

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin Fachausschuss „Chemie“	
Krebserzeugende Arbeitsstoffe Anerkannte Analysenverfahren	Bestell-Nr.: BGI 505-18 Ausgabe: Februar 2007

Verfahren zur Bestimmung von Diethylsulfat

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Dimethylsulfat (DES) in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Kieselgel, Derivatisierung, Dünnschichtchromatographie
 „Diethylsulfat – 01 – DC“
 (erstellt: Dezember 1983; zurückgezogen: Dezember 2005)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Kieselgel, Gaschromatographie nach Elution
 „Diethylsulfat – 02 – GC“
 (erstellt: Dezember 1983; zurückgezogen: Dezember 2005)
- 03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax-TA, Gaschromatographie nach Elution
 „Diethylsulfat – 03 – GC“
 (erstellt: Januar 1987)

Die Verfahren 01 bis 03 werden in gleicher Weise ausgeführt wie für Dimethylsulfat beschrieben. Auf eine ausführliche Verfahrensbeschreibung wird deshalb verzichtet.

- 04 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax-TA, Desorption, Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor
 „Diethylsulfat – 04 – GC“
 (erstellt: April 1997)

Diethylsulfat

BGI 505-18

- 05 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax, Gaschromatographie nach Thermodesorption
„Diethylsulfat – 05 – GC (Thermodesorption)“
(erstellt: Februar 2007)

Die Verfahren sind auch geeignet zur Messung anderer Dialkylsulfate.

IUPAC-Name: Diethylsulfat
CAS-Nummer: 64-67-5
Summenformel: $C_4H_{10}O_4S$
Molmasse: 154,18 g/mol

**04 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax-TA,
Desorption, Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor**

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Diethylsulfat (DES) im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Tenax-Röhrchen gesaugt. Das adsorbierte Diethylsulfat wird mit Toluol desorbiert und gaschromatographisch mittels massenselektiver Detektion bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,4 ng Diethylsulfat,
relativ: 0,01 mg/m³ an Diethylsulfat für 20 l
Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und
2 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Tenax-Röhrchen,
Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor.

BGI 505-18

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

- 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - 1.1 Geräte
 - 1.2 Chemikalien und Lösungen
- 2 Probenahme
- 3 Analytische Bestimmung
 - 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
 - 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 4 Auswertung
 - 4.1 Kalibrierung
 - 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens
 - 5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate
 - 5.2 Bestimmungsgrenze
 - 5.3 Selektivität
- 6 Bemerkungen

1 **Geräte, Chemikalien und Lösungen**

1.1 *Geräte*

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 50 ml/min,
z.B. PP1 von Gilian
(Vertrieb in Deutschland:
Fa. Ströhlein, 41546 Kaarst),
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
- Sammelröhrchen: Ein mit Kunststoffkappen verschließbares Glasröhrchen wird mit ca. 50 mg Tenax-TA gefüllt. Das Tenax-TA wird mit kleinen Pfropfen silanisierter Glaswolle fixiert. Die Abmessungen der Sammelröhrchen müssen den Abmessungen des Sammelkopfes der Pumpe angepasst sein. Bewährt haben sich Sammelröhrchen mit 50 mm Länge, 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser. 50 mg Tenax-TA ergeben in diesem Röhrchen eine Füllhöhe von 35 mm.
- Verschlusskappen für die geöffneten Tenaxröhrchen.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben 50 ml,
- Probengefäße mit PTFE*)-kaschiertem Septum und Verschlusskappe 2 ml, 5 ml,
- Verschlusszange,
- Schüttelmaschine,
- Pipetten 0,5 ml, 1 ml,
- Mikroliterspritzen 10 µl, 50 µl, 100 µl,
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor,
- Auswerteeinheit.

1.2 *Chemikalien und Lösungen*

Diethylsulfat: Reinheit mind. 99 %, z.B. Firma Fluka,
89231 Neu-Ulm.

*) Polytetrafluorethylen.

