

Über eine neue tragbare Apparatur zur Automatisierung von Luftanalysen in Betrieben

Von S. KÜNDIG

Aus dem Arbeitsärztlichen Dienst des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit
(Chef: Prof. Dr. med. D. HÖGGER)

Die Durchführung von Raumluftanalysen in Betrieben zur Bestimmung von toxischen Gasen und Dämpfen ist eine wesentliche Aufgabe der Arbeitsaufsicht. Sie stellt indessen den Analytiker vor eine Reihe schwieriger Probleme.

Der Hygieniker interessiert sich einerseits für die Gesamtmenge an Giftstoffen, die im Laufe der ganzen Arbeitsperiode auftreten, andererseits aber auch für die während des Arbeitsprozesses auftretenden Höchstkonzentrationen. Die Untersuchung einer einzelnen Probe vermag diese Frage nicht zu beantworten. Man muß vielmehr eine ganze Anzahl Stichproben analysieren. Für gewisse Arbeitsprozesse genügt es z. B., alle 10 Minuten eine Luftprobe zu untersuchen; in anderen Fällen hingegen sollten von Minute zu Minute Proben entnommen werden, was ein sehr rasches und mühsames Arbeiten erfordert.

Für bestimmte Giftstoffe und Giftstoffgruppen sind Registrierapparate auf dem Markt, welche nach bekannten physikalischen Meßmethoden arbeiten. Den Organen der Arbeitsaufsicht, die bald mit diesem und bald mit jenem Stoff zu tun haben, ist damit jedoch wenig geholfen, es sei denn, daß sie sich ein ganzes Arsenal solcher Apparate anschaffen können, um für jeden Giftstoff jeweils die entsprechende Apparatur einzusetzen. Wenn man auf Genauigkeit von vorneherein verzichten will, kann man die sogenannten Prüfröhrchen benützen, die aus einer Reaktionsschicht bestehen, welche sich beim Durchströmen der giftstoffhaltigen Luft verfärbt. Die Resultate sind jedoch für quantitative Messungen unzuverlässig.

Da auf dem Markt ein vielseitig verwendbares Gerät fehlt, haben wir uns entschlossen, selber ein leichtes, tragbares Mehrzweckgerät zu entwickeln, welches für verschiedene Meßprinzipien verwendet werden kann.

Dabei lag der Gedanke nahe, den Apparat so zu bauen, daß er die Arbeit des Analytikers fortlaufend automatisch übernehmen kann, d. h. Füllen eines Reaktions-

gefäßes mit einem Reagens, Hindurchblasen der zu untersuchenden Luft, Zugabe weiterer Reagenzien, Messen der eingetretenen Reaktion, Ablassen der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß, Spülen und Wiederfüllen desselben sowie Öffnen und Schließen von Hähnen zwecks Gasanalysen mit einem Gaschromatographen und Spektrographen. Durch die Automatisierung kann in vielen Fällen der Meßvorgang so beschleunigt werden, daß alle 2 Minuten eine Messung vorgenommen werden kann.

Meßprinzipien

Zur Messung der eingetretenen Reaktion kommen folgende Meßprinzipien zur Anwendung:

Messung der elektrischen Leitfähigkeit,
Messung der Dielektrizitätskonstante,
Messung der Lichtabsorption,
Messung des pH-Wertes,
Messung des Redoxpotentials.

Der Verzicht der Verknüpfung des Apparates mit einem bestimmten Meßprinzip verleiht ihm die größtmögliche Anpassungsfähigkeit.

Beschreibung des Apparates

Der Apparat besteht aus einem Vor-Impulsgeber, der die Pause zwischen den Messungen bestimmt. Im ganzen haben wir 10 Stufen zur Verfügung, Stufe 1 bis 9 für Pausen von 2 bis 10 Minuten, Stufe 10 für eine Pause von etwa 20 Minuten.

