



# Einsatz von Photoionisationsdetektoren (PIDs) bei Auftreten von Kohlenwasserstoffgemischen in der Luft von Arbeitsbereichen – Möglichkeiten und Grenzen

Dr. rer. nat. Ch. Emmel, München

## Einleitung

Zur Überwachung der Schadstoffkonzentrationen in kontaminierten Bereichen werden häufig Prüfröhrchen und direktanzeigende Meßgeräte (z.B. PIDs: „Photoionisationsdetektoren“) eingesetzt.

Prüfröhrchen, mit deren Hilfe die Stoffkonzentrationen selektiv in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt werden können, stehen für eine große Anzahl von Schadstoffen zur Verfügung. Sie sind für die Beschreibung von Momentaufnahmen von einiger Bedeutung. Da jedoch gemäß TRGS 402 [1] bei einer Mittelungsdauer von z.B. 1 Minute minimal 20 Messungen pro Schicht durchgeführt werden müßten, steht der Arbeits- und Kostenaufwand für eine Dauerüberwachung der Anwendung der Prüfröhrchen entgegen. Darüber hinaus führen Querempfindlichkeiten der Röhrchen bei Stoffgemischen dazu, daß ein eindeutig bewertbarer Befund nicht erzielt werden kann und vor allem kurzfristige Konzentrationsänderungen nicht erfaßt werden.

Die Notwendigkeit, gemäß der Gefahrstoff-Verordnung [2] bzw. der ZH 1/183 [3] die Gefahrstoffexposition zu überwachen, führt dazu, daß in der Zwischenzeit immer mehr direktanzeigende Meßgeräte, insbesondere Photoionisationsdetektoren als Monitore Anwendung finden, da diese auch schnelle Konzentrationsänderungen über den gesamten Überwachungszeitraum direkt anzeigen können.

Ein großes Problem der meßtechnischen Gefahrstoffüberwachung bei Arbeiten in kontaminierten Bereichen besteht jedoch darin, daß häufig nicht nur ein Schadstoff in der Luft anzutreffen ist, sondern mehr oder weniger komplexe Schadstoffgemische auftreten, deren Einzelsubstanzen sehr unterschiedliche Wirkungsmechanismen und Grenzwerte besitzen. Diese Einzelstoffe sind mit Hilfe eines PIDs nicht zu unterscheiden; man erhält lediglich einen Summenwert über alle im PID photoionisierbaren Stoffe [4] in der Luft. Dies bedeutet einerseits, daß weitere Stoffe vorhanden sein können, die von PIDs nicht erfaßt werden können und andererseits reagiert ein PID auf verschiedene Stoffe mit unterschiedlicher Empfindlichkeit. Dies wird in Form eines Stoff- und Geräte-spezifischen Response-Faktors dargestellt.

Als Wert werden je nach Kalibrierung „VOC“ (Volatile Organic Carbon: flüchtige organische Kohlenwasserstoffe) mit der Anzeige „ppm“ („parts per million“ – hier Stoffmengenanteil: ml/m<sup>3</sup>) angezeigt. Trotz der einfachen Anwendung der Geräte besteht eine große Unsicherheit hinsichtlich der Interpretation und Aussagekraft der Meßwerte.

## Vorhaben

Bei Tankstellensanierungen wird kontaminiertes Erdreich im Tankstellenbereich ausgehoben. Dabei werden die Arbeitnehmer mit aus dem Erdreich entweichenden Kraftstoffen exponiert. Das auftretende Gemisch besteht aus leichtflüchtigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. n-Hexan und Cyclohexan etc. und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (alle Isomere)). Alle genannten Stoffe

besitzen einen Grenzwert, während eine Vielzahl weiterer Komponenten von Kraftstoffen nicht mit einem Grenzwert belegt ist. Für die Bewertung der Schadstoffexposition ist die Kenntnis der BTEX-Konzentrationen in der Luft, insbesondere von Benzol, wegen dessen krebserzeugender Wirkung und seines niedrigen Grenzwertes notwendig.

