

Bestimmung von Benzol in Kassenräumen von Tankstellen mittels Passivsammlern

1. Probenahme

Zur Messung der Benzolkonzentration in Tankstellenkassen- und –verkaufsräumen werden Aktivkohle-Passivsammler **ORSA-5** oder **ORSA Indoor** (Fa. Dräger, Lübeck) oder Diffusionssammler des Typs **ATD** (Fa. Perkin Elmer, Überlingen) eingesetzt.

Die Passivsammler werden gewöhnlich vom beauftragten Laboratorium zur Verfügung gestellt.

In jedem Fall muß bei der Rücksendung der Röhrchen ausdrücklich der Hinweis "**Benzolbestimmung**" angebracht sein, andernfalls erfolgt in manchen Labors nur eine qualitative Übersichtsanalyse für typische Innenraumverunreinigungen.

Ort der Probenahme:

Empfohlen wird eine parallele Probenahme mit zwei im Kassenbereich in 1,5 m Höhe im Röhrchenhalter an einem stabilen Faden befestigten Sammelröhrchen. Diese sollen im Radius von etwa einem Meter um die Kasse an einer Stelle angebracht werden, wo sie die Umgebungsluft frei umströmen kann. Die Bewegungsfreiheit der Beschäftigten sollte durch die Probenahme nicht eingeschränkt werden. Das Tankstellenpublikum sollte keinen Zutritt zum Probenahmeort haben.

Vor dem Hantieren mit den Passivsammlern müssen die Hände gründlich gereinigt, unter fließendem Wasser abgespült und mit einem sauberen Handtuch getrocknet werden. Die Probenahmeröhrchen dürfen während der siebentägigen Probenahme nicht berührt werden.

Zeitraum der Probenahme:

Die Probenahme umfaßt den Zeitraum von 1 Woche. Die Angabe in der Bedienungsanleitung zu den **ORSA-Indoor** (2 Wochen) gilt hier nicht! Während dieser 7 Tage sind die Probenahmeröhrchen ununterbrochen offen der Luft im Kassenraum auszusetzen. Dabei sind die tatsächlichen Öffnungszeiten der Tankstelle ohne Bedeutung. Der Probenahmezeitraum ist die Zeitspanne zwischen der Entnahme des **ORSA**-Röhrchens aus dem Glasfläschchen und dem Verschließen des Fläschchens, nachdem das Röhrchen nach der Probenahme in das Glasfläschchen zurückgelegt wurde.

Im Falle der **ATD**-Sammler wird zu Beginn der Probenahme die dem Befestigungsclip nächstgelegene Verschlusskappe durch die Diffusionskappe (mit Sieböffnung) ersetzt und am Ende der Probenahme die beiden Kappen wieder ausgetauscht. Probenahmebeginn und -ende notieren!

Dokumentation der Probenahme:

1. Datum und Uhrzeit des Probenahmebeginns (siehe oben) notieren, leeres Glasfläschchen verschließen und aufbewahren. ATD: Verschlusskappe aufbewahren!
2. Anbringen einer eindeutigen Probebezeichnung auf Sammler/Glasfläschchen mit **Bleistift** , z.B. "Name der Tankstelle, Datum, Probe 2; Benzolbestimmung"
3. Probenahmeröhrchen an der vorgesehenen Stelle befestigen, Ort der Probenahme beschreiben, möglichst mit Foto dokumentieren;
4. Nach Ende der Probenahme (nach 7 Tagen) Datum und Uhrzeit notieren.
ORSA-Röhrchen in das Glasfläschchen zurücklegen, Glasfläschchen mit dem Schraubverschluß fest verschließen.
ATD: Diffusionskappe abnehmen und Verschlusskappe aufsetzen.

!WICHTIG! Falls das Röhrchen "vergessen" wurde und später als nach 7 Tagen aus dem Kassenbereich entfernt wird, kann es dennoch im Labor ausgewertet werden.

Exakten Probenahmezeitraum jedoch unbedingt angeben!

5. Proben mit Probenahmeprotokoll dem Analysenlabor übersenden. Dokumentation und Labor-Analysenbericht als Beleg für das Gewerbeaufsichtsamt aufbewahren.

2. Aufbereitung und Analyse der Proben

Meßprinzip:

Organische Luftinhaltsstoffe werden durch passive Probenahme mit Diffusionssammlern während einer Zeitspanne von einer Woche (7 Tage ä 24 Stunden) angereichert. Im folgenden werden zwei unterschiedliche Methoden beschrieben, die jeweils in umfangreichen Testreihen geprüft wurden. Von den beschriebenen Bedingungen sollte daher nicht abgewichen werden.

2.1 Aktivkohlesammler Typ ORSA

(Quelle: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hannover)

Probenahme: (s.a. Nummer 6.1 Probenahme)

Zum Anreichern von Schadstoffen werden Passivsammler vom Typ **ORSA** der Fa. Dräger, Lübeck, eingesetzt. Die Sammelzeit beträgt 7 Tage (ohne Unterbrechung).