Der Impulsgeber enthält einen Schrittwähler Siemens mit 12 Schritten. Er bestimmt die Dauer der Messung, die beliebig zwischen 40 Sekunden und 10 Minuten eingestellt werden kann, und regelt die Reihenfolge sowie die Dauer der weiteren Prozesse, wofür 7 Schritte nötig sind. Die restlichen 5 «Schritte» sind nicht ausgenutzt.

Die Regulierung der Meßzeit muß sehr genau sein. Wir benützten dazu ein mechanisches Relais mit Synchronmotor (Ty 8 ru der Firma Landis & Gyr in Zug). Die Regulierung der Zeit für das Entleeren des Reaktionsgefäßes und das Füllen desselben sowie für die Reagenzienzugaben kann genügend präzise mit einem einfachen RC-Glied erreicht werden. Es handelt sich hier um Vorgänge, welche relativ rasch verlaufen. Wir

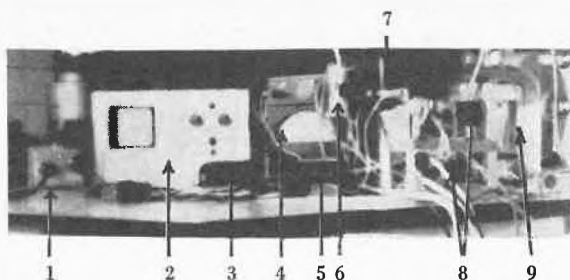


Abb. 1. Photographische Aufnahme der Apparatur

- 1 Vorimpulsgeber
- 2 Impulsgeber
- 3 Luftpumpe (Cyclonpumpe)
- 4 Meßinstrument
- 5 Luftpumpe für Wasserbehälter
- 6 Meßzelle
- 7 Glühofen mit Quarzstab
- 8 Magnethähne
- 9 Wasserbehälter

haben einen Wellenschalter mit 10 Stufen verwendet und erhalten Zeitintervalle von 1 bis 10 Sekunden. Gemäß der Formel: $\text{Zeit (Sekunden)} \approx 0,7 \times \text{Widerstand (Ohm)} \times \text{Kapazität (Farad)}$ konnten wir eine kleine Kapazität wählen und die stabilen Papierkondensatoren verwenden.

Die elektrische Schaltung (aus beiliegendem Schema, Abb. 2, ersichtlich) ist sehr einfach. Die Cerberus-GR 15-Glimmröhre

(Cerberus GmbH, Bad Ragaz) arbeitet im Vor-Impulsgeber, dank der ziemlich großen Kapazität von 16 Microfarad, mit einer Anodenspannung von etwa 240 Volt. Dies hat zur Folge, daß die Entladung, einmal eingeleitet, nicht auslöscht. Im Impulsgeber haben wir den Kondensator weggelassen, damit die Entladung nur kurze Zeit dauert. Dies vereinfacht die Schaltung, hat allerdings den Nachteil, daß das ganze System gegen Überspannungen des Netzes empfindlich wird.

Je nach der Messung werden, wie Abb. 1 wiedergibt, die zwei Magnethähne für das Füllen und Entleeren der Meßzelle, die Meßzelle selber und das Relais für die Saugpumpe und das Meßinstrument am Apparat angeschlossen.

Ferner zeigt die photographische Aufnahme das Vorratsgefäß mit der Reagensflüssigkeit, die Luftzufuhr und das Ablaufrohr.

Als Beispiel für einen praktischen Einsatz des Apparates beschreiben wir hier die Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft.

Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft

a) Erzeugung einer konstanten Trichloräthylenkonzentration in der Luft

Zur Erzeugung konstanter Lösungsmittelkonzentrationen haben wir einen Apparat nach dem Prinzip der kontinuierlichen Einspritzung des Lösungsmittels quer zu einem Luftstrahl konstruiert. Die erzielten Resultate sind befriedigend, obwohl gewisse Schwankungen unvermeidlich sind. Die Arbeitsweise der Einspritzvorrichtung wurde durch Versuche mit Aceton kontrolliert, welches sehr leicht nach MESSINGER¹ bestimmt werden kann.

