

BE-091



BERICHTE

**IMMISSIONSMESSUNGEN VON BENZOL,
TOLUOL UND XYLOLEN**

METHODENVERGLEICH



Immissionsmessungen von Benzol, Toluol und Xylolen

Methodenvergleich

BE-091

Wien, Juli 1997

Bundesministerium für Umwelt,
Jugend und Familie



Projektleitung

Dr. A. Hanus-Iltnar

Satz/Layout

E. Neuhold

Analysen der Diffusionssammler: Umweltbundesamt
Betreuung der Salzburger Meßstelle: Amt der Salzburger Landesregierung
Wiener Meßstelle: Umweltbundesamt

Wir danken den Mitarbeitern der Salzburger Landesregierung für die Unterstützung und die zur Verfügungstellung der Daten.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt (Federal Environment Agency)
Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien (Vienna), Austria

Druck: Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt, Wien, 1997
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-383-9

ZUSAMMENFASSUNG

Im vorliegenden Bericht wurden zwei Methoden zur Immissionsmessung von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol und Xylole) in Parallelversuchen getestet:

- **passive Probenahme mit anschließender gaschromatographischer Laboranalyse**
- **BTX-Monitor mit vollautomatischer Probenahme und vor Ort Analyse**

Für das giftige und krebserregende Benzol ist im „Immissionsschutzgesetz Luft“ ein Immissionsgrenzwert von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Jahresmittelwert vorgesehen. Daher zielen alle Meßprogramme des Umweltbundesamtes auf die Erfassung dieses Langzeitgrenzwertes.

Es wurde dafür die Methode der passiven Anreicherung mittels Diffusionssammler, die für die Arbeitsplatzüberwachung üblich ist, erfolgreich für Immissionsmessungen angewandt. Diese Methode ist relativ kostengünstig und hat sich für die langfristige Erhebung von Belastungen bestens bewährt. Die Anreicherung der Substanzen erfolgt durch Diffusion auf ein Aktivkohleröhrchen. Im Labor erfolgt nach Desorption der Komponenten die gaschromatographische Analyse. Üblicherweise werden 14-Tage-Mittelwerte erhoben, aus denen die für den geplanten Immissionsgrenzwert relevanten Jahresmittelwerte berechnet werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß an den Meßstellen keinerlei Infrastruktur benötigt wird.

In Fällen, in denen die zeitliche Auflösung der Passivsammler nicht ausreicht, ist der Einsatz von BTX-Monitorgeräten nötig. Bei diesen Geräten handelt es sich um Prozeßgaschromatographen, die die Probenahme und Analyse nach einem vorgegebenen Zyklus automatisch durchführen, wobei die Meßzyklen üblicherweise so gewählt sind, daß Halbstunden-Mittelwerte erhoben werden.

Um die Vergleichbarkeit der beiden Methoden zu überprüfen, wurden an zwei Meßstellen (Wien und Salzburg) Vergleichsmessungen mit zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt.

Dazu wurden in unmittelbarer Nähe der Ansaugleitungen für den BTX-Monitor Diffusionssammler exponiert. Aus den Halbstunden-Mittelwerten wurden Mittelwerte über den Expositionszeitraum der Diffusionssammler (14-Tage) berechnet und den 14-Tage-Mittelwerten, die mittels Passivsammler erhoben wurden, gegenübergestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Benzolmessung mittels Diffusionssammler mit Minderbefunden im Ausmaß von 20 bis 30 % zu rechnen ist. Bei Toluol und den Xylolen liegen die Abweichungen unter 10 %.

Insbesondere für orientierende Erhebungen und Messungen an Standorten, an denen die Immissionskonzentrationen weit unter denen des geplanten Grenzwertes liegen, erscheint die kostengünstigere Methode der passiven Probenahme auch für den Betrieb im Meßnetz geeignet. Beim Betrieb im Meßnetz erscheint eine Verbesserung der Randbedingungen der Probenahme, wie Anströmgeschwindigkeit oder Berücksichtigung von Temperatur und Druck ohne erheblichen Mehraufwand denkbar.

Für den Betrieb von BTX-Monitoren im Meßnetz ist größtes Augenmerk auf eine fachgerechte regelmäßige Kalibrierung, Wartung und Überprüfung der Geräte zu legen, um die Qualität der Daten auch auf lange Sicht zu gewährleisten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Übereinstimmung der mittels Diffusionssammler erhobenen Daten mit jenen von BTX-Monitoren, insbesondere unter Berücksichtigung des Meßaufwandes und der Kosten, zur orientierenden Erhebung von Langzeitmittelwerten als ausreichend betrachtet werden kann.

