

Messungen von Chlorgasimmissionen mit dem BINOS IM 01-System

G. WIEGLEB, Lüdenscheid *), A. BÖTTCHER, Marl **)

1. Einleitung

Elementares Chlor kommt als Gas in der Atmosphäre nicht vor. Lediglich in der näheren Umgebung von chemischen Produktionsstätten läßt sich zeitweise ein Chlorgehalt der Umgebungsluft von ≤ 1 vpm Cl_2 nachweisen. Da bereits unterhalb von 1 vpm Cl_2 Reizsymptome der Augen und Atmungsorgane auftreten können, sind hier unbedingt Emissions- und Immissionsüberwachungen erforderlich. Wichtige Grenzwerte, die in diesem Zusammenhang überwacht werden müssen, sind die Geruchsschwelle (0,02–0,1 vpm) und der MAK-Wert (0,5 vpm). Für die Geruchsschwelle existiert allerdings kein definierter Wert, so daß in der Literatur [1–4] sehr unterschiedliche Werte von 0,002 vpm–3,5 vpm angegeben werden. Nach der TA-Luft [5] sind die Immissionswerte zum Schutz vor Gesundheitsgefahren mit 0,1 vpm angegeben.

Aus der Zusammenarbeit der Leybold AG (Hanau) und der Hüls AG (Marl) entstand nun ein kontinuierlich arbeitendes Analysengerät auf der Basis des BINOS-Systems, mit dem Chlorgasanalysen im Bereich von 0–1 vpm möglich sind.

2. Grundlagen

In der VDI-Richtlinie 2458/3488 ist ein Verfahren zur Bestimmung von Chlor-Immissionen beschrieben, das auf der Ausbleichung einer Methylorange-Lösung beruht (Abb. 1). Diese Untersuchungsmethode geht auf Untersuchungen von KETTNER und FORWERG [6] zurück. Für die kontinuierliche Überwachung von Chlor wurde dieses Verfahren auf das BINOS-System angepaßt. Im Bild 2 ist der prinzipielle Aufbau des Analysensystems darge-

stellt. Die Fotometereinheit, mit der die Absorptionsänderung im grünen Spektralbereich bei 510 nm gemessen wird, befindet sich in einer thermostatisierten Box. Von dem Fotometer ist in Abbildung 2 nur die Analysenküvette (3) abgebildet. Die Fotometereinheit (Abb. 3) basiert auf dem UV/VIS-BINOS, wie er schon mehrfach beschrieben worden ist [7, 8].

Die Analysenküvette besteht aus zwei Teilhälften. In der Referenzkammer wird die Methylorange-Lösung aus dem Vorratsbehälter (8) analysiert, während in der Meßkammer die durch das Chlor entfärbte Lösung gemessen wird. Die Differenz beider Messungen ist dann ein Maß für die Chlorkonzentration. Die Entfärbung der Methylorange-Lösung findet in der Reaktionsspirale (4) statt; dort steht das Meßgas in direktem Kontakt mit der Lösung.

Da im Vorratsbehälter (8) durch die Gaspumpe (7) ein Unterdruck vorhanden ist, wird das Meßgas über die Teilhälfte der Meßkammer an-

gesaugt. In der Meßkammer und in der Referenzkammer befinden sich jeweils eine Blasenabscheidung, um das Eindringen von Bläschen im Meßweg zu verhindern. Die chemische Reaktion in der Reaktionsspirale ist sehr stark von den Durchflüssen der Methylorange-Lösung und des Meßgases abhängig. Der Lösungs-Durchfluß wird daher mit einer Präzisions-Schlauchpumpe gefördert, während der Gasdurchfluß mit einem Durchflußregler (9) eingestellt und mit einem Durchflußmesser (10) kontrolliert wird.

