
BGI 505.16 (bisher ZH 1/120.16)

Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Dibromethan

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Dezember 1983

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Dibromethan in Arbeitsbereichen.

DISKONTINUIERLICHE VERFAHREN

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

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

KONTINUIERLICHE VERFAHREN

Gerät mit galvanischer Meßzelle zur ortsfesten Messung.

KONTINUIERLICHES VERFAHREN

Gerät mit galvanischer Meßzelle zur ortsfesten Messung

Meßprinzip: Aus 1,2-Dibromethan wird bei Temperaturen von 800 ± 20 °C Brom und Bromwasserstoff abgespalten. Die Komponenten werden in einer Elektrolytlösung mit halogenspezifischen Elektroden amperometrisch gemessen.

Technische Daten

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

Nachweisgrenze: 0,1 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,8 mg/m³ an 1,2-Dibromethan.

Spezifität: Nicht gegeben
(halogenspezifische Messung, mit Selektivfilterhalogenkohlenwasserstoffspezifisch).

Anzeigeverzögerung: T₉₀ ~ 2 Minuten.

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

Betriebsmittel: Elektrolytlösung.

Hersteller: z.B. BASF AG, Ludwigshafen/Rh.

DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und gaschromatographische Bestimmung

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte 1,2-Dibromethan wird nach Elution mit Diethylether gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: absolut: 0,01 ng 1,2-Dibromethan,
relativ: $0,004 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,0005 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an 1,2-Dibromethan bei 32 l Probeluft.

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

Vorteile: Personenbezogene Messungen;
spezifische Messung möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen;
hoher Zeitaufwand.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger;
Aktivkohleröhrchen;
Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD)¹

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,2-Dibromethan 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 1,2-Dibromethan nach Elution mit Diethylether gaschromatographisch bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 0,01 ng 1,2-Dibromethan.

Unter günstigen Bedingungen beträgt die relative Nachweisgrenze $0,004 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,0005 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an 1,2-Dibromethan für 32 l Probeluft.

¹ Electron Capture Detector.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe,

Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Adsorptionsröhrchen mit NIOSH-Aktivkohle, standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. 0,9 bis 1 g.

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD),

Meßkolben der Volumina 10 ml und 5 ml.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Diethylether zur Analyse,

1,2-Dibromethan, Reinheit ≥ 99 %;

1,2-Dibromethan-Stammlösung:

20 mg 1,2-Dibromethan werden in 200 ml Diethylether gelöst.

Diese Lösung enthält 0,1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ an 1,2-Dibromethan.

Kalibrierlösungen:

Man pipettiert z.B. 20 μl ; 50 μl ; 250 μl und 500 μl der 1,2-Dibromethan-Stammlösung in je einen Meßkolben und füllt mit Diethylether auf 5 ml auf.

Diese Kalibrierlösungen enthalten 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 1 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 5 $\text{ng}/\mu\text{l}$ und 10 $\text{ng}/\mu\text{l}$ an 1,2-Dibromethan.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Argon/Methan (95:5).

3 Probenahme und Probenaufbereitung

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

Die Probeluft wird bei zweistündiger Probenahme mit dem Volumenstrom 20 l/h oder bei achtstündiger Probenahme mit dem Volumenstrom 4 l/h durch das Aktivkohleröhrchen gesaugt.

Die Röhrchen sollen innerhalb von drei Tagen nach der Probenahme analysiert werden. Wenn dies nicht möglich ist, muß die beladene Aktivkohle tiefgekühlt (≤ -5 °C) aufbewahrt werden.

Für die Elution des sorbierten 1,2-Dibromethans wird das Aktivkohleröhrchen an dem Ende, das mit der Ansaugpumpe verbunden war, mit einem Trichter versehen und mit dem anderen Ende in einen 10 ml-Meßkolben geführt. 10 ml Diethylether werden in den Trichter pipettiert und laufen während etwa 5 Minuten durch die Aktivkohleschicht. Nach der Elution wird der Meßkolben mit Diethylether auf 10 ml aufgefüllt.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Perkin Elmer, Modell F 22, mit Elektroneneinfang-Detektor, Linienschreiber.
Trennsäule:	Edelstahl, Länge 2 m, Innendurchmesser 2 mm, gefüllt mit 0,1 % SP 1000 auf Carbopak C.
Temperaturen:	Einspritzblock: 200 °C, Säule: 150 °C, isotherm, Detektor: 250 °C.
Trägergas:	Stickstoff (Volumenstrom 30 ml/min).

5 Analytische Bestimmung

Nach Elution des 1,2-Dibromethans von der Aktivkohle mit Diethylether (siehe Abschnitt 3) wird 1 µl der Meßlösung in den Einspritzblock des Gaschromatographen injiziert. Man bestimmt die Fläche oder die Höhe des 1,2-Dibromethan-Peaks.

6 Berechnen des Analyseergebnisses

6.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Von den Kalibrierlösungen (siehe Abschnitt 2.2) wird je 1 µl in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über den zugehörigen 1,2-Dibromethan-Massen wird die Kalibrierkurve erstellt.

6.2 Auswertung der Proben

Mit Hilfe der Kalibrierkurve wird aus der 1,2-Dibromethan-Peakfläche oder -Peakhöhe der Probelösung unter Berücksichtigung des Leerwertes die Masse des 1,2-Dibromethan in der Probe (m) bestimmt.

Die Konzentration c_a der Probeluft in mg/m^3 errechnet sich nach:

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

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

$$c_v = 0,13 \cdot c_a$$

Es bedeuten:

c_a = Massenkonzentration von 1,2-Dibromethan in der Probeluft in mg/m^3

c_v = Volumenkonzentration von 1,2-Dibromethan in ml/m^3 (ppm),

m = Die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Masse an 1,2-Dibromethan in der Probelösung in µg,

V = Probeluftvolumen in l.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Zur Ermittlung der Standardabweichung wurde 1,2-Dibromethan-Kalibrierlösung auf Aktivkohleröhrchen gegeben. Aus 6 Messungen mit 1,2-Dibromethan-Massen, die der Konzentration von 1 mg/m^3 an 1,2-Dibromethan entsprachen, ergab sich die relative Standardabweichung zu $\pm 4 \%$.

7.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt $0,01 \text{ ng}$.

Unter günstigen Bedingungen beträgt die relative Nachweisgrenze $0,004 \text{ mg/m}^3 \cong 0,0005 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an 1,2-Dibromethan für 32 l Probeluft, 10 ml Eluatvolumen und $1 \text{ }\mu\text{l}$ Injektionsvolumen.

7.3 Spezifität

Sie ist in jedem Einzelfall zu prüfen. Die Verwendung des Elektroneneinfang-Detektors (ECD) gewährleistet eine hohe Spezifität.

8 Hersteller

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

Aktivkohleröhrchen: z.B. Typ B
Dräger-Werk 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.