

### 5.1.6 Vor-Ort-Messungen in der EMV-Halle der Volkswagen AG

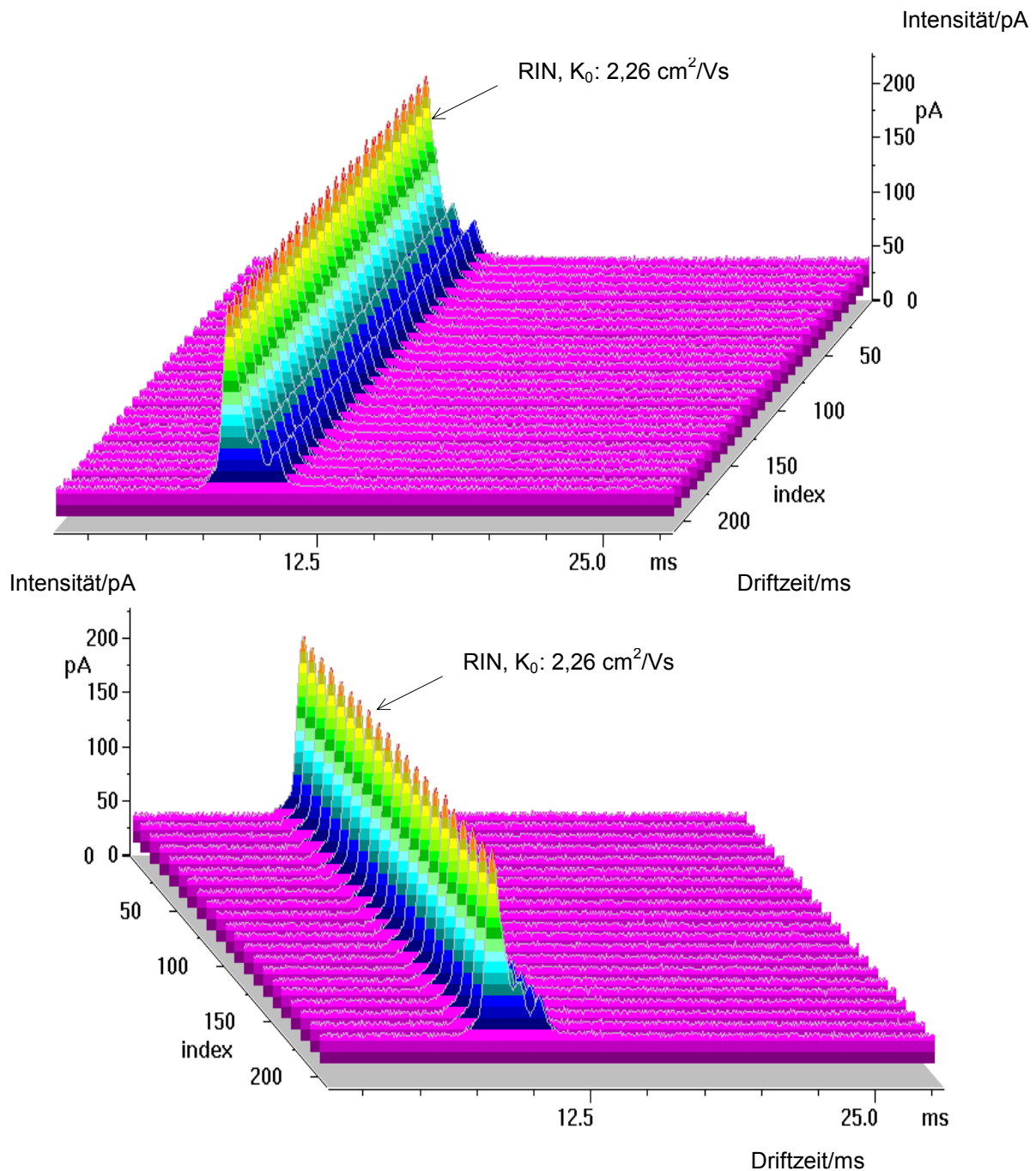
Die Vorversuche unter Laborbedingungen ergaben, daß TDI als eine sehr typische Komponente für eine beginnende thermische Zersetzung der PUR-Absorber empfindlich detektiert werden kann. Zur Überprüfung der Detektierbarkeit von TDI unter Realbedingungen wurde das Spektrometer in der EMV-Halle im Volkswagenwerk in Wolfsburg getestet. Das Gerät wurde am Abluftsammler über der Halle installiert. An dieser Stelle laufen alle 10 Abluftrohre zusammen. Durch kontinuierliche Spektrenaufnahme mit Meßintervallen von vier Sekunden wurde zunächst die Abluft der Hallenatmosphäre unter Betriebsbedingungen und im Ruhezustand gemessen. Hierbei konnten weder TDI noch andere typische Komponenten detektiert werden.

Nach der Aufnahme der Untergrundspektren wurden in der Mitte der Halle in einem Röhrenofen 1,3 g Absorbermaterial thermisch zersetzt. Der Ofen wurde dabei langsam auf 250°C erhitzt. Unmittelbar zwei Minuten nach der Entstehung erster Dämpfe bei einer Temperatur von 230°C, konnte TDI bei einer Driftzeit von 12,78 ms und einer Ionenmobilitätskonstanten von 1,46 cm<sup>2</sup>/Vs als gut aufgelöstes Signal nachgewiesen werden. Nach der Spülung des Gerätes und der Reinigung der Hallenatmosphäre durch starke Abluft wurden nochmals 1,3 g Absorbermaterial im vorgeheiztem Ofen zersetzt. Auch hier konnte TDI nach zwei Minuten sicher nachgewiesen werden.

Nach der erneuten Reinigung der Umgebungsluft in der EMV-Halle wurde das Spektrometer für mehrere Stunden am Abluftsystem belassen und die Hallenatmosphäre kontinuierlich gemessen. In diesem Versuch sollte sich zeigen, ob während der Störfestigkeitsuntersuchungen durch die HF-Strahlung der Sendeantennen gasförmige Substanzen detektiert werden können. Während dieser Zeit wurden alle relevanten Frequenzbereiche der Strahlung in sogenannten Blindmessungen ohne Prüfling durchfahren. Die Auswertungen der Messungen ergaben, daß weder TDI noch HCl oder HCN nachgewiesen werden konnten.

Für eine andauernde Überwachung der Raumlufte der EMV-Halle wurde das Spektrometer 14 Tage lang am Abluftsammler belassen. Die Software wurde so programmiert, daß alle 60 Sekunden ein Spektrum aufgezeichnet und automatisch abgespeichert werden konnte. Die Tätigkeiten im „Normalbetrieb“ der Halle (z.B. Bremstest, Motor-Leerlauf/Last, Störaussendung etc.) wurden mit Datum und Zeit protokolliert und mit den Analysendaten des IMS korreliert.

Abbildung 5.25 zeigt eine Spektrenfolge im „Ruhezustand“ der Halle in der Nacht. Sie zeigt über den gesamten Driftzeitbereich keine Fremdsubstanzen an.