Die Zusammensetzung der Lösung ergibt sich aus der VDI-Richtlinie 2458 wie folgt:

Stammlösung

Man löst 0,1g Methylorange in etwa 100 ml dest. Wasser, gibt 0,5g Quecksilber (II)-chlorid p.a. (gegen Befall durch Mikroorganismen) sowie 0,5g Kaliumbromid p.a. (zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und Erniedri-

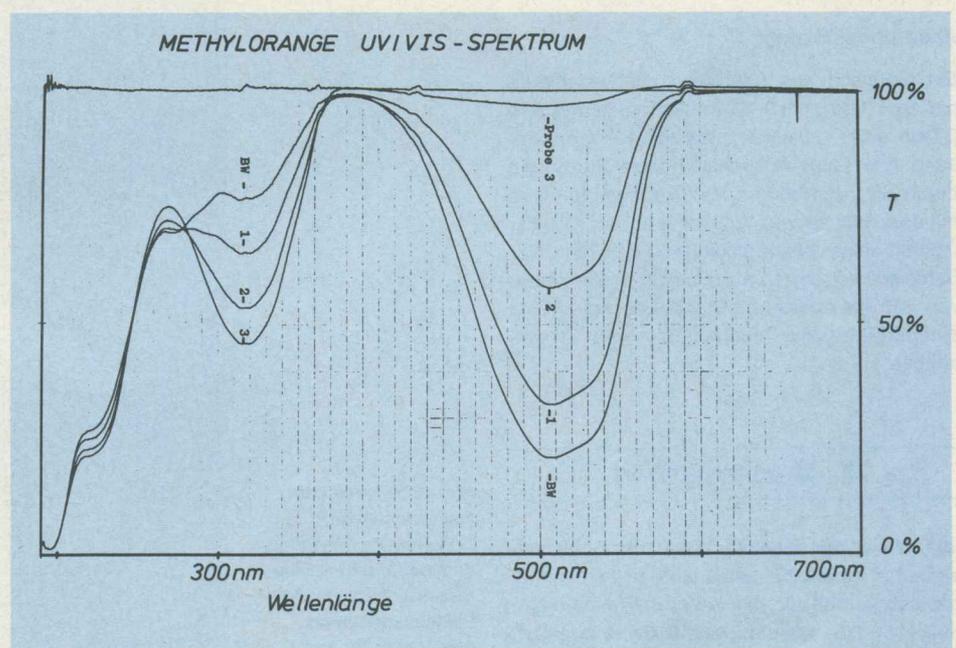


Abb. 1: UV/VIS-Absorptionsspektrum einer Methylorange-Lösung mit verschiedenen Chlorgehalten (Probe 1–3). Der Blindwert (BW) zeigt das Absorptionsverhalten der reinen Methylorange-Lösung. Bei 370 nm findet eine Umkehr des Absorptionsverhaltens der Banden bei 320 nm und 510 nm statt. Während die Absorption bei 510 nm mit steigender Chlorkonzentration abnimmt, steigt die Absorption bei 320 nm an

*) Dipl.-Physiking. Gerhard Wiegleb, Entwicklung-Sensorik/KM2, Kostal GmbH, Wiesenstraße 47, D-5880 Lüdenscheid