BGI 505-18

Desorptionsmittel:	Toluol, getrocknet über Molekularsieb.
DES-Stammlösung:	Lösung von 0,2 mg DES in 1 ml Toluol. In einen 50-ml-Messkolben werden einige Milliliter Desorptionsmittel vorgelegt und 8,5 µl (10 mg) DES mit einer 10-µl-Spritze hinzugegeben. Anschließend wird der Messkolben mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt.
Kalibrierlösungen:	Lösungen von je 0,2 µg, 2 µg, 4 µg DES pro ml Toluol. In einen 50-ml-Messkolben werden einige Milliliter Desorptionsmittel vorgelegt und jeweils 50 µl, 0,5 ml und 1 ml Stammlösung hinzugefügt. Anschließend wird bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 20 l und 1 ml Desorptionslösung ein Konzentrationsbereich von 0,01 mg/m ³ bis 0,2 mg/m ³ abgedeckt.
Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:	Helium, geeignet zum Betrieb eines massenselektiven Detektors.

2 Probenahme

Ein Tenax-Röhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Der Volumenstrom wird auf ca. 3,3 l/h eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von ca. 6 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von ca. 20 l. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen dicht verschlossen. Das Verfahren wurde bis zu einem Probeluftvolumen von 40 l bei einem max. Volumenstrom von 4 l/h überprüft.

BGI 505-18

3 Analytische Bestimmung**3.1 Probenaufbereitung und Analyse**

Der Inhalt des beladenen Tenax-Röhrchens wird in ein 5-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 1 ml Desorptionsmittel wird das Gefäß verschlossen, 30 Minuten lang vorsichtig geschüttelt und unmittelbar danach analysiert. Um sicherzustellen, dass das verwendete Toluol und Tenax-TA keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Röhrchens wie zuvor beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

Jeweils 2 µl der Desorptionslösung und der Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach der Methode des externen Standards.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit MSD HP 5970, Split-/Splitless-Injektor und automatischem Probengeber HP 7673.
Trennsäule:	Quarzkapillare, stationäre Phase 95 % Methylsilikon +5 % Methylphenylsilikon (HP-5 von Hewlett-Packard), Länge 50 m, Innendurchmesser 0,20 mm, Filmdicke 0,33 µm.
Temperaturen:	Injektor: 200 °C, Ofen: Anfangstemperatur: 50 °C, 2 min isotherm, Heizrate 1: 10 °C/min bis 220 °C, Heizrate 2: 30 °C/min, Endtemperatur: 250 °C, 15 min isotherm, Transferleitung 250 °C.
Injektionsart:	splitlos, 1 min.
Trägergas:	Helium, 180 kPa Vordruck.
Injektionsvolumen:	2 µl.

BGI 505-18

Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (70 eV).
Messmodus:	selected ion monitoring (SIM-MODE).
Registriermassen (m/z):	111; 125; 139.
Dwelltime:	200 ms/Registriermasse.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 2 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen in µg/ml wird die Kalibrierkurve erstellt.

Die Linearität der Kalibrierkurven ist nicht über den gesamten geprüften Konzentrationsbereich gegeben. Innerhalb enger Konzentrationsbereiche sind die Kalibrierkurven jedoch hinreichend linear. Somit lässt sich die nichtlineare Kalibrierkurve durch einen Polygonzug darstellen.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an DES in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (1):

$$(1) \quad c_m = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$(2) \quad c_v = 0,16 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

- c_m = Massenkonzentration von DES in der Probeluft in mg/m³,
- c_v = Volumenkonzentration von DES in der Probeluft in ml/m³ (ppm),
- m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse von DES in der Desorptionslösung in µg,
- V = Probeluftvolumen in l,
- η = Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Jeweils 5 Sammelröhrchen wurden mit je 0,4 µg, 4 µg und 8 µg Diethylsulfat beaufschlagt (jeweils 100 µl Kalibrierlösung der Konzentration 4 µg/l bzw. 20 µl und 40 µl Stammlösung). Anschließend wurde ca. 6 Stunden lang Laborluft (15–25% relative Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 3,3 l/h durch das jeweilige Röhrchen gesaugt. Die dotierten Massen entsprechen bei 20 l Luftvolumen Konzentrationen von 0,02 mg/m³ bis 0,4 mg/m³. Es ergaben sich relative Standardabweichungen wie in der Tabelle 1 ersichtlich:

