

Photoionization Detectors (PIDs) – Theory, Uses and Applications

Photoionization technology and operation PIDs effectively detect and monitor for numerous hazardous substances, providing maximum benefit and safety to users. While many hazardous gas detection methods are available, photoionization detectors offer the

combination of speed of response, ease of use and maintenance, small size, and ability to detect low levels, including most volatile organic compounds (VOCs).

Photoionisationsmessgeräte (PID, Photoionization Detector) – Theorie und Anwendung

PIDs erkennen und überwachen auf effiziente Weise eine Vielzahl von Gefahrstoffen und bringen so den Benutzern ein Maximum an Nutzen und Sicherheit. Unter den vielen Messmethoden für gefährliche Gase bieten nur Photoionisationsmessgeräte eine

Kombination aus schneller Ansprechzeit, Benutzer- und Wartungsfreundlichkeit, Kompaktheit und der Möglichkeit der Erkennung geringer Konzentrationen auch der meisten flüchtigen organischen Verbindungen.

Photoionization detectors (PIDs) rely upon ionization as the basis of detection. When sampled gas absorbs energy from a PID lamp, the gas becomes excited and its molecular content is altered. The compound loses an electron (e^-) and becomes a positively charged ion. Once this process occurs, the substance is considered to be ionized. Figure 1 shows an illustration of photoionization.

Photoionisationsmessgeräte (PIDs) messen mithilfe von Ionisation. Wenn die Gasprobe Energie einer PID-Lampe aufnimmt, wird das Gas angeregt und sein molekularer Bestand ändert sich. Die Verbindung verliert ein Elektron (e^-) und wird zu einem positiv geladenen Ion. Nach diesem Prozess gilt der Stoff als ionisiert. Bild 1 stellt die Photoionisation dar.

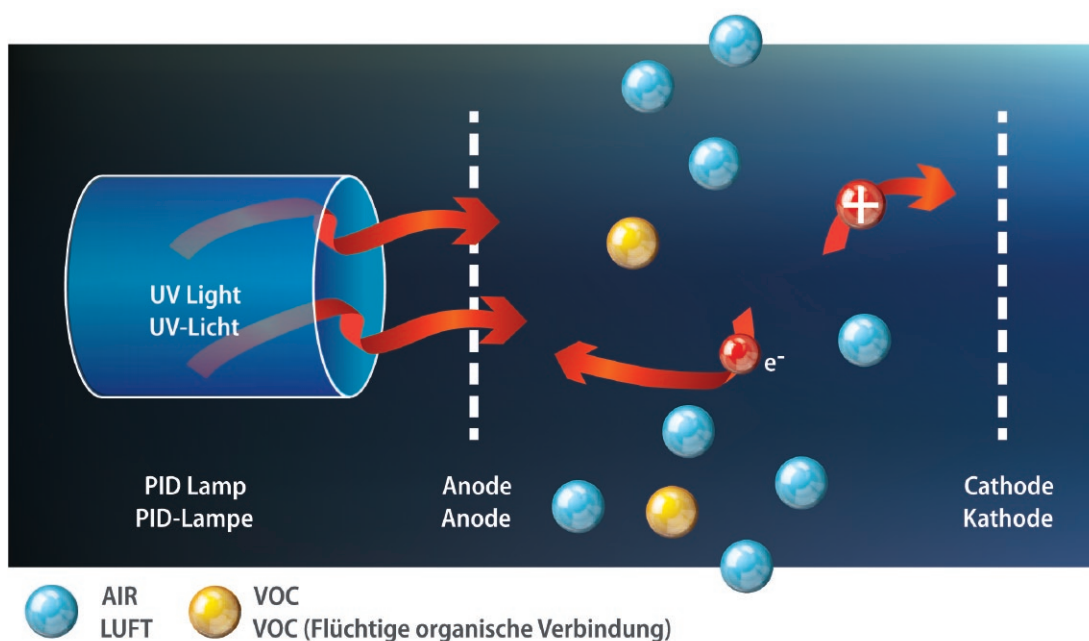


Fig. 1. Illustration of photoionization. // Bild 1. Illustration der Photoionisation. Source/Quelle: MSA