**) Chem. Techn. A. Böttcher, Abt. Umweltschutz, Hüls AG, D-4370 Marl

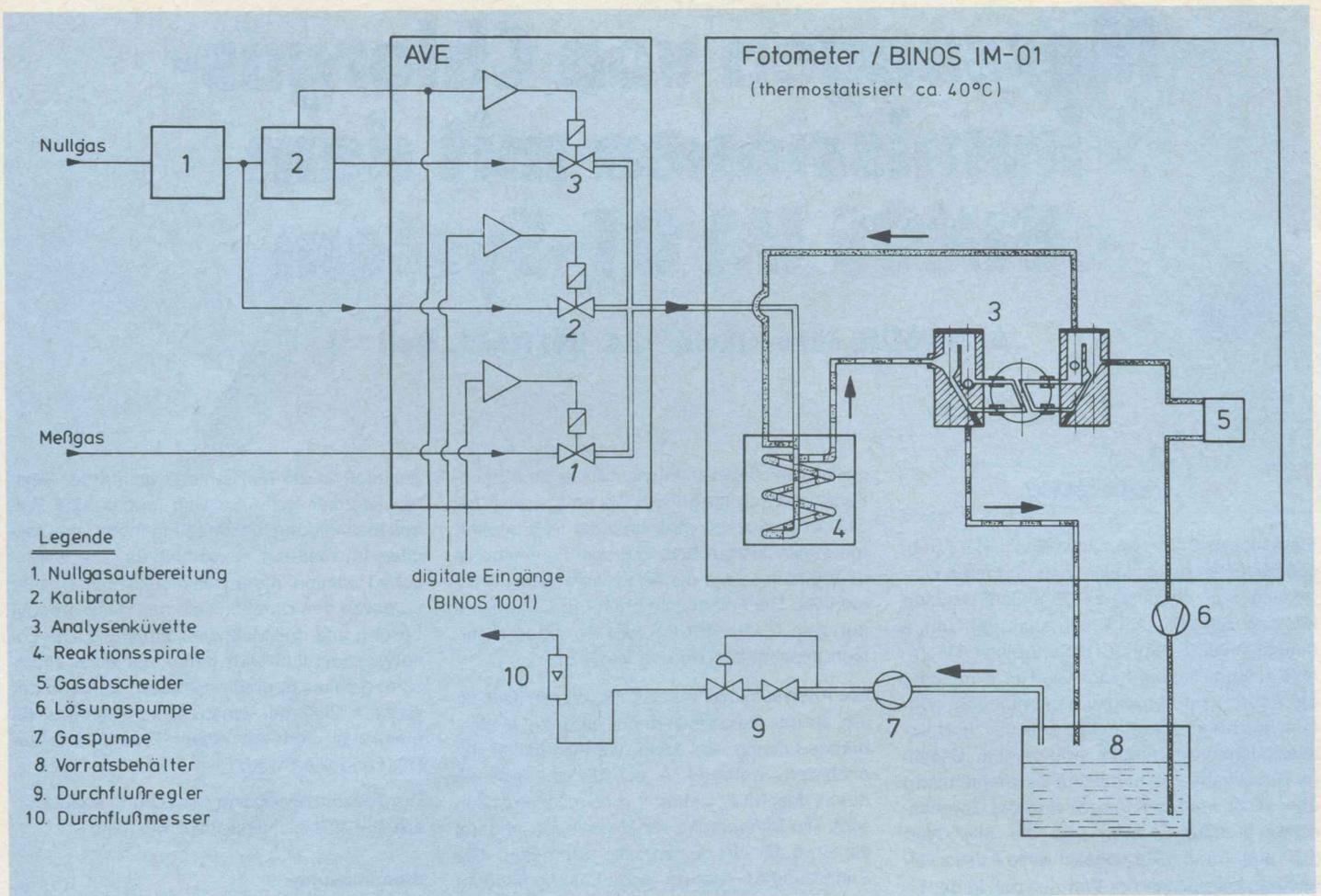


Abb. 2: Aufbau des Analysensystems BINOS IM 01 zur kontinuierlichen Messung von Chlorgas-Immissionen

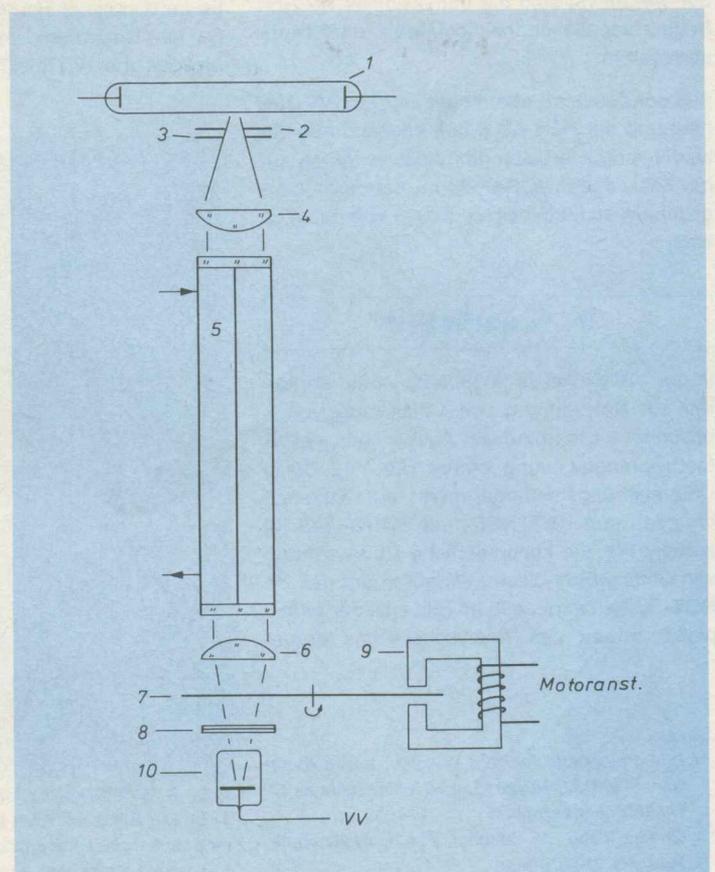
gung der Nachweisgrenze) zu und füllt mit dest. Wasser auf 1000 ml auf. Diese Stammlösung ist bei Zimmertemperatur mindestens ein Jahr haltbar.