¹ J. Soc. Chem. Ind. 18 (1889) 138.

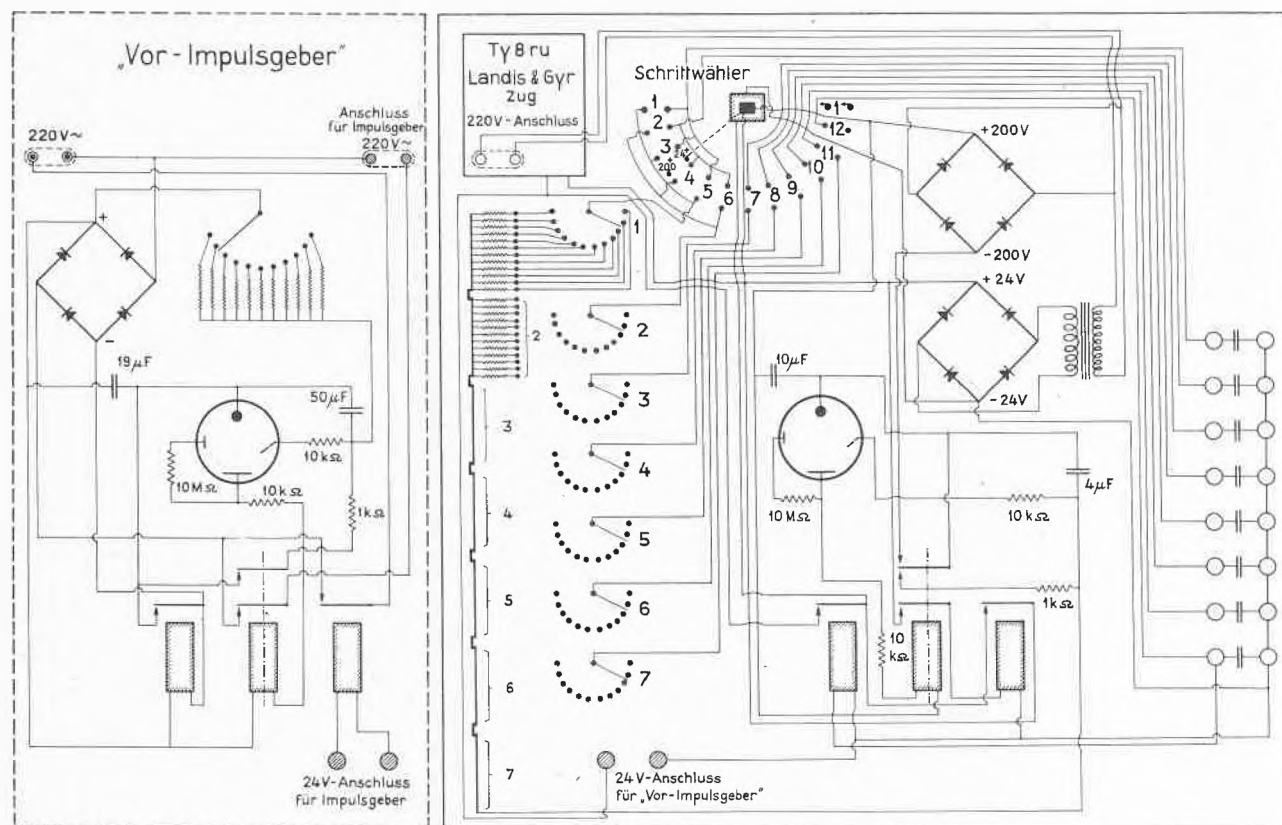


Abb. 2

b) Meßprinzip

Die trichloräthylenhaltige Luft wird durch eine Zyklonpumpe abgesaugt und durch ein geheiztes Quarzrohr (800 bis 1000°C) geleitet. Bei dieser Temperatur spaltet Trichloräthylen Salzsäure ab; durch Luftydation wird daneben Phosgen gebildet. Die Gase wurden durch destilliertes Wasser geleitet und die Veränderung der Leitfähigkeit des Wassers mit Hilfe einer Brückenschaltung nach WHEATSTONE gemessen. Die Ableseungen in mV an der Brücke sind proportional der Leitfähigkeit bzw. der durchgesaugten Trichloräthylenmenge.

