsluftgeschwindigkeit von 1 bis 2 cm/s erforderlich
- Adsorptionskapazität im Vergleich zur Sammelrate groß; dadurch Konstanz der Sammelrate auch bei hoher Stoffkonzentration bzw. langer Probenahmedauer i. d. R. sichergestellt
- Ansprechzeit beträgt 1 bis 2 Sekunden (dadurch werden auch kurzzeitige Konzentrationsänderungen erkannt)
- Sammler nur einmal einsetzbar
- Flüssigdesorption (Analyse kann mehrfach wiederholt werden)

7.2.1.2 Adsorptionssammler vom Badge-Typ (Flüssigdesorption)

- höhere Sammelrate als Röhrchen-Typ; dadurch höhere Empfindlichkeit
- Mindestumgebungsluftgeschwindigkeit von 10 bis 20 cm/s erforderlich
- Adsorptionskapazität im Vergleich zur Sammelrate klein; dadurch Konstanz der Sammelrate bei hoher Stoffkonzentration bzw. langer Probenahmedauer nicht in jedem Fall sichergestellt
- Ansprechzeit beträgt 5 bis 10 Sekunden (kürzere Konzentrationsspitzen werden nicht erkannt)
- Sammler nur einmal einsetzbar
- Flüssigdesorption (Analyse kann mehrfach wiederholt werden)

7.2.1.3 Adsorptionssammler vom Röhrchen-Typ (Thermodesorption)

- Sammelrate kleiner als beim Röhrchen-Typ mit Flüssigdesorption; hohe Empfindlichkeit, da die gesamte angereicherte Masse der Analyse zugeführt werden kann (kein Verdünnungseffekt durch flüssige Desorptionsmittel)
- Umgebungsluftgeschwindigkeit von >1 cm/s ausreichend
- Konstanz der Sammelrate abhängig vom Adsorbens
- verschiedene Adsorptionsmedien möglich, z. B. Tenax, Porapak, Chromosorb
- Adsorptionskapazität abhängig vom Adsorbens, dadurch muß die Konstanz der Sammelrate in Abhängigkeit von der Stoffkonzentration und Probenahmedauer überprüft werden
- Ansprechzeit beträgt wenige Sekunden (dadurch werden auch kurzzeitige Konzentrationsänderungen erkannt)
- Sammler nach der Analyse wieder einsetzbar
- Thermodesorption läßt nur eine Analyse je Probe zu

7.2.1.4 Adsorptionssammler vom Badge-Typ (Thermodesorption)

- höhere Sammelrate als Röhrchen-Typ; entspricht der des Badge-Typs für die Flüssigdesorption
- hohe Empfindlichkeit, da die gesamte angereicherte Masse der Analyse zugeführt werden kann (kein Verdünnungseffekt durch flüssige Desorptionsmittel)
- Mindestumgebungsluftgeschwindigkeit von 10 bis 20 cm/s erforderlich
- kurze Probenahmezeiten möglich, wobei eine zeitlich nichtlineare Sammelrate berücksichtigt werden muß; auch bei längeren Probenahmezeiten und insbesondere bei hohen Stoffkonzentrationen muß die Konstanz der Sammelrate überprüft werden
- Ansprechzeit beträgt 5 bis 10 Sekunden (kürzere Konzentrationsspitzen werden nicht erkannt)
- Sammler nach der Analyse wieder einsetzbar
- Thermodesorption läßt nur eine Analyse je Probe zu

7.2.2 Reaktionssammler

Im Gegensatz zu Adsorptionssammlern, bei denen der zu messende Stoff ausschließlich durch physikalische Adsorptionseffekte auf dem Sammelmedium angereichert wird und unverändert bleibt, erfolgt bei Reaktionssammlern eine chemische Umsetzung des zu messenden Stoffes, die diesen immobilisiert und auf diese Weise anreichert. Das anreichernde Medium kann aus mit chemischen Reagenzien imprägnierten körnigen Materialien (z. B. Silicagel), Papierstreifen, Drahtnetzen oder Lösungen bestehen. Bei direktanzeigenden Reaktionssammlern führt das Reaktionsprodukt zu einer Verfärbung des Indikators, deren Intensität (beim Badge-Typ) bzw. Länge der Farbzone (beim Röhren-Typ) nach der Probenahme ausgewertet wird. Neben Reaktionssammlern mit chemischer Farbreaktion sind auch solche auf enzymatischer Basis verfügbar. Reaktionssammler ohne Direktanzeige sind wie die Adsorptionssammler im Anschluß an die Probenahme mit einem Laborverfahren zu analysieren.

Zur Zeit sind folgende Reaktionssammler-Typen im Handel erhältlich:

- Reaktionssammler mit einer Eintrittsöffnung für die Probenahme, gefüllt mit Absorptionsflüssigkeit; im allgemeinen analytische Auswertung im Labor erforderlich.
- Röhren-Typ mit einer Eintrittsöffnung über den Querschnitt für die Probenahme, Chemisorption an imprägniertem Drahtnetz; Desorption; Reaktion; im allgemeinen analytische Auswertung im Labor erforderlich [16].
- Badge-Typ mit Direktanzeige; Auswertung der Farbintensität.
- Röhren-Typ mit Direktanzeige, bestehend aus einem Glasröhrchen mit einer Öffnung für die Probenahme, gefüllt mit körnigem Indikatormaterial oder imprägnierten Papierstreifen; Auswertung der Farblängenanzeige.
- Reaktionssammler auf enzymatischer Basis, Auswertung der Farbintensität.