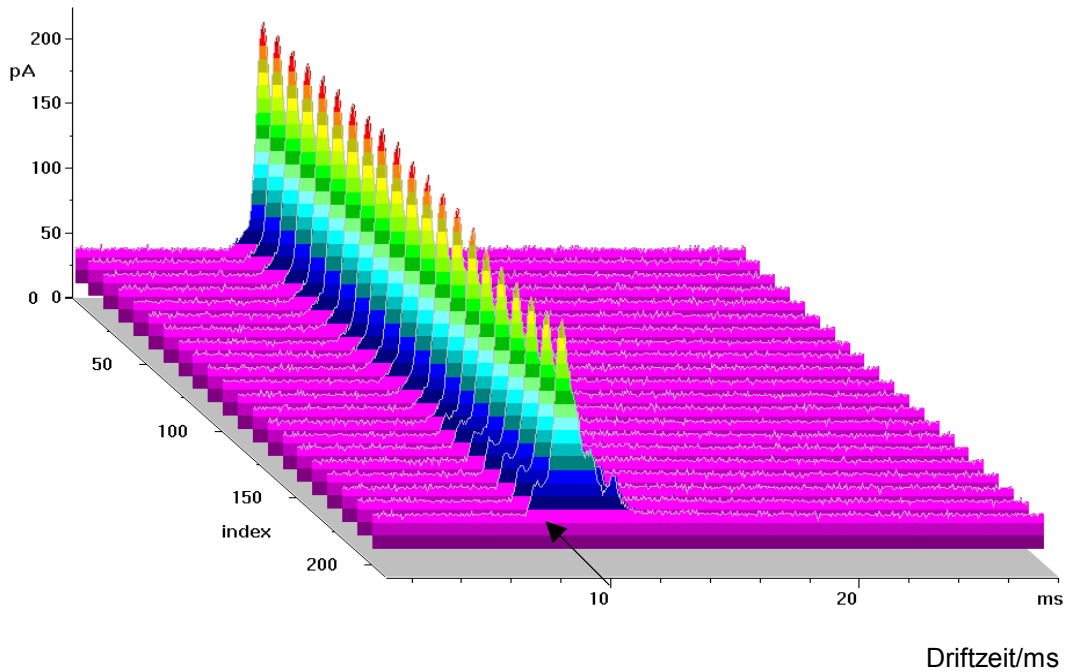


**Abb. 5.25** Untergrundspektren in der EMV-Halle im Ruhezustand  
Datum: 13.08.-14.08.96 von 21:36 Uhr- 01:05 Uhr

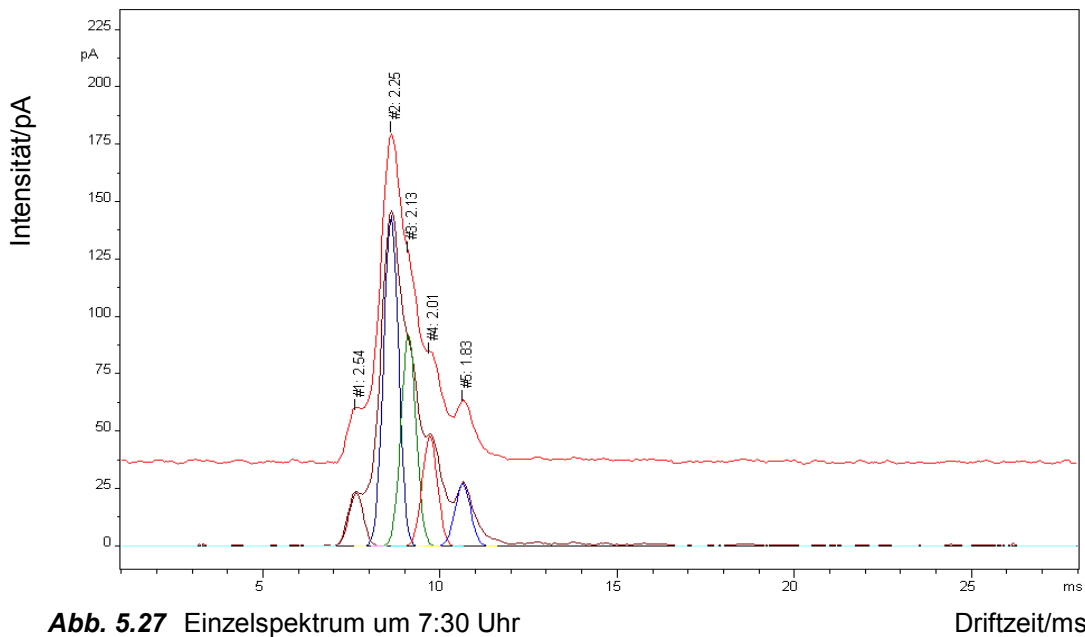
Am 14.08.96 wurde ein zusätzliches Signal über einen längeren Zeitraum detektiert. Laut Protokoll wurden in der Zeit von 6:30 Uhr bis 11:30 Uhr Leerlaufmessungen an einem A3 TDI, 66 kW durchgeführt.

Die Driftzeit dieser Ionen liegt bei 7.57 ms. Die Ionenmobilitätskonstante beträgt  $K_0 = 2.55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Abb.5.26 und 5.27). Der Intensitätstrend ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Die Identität dieser Ionen konnte unter diesen Bedingungen allerdings nicht geklärt werden.

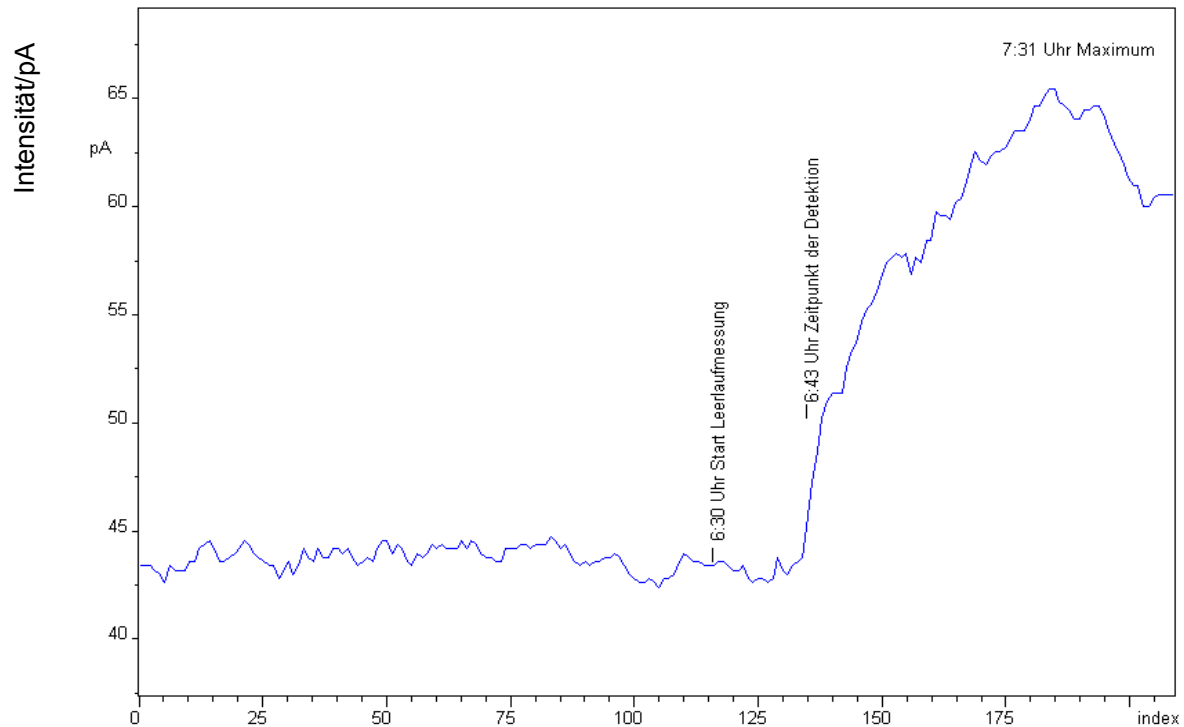
Intensität/pA



**Abb. 5.26** IMS-Monitoring : Leerlaufmessungen am A3 TDI, 66 kW  
 Datum: 14.08.96; Zeit: 4:30 Uhr - 8:03 Uhr



**Abb. 5.27** Einzelspektrum um 7:30 Uhr



**Abb. 5.28** Intensitätsverlauf der Produkt-Ionen bei  $K_0: 2,55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Die Auswertung der restlichen Spektren ergab, daß weder TDI noch irgendeine andere Fremdschubstanz in diesem Zeitraum detektiert wurde.

Die Vor-Ort Messungen in der EMV-Halle in Wolfsburg haben einerseits ergeben, daß TDI infolge der Zersetzung des Absorbermaterials empfindlich und mit hoher Ansprechgeschwindigkeit detektiert werden kann. Andererseits hat das 14 tägige Monitoring gezeigt, daß sowohl im „Ruhezustand“ als auch unter Betriebsbedingungen keine Störkomponenten auftraten, die den Nachweis von TDI beispielsweise durch Peaküberlagerungen stören.

Um die Leistungsfähigkeit des IMS als spezifischen Detektor für TDI analytisch bewerten zu können, müssen die Kriterien Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie Störeinflüsse berücksichtigt werden.

Aus einigen wenigen Artikeln der Literaturstudie ist bekannt, daß der Luftfeuchtegehalt einen Einfluß auf die Reaktant-Ionen und auf den Nachweis von Einzelschubstanzen haben kann [46,116, 175-177]. Da dieser Einfluß speziell auf den Nachweis von TDI noch nicht geklärt ist, sollen die nachfolgenden Kalibrationsmessungen bei unterschiedlichen Luftfeuchtegehalten im Dosiergas durchgeführt werden.

## 5.1.7 Kalibrationsmessungen von TDI unter Berücksichtigung der relativen Luftfeuchtigkeit

### 5.1.7.1 Einfluß der relativen Luftfeuchte auf die Reaktant-Ionen

Mit der unter 4.1.8 beschriebenen Apparatur wurden verschiedene relative Luftfeuchten (r.F.) zwischen 0 und 80% generiert und der Einfluß dieser auf das Untergrundsignal von gereinigter Laborluft untersucht.