Most substances can be ionized, some more easily than others. The ability of a substance to be ionized is measured as ionization potential (IP) using an electron volt (eV) energy scale. This scale generally runs from a value of 7 to a value of approximately 16. Substances with an eV rating of 7 are very easy to ionize; substances with an eV rating of between 12 and 16 are extremely difficult to ionize. IP ratings of some common substances include:

benzene	9.25
hexane	10.13
toluene	8.82
styrene	8.47
methylethyl-ketone (MEK)	9.51
xylene	8.56
phosphine	9.87

When monitored chemicals are ionized using a PID instrument, current is produced and compound concentration displays as parts per million (ppm). PIDs use an ultraviolet (uv) lamp to ionize the compound to be monitored. The lamp, often the size of a common flashlight bulb, emits enough ultraviolet energy to ionize the compound. A 10.6 eV lamp puts out enough energy to ionize any compound with an eV rating of less than 10.6 including everything that can be ionized with a 9.8 eV lamp. While there are a limited number of compounds that require an 11.7 eV lamp, there is an inherent instability of available lamps that results in a very short operating life and many customers seek alternative detection methods for these compounds.

Substance types that PIDs can detect

PIDs measure organic compounds such as benzene, toluene and xylene, and also certain inorganics such as ammonia and hydrogen sulfide. As a general rule, if compounds measured or detected contain a carbon (C) atom, a PID can be used. However, such is not always the case, as CH₄ and CO cannot be detected with a PID. Listed here are some common substances that a PID can detect and monitor:

- benzene
- toluene
- vinyl chloride
- hexane
- isobutylene
- jet fuel
- styrene
- allyl alcohol
- mercaptans
- trichloroethylene
- perchloroethylene
- propylene oxide
- phosphine

Substance types that PIDs cannot detect

PIDs cannot be used to measure the following common substances:

- oxygen
- nitrogen
- carbon dioxide
- sulfur dioxide

Die meisten Stoffe können ionisiert werden, manche leichter als andere. Die Ionisierbarkeit eines Stoffes wird als Ionisationspotential (IP) gemessen und auf einer Energieskala in Elektronenvolt (eV) angegeben. Diese Skala umfasst üblicherweise den Bereich zwischen 7 eV und etwa 16 eV. Stoffe mit einem Wert von 7 eV sind sehr leicht ionisierbar, Stoffe mit einem Wert zwischen 12 und 16 eV sind sehr schwer ionisierbar. Zu den IP-Werten einiger häufig vorkommenden Stoffe gehören:

Benzol	9,25
Hexan	10,13
Toluol	8,82
Styrol	8,47
Methylethyl-Keton (MEK)	9,51
Xylol	8,56
Phosphin	9,87

Wenn die überwachten Chemikalien mit einem Photoionisationsmessgerät ionisiert werden, entsteht ein Strom und die Konzentration der Verbindung wird in ppm (Teile von einer Million) angegeben. PIDs verwenden eine Ultraviolett (UV)-Lampe zum Ionisieren der zu überwachenden Verbindung. Die Lampe hat oft die Größe eines normalen Taschenlampenleuchtmittels und strahlt genügend UV-Energie ab, um die Verbindung zu ionisieren. Eine Lampe mit 10,6 eV strahlt genug Energie ab, um jede Verbindung mit einem eV-Wert unterhalb von 10,6 eV zu ionisieren, also auch alles, was mit einer 9,8 eV-Lampe ionisiert werden kann. Es gibt zwar auch eine beschränkte Anzahl von Verbindungen, die eine 11,7 eV-Lampe benötigen, aber die verfügbaren Lampen sind von Natur aus instabil, was zu einer sehr kurzen Nutzungsdauer führt. Viele Kunden suchen nach anderen Messmethoden für diese Verbindungen.

