
BGI 505.8 (bisher ZH 1/120.8)

Verfahren zur Bestimmung von 1-Chlor-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin, ECH)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Dezember 1983

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 1-Chlor-2,3-epoxypropan in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution.

Für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen sind Prüfröhrchen nicht geeignet. Für die Suche nach Undichtigkeiten in Anlagen oder für Kontrollmessungen bei Reinigungs- und Reparaturarbeiten sowie zur Orientierung können Prüfröhrchen in Verbindung mit Vorwissen verwendet werden.

Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und gaschromatographische Bestimmung

| | |
|-----------------------------|---|
| Meßprinzip: | Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte ECH wird nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt. |
| Technische Daten | |
| Nachweisgrenze: | absolut: 4 ng ECH, relativ: $0,1 \text{ ml/m}^3 \text{ (ppm)} \cong 0,4 \text{ mg/m}^3 \text{ an ECH für } 10 \text{ l Probeluft}$. |
| Spezifität: | Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich, Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar. |
| Vorteile: | Personenbezogene Messungen; spezifische Messungen möglich. |
| Nachteile: | Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, hoher Zeitaufwand. |
| Apparativer Aufwand: | Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen; Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID). |

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von ECH im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Mit Hilfe einer Pumpe, die von einer Person mitgeführt wird oder die ortsfest angebracht ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte ECH nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 4 ng ECH.

Die relative Nachweisgrenze beträgt unter günstigen Bedingungen $0,1 \text{ ml/m}^3 \text{ (ppm)} \cong 0,4 \text{ mg/m}^3$ an ECH für 10 l Probeluft.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle, Typ NIOSH (standardisiert, bestehend aus zwei, durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. 100 mg und 50 mg),

5 ml-Probengefäße mit Verschlusskappen aus Aluminium mit eingelegtem Septum und die dazugehörige Verschlusszange.

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Epichlorhydrin p.a.,

Schwefelkohlenstoff p.a.;

ECH-Stammlösung:

100 mg ECH werden in einem 5 ml-Meßkolben mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält 20 mg/ml an ECH.

Kalibrierlösungen:

Es werden Lösungen in Schwefelkohlenstoff hergestellt, die in 1 ml z.B. 10, 50, 200 und 1000 µg ECH enthalten.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Wasserstoff, synthetische Luft.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet.

Der gesamte Inhalt des Röhrchens wird in ein 5 ml-Probengefäß gegeben. Nach Zusatz von 1,00 ml Schwefelkohlenstoff wird das Gefäß verschlossen und von Zeit zu Zeit geschüttelt.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 7 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

| | |
|---------------|--|
| Gerät: | Carlo Erba, Modell 2300, mit Flammenionisations-Detektor, Linienschreiber. |
| Trennsäule: | Edelstahl, Länge 3 m, Innendurchmesser 3,2 mm, gefüllt mit 10 % FFAP auf Chromosorb W, AW DMCS, 80 ... 100 mesh. |
| Temperaturen: | Einspritzblock: 175 °C, Säule: 120 °C, isotherm, Detektor: 215 °C. |
| Trägergas: | Stickstoff (Volumenstrom 50 ml/min). |

5 Analytische Bestimmung

Nicht früher als 15 Minuten nach Zusatz des Schwefelkohlenstoffes zur Aktivkohle (siehe Abschnitt 3) wird 1 µl der entstandenen Probelösung (Eluat) mit einer Injektionsspritze entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt. Man bestimmt die Fläche des ECH-Peaks.

6 Berechnen des Analyseergebnisses

6.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Je 1 µl der Kalibrierlösungen wird in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der durch den Leerwert korrigierten ECH-Peakflächen über der in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung enthaltenen Masse ECH in µg erhält man die Kalibrierkurve. Die Kalibrierlösungen und die Probelösungen müssen nacheinander analysiert werden.

6.2 Auswertung der Proben

Mit Hilfe der Kalibrierkurve wird aus der ECH-Peakfläche der Probelösung unter Berücksichtigung des Leerwertes die Masse des ECH in der Probe bestimmt.

Die Berechnung der ECH-Konzentration der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel:

$$C_a = \frac{F_P \cdot m_s}{F_S \cdot V}$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration C_V in ml/m³ aus C_a gilt, wenn C_a bezogen ist auf 20 °C und 1013 mbar:

$$C_V = 0,26 \cdot C_a$$

Es bedeuten:

C_a = Massenkonzentration des ECH in der Probeluft in mg/m³,

C_V = Volumenkonzentration des ECH in der Probeluft in ml/m³ (ppm),

m = Die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Masse des ECH in der Probelösung in µg,

V = Probeluftvolumen in l.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Die relative Standardabweichung beträgt $\pm 10\%$, ermittelt aus Kalibriermessungen durch Beaufschlagung von Aktivkohleröhrchen mit ECH-Kalibrierlösungen.

7.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 4 ng ECH.

Die relative Nachweisgrenze beträgt unter günstigen Bedingungen $0,1 \text{ ml/m}^3 \text{ (ppm)} \hat{=} 0,4 \text{ mg/m}^3$ an ECH für 10 l Probeluft, 1 ml Eluatvolumen und 1 μl Injektionsvolumen.

8 Bemerkungen

Die Auswahl der Trennsäule hängt ab von weiteren Meßkomponenten und Störkomponenten.

9 Hersteller

Pumpe: z.B. Compur Electronic GmbH, München,
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim;

Aktivkohleröhrchen, Typ NIOSH:
z.B. Compur Electronic GmbH, München,
Fleischhacker KG, Schwerte/Ruhr;

Gaschromatographen:
z.B. Carlo Erba,
Vertrieb in Deutschland:
Erba Science, Hofheim/Ts.,
Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen,
Siemens AG, Karlsruhe,
Varian GmbH, Darmstadt.