Konzentration mg/m ³	relative Standardabweichung %
0,02	2,4
0,2	1,5
0,4	2,8

Tabelle 1

Bei einem Luftvolumen von 20 l und einem Volumenstrom von ca. 3,3 l/ Stunde lag die Wiederfindungsrate über 0,9.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,4 ng DES. Das entspricht 0,2 µg pro Tenax-Röhrchen bzw. Probe.

Die Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 als ein Vielfaches der Verfahrensstandardabweichung ermittelt.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg/m³ für 20 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und 2 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

BGI 505-18

6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit (Kühlschrank) des Diethylsulfats im adsorbierten Zustand beträgt mindestens 14 Tage. Die Kalibrierlösungen und die Stammlösung müssen nach spätestens 48 Stunden neu angesetzt werden, da im Toluol vorhandenes Restwasser das Diethylsulfat zerstört.

Vor jeder Messreihe ist das gaschromatographische System mit Diethylsulfat zu konditionieren. Dazu werden zweimal jeweils 2 µl einer Lösung, die in 1 ml Toluol ca. 0,2 mg Diethylsulfat enthält, in den Gaschromatographen eingespritzt. Danach wird durch Injizieren von 2 µl Toluol sichergestellt, dass keine „Memory-Effekte“ auftreten. Gegebenenfalls ist Toluol nochmals zu injizieren. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Trennsäule nur für Dialkylsulfat-Analysen zu verwenden.

05 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Kurzfassung:

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration an Diethylsulfat (DES) im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Tenax gefülltes Metallröhrchen gesaugt. Danach wird das adsorbierte DES thermisch desorbiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 78 ng DES
relativ: 3 µg/m³ an DES bei 25 l Probeluft.

Selektivität: Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Adsorptionsröhrchen gefüllt mit Tenax,
Gaschromatograph mit Thermodesorber und massenselektivem Detektor.

BGI 505-18

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

- 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - 1.1 Geräte
 - 1.2 Chemikalien und Lösungen
- 2 Probenahme
- 3 Analytische Bestimmung
 - 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
 - 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 4 Auswertung
 - 4.1 Kalibrierung
 - 4.2 Berechnen des Analysenergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens
 - 5.2 Präzision und Wiederfindung
 - 5.2 Bestimmungsgrenzen
 - 5.3 Selektivität
- 6 Bemerkungen
- 7 Literatur

1 **Geräte, Chemikalien und Lösungen**

1.1 *Geräte*

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 – 200 ml/min, z. B. PP 1, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. Haan & Wittmer, 71288 Friezheim
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger.
- Adsorptionsröhrchen gefüllt mit Tenax als Sammelphase:

Die Adsorptionsröhrchen sind mit Tenax TA gefüllte Metallröhrchen, deren Außendurchmesser und Länge dem eingesetzten Thermodesorber angepasst sind. Die Röhrchen werden mit 250 mg Adsorptionsmaterial gefüllt, das zwischen zwei Metallsieben eingeschlossen wird. Nach dem Befüllen müssen die Röhrchen mehrfach im Thermodesorber bei 250 °C im Heliumstrom vorgereinigt werden. Anschließend werden sie mit Hilfe von Swagelok®-Verschraubungen mit Teflon-Dichtung verschlossen.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Messkolben 10 ml
- Thermodesorber
- Variable Verdrängerpipetten, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor
- Belegungsapparatur zum Aufbringen der Kalibrierlösung bzw. der Lösung des internen Standards