Unter Beibehaltung des Dosiergasflusses (0,54 ml/min) wurden die in Tabelle 5.8 aufgeführten Trägergasflüsse durch das Nafionrohr eingestellt. Nach einer Einstellzeit von ca. 30 min blieb der Feuchtwert konstant. Die Feuchtwerte und die Temperaturen wurden alle 20 Sekunden aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf dieser Werte ist in Abbildung 5.29 graphisch dargestellt. Hierin sind die einzelnen Plateaus bei den konstanten Feuchtwerten deutlich erkennbar. Zu diesem Zeitpunkt wurden jeweils 50 IMS-Spektren mit einer Meßrate von 5 Sekunden bei negativer Hochspannung und einer Gitteröffnungszeit von 300  $\mu$ s registriert.

Die Intensität der Reaktant-Ionen in Abhängigkeit von der rel. Feuchte ist in Abb. 5.30 dargestellt. Wie aus dem Intensitätsverlauf hervorgeht, nimmt die Intensität bei einer jeweiligen Erhöhung der Luftfeuchtigkeit um 9-12% kontinuierlich ab. Bei Luftfeuchten um 80% ist die Intensität der Reaktant-Ionen von ursprünglich 262 pA auf 195 pA bei 4,2% r.F. gesunken. Das bedeutet eine Herabsetzung der Zahl zur Verfügung stehenden negativen Reaktant-Ionen um 25%. Die instrumentellen Parameter sind in Tab. 5.9 aufgeführt.

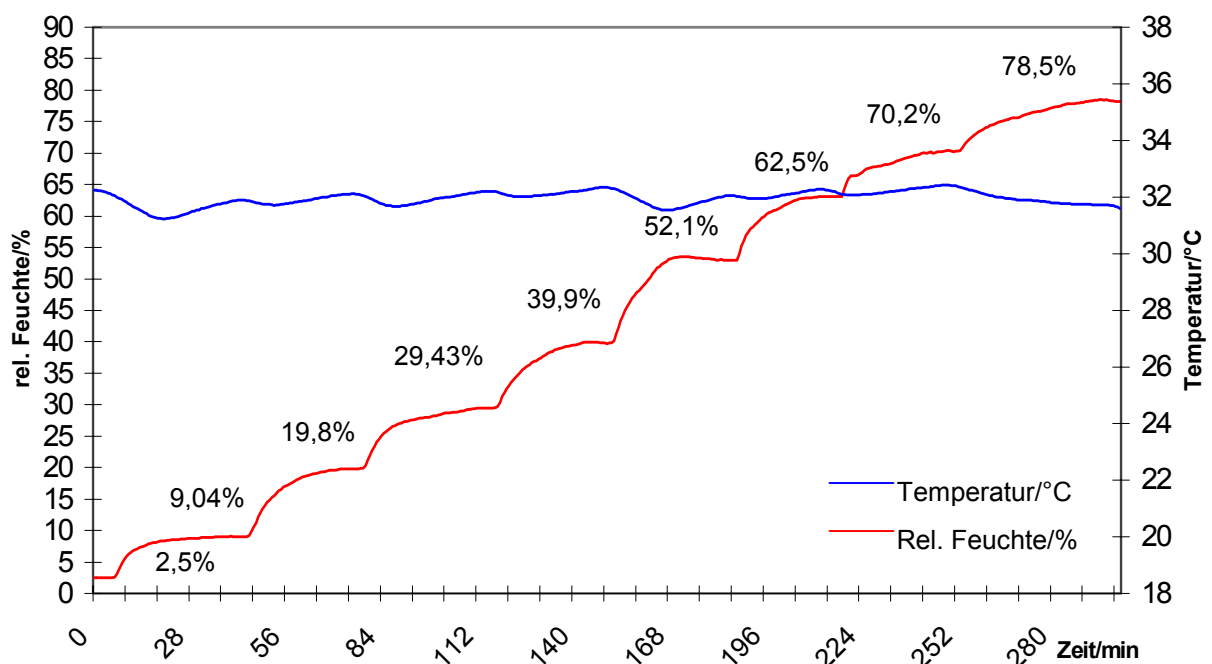
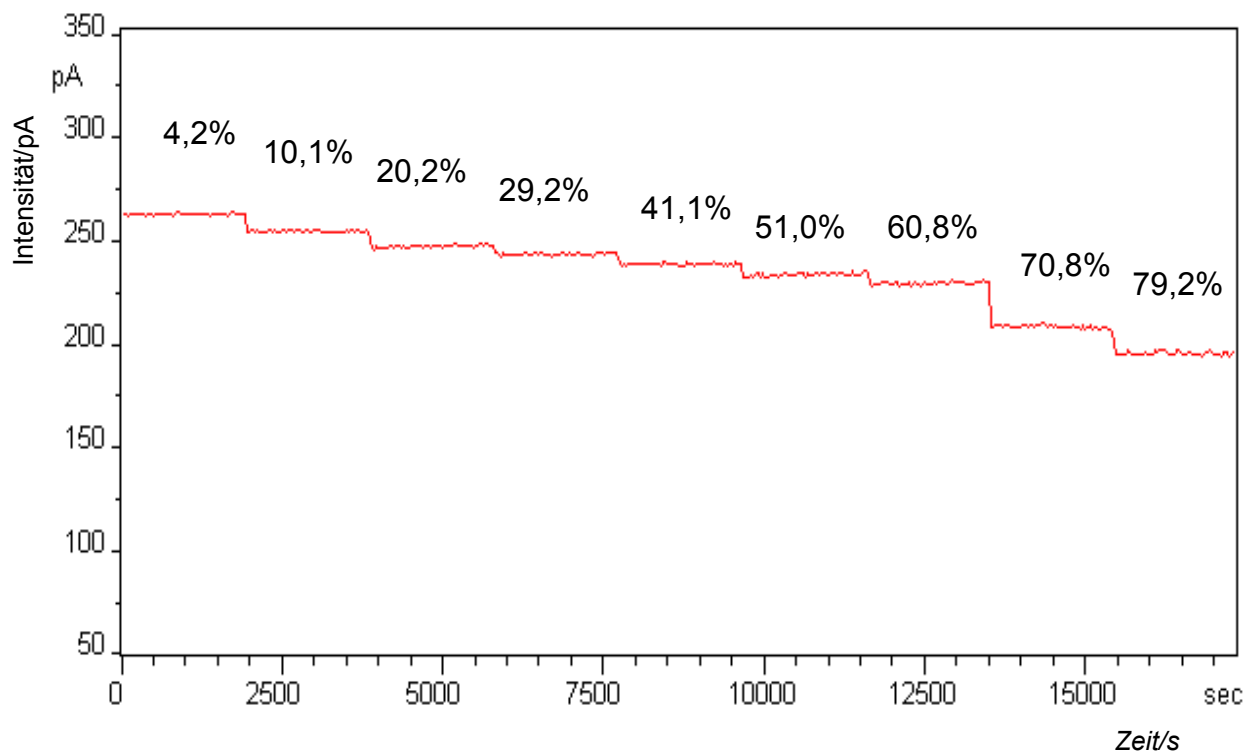