c) Meßapparat

Wie bereits erwähnt, benützten wir eine Zyklonpumpe als Ansaugpumpe; sie arbeitet nicht sehr genau (bis zu 10% Leistungsschwankung), hat aber den großen Vorteil, daß sie leicht reguliert werden kann. Die abgesogene Luftmenge wurde durch ein Quarzrohr von etwa 4 mm Innendurchmesser geleitet. Das Quarzrohr wurde in ein Keramikelement eines ganz gewöhnlichen Heizelementes für elektrische Strahler von 2×500 Watt eingeführt. Damit das Heizelement die nötige Temperatur erreichte, wurde es mit einem Aluminiumrohr von 3 cm Innendurchmesser versehen, welches die Infrarotstrahlen gut reflektiert. Nach dem Verlassen des Quarzrohres wurde die Luft direkt in die Leitfähigkeitsmeßzelle hineingeblasen.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mittels einer WHEATSTONEschen Brücke. Sie besteht aus einem Widerstand von 10000 Ohm (5% Toleranz) und einem kleinen Kohlenschichtpotentiometer von 10000 Ohm. Die Nullpunkt Konstanz ist sehr gut.

d) Messung

Als Leitfähigkeitsmeßzelle wurde eine einfache Meßzelle ohne Glasfritte verwendet. Die Versuche zeigten, daß Zellen mit Fritte ungenaue Resultate, infolge der unvollständigen Ausspülung der Fritte, ergeben.

Zur Bestimmung der Genauigkeit und der Reproduzierbarkeit der Messungen wählten wir folgende Trichloräthylenkonzentrationen: 21 p.p.m., 30,5 p.p.m., 41,8 p.p.m., und 56 p.p.m., 73,4 und 118 p.p.m. Die Messungen erfolgten fortlaufend alle zwei Minuten.

	Vorgelegte Trichlor- äthylen- konzentration	Durchge- saugte Luftmenge in cm ³ / Minute	Ableseung an der Brücke in mV bei 3,076 Ohm	Variations- breite
1. Versuch	21 p.p.m.	584	0,80	0,45 mV
2. Versuch	21 p.p.m.	644	0,91	0,44 mV
3. Versuch	23 p.p.m.	650	0,86	0,24 mV
4. Versuch	21 p.p.m.	594	0,86	0,41 mV
5. Versuch	30,5 p.p.m.	640	1,38	0,37 mV
6. Versuch	41,8 p.p.m.	598	1,87	0,20 mV
7. Versuch	41,8 p.p.m.	500	1,81	0,20 mV
8. Versuch	56 p.p.m.	500	2,34	0,37 mV
9. Versuch	56 p.p.m.	490	2,25	0,17 mV
10. Versuch	73,4 p.p.m.	570	3,02	0,31 mV
	73,4 p.p.m.	570	2,87	0,37 mV
11. Versuch	118 p.p.m.	612	4,75	0,27 mV

Die Mittelwerte sind aus mindestens zehn Einzelmessungen pro Versuch abgeleitet worden. Die Pumpenleistungen der Zyklonpumpe wurden widerstandslos gemessen, da die Meßzelle eine direkte Messung nicht erlaubte.

Aus diesen Versuchen erkennt man die relativ gute Reproduzierbarkeit der Messung und die Abhängigkeit des Ausschlages am Millivoltmeter von der Pumpenleistung.

e) Graphische Zusammensetzung der Resultate

Die graphische Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ergibt ein Bild der Genauigkeit der durchgeführten Messungen.