Absorptionslösung

Ein Gemisch aus 5 ml konz. Schwefelsäure p.a. ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$), 50 ml Stammlösung und 0,1 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung p.a. (zum Ausschalten von Störungen durch SO_2 und andere Reduktionsmittel) wird mit dest. Wasser auf 1000 ml verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung soll $0,55 \pm 0,05$ bei einer Schichtdicke von 1 cm und einer Wellenlänge von 510 nm betragen. Diese Lösung ist bei Zimmertemperatur mindestens eine Woche haltbar.

3. Geräteaufbau

Im Bild 4 ist der gesamte Aufbau der Analyseinheit in einem 19"-Gehäuse dargestellt. Insgesamt werden für den Aufbau 15 Höheneinheiten (= HE) entsprechend 650 mm benötigt. Im oberen Teil des Wandgehäuses befindet sich die mikroprozessorgestützte Elektronik-einheit (BINOS 1001) und die dazugehörige Steuereinheit (AVE). Rechts daneben ist die



Sicherheit bei Arbeiten mit infektiösem Material

- Schutz der Person
- Schutz des Materials

● Sicherheitsklasse II (gemäß) DIN 12950 DFG-Empfehlungen Brit. Standard 5726

Gelaire BSB-Baureihe

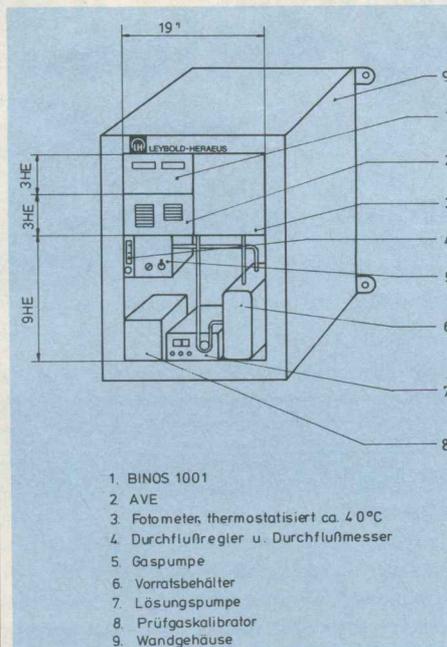
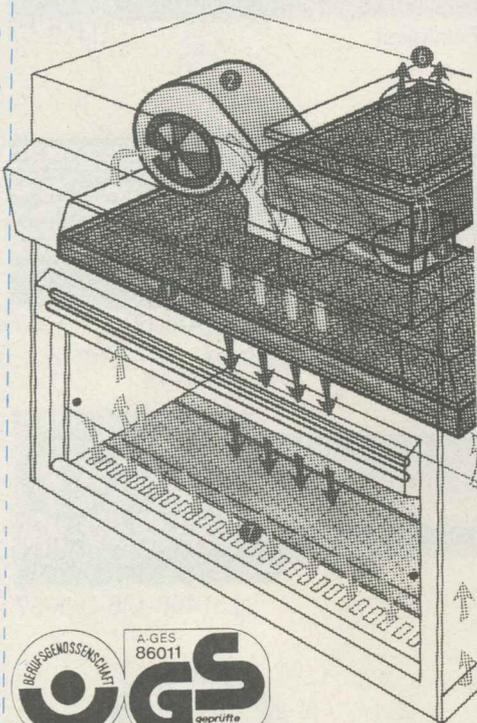


