
BGI 505.12 (bisher ZH 1/120.12)

Verfahren zur Bestimmung von Vinylchlorid (VC)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Oktober 1992

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Vinylchlorid in Arbeitsbereichen.

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution.
"VINYLCHLORID – 1 – GC".
(Ausgabe: Dezember 1983, revidiert Oktober 1992).
2. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie nach Desorption.
"VINYLCHLORID – 2 – DRGC".
(Ausgabe Oktober 1992).

KONTINUIERLICHE VERFAHREN

Zur Konzentrationsüberwachung in Arbeitsbereichen können ortsfeste Prozeßgaschromatographen oder Geräte mit galvanischer Meßzelle eingesetzt werden.

Für die Suche nach Undichtigkeiten in Anlagen oder für Kontrollmessungen bei Reinigungs- und Reparaturarbeiten sowie zur Orientierung können tragbare Flammenionisations-Detektoren (FID) oder Photoionisations-Detektoren (PID) eingesetzt werden.

Siehe auch Anhang zum "Allgemeinen Teil": "Kontinuierliche Meßverfahren".

Vinylchlorid, **CAS-Nr.:** 75-01-4

KONTINUIERLICHES VERFAHREN

1. Prozeßgaschromatographie zur ortsfesten Messung

Meßprinzip: Ein definiertes Luftvolumen wird in einen Trägergasstrom eingegeben und durch eine Trennsäule geleitet. VC wird darin von den in der Probeluft enthaltenen Begleitkomponenten getrennt und anschließend mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) gemessen.

Technische Daten

Kleinster Meßbereich: 0 . . . 5 ml/m³ (ppm).

Bestimmungsgrenze: 0,1 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,3 mg/m³ an VC.

Selektivität: Bei geeigneten Trennsäulen gegeben.

Meßzeit für 1 Messung: 1 . . . 3 Minuten
(abhängig von Begleitkomponenten).

Vorteile: Angabe örtlicher und zeitlicher Änderungen der Konzentration möglich; rasche und unmittelbare Anzeige.

Betriebsmittel: Pneumatische Hilfsenergie;
Reinstluft oder synthetische Luft,
Reinstwasserstoff;
Trägergas.

Hersteller: z.B. Asea Brown Boveri, Mannheim,
Mannesmann Hartmann & Braun, Frankfurt,
Siemens AG, Karlsruhe.

KONTINUIERLICHES VERFAHREN

2. Gerät mit galvanischer Meßzelle zur ortsfesten Messung

Meßprinzip: Aus VC wird bei Temperaturen oberhalb 800 °C Chlor und Chlorwasserstoff abgespalten. Die Komponenten werden in einer Elektrolytlösung aufgefangen und mit halogenspezifischen Elektroden potentiometrisch gemessen.

Technische Daten

Kleinster Meßbereich: 0 . . . 10 ml/m³ (ppm).

Bestimmungsgrenze: 0,2 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,5 mg/m³ an VC.

Selektivität: Nicht gegeben
(halogenspezifische Messung, mit Selektivfilter
halogenkohlenwasserstoffspezifisch).

Anzeigenverzögerung: T₉₀ ~ 2 Minuten.

Vorteile: Angabe örtlicher und zeitlicher Änderungen der Konzentration möglich; rasche und unmittelbare Anzeige.

Betriebsmittel: Elektrolytlösung.

Hersteller: z.B. BASF AG, Ludwigshafen.

DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

1. Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und gaschromatographische Bestimmung

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte VC wird nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: Unter den Bedingungen in der Praxis beträgt die relative Nachweisgrenze $0,2 \text{ ml/m}^3$ (ppm) $\hat{=}$ $0,5 \text{ mg/m}^3$ an VC.

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 VC 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 VC nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt unter den Bedingungen in der Praxis 1 ng VC .

Die relative Nachweisgrenze beträgt $0,2 \text{ ml/m}^3 \hat{=}$ $0,5 \text{ mg/m}^3$ an VC für 20 l Probeluft.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probeaufbereitung:

Pumpe,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle, Typ NIOSH
(standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. $0,9 \text{ g}$ bis 1 g),

10 ml -Meßkolben mit Schliffstopfen.

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Schwefelkohlenstoff p.a.,
Vinylchlorid (VC), Reinheit $\geq 99\%$.