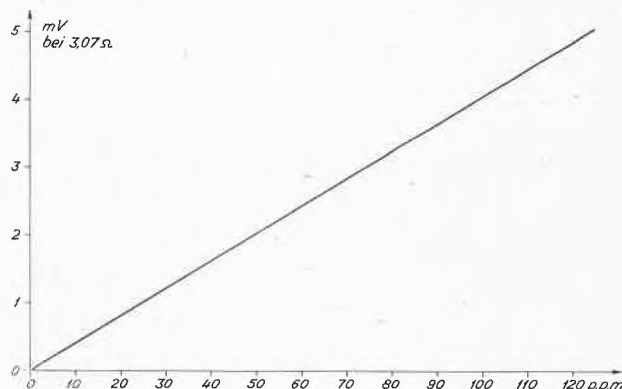


Abb. 3. Trichloräthylenkonzentration in der Luft in p.p.m. als Funktion der Spannung an der Meßbrücke (Leistung der Zyklonpumpe: 650 cm³/Minute)

Im Diagramm Abb. 3 wird die Spannung in mV an der Meßbrücke als Funktion der Trichloräthylenkonzentration dargestellt. Man beobachtet hier eine lineare Beziehung zwischen Trichloräthylenkonzentration und Spannung an der Meßbrücke, und es ist deshalb nicht nötig, eine große Anzahl von Meßpunkten zu ermitteln. Schon wenige sorgfältig ausgeführte Messungen genügen vollständig.

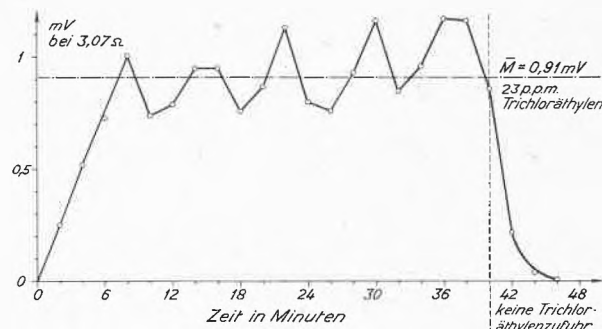


Abb. 4. Verlauf der Registrierung von 23 p.p.m. Trichloräthylen während einer sich wiederholenden 2minütigen Messung

Diagramm Abb. 4 zeigt die Schwankungen der Einzelmessungen vom Mittelwert bei einer Konzentration von 23 p.p.m. Trichloräthylen.

Die Schwankungen der einzelnen Messungen vom Mittelwert bei sämtlichen Konzentrationen: 21; 30,5; 41,8; 56; 73 und 118 p.p.m. sind aus Diagramm Nr. 3 ersichtlich.

Die einzelnen Meßwerte schwanken immer um den Mittelwert. Die Schwankungen sind indessen nicht so groß, daß sie eine betriebliche Messung beeinträchtigen würden. Sie wiederholen sich in der gleichen Art und Weise während der ganzen Meßdauer, z. B. bei 16 Minuten, bei 22, 26, 30 und 32 Minuten. Wir vermuten, daß sie nicht von der Meßvorrichtung, sondern von der Einspritzvorrichtung verursacht worden sind. Offenbar verdampft das Trichloräthylen nicht augenblicklich, sondern erst nach Erreichen einer gewissen Oberflächengröße. Die Konzentration verändert sich, nach einem Maximum folgt in kurzem Abstand ein Minimum.

Bei den niedrigen Konzentrationen sind solche Schwankungen viel größer als bei größeren Konzentrationen.

