

**Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem**

Heft 142

November 1971



**Methoden zur Konzentrationsmessung
von Methylbromid im Vorratsschutz**

Von

Dr. Richard Wohlgemuth

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Vorratsschutz, Berlin-Dahlem

Berlin 1971

*Herausgegeben
von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem*

Kommissionsverlag Paul Parey, Berlin und Hamburg
1 Berlin 61 (West), Lindenstraße 44-47

A. Einleitung

Methylbromid (CH_3Br) wird im Vorratsschutz zur Bekämpfung von Insekten in Nahrungs- und Futtermitteln weltweit eingesetzt. So steht es z.B. in Grossbritannien mit Abstand an der Spitze aller Begasungsmittel: Im Jahre 1966 wurden von insgesamt 248.514 t Nahrungs- und Futtermitteln allein 182.019 t (= 73 %) mit Methylbromid begast (Infestation Control 1969).

Auch bei Begasungen zu Zwecken der Pflanzenquarantäne wird Methylbromid häufig verwendet, da es infolge seiner geringen Wasserlöslichkeit zur Behandlung lebender Pflanzen in vielen Fällen gut geeignet ist (Monro 1969). In Deutschland hat Methylbromid bisher nicht die Bedeutung erlangt, die es in den angelsächsischen Ländern hat, doch wird es jetzt in grösserem Umfange zur Bodenentseuchung und im Bereich des Vorratsschutzes zur Mühlendurchgasung sowie zur Quarantänebegasung von pflanzlichen Rückständen der Ölgewinnung (Expeller) in Schuten angewandt. Hier hat es sich bisher als einziges geeignetes Mittel erwiesen, mit dem der unter Quarantäne stehende Khaprakäfer (*Trogoderma granarium* Ev.) bei den während der Einfuhrperiode herrschenden niederen Temperaturen vernichtet werden kann. Das Verfahren wurde von der Biologischen Bundesanstalt für verschalkbare Schuten geprüft und zur Begasung gesackter Expeller in Schuten (befristet bis zum 31.12.1974) zugelassen.

Der Erfolg einer solchen Begasung ist jedoch nur gesichert, wenn die Schute so gut abgedichtet ist, dass sich die Gasverluste während der Einwirkungszeit in den Grenzen halten, die bei der Ausarbeitung des Verfahrens zugrunde gelegt wurden. Da in der Praxis nicht auszuschliessen ist, dass undichte Stellen übersehen werden, erscheint es unerlässlich, die Gaskonzentration im Begasungsobjekt zu kontrollieren.

Das aufgezeigte Problem war der Anlass, die für die Arbeit in der Begasungspraxis*) geeigneten und unter den erschwerten Arbeitsbedingun-

*) Die Geräte werden ausschliesslich unter den Gesichtspunkten des Vorratsschutzes beurteilt. Allgemeine Eignungsprüfungen für Gaskonzentrationsmesser werden von der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, durchgeführt (Heinsohn 1970).

gen im Freiland anwendbaren Gaskonzentrations-Messverfahren auf ihre Vor- und Nachteile zu untersuchen. Es wurden dabei von vornherein alle Verfahren ausgeschlossen, die nicht sofort am Begasungsort eine Konzentrationsangabe liefern, da besonders bei Quarantänebegasungen in den Einfuhrhäfen der Warenfluss so wenig wie möglich behindert werden sollte. Dagegen erscheint es nicht erforderlich, von diesen Verfahren einen so hohen Grad der Exaktheit und Reproduzierbarkeit der Messwerte wie für wissenschaftliche Untersuchungen zu verlangen, sondern es genügt, wenn die Messmethode so zuverlässig ist, dass sie eine sichere Beurteilung des Begasungserfolges ermöglicht.

B. Experimenteller Teil

I. Gaskonzentrationsbestimmung durch physikalische Messverfahren

1. Messung der Wärmeleitfähigkeitsunterschiede von Methylbromid/Luft-Gemischen gegenüber reiner Luft

a) Physikalische Grundlage

Die Wärmeleitfähigkeit eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes wird durch $\lambda = \frac{\text{kcal}}{\text{m} \times \text{h} \times \text{Grad}}$ ausgedrückt, wobei ein hoher Wert von λ auf grosse Wärmeleitfähigkeit hinweist. Die Wärmeleitfähigkeit atmosphärischer Luft ist mit $\lambda = 0,022$ (bei 20°C) rund $3 \frac{1}{2}$ mal so gross wie die von Methylbromid mit $\lambda = 0,0006$ (bei $4,6^{\circ}\text{C}$). Die Wärmeleitfähigkeit der atmosphärischen Luft wird durch ihren Gehalt an Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf beeinflusst, so dass für exaktere Messungen diese Anteile entfernt werden müssen.

b) Messprinzip

In einem massiven Metallblock befinden sich zwei Bohrungen, durch die einerseits das Methylbromid/Luft-Gemisch, andererseits atmosphärische Luft geleitet wird. Innerhalb dieser Bohrungen umspülen die beiden Gasströme Widerstandsdrähte, die elektrisch erwärmt werden. Die Wärme wird durch die Messgase auf die Wandungen des Metallblockes übertragen. Haben die Mess-

gase eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit, d.h. führen sie die in den Heizdrähten freigesetzte Wärme verschieden schnell ab, so werden die Gleichgewichtstemperaturen zwischen Wärmeerzeugung in den Heizdrähten und Wärmeableitung zur Kammerwand verschieden hoch liegen. Da mit steigender Temperatur eines metallischen Leiters sein elektrischer Widerstand steigt, drückt sich die Temperaturdifferenz in einem Widerstandsunterschied zwischen den beiden Heizdrähten aus, was z.B. durch eine Brückenschaltung nach Wheatstone gemessen werden kann.

c) Messgeräte

Es wurden zwei Typen von Wärmeleitfähigkeitsmessgeräten untersucht, und zwar das

B & M Thermal Conductivity Meter

der Firma B. & M. Electronics Ltd., 61 Gatwick Road, Crawley, Sussex, Grossbritannien, in der Ausführung des Jahres 1961.

Fumiscop Jr.

der Firma Robert K. Hassler Co., Altadena, Calif., USA, in der Ausführung des Jahres 1968.

B & M Thermal Conductivity Meter

Bei diesem Gerät (Abb. 1) handelt es sich um ein hochwertiges Instrument mit beachtlicher Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messwerte. Es ist relativ gross (27 x 25 x 15 cm) und schwer (ca. 8 kg) und dürfte eher für den Laborbetrieb als für die Beanspruchung im Speicher und im Freiland geeignet sein. Es wird jedoch in Grossbritannien in der Praxis eingesetzt. Das Gerät hat eingebaute Batterien und ist daher netzunabhängig.

Die Messkala ist in μA geeicht, die Methylbromidkonzentration wird aus einer graphischen Darstellung entnommen. Zwei Messbereiche gestatten die Messung niedriger (0 - 60 g/m^3 CH_3Br) und hoher (0 - 125 g/m^3 CH_3Br) Gaskonzentrationen. Kohlendioxid und Wasserdampf werden in vorgeschalteten Gaswaschröhrchen an

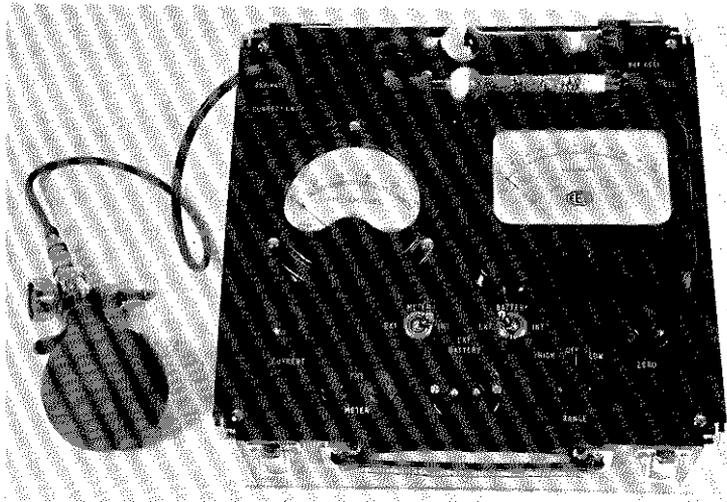


Abb. 1: Wärmeleitfähigkeitsmessgerät (Thermal Conductivity Meter) der Firma B. & M. Electronics Ltd.

Natronasbest gebunden, so dass sich unterschiedlicher Feuchtegehalt der Luft und abweichende CO_2 -Anteile, wie sie in nicht zu stark befallener Ware auftreten, auf das Messergebnis nicht auswirken.