1 EINLEITUNG

Im Rahmen des gesetzlichen Auftrages zur Umweltkontrolle führt das Umweltbundesamt Immissionsmessungen von umweltrelevanten Substanzen durch. Einer der Schwerpunkte ist die Analyse der leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe:

- Benzol (B)
- Toluol (T)
- Xylole (X)

Die wesentlichste Quelle für das giftige und krebserregende Benzol ist der Kraftfahrzeugverkehr. Benzol ist natürlicher Bestandteil von Mineralölprodukten und gelangt, ebenso wie die anderen im Treibstoff enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe, mit den KFZ-Abgasen und durch Verdunstungsverluste in die Atmosphäre.

Toluol und Xylole finden hauptsächlich als Lösemittel Verwendung und entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen. Sie sind als Vorläufersubstanzen für die Ozonbildung von Relevanz.

Für Benzol ist im Entwurf zum „Bundesimmissionsschutzgesetz Luft“ ein Immissionsgrenzwert von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Jahresmittelwert vorgesehen. Daher zielen alle Meßprogramme des Umweltbundesamtes auf die Erfassung dieses Langzeitgrenzwertes. Es wurde dafür die Methode der passiven Anreicherung mit Diffusionssammlern, die für die Arbeitsplatzüberwachung üblich ist, erfolgreich für Immissionsmessungen angewandt.

Vielfach ist die zeitliche Auflösung, die mit den Diffusionssammlern zu erzielen ist, nicht ausreichend. In diesen Fällen ist der Einsatz von BTX-Monitorgeräten, die eine quasikontinuierliche Erfassung ermöglichen, nötig.

Um die Vergleichbarkeit dieser beiden Meßmethoden

- **passive Probenahme mit anschließender gaschromatographischer Laboranalyse**
- **BTX-Monitor mit vollautomatischer Probenahme und vor Ort Analyse**

zu überprüfen, wurden an zwei verkehrsnahen Meßstellen Parallelmessungen durchgeführt.

2 STANDORTE

Die Vergleichsmessungen wurden an einer Wiener und einer Salzburger Meßstelle durchgeführt. An beiden Meßstellen wurden jeweils zwei Orsa-Röhrchen in unmittelbarer Nähe zur Ansaugung der BTX-Monitore über einen Zeitraum von zwei Wochen exponiert. Die Analysen der Orsa-Röhrchen erfolgten im Umweltbundesamt. An den beiden Meßstellen waren unterschiedliche BTX-Monitore im Einsatz (s. Kap. 4). Die Betreuung der Wiener Meßstelle erfolgte durch das Umweltbundesamt, die der Salzburger Meßstelle durch Mitarbeiter des Amtes der Salzburger Landesregierung.

2.1 Wien - Meßstelle *Spittelauer Lände*

Meßzeitraum: 10. 12. 1996 - 4. 3. 1997
BTX- Monitor: AirmoVOC HC 1010 (Fa. Airmotec)
Meßhöhe: 1,5 Meter
Lage der Meßstelle: Straßenrand

2.2 Salzburg - Meßstelle *Rudolfsplatz*

Meßzeitraum: 30. 7. 1996 - 18. 3. 1997
BTX- Monitor: CP 7001 (Fa. Chrompack)
Meßhöhe: 4 Meter
Lage der Meßstelle: Mitte eines Kreisverkehrs

3 METHODENBESCHREIBUNG DIFFUSIONSSAMMLER

Diese Methode hat sich für die langfristige Erhebung von Belastungen bestens bewährt, ist relativ kostengünstig und hat den großen Vorteil, daß an der jeweiligen Meßstelle keinerlei Infrastruktur benötigt wird. Üblicherweise werden 14-Tage-Mittelwerte erhoben.

3.1 Probenahme

Die Anreicherung der zu analysierenden Substanzen erfolgt durch Diffusion auf ein Aktivkohleröhrchen (Orsa-5 Diffusionssammler, Fa. Dräger). Der Diffusionssammler besteht aus einer Sammelschicht aus 400 mg Kokosnußschalenkohle.