Die wesentlichen Merkmale der verschiedenen Reaktionssammler-Typen sind nachfolgend zusammengefaßt dargestellt.

7.2.2.1 Reaktionssammler vom Badge-Typ (Laborauswertung)

Der Stofftransport aus der Umgebungsatmosphäre zum anreichernden Medium (Absorptionslösung) erfolgt z. B. über eine Membran. Nach der Probenahme werden Reagenzien, die in den Sammler integriert sein können, zugegeben. Die Farbintensität wird spektrometrisch ausgewertet. Der Einfluß von Störkomponenten (Querempfindlichkeit) ist zu berücksichtigen.

7.2.2.2 Reaktionssammler vom Röhren-Typ (Laborauswertung)

Der Stofftransport aus der Umgebungsatmosphäre zum anreichernden Medium, das beispielsweise aus imprägnierten Drahtnetzen besteht, erfolgt über eine Diffusionsstrecke, die sich innerhalb eines Röhrchens befindet. Nach der Probenahme werden die Drahtnetze eluiert und Reagenzlösungen zugegeben. Die Auswertung erfolgt spektrometrisch. Der Einfluß von Störkomponenten (Querempfindlichkeit) ist zu berücksichtigen. Röhren-

chen und Drahtnetze können wiederholt eingesetzt werden. Reaktionssammler dieses Typs werden z. B. für die Überwachung der NO_2 -Konzentration in der Außenluft eingesetzt [17].

7.2.2.3 Reaktionssammler vom Badge-Typ (Auswertung der Farbintensität)

Reaktionssammler dieses Typs verfügen über eine vergleichsweise hohe Sammlerate, da sie einen großen Diffusionsquerschnitt und eine kurze Diffusionsstrecke zum Reaktionsmedium aufweisen. Daraus folgt eine hohe Empfindlichkeit. Im Reaktionsmedium erfolgt die chemische Umsetzung zu einem gefärbten Reaktionsprodukt. Die Auswertung wird visuell z. B. durch Vergleich mit einem Farbstandard vorgenommen. Bei hohen Stoffkonzentrationen erfolgt nach kurzer Zeit ein vollständiger Reagenzverbrauch. Eine Auswertung der Farbintensität ist dann nicht mehr möglich. Der Einfluß von Störkomponenten (Querempfindlichkeit) ist zu berücksichtigen.

7.2.2.4 Reaktionssammler vom Röhren-Typ (Farblängenanzeige)

Die Sammelrate ist eine Funktion der im Röhren gebildeten Farbzone. Zu Beginn der Messung ist die Sammelrate vergleichsweise groß, weil die Diffusionsstrecke zum Trägermaterial mit unverbrauchtem Reagenz gegen null tendiert. Mit fortschreitender Verfärbungslänge wird die Diffusionsstrecke größer, was eine Reduzierung der Sammelrate zur Folge hat. Die Auswertung erfolgt visuell anhand der Länge der gebildeten Farbzone und einer auf das Röhren aufgedruckten Skala. Die Kalibrierkurven haben die Form einer Parabel [18]. Der Einfluß von Störkomponenten (Querempfindlichkeit) ist zu berücksichtigen.

7.2.2.5 Reaktionssammler auf enzymatischer Basis (Auswertung der Farbintensität)

Reaktionssammler auf enzymatischer Basis sind in Bezug auf die Sammelrate und die Auswertung vergleichbar mit dem Badge-Typ. Statt einer chemischen Reaktion liegen bei derartigen Systemen biochemische Reaktionen zugrunde und führen zu einer Verfärbung des Reaktionsmediums. Reaktionssammler auf enzymatischer Basis zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit und Selektivität aus. Reaktionssammler dieses Typs werden z. B. für die Einschätzung der Formaldehyd-Konzentration eingesetzt [19].

7.3 Anforderungen an Diffusionssammler

Mit Arbeitsplatzmessungen wird die Einhaltung von Luftgrenzwerten überwacht. Dies erfordert sowohl die meßtechnische Ermittlung von Schichtmittelwerten als auch der Belastungen infolge kurzzeitiger Expositionsspitzen. Die in der TRGS 402 [20] beschriebene Vorgehensweise bei der Durchführung von Arbeitsplatzmessungen stellt bestimmte Anforderungen an Meßverfahren, die dementsprechend auch beim Einsatz von Diffusionssammlern zu erfüllen sind.

Um dem Anwender die Entscheidung über den Einsatz eines Diffusionssammlers zu erleichtern, wurden in der Norm DIN EN 838 [2] Leistungsanforderungen und Prüfverfahren unter vorgegebenen Laboratoriumsbedingungen für Diffusionssammler festgelegt. Die Durchführung dieser Eignungsprüfung obliegt dem Hersteller des einzusetzenden Diffusionssammlers. Die zu prüfenden Leistungskenngrößen sind dabei hinsichtlich der Anforderungen für die Meßunsicherheit nach DIN EN 482 [21] zu untersuchen.