Falls die Ware durch starken Schädlingsbefall oder hohe Feuchte erhitzt ist, kann jedoch der Kohlendioxidanteil bei entsprechender Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Messluft so hoch ansteigen, dass nach Absorption des Kohlendioxids in dem Gaswaschröhrchen der Anteil des Methylbromids am verbleibenden Restgas wesentlich erhöht ist (Heseltine 1961). Hierfür beschreibt Heseltine zwei Massnahmen, durch die auch in solchen Fällen die Gaskonzentration gemessen werden kann:

1. Die Nullpunkteinstellung erfolgt mit Luft aus dem be-
gasteten Objekt, der durch ein zusätzlich zwischengeschaltetes Gaswaschröhrchen mit Aktivkohle oder Silikagel das Methylbromid entzogen wurde. Zur Messung wird dann dieses Gaswaschröhrchen entfernt.

oder

2. Nachdem dem Gas/Luft-Gemisch durch das vorgeschaltete Natronasbest-Röhrchen Kohlendioxid und Wasser entzogen wurden, wird es über die Messkammer und dann durch ein zwischengeschaltetes Röhrchen mit Aktivkohle, in dem das Methylbromid zurückgehalten wird, in die Vergleichskammer geleitet. Der Wärmeleitfähigkeitsunterschied der Messluft in den beiden Kammern entspricht dann unabhängig von ihrem ursprünglichen Gehalt an Wasserdampf und Kohlendioxid der Konzentration des Methylbromids.

Die Messgenauigkeit des Gerätes wird vom Hersteller mit $\pm 0,5 \text{ mg/l}$ angegeben. Diese Genauigkeit konnte bei den vorliegenden Untersuchungen*), bei denen in ca. 20 Messreihen mehrere 100 Messungen durchgeführt wurden, nicht erreicht werden. Die Abweichungen vom Mittelwert einer Messreihe betragen im Extremfalle bis zu $\pm 1 \text{ mg/l}$ ($= 1 \text{ g/m}^3$).

Das Messgerät bereitete zuerst Schwierigkeiten, da es nach der mitgelieferten Eichkurve rd. 10 % weniger anzeigte als der Gas-einwaage entsprach. Eichmessungen in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin ergaben einen Anzeigefehler des Milli-Amperemeters, mit dem der Heizstrom für die Widerstandsdrähte eingestellt wird. Wie sich dabei zeigte, wird das Messergebnis von der Stromstärke sehr stark beeinflusst. Da Stromschwankungen bei längerem Betrieb mit Batterien schwer zu vermeiden sind, wurde das Gerät für den Laborbetrieb über einen Stromstabilisator (Philips PE 1211) versorgt.

Dagegen erwies sich das Gerät als unempfindlich gegenüber Veränderungen der durchströmenden Messgasmenge. Ein solcher Einfluss war an sich zu vermuten, da bei der Messung nur das Gas/Luft-Gemisch in der Messkammer strömt, während die Luft in der Vergleichskammer ruht. Der zum Gerät gehörende Saugball ist auf eine Luftmenge von $60 \text{ ml/min} = 3,6 \text{ l/h}$ (Heseltine 1964) eingestellt, doch ergab ein Versuch, bei dem der Luftdurchsatz

*) Alle Messungen wurden in einem gläsernen Gaswürfel von 1 m^3 Inhalt des Bundesgesundheitsamtes, Max von Pettenkofer-Institut durchgeführt. Für die Überlassung dieses Gerätes und die freundliche Unterstützung bei den Versuchen bin ich Herrn Dr. Pietrulla und seinen Mitarbeitern zu Dank verpflichtet.

zwischen 1 und 10 l/h variiert wurde, dass das Messergebnis hierdurch nicht beeinflusst wird. Erst als an Stelle des Mikroamperemeters, welches in das Messgerät eingebaut ist, ein empfindliches Galvanometer (MG 0 der Firma Dr. Bruno Lange, Berlin) gesetzt wurde, machte sich die Kühlwirkung des strömenden Gases durch eine sehr geringe Ausschlagsveränderung bemerkbar.

Fumiscop Jr.

Dieses Gerät (Abb. 2) ist ganz auf den Gebrauch in der Begasungspraxis abgestimmt. Es ist klein (11 x 20 x 24 cm) und mit

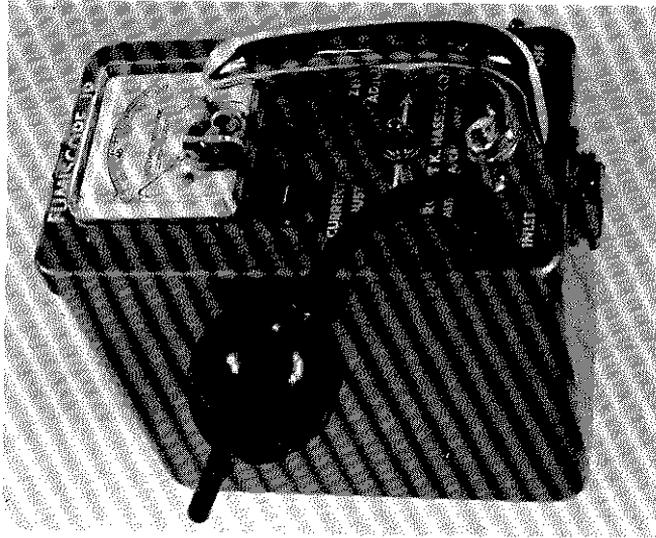


Abb. 2: Wärmeleitfähigkeitsmessgerät (Fumiscop Jr.)
der Firma Robert K. Hassler Co.

2,8 kg relativ leicht und sehr stabil gebaut. Es hat einen Messbereich, der von 0 - 100 oz./1000 cu.ft. eingeteilt ist. Da 1 oz./1000 cu.ft. einer Menge von $1,0012 \text{ g/m}^3$ entspricht, kann die ermittelte Konzentration ohne merklichen Fehler mit dem gleichen Zahlenwert im metrischen System in g/m^3 bzw. mg/l angegeben werden. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte wird

vom Hersteller mit $\pm 5\%$ des Skalenwertes angegeben. Diese Genauigkeit konnte in den Versuchen erreicht werden.

Das Gerät hat eingebaute Batterien und ist daher netzunabhängig. Zur Messung wird das Gas/Luft-Gemisch mit einem Gummiball durch die Messkammer gepumpt. Im Gegensatz zum vorstehend besprochenen B & M Thermal Conductivity Meter, bei dem eine Drossel im Pumpenball für eine langsame Entspannung und damit kontinuierliches Strömen des Messgases sorgt, wird das Gasgemisch beim Fumiscop Jr. stossförmig mit hohem Durchsatz durch die Messkammer gepumpt. Offenbar wird durch den erhöhten Druck während des Pumpenstosses die Wärmeableitung merklich verringert, so dass die Anzeige erst zu hoch wird. Sobald sich der Pumpenball entspannt hat, sinkt der Zeiger auf den exakten Messwert zurück. Das Pumpen mit eingeschalteten Pausen muss so lange wiederholt werden, bis die Anzeige ein Maximum erreicht hat. Dieses wiederholte Pumpen und Suchen nach einem Maximalauschlag macht die Arbeit mit dem Fumiscop Jr. etwas langwierig, da der Zeiger nach anfangs schnellem Anstieg später von Messung zu Messung oft nur noch um $1/2$ oder $1/4$ Teilstrich steigt, wobei auch gelegentlich wieder niederere Messwerte eingestreut sein können. Für den Betrieb in der Praxis ist das Gerät trotz dieser Einschränkung brauchbar, da hier in vielen Fällen nicht unbedingt der Höchstausschlag ermittelt werden muss.

Beim Fumiscop Jr. wird die Prüfluft vor der Messung nicht von Kohlendioxid und Wasserdampf befreit. Während die beiden Stör-gase bei den vorstehend behandelten B & M Thermal Conductivity Meter nur indirekt durch Verschiebung des prozentualen Anteils der Restgase auf das Messergebnis Einfluss nehmen können (s. S. 6), wirken sie beim Fumiscop Jr. direkt durch ihre abweichenden Wärmeleitfähigkeitskonstanten auf das Messergebnis ein.

d) Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf das Messergebnis

Steigender Wasserdampfgehalt erhöht die Wärmeleitfähigkeit der Luft, während Methylbromid diesen Wert vermindert. Enthält das Gas/Luft-Gemisch demnach gegenüber der atmosphärischen Luft

mehr Wasserdampf, so wird das Messergebnis verringert; ist sie dagegen trockener, so wird mehr Methylbromid angezeigt als vorhanden ist. Der Fehler beträgt rd. $1,6 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$ pro 1 g/m^3 Wasserdampfgehaltsunterschied.

e) Einfluss des Kohlendioxidgehaltes auf das Messergebnis

Da Kohlendioxid ebenso wie Methylbromid eine geringere Wärmeleitfähigkeit als atmosphärische Luft hat, führt ein erhöhter CO_2 -Gehalt der Messluft zu einem überhöhten Messergebnis für Methylbromid, und zwar täuscht $1 \text{ g/m}^3 \text{ CO}_2$ einen Methylbromidgehalt von $0,47 \text{ g/m}^3$ vor. Im Inneren von Befallsherden kann unter bestimmten Lagerbedingungen ein höherer Kohlendioxidgehalt als in der atmosphärischen Luft vorhanden sein (Howe 1943, Williams u. Wilbur 1968).