Abb. 5.29 Änderung der relativen Luftfeuchte durch Variation des Trägergases

**Tab. 5.8** Einstellungen der rel. Feuchte durch Variation des Trägergases

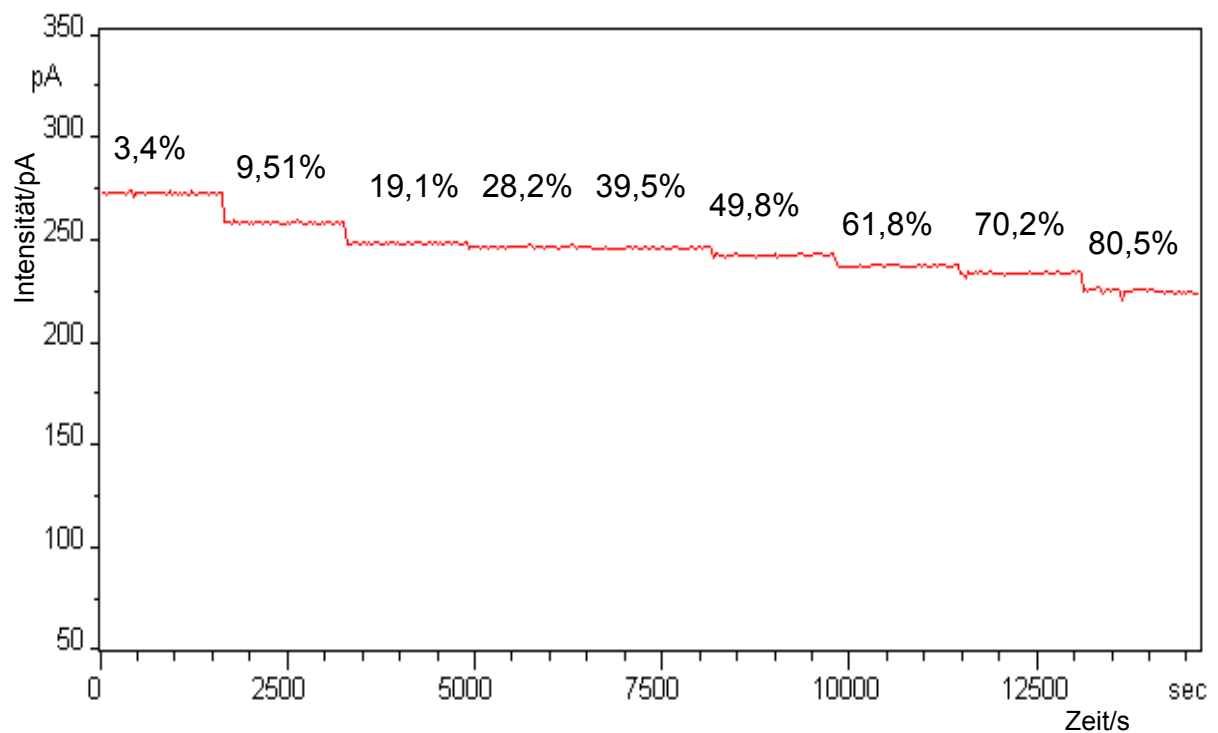
Trägergas/l/min	Dosiergas/l/min	rel. Feuchte/%
0	0,54	2,5
0,11	0,54	9,04
0,24	0,54	19,8
0,35	0,54	29,4
0,47	0,54	39,9
0,63	0,54	52,1
0,81	0,54	62,5
1,06	0,54	70,2
1,33	0,54	78,5

**Abb.5.30** Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Intensität der Reaktant-Ionen bei negativer Hochspannung**Tab. 5.9** IMS-Parameter zu Abb. 5.30

<b>Akkumulation</b>	20	<b>Gitteröffnungszeit</b>	300 $\mu$ s	<b>Spannung</b>	-1482,4 V
<b>Driftraumtemperatur</b>	54,7°C	<b>Membrantemperatur</b>	80,3°C	<b>Meßrate</b>	5 s

**Tab.5.10** Ergebnisse der Feuchtemessungen mit negativer Hochspannung

relative Feuchte/%	Intensität/pA: RIN $K_0$ : 2,29 cm <sup>2</sup> /Vs	RIN Standard- Abweichung/pA	RIN relative Standardabweichung/% RSA	Anzahl Spektren n
4,2	261,86	0,5026	0,19	50
10,1	254,1	0,6025	0,24	50
20,2	246,89	0,5975	0,24	50
29,2	242,58	0,5575	0,23	50
41,1	238,24	0,4947	0,21	50
51	232,71	0,7502	0,32	50
60,8	229,01	0,6689	0,29	50
70,8	207,44	0,8519	0,41	50
79,2	194,85	0,7952	0,41	50

**Abb. 5.31** Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Intensität der Reaktant-Ionen bei positiver Hochspannung**Tab. 5.11** IMS-Parameter zu Abb. 5.31

<b>Akkumulation</b>	20	<b>Gitteröffnungszeit</b>	300 µs	<b>Spannung</b>	+1482,4 V
<b>Driftraumtemperatur</b>	54,7°C	<b>Membrantemperatur</b>	80,3°C	<b>Meßrate</b>	5 s

Das Reaktant-Ionen-Signal bei positiver Hochspannung nimmt gegenüber dem negativen Produkt-Ionen-Signal mit zunehmender Feuchte weniger stark ab. Abbildung 5.30 zeigt, daß bei Luftfeuchten um 80% die Intensität von ursprünglich 271,6 pA lediglich um 47,7 pA bei 3,4% r.F. zurückgeht. Das bedeutet eine Herabsetzung der Zahl zur Verfügung stehenden Reaktant-Ionen im „positiven mode“ um 17,6%.

**Tab. 5.12** Ergebnisse der Feuchtemessungen mit positiver Hochspannung

relative Feuchte/%	Intensität/pA: RIP $K_0$ : 2,12 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	RIN Standard- Abweichung/pA	RIN relative Standardabweichung/% RSA	Anzahl Spektren n
3,4	271,6	0,7689	0,28	50
9,51	257,63	0,5179	0,20	50
19,1	247,67	0,4780	0,19	50
28,2	245,63	0,5258	0,21	50
39,5	244,82	0,5104	0,21	50
49,8	241,53	0,5006	0,21	50
61,8	236,3	0,4964	0,21	50
70,2	232,73	0,5562	0,24	50
80,5	223,87	0,9634	0,43	50



### 5.1.7.2 Einfluß der relativen Luftfeuchte auf den Nachweis von TDI

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des IMS als spezifischen Detektor für TDI wurden die Arbeitsbereiche und die Nachweisgrenzen mit Hilfe von selbst gefertigten Permeatoren (s. Kap.4.1.7) bestimmt. Die Methode der Permeation ermöglichte es, auf einfache und kostengünstige Weise über einen Testgasstrom mit konstanter Konzentration an TDI zu verfügen.

#### Charakterisierung der TDI-Permeatoren

Die Stabilitäten der Permeationsraten wurden über einen Zeitraum von 5 Monaten verfolgt. Die Massenverluste und die entsprechenden Permeationsraten wurden dabei 1-2 mal pro Woche ermittelt. In Abbildung 5.32 sind die zeitlichen Permeationsverläufe der einzelnen TDI-Permeatoren graphisch dargestellt. Die mittleren Permeationsraten wurden mittels linearer Regression bestimmt und sind in Tabelle 5.13 aufgeführt. Die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 2,9 und 5,7%. Die Permeationsraten können somit als konstant angesehen werden.