7.3.1 Normative Anforderungen gemäß DIN EN 838

Die in DIN EN 838 [2] festgelegten Anforderungen an Diffusionssammler (vgl. Tab. 1) gelten sowohl für Sammler, die zur direkten Konzentrationsbestimmung (Typ A, z. B. Diffusionsröhrchen mit Farblängenanzeige) verwendet werden, als auch für alle Sammlertypen, die zur indirekten Konzentrationsbestimmung mit Probenahme und Analytik in getrennten Schritten verwendet werden (Typ B). Bei letzterem wird noch unterschieden in die Typen B1 (Sorption an einer festen Phase und Desorption durch ein Lösemittel, mit nachfolgender Analyse des Desorbats), B2 (Sorption an einer festen Phase und Desorption durch Erhitzen, mit nachfolgender Analyse des Desorbats) und B3 (Sorption in einer Flüssigkeit, mit nachfolgender Analyse der Lösung).

Tab. 1. Übersicht der normativen Anforderungen¹.

Kenngröße	Anforderung	Anmerkung
Desorptionsausbeute	Typ B1: $\geq 0,75$ mit einem Variationskoeffizienten $\leq 0,1$ Typ B2: $\geq 0,95$ mit einem Variationskoeffizienten $\leq 0,1$	gilt für jede Beladung des Sammlers
Lagerfähigkeit der beladenen Sammler	Typ B: Mittelwert der Wiederfindungsraten darf nach Lagerung nicht um mehr als 10 % von der Wiederfindungsrate vor der Lagerung abweichen	Lagerung von 2 Wochen bei Raumtemperatur oder nach Herstellerangaben
Aufnahmerate	Typ B: wenn nach Gl. (5) berechenbar, dann muß der nominelle Wert innerhalb $\pm 25\%$ des theoretischen Wertes liegen	
Probenkennzeichnung	geeignete Fläche zur Kennzeichnung der Probe durch den Anwender muß vorhanden sein	
Temperaturbereich	5°C bis 40°C, mindestens aber von 10°C bis 30°C	in diesem Bereich müssen die Anforderungen an die Meßunsicherheit erfüllt sein (Korrekturfaktoren nur außerhalb des Bereiches 10°C bis 30°C zulässig)

Tab. 1. (Fortsetzung).

Kenngröße	Anforderung	Anmerkung
relative Luftfeuchte	20 % bis 80 %	in diesem Bereich müssen die Anforderungen an die Meßunsicherheit erfüllt sein (ohne Anwendung von Korrekturfaktoren)
Blindwert	kleiner als ein Drittel der berechneten Massenaufnahmerate des Sammlers bei einer Expositionszeit von 30 min und einer Expositionskonzentration von 0,1 des Grenzwertes	anhand von 6 undotierten Sammlern bestimmt
Sammler-Integrität	die über dem Blindwert bestimmte zusätzliche Konzentration an Analysesubstanz muß kleiner sein als ein Drittel der berechneten Massenaufnahmerate des Sammlers bei einer Expositionszeit von 30 min und einer Expositionskonzentration von 0,1 des Grenzwertes	unter Verwendung verschlossener Sammler des Typs B bestimmt, die für 4 h einer Atmosphäre des zu bestimmenden Stoffes beim doppelten Grenzwert ausgesetzt waren
Luftgeschwindigkeit und räumliche Orientierung des Sammlers	Luftgeschwindigkeit zwischen 0,01 m/s und 4,0 m/s variieren; räumliche Orientierung parallel oder quer zur Luftströmung	Sammler ausschließlich für personengetragene Probenahme: bei 0,1 m/s bis 1,5 m/s für Innenraumarbeitsplätze und bei 0,1 m/s bis 4,0 m/s für Innenraumarbeitsplätze und Arbeitsplätze im Freien zu prüfen
Lagerzeit (verschlossener unbeladener Sammler)	Typ A: am Ende der Lagerzeit dürfen die Ergebnisse um nicht mehr als 10% von den ursprünglichen Ergebnissen abweichen	Lagerzeit der Sammler in der Originalverpackung muß den Herstellerangaben entsprechen
mechanische Widerstandsfähigkeit	Prüfung mit vorgegebener Prüfvorrichtung	
Meßunsicherheit	muß für alle Typen innerhalb der Forderungen von DIN EN 482 liegen	

1 Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth Verlag GmbH, Burggrafestraße 6, 10787 Berlin, erhältlich ist.

Die dieser Norm entsprechenden Diffusionssammler werden in die Bewertungsklassen 1 A und 1 B eingeteilt. Sammler der Bewertungsklasse 1 A wurden entsprechend dem normativen Teil dieser Norm oder teilweise durch in dieser Norm enthaltene normative Multifaktorpläne geprüft. Sammler der Bewertungsklasse 1 B, die nur für Sammler vom Typ B zutrifft, wurden anhand eines Stoffes aus einer homologen Reihe geprüft, von der vorher sowohl untere als auch obere Glieder geprüft wurden und für diese der Bewertungsklasse 1 A entsprechen. Für die Bewertungsklasse 1 B ist mindestens die Ermittlung der Desorptionsausbeute und der diffusiven Aufnahme rate erforderlich.