Für die Probenahme wird das Röhrchen der Umgebungsluft ausgesetzt. Dazu wird der Orsa-5 Diffusionssammler auf ein Stativ montiert und mittels Metallschirm vor Niederschlägen geschützt. Während der Expositionszeit (14 Tage) erfolgt aufgrund des Konzentrationsgefälles zwischen Umgebungsluft und Aktivkohle die Diffusion der Luftinhaltsstoffe auf die Aktivkohle, wo diese adsorbiert werden. Der Probenahmevergang erfolgt gemäß dem 1. Fick'schen Diffusionsgesetz, das zur Berechnung der adsorbierten Stoffmassen herangezogen wird:

Die vom Diffusionssammler aufgenommene Stoffmenge ist abhängig von der Konzentration des entsprechenden Stoffes in der Luft und der Probenahmedauer, sowie dem stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten

$$m = D \cdot A \cdot t \cdot c / L$$

m = Stoffmasse, die in der Zeit t [s] durch die Querschnittsfläche A [cm²] des Sammlers diffundiert [ng]

c = Umgebungskonzentration [ng/cm³ = mg/m³]

D = Stoffspezifischer Diffusionskoeffizient [cm²/s]

L = Diffusionsstrecke [cm]

Für die Berechnungen werden die Diffusionskoeffizienten bei 25°C und 1013 hPa verwendet. Um den Aufwand zu minimieren, erfolgt keinerlei Berücksichtigung von Temperatur oder Luftdruck während der Probenahme. Die Abweichung, die sich aus der Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ergibt, beträgt lt. Angaben der Fa. Dräger ca. 0,5 % pro Grad Celsius und 0,1 % pro hPa.

3.2 Analyse und Auswertung

Nach der Probenahme werden die Sammelröhrchen in fest verschlossenen Transportflaschen ins Labor gebracht. Im Labor erfolgt, nach Desorption der Komponenten mit flüssigem Schwefelkohlenstoff, die gaschromatographische Analyse mittels Flammenionisationsdetektion. Die Quantifizierung wird mit Hilfe eines internen Standards durchgeführt. Zur Überprüfung der Kalibration wird zertifiziertes Kalibriergas eingesetzt.

Detaillierte Angaben zur Probenahme und Analyse bzw. zur Qualitätssicherung sind im Report UBA-95-098 enthalten.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse werden über die Expositionszeit und die Sammelrate (das Volumen, das pro Zeiteinheit über das Röhrchen diffundiert) in die Konzentrationen der Komponenten in der Umgebungsluft umgerechnet. Die Sammelrate ergibt sich aus dem Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Komponente und der Geometrie des Sammlers (wird für die Orsa-Röhrchen von der Fa. Dräger angegeben) und ist aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für jede Substanz verschieden.

Die erhaltenen Ergebnisse stellen den Mittelwert über die Expositionszeit; d.h. 14-Tage-Mittelwerte, dar.

Bei dieser Meßkampagne wurden Doppelbestimmungen durchgeführt; bei jedem Meßzyklus wurden jeweils zwei Orsa-Röhrchen exponiert. Die bei den insgesamt 23 durchgeführten Meßzyklen aufgetretene mittlere Standardabweichung lag für alle analysierten Substanzen unter 10 % (s. Tab. 1).

Tab 1: mittlere Standardabweichung der Orsa-Doppelbestimmungen

Substanz	mittlere Standardabweichung
Benzol	4,7 %
Toluol	8,4 %
Xylol (Summe aller Isomere)	8,5 %

4 FUNKTIONSBESCHREIBUNG BTX-MONITOR

Bei den eingesetzten Geräten handelt es sich um Prozeßgaschromatographen. Die Probenahme und Analyse werden nach einem vorgegebenen Zyklus automatisch durchgeführt. Die Probenahme erfolgt durch sorptive Anreicherung der zu analysierenden Substanzen in Sammelröhrchen. Danach werden die Substanzen thermisch desorbiert und die gaschromatographische Analyse mit FID-Detektion durchgeführt.

Die Meßzyklen werden üblicherweise so gewählt, daß die Ergebnisse als Halbstunden-Mittelwerte vorliegen.

AirmoVOC HC 1010:

Die Probe wird mittels externer Pumpe über eines der sechs in einer Trommel befindlichen Röhrchen gesaugt. Die adsorbierte Probe wird durch Drehen der Trommel in den chromatographischen Pfad übergeführt:

Durch Aufheizen des Röhrchens erfolgt die Desorption und durch den Trägergasstrom wird die Probe in die gekühlte Cryotrap gespült. Durch rasches Aufheizen der Cryotrap verdampft die Probe und gelangt auf die Kapillarsäule, wo die chromatographische Trennung stattfindet. Nach der Desorption wird das Röhrchen automatisch mit Inertgas gespült, um für die neuerliche Probenahme zur Verfügung zu stehen.