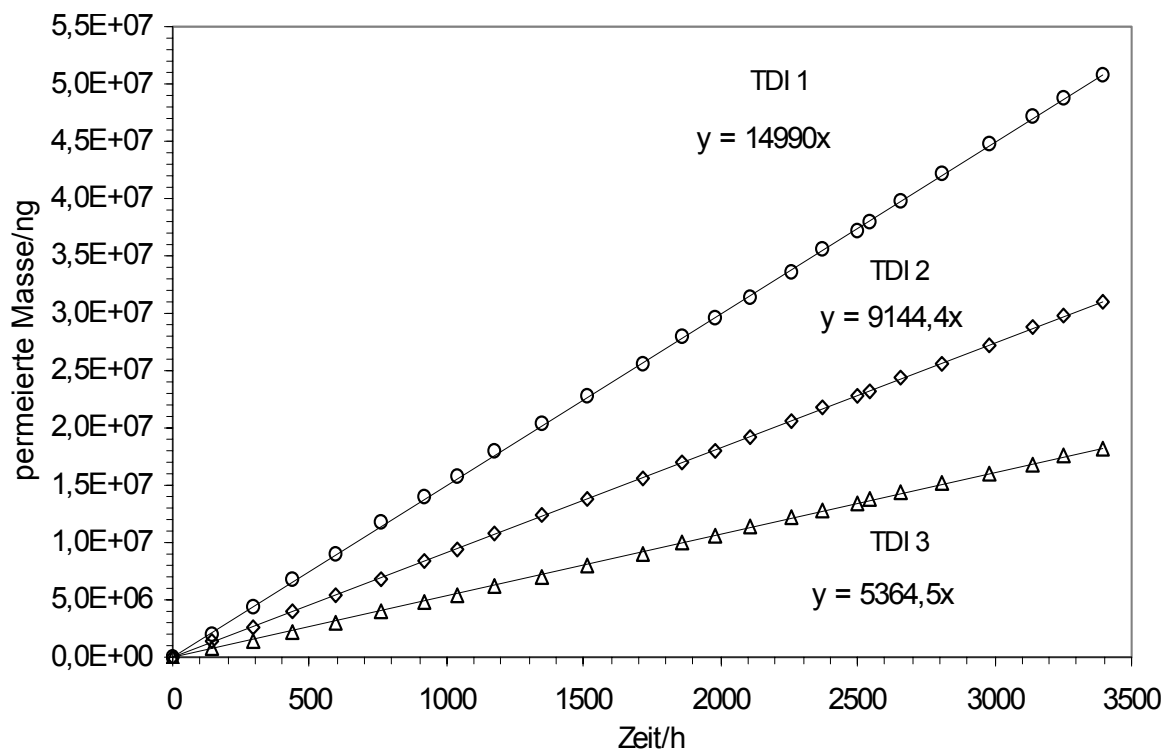
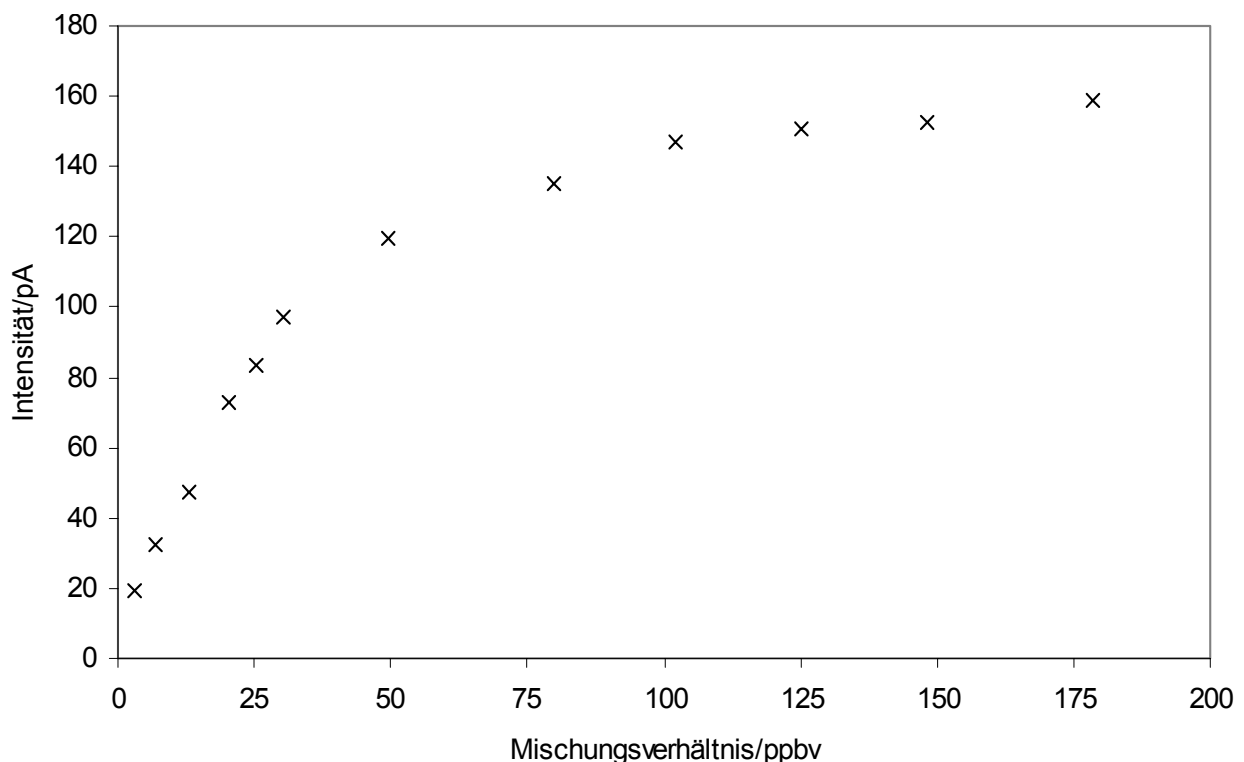


Abb. 5.32 Permeationsverläufe der verwendeten TDI-Permeatoren

Tab. 5.13 Mittlere Permeationsraten der verwendeten TDI-Permeatoren

Permeator	Permeationsrate/ng/min	rel. Standardabw./%	Länge Permeator/mm
TDI 1	249,8	4,8	84,5
TDI 2	152,4	2,9	52,3
TDI 3	89,4	5,7	28,0

Mit Hilfe der Kombination der Permeationsapparatur (Abb. 4.1.7.2) und des in Abbildung 4.1.8.1 dargestellten Aufbaus wurden die Kalibrationen für TDI (2,4-Isomer, 98%, Aldrich) zwischen 2,5% und 70% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Als Verdünnungsgas wurde über Aktivkohle und Molekularsieb (4Å) gereinigte und trockene Laborluft verwendet. Der Gasfluß durch die Permeationskammer betrug in jedem Fall 400 ml/min. Durch Variation des Grundgasstromes wurden die Mischungsverhältnisse und Gaskonzentrationen nach Gleichung (4.3) bzw. (4.4) eingestellt. Zu jedem eingestellten Mischungsverhältnis wurden insgesamt 50 Einzelspektren mit einer Scanzeit von 5 Sekunden aufgezeichnet und der Mittelwert der Intensitäten zur Berechnung der Kalibrierfunktionen herangezogen. In Abbildung 5.33 ist der Intensitätsverlauf der Produkt-Ionen von TDI in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (ppb<sub>v</sub>) exemplarisch für 50% relative Luftfeuchtigkeit dargestellt. Die Mittelwerte der Intensitäten und die entsprechenden Standardabweichungen sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.



**Abb. 5.33** Intensität der Produkt-Ionen von TDI als Funktion des Mischungsverhältnisses bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit.

Auffällig ist die erhöhte Empfindlichkeit im unteren Konzentrationsbereich bis ca. 30 ppb<sub>v</sub>. In diesem Bereich besteht eine lineare Abhängigkeit der Signalintensität vom Mischungsverhältnis. Ab ca. 30 ppb<sub>v</sub> verläuft die Kurve nicht mehr linear. Die Empfindlichkeit nimmt kontinuierlich ab, bis bei ca. 180 ppb<sub>v</sub> die Sättigung erreicht ist.

**Tab. 5.14** Kalibrationsergebnisse von Toluendiisocyanat (TDI) bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit.  
Zu jedem Meßpunkt wurden 50 Einzelspektren aufgenommen.

Mischungs- verhältnis/ ppb <sub>v</sub>	Konzentration µg /m <sup>3</sup>	Intensität/pA K <sub>0</sub> : 1,46 cm <sup>2</sup> /Vs	Standard- abweichung/ pA	rel.Standard- abweichung/% RSA
3,2	24,9	19,61	0,8436	4,30
7,1	55,2	32,11	0,7585	2,36
13,0	101,1	47,48	0,8519	1,79
20,3	157,8	72,67	0,7048	0,97
25,3	196,7	83,76	0,6654	0,79
30,4	236,4	97,2	0,7635	0,79
49,4	389,1	119,61	0,6507	0,54
80,0	622,0	134,95	0,6465	0,48
102,2	794,6	147,18	0,4388	0,30
125,1	972,7	150,67	0,5576	0,37
148,3	1153,0	152,53	0,5248	0,34
178,4	1387,1	159,11	0,4511	0,28

Der Trend der Konzentrationsverläufe ist für alle eingestellten Luftfeuchten ähnlich. Bis ca. 30 ppb<sub>v</sub> steigen die Intensitäten linear an. Die Sättigung ist in allen Fällen bei ca. 180-190 ppb<sub>v</sub> erreicht und die Reaktant-Ionen sind vollständig „verbraucht“. Die Intensitäten der Produkt-Ionen bleiben auch über 200 ppb<sub>v</sub> konstant.

Unterschiede in den Kalibrationskurven liegen in ihren Steigungen im linearen Bereich. Dieses verdeutlicht Abb.5.34. Danach ändern sich die Empfindlichkeiten mit dem Feuchtegehalt der Umgebungsluft offensichtlich nicht linear. Während man von 2,5% r.F. bis 10% r.F. eine Absenkung der Empfindlichkeit beobachtet, nimmt diese zwischen 20% r.F. und 50% r.F. kontinuierlich zu, bis bei 50% r.F. ein Maximum erreicht wird. Auf einer weiteren Erhöhung des Wassergehaltes folgt eine erneute Absenkung der Empfindlichkeit.

Die relativen Standardabweichungen (s.Tabelle 5.15) liegen mit Ausnahme der Messergebnisse von 3,2 ppb<sub>v</sub> TDI bei 2,5%, 10% und 20% r.F. deutlich unter 5%.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden nach der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32634 (Gleichungen 4.11-4.12) berechnet. Sie werden bei gleicher Anzahl an Kalibrierdaten lediglich durch den Quotienten aus Reststandardabweichung  $S_y$  und der Empfindlichkeit  $m$  bestimmt. Aus den Daten der Tabelle 5.16 geht hervor, daß bei relativen Luftfeuchten um 50% die bezüglich Nachweis- und Bestimmungsgrenzen günstigsten Verhältnisse für den Nachweis von Toluendiisocyanat vorliegen. Abgesehen von rel. Luftfeuchten unter 10%, liegen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sehr nahe beieinander.