7.3.2 Anforderungen an die Meßunsicherheit von Diffusionssammlern

In der europäischen Norm DIN EN 482 [21] sind allgemeine Anforderungen an Analyseverfahren für Arbeitsplatzmessungen formuliert, die auch von Diffusionssammlern zu erfüllen sind (Tab. 2). Dabei ist zu beachten, daß die Leistungsanforderungen für das vollständige Analyseverfahren gelten, d. h. für die Probenahme mit dem Diffusionssammler, sowie die in der Regel erforderliche Aufarbeitung der Sammelphase und die analytische Bestimmung.

Tab. 2. Leistungsanforderungen an Analyseverfahren unter Einsatz von Diffusionssammlern in Abhängigkeit von der Meßaufgabe¹ [21].

Meßaufgabe	relative Meß- unsicherheit	Mindest- meßbereich	Mittelungsdauer
Übersichtsmessungen des Mittelwertes der Konzentration	≤ 50%	0,1 bis 0,5 GW	≤ Grenzwertbezugsdauer
Messungen in der Nähe einer Emissionsquelle	≤ 50%	0,5 bis 10 GW	quellenabhängig
Grenzwertvergleichsmessungen	≤ 50%	0,1 bis 0,5 GW	≤ Grenzwertbezugsdauer
	≤ 30%	0,5 bis 2 GW	
Kontrollmessungen	≤ 50%	0,1 bis 0,5 GW	≤ Grenzwertbezugsdauer
	≤ 30%	0,5 bis 2 GW	

¹ Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, erhältlich ist.

Die in DIN EN 482 ebenfalls aufgeführte Aufgabenstellung der zeitlichen und/oder räumlichen Übersichtsmessungen über Konzentrationsverteilungen sind häufig mit Diffusionssammlern nicht realisierbar, da hier Mittelungsdauern von maximal 5 min bzw. 15 min vorgegeben sind. Hier sollte auf direktanzeigende Meßgeräte (z. B. Flammenionisationsdetektor, elektrochemische Sensorgeräte) oder auf Sammelverfahren mit aktiver Probenahme zurückgegriffen werden.

Die relative Meßunsicherheit berechnet sich nach

$$\frac{|\bar{x} - x_{\text{ref}}| + 2s}{x_{\text{ref}}} \cdot 100 \quad (8)$$

Es bedeuten:

\bar{x} Mittelwert der Ergebnisse von n Wiederholungsmessungen in mg/m^3

x_{ref} Wahrer Wert oder der angenommene Referenzwert der Konzentration in mg/m^3

s Standardabweichung der Messungen in mg/m^3

Die relative Meßunsicherheit ist entsprechend der Aufgabenstellung am unteren und oberen Ende des Mindestmeßbereiches nach Tabelle 2 sowie bei mindestens einer dazwischenliegenden Konzentration zu ermitteln. Es empfiehlt sich, diese dritte Konzentration in der Höhe des Luftgrenzwertes zu wählen. Die Anzahl der Wiederholungsmessungen bei jeder dieser Konzentrationen muß mindestens 6 betragen.

Die Prüfung des Meßverfahrens kann nach gegenwärtigem Stand nur unter Laborbedingungen erfolgen, da die Erzeugung einer Prüfgasatmosphäre bekannter Konzentration für die Ermittlung der relativen Meßunsicherheit Voraussetzung ist [5].

Der geforderte Mindestmeßbereich läßt sich für Diffusionssammler im allgemeinen durch Variation der Mittelungsdauer abdecken. Grenzen sind hier eher am unteren Ende des Mindestmeßbereiches gesetzt, wenn nicht sichergestellt werden kann, daß die zu sammelnde Mindestmenge innerhalb der Grenzwertbezugsdauer erfaßt wird.

Erfüllt ein Diffusionssammler die Anforderungen hinsichtlich relativer Meßunsicherheit und Mindestmeßbereich nicht, so ist er für die vorgesehene Meßaufgabe nicht einzusetzen.

Hinsichtlich der Eindeutigkeit und Selektivität von Diffusionssammlern lassen sich die Anforderungen dieser Norm nur auf Sammler vom Typ A unmittelbar übertragen. Diese müssen im angegebenen Meßbereich ein eindeutiges Ergebnis für die Konzentration liefern. Störkomponenten müssen bekannt sein. Spricht die Farblängenanzeige des Diffusionsröhrchens auch auf andere Stoffe in der Arbeitsplatzatmosphäre als den zu bestimmenden an, so darf dieser Sammler nur eingesetzt werden, wenn durch die Störkomponenten das Meßsignal erhöht wird. Es ist dann der volle Meßwert dem zu bestimmenden Stoff anzurechnen. Kann es zu Minderbefunden infolge auftretender Störkomponenten kommen, so ist der Sammler für diese Aufgabenstellung nicht geeignet.

Sammler vom Typ B, denen in der Regel ein Analysenverfahren im Labor nachgeschaltet ist, dürfen auch andere Stoffe als den zu bestimmenden erfassen. Der Analysenschritt muß dann jedoch eine Trennung dieser Stoffe und eindeutige Zuordnung der Meßsignale ermöglichen. Hinsichtlich möglicher Störkomponenten gilt für diese Sammler die Einschränkung, daß sie nicht in Konkurrenz zu dem zu bestimmenden Stoff treten dürfen. Das bedeutet, daß der zu bestimmende Stoff durch Störkomponenten nicht von der Sammelphase verdrängt werden darf. Weiterhin darf die Gesamtmenge aller in der Arbeitsplatzluft vorhandenen Stoffe nicht die Kapazität des Sammlers überschreiten.