Vinylchlorid-Stammlösung:

2,58 mg Vinylchlorid in 10 ml Schwefelkohlenstoff gelöst. Dazu werden 10 ml Schwefelkohlenstoff in einem Fläschchen mit Septum und Schraubverschluß in Trockeneis gekühlt. In einem evakuierten Plastikbehälter wird 1 l VC eingeleitet und 1 ml hiervon mit einer gasdichten Spritze bei 20 °C und 1013 mbar entnommen und durch das Septum in das Fläschchen mit dem gekühlten Schwefelkohlenstoff injiziert. Danach wird gründlich geschüttelt.

Vinylchlorid-Kalibrierlösungen:

Aus der VC-Stammlösung werden mit Schwefelkohlenstoff Kalibrierlösungen hergestellt, die in 10 ml z.B. 1290, 516 und 51,6 µg VC 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. Während zwei Stunden wird Probeluft mit dem Volumenstrom von 10 l/h durch das Aktivkohleröhrchen gesaugt.

Die beladene Aktivkohle wird in einen 10 ml-Meßkolben überführt. Anschließend fügt man 10 ml Schwefelkohlenstoff zu und läßt unter gelegentlichem Umschütteln 30 Minuten stehen.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Perkin Elmer, Modell F 22,
mit Flammenionisations-Detektor.

Trennsäule: Glassäule, Länge 3 m, Innendurchmesser 2,2 mm, gefüllt mit 10 % DC 200 auf Chromosorb W/HP 135 bis 177 µm bzw 25 m Marlophen-Glaskapillarsäule.

Temperaturen: Einspritzblock: 200 °C,
Säule: 75 °C, isotherm,
Detektor: 200 °C.

Trägergas: Stickstoff (Volumenstrom 20 ml/min)

5 Analytische Bestimmung

Nach ca. 1/2-stündigem Stehenlassen des Schwefelkohlenstoffes über Aktivkohle (siehe Abschnitt 3) wird 1 µl Lösung in den Einspritzblock des Gaschromatographen injiziert. Man bestimmt die Fläche oder Höhe des VC-Peaks.

6 Berechnen des Analyseergebnisses

6.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Je nach Konzentration der VC-Kalibrierlösung (siehe Abschnitt 2.2) werden 1 bis 4 µl in den Gaschromatographen eingespritzt und die aus dem Chromatogramm nach der Basislinienmethode entnommenen Peakhöhen oder die Peakflächen über den VC-Massen aufgetragen.

6.2 Methode Extener Standard

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

Die VC-Konzentration der Probeluft c_m in mg/m^3 errechnet sich nach:

$$c_m = \frac{m}{V}$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 aus c_m gilt, wenn c_m bezogen ist auf 20 °C und 1013 mbar:

$$c_v = 0,38 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von VC in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration von VC in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),

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

V = Probeluftvolumen in l.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Die relative Standardabweichung beträgt ± 4 %, ermittelt aus Kalibriermessungen durch Beaufschlagung von Aktivkohleröhrchen mit VC Kalibrierlösungen.

7.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt unter den Bedingungen in der Praxis 1 ng VC.

Die relative Nachweisgrenze beträgt $0,2 \text{ ml}/\text{m}^3$ (ppm) $\cong 0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ an VC für 20 l Probeluft, 10 ml Eluatvolumen und 1 µl Injektionsvolumen.

8 Bemerkungen

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

Die Lagerfähigkeit der mit Verschlusskappen versehenen beaufschlagten Röhrchen beträgt bei Raumtemperatur bis zu 10 Tagen

9 Hersteller

Pumpe:	z.B. Compur Electronic GmbH, München, Du Pont Instruments, Vertrieb in Deutschland: DEHA-Haan & Wittwer GmbH, Friolzheim;
Aktivkohleröhrchen	z.B. Drägerwerk AG, Lübeck;
Gaschromatographen:	z.B. Carlo Erba, Vertrieb in Deutschland: Erba Science, Hofheim/Ts. , Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen, Siemens AG, Karlsruhe, Varian GmbH, Darmstadt

2. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

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

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das absorbierte Vinylchlorid wird mit Dimethylacetamid/Wasser (3:1) desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie (DRGC) analysiert. Die Auswertung wird nach der Methode des internen Standards (Diethylether) unter Verwendung eines Flammenionisations-Detektors (FID) durchgeführt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: relativ: 0,03 mg/m³ an Vinylchlorid für 7 l Probeluft, das entspricht 0,2 µg Vinylchlorid je Aktivkohleröhrchen.

Selektivität: Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, nur eine Messung möglich.