Es sollte nun untersucht werden, ob ein konstanter, quantifizierbarer Zusammenhang zwischen BTEX- und Benzol-Konzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz und den Meßsignalen von PIDs besteht. Begünstigt wird dies durch die Eigenschaft von PIDs, auf aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, empfindlicher zu reagieren als auf sogenannte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Abb. 1).

## Eingesetzte Geräte

Zur Überprüfung der Einsatzfähigkeit der PIDs bei Auftreten von Substanzgemischen wurden während Tankstellensanierungen und auf Bodensanierungsanlagen mehrere PIDs unterschiedlicher Hersteller eingesetzt. Getestet wurden zwei PIDs mit eingebauter Pumpe (Auer Toximeter PID und Dräger MultiPID), ein PID ohne eigene Pumpe (mit Umwälzlüfter), (ToxiRAE PGM 30, Ansyco) und ein PID mit zusätzlichen elektrochemischen Sensoren (MultiRAE PGM 50, Ansyco).

Alle Geräte besitzen eine 10.6 eV-Lampe und einen Datenlogger, um die Meßwerte über einen längeren Zeitraum aufnehmen zu können. Sie sind zudem ausgestattet mit Alarmfunktionen für den Momentanwert und für den gleitenden 15-Minuten-Mittelwert und weisen eine verringerte Querempfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit in der Luft auf, mit der die bei älteren PIDs übliche Störanfälligkeit gegenüber Feuchtigkeit verringert wird. Die Geräte waren werkseitig auf Isobuten kalibriert. Jeweils vor den Messungen wurde die Kalibrierung überprüft. Die Geräte wurden so justiert, daß die Meßwerte als Isobuten-Äquivalente (Response-Faktor = 1) dargestellt wurden.

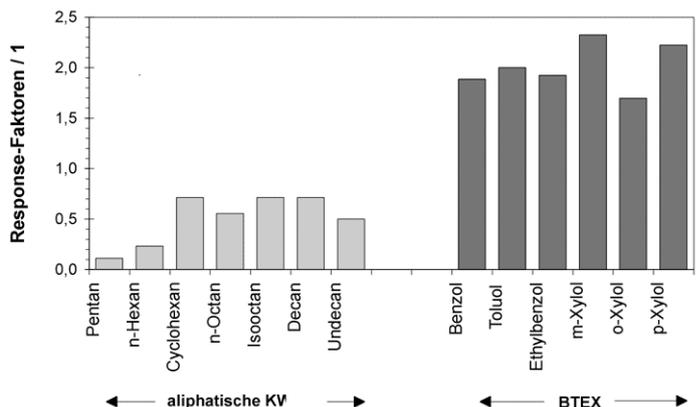


Abb. 1: Response-Faktoren (relative Empfindlichkeit von PIDs im Vergleich zu Isobuten) für einige Substanzen (Lampe: 10.6 eV) [5]

## Messungen

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit wurden zeit- und ortsgleich PID-Messungen und Messungen der Gefahrstoffkonzentrationen mit dezentraler Probenahme und Auswertung im Labor durchgeführt. Zum Teil konnten mehrere PIDs zeitgleich eingesetzt werden. Die Meßdaten der verschiedenen PIDs wurden untereinander und mit den Laborwerten der Luftproben für BTEX verglichen.

## Feuchtigkeitsempfindlichkeit

Die Geräte wiesen eine vernachlässigbar geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf (Abweichungen < 0,5 ppm; kalibriert auf Isobuten). Ein im Meßprogramm Tankstellensanierungen der TBG getesteter PID älterer Bauart (Photovac Microtip HL 2000) zeigte dagegen große Meßwertschwankungen in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit – je nach Feuchtigkeitsgrad und Temperatur wurden mehrere ppm VOC falsch positiv angezeigt.