7.3.3 Messungen nach TRGS 402

Diffusionssammler sind im Rahmen der Arbeitsbereichsanalyse sowohl zur Feststellung der Grenzwerteinhaltung als auch für Kontrollmessungen einsetzbar, wobei die Einhaltung des Schichtmittelwertes und des Kurzzeitwertes bei Expositionsspitzen zu überwachen sind.

Diffusionssammler gemäß DIN EN 838 [2] sind prinzipiell für die Überwachung der Schichtmittelwerte geeignet. Es sollte jedoch eine Mittelungsdauer von einer Stunde oder mehr gewählt werden. Soll bei einer geringeren Mittelungsdauer gearbeitet werden, was gleichzeitig eine Erhöhung der Probenzahl mit sich bringt, ist für den Sammler vorher auf jeden Fall die Sammelrate zu überprüfen.

Zur Überwachung kurzzeitiger Expositionsspitzen sind Diffusionssammler nur mit Einschränkungen verwendbar. In der Regel werden hierfür 15-Minuten-Mittelwerte meßtechnisch erfaßt. Bei einer weniger als eine Stunde betragenden Probenahmedauer ist zu prüfen, ob der ausgewählte Diffusionssammler den Anforderungen des Meßverfahrens hinsichtlich Bestimmungsgrenze und Meßbereich des zu überwachenden Stoffes genügt. Durch Vergleich mit dem zu überwachenden Grenzwert ist dann die Entscheidung zu treffen, ob der Sammler einsetzbar ist oder nicht. Dabei sind die durch die DIN EN 482 [21] vorgegebenen relativen Meßunsicherheiten zu beachten.

Weiterhin wird bei kürzeren Sammelzeiten die Einsatzmöglichkeit von Diffusionssammlern dadurch beschränkt, daß ein Verfahren für Arbeitsplatzmessungen mindestens in dem Bereich zwischen einem Zehntel, notwendigerweise aber einem Fünftel und dem Dreifachen des Grenzwertes Konzentrationsmessungen ermöglichen muß.

7.4 Analytische Anwendung von Diffusionssammlern

7.4.1 Durchführung der Probenahme

Diffusionssammler sind Probenahmesysteme, die zum Zeitpunkt des Entfernens der Verschluskkappen mit der Sammlung von Stoffen beginnen. Vor der Probenahme wird die Probenahmestrategie nach TRGS 402 festgelegt. Zu Beginn der Probenahme wird der Diffusionssammler geöffnet. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Datum, Uhrzeit, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll vermerkt. Zur Bestimmung des Schichtmittelwertes ist die Probenahmedauer minutengenau zu erfassen. Zur Überwachung von Kurzzeitwerten ist die Probenahmedauer sekundengenau zu erfassen.

Die Probenahme erfolgt bei personenbezogenen Messungen im Atembereich. Bei der Auswahl von ortsfesten Meßpunkten ist die Mindestumgebungsgeschwindigkeit nach Herstellerangaben zu beachten. Die Öffnung des Diffusionssammlers muß frei zugänglich sein. Nach der Probenahme wird der Diffusionssammler mit geeigneten Kappen verschlossen. Die Proben sollten umgehend analysiert werden. Sollen die Proben längere Zeit bis zur Auswertung gelagert werden, sind sie mit geeigneten Verschluskkappen zu verschließen. Die Transport- und Lagerbedingungen sind abhängig von der Art des Diffusionssammlers und von den zu analysierenden Stoffen.

Bei der Verwendung von Diffusionssammlern können auch weniger geübte Personen nach Vorgaben des Analysenlabors die Probanden mit den Sammlern ausstatten, diese nach erfolgter Probenahme verschließen und nach den vom Analysenlabor vorgeschriebenen Transportbedingungen versenden.

Die Kalibrierung wie bei personenbezogenen Sammelpumpen entfällt.

Es werden Systeme eingesetzt, bei denen die analytische Auswertung in externen Labors erfolgt oder eine Farbreaktion abgelesen wird.

7.4.2 Aufarbeitung der Sammler

Die Sammler werden in Abhängigkeit ihres analytischen Grundprinzips aufgearbeitet. Am gebräuchlichsten sind dabei die Thermodesorption und die Verwendung flüssiger Desorptionsmittel.

7.4.2.1 Thermodesorption

Die Aufarbeitung von Thermodesorptionsröhrchen findet im Thermodesorber statt, ein Extraktionsschritt entfällt. Die Diffusionssammler werden in einem kompatiblen Thermodesorber plaziert und erhitzt, wodurch die gesammelten Stoffe mittels Trägergas auf eine gepackte Kühlfalle wandern. Nach vollständiger Desorption wird die Kühlfalle schlagartig erhitzt, und es gelangt ein schmaler Substanzpfropfen auf die Trennsäule eines Gaschromatographen (vgl. Tab. 3).

Als Beispiel seien hier die Bedingungen für den Thermodesorber ATD-400 der Fa. Perkin Elmer genannt, die für die Bestimmung von Lösemitteldämpfen empfohlen werden.

Tab. 3. Empfohlene Parameter für die Thermodesorption bei Verwendung verschiedener Sammelphasen.