In der Abb. 3 ist der Einfluss erhöhter Anteile an Wasserdampf bzw. Kohlendioxid in der Messluft auf das Messergebnis dargestellt. Falls aufgrund der Lager- und Befallsverhältnisse des Be-

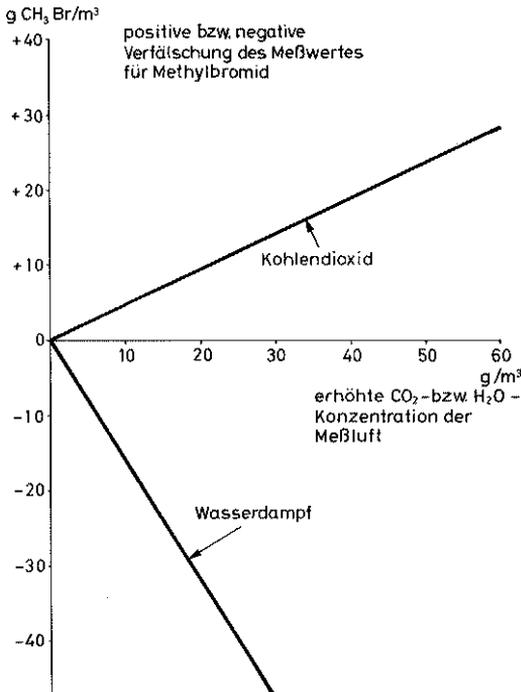


Abb. 3: Einfluss von erhöhtem Gehalt an Kohlendioxid bzw. Wasserdampf der Messluft auf das Messergebnis für Methylbromid bei Gaskonzentrationsbestimmungen durch Wärmeleitfähigkeitsmessung

gasungsobjektes mit wesentlichen Verfälschungen des Messwertes durch erhöhten Wasserdampf- oder Kohlendioxidanteil zu rechnen ist, kann man sich behelfen, indem man eine mit Natronasbest gefüllte Vorlage in den Gasstrom schaltet. Diese Vorlage muss dann jedoch auch bei der Nullpunkteinstellung vorgeschaltet sein, damit die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz der getrockneten gegenüber der atmosphärischen Luft, in der sich das Messgerät befindet, in die Nullpunkteinstellung eingeht.

Das Fumiscop Jr. ist, wenn man sich dieser eventuellen Fehlerquellen bewusst ist, für die Begasungspraxis durchaus geeignet.

2. Messung der Gaskonzentration durch Bestimmung der Verbrennungswärme von Methylbromid

a) Messprinzip

Das Verfahren ist bei brennbaren Gas/Luft-Gemischen also auch bei Methylbromid/Luft-Gemischen anwendbar, sofern der Luftanteil den für den Verbrennungsvorgang erforderlichen Sauerstoff in ausreichender Menge enthält. Dies trifft für Methylbromid/Luft-Gemische, wie sie in der Begasungspraxis des Vorratschutzes angewendet werden, zu, da hierbei kaum Konzentrationen über ca. $200 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$ eingesetzt werden, während der Luftsauerstoff zur Verbrennung eines Anteils von ca. $400 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$ ausreicht. Bei noch höherem Methylbromid-Anteil kommt es zu Fehlmessungen, da infolge des fehlenden Sauerstoffes weniger Verbrennungswärme erzeugt wird, so dass der Messwert wieder absinkt. Die Messung kann ähnlich wie bei den vorstehend behandelten Wärmeleitfähigkeitsmessgeräten - z.B. mit Hilfe einer Wheatstonschen Brücke - erfolgen. Die Widerstandsdrähte werden dabei so stark erhitzt, dass die Zündtemperatur des zu messenden Gases (für Methylbromid 535°C ; Nabert u. Schön 1963) überschritten wird, so dass das Gas verbrennt. Die zusätzliche Temperaturerhöhung des Widerstandsdrahtes im Vergleich zu einem identischen System in atmosphärischer Luft führt zur Verstimmung der Brückenschaltung.

b) Messgerät

Nach dem genannten Messprinzip arbeitet das Wärmetönungsmessgerät "M-S-A Combustible Gas Indicator, Modell 40" (Abb. 4),

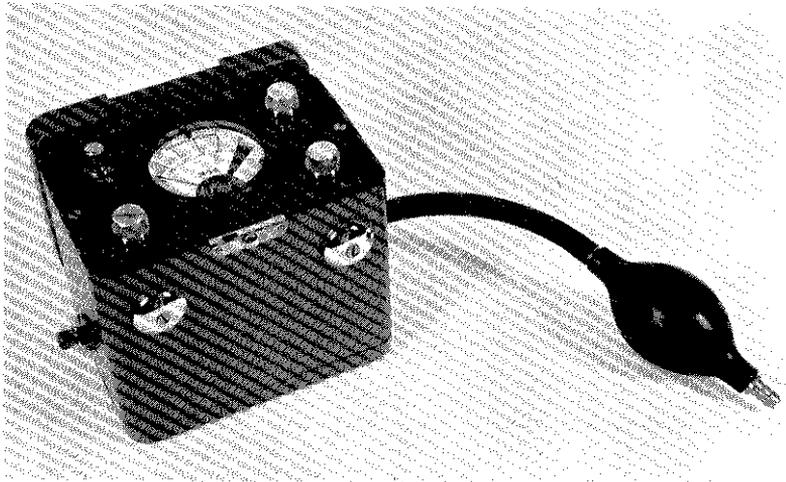


Abb. 4: Wärmetönungsmessgerät der Firma AUERGESELLSCHAFT GmbH (M-S-A Combustible Gas Indicator, Modell 40)

das in Deutschland von der AUERGESELLSCHAFT GmbH Berlin vertrieben wird. Es wurde zur Konzentrationsmessung der verschiedensten brennbaren oder explosiblen Gase und Dämpfe im Bereich der Industrie entwickelt. Das kleine (ca. 15 x 10 x 14 cm, 2,8 kg) und handliche Gerät ist für die Beanspruchung in der Begasungspraxis ausreichend stabil gebaut. Trockenbatterien, deren Ladung für 10 - 12 Betriebsstunden ausreichen soll, machen es netzunabhängig.

Das Gerät hat zwei Messbereiche, die in 0 - 10 bzw. 0 - 100 % LEL*) eingeteilt sind. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Pentan. Eine Reihe von Umrechnungskurven für andere Gase wird mitgeliefert oder kann auf Wunsch angefertigt werden.

*) LEL (Lower Explosion Level) = UEG (untere Explosionsgrenze)

Die Versuche mit dem beschriebenen Wärmetönungsmessgerät verliefen durchaus befriedigend. Der untere Messbereich (0 - 10 % LEL) umfasst Gaskonzentrationen von 0 bis ca. 55 g/m^3 Methylbromid. Der obere Bereich, der in der serienmässigen Einstellung des Gerätes bis ca. 480 g/m^3 Methylbromid reicht, kann durch Verstellen eines Widerstandes bis auf eine Maximalanzeige von ca. 240 g/m^3 Methylbromid gespreizt werden. Diese Einstellung ist für Gaskonzentrationsmessungen im Bereich des Vorratsschutzes geeigneter, da die hier auftretenden Messwerte durchweg unter diesem Maximalwert liegen dürften.

Der Wasserdampf- und Kohlendioxidgehalt der Messluft kann auf das Messergebnis einwirken, da durch die verschieden hohe Wärmeleitfähigkeit dieser Gase die Ableitung der Verbrennungswärme von den Heizwendeln verändert wird. Für die Methylbromidmessungen konnte jedoch nur ein geringer Einfluss des Wasserdampfgehaltes der Luft festgestellt werden. So wurden in einer Messreihe Methylbromid/Luft-Gemische einerseits durch ein mit feuchten Filtrierpapierschnitzeln, andererseits durch ein mit Natronasbest gefülltes Gaswaschröhrchen in das Wärmetönungsgerät gesaugt. Der Unterschied im Wasserdampfgehalt, der bei der Versuchstemperatur von 19°C etwa $16,3 \text{ g/m}^3$ betrug, führte nur zu einem um $0,7 \text{ g/m}^3$ höheren Messergebnis für Methylbromid in der wasserdampfgesättigten Luft.

Dagegen ist der Einfluss eines abweichenden Kohlendioxidgehaltes der Messluft auch bei Praxismessungen nicht zu vernachlässigen, da steigender Kohlendioxidgehalt den Messwert für Methylbromid deutlich senkt. In der Abb. 5 ist der Einfluss steigender Dosierungen von CO_2 auf den Messwert bei unveränderter Methylbromidkonzentration dargestellt. Die Beziehung zwischen CO_2 -Gehalt und Messwertsenkung kann in dem untersuchten Bereich als annähernd linear angesehen werden. Falls ein erhöhter Kohlendioxidgehalt zu erwarten ist, kann dieser, wie auf S. 11 ausgeführt, durch eine geeignete Vorlage entfernt werden. Es ist überraschend, dass durch erhöhten CO_2 -Gehalt der Messluft eine Verminderung des Messwertes für Methylbromid erreicht wird. Man sollte, da CO_2 ebenso wie Methylbromid eine

gegenüber normaler Luft geringere Wärmeleitfähigkeit hat (s. S. 10), eher eine Erhöhung infolge verminderter Wärmeableitung