Stoffarten, die PIDs erkennen können

PIDs messen organische Verbindungen wie Benzol, Toluol und Xylol und auch einige anorganische Verbindungen wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Als Faustregel gilt, dass ein PID verwendet werden kann, wenn die gemessene oder zu erkennende Verbindung ein Kohlenstoffatom (C) enthält. Das ist aber nicht immer der Fall, beispielsweise können CH₄ und CO mit einem PID nicht nachgewiesen werden. Es folgt eine Aufstellung häufig vorkommender Stoffe, die ein PID messen und überwachen kann:

- Benzol
- Toluol
- Vinylchlorid
- Hexan
- Isobutylen
- Flugzeugtreibstoff
- Styrol
- Allylalkohol
- Mercaptane
- Trichlorethylen
- Perchlorethylen
- Propylenoxid
- Phosphin

- carbon monoxide
- methane
- hydrogen fluoride
- hydrogen chloride
- fluorine
- sulfur hexafluoride
- ozone

Response Factors

The optimal method of calibrating a PID to different compounds is through use of a standard of the gas of interest. However, such is not always practical, as doing so requires that an assortment of sometimes hazardous gases be kept on hand for this purpose. To address this issue, response factors are used. A response factor is a measure of PID sensitivity to a particular gas. Using response factors, users can measure a large number of compounds via a single calibration gas – typically isobutylene. Isobutylene is used because it is near the midpoint ionization point of most VOCs and is not flammable or toxic at low concentrations used in calibration. Users simply multiply the instrument reading – calibrated for isobutylene – by the response factor to obtain the corrected value for the compound of interest. Instruction manuals for most PIDs list response factors. Some PIDs have response factors for common gases programmed into the instrument's software, enabling all response factor calculations to be performed automatically. If the compound at a test site is known, the instrument can be set to indicate a direct reading for the target compound.

Threshold Limit Values (TLV) and Permissible Exposure Limits (PEL)

Default low and high alarm values are typically set for isobutylene. If users must monitor a different gas, they must determine TLVs for the gas of interest and change the instrument's alarm level accordingly. Instrument manuals should be referenced to ensure that correct instructions are followed. Chemical limit values can be found by referencing ACGIH, NIOSH, OSHA, or local regulations.

Indicator versus analyzer

A common misconception about PIDs is that they are analyzers. Many expect that a PID will provide exactly the vapor present at a spill site; such is not the case. While PIDs are extremely sensitive and effective tools, they are not analyzers and cannot determine, e.g., if a spill is benzene or jet fuel. A PID can detect that a substance is present and can alert you as to potentially hazardous situations, but additional steps are necessary to properly identify a substance's exact composition and quantities present. Listed here is a sample procedure to identify a substance's concentration at a spill site:

1. Setting of the PID to isobutylene.
2. Detecting and recording of a reading.
3. Identifying, via placard or MSDS, of the specific substance.

If the placard or MSDS reads that the substance is vinyl chloride, the PID response factor is to be set to vinyl chloride to enable direct reading of actual vinyl chloride level.

Stoffe, die PIDs nicht erkennen können

PIDs können nicht zur Messung folgender Stoffe verwendet werden:

- Sauerstoff
- Stickstoff
- Kohlendioxid
- Schwefeldioxid
- Kohlenmonoxid
- Methan
- Fluorwasserstoff
- Chlorwasserstoff
- Fluor
- Schwefelhexafluorid
- Ozon