Sorbens	Tenax TA	XAD 4, Chromosorb 106
Desorptionstemperatur	250°C	170°C
Desorptionszeit	10 min	5 min
Temperatur der Überführungsleitung	100°C	100°C
Kühlfalle (Adsorption)	-30°C	-30°C
Kühlfalle (Injektion)	300°C	300°C
Kühlfallenfüllung	20 mg Tenax TA	20 mg Tenax TA
Trägergas	Helium	Helium
Split (vor der Kühlfalle)	40 mL/min („Input Split“)	
Fluß über die Kühlfalle	10 mL/min („Desorb Flow“)	
Split (nach der Kühlfalle)	30 mL/min („Output Split“)	

Bei Verwendung anderer Thermodesorptionsgeräte sind die apparativen Bedingungen entsprechend der Gerätekonfiguration zu wählen. Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und des Gaschromatographen werden die Kalibrierproben und die Analysenproben analysiert. Als Variante ist auch die Thermodesorption in Gasküvetten möglich. Hierbei erfolgt die analytische Bestimmung mittels FTIR-Spektrometrie [15].

7.4.2.2 Lösemitteldesorption

Die Lösemitteldesorption findet hauptsächlich bei mit Aktivkohle gefüllten Diffusions-sammlern Anwendung. Hierbei wird die gesamte Füllung des Diffusionssammlers in ein Glasgefäß überführt und mit einem Desorptionsmittel überschichtet. In der Regel wird auch ein interner Standard zugegeben. Die adsorbierten Stoffe werden durch das Lösemittel desorbiert. Die Desorptionsausbeute ist durch Vergleichsproben zu bestimmen. Hierbei ist die Luftfeuchte während der Probenahme von großer Bedeutung. Für die analytische Bestimmung kommen zwei Verfahrensweisen zum Einsatz.

a) **Injektion des Lösemittels.** Das Lösemittel ist nach der Desorption von der Adsorbenschicht zu trennen und in Glasflaschen zu überführen. Dadurch wird einer Rückdiffusion auf das Adsorbens entgegengewirkt. Anschließend wird ein μL -Aliquot in ein Analysensystem wie z. B. einen Gaschromatographen oder einen Flüssigchromatographen injiziert. Als Lösemittel haben sich u. a. Schwefelkohlenstoff, Diethylether oder Gemische aus zwei bzw. drei Lösemitteln bewährt.

b) **Dampfraumanalyse.** Die gesamte Probe – bestehend aus Adsorbens und Desorptionsmittel – wird temperiert und der sich über der Probe befindliche Dampfraum in einen Gaschromatographen injiziert. Eine Trennung von Adsorbens und Desorptionsmittel ist nicht erforderlich. Der Siedepunkt des Lösemittels muß entsprechend hoch sein. Hierzu werden hauptsächlich Desorptionsmittel wie Benzylalkohol, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Phthalsäuredimethylester verwendet.

7.4.2.3 Reaktionssammler

Bei Reaktionssammlern erfolgt eine chemische Reaktion des zu bestimmenden Stoffes mit einer in dem Sammler befindlichen Chemikalie.

Praktischen Einsatz finden Prüfröhrchen, die als Diffusionssammler konstruiert sind und nach der Probenahme sofort abgelesen werden, sowie Reaktionssammler mit Reagenzlösungen, die später im Labor analysiert werden müssen. Als Sorptionsmittel dienen die Reagenzlösung bzw. reaktive Sammelphasen. In der Regel erfolgt die Auswertung der Proben photometrisch.

7.4.3 Einsatzgebiete der Diffusionssammler

Diffusionssammler werden nach praktischen Gegebenheiten ausgewählt.

Handelt es sich um Stoffe, die dampfförmig in Mischungen vorliegen, werden chromatographische oder spektrometrische Analyseverfahren eingesetzt. Diese Verfahren setzen immer eine Anreicherung und Probenaufarbeitung voraus. Eine Vielzahl von Stoffen kann sowohl mit Lösemitteldesorptions- oder Thermodesorptions-Meßverfahren bestimmt werden.

Für diese Bereiche hat sich die Diffusionssammlung bewährt.

Sobald die Stoffe auch partikelförmig vorliegen, ist eine geeignete Probenahmevorrichtung für Aerosole (z. B. SILPP für Spritzlackierarbeiten [22]) erforderlich. Dabei wird ein Diffusionssammler hinter einem Glasfaserfilter im Probenahmestrom angeordnet. Kann die partikuläre Phase nicht von der Dampfphase getrennt werden, sind Diffusionssammler nicht einzusetzen.

Reaktionssammler haben sich bei anorganischen Gasen und Dämpfen, sowie für Formaldehyd und einige halogenierte Kohlenwasserstoffe bewährt.

7.5 Zusammenstellung von Anwendungen

7.5.1 Analyseverfahren für Diffusionssammler

Die Passivsammlung gewinnt zunehmend an Bedeutung im Vergleich zu aktiven Anreicherungsverfahren. In den Tabellen 4 und 5 sind einige geprüfte Methoden zur quantitativen Untersuchung zusammengestellt.

Tab. 4. Zusammenstellung von DFG-Methoden [23].