## Vergleich der PIDs bei konstanten Schadstoffkonzentrationen (Einzelstoffe)

Unter Laborbedingungen wurden verschiedene Schadstoffkonzentrationen (Cyclohexan bzw. Toluol in einem Tedlar-Sack) eingestellt und diese mit Hilfe der PIDs nacheinander nach ca. 30 s gemessen. Die vier PIDs zeigten die gleichen Werte an, wobei der MultiRAE eine etwas längere Einstellungszeit (Zeit, die ein Gerät benötigt, um einen konstanten Wert anzuzeigen) benötigte als die restlichen Geräte.

## Vergleich der PIDs bei wechselnden Schadstoffkonzentrationen (Kohlenwasserstoffgemisch)

Die PIDs wurden in ca. 30–50 cm Abstand vor frisch aufgeschichtetem Tankstellenaushub möglichst dicht nebeneinander ausgerichtet und zeitgleich ein- und ausgeschaltet. Alle Geräte waren auf Isobuten kalibriert und auf 15-Sekunden-Intervall-Messungen eingestellt worden.

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen von drei bzw. zwei PIDs als Kurven dargestellt; zusätzlich sind die Mittelwerte über den gesamten Meßzeitraum angegeben. Bei der ersten Abbildung wurde bei höher kontaminiertem Aushub gemessen (PID-Signale maximal 86 ppm VOC), bei der zweiten bei schwächer kontaminiertem Aushub (PID-Signal maximal 10 ppm VOC). Die schnellen Konzentrationswechsel entsprechen den Bedingungen, die während Tankstellensanierungen vorgefunden wurden.

Alle drei Geräte zeigen ein vergleichbares Ansprechverhalten. Die mit zunehmender Meßzeit auftretenden Unterschiede bei niedrigen Konzentrationen in der Luft konnten auf den Einfluß der räumlichen Anordnung und die herrschenden Windverhältnisse zurückgeführt werden. Auf den gesamten Meßzeitraum

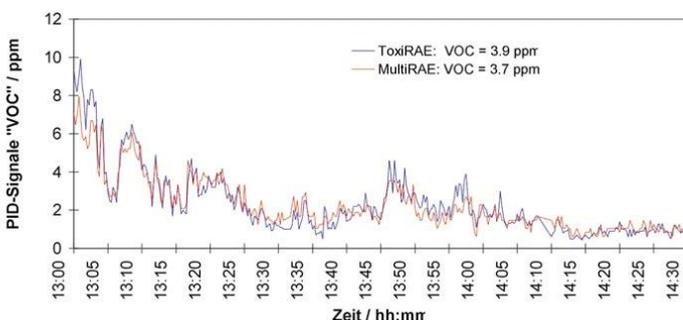


Abb. 3: Messung vor geringer kontaminiertem Aushub (inklusive Mittelwerte über die gesamte Meßdauer)

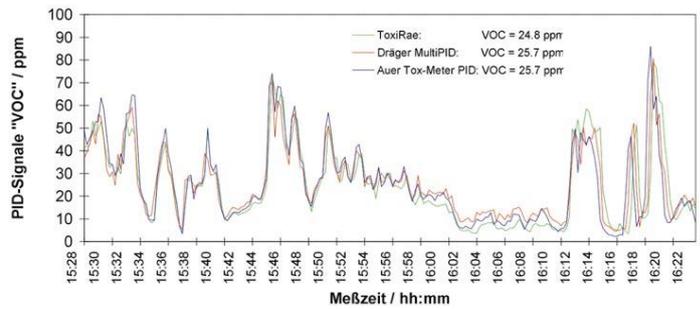


Abb. 2: Emissionsmessungen vor höher kontaminiertem Aushub (inklusive Mittelwerte über die gesamte Meßdauer)

bezogen ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Werte für die mittlere Schadstoffkonzentration.

Die Abbildung 3 zeigt das geringfügig langsamere Ansprechen des MultiRAE, hier im Vergleich zum ToxiRAE. Alle Konzentrationswechsel werden jedoch ebenfalls klar detektiert. Über den gesamten Meßzeitraum weisen beide Geräte gleiche mittlere Schadstoffkonzentrationen aus.