Apparativer Aufwand: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen, Dampfraumgaschromatograph, mit FID.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

- Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger (z.B. Compur 4903 oder Du Pont Modell S 30),
- Gassammelgefäß (Gasmaus, die einige PTFE¹-Schlauchstückchen enthält), ca. 300 ml mit PTFE-Spindelhähnen und seitlichem Stutzen,
- Manometer,
- 20 ml-Injektionsflaschen (effektives Volumen ca. 23 ml) mit PTFE-kaschiertem Septum und Aluminiumverschlußkappe,
- Vorrichtung zum Verschließen der Injektionsflaschen,
- Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlezonen von ca. 100 mg und 50 mg),
- Verschlußkappen für die geöffneten Aktivkohleröhrchen.

¹ Polytetrafluorethylen

Für die analytische Bestimmung:

- Dampfraumgaschromatograph mit FID und Probenthermostat mit "constant mode"-Thermostatisierung, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum und Rückspüleinrichtung (back flush), z.B. Sigma 2000 mit HS 100 von Perkin Elmer,
- Linienschreiber und/oder Labordatensystem, z.B. Labordatensystem 3350 A von Hewlett-Packard,
- Mikroliterspritzen, gasdicht, z.B. Hamilton 1001 LTN, 1750 N und 1725 N.

1.2 Chemikalien und Lösungen

Vinylchlorid, Reinheit > 99,95 %,
N,N-Dimethylacetamid, p.a.,
Diethylether, p.a. (interner Standard),
Vollentsalztes Wasser.

Desorptionslösung: Gemisch Dimethylacetamid/Wasser (3:1).

250 ml Wasser werden in einem 1 l-Meßkolben vorgelegt, mit Dimethylacetamid bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Diethylether-Stammlösung:

Lösung von 100 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung.

In einem 25 ml-Meßkolben werden 5 ml Desorptionslösung vorgelegt und etwa 25 mg Diethylether, auf 0,1 mg genau gewogen, dazugegeben. Anschließend wird der Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Diethylether-Standardlösung:

Lösung von 0,5 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung.

500 µl der Stammlösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Vinylchlorid-Diethylether-Stammlösung:

Lösung von 250 mg Vinylchlorid und 250 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung.

In eine 20 ml-Injektionsflasche werden 20 ml Desorptionslösung einpipettiert. Dazu werden 50 mg Diethylether auf 0,1 mg genau zugewogen und die Injektionsflasche mit Septum und Bördekkappe verschlossen. Durch das Septum werden mit einer gasdichten Spritze 20 ml Vinylchlorid (ca. 50 mg) eindosiert und auf 0,1 mg genau gewogen.

Achtung! Die Nadelspitze der Spritze darf nicht in die Desorptionslösung eintauchen.

Vinylchlorid-Diethylether Kalibrierlösung:

Lösung von 500 µg Vinylchlorid und 500 µg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung

100 µl der Stammlösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt

Vinylchlorid-Kalibriergas:

Gasmischung mit 4 bis 5 µg Vinylchlorid in 1 ml Gas (bei 100 kPa).

In eine evakuierte 300 ml-Gasmaus mit angeschlossenem Manometer wird mit einer Mikroliterspritze 1 ml Vinylchlorid über den seitlichen Stutzen eindosiert. Anschließend wird mit Stickstoff ein Überdruck von ca. 100 kPa eingestellt.

Die Gasphase wird mit den in der Gasmaus befindlichen PTFE-Schlauchstückchen durchmischt.

Bei der Entnahme des Kalibriergases stellt sich in der Spritze durch Druckausgleich Atmosphärendruck ein.

Gas zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff,
Wasserstoff,
synthetische Luft.

2 Probenahme

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

Der Volumenstrom kann zwischen 0,6 l/h und 0,9 l/h variiert werden. Das Probeluftvolumen soll 7 l nicht übersteigen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird (getrennt in Meß- und Sicherheitszone) in je eine 20 ml-Injektionsflasche gegeben und 1 ml Diethylether-Standardlösung zugesetzt. Danach wird die Injektionsflasche mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen und im Probenthermostat 30 min. bei 70 °C thermostatisiert. Anschließend wird automatisch aus dem Dampfraum dosiert und ein Gaschromatogramm angefertigt (Arbeitsbedingungen siehe Abschnitt 3.2).

Um sicherzustellen, daß die verwendete Desorptionslösung, der Diethylether und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Gaschromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 1 ml Diethylether-Standardlösung, wie für die analytische Bestimmung beschrieben, erstellt.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät: Temperaturprogrammierbarer Gaschromatograph Perkin-Elmer, Modell Sigma 2000 mit FID, automatische Dosiervorrichtung aus dem Dampfraum, Modell HS 100, Rückspüleinrichtung.