Zu bestimmende Stoffe	Quelle	Sammelphase	Analysenverfahren
Halogenierte Narkosegase	DFG, Nr. 1	XAD-4	Thermodesorption/GC
Halogenierte Narkosegase	DFG, Nr. 2	Aktivkohle	Flüssigdesorption/GC
Styrol	DFG, Nr. 3	Tenax TA	Thermodesorption/GC
Distickstoffmonoxid	DFG, Nr. 3	Molekularsieb 5 Å	Thermodesorption/GC
Distickstoffmonoxid	DFG, Nr. 2	Molekularsieb 5 Å	Thermodesorption/FTIR

7.5.2 Eignung von speziellen Sammelphasen

Für die Sammlung von organischen Stoffen kommen verschiedene Adsorbentien in Frage (s. Kap. 8 „Materialien zur Adsorption von organischen Stoffen aus Luft“). Die in den Tabellen 4 und 5 beschriebenen Methoden basieren hauptsächlich auf diesen Adsorbentien.

In Tabelle 6 sind die Anwendungsgebiete verschiedener Sammelphasen für die passive Sammlung verschiedener Stoffe und Stoffgruppen zusammengestellt. Die Selektivität von einigen Adsorbentien ist beschrieben in [24].

Tab. 5. Literaturzusammenstellung von weiteren Methoden zur quantitativen Bestimmung [13].

zu bestimmende Stoffe	Quelle	Sammelphase	Analysenverfahren
Acrylnitril	HSE, MDHS 55	Porapak N	Thermodesorption/GC
Benzol	HSE, MDHS 50	Porapak Q	Thermodesorption/GC
1,3-Butadien	HSE, MDHS 63	Molekularsieb 13X	Thermodesorption/GC
Flüchtige organische Verbindungen (Lösemittelgemische)	HSE, MDHS 88	Aktivkohle	Flüssigdesorption/GC
Flüchtige organische Verbindungen (Lösemittelgemische)	HSE, MDHS 80	Tenax TA, Chromosorb 106	Thermodesorption/GC
Formaldehyd	HSE, MDHS 78	Silicagel (beschichtet)	Flüssigdesorption/HPLC
n-Hexan	HSE, MDHS 74	Aktivkohle	Flüssigdesorption/GC
Kohlenwasserstoffe	HSE, MDHS 66	Tenax TA, Chromosorb 106, Sphero carb	Thermodesorption/GC
Styrol	HSE, MDHS 43	Tenax TA	Thermodesorption/GC
Styrol	HSE, MDHS 44	Aktivkohle	Flüssigdesorption/GC
Toluol	HSE, MDHS 64	Aktivkohle	Flüssigdesorption/GC
Toluol	HSE, MDHS 69	Aktivkohle	Flüssigdesorption/GC

Tab. 6. Zusammenstellung von Adsorbentien für die Passivprobenahme.

Adsorbens	Stoffe
Aktivkohle	Lösemittel*
Carbopack B	aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe
Carbotrap	Perfluordimethylcyclobutan
Chromosorb 102	Freone, halogenierte Kohlenwasserstoffe
Chromosorb 106 oder XAD-4	aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Glykolether, Alkohole, Nitrile, Ketone, Glycidylether
graphitisierte Kohlenstoffmolekularsiebe	halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Schwefelkohlenstoff, Dioxan, Ethylenoxid
Porapak N	Nitrile
Porapak Q	aromatische Kohlenwasserstoffe, Acrylate, Glykolether
Molekularsieb 13X	1,3-Butadien
Molekularsieb 5 Å	Lachgas
Tenax GR	aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Glykolether, Ketone
Tenax TA	aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Glykolether, Aldehyde, Alkohole, Nitrile, Glycidylether, Terpene

* 2-Butanon ist nach der Anreicherung auf Aktivkohle nicht lange lagerfähig.

7.5.3 Reaktionssammler

Für die direkte Bestimmung der Stoffkonzentration können Reaktionssammler angewendet werden. Tabelle 7 zeigt eine Auswahl gegenwärtig verfügbarer Reaktionssammler.

Tab. 7. Auswahl von Reaktionssammlern.

Reaktionssammler für die Messung von	Hersteller/Lieferant*	Reaktionssammler für die Messung von	Hersteller/Lieferant*
Acetaldehyd	4	Kohlendioxid	2, 4
Aceton	4	Kohlenmonoxid	2, 4
Ameisensäure	4	Methylisobutylketon	4
Ammoniak	2, 3, 4	Olefine	2
Blausäure	2, 4	Perchlorethylen	2, 4
1,3-Butadien	2, 4	Phosgen	2
2-Butanon	4	Phosphorwasserstoff	2
Chlor	4	Salpetersäure	4
1,2-Dichlorethen (trans)	4	Salzsäure	2, 4
Dimethylamin	4	Schwefeldioxid	2, 4
N,N-Dimethylethylamin	4	Schwefelwasserstoff	1, 2, 3, 4
Essigsäure	2, 4	Stickstoffdioxid	2, 3, 4
Essigsäureanhydrid	4	Toluol	2, 4
Ethanol	2, 4	Trichlorethylen	2, 4
Ethen	4	Triethylamin	4
Ethylacetat	2	Vinylchlorid	4
Formaldehyd	2, 3, 4	Vinylidenchlorid	4
Fluorwasserstoff	4	Wasserdampf	2
Furfural	4	Wasserstoffperoxid	4
Hydrazin	4	Xylol	4
Isopren	4		