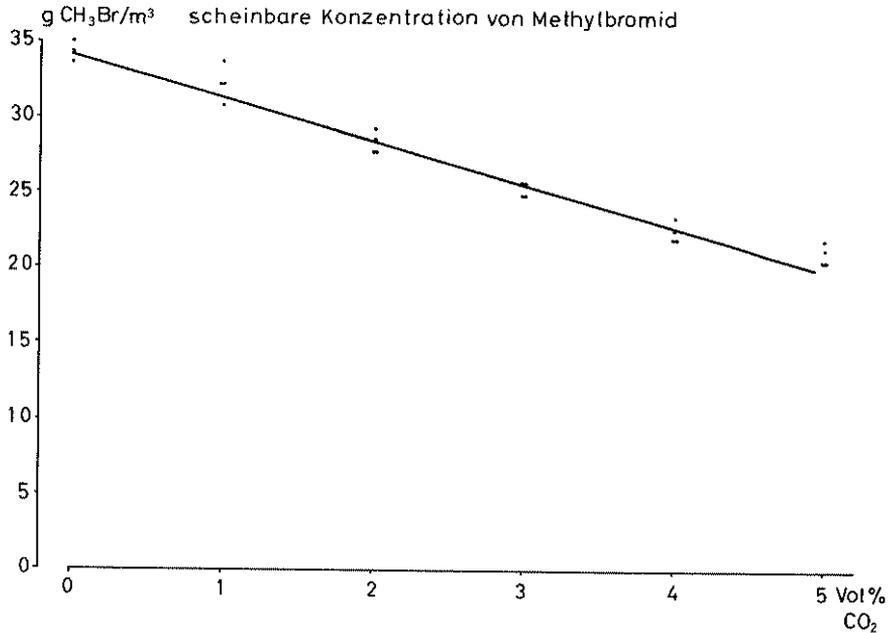


Abb. 5: Einfluss des Kohlendioxidgehaltes der Messluft auf das Messergebnis für eine konstante Methylbromidkonzentration ($34,3 \text{ g}/\text{m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$) bei Messung mit dem M-S-A Combustible Gas Indicator

erwarten. Vom Hersteller des Gerätes wird eine dämpfende Wirkung des CO_2 auf die katalytische Verbrennung des Methylbromids an der Heizwendel vermutet.

3. Messung der Gaskonzentration durch Bestimmung der Lichtbrechung

a) Messprinzip

Gasförmiges Methylbromid hat eine höhere Brechkraft für Lichtstrahlen als atmosphärische Luft. Bei Methylbromid/Luft-Gemischen steigt daher die Brechkraft mit zunehmendem Anteil des Methylbromids, was zur Konzentrationsmessung verwendet werden kann (Lisizin 1969).

In zwei Medien mit verschiedener optischer Brechkraft, wie z.B. Methylbromid/Luft-Gemisch im Verhältnis zu atmosphärischer Luft,

ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Lichtwellen verschieden: In Abb. 6 fällt ein Bündel paralleler Strahlen unter einem bestimmten Winkel auf die Grenzfläche zwischen zwei optisch verschiedenen dichten Medien, und wird dabei zum Einfallslot hin gebrochen. Dabei werden die Weglängen AB und CD in gleicher Zeit durchlaufen, d.h., die Weglänge (= Lichtgeschwindigkeit) ist in dem optisch dichteren Medium geringer. Unterschiede in der optischen Dichte können somit sowohl durch Messung des Brechungswinkels als auch durch Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit gemessen werden.

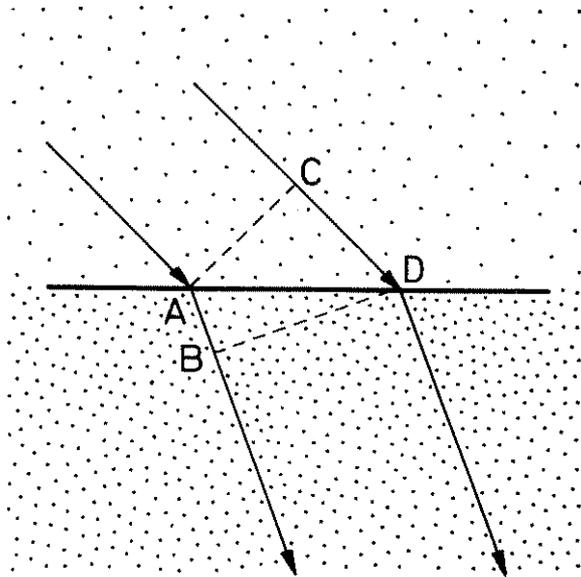


Abb. 6:
Veränderung der Geschwindigkeit von Lichtstrahlen beim Übergang zwischen optisch verschieden dichten Medien. Die Strecken AB und CD werden in gleicher Zeit zurückgelegt.

b) Messgerät

Für die Versuche wurde das ZEISS-Grubengas-Interferometer (Abb. 7) verwendet. Das Gerät misst den Gangunterschied von Licht, wie er aufgrund verschiedener Ausbreitungsgeschwindigkeit von Lichtstrahlen beim Durchlaufen von Gassäulen unterschiedlicher Brechkraft entsteht. Der optische Aufbau des Ge-

rätes ist in Abb. 8 wiedergegeben: Das Licht einer Glühlampe wird durch Totalreflektion an einer Jamin-Platte in zwei An-

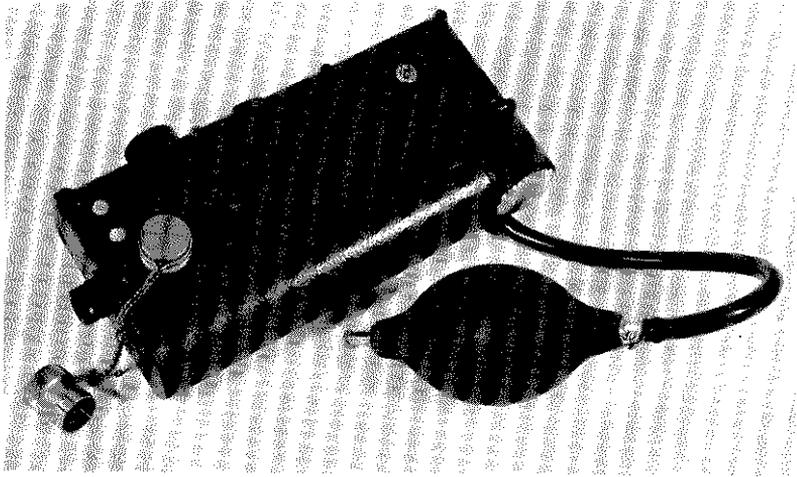


Abb. 7: Interferometer der Firma Carl ZEISS, Oberkochen

teile zerlegt, die in den Messraum (s. unten) eintreten und nach Reflektion in einem Umkehrprisma in einem auf die Jamin-

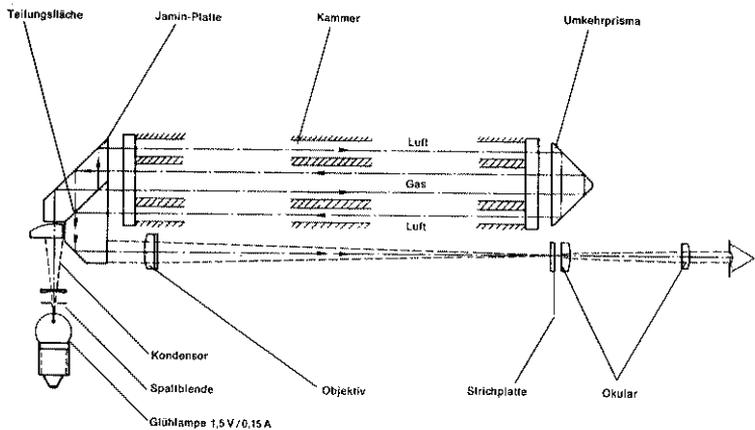


Abb. 8: Optischer Aufbau des ZEISS-Grubengas-Interferometers (aus Kinder u. Torge 1968)

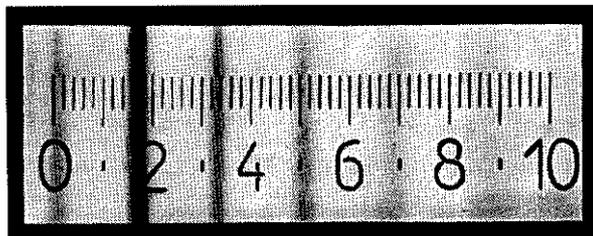
Platte aufgekitteten Prisma wieder vereinigt werden. Da das Umkehrprisma gegenüber der Austrittsfläche der Jamin-Platte um einen geringen Winkel gekippt ist, entstehen Interferenzstreifen, die in dem Okular beobachtet werden können. Im Messraum werden die getrennten Strahlengänge durch Rohre geleitet, die einerseits mit dem Messgas, andererseits mit atmosphärischer Luft gefüllt sind. Ein Unterschied in der durch verschiedene Brechkraft bedingten Lichtgeschwindigkeit der beiden Strahlenbündel führt zu einer Verschiebung der Interferenzstreifen. Diese Verschiebung kann auf der im Okular liegenden Strichplatte beobachtet werden, wobei als Messmarke ein dunkler, nahezu farbfreier Streifen verwendet wird.

Das Messgerät ist relativ klein (ca. 20 x 10 x 5 cm) und leicht (ca. 1,3 kg) und sehr stabil gebaut, da es u.a. für den Einsatz in Bergwerken gedacht ist. Es ist durch eingebaute Batterien netzunabhängig.