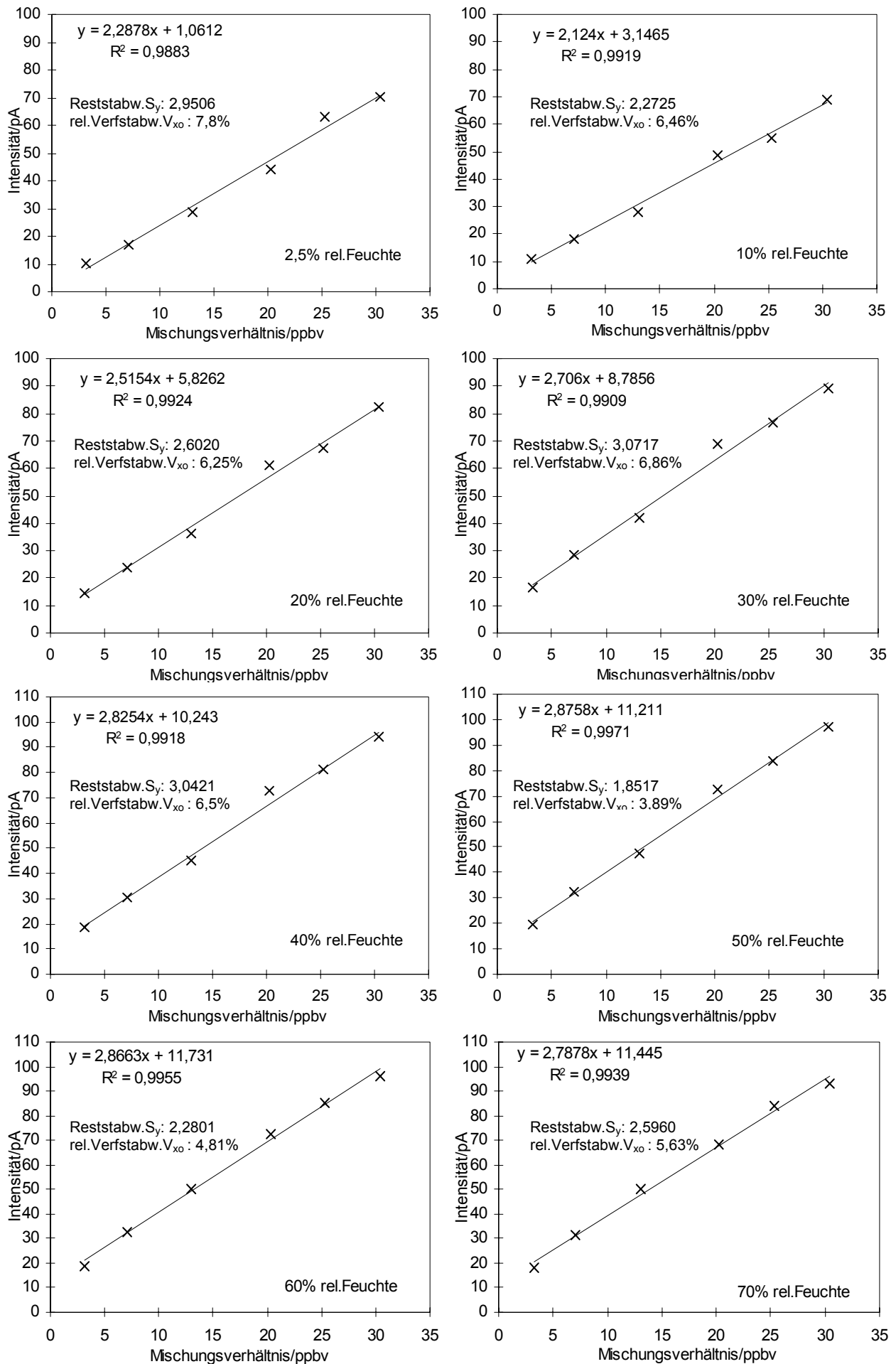


Abb. 5.34 Kalibrierkurven für TDI bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten im linearen Bereich.

**Tab. 5.15** Kalibrationsergebnisse von TDI im linearen Bereich bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die Berechnung der Funktionen geht aus den Gleichungen (4.7-4.10) hervor.

Mischungsverhältnis/ ppb <sub>v</sub>	Konzentration/ µg/m <sup>3</sup>	Intensität/pA K <sub>0</sub> 1,46 cm <sup>2</sup> /Vs	Standardab- weichung s	rel. Standard- abweichung/% RSA	Anzahl der Messungen n
<b>2,5%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,2878 (\pm 0,3453) x + 1,0612 (\pm 6,6215)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	10,33	0,7518	7,27	50
7,1	55,2	17,01	0,7850	4,61	50
13,0	101,1	28,49	0,7938	2,74	50
20,3	157,8	44,19	0,8636	1,95	50
25,3	196,7	62,96	0,7089	1,13	50
30,4	236,4	70,16	0,7983	1,14	50
<b>10%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,124 (\pm 0,2660) x + 3,1465 (\pm 5,0998)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	11,06	0,7175	6,49	50
7,1	55,2	18,39	0,7009	3,81	50
13,0	101,1	27,99	0,7569	2,70	50
20,3	157,8	48,71	0,6570	1,35	50
25,3	196,7	54,78	0,8629	1,58	50
30,4	236,4	68,66	0,8129	1,18	50
<b>20%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,5154 (\pm 0,3045) x + 5,8262 (\pm 5,8394)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	14,33	0,7661	5,35	50
7,1	55,2	23,73	0,6902	2,90	50
13,0	101,1	36,05	0,8581	2,34	50
20,3	157,8	60,91	0,7172	1,18	50
25,3	196,7	67,33	0,6763	1,0	50
30,4	236,4	82,39	0,6650	0,81	50
<b>30%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,706 (\pm 0,3595) x + 8,7856 (\pm 6,8934)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	16,56	0,7167	4,33	50
7,1	55,2	28,46	0,6955	2,44	50
13,0	101,1	41,89	0,7323	1,75	50
20,3	157,8	68,99	0,7840	1,14	50
25,3	196,7	76,49	0,8175	1,07	50
30,4	236,4	89,03	1,3588	1,53	50
<b>40%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,8254 (\pm 0,3560) x + 10,243 (\pm 6,8270)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	18,71	0,7738	4,14	50
7,1	55,2	30,21	0,7695	2,54	50
13,0	101,1	45,12	0,9501	2,11	50
20,3	157,8	72,93	0,8058	1,10	50
25,3	196,7	80,98	0,7831	0,97	50
30,4	236,4	94,07	0,7643	0,81	50
<b>50%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,8758 (\pm 0,2167) x + 11,211 (\pm 4,1554)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	19,61	0,8436	4,30	50
7,1	55,2	32,11	0,7585	2,36	50
13,0	101,1	47,48	0,8519	1,79	50
20,3	157,8	72,67	0,7048	0,97	50
25,3	196,7	83,76	0,6654	0,79	50
30,4	236,4	97,20	0,7635	0,79	50

Fortsetzung der Tabelle 5.15

Mischungsverhältnis/ ppb <sub>v</sub>	Konzentration/ µg/m <sup>3</sup>	Intensität/pA K <sub>0</sub> 1,46 cm <sup>2</sup> /Vs	Standardabweichung s	rel. Standardabweichung/% RSA	Anzahl der Messungen n
<b>60%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,8663 (\pm 0,2696) x + 11,731 (\pm 5,1170)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	18,53	0,8378	4,50	50
7,1	55,2	32,68	0,7247	2,22	50
13,0	101,1	50,33	0,7292	1,45	50
20,3	157,8	72,23	0,8341	1,15	50
25,3	196,7	85,03	0,6922	0,81	50
30,4	236,4	96,21	0,84948	0,88	50
<b>70%±0,2 r.F.</b>	Funktion: $y = 2,7878 (\pm 0,3038) x + 11,445 (\pm 5,8260)$ ; [P=0,95 ; f=4]				
3,2	24,9	17,9	0,7651	4,27	50
7,1	55,2	31,57	0,7981	2,53	50
13,0	101,1	50,29	0,8125	1,62	50
20,3	157,8	68,29	0,7913	1,16	50
25,3	196,7	84,23	0,8657	1,03	50
30,4	236,4	93,22	0,8091	0,87	50