Von den sechs Röhrchen befindet sich jeweils eines im Probenahmepfad, eines in Spülposition und eines im Analysepfad.

Die Volumenmessung erfolgt mittels kritischer Düse. Für die Berechnung der Ergebnisse wurde der extern mittels Flowmeter gemessene Probenahmefluß, ohne Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck bei der Probenahme, herangezogen.

Die Kalibration erfolgt über einen internen Kalibriereinschub mittels Headspace-Analyse von flüssigem Toluol. Diese wurde mittels zertifiziertem Kalibriergas, das Benzol, Toluol und Xylole enthält, überprüft.

Probenahme:

Adsorptionsröhrchen:	Carbosieve / Carbopack B
Probenahmefluß:	15 ml / min
Probenahmezeit:	29 min.

GC:

Trägergas:	Wasserstoff
GC-Säule:	BGB 2,5 - BTX (11 m x 0,2 mm x 1µm)
FID:	150°C
Temperaturprogramm:	1 min 35° mit 15° / min auf 150°C

Desorptionseinheit:

Cryotrapfüllung:	Carbopack B
Kühltemperatur Cryotrap:	- 10°C (CO ₂ - Kühlung)
Desorptionstemperatur Cryotrap:	350°C
Desorption der Röhrchen:	3 min, 350°C

CP 7001:

Die Probe wird mittels externer Pumpe angesaugt. Im Gegensatz zum AirmoVOC ist nur ein Röhrchen eingebaut. Auf diesem erfolgt nach der Anreicherung sofort die Analyse, bevor es zur neuerlichen Probenahme zur Verfügung steht. Aus diesem Grund ist die Probenahmezeit kürzer als eine halbe Stunde; d.h. das als Halbstundenmittelwert angegebene Ergebnis ist der Mittelwert über die Probenahmezeit von 20 Minuten. In den verbleibenden 10 Minuten erfolgt die Analyse und Spülung des Röhrchens.

Das Probenahmenvolumen wird über einen thermischen Massenflußkontroller geregelt.

Die Anreicherung der Komponenten erfolgt auf einer TENAX GR Minitrap. Zur Komponenten-anreicherung und thermischen Desorption dient eine Vorsäule. Die Trennung der zu analysierenden Substanzen erfolgt auf einer Widepore-Kapillarsäule, hochsiedende Komponenten werden rückgespült.

Probenahme:

Adsorptionsröhrchen:	Tenax GR
Probenahmefluß:	15 ml / min
Probenahmezeit:	20 min.

GC:

Trägergas:	Stickstoff
Vorsäule:	CP-WAX 52 CB (5m x 0,53mm x 0,5µm)
GC-Säule:	CP-WAX 52 CB (45 m x 0,53 mm x 0,5µm)
FID:	200°C
Temperaturprogramm:	70°C isotherm

Vor der Meßkampagne erfolgte eine Basiskalibrierung durch Vergleichsmessungen mit dem Landeslabor. In Zukunft soll mit einem Kalibrator (Fa. Horiba) mittels Permeationsröhrchen kalibriert werden. Vor Ort wurde eine Funktionskontrolle mittels Permeationsröhrchen (Kalibrator der Fa. Breitfuss) durchgeführt.

Die Konzentrationen beziehen sich, im Gegensatz zum AirmoVOC, auf 20°C und 1013 mbar.

5 ERGEBNISSE

Aus den Halbstundenmittelwerten, die mittels BTX-Monitor erhoben wurden, wurden Mittelwerte über die Expositionszeiträume der Orsa-Sammler berechnet. Diese berechneten 14-Tage-Mittelwerte werden den mittels Orsa-Sammler erhobenen 14-Tage-Mittelwerten gegenübergestellt, wobei die Ergebnisse der Passivsammler die Mittelwerte der Doppelbestimmung (s. Kap. 3.2) darstellen.

5.1 Wien - Meßstelle *Spittelauer Lände*

In allen der 5 vorliegenden Meßzyklen lagen die 14-Tage-Mittelwerte der mittels BTX-Monitoren erhobenen Konzentrationen über jenen der mit Orsa-Sammlern ermittelten. In Tabelle 2 sind die über die 5 Meßzyklen gemittelten Abweichungen der gemessenen aromatischen Kohlenwasserstoffe dargestellt. In Tabelle 3 sind für alle 5 Meßzyklen die mit den beiden Methoden erhobenen Benzolkonzentrationen dargestellt.