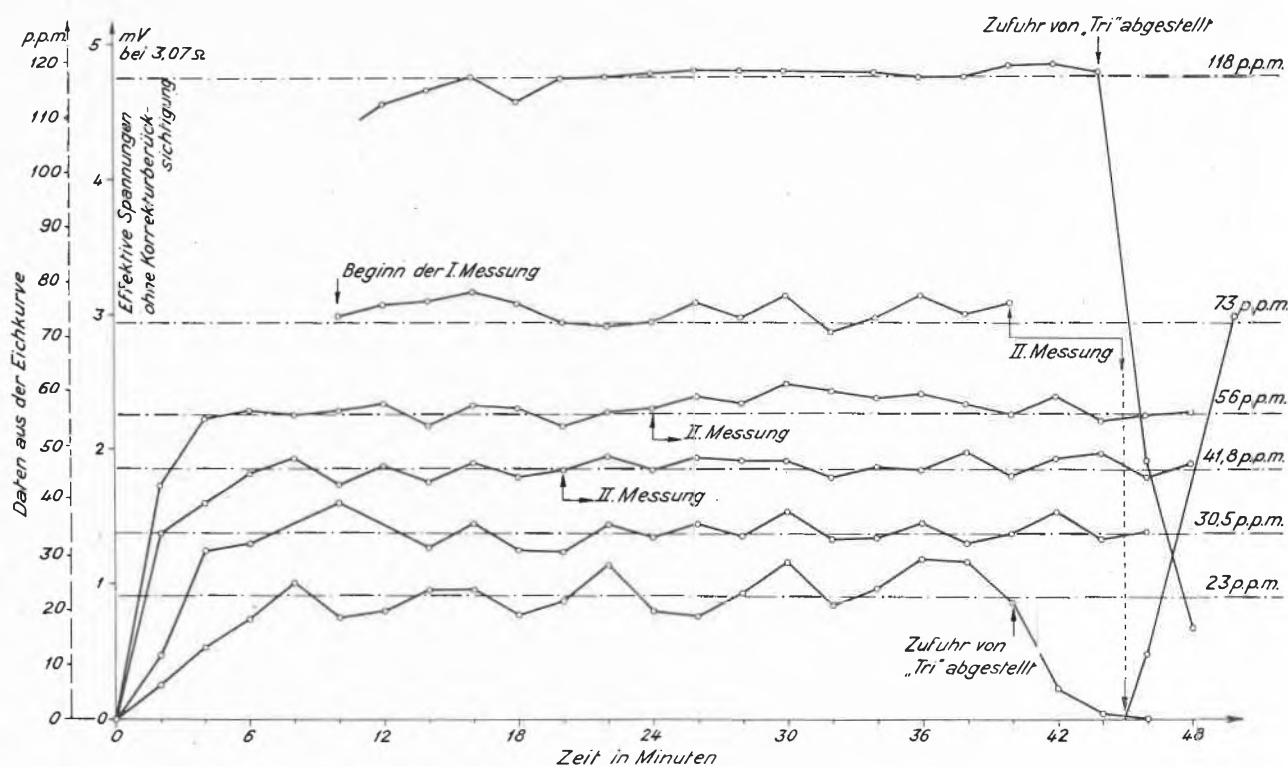


Abb. 5. Verlauf der Einzelmessungen (2minütige Messung) für verschiedene Trichloräthylenkonzentrationen

Das Diagramm Abb. 5 zeigt zuletzt auch die noch recht gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Nach einer relativ kurzen Zeit tritt ein Ausgleich ein, und die Einzelwerte der zweiten Messung schwanken wiederum um den Mittelwert der ersten Messung.

Bei betrieblichen Messungen ist es unbedingt erforderlich, daß dieselben unter den genau gleichen Bedingungen durchgeführt werden wie beim Vergleichsversuch im Laboratorium.

An Stelle von Trichloräthylen kann man irgendeinen halogenierten Kohlenwasserstoff bestimmen. Auch Mono- und Dichlorbenzol liefern beim Durchgang durch das Quarzrohr, auf 800 bis 1000 °C erhitzt, Phosgen und Salzsäure. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff liefern brauchbare Werte, indem das gebildete Schwefeldioxyd (bei der Verbrennung im Quarzrohr) die Leitfähigkeit des destillierten Wassers stark beeinflusst.