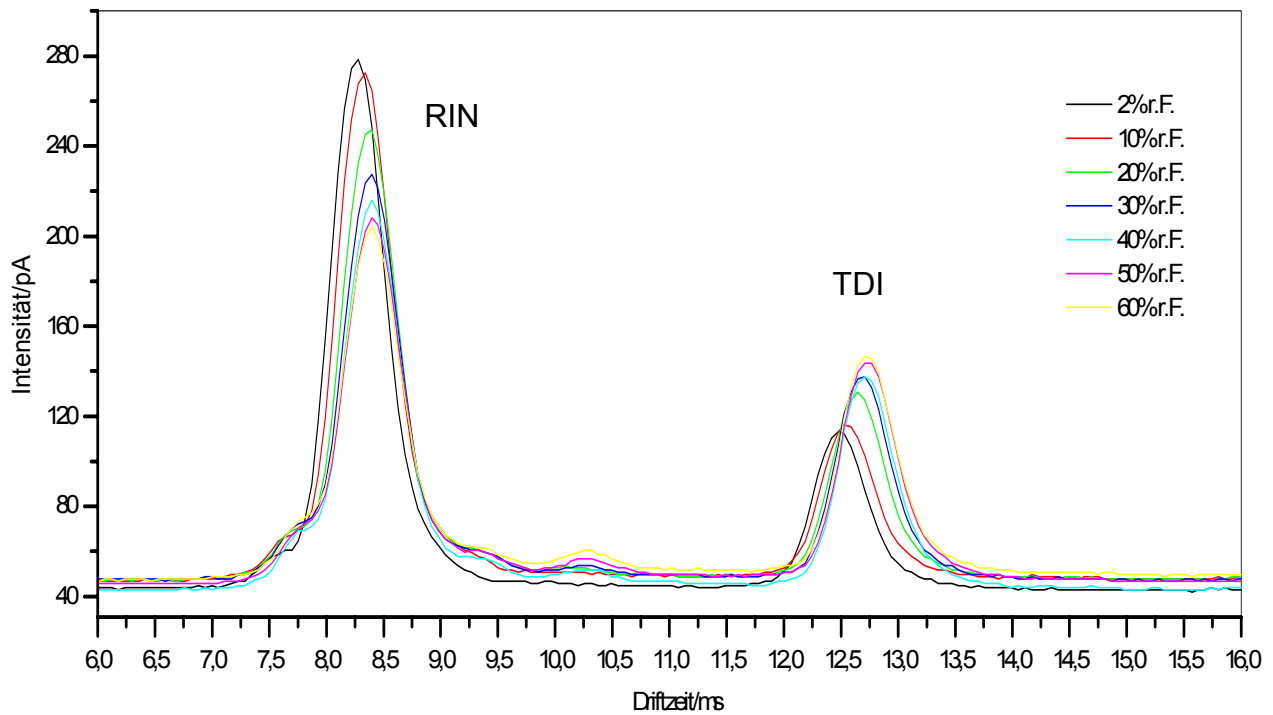
**Tab. 5.16** Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von TDI bei unterschiedlichen rel. Luftfeuchten.  
Die Berechnungen erfolgten nach der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32634

Rel. Feuchte/ %	Reststabweichung S <sub>y</sub>	rel. Verfabstabweichung V <sub>xo</sub>	Nachweisgrenze X <sub>NG</sub>		Bestimmungsgrenze X <sub>BG</sub>	
			ppb <sub>v</sub>	µg/m <sup>3</sup>	ppb <sub>v</sub>	µg/m <sup>3</sup>
2,5±0,2	2,9506	7,8%	3,4	26,4	10,2	79,3
10±0,2	2,2725	6,46%	2,8	21,8	8,4	65,3
20±0,2	2,6020	6,25%	2,7	21,0	8,1	63,0
30±0,2	3,0717	6,86%	3,0	23,3	9,0	70,0
40±0,2	3,0421	6,5%	2,8	21,8	8,4	65,3
50±0,2	1,8517	3,89%	1,7	13,2	5,1	39,7
60±0,2	2,2801	4,81%	2,1	16,3	6,3	49,0
70±0,2	2,5960	5,63%	2,4	18,7	7,2	56,0

Die Signallagen von Reaktant- und Produkt-Ionen verschieben sich geringfügig mit zunehmender Luftfeuchte zu längeren Driftzeiten bzw. größeren Mobilitäten. Dieser Trend ist in Abb. 5.35 dargestellt und ist auf eine zunehmende Addukt-Bildung der Ionen mit freien Wassermolekülen zurückzuführen.

Die Kalibrationsergebnisse zeigen, daß abgesehen von relativen Luftfeuchten unter 10% die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sehr nahe beieinander liegen.

Für eine Überwachung von TDI in EMV-Hallen haben schwankende Luftfeuchten zwischen 20 und 70% nur einen sehr geringen Einfluß auf den Nachweis von TDI.

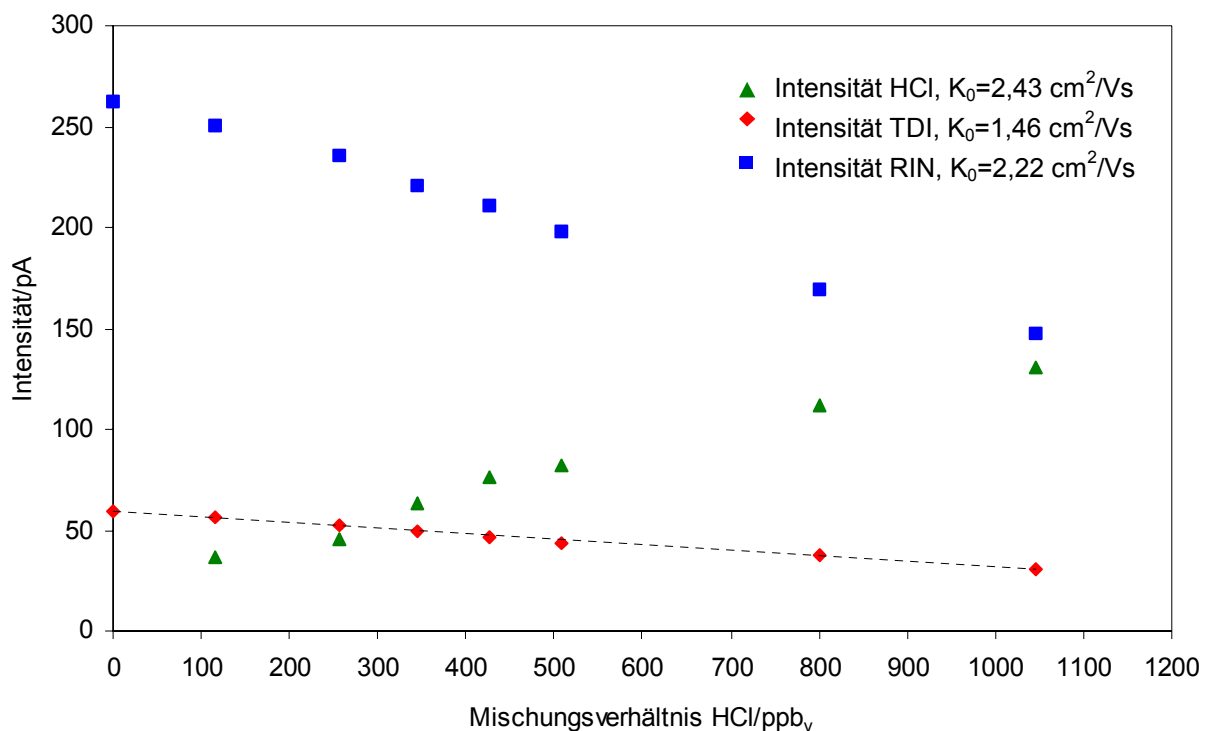


**Abb. 5.35** Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Signallage von Reaktant- und Produkt-Ionen von TDI bei einem Mischungsverhältnis von 30,4 ppb<sub>v</sub>

### 5.1.7.3 Einfluß von Chlorwasserstoff auf den Nachweis von TDI

Aus den analytischen Untersuchungen zum thermischen Abbau der PUR-Absorber geht hervor, daß neben TDI auch Chlorwasserstoff bei der thermischen Zersetzung entsteht. Da beide Komponenten ausschließlich im negativen Modus detektiert werden und prinzipiell mit einer Konkurrenzreaktion zu rechnen ist, soll dieser Einfluß der Querempfindlichkeit genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zu einer konstanten Konzentration von 15 ppb<sub>v</sub> TDI unterschiedliche Konzentrationen an Chlorwasserstoff zugemischt. Chlorwasserstoff bildet bei 55°C im Spektrum einen Peak bei Driftzeiten um 7,7 ms und hat eine Ionenmobilitätskonstante von 2,43 cm<sup>2</sup>/Vs. Das Signal wird durch eine Clusterung von Chlorid-Ionen und freien Wassermolekülen hervorgerufen.