Aufbereitung und Analyse der Proben:

Die Aktivkohle-Proben werden mit je 2 ml Schwefelkohlenstoff (CS₂) eluiert. Nach ca. 30 Min. (unter gelegentlichem Schütteln) wird mittels Gaschromatographie (GC) mit Detektion an einem Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Identifizierung des Benzols erfolgt über Retentionszeitvergleich mit Benzol-Kalibrierlösungen.

Gaschromatographische Bedingungen:

GC:	z.B. Sichromat-2 mit Autosampler (Fa. Siemens)
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Desorptionsmittel:	Schwefelkohlenstoff (CS ₂), benzolarm (Fa. Baker, Fa. Pro-mochem)
Trennsäule:	30 m DBwax, 0.5 µm Filmdicke, 0,25 mm Ø
Temperaturprogramm:	83 °C isotherm
Trägergas:	Helium

Quantifizierung:

Die Kalibrierung erfolgt extern im gleichen Medium (Aktivkohle/CS₂) wie bei der Probenaufbereitung, wobei eine analoge Gleichgewichtseinstellung der Benzolkonzentration zwischen den beiden Medien angenommen wird. Die Desorptionsausbeute geht damit nicht in die Rechnung ein. Eine Druckkorrektur ist nicht erforderlich, auf die Temperaturkorrektur kann verzichtet werden (Fehler < 10 %).

Die Berechnung der Benzolkonzentration erfolgt nach folgender Formel:

$$C_{\text{Benzol}} = \frac{m \times K \times 1000}{D_{T, \text{Benzol}} \times t}$$

C _{Benzol}	Benzolkonzentration [µg/m ³]
m	Masse des Benzols in der Probe (2 ml CS ₂) in ng
K	Gerätekonstanten = 0,8 cm ⁻¹
D _{T, Benzol}	Diffusionskoeffizient für Benzol, bez. auf 25 °C und 1 013 hPa : 0,0859 [cm ² /sec] (zu entn. Drägerheft 327, S. 10)
t	Probenahmezeit

Bestimmungsgrenze:

Die Bestimmungsgrenze für Benzol beträgt bei 7 Tagen Expositionszeit ca. 10 µg/m³

2.2 ATD-Diffusionssammler

(Quelle: Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht, Mainz)

Prinzip der Methode:

Die Bestimmung der Benzolkonzentration in Kassenräumen erfolgt durch passive Probenahme mittels ATD-Diffusionssammler auf XAD-4 bzw. Chromosorb-106. Die Aufarbeitung erfolgt durch Thermodesorption mit anschließender Analyse durch Gaschromatographie und Detektion mit einem Flammenionisationsdetektor oder IonTrap-Detektor.

Substanzidentifizierung und Quantifizierung geschieht durch Vergleich mit Proben bekannter Zusammensetzung.

Anwendungsbereich:

Die Methode ist für den Bereich von 1 bis 80 µg/m³ in von Kassen- und Verkaufsräumen von Tankstellen im Temperaturbereich von 15 °C bis 35 °C anwendbar.

Verfahrenskenngrößen:

Die Sammelrate U_m für Benzol wurde durch 9 Vergleichsmessungen mit aktiven und passiven Probenahmeverfahren zu 0,329 ml/min ermittelt (Variationskoeffizient 9,3 %).

Geräte, Chemikalien:

- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl aus ATD, Fa. Perkin Elmer, Überlingen gefüllt mit 400 mg XAD4, verschlossen mit Aluminium-Verschlußkappen.
- Diffusionskappe für ATD-Röhrchen, Fa. Perkin Elmer.
- Adsorberharz XAD-4 (Serdolit AD-4) 0,1 - 0,3 mm, Fa. Serva, Heidelberg oder Chromosorb-106 (60-80 mesh) Fa. Perkin Elmer.

Probenahme: (s.a. Nummer 6.1 Probenahme)

Die Probenahme erfolgt über einen Zeitraum von 7 Tagen (10.080 Minuten).

Analytische Bestimmung:

Die thermische Desorption erfolgt splitlos bei 170 °C Desorptionstemperatur (10 Minuten) auf die Kühlfalle mit 30 ml/min. Während des Hochheizens der Kühlfalle beträgt der Heliumfluß 20 ml/min.

Gaschromatographische Bedingungen:

GC: z.B. Perkin Eimer 8700
Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID), Ion-Trap-Detektor (ITD)
Trennsäule: 30 m DBwax, 0,5 µm Filmdicke, 0,25 mm Ø,
Temperaturprogramm: 10 min 50 °C, mit 8°/min auf 120 °C, 1,2 min halten
Trärgas: Helium, 25 kPa

Auswertung:

Die Berechnung der Benzolkonzentration erfolgt nach folgender Formel

$$C_{\text{Benzol}} = \frac{m \times 1000}{U_m \times t \times p}$$

C_{Benzol}	Benzolkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
m	Masse des Benzols in der Analysenprobe in ng
U_m	Sammelrate für Benzol [ml/min]
t	Probenahmezeit [min]
p	Überföhrungsrate (bei Kalibrierung mittels Prüfgas und vollständiger Desorption kann hierfür 1 eingesetzt werden)

Eine Druckkorrektur ist nicht erforderlich, auf die Temperaturkorrektur kann verzichtet werden (Fehler < 10%).