Responsefaktoren

Das beste Kalibrierverfahren für ein PID auf verschiedene Verbindungen ist die Verwendung einer normierten Konzentration des fraglichen Gases. Das ist aber nicht immer durchführbar, weil dafür ein Sortiment mitunter gefährlicher Gase vorrätig und griffbereit sein muss. Deswegen werden Responsefaktoren verwendet. Ein Responsefaktor ist ein Maß für die Empfindlichkeit des PID auf ein bestimmtes Gas. Mithilfe von Responsefaktoren können die Benutzer eine große Zahl von Verbindungen mit einem einzigen Prüfgas messen – in der Regel mit Isobutylen. Isobutylen wird verwendet, weil es in der Nähe des Ionisationsmittelpunkts der meisten flüchtigen organischen Verbindungen liegt und bei den niedrigen verwendeten Konzentrationen während der Kalibrierung nicht brennbar oder toxisch ist. Die Benutzer multiplizieren einfach den Messwert des Instruments – das für Isobutylen kalibriert ist – mit dem Responsefaktor und erhalten den korrekten Wert für die zu detektierende Verbindung. Gebrauchsanleitungen für die meisten PIDs enthalten eine Liste der Responsefaktoren. Einige PIDs haben die Responsefaktoren für häufig vorkommende Gase in der Gerätesoftware einprogrammiert, sodass alle Umrechnungen mit entsprechenden Responsefaktoren automatisch durchgeführt werden. Wenn die Verbindung am Probenahmeort bekannt ist, kann das Gerät so eingestellt werden, dass es den Messwert der Zielverbindung direkt anzeigt.

Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) und zulässige Belastungsgrenze (Permissible Exposure Limit – PEL)

Üblicherweise werden die Alarmschwellen für Vor- und Hauptalarm für Isobutylen eingestellt. Wenn ein Benutzer ein anderes Gas überwachen muss, müssen die AGWs des fraglichen Gases ermittelt und die Alarmschwelle des Geräts entsprechend geändert werden. Die Gebrauchsanleitung der Geräte muss gelesen werden, damit nach den richtigen Anweisungen vorgegangen wird. Grenzwerte für Chemikalienkonzentrationen finden sich bei ACGIH, NIOSH, OSHA oder in lokalen Vorschriften.

Anzeigergerät und Analysegerät

Häufig wird fälschlicherweise angenommen, dass PIDs Analysegeräte seien. Viele erwarten, dass ein PID den am Ort des Chemikalienaustritts vorhandenen Dampf genau angibt; das ist nicht der Fall. PIDs sind zwar äußerst empfindliche und wirkungsvolle Instrumente, aber sie sind keine Analysegeräte und können z.B.

Industrial hygiene PID applications

PIDs are great for use as screening tools in hazard assessments due to their ability to detect multiple risks at very low concentrations. While PIDs do not identify specific compounds, they are widely used to identify sources and compound types. Potential chemical attacks may employ industrial chemicals; first responders can use PIDs to confidently determine if a chemical is present and, if so, to accurately measure its concentration using a reference factor.

Confined Space

Industrial activity produces many toxic gases and vapors as components or by products. Using a PID for assessment and continuous monitoring within confined space allows for a more comprehensive evaluation and greater protection than when used to supplement standard 4-gas instrument configuration.

Table 1 shows three methods in which response factors are used with PIDs.

Leak Detection

Oftentimes, leak concentration is too low to be smelled by humans. PIDs are often used to detect low-level leaks in order to detect compounds at levels of less than 1 ppm. PIDs can be used for leak detection to detect leak sources. Higher concentrations of gases are found at or near the source of a leak. When a substance is detected, users wearing adequate personal protective equipment should move in the direction of higher concentrations when trying to identify the leak source.

nicht bestimmen, ob eine ausgetretene Chemikalie Benzol oder Flugzeugtreibstoff ist. Ein PID kann erkennen, dass ein Stoff vorhanden ist, und vor möglicherweise gefährlichen Situationen warnen, aber es bedarf zusätzlicher Schritte, um die genaue Zusammensetzung des Stoffs und die vorliegenden Mengen richtig zu bestimmen. Nachfolgend ein Beispiel zur Vorgehensweise bei der Bestimmung einer Stoffkonzentration am Austrittsort:

1. Einstellen des PID auf Isobutylen.
2. Detektieren und Notieren eines Messwerts.
3. Bestimmen des gemessenen Stoffs mithilfe des Warnschilds oder des Sicherheitsdatenblatts.