## Vergleich der PID-Werte mit den Analysenwerten der zeit- und ortsgleich genommenen Luftproben

Während der Arbeiten bei Tankstellensanierungen und auf Bodensanierungsanlagen bei Anlieferung von kontaminiertem Tankstellenmaterial wurden  $n = 42$  PID-Messungen und dezentrale Luftprobenahmen orts- und zeitgleich durchgeführt [6]. Die über den Meßzeitraum ermittelten VOC-Konzentrationen wurden gegen die Analysenwerte der Luftproben aufgetragen. Es wurden hierzu die Werte für die Summe der BTEX herangezogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4 aufgetragen.

Es besteht in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen den PID-Signalen und der BTEX-Konzentration. Dies gilt umso mehr, da die Messungen auf verschiedenen Baustellen während verschiedener Tätigkeiten durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse zeigen, daß anhand von PID-Messungen mit den unten stehenden Näherungen Rückschlüsse auf die Größenordnung der Konzentrationen der BTEX am Arbeitsplatz gezogen werden können.

allg.:

$$\text{PID-Signal}_{(\text{Isobuten})} (\text{Anzeige: ppm}) \sim \text{Summe BTEX}_{(\text{Luftprobe})} (\text{Einheit: mg/m}^3)$$

$$\text{VOC}_{(\text{PID-Meßzeitraum})} (\text{ppm}) = \left\{ 1,965 \cdot \text{BTEX}_{(\text{Luftprobe})} + 0,1615 \right\} (\text{mg/m}^3)$$

bzw.:

$$\text{BTEX}_{(\text{Luftprobe})} (\text{mg/m}^3) = \left\{ \frac{\text{VOC}_{(\text{Meßzeitraum})}}{1,965} - 0,084 \right\} (\text{ppm})$$

vereinfacht:

$$\text{BTEX}_{(\text{Luftprobe})} (\text{mg/m}^3) \approx \frac{\text{VOC}_{(\text{Meßzeitraum})}}{2} (\text{ppm})$$

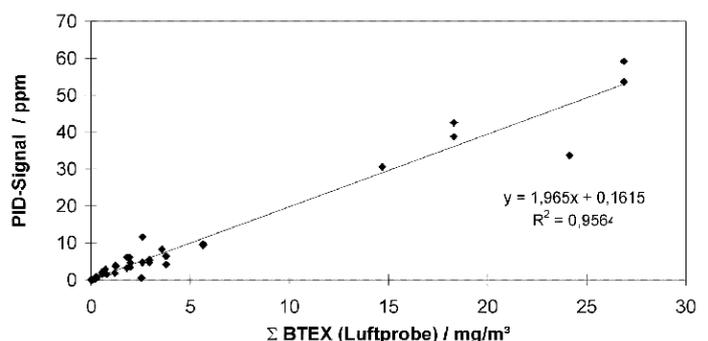
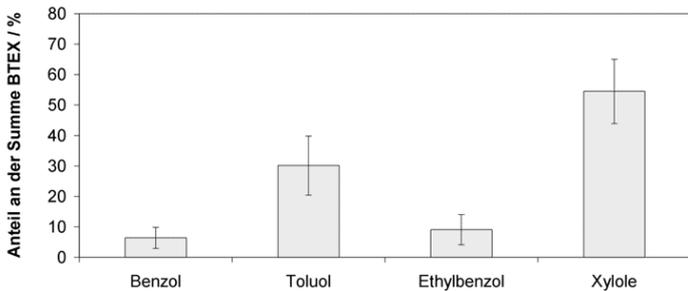


Abb. 4: PID-Meßwerte in Abhängigkeit von BTEX-Analysenwerten



**Abb. 5: Typisches Verteilungsmuster der BTEX (alle Isomere) bei Tankstellensanierungen (Mittelwerte und Standardabweichungen [6])**

Da bei Tankstellensanierungen die BTEX in der Luft am Arbeitsplatz ein nahezu konstantes Verteilungsmuster untereinander aufweisen (Abb. 5), ist für diesen Anwendungsbereich auch ein Rückschluß auf die Größenordnung der Benzol-Konzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz möglich.