Abb. 4: Wandgehäuseaufbau der gesamten Analyseeinheit

Fotometereinheit mit der Reaktionsspirale in einer 1/2 19"-Box mit 6 HE untergebracht, die auf ca. 40°C thermostatisiert wird. Darunter sind die Peripherie-Einheiten wie Durchflußregler, Durchflußmesser, Gaspumpe, Vorratsbehälter, Lösungspumpe und Prüfgaskalibrator angeordnet.

In der Mikroprozessoreinheit (BINOS 1001) befindet sich eine Echtzeituhr, mit deren Hilfe sich zeitlich gesteuerte Prüf- und Abgleichzyklen programmieren lassen, die zu einer höheren Zuverlässigkeit der Analyseeinheit führen. Die einzelnen Gaskomponenten wie Nullgas, Prüfgas und Meßgas werden dazu über das AVE-Modul, in dem 3 Magnetventile enthalten sind, der Reaktionsspirale zugeführt. Die Ansteuerung der Magnetventile erfolgt über die digitalen Ausgänge des BINOS 1001.

Der Ablauf des Prüf- und Abgleichzykluses gestaltet sich folgendermaßen:

1. Umschalten von Meßgas auf Nullgas (Ventil 1 schließen und Ventil 2 öffnen).

2. Nachdem sich der Meßwert für das Nullgas stabilisiert hat, wird dieser im Mikroprozessor als neuer Nullpunkt abgespeichert.
3. Umschalten von Nullgas auf Prüfgas (Ventil 2 schließen und Ventil 3 öffnen).
4. Nachdem sich der Meßwert für das Prüfgas (z. B. 1 vpm Cl₂) stabilisiert hat, wird der Meßwert im Mikroprozessor als neuer Empfindlichkeitswert abgespeichert.

Die Zeiten zwischen den einzelnen Abgleichzyklen lassen sich im Bereich von 2 min bis 9999 min über die Folientastatur des BINOS 1001 frei programmieren.

4. Kalibration

Der in der Analyseeinheit integrierte Prüfgaskalibrator produziert eine definierte Konzentration von 1 vpm Chlor in der Luft. Mit diesem Prüfgas läßt sich der im Kap. 3 beschriebene Abgleichzyklus durchführen.

Die definierte Produktion dieser Chlorkonzentration erfolgt durch die Elektrolyse von Kaliumchlorid in Salzsäure-Lösung (pH 0,5–1,5) nach dem 1. Faradayschen-Gesetz.

$$m = \ddot{A} \cdot I \cdot t \quad (1)$$

mit

m = abgeschiedene Stoffmenge in mg
 \ddot{A} = elektrochemisches Äquivalent von Chlor (= 0,3674 mg/C)
 I = Stromstärke im Elektrolyt in A = C/s
 t = Dauer des Stromflusses in s

Die Konzentration des Prüfgases erhält man nach Umstellung der Gleichung 1.

$$K = 0,02204 \cdot \frac{I}{V} \quad (2)$$

mit

V = Durchfluß in l/min
 K = Konzentration in mg/m³

5. Ergebnisse

Das Gerät wurde mit einem Lösungsdurchsatz von 70 ml/h und einem Luftdurchsatz von 100 l/h getestet. Der Meßbereich des Analysensystems lag bei 1 vpm Cl₂. Die Meßschwelle von 0,1 vpm Cl₂ konnte daher sicher erfaßt werden.