Wenn das Warnschild oder das Sicherheitsdatenblatt angibt, dass es sich bei dem Stoff um Vinylchlorid handelt, wird der Responsefaktor des PID auf Vinylchlorid eingestellt, um die jeweilige Vinylchlorid-Konzentration direkt ablesen zu können.

PID-Anwendungen in der Betriebshygiene

PIDs sind wegen ihrer Fähigkeit zur Erkennung mehrerer Risiken bei sehr geringer Konzentration von großem Nutzen als Überprüfungsinstrumente bei der Risikobeurteilung. PIDs bestimmen zwar keine einzelnen Verbindungen, werden aber häufig zur Bestimmung von Austrittsstellen und Verbindungsarten verwendet. Mögliche chemische Anschläge könnten Industriechemikalien verwenden. Ersthelfer können dann PIDs verwenden, um zuverlässig zu bestimmen, ob eine Chemikalie vorhanden ist und ggf. ihre Konzentration mithilfe eines Referenzfaktors genau zu messen.

Method	Example
<p>Method #1: Preprogrammed response factors Typically, PID detectors are calibrated with 100 ppm isobutylene. Other gases, for which there are hundreds, have corresponding correction values known as response factors. Numerous corresponding response factors are preprogrammed into PID instruments. After users select the desired gas to measure from the instrument menu, units will automatically calculate the corrected gas concentration reading for the gas of interest. The direct reading now measures the selected gas concentration.</p>	<p>The instrument is calibrated to read in isobutylene equivalents for a reading of 100 ppm with 10.6 eV lamp. Ethylbenzene is the target gas, with response factor of 0.51. Select the pre-programmed response factor; the instrument now reads approximately 51 ppm when exposed to the same gas, reading directly in ethylbenzene concentration values</p>
<p>Method #2: Customized response factors Typically, PID detectors are calibrated with 100 ppm isobutylene. If users do not find a desired gas in the preprogrammed instrument menu list, users can program a custom gas and response factor. If users do not know the corresponding response factor, they may call MSA and request that a customized response factor be calculated that is specific to their application.</p>	<p>Tetrahydrofuran is the target gas. The response factor for tetrahydrofuran is 1.6 using a 10.6 eV lamp. Program a custom gas for tetrahydrofuran with response factor 1.6 and select this response factor for use. The instrument now reads directly in tetrahydrofuran concentration values.</p>
<p>Method #3: Manually calculated response factors Typically, PID detectors are calibrated with 100 ppm isobutylene. If users choose to read isobutylene's direct reading for a different gas and do not want to use the preprogrammed or customized response factors, users may manually calculate the desired gas' direct reading. If users know the response factor of the desired gas, they can manually multiply the isobutylene reading by the known response factor. The result of this equation can be recorded externally to the instrument.</p>	<p>The instrument is calibrated with isobutylene to isobutylene equivalents for a reading of 10 ppm with 10.6 eV lamp. Cyclohexanone is the target gas, with a correction factor of 0.82. Multiply 10 by 0.82 to produce an adjusted cyclohexanone concentration of 8.2.</p>

Table 1. Three Methods in which Response Factors are used with PIDs.