Trennsäule: Edelstahlrohr, gefüllt mit Carbopack B (60/80 mesh), das mit 1 % SP 1000 belegt ist, Länge 3 m; Innendurchmesser 2,4 mm.
Zur Anwendung der Rückspülung ist die Säule in 1,0 m und 2,0 m unterteilt, wobei der kürzere Teil auf der Injektionsseite angeordnet ist.

Trärgas: Stickstoff 40 ml/min: 380 kPa,
Rückspülung (back flush): 270 kPa.
Detektorgase: Wasserstoff 42 ml/min: 250 kPa,
synthetische Luft 250 ml/min: 270 kPa.

Temperaturen

Säule: Mit Temperaturprogramm von 80 °C bis 90 °C mit 3 °C/min, dann
von 90 °C bis 170 °C mit 5 °C/min;

Detektor: 220 °C,

Probenthermostat: 70 °C,

Transferleitung: 100 °C.

Zeiten: Probenthermostatisierung 30 min,
Injektion 0,15 min,
Druckaufbau 0,5 min,
Rückspülung nach 10,0 min,
Analysenzyklus 21,0 min.

4 Auswertung

Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen.

4.1 Kalibrierung

Für die Quantifizierung und Verfahrensbeurteilung werden zwei Kalibrierfaktoren bestimmt.

Kalibrierfaktor f_k : Vinylchlorid-Diethylether und Desorptionslösung ohne Aktivkohle (2-Phasen Gleichgewicht).

Der Kalibrierfaktor f_k dient zur exakten Vinylchlorid-Gehaltsbestimmung in dem Kalibriergas; f_k wird unter Verwendung der Vinylchlorid-Diethylether-Kalibrierlösung bestimmt.

Kalibrierfaktor f_a : Vinylchlorid-Diethylether in Gegenwart von 100 mg Aktivkohle und Desorptionslösung (3-Phasen-Gleichgewicht).

Der Kalibrierfaktor f_a wird zur Bestimmung der Masse Vinylchlorid an der Aktivkohle benötigt.

Eine bekannte Masse Vinylchlorid aus dem Kalibriergas (Abschnitt 1.2) wird an der Aktivkohle adsorbiert und anschließend mit der Diethylether-Standardlösung desorbiert.

Durchführung

Kalibrierfaktor f_k (2-Phasen-Gleichgewicht)

Eine Injektionsflasche wird mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen, anschließend 1 ml Vinylchlorid-Diethylether-Kalibrierlösung eindosiert und die Lösung nach Abschnitt 3.2 analysiert.

Mit Hilfe der Vinylchlorid- und Diethylether-Peakflächen wird der Kalibrierfaktor f_k nach der Formel (1) berechnet

$$f_k = \frac{A_{St} \cdot m_1}{A_1 \cdot m_{St}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

f_k = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid,

A_1 = Peakfläche für Vinylchlorid aus der Kalibrierlösung,

A_{St} = Peakfläche für Diethylether aus der Kalibrierlösung,

m_1 = Vinylchlorid-Masse in mg in 1 ml Kalibrierlösung,

m_{St} = Diethylether-Masse in mg in 1 ml Kalibrierlösung.

Kalibrierfaktor f_a (3-Phasen-Gleichgewicht)

Die 100 mg-Zone eines Aktivkohleröhrchens wird in eine Injektionsflasche gefüllt. Diese wird mit Septum und Aluminiumkappe verschlossen und 1 ml Vinylchlorid-Kalibriergas sowie 1 ml Diethylether-Standardlösung zugesetzt. Anschließend wird nach Abschnitt 3.2 analysiert.

Mit Hilfe der Vinylchlorid- und Diethylether-Peakflächen wird der Kalibrierfaktor f_a nach der Formel (2) berechnet:

$$f_a = \frac{A_{St} \cdot m_2}{A_2 \cdot m_{St}} \quad (2)$$

Es bedeuten:

f_a = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid im 3-Phasen-Gleichgewicht,

A_2 = Peakfläche für Vinylchlorid aus dem Kalibriergas,

A_{St} = Peakfläche für Diethylether aus der Diethylether-Standardlösung,

m_2 = Vinylchlorid-Masse in mg in 1 ml Kalibriergas,

m_{St} = Diethylether-Masse in mg in 1 ml Diethylether-Standardlösung.

Vinylchlorid-Gehaltsbestimmung im Kalibriergas.

Eine Injektionsflasche wird mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen. In diese werden 1 ml Vinylchlorid-Kalibriergas und 1 ml Diethylether-Standardlösung eindosiert. Anschließend analysiert man nach Abschnitt 3.2.