Unter diesen Voraussetzungen ergab sich eine Nullpunktsdrift von 0,5% Wartungsintervall und eine Genauigkeit von 3% vom Meßbereichsendwert. Die Ansprechzeit, die sich aus der T₉₀-Zeit und der Totzeit ergibt, lag im Bereich von 25–40 Sekunden. Diese geringe Ansprechzeit wurde vor allem durch den miniaturisierten Aufbau der Analysenküvette im BI-

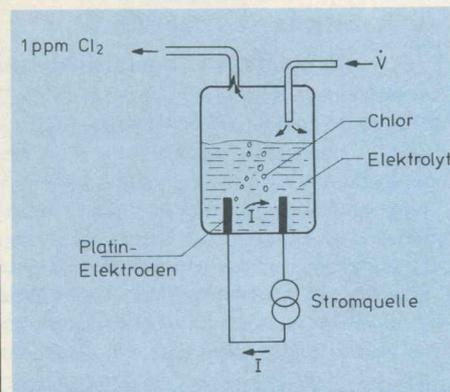


Abb. 5: Aufbau des Prüfgaskalibrators



Bitte fordern Sie detailliertes Informationsmaterial an.

Flow Laboratories
 Mühlgrabenstraße 10
 5309 Meckenheim
 Telefon: 0 22 25/8 80 50
 Telex: 8 869 334 a flo d

Tab. 1

Gas	Methode	Meßbereiche kleinster (größter)
Acrylnitril	Oxidation: Chloramin T	0 - 0,25 (0 - 1,5) ppm
Ammoniak	Berthelot, modifiziert	0 - 1 (0 - 50) ppm
Chlor (Halogene)	DPD	0 - 0,2 (0 - 5) ppm
Formaldehyd	Pararosanilin	0 - 0,25 (0 - 10) ppm
Hydrazin	p-DMAB	0 - 1 (0 - 20) ppm
Chlorwasserstoff	Thiocyanat	0 - 2,5 (0 - 100) ppm
Cyanwasserstoff	Chloramin T	0 - 0,1 (0 - 5) ppm
Fluorwasserstoff	Zirkon-SPADNS	0 - 1 (0 - 10) ppm
Schwefelwasserstoff	Methylenblau	0 - 0,25 (0 - 10) ppm
Phenol	4-Aminoantipyrin	0 - 0,1 (0 - 10) ppm
Phosgen	Pyr./Benzylamin	0 - 0,1 (0 - 5) ppm
Stickstoffdioxid	Griess-Saltzman	0 - 0,15 (0 - 10) ppm
Stickoxide	Oxidation: Griess-S.	0 - 0,25 (0 - 10) ppm
Schwefeldioxid	West-Gaeke	0 - 0,25 (0 - 10) ppm
Oxidantien (Halogene, O ₃ , H ₂ O ₂)	KJ/DPD	0 - 0,2 (0 - 10) ppm

NOS-Fotometer ermöglicht. Konventionelle Analyseverfahren, wie sie in der VDI-Richtlinie 2453, Blatt 3 (MIKOMETER) und VDI 2453, Blatt 4 (IMCOMETER) beschrieben werden, haben in der Regel Ansprechzeiten von mehr als 10 min.

Das Wartungsintervall betrug 1 Woche. Nach dieser Zeit ist ein Austausch der Reaktionslö-

sung und die Kalibrierung des Systems erforderlich. Durch den Automatikbetrieb mit dem BINOS 1001 läßt sich das Wartungsintervall auf 2 Wochen ausdehnen.

Querempfindlichkeiten zu den in der Atmosphäre vorkommenden Spurengasen (<1 vpm) wie Schwefeldioxid, Stickoxide und Ozon konnten nicht festgestellt werden.