Durch eine Aussenvorlage, die mit Natronasbest und Blaugel gefüllt ist, wird der Messluft Wasserdampf und Kohlendioxid entzogen. Das Blaugel muss zur Messung von Methylbromid entfernt werden, da es dieses adsorbiert. Eine weitere, im Inneren des Gerätes eingebaute Vorlage verhindert das Eindringen von Wasserdampf und Kohlendioxid in die Vergleichskammer.

Die Messkala ist in der serienmässigen Ausführung auf 0 bis 10 Vol% Methangehalt geeicht, wobei Intervalle von je 0,2 Vol% markiert sind. Bei Messungen von Methylbromid wird der Höchstausschlag mit ca. 100 g/m³ (rd. 2,5 Vol%) erreicht. Der als Anzeigemarke verwendete Interferenzstreifen (Abb. 9) hat zwar

Abb. 9
Skala des ZEISS-Grubengas-Interferometers mit Interferenzstreifen. Als Messmarke wird der dunkle Nullstreifen (hier bei 1,7) verwendet (aus Kinder 1956).



keine so hohe Anzeigeschärfe wie der Zeiger eines Messinstrumentes, erlaubt aber doch eine Ablesegenauigkeit von etwa

Teilstriche

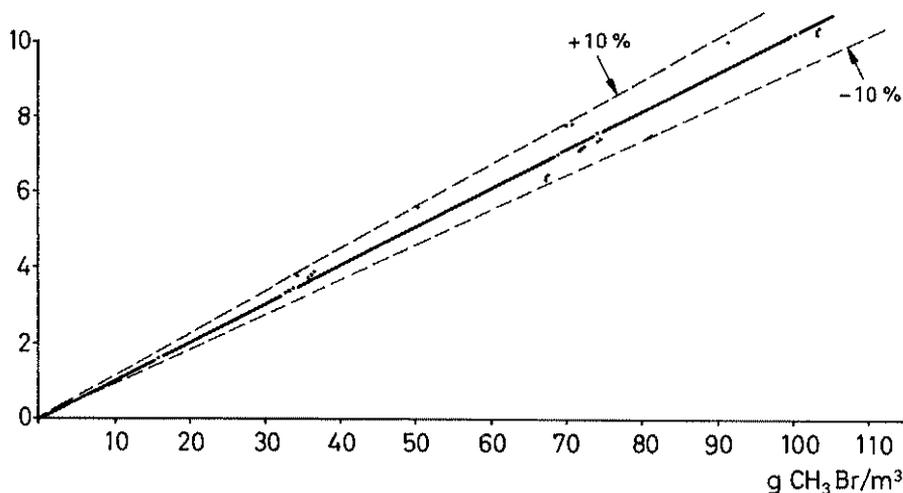


Abb. 10: Streuung der Messwerte des ZEISS-Grubengas-Interferometers für verschiedene Konzentrationen von Methylbromid

1 Teilstrich, was 2 g/m^3 Methylbromid entspricht. Die Streuung der Messwerte lag innerhalb $\pm 10\%$ (Abb. 10).

Die Messungen gehen sehr einfach und schnell. Bereits nach 2 - 3 Pumpenhüben hat sich der Endwert eingestellt. Da die Verschiebung der Interferenzstreifen anhält, solange sich das Gasgemisch in der Messkammer befindet, bleibt der Messwert einige Zeit erhalten.

II. Messung der Gaskonzentration durch chemische Messverfahren

Die chemischen Messverfahren zur quantitativen Analyse von Methylbromid erfordern einen apparativen und zeitlichen Aufwand, der ihren Einsatz in der Praxis ausschliesst. Eine Ausnahme hiervon bilden die Gasprüfröhrchen, die zur qualitativen und quantitativen Messung verschiedener Gase von der Industrie entwickelt wurden. Es sind eine ganze Reihe unterschiedlicher Messröhrchentypen für viele Gase und Dämpfe, z.T. für verschiedene Messbereiche, auf dem Markt (Anonym 1, 2 u. 4). Sie werden besonders im Bereich der Gewerbehygiene zur Kontrolle der zulässigen Gaskonzentration am Arbeitsplatz (MAK-Werte) in grosser Zahl eingesetzt.

1. Messung von Methylbromid mit Gasprüfröhrchen

a) Prinzip

In einem Glasröhrchen von ca. 120 mm Länge und ca. 7 mm Durchmesser sind auf einer inerten Trägersubstanz Chemikalien aufgebracht, die mit dem zu messenden Gas eine Farbreaktion ergeben. Mit speziellen Pumpen (Abb. 11) wird ein bestimmtes Volu-

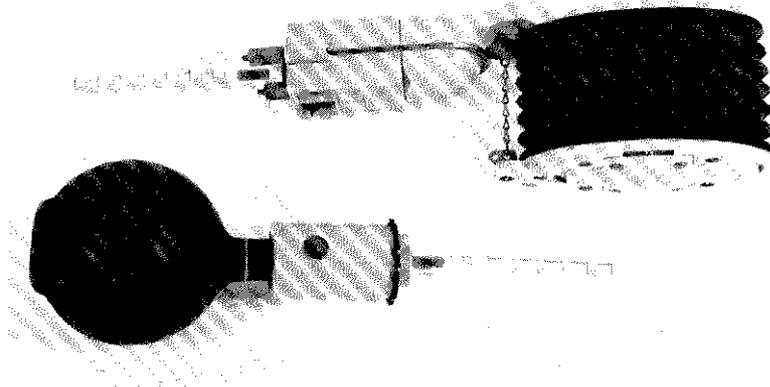


Abb. 11: Gasspürpumpen der Firma AUERGESELLSCHAFT GmbH (links unten) und der Firma DRÄGER (rechts oben)

men des Gas/Luft-Gemisches durch das Prüfröhrchen gesaugt, was bei den meisten Röhrchentypen zu einer in Richtung des Luftstromes fortschreitenden Verfärbung führt. Je nach der Konzentration des Messgases wandert die Front der Verfärbung mehr oder weniger weit, so dass mit Hilfe einer meist aufgedruckten Messkala die Konzentration des Prüfgases ermittelt werden kann.

b) Prüfröhrchentyp für Methylbromid

In Deutschland werden die Prüfröhrchen für Methylbromid von den Firmen AUERGESELLSCHAFT GmbH und DRÄGER hergestellt.

Das Prüfröhrchen der Firma DRÄGER (Methylbromid 5/b) gestattet Messungen bis 50 ppm (ca. $0,2 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$), ist also vorwiegend für gewerbehygienische Zwecke zur Messung der MAK-Konzentration (in Deutschland z.Z. 20 ppm) bestimmt. Für Gaskonzentrationsmessungen im Vorratsschutz kann es wegen seiner hohen Empfindlichkeit nicht verwendet werden. Auch das AUER-Quantitest-Röhrchen QN-GT mit den Messbereichen 0 - 300 ppm (rd. $1,18 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$) und 0 - 1200 ppm (rd. $4,7 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$) ist für die im Vorratsschutz erforderlichen Gaskonzentrationen noch zu empfindlich. Auf Anregung der Firma AUERGESELLSCHAFT GmbH wurde daher geprüft, ob die zur Messung hoher Konzentrationen von Per- und Trichloräthylen entwickelten Prüfröhrchen PT-300-GT auch zur Messung hoher Methylbromidkonzentrationen geeignet sind. Es zeigte sich, dass die Röhrchen für Methylbromid-Messungen im Bereich von ca. $10 - 110 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_3\text{Br}$ verwendet werden können (Abb. 12). Die Messung beruht auf der Umsetzung von CH_3Br mit J_2O_5 und rauchender Schwefelsäure, wobei einerseits J_2O_5 zu J_2 reduziert, andererseits CH_3Br zu CO_2 , H_2O und Br_2 oxidiert wird. Die Braunfärbung in der weissen Anzeigeschicht erfolgt durch das freie Jod und Brom. Die Messunsicherheit lag unter den Versuchsbedingungen bei fast allen Messungen in dem für Prüfröhrchen üblichen Fehlerbereich von $\pm 10 \%$. Bei Messungen im Freien sollten die Prüfröhrchen (z.B. durch Erwärmen in der Hand) möglichst auf Zimmertemperatur gebracht werden, da die Anzeige etwas von der Temperatur beeinflusst wird.