Tab. 2: Differenz zwischen Orsa und BTX-Monitor, gemittelt über den gesamten Meßzeitraum

Substanz	Differenz in %
Benzol	28,5
Toluol	4,1
Xylole	4,3

Tab. 3: Gegenüberstellung der Benzolkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Meßzyklus	Orsa 1	Orsa 2	Mittelwert Orsa	BTX-Monitor	Differenz in %
1	13,7	11,0	12,4	17,3	28,8
2	11,9	12,5	12,2	17,2	29,1
3	10,7	11,3	11,0	13,2	16,5
4	11,1	10,6	10,9	15,0	27,5
5	7,9	7,5	7,7	13,0	40,7

5.2 Salzburg - Meßstelle Rudolfsplatz

An der Salzburger Meßstelle waren die mittels Orsa-Sammler ermittelten Daten ebenfalls geringer als die mit dem BTX-Monitor gemessenen. Die Abweichungen sind, vor allem beim Benzol, etwas geringer als an der Wiener Meßstelle (s. Tab 4 und 5).

Tab. 4: Differenz zwischen Orsa und BTX-Monitor, gemittelt über den gesamten Meßzeitraum

Substanz	Differenz in %
Benzol	18,4
Toluol	3,2
Xylole	6,3

Tab. 5: Gegenüberstellung der Benzolkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Meßzyklus	Mittelwert Orsa	BTX-Monitor	Differenz in %
1	4,6	6,5	28,6
2	6,1	7,7	21,1
3	6,5	6,7	3,0
4	5,1	7,2	29,4
5	6,8	9,6	29,6
6	7,7	10,5	26,6
7	8,6	10,9	20,7
8	9,4	13,0	27,4
9	7,4	9,6	22,5
10	9,9	12,7	21,7
11	10,6	13,6	21,9
12	11,7	14,8	21,0
13	13,2	16,2	18,5
14	11,9	11,9	-
15	8,9	9,6	7,3
16	7,0	8,0	12,3
17	7,6	7,7	0,7

5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Übereinstimmung der mittels Passivsammler erhobenen Daten mit jenen von BTX-Monitoren kann, insbesondere unter Berücksichtigung des Meßaufwandes und der Kosten, zur orientierenden Erhebung von Langzeitmittelwerten als ausreichend betrachtet werden.

Die etwas größeren Abweichungen an den Wiener Meßstellen könnten darauf zurückzuführen sein, daß aufgrund von Geräteausfällen von einzelnen Tagen keine Werte vorliegen und die 14-Tage-Mittelwerte daher nicht exakt über die Expositionszeiträume der Orsa-Sammler gebildet werden konnten.

Die bei den Vergleichsmessungen festgestellten Minderbefunde der passiven Probenahme gegenüber den Messungen mittels BTX-Monitor sind etwas größer als die, die bei Messungen in Deutschland (VDI Berichte Nr. 1257, 1996) erhoben wurden. Bei den beschriebenen Messungen wurden Ergebnisse erzielt, die um ca. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ differierten. Die Orsa-Sammler waren dabei, um eine ausreichende Anströmgeschwindigkeit zu gewährleisten, im Probenahmekopf der Luftansaugung der Meßstationen angebracht. Bei den Messungen des Umweltbundesamtes waren die Orsa-Sammler frei angebracht, da die BTX-Messungen in der Vergangenheit meist nicht an Meßstellen des Luftgütemeßnetzes, sondern an beliebigen, je nach Meßziel ausgewählten Standorten, stattfanden.

Um BTX-Messungen mittels Orsa-Sammler zukünftig in einem Meßnetz durchzuführen, wären Verbesserungen der Randbedingungen, wie Anströmgeschwindigkeit oder Berücksichtigung von Druck und Temperatur denkbar. Wenn die Messungen an eingerichteten Meßstellen stattfinden, wäre dies ohne erheblichen Mehraufwand möglich. Für Messungen an Meßstellen ohne jede Infrastruktur erscheint der Aufwand nicht gerechtfertigt.

Für den Betrieb von BTX-Monitoren in einem Meßnetz ist größtes Augenmerk auf eine fachgerechte regelmäßige Wartung und Überprüfung der Geräte zu legen, um die Qualität der Daten auch auf längere Sicht zu gewährleisten.