### Beispiel für eine Ableitung der BTEX- bzw. Benzol-Exposition anhand von PID-Meßwerten

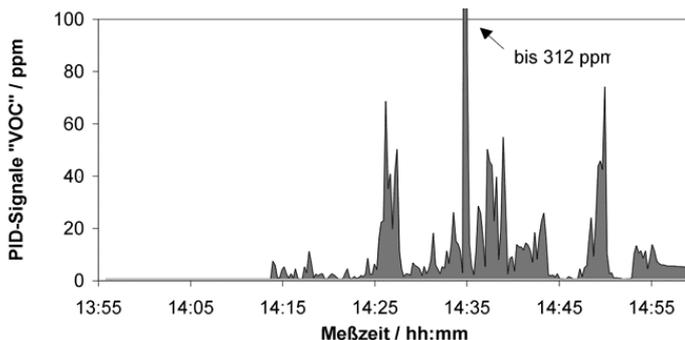
Ein Beispiel einer Überwachung mit einem PID ist in der Abbildung 6 dargestellt. Während der Begutachtung des Aushubs von kontaminiertem Erdreich mit einem Bagger hielt sich der Gutachter, ausgerüstet mit einem Probennahmesystem und einem PID (kalibriert auf Isobuten, Mittelungsdauer: 15 s), in unmittelbarer Nähe des Aushub-Ortes auf. Nach wenigen Minuten machte sich eine starke Geruchsbelästigung bemerkbar, die den Gutachter dazu veranlaßte, eine Atemschutzmaske (A2-Filter) anzulegen.

Die gegen die Zeitachse aufgetragenen PID-Signale zeigen, daß gemäß dem sensorischen Eindruck nach einigen Minuten die VOC-Konzentrationen stark anstiegen. Die Werte wechselten dabei innerhalb weniger Sekunden drastisch. So stiegen die angezeigten Werte von wenigen ppm Anzeige im nächsten Moment auf bis zu 312 ppm, um danach sofort wieder abzufallen. Über den gesamten Meßzeitraum wurde eine VOC-Konzentration von 8,3 ppm ermittelt.

In der Tabelle 1 sind die im Labor bestimmten Meßwerte einer mit der PID-Messung orts- und zeitgleich genommenen Luftprobe neben den aus den PID-Werten mit Hilfe der Ausgleichsgeraden (Abb. 4) abgeleiteten Werten für die Summe BTEX und Benzol aufgetragen. Aus dem Verteilungsmuster der BTEX ergibt sich ein mittlerer Benzol-Anteil an der Summe BTEX von 6,8 % bzw. ein maximaler Anteil von 18,2 %. Diese Werte wurden für die Benzol-Konzentration-Bestimmung angewendet.

### Alarmwerteinstellung

Das Beispiel in Abbildung 6 zeigt, daß kurzzeitig für wenige Sekunden hohe Schadstoffkonzentrationen in der Luft auftreten können, während über einen längeren Zeitraum im Mittel



**Abb. 6: VOC-Konzentrationsverlauf während einer Tankstellensanierung (PID kalibriert auf Isobuten, Mittelungsdauer: 15 s)**

# Anzeige Automation

	Luftprobe (Analysergebnis)	Berechnung (PID: 8,3 ppm)
$\Sigma$ BTEX [mg/m <sup>3</sup> ]	4,06	~ 4,1
Benzol [mg/m <sup>3</sup> ]	0,43	~ 0,3–0,7

Tabelle 1: Meßwerte einer Luftprobe

nur geringe Konzentrationen vorliegen. Bei Einstellung einer niedrigen Alarmschwelle für den Momentanwert der PIDs (z.B. Einsetzen des Grenzwertes für Benzol: TRK = 1 ppm = 3,2 mg/m<sup>3</sup>) führt dies je nach eingestellter Mittelungsdauer dazu, daß häufig falsch positiver Alarm gegeben wird.