Leider ergaben Messungen mit verschiedenen Fabrikationsserien etwas abweichende Anzeigekurven. Diese bei Prüfröhrchen unver-

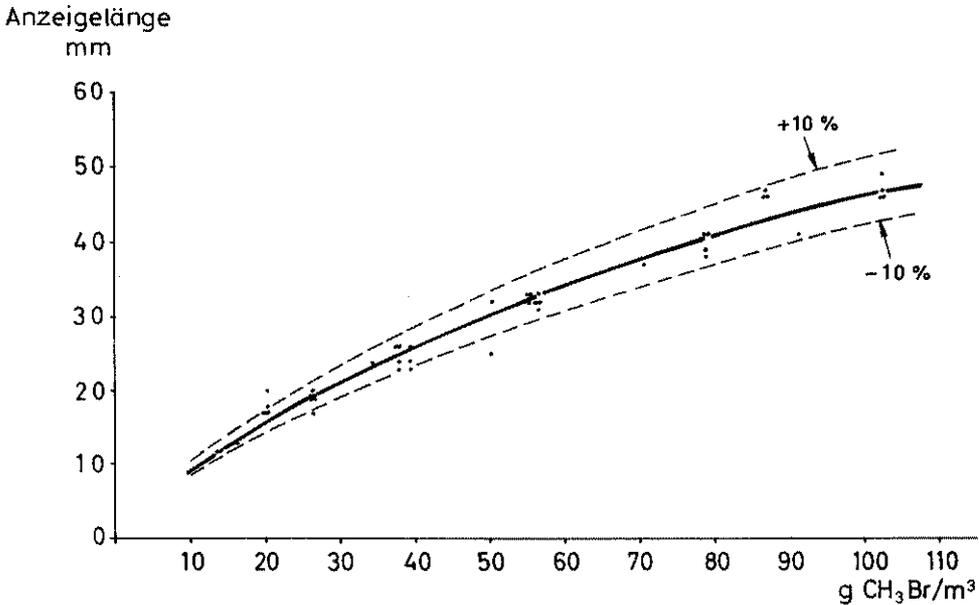


Abb. 12: Streuung der Messwerte von AUER-Prüfröhrchen PT-300-GT für verschiedene Konzentrationen von Methylbromid

meidliche Erscheinung wird durch entsprechende Korrektur der aufgedruckten Anzeigeskala ausgeglichen. Solange die Firma AUERGESELLSCHAFT GmbH aus Kostengründen nicht in der Lage ist, gesonderte Serien für die Messung von Methylbromid auf den Markt zu bringen, wird der Benutzer gezwungen sein, sich die Eichkurven selbst aufzustellen*).

*) Bei Bestellung von PT-300-GT-Röhrchen zur Messung von Methylbromid sollte auf diesen Verwendungszweck hingewiesen werden, um der Firma einen Überblick über den Bedarf zu verschaffen.

C. Zündbarkeit von Methylbromid/Luft-Gemischen*)

Methylbromid galt lange Zeit als unbrennbar. Erstmals gelang es Jones (1928), Methylbromid in dem sehr engen Konzentrationsbereich von 13,5 - 14,5 Vol% (ca. 530 - 570 g/m³) durch einen starken elektrischen Funken zur Entzündung zu bringen. Diese Beobachtung wurde von Simmons und Wolphard (1955) angezweifelt. Sie vermuteten einen Versuchsfehler, da es ihnen nicht gelungen war, Methylbromid/Luft-Gemische beliebiger Zusammensetzung zu zünden. Doch wurde inzwischen festgestellt, dass Methylbromid noch in wesentlich weiteren Konzentrationsbereichen zündbar ist.

Die Zündgrenzen eines Gases sind keine physikalischen Konstanten. Sie hängen vielmehr stark von den Versuchsbedingungen ab; unter anderem besonders von der Energie der Zündquelle und der geometrischen Gestalt des Zündgefäßes. Die Verbrennung eines Gas/Luft-Gemisches kann je nach der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit als Verpuffung (Deflagration), Explosion oder Detonation verlaufen. Gleichsinnig mit der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit steigt die Druckanstiegsgeschwindigkeit und der Druck, den ein entzündetes Gas/Luft-Gemisch auf die umgebenden Massen ausübt. Nach der Definition der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, wird ein Gas/Luft-Gemisch dann als zündbar bezeichnet, wenn der Druckanstieg bei der Reaktion über 200 Torr liegt. Dieser Druckanstieg kann bei grösseren Gasmengen bereits erhebliche Zerstörungen bewirken. Bei Versuchen an der Bundesanstalt für Materialprüfung (Dittmar, Voigtsberger, Conrad 1965) wurden mit einem starken Kondensatorentladungsfunken (90 Ws**) im Konzentrationsbereich von 8,60 - 19,95 Vol% Methylbromid in Mischung mit Luft (ca. 340 - 790 g/m³ CH₃Br) Zündungen mit Druckanstiegen über 200 Torr erreicht. Die Zündgrenzen für Methylbromid wurden daher auf 8,6 - 20 Vol% (Nabert und Schön 1963) festgelegt.

Obwohl Methylbromid demnach unter bestimmten Umständen explosibel ist, wurde es als Feuerlöschmittel (Halon 1001) in Handfeuerlöschern

*) Für Diskussionen und wertvolle Anregungen zu diesem Absatz danke ich Dr. Conrad und Dr. Heinsohn von der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin

**) Ws = Wattsekunde

(Hunold 1960) und stationär in U-Booten und Flugzeugen zur Löschung von Triebwerksbränden und Tankexplosionen verwendet (Scheichl 1961). In neuerer Zeit wird es von anderen halogenierten Methan-Verbindungen (Halone) verdrängt, weil diese wesentlich weniger giftig sind. Im "Plant Quarantine Treatment Manual" der USDA in der Ausgabe vom Januar 1971 (Anonym 3) wird Methylbromid als unbrennbar bezeichnet. Auch Monro (1969) nennt Methylbromid unbrennbar und nichtexplosibel unter normalen Umständen, so dass es ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gegen Feuer verwendet werden kann.

Wenn demnach die Gefahr einer Entzündung von Methylbromid/Luft-Gemischen auch äusserst gering ist, so sollte man doch wissen, dass auch bei Begasungen im Vorratsschutz wenigstens zeitweilig zündbare Gemische auftreten können. Die im Vorratsschutz angewandten Gaskonzentrationen liegen zwar wesentlich unterhalb der unteren Zündgrenze von Methylbromid, doch wird beim Abblasen des Gases aus Stahlflaschen bei fortschreitender Verdünnung mit Luft zwangsläufig der Konzentrationsbereich zwischen der oberen und unteren Zündgrenze durchlaufen. Auch ist nicht auszuschliessen, dass unter ungünstigen Bedingungen bei der Eingasung das spezifisch schwerere Methylbromid (relative Gasdichte 3,27 gegenüber Luft = 1) nach unten fließt, so dass an tiefen Stellen (Keller, Kabelschächte usw.) Konzentrationen innerhalb des Zündbereiches auftreten und über längere Zeit erhalten bleiben.

Bei der Messung von Methylbromid-Konzentrationen im Vorratsschutz kann man normalerweise davon ausgehen, dass sich das Messgerät selbst in atmosphärischer Luft befindet und das eventuell zündbare Gas/Luft-Gemisch nur in die Messkammern gelangt, wo es bei einigen Geräten mit spannungsführenden und erwärmten Bauteilen in Berührung kommt, so dass diese Messgeräte unter die Bestimmungen der "Verordnung über elektrische Anlagen in explosionsgefährdeten Räumen" (Ex-Verordnung) fallen. Nach dieser Verordnung müssen elektrische Anlagen, worunter auch Messgeräte zu verstehen sind, nach den Vorschriften der VDE 0165 "Bestimmungen für die Errichtung elektrischer Anlagen in explosionsgefährdeten Betriebsstätten" explosionsgeschützt sein. Diese Prüfung wird von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, durchgeführt. Betrachten wir nun die vorstehend beschriebenen Messgeräte, welche spannungsführenden oder

erwärmten Teile mit dem Messgas in Berührung kommen. Dabei kann es nicht die Aufgabe dieser Untersuchung sein zu prüfen, ob hier Energiebeträge freigesetzt werden können, durch die das sehr träge reagierende Methylbromid/Luft-Gemisch gezündet werden kann.

1. Wärmeleitfähigkeitsmessgeräte

Das Messgas umspült die spannungsführenden Heizwendeln, deren Widerstandsveränderung zur Messung benutzt wird (s. S. 4). Diese Heizwendeln werden nach Angabe der Hersteller nur auf Temperaturen, die wenig über der Raumtemperatur liegen, erwärmt. Die sehr hohe Zündtemperatur des Methylbromids von 535°C (Nabert u. Schön 1963) wird also bei störungsfreiem Betrieb nicht erreicht.

Die Geräte werden seit Jahren weltweit - vor allem in Grossbritannien und den USA - ständig zur Konzentrationsmessung von Methylbromid eingesetzt. Es ist bisher kein Fall bekannt geworden, bei dem es bei Methylbromidbegasungen im Vorratsschutz oder gar bei Gaskonzentrationsmessungen zu einer Explosion gekommen ist. Es sollte daher von den aufsichtsführenden Bundes- und Länderbehörden geprüft werden, ob für die Geräte zur Gaskonzentrationsmessung von Methylbromid im Vorratsschutz nicht der § 22 der VDE 0165 angewandt werden kann, wonach "wenn bei besonders günstigen örtlichen und betrieblichen Verhältnissen nur eine bedingte (entfernte) Gefahr besteht, so dass die Betriebsstätte nicht mehr unter die Bestimmungen der Ex-Verordnung fällt" - "Mess- und Fernmeldegeräte ohne betriebsmässig funkenbildende Teile in normaler Bauart" eingesetzt werden können.