* Hersteller/Lieferant: 1 Auergesellschaft, Berlin
 2 Dräger Sicherheitstechnik GmbH, Lübeck
 3 Günter Karl OHG, Gau-Algesheim
 4 MTC Messtechnik-Chemie GmbH, Müllheim

7.6 Literatur

- [1] Blome H. und Hennig M. (1985) Leistungsdaten ausgewählter Passivsammler, 1. Teil. Staub-Reinh. Luft 45: 505–508.
- [2] Europäisches Komitee für Normung (CEN) (1995) DIN EN 838 – Luftbeschaffenheit am Arbeitsplatz – Diffusionssammler für die Bestimmung von Gasen und Dämpfen: Anforderungen, Prüfung, Kennzeichnung. Brüssel. Beuth-Verlag, Berlin.
- [3] Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W. und Weise W. (Hrsg.) (1972) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Band 1, 4. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, S. 134.
- [4] Näser K. H. (1960) Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S. 359.
- [5] Nelson G. O. (1971) Controlled Test Atmospheres – Principles and Techniques. Ann Arbor Sci. Publ., Inc., Ann Arbor, Michigan.

- [6] *Einfeld W.* (1983) Diffusional sampler performance under transient exposure conditions. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44: 29.
- [7] *Lautenberger W. J., Kring E. V. und Morello J. A.* (1980) A new personal badge monitor for organic vapors. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 41: 737–747.
- [8] *Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen* (Hrsg.) (1998) Validierung von Passivsammlern für Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen. Materialien Nr. 46, Essen.
- [9] *Ikeda M., Koizumi A. und Kashora A.* (1987) Validation of passive dosimetry through biological monitoring and its application in solvent workplaces. In: Berlin A., Brown R. H., Saunders K. J. (Hrsg.) Diffusive sampling – An alternative approach to workplace air monitoring. The Proceedings of an International Symposium, Luxembourg, 22.–26. Sept. 1986. Publication No. 10555 EN, Royal Society of Chemistry, London, S. 14.
- [10] *Pozoli L. und Cottica D.* (1987) An overview of the effects of temperature, pressure, humidity, storage and face velocity. In: Berlin A., Brown R. H., Saunders K. J. (Hrsg.) Diffusive sampling – An alternative approach to workplace air monitoring. The Proceedings of an International Symposium, Luxembourg, 22.–26. Sept. 1986. Publication No. 10555 EN, Royal Society of Chemistry, London, S. 119.
- [11] *Blome H. und Hennig M.* (1985) Leistungsdaten ausgewählter Passivsammler. *Staub-Reinh. Luft* 45: 541–546.
- [12] *Pannwitz K. H.* (1981) Orsa 5 – Ein neuer Probenehmer für organische Lösemitteldämpfe. *Drägerheft* 321: 1–6.
- [13] *Health and Safety Executive (HSE)* (Hrsg.) (1999) Occupational Medicine and Hygiene Laboratories: Methods for the Determination of Hazardous Substances. MDHS No. 1–95, HSE Books, Sudbury, Suffolk.
- [14] *Greim H.* (Hrsg.) (1998) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Band 1, Lösemittelgemische Meth.-Nr. 5. WILEY-VCH-Verlag, Weinheim.
- [15] *Greim H.* (Hrsg.) (1998) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Band 1, Distickstoffmonoxid Meth.-Nr. 2. WILEY-VCH-Verlag, Weinheim.
- [16] *Palmes E. D. und Tomczyk C.* (1979) Personal sampler for NO_x. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 40: 588–591.
- [17] *Hangartner M.* (1988) Passivsammler für die Immissionsmessung von Stickstoffdioxid. *Drägerheft* 368: 6–8.
- [18] *Pannwitz K. H.* (1984) Anzeigende Diffusionsröhrchen. *Drägerheft* 328: 8–13.
- [19] *Schwarzer S. und Plümke K.* (1994) Bio-Check F – eignungsgeprüft mit TÜV-CERT-Zertifikat. *Drägerheft* 358: 9–11.
- [20] *Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung* (1997) TRGS 402 Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. In: Technische Regeln und Richtlinien des BMA zur Verordnung über gefährliche Stoffe. *BARbBl.* 11: 27–33.
- [21] *Europäisches Komitee für Normung (CEN)* (1994) DIN EN 482 – Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitstoffen. Brüssel. Beuth Verlag, Berlin.
- [22] *Lichtenstein N., Hennig M., Friedrich C., Auffarth J., Hebisch R., Rentel K. H., Fricke H. H., Möcklinghoff K. und Dahmann D.* (1997) Meßmethoden zur Bestimmung der Exposition gegenüber Lackaerosolen und Lösemitteldämpfen beim Spritzlackieren. *Staub-Reinh. Luft* 57: 39–45.
- [23] *Greim H.* (Hrsg.) (1998) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Band 1, 1.–11. Lfg., WILEY-VCH-Verlag, Weinheim.
- [24] *Stanetzek I., Giese U., Schuster R.H. und Wünsch G.* (1996) Chromatographic characterization of adsorbents for selective sampling of organic air pollutants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57: 128–133.

Autoren: *U. Giese, R. Hebisch, K.-H. Pannwitz, M. Tschickardt*