6. Zusammenfassung

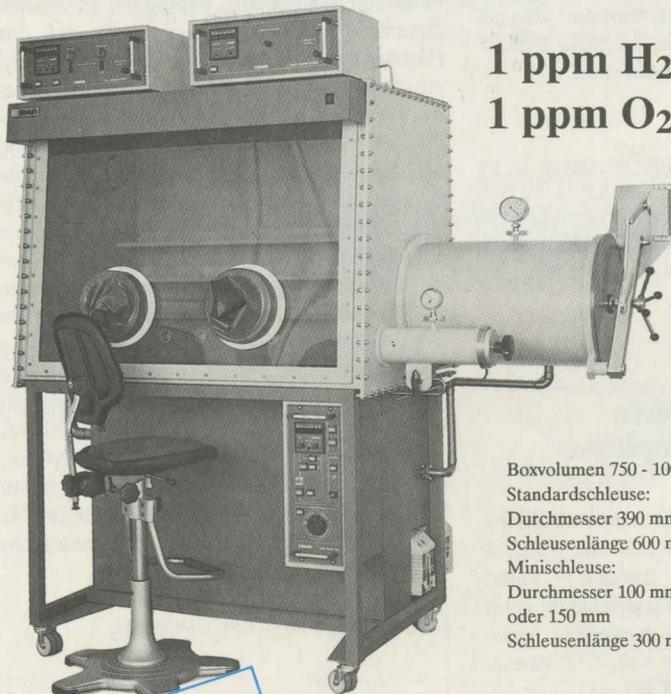
Das beschriebene Meßverfahren eignet sich vor allem für Immissionsmessungen von Spurengasen (z. B. Cl₂) im Bereich von 0-1 vpm. Durch die geeignete Wahl der Reaktionslösung lassen sich aber auch andere Gase selektiv erfassen, die für den Immissionsschutz relevant sind.

In der Tabelle 1 sind die verschiedenen Möglichkeiten dargestellt.

Literatur

- [1] LEITHE, W.: Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1974
- [2] BRAKER, W.: Effects of exposure to toxic gases - first aid and medical treatment. Lynhurst, 1977
- [3] ROTH, L.: Sicherheitsfibel - Chemie. ecomed-Verlag, München, 1979
- [4] KÜHN, R. u. a.: Gefährliche Gase. ecomed-Verlag, München, 1980
- [5] Gemeinsames Ministerialblatt 1986 S. 95. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
- [6] KETTNER, K.: Bestimmung geringer Chlorkonzentrationen nach der Methylorange-Methode. *Atm. Environ.* 3, 215 (1969)
- [7] WIEGLEB, G.: SO₂-Messung mit dem BINOS-System. *Technisches Messen* 50, 143 (1983)
- [8] WIEGLEB, G.: Einsatz von LED-Strahlungsquellen in Analysengeräten. *Laser und Optoelektronik* 3, 308 (1985)
- [9] WIEGLEB, G.: Deutsche Patentanmeldung Nr. P 3316771.0 (1983)

MB 150B-G



1 ppm H₂O
1 ppm O₂

Boxvolumen 750 - 1000 l
Standardschleuse:
Durchmesser 390 mm
Schleusenlänge 600 mm
Minischleuse:
Durchmesser 100 mm
oder 150 mm
Schleusenlänge 300 mm

Modulares GLOVE-BOX-SYSTEM mit integrierter GASREINIGUNG

Das Konzept in Form eines kompakten, fahrbaren Laborplatzes für Experimente unter hochreiner Edelgasatmosphäre

- Vollelektronisches Druckmeß- und Regelsystem mit Überdrucksicherung.
- Automatisches Filterregenerierprogramm.
- Integrierte Vakuumpumpe mit automatischem Gasballastventil.
- Bequemes Arbeiten im Sitzen durch entsprechende Anordnung der Bedienelemente.
- Erweiterungsmöglichkeiten durch die modulare Bauweise um ein Boxenelement, unter Beibehaltung der Spezifikationen bezüglich H₂O und O₂.
- Ausbaumöglichkeit durch ein umfangreiches Optionsangebot.
- Die sichere Kontrolle der ppm-Werte garantieren der MBraun H₂O-Analyzer und der MBraun O₂-Analyzer

Für weiter Informationen über unser umfangreiches Herstellungsprogramm stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Wir stellen aus:
ACHEMA 88
Frankfurt 5-11.06.88
Halle 9,2, Stand D 5-6



MBraun GmbH, Gutenbergstraße 3, 8046 Garching, Telefon 089/ 320096-0
Telex 5216981 mb d, Teletex 17/ 897507 mbraun d, Telefax 089/ 32009625
GIT • Kenn-Nr. 145