Methode	Beispiel
<p>Methode #1: Vorprogrammierte Responsefaktoren Üblicherweise werden Photoionisationsmessgeräte mit 100 ppm Isobutylen kalibriert. Hunderte anderer Gase haben passende, als Responsefaktoren bekannte Korrekturwerte. Zahlreiche entsprechende Responsefaktoren sind in Photoionisationsmessgeräten vorprogrammiert. Nachdem die Benutzer das gewünschte zu messende Gas im Gerätemenu ausgewählt haben, berechnen die Geräte automatisch den korrigierten Konzentrationswert für das zu detektierende Gas. Die Gaskonzentration wird dann direkt angezeigt.</p>	<p>Das Gerät ist so kalibriert, dass es Isobutylen-Äquivalente mit einem Messwert von 100 ppm mit einer 10,6 eV-Lampe ausgibt. Es sei jetzt Ethylbenzol mit einem Responsefaktor von 0,51 das Zielgas. Wählen Sie den vorprogrammierten Responsefaktor. Das Gerät zeigt jetzt bei Einwirkung desselben Gases ungefähr 51 ppm an, also direkt den Konzentrationswert von Ethylbenzol.</p>
<p>Methode #2: Kundenspezifische Responsefaktoren Üblicherweise werden Photoionisationsmessgeräte mit 100 ppm Isobutylen kalibriert. Wenn ein Benutzer ein gewünschtes Gas nicht in der vorprogrammierten Liste im Gerätemenu findet, kann er ein kundenspezifisches Gas und einen Responsefaktor frei programmieren.</p>	<p>Es sei Tetrahydrofuran jetzt das Zielgas. Der Responsefaktor für Tetrahydrofuran ist 1,6 bei Verwendung einer 10,6 eV-Lampe. Programmieren Sie ein kundenspezifisches Gas für Tetrahydrofuran mit einem Responsefaktor von 1,6 und wählen Sie diesen Responsefaktor zur Verwendung aus. Das Gerät zeigt jetzt die Konzentrationswerte von Tetrahydrofuran direkt an.</p>
<p>Method #3: Selbst mit Responsefaktoren rechnen Üblicherweise werden Photoionisationsmessgeräte mit 100 ppm Isobutylen kalibriert. Wenn ein Benutzer lieber den Isobutylen-Wert für ein anderes Gas ablesen und die vorprogrammierten oder kundenspezifischen Responsefaktoren nicht verwenden möchte, kann er den Messwert selbst auf das gewünschte Gas umrechnen. Wenn der Benutzer den Responsefaktor des gewünschten Gases kennt, kann er den Messwert für Isobutylen mit dem bekannten Responsewert multiplizieren. Das Ergebnis dieser Gleichung kann außen am Gerät notiert werden.</p>	<p>Das Instrument ist mit Isobutylen so kalibriert, dass es IsobutylenÄquivalente mit einem Messwert von 10 ppm mit einer 10,6 eV-Lampe ausgibt. Es sei jetzt Cyclohexanon mit einem Korrekturfaktor von 0,82 das Zielgas. Multiplizieren Sie 10 mit 0,82, so dass Sie die umgerechnete Cyclohexanon-Konzentration von 8,2 erhalten.</p>

Tabelle 1. Drei Methoden zur Verwendung von Responsefaktoren mit PIDs.

Perimeter Monitoring

At HazMat sites, perimeters are set to contain hazardous areas. PIDs can be used to set and, if necessary due to changing environmental conditions, change perimeter lines. E.g., toluene concentration reads 5 ppm at perimeter line A at 10:50 a.m. At 11:05 a.m., the line A reading rises to 10 ppm due to wind direction, telling HazMat workers that the perimeter line may need to be extended.

Spill Delineation

As water and foam are often used at HazMat sites, a variety of liquids may be present on the ground in addition to any material in advertently spilled. A PID is effective in locating hazardous substances while ignoring foam and water, as PIDs will not respond to foam or water.

Remediation

HazMat spills can contaminate bodies of water or soil, potentially posing long-term environmental concerns. PIDs are useful in tak-

Enge Räume

Industrielle Tätigkeit erzeugt viele toxische Gase und Dämpfe als Bestandteile oder Nebenprodukte. Die Verwendung eines PIDs zur Prüfung und ständigen Überwachung in engen Räumen ermöglicht als Ergänzung zur standardmäßigen Multi-Gasmessgerätekonfiguration eine umfassendere Auswertung und besseren Schutz.