Neben Säuren und Basen, welche direkt in die Meßzelle hineingeblasen werden, sind gegenwärtig Versuche im Gang, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe nach dem erwähnten Verfahren zu bestimmen. Grundsätzlich ist es möglich, jede kohlenstoffhaltige Substanz zu verbrennen und das gebildete Kohlendioxyd als Maß für die Konzentration zu benutzen.

Bei den Bestimmungsversuchen von aromatischen Kohlenwasserstoffen wird solche Lösungsmittel enthaltende Luft durch einen Ozonisator hindurchgeleitet und dann in die Leitfähigkeitsmeßzelle hineingeblasen. Durch die Zersetzung des Ozonides entsteht Oxalsäure, welche die Leitfähigkeit des Wassers stark erhöht.

Die automatische Registrierung der erzeugten Konzentrationen von Trichloräthylen mit einem Schnellschreiber der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich (Punktfolge 1 Sekunde, Papiervorschub 120 mm/Stunde), sieht folgendermaßen aus:

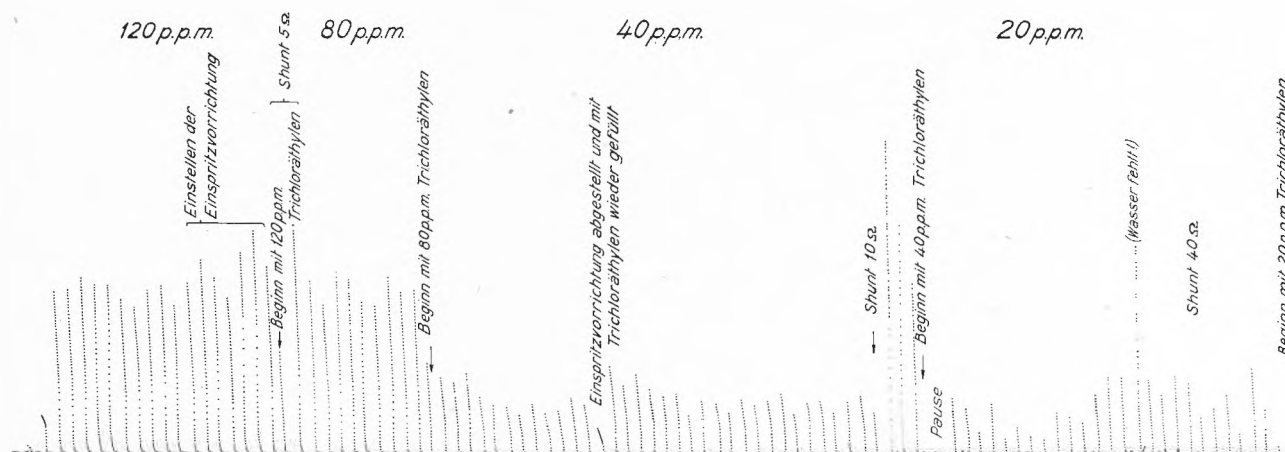


Abb. 6

Für langdauernde Messungen empfiehlt sich die Verwendung eines Registrierapparates mit langsamem Papiervorschub.

Die zwei hier aufgeführten Diagramme zeigen zwei Messungen von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, welche mit Hilfe eines Fallbügelschreibers mit einem Papiervorschub von 20 mm/Stunde und 20 Sekunden Punktfolge registriert wurden.