Die Masse Vinylchlorid in μg in 1 ml Kalibriergas wird über Diethylether als internem Standard unter Berücksichtigung des Kalibrierfaktors f_k nach Formel (3) berechnet:

$$m_3 = \frac{f_k \cdot A_3 \cdot m_{St}}{A_{St}} \quad (3)$$

Es bedeuten

f_k = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid,

m_3 = Masse Vinylchlorid in μg in 1 ml Kalibriergas,

m_{St} = Masse Diethylether in μg in 1 ml Standardlösung,

A_3 = Peakfläche für Vinylchlorid,

A_{St} = Peakfläche für Diethylether.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration in Vinylchlorid in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (4):

$$c_m = \frac{f_a \cdot A_i \cdot m_{\text{St}}}{A_{\text{St}} \cdot V} \quad (4)$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 aus c_m gilt, wenn c_v auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 hPa bezogen ist

$$c_v = 0,385 \cdot c_m \quad (5)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von Vinylchlorid in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration von Vinylchlorid in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),

f_a = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid im 3-Phasen-Gleichgewicht,

A_i = Peakfläche für Vinylchlorid,

A_{St} = Peakfläche für Diethylether,

m_{St} = Diethylether-Masse in μg in 1 ml Standardlösung,

V = Probeluftvolumen in l.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung des gesamten Meßverfahrens wurde für die Massenanteile $0,2\text{ }\mu\text{g}$ bis $4,5\text{ }\mu\text{g}$ Vinylchlorid pro Aktivkohleröhrchen (100 mg) aus 14 Messungen mit ca. 3 % bestimmt.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt $0,03\text{ mg}/\text{m}^3$, an Vinylchlorid für 7 l Probeluft; das entspricht etwa $0,2\text{ }\mu\text{g}$ Vinylchlorid je Aktivkohleröhrchen unter Verwendung von 100 mg Aktivkohle und 1 ml Diethylether-Standardlösung.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Säule bewährt

Beim Vorliegen von Störkomponenten muß eine Säule mit anderer Trenncharakteristik verwendet werden.

5.4 Wiederfindungsrate

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate wurde unter den in Abschnitt 3.2 genannten Arbeitsbedingungen durchgeführt. Hierzu wurden Kalibriergasgemische entsprechend Abschnitt 1.2 hergestellt und mit einer gasdichten Spritze bekannte Volumina direkt in die Aktivkohleröhrchen dosiert. Anschließend wurden 3 bis 4 l synthetische Luft mit einer Pumpe durch die dotierten Aktivkohleröhrchen gesaugt. Im Bereich von $0,2\text{ }\mu\text{g}$ bis $4,5\text{ }\mu\text{g}$ Vinylchlorid lag die Wiederfindung $> 95\%$.

6 Bemerkungen

Das Gesamtverfahren ist unter Laborbedingungen bis zu einer Vinylchlorid-Konzentration von max. 140 mg/m³ erprobt.

Die Lagerfähigkeit von Vinylchlorid in absorbiertem Zustand ist begrenzt. Nach 2 bis 3 Tagen beginnt eine Migration von der Meßzone in die Sicherheitszone. Bei der getrennten Aufarbeitung der Sicherheitszone ist zu berücksichtigen, daß der Kalibrierfaktor für die Sicherheitszone geringfügig kleiner ist als der für die Meßzone. Zur Beurteilung des Meßergebnisses kann jedoch der Kalibrierfaktor für die Meßzone herangezogen werden. Werden mehr als 25 % des Vinylchlorids in der Sicherheitszone gefunden, muß die Probenahme wiederholt werden. Über die Lagerfähigkeit von beaufschlagten Röhrchen siehe z.B. [1].

Für eine eventuelle quantitative Auswertung der Sicherheitszone des Aktivkohleröhrchens ist zu berücksichtigen, daß diese nur 50 mg Aktivkohle enthält und der Kalibrierfaktor f_a nicht verwendet werden kann. Bei Bedarf muß dieser Kalibrierfaktor wie in Abschnitt 4.1 bestimmt werden.

Unter den beschriebenen Verfahrensbedingungen ist es möglich, gleichzeitig 1,2-Dichlorethan zu bestimmen (Verfahren ZH 1/120.48).

7 Literatur

- [1] Vandendriessche, S.; B. Griepink: The certification of benzene, toluene and m-xylene sorbed on tenax in tubes. CRM 112, Community Bureau of Reference, Commission of the European Communities, EUR 12308, 1989.