Eine Hilfestellung gibt das Kurzzeitwertkonzept für Luftgrenzwerte [7]. Danach wird festgelegt, daß ein Luftgrenzwert dann unterschritten ist, wenn:

1. die über die gesamte Schicht (8 Stunden) ermittelte Konzentration unterhalb des Luft-Grenzwertes liegt
2. und die mittlere Konzentration in einem 15-Minuten-Zeitraum ein stoffspezifisch festgelegtes Vielfaches der Grenzkonzentration nicht überschreitet. Die Dauer der erhöhten Exposition darf 1 Stunde pro Schicht nicht übersteigen.

So gilt z.B. für Benzol ein Überschreitungsfaktor von 4, d.h. in einem 15-Minuten-Zeitraum darf der Grenzwert maximal um das Vierfache (4 ppm = 12,8 mg/m<sup>3</sup>) überschritten werden.

Abbildung 7 zeigt neben den PID-Einzelwerten (rote Linie) aus obigem Beispiel (Abb. 6) zusätzlich den gleitenden 15-Minuten-Mittelwert (blaue Linie). Es ist zu erkennen, daß kurzzeitige Konzentrationsspitzen im gleitenden 15-Minuten-Mittelwert nivelliert werden. Halten die hohen Konzentrationen jedoch an, führt dies bereits nach kurzer Zeit, d.h. nach wenigen PID-Meßintervallen, zu einer deutlichen Anhebung des 15-Minuten-Wertes. Die höchsten festgestellten 15-Minuten-Mittelwerte erreichten einen Wert von 22,1 ppm VOC.

Bei Anwendung der oben dargestellten Ableitung erhält man einen Maximalwert für die Benzol-Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz von 0,8 mg/m<sup>3</sup> (unter Anwendung eines mittleren Anteils für Benzol in der Summe BTEX von 6,8 %; siehe Abb. 5) bzw. von 2,1 mg/m<sup>3</sup> (unter ungünstigsten Bedingungen: Benzol-Anteil maximal 18,2 %; s.o.). Es wird die Größenordnung der Benzol-Grenzwert-Konzentration erreicht. Eine Überschreitung des Kurzzeitwertes von 12,8 mg/m<sup>3</sup> (Kurzzeitfaktor für Benzol = 4) kann in diesem Beispiel jedoch ausgeschlossen werden.

Dieses Beispiel zeigt, daß mit Hilfe der obigen Werte die Größenordnung der BTEX-Konzentration und der Benzol-Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz abgeleitet werden kann.

## Zusammenfassung

Unter Praxisbedingungen wurden Messungen von BTEX und VOC während Tankstellensanierungen und in Bodensanierungsanlagen durchgeführt. Dabei lag immer ein Schadstoffgemisch

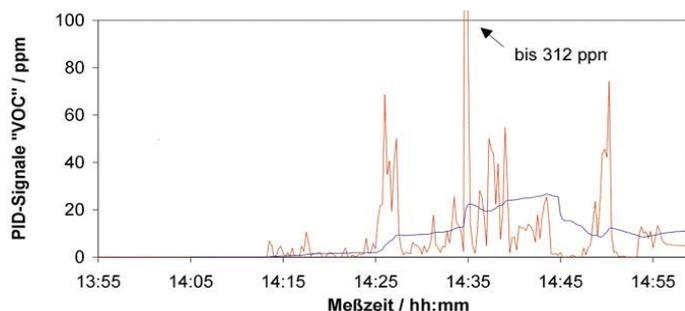


Abb. 7: PID-Signale während einer Tankstellensanierung (Einzelwerte: rote Linie, gleitender 15-Minuten-Mittelwert: blaue Linie, PID kalibriert auf Isobuten, Mittelungsdauer: 15 s)

bestehend aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (insbesondere BTEX) vor. Weiterhin herrschten während der verschiedenen Messungen unterschiedliche Witterungsverhältnisse (Temperatur, Wind, Feuchtigkeit).