2. Wärmetönungsmessgeräte

Bei diesen Messgeräten werden die Heizwendeln bis über die Zündtemperatur des Messgases erwärmt, so dass es in der Messkammer zu einer Verbrennung kommt. Bei dem hier beschriebenen "M-S-A Combustible Gas Indicator" wird durch Flammenrückschlagsperren am Ein- und Ausgang des Messgerätes ein Ausbreiten des Verbrennungsvorganges verhindert. Die Flammenrückschlagsperren bestehen aus cadmiertem Kupferdrahtgewebe. Diese Ausführung der Flammenrückschlagsperren ist nach Ansicht der deutschen Prüfungsbehörden jedoch nicht ausreichend, während sie in vielen anderen Ländern anerkannt wird.

3. Interferometer

In dem beschriebenen ZEISS-Grubengas-Interferometer kommt das Gas in den Messkammern nicht mit spannungsführenden oder erwärmten Teilen in Berührung. Eine Zündung im Inneren der Messkammern ist daher ausgeschlossen. Auch für den im Vorratsschutz kaum zu erwartenden Fall, dass das Messgerät selbst sich in einer zündbaren Methylbromid-Atmosphäre befindet, ist das ZEISS-Grubengas-Interferometer sicher, weil aufgrund seiner Konstruktionsmerkmale von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt die Explosionsicherheit in Sonderschutzart (Ex) s G 5 festgestellt und bescheinigt wurde. Die Zündgruppe G 5 enthält ausserordentlich zündempfindliche Gase mit sehr niederen Zündtemperaturen, während Methylbromid nach Nabert und Schön (1963) wegen seiner hohen Zündtemperatur von 535°C in die Zündgruppe G 1 eingeordnet wurde.

D) Überblick

Die Tabelle 1 bringt einen Überblick der hier erprobten Methylbromid-messgeräte.

Tabelle 1: Zusammenstellung der für Messung von Methylbromid-Konzentrationen geeigneten Geräte

Messgerät	B & M Thermal Conductivity Meter	Fumiscop Jr.	M-S-A Combustible Gas Indicator	ZEISS-Grubengas-Interferometer	AUER-Gasmessröhren QN-GT	AUER-Gasmessröhren FT-300-GT
Messprinzip	Wärmeleitfähigkeitsmessung	Wärmeleitfähigkeitsmessung	Wärmetönungsmessung	Messung der optischen Brechkräfte	Farbänderung durch chemische Reaktion von CH_2Br	Farbänderung durch chemische Reaktion von CH_2Br
Skalenteilung in	μA	oz./1000 cu. ft.	% LEL (untere Explosionsgrenze) für Pentan	Vol% CH_4	ppm CH_2Br	$\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ Trichloräthylen ($\text{CCl}_2\text{-CHCl}$) $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ Perchloräthylen ($\text{CCl}_2\text{-CCl}_2$)
Messbereich in $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ CH_2Br	I: 0 - 60 II: 0 - 125	0 - 100	I: 0 - 55 II: 0 - ca.480 (veränderbar auf 0 - ca.240)	0 - 100	I: 0 - 1,18 II: 0 - 4,7	0 - 110
Adsorption von CO_2 und H_2O	ja ja	nein nein	nein nein (nur geringer Einfluss festgestellt)	ja ja	Beeinflusst Messergebnis nicht	Beeinflusst Messergebnis nicht
Explosionsschutz	nein	nein	Flammenrückschlagsperre aus cadmiertem Kupferdrahtgewebe (nach Ansicht der deutschen Prüfbehörden nicht ausreichend)	nach deutscher Norm Explosionsschutz in Zündklasse G 5	entfällt	entfällt
Gewicht des Gerätes-kg	ca. 8	2,8	2,8	1,3	-	-
Masse in cm	ca. 27x25x15	11x20x24	15x10x14	20x10x5	-	-

Die Vor- und Nachteile, die die einzelnen Geräte bei Messungen in der Praxis haben dürften, sind:

Gerät	Vorteile	Nachteile
B & M Thermal Conductivity Meter	Hohe Messgenauigkeit; Endausschlag wird schnell erreicht.	Gerät relativ gross und schwer; empfindlich gegen Beschädigungen und Witte- rung (Regen, Schnee)
Fumiscop Jr.	Masse und Gewicht handlich; unempfindlich gegen Beschä- digungen; Messwertanzeige unmittelbar in g/m^3 CH_3Br ablesbar, da $1 \text{ oz./1000 cu.ft.} = 1 \text{ g/m}^3$	Einfluss von abweichendem H_2O - und CO_2 -Gehalt der Messluft (durch Vorschal- ten eines Gaswaschrohres mit Natronasbest zu behe- ben); Endausschlag wird nur langsam erreicht.
M-S-A Combustible Gas Indicator	Masse und Gewicht handlich; unempfindlich gegen Beschä- digungen; kann während der Messung am Leibgurt getra- gen werden; Messgenauigkeit für Praxis befriedigend; Endausschlag wird schnell erreicht.	Einfluss von abweichendem CO_2 -Gehalt der Messluft (durch Vorschalten eines Gaswaschrohres mit Natron- asbest zu beheben).
ZEISS-Grubengas- Interferometer	Handliches und stabiles Ge- rät; keine Vorjustierung erforderlich; Messung auch bei völliger Dunkelheit möglich; Gerät braucht bei Messung keine Standfläche; im Gegensatz zu Zeigermess- geräten unempfindlich gegen Schwankungen (Schutenbega- sung bei Seegang).	Ablesegenauigkeit nur ca. 2 g/m^3 CH_3Br
Gasprüfröhrchen	Sehr einfache Handhabung; geringe Anschaffungskosten; Messergebnis wird für eini- ge Stunden fixiert (zur Nachprüfung und als Beweis- stück)	Genauigkeit mit $\pm 10 \%$ des Messwertes relativ gering; für Röhrchentype PT-300-GT vorläufig keine Eichkurve für Methylbromid erhält- lich; einzelne Messung re- lativ teuer (z.Z. ca. DM 2,- pro Röhrchen).

Welches der beschriebenen Messgeräte für den Vorratsschutz das geeignetste ist, kann nicht allgemein entschieden werden, sondern hängt von der geforderten Messgenauigkeit, Handlichkeit und von den Besonderheiten des Einsatzortes ab. Für die Praxis erscheinen das ZEISS-Grubengas-Interferometer und Gasprüfröhrchen normalerweise als besonders brauchbar, da Störungen durch andere Gase (CO_2 und Wasserdampf) nicht auftreten. Das "B & M Thermal Conductivity Meter", bei dem diese Störgase ebenfalls ausgeschaltet werden, sollte nur da verwendet werden, wo auf hohe Messgenauigkeit besonderer Wert gelegt wird. Falls trotz der sehr geringen Wahrscheinlichkeit einer Zündung von Methylbromid/Luft-Gemischen mit Methoden gearbeitet werden soll, bei denen keine Zündquelle vorhanden ist, kommen nur das ZEISS-Grubengas-Interferometer und die Gasprüfröhrchen in Frage.

E) Schläuche zur Probenahme aus begasten Objekten

Zur Entnahme von Methylbromid/Luft-Gemischen haben sich dünne Kupferrohre bewährt, da Kupfer gegenüber Methylbromid inert ist (Heseltine 1961). Für häufigen Gebrauch sind Kupferrohre jedoch unhandlich, und beim wiederholten Aufrollen der Rohre besteht die Gefahr, dass sie abknicken oder dass Risse auftreten. Für die Bedürfnisse der Begasungspraxis ist daher ein elastischer Schlauch geeigneter. Es wurden Schläuche aus verschiedenem synthetischen Material auf ihre Eignung geprüft.

1. Methode

Aus dem Gaswürfel (s. S. 7) wurde durch die verschiedenen Schläuche (Länge 2,9 - 4,0 m; Lumen 2,0 - 3,5 mm) ein Methylbromid/Luft-Gemisch angesaugt und der zeitliche Anstieg des Messwertes am Mikroamperemeter des "B & M Thermal Conductivity Meters" bis zum Erreichen des Endwertes registriert (Tab. 2). Als Endwert wurde die Anzeige angenommen, bei der innerhalb 1 min keine merkliche Veränderung des Messwertes mehr zu beobachten war.

2. Ergebnis

Der Versuch zeigt, dass ausser bei Kupferrohr in allen Fällen geringere Endwerte und längere Einstellzeiten als bei direkter

Tabelle 2: Absorptionseigenschaften von Leitungen aus Kupfer bzw. verschiedenen Kunststoffen gegenüber Methylbromid/Luft-Gemisch ($30 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_2\text{Br}$)

Leitungsmaterial	Erreichter Endwert in % der vorgelegten Konzentration	Einstellzeit des Messzeigers zwischen erstem Ausschlag und Erreichen des Endwertes	Bemerkungen
Kupfer	100	ca. 180 sec	Es wurde die gleiche Einstellzeit wie bei direkter Entnahme ohne Zwischenschaltung einer Leitung erreicht.
Teflon	98,5	ca. 210 sec	
Polyamid 6 Ultradid B 5 (BASF) Durethan BK 50 FS (BAYER) Polyamid 11 RILSAN (Aquitaine Organico)	98,5 - 99,8	ca. 200 sec	
Polyäthylen Lupolen 1810 H (BASF)	94,8	ca. 330 sec	
Weich-PVC	89	ca. 6 min	Nach 6 min stieg der Anzeigewert nur noch sehr langsam an und erreichte nach über 1/2 Stunde 94,8 %.
Silikon	-	-	Die Messung wurde nach 13 min abgebrochen, da erst 18 % des Endwertes erreicht waren.