Der Verlauf der Signalintensitäten ist in Abb. 5.36 dargestellt. Demnach verringert sich die Intensität des TDI-Signals kontinuierlich von 60 pA ohne HCl-Zumischung bis auf 30 pA bei einer Zumischung von 1046 ppb<sub>v</sub> HCl-Gas.



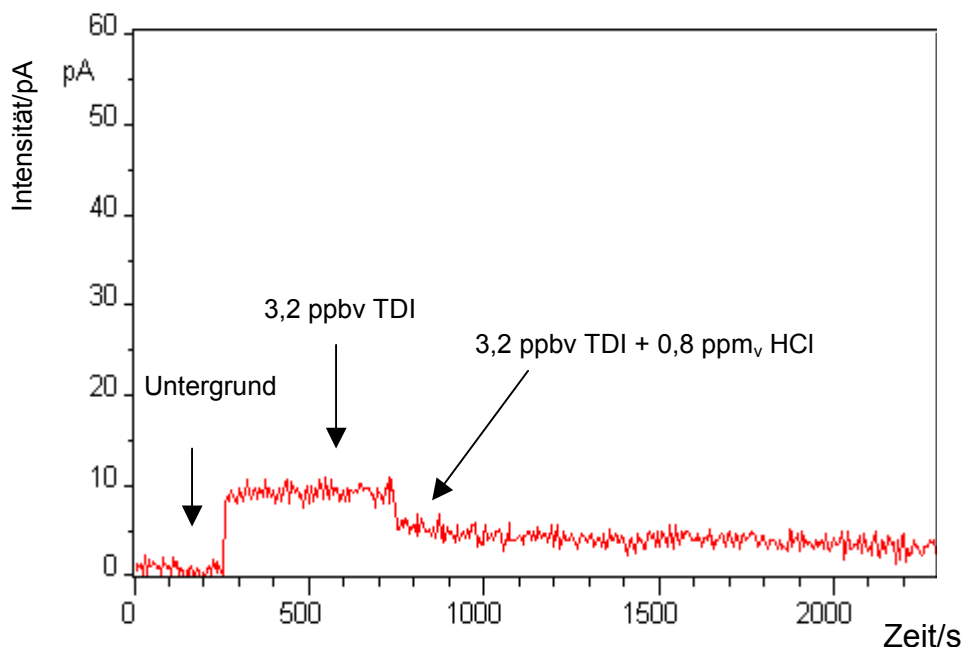
**Abb. 5.36** Verlauf der Signalintensitäten von Reaktant- und Produkt-Ionen von TDI und Chlorwasserstoff. Die Konzentration von Toluendiisocyanat betrug konstant 15 ppb<sub>v</sub>. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 40%.

Der Verlauf zeigt, daß auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von HCl und TDI beide Komponenten qualitativ richtig erkannt werden. Genaue quantitative Aussagen sind jedoch nicht mehr möglich, was allerdings unter dem Aspekt der Brandfrühdetektion auch nicht erforderlich scheint.



Dennoch gilt, daß unter diesen Bedingungen eine Verschlechterung des Nachweisvermögens von TDI eintreten kann. Eine Konzentration von 0,8 ppm<sub>v</sub> HCl beeinflusst das Signal von TDI bei einer Konzentration von 3,2 ppb<sub>v</sub> derart, daß es bei einer kontinuierlichen Messung nicht mehr mit ausreichender Sicherheit aus dem Untergrund herausragt.

In Abbildung 5.37 ist der zeitliche Verlauf des Ionenstroms bei der Ionenmobilitätskonstanten der Produkt-Ionen von TDI dargestellt. Nach 250 Sekunden wurde 3,2 ppb<sub>v</sub> TDI zu einem neutralen Grundgasstrom dosiert. Die Intensität stellt sich durchschnittlich auf ca. 10 pA ein. Nach 750 Sekunden wurde 0,8 ppbv HCl zugemischt. Die Intensität des TDI-Signals fällt im Laufe der Zeit immer weiter ab, bis es schließlich nicht mehr aus dem Untergrund herausragt.



**Abb. 5.37** Intensitätsverlauf des TDI-Signals (3,2 ppb<sub>v</sub>) mit und ohne Zumischung von 0,8 ppm<sub>v</sub> Chlorwasserstoff

Die zugehörigen Einzelspektren sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

Dieses Beispiel verdeutlicht, daß in unbekanntem Matrices generell mit Querempfindlichkeiten zu rechnen ist. Quantitative Bestimmungen von Einzelkomponenten in Stoffgemischen sind ohne Trennung der Komponenten nicht möglich.

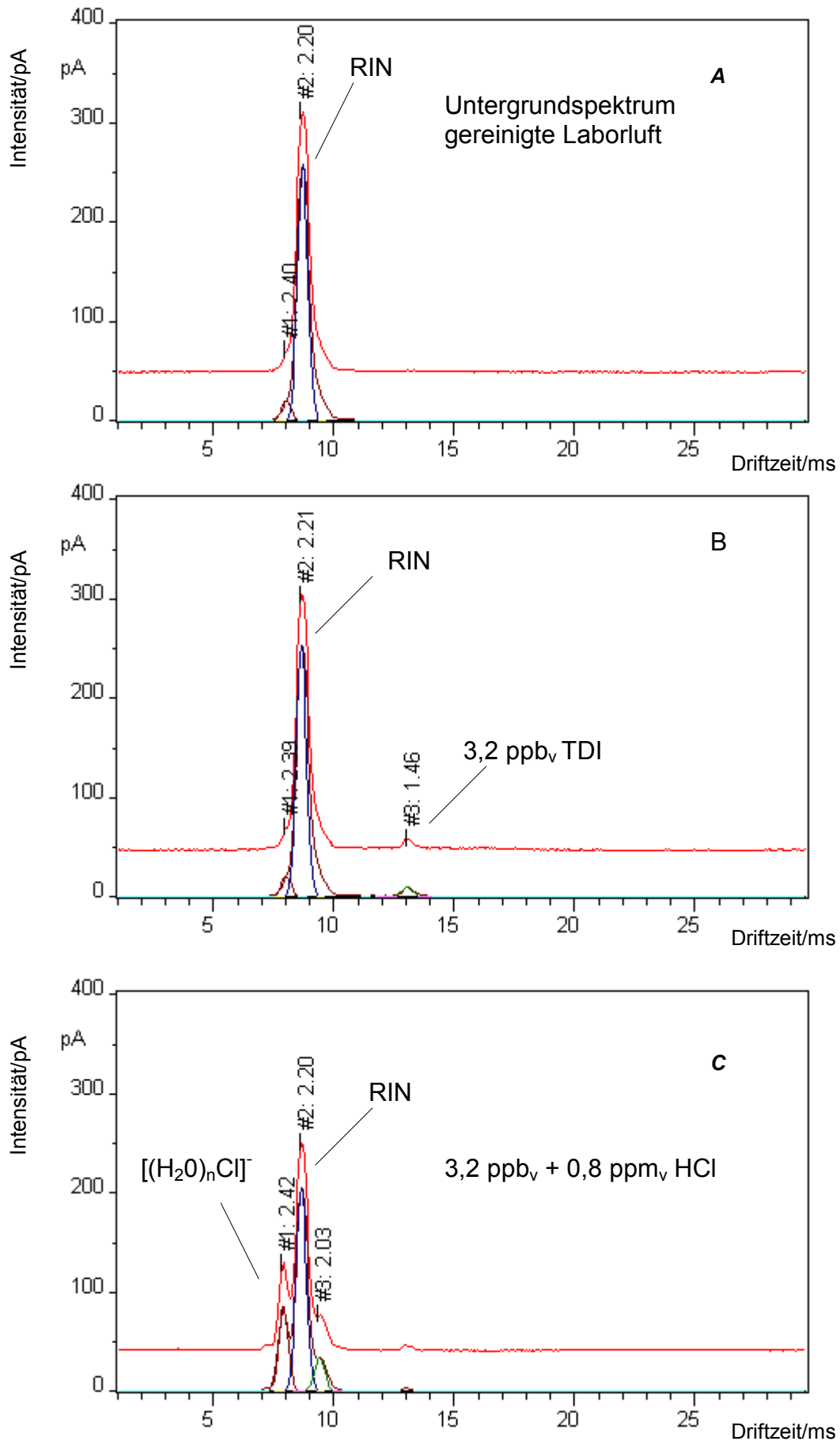


Abb. 5.38 A-C Einfluß von Chlorwasserstoff auf den Nachweis von TDI