Die PIDs neuer Generation mit verringerter Feuchtigkeitsquersensitivität und ausgestattet mit Datenlogger und Alarmfunktionen für den Momentan- und den gleitenden 15-Minuten-Mittelwert liefern unabhängig von ihrer Bauart (siehe oben) reproduzierbare, untereinander vergleichbare Ergebnisse.

Bei den vorgefundenen Bedingungen auf den Baustellen besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den PID-Meßwerten und der Summe der BTEX-Konzentrationen in der Luft. Unter Berücksichtigung der nahezu gleichbleibenden Verteilung der BTEX in der Luft bei Tankstellensanierungen ist anhand der PID-Meßwerte eine Ableitung auch der Höhe der Benzol-Exposition am Arbeitsplatz möglich. Mit Hilfe des gleitenden 15-Minuten-Mittelwertes ist auch bei schnell wechselnden Schadstoffkonzentrationen in der Luft eine Bestimmung der Schadstoffexposition im Sinne des Kurzzeitwert-Konzeptes möglich. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß erst durch eine schnelle Aktualisierung des Mittelwertes durch kurze Meßintervalle des PIDs (kurze Mittelungszeit der Momentanwerte) eine wirksame Überwachung möglich ist.

Geräte ohne verringerte Feuchtigkeitsquersensitivität bzw. ohne Anzeige und Alarmfunktion für den gleitenden 15-Minuten-Mittelwert liefern keine aussagekräftigen Werte. Der Einsatz solcher Geräte zur Überwachung ist daher eher fragwürdig.

## Ergebnis

PIDs neuester Bauart, ausgerüstet mit zwei Alarmschwellen (Momentanwert, gleitender 15-Minuten-Mittelwert) und verringerter Feuchtigkeitsquersensitivität sind geeignet, auch stark schwankende Schadstoffkonzentrationen in der Luft zu überwachen. Bei Kohlenwasserstoff-Gemischen, wie sie bei Tankstellensanierungen und in Bodensanierungsanlagen auftreten, sind PIDs als Monitore zur Bestimmung der Exposition geeignet. Gemäß den Untersuchungen der TBG besteht für diese Arbeiten ein enger Zusammenhang zwischen den VOC-, den BTEX- und der Benzol-Konzentration in der Luft. Es ist daher möglich, auch die Größenordnung der Benzol-Exposition am Arbeitsplatz abzuleiten.

Es ist zu erwarten, daß auch bei anderen MKW-Schäden (Mineralöl-Kohlenwasserstoffe) PIDs neuer Bauart vergleichbar gute Werte liefern können. Begünstigt werden die Ergebnisse durch das bekannte Schadstoffspektrum, die wiederkehrende Verteilung der Substanzen und die höhere Empfindlichkeit der PIDs gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu den leichtflüchtigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Eine Übertragung auf andere Schadstoffgemische ist nicht möglich, da sowohl die Zusammensetzung des Gemisches bekannt sein muß als auch die Verteilung der unterschiedlichen Einzelstoffe konstant und bekannt sein muß.

## Literatur

- [1] TRGS 402 „Ermittlung und Beurteilung der Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen“, BArbBl. Heft 11/1986, S. 92–96
- [2] Gefahrstoff-Verordnung, BGBl. I (1993), S. 1782
- [3] ZH 1/183 „Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Arbeit in kontaminierten Bereichen“, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin 1997
- [4] Römpf Chemie Lexikon, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag 1992
- [5] Bedienungsanleitung MultiRAE PGM 50, 08/97
- [6] Emmel, Ch., Feige-Munzig, A., Hoffmann, S.: TIEFBAU 3/1999, S. 133–148
- [7] TRGS 900: BArbBl. Hefte 10/96, S. 106; 11/97, S. 39; 5/98, S. 63; 10/98, S. 37

Autor:  
Meßstelle für Gefahrstoffe im Technischen Aufsichtsdienst der TBG