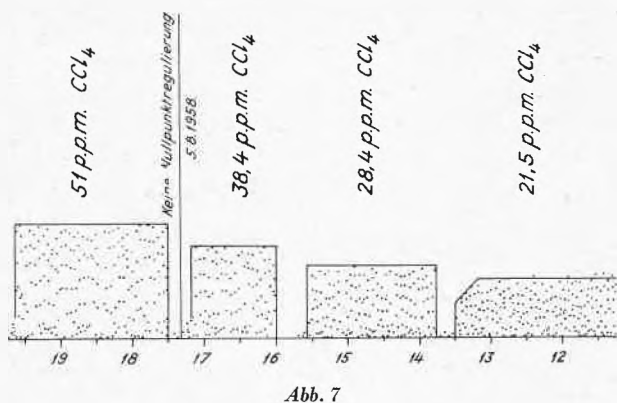


Abb. 7

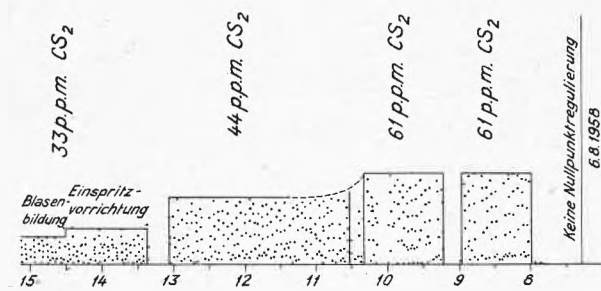


Abb. 8

Verwendung der automatischen Einrichtung für Luftanalyse als Alarmsystem

An Stelle des Millivoltorschreibers wurde ein Relais von etwa 10000 Ohm (Gleichstrom) verwendet, das ein Alarmsignal auslöste. Das Relais zeigte einen Verbrauch von 3 mA Strom bei 30 Volt Klemmspannung. Da wir ein Relais für Gleichstrom zur Verfügung hatten, speisten wir die Leitfähigkeitszelle mit Gleichstrom (55 Volt, 25 mA). Störungen durch Polarisierung der Elektroden wurden nicht beobachtet. Selbstverständlich wäre es besser gewesen, dafür Wechselstrom zu verwenden.

Die Meßzeit, die ja für das Auslösen des Alarmsignals maßgebend ist, würdemandannach wie folgt festlegen: für 118 p.p.m., 2.10 Minuten; für 67 p.p.m., 5.12 Minuten, und für 40 p.p.m., 7.11 Minuten.

Herrn RHINER (Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie an der ETH) und Herrn Ing. W. KÜNDIG (Direktor des AEC, Mendrisio) danke ich für ihre Unterstützung bestens.

Resultate

Trichloräthylenkonzentration p.p.m.	Alarm nach Minuten	Mittelwert Minuten	Variationsbreite Sekunden
118	2.10 1.45 1.45 1.39 1.50 1.52 1.59 2.10 2.08 2.06	1.56	33 (28,5 %)
67	4.32 4.32 4.05 4.18 4.32 4.17 4.28 5.12 5.02	4.33	67 (17,0 %)
40	6.17 5.49 6.03 5.40 6.30 6.53 6.51 6.17 7.11 6.30	6.24	91 (23,8 %)

Zusammenfassung

Es wird eine neue Apparatur zur Messung von Lösungsmittelkonzentrationen in der Atemluft beschrieben. Anhand eines praktischen Beispiels werden die erhaltenen Resultate gezeigt. Die Apparatur erlaubt die Anwendung verschiedener Meßprinzipien; sie ist dementsprechend für die Bestimmung einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln verwendbar.

Bei einer Meßzeit von nur 2 Minuten, welche allerdings beliebig zwischen 40 Sekunden und 10 Minuten eingestellt werden kann, können die Einzelmessungen in beliebigen Abständen zwischen 2 und 20 Minuten erfolgen und so den Betriebsbedingungen gut angepaßt werden.

Mit der beschriebenen Apparatur kann man außerordentlich kleine Lösungsmittelkonzentrationen messen, da abgesogene Luftmenge und Zeit der Messung sowie Reagenzienwahl und Wahl der Meßart praktisch unbegrenzt sind.