Entnahme gemessen wurden. Für Teflon und Polyamid 6 bzw. Polyamid 11 sind die Verluste durch Absorption jedoch so gering, dass der durch sie verursachte Messfehler innerhalb der Toleranzen liegt, die man bei Gaskonzentrationsmessungen in der Begasungspraxis verantworten kann. Wegen des wesentlich geringeren Preises wird man die Polyamidschläuche dem Teflonmaterial vorziehen können.

Bei sehr langen Schlauchleitungen, wie sie z.B. bei der Durchgasung von Mühlen erforderlich sind, wird jedoch auch bei Polyamidschläuchen der Messwert durch die Absorption des Methylbromid nicht unwesentlich beeinflusst. In der folgenden Tabelle 3 sind diejenigen Messwerte als Endwert angegeben, bei denen innerhalb einer Minute keine weitere Erhöhung mehr festzustellen war:

Tabelle 3: Messung einer konstanten Methylbromidkonzentration ($32,76 \text{ g/m}^3$) unter Zwischenschaltung verschieden langer Schläuche aus Polyamid (BASF Ultramid B 5).

Länge des Schlauches (Lumen 1,5 mm) in Metern	0	10	20	30	40	50	60	70
gemessene Konzentration von Methylbromid in g/m^3	32,76	32,56	32,17	32,17	31,97	31,58	31,38	31,18
Prozent der vorgelegten Konzentration	100	99,45	98,53	98,53	97,61	96,13	95,76	95,40

Für die Bedürfnisse der Begasungspraxis kann man diese Beeinflussung des Messwertes jedoch in den meisten Fällen in Kauf nehmen, so dass man auch bei längeren Leitungen auf die unhandlichen Kupferrohre verzichten kann.

F) Zusammenfassung

Es werden Messgeräte zur Bestimmung der Gaskonzentration in Methylbromid/Luft-Gemischen beschrieben und hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zu Messungen in der Begasungspraxis des Vorratsschutzes beurteilt. Die Messgeräte arbeiten nach den physikalischen Prinzipien der Messung der Wärmeleitfähigkeit, der Wärmetönung bzw. der verschiedenen Lichtbrechung von Methylbromid/Luft-Gemischen gegenüber atmosphärischer Luft. Bei einem auf chemischer Grundlage beruhenden Prüfröhrchenverfahren wird die Reaktion von Methylbromid mit Jodpentoxid zur Konzentrationsmessung herangezogen.

Es wird untersucht, welchen Einfluss Störgase (Kohlendioxid, Wasserdampf) auf die Anzeige der Messgeräte ausüben können.

Da Methylbromid nach Untersuchungen der Bundesanstalt für Materialprüfung in bestimmter Mischung mit Luft unter gewissen Umständen

explosibel ist, wird die Frage der Explosionssicherheit der Messgeräte in die Betrachtung einbezogen.

Es werden Kunststoffschläuche aus verschiedenen Grundstoffen (Polyäthylen, Polyamid, Polyvinylchlorid, Silikon, Teflon) auf ihre Absorptionseigenschaften gegenüber Methylbromid untersucht. Für die Erfordernisse der Begasungspraxis dürften Polyamidschläuche am geeignetsten sein.

Summary

Instruments for the analysis of the gas concentration in methyl bromide/air mixtures are described and evaluated with regard to their applicability to measurements in the fumigation of stored product control. The physical principles according to which the instruments function consist in measurement of thermal conductivity, heat of reaction and various refraction of light in methyl bromide/air mixtures versus atmospheric air. In a chemical process employing detector tubes, the reaction of methyl bromide with iodine pentoxide is used as the basis for concentration measurement. The possible influence exerted by alien gases (carbon dioxide, water-vapour) upon the indication of the measuring instruments is examined.

According to experiments conducted at the "Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin", methyl bromide in specific mixture with air under certain circumstance proved to be explosive. Thus, the question of explosion safety in regard to the instruments of measurement will be considered.

Synthetic tubings made of various basic materials (polyäthylen, polyamid, polyvinylchloride, silikon, teflon) are examined with respect to their absorption of methyl bromide. For the purpose of the fumigation polyamid tubing is likely to be the most suitable.

G) Literaturverzeichnis

Anonym 1, 1969

Gase und Dämpfe - Physikalische und toxikologische Daten - Konzentrationsbestimmung mit DRÄGER-Röhrchen
4. Auflage, DRÄGERWERK Lübeck

Anonym 2, 1970

AUER-Technikum, 6. Auflage
AUERGESELLSCHAFT GmbH, Berlin 65 (West)

Anonym 3, 1971

Plant Quarantine Treatment Manual
Section M 390.620, rev. 1971
Washington 25, D.C., USDA, Agric. Res. Serv., Plant Quarant. Div.

Anonym 4, ---

AUER-Mitteilungen (Im Lose-Blatt-System)
AUERGESELLSCHAFT GmbH, Berlin 65 (West)

Cammerer, J.S. und W. Zeller, 1967

Tabellarium aller wichtigen Grössen für den Wärme-Kälte-Schallschutz
Rheingold & Mahla GmbH, Mannheim, 10. Auflage, 305 S. + 40 S. Anhang

Dittmar, P., P. Voigtsberger und D. Conrad, 1965

Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Ermittlung der Zündgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe in Mischung mit Luft oder Sauerstoff
Arbeitsschutz, Heft 3, 58 - 63

Heinsohn, G., 1970

Die Anwendung von Gasmess- und Gaswarngeräten im industriellen Explosions- und Gesundheitsschutz
VFDB-Zeitschrift, Heft 1, 1 - 15

Heseltine, H.K., 1961

The use of thermal conductivity meters in fumigation research and control
Pest Infest. Res., Bull. No. 2, 1 - 12

Heseltine, H.K., 1964

The use of thermal conductivity meters in fumigation research and control - Addendum No. 2
Pest Infest. Res., Bull. No. 2, 1 - 12

Hilsenrath, J. u.a., 1955

Tables of thermal properties of gases
U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards
Circular 564

Howe, R.W., 1943

An investigation of the changes in a bin of stored wheat infested by insects
Bull. Ent. Res. 34, 145 - 158

- Hunold; G.A., 1960
Gesundheitliche Gefahren beim Gebrauch von Halon-Handfeuerlöschern
Gesundheits-Ingenieur 81, 84 - 88
- Infestation Control, 1969
Fumigation statistics for Great Britain for the year 1966
Report of the Infestation Control Laboratory for 1965-67, 22 - 23
- Jones, G.W., 1928
The flammability of refrigerants; mixtures of methyl and ethyl chlorides and bromides
Ind. Eng. Chem. 20, 367 - 370
- Kinder, W., 1956
Gasanalysen mit dem Grubengas-Interferometer
ZEISS-Werkzeitschrift, Nr. 19, 3 - 8
- Kinder, W. und R. Torge, 1968
Das Gas-Interferometer, ein wichtiges Hilfsmittel in der Sicherheitstechnik und Anaesthetik
"75 Jahre optische Messinstrumente", 135 - 140
Carl Zeiss, Oberkochen/Württ.
- Koucherova, S.G. und F.T. Lisitsyn, 1962
Gazoanalizator i primeneniye ego v karantinnoy fumigatsii
(The gas analyser and its use in quarantine fumigation)
Zashch. Rast. Vredit. 7(8), 52
(Ref.: Grain Storage Newsletter 4(4), 28 - 29)
- Landolt-Börnstein, 1923
Physikalisch-chemische Tabellen
Springer, Berlin
- Lisizin, F.T., 1969
Determination of methyl bromide concentration in gas-air samples with a interferometer
EPP0 Publ., Ser. A/1968, 13 - 14
- Monro, H.A.U., 1969
Manual of fumigation for insect control
FAO, Rom
- Monro, H.A.U., C.T. Buckland und J.F. King, 1953
Preliminary observations on the use of the thermal conductivity method for the measurement of methyl bromide concentrations in ship fumigation
84. Annual Report of the Entomological Society of Ontario, 71 - 76
- Nabert, K. und G. Schön, 1963
Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe
2. Auflage
Deutscher Eichverlag GmbH, Berlin

Scheichl, L., 1961

Halogenkohlenwasserstoffe als Feuerlöschmittel unter Berücksichtigung der Abgrenzung ihrer Anwendungsmöglichkeiten gegen andere Lösungsverfahren

VFDB Zeitschrift, Forschung und Technik im Brandschutz, 10(1),
1 - 11

Scheichl, L., 1965

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der chemischen Feuerlöschmittel und der Lösungsverfahren

Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur 89(18), 622 - 631

Simmons, R.F. und G.H. Wolfhard, 1955

The influence of methyl bromide on flames

Trans. Faraday Soc. 51, 1211 - 1217

Williams, J.H. und D.A. Wilbur, 1968

Respiratory environments of grain-infesting weevils. I. Comparison of culture-jar and laboratory rearing-room atmospheres

J. econ. Ent. 61(2), 345 - 348