Die Tabelle 1 stellt drei Methoden zur Verwendung von Responsefaktoren mit PIDs dar.

Leckerkennung

Oft ist die Konzentration von austretendem Gas so gering, dass Menschen sie nicht riechen können. PIDs dienen zur Erkennung geringster Gasaustritte und spüren Verbindungen schon bei Konzentrationen unterhalb von 1 ppm auf. PIDs können bei der Leckerkennung zum Auffinden der Austrittsstelle benutzt werden. An der Austrittsstelle und in ihrer Nähe finden sich höhere Gaskonzentrationen. Wenn ein Stoff erkannt wird, muss mit ent-



Fig. 2. ALTAIR® 5X Photoionization Detector.

Bild 2. ALTAIR® 5X Photoionisationsmessgerät. Photo/Foto: MSA

ing samples from soil to determine if remediation is necessary in conjunction with applicable environmental regulations.

Arson Investigation

PIDs are often used to detect accelerants at post-fire scenes. When a PID reading is detected, a sample from that specific area can be taken to a laboratory for analysis. For this application, it is recommended that PIDs be set to the isobutylene response factor for general purpose indications.

Conclusion

PIDs are extremely valuable tools for industrial, homeland security, law enforcement, fire service, and HazMat applications. PID sensitivity, low level detection and ability to detect many different compounds enable PIDs to make accomplishing these difficult jobs easier and more efficient.

Author / Autor

Berg-Ing. Heinz Engelke, Key Account Manager,
MSA Deutschland GmbH, Essen/Germany

sprechender persönlicher Schutzausrüstung zur Bestimmung der Austrittsstelle in Richtung der höheren Konzentration vorgegangen werden.

Überwachung von Sicherheitsbereichen

Bei Gefahrstoffaustritten werden Sicherheitsbereiche eingerichtet, welche die Gefahrenzonen abgrenzen. PIDs können verwendet werden, um die Grenze des Sicherheitsbereichs zu bestimmen und sie bei sich ändernden Umweltbedingungen nötigenfalls zu ändern. Es könnte beispielsweise an Punkt A um 10:50 h eine Toluolkonzentration von 5 ppm gemessen werden. Um 11:05 h könnte der Messwert an Punkt A wegen der Windrichtung auf 10 ppm angestiegen sein und den Gefahrstoffarbeitern zu verstehen geben, dass der Sicherheitsbereich erweitert werden muss.

Abgrenzung des Austritts

Bei Gefahrstoffaustritten wird oft Wasser und Schaum eingesetzt, so dass zusätzlich zum ungewollt ausgetretenen Material verschiedenste Flüssigkeiten vor Ort vorhanden sein können. Ein PID hilft beim Auffinden von Gefahrstoffen und ignoriert Schaum und Wasser, da es hierauf nicht anspricht.

Sanierung

Gefahrstoffaustritte können Gewässer und Böden verschmutzen und zu langfristigen Umweltproblemen führen. PIDs können bei der Entnahme von Bodenproben hilfreich sein, um zu bestimmen, ob gemäß der geltenden Umweltbestimmungen eine Sanierung erforderlich ist.

Ermittlung nach Brandstiftung

PIDs werden nach Bränden häufig zum Aufspüren von Brandbeschleunigern verwendet. Wenn eine PID-Messung vorliegt, kann an der bestimmten Stelle eine Probe entnommen und im Labor analysiert werden. Bei dieser Anwendung empfiehlt es sich, den Isobutylen-Responsefaktor für allgemeine Zwecke einzustellen.

Fazit

PIDs sind ein äußerst wertvolles Instrument für die Industrie, die innere Sicherheit, die Strafverfolgung, die Feuerwehr und Gefahrstoffanwendungen. Ihre Empfindlichkeit, der Nachweis niedriger Konzentrationen und ihre Fähigkeit, verschiedene Verbindungen zu erkennen, lassen PIDs diese schwierigen Aufgaben leichter und wirkungsvoller erfüllen.