1.2 *Chemikalien und Lösungen*

Tenax TA 60 – 80 mesh, z. B. Fa. Supelco, 82024 Taufkirchen

Naphthalin > 99 %, z. B. Fa. Aldrich, 82024 Taufkirchen

Diethylsulfat 98 %, z. B. Fa. Aldrich

Methyl-tert.-butylether (MTBE), Reinheit 99,8 %, wasserfrei, z. B. Fa. Aldrich

BGI 505-18

- Naphthalin-Stammlösung: Lösung von ca. 5,32 mg Naphthalin/ml Methyl-tert.-butylether (MTBE).
In einen 5-ml-Messkolben werden ca. 26,6 mg Naphthalin auf 0,1 mg genau eingewogen, mit MTBE bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Lösung interner Standard (IStd): Lösung von ca. 266 µg Naphthalin (IStd)/ml MTBE.
In einen 10-ml-Messkolben, der einige Milliliter MTBE enthält, werden 500 µl der Naphthalin-Stammlösung einpipettiert, mit MTBE bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Kalibrierstammlösung: Lösung von ca. 40 mg DES/ml MTBE.
In einen 10-ml-Messkolben, der einige Milliliter MTBE enthält, werden ca. 340 µl DES (Dichte 1,177 g/ml) einpipettiert und auf 0,1 mg genau gewogen, mit MTBE bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Kalibrierlösungen: Lösungen von 100 bis 2000 µg DES/ml MTBE
In sechs 10-ml-Messkolben werden jeweils einige Milliliter MTBE vorgelegt. Anschließend werden je 25 µl, 100 µl, 200 µl, 300 µl, 400 µl und 500 µl der Kalibrierstammlösung zugegeben, mit MTBE bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Jeweils 5 µl der Lösungen werden auf sechs Tenaxröhrchen aufgegeben. Mit diesen Adsorptionsröhrchen wird für ein Probeluftvolumen von 25 l ein Konzentrationsbereich an DES von 0,02 mg/m³ bis 0,39 mg/m³ erfasst. Die entsprechenden Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

BGI 505-18

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Zugabe Stamm- lösung [μl]	Konzentration [mg/l]	Konzentration [mg/m ³] *
25	100	0,020
100	400	0,080
200	800	0,157
300	1200	0,235
400	1600	0,314
500	2000	0,392

* bzgl. 25 l Probeluftvolumen

2 Probenahme

Kurz vor der Verwendung wird das vorgereinigte Adsorptionsröhrchen erneut ca. 15 Minuten im Thermodesorber bei 250 °C im Heliumstrom ausgeheizt. Anschließend werden 5 μl der Lösung des internen Standards aufgegeben und das Röhrchen mit Hilfe von Swagelok®-Verschraubungen mit Teflondichtungen verschlossen.

Zur Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Probenahmezeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom wird auf 100 ml/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von 4 Stunden entspricht dies einem Volumen von ca. 25 l. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Das beladene Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und in den Thermodesorber gegeben. Durch Erhitzen wird das adsorbierte DES mittels Helium desorbiert, in einer mit Tenax TA gepackten Kühlfalle aufgefangen und von dort durch schlagartiges Aufheizen (gerätespezifische Aufheizrate ca. 40 °C/sec) in die Trennsäule des Gaschromatographen überführt und ein Chromatogramm angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Flächen oder Höhen des DES und des Naphthalins als internem Standard.

BGI 505-18

3.2 *Gaschromatographische Arbeitsbedingungen*

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

Gerät: Thermodesorber ATD 400 der Firma Perkin Elmer, 63110 Rodgau-Jügesheim
 Gaschromatograph HP 6890 mit massenselektivem Detektor MSD HP 5872

Temperaturen: Desorptionsofen: 250 °C
 Überführungsleitung: 200 °C
 Kühlfalle (Füllung Tenax TA)
 Adsorption: -30 °C
 Injektion: 280 °C
 Desorptionsfluss: 11,4 ml/min
 Desorptionszeit: 5 min
 Outlet-Split: 20 ml/min
 Inlet-Split: geschlossen

GC-Bedingungen:

Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase DB-1 quervernetzt (Dimethylpolysiloxan), Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1 µm, Länge 30 m

Temperaturen: Transferline MS: 280 °C
 Detektor: 250 °C
 Ofen:
 Anfangstemperatur: 50 °C
 Heizrate 20 °C/min auf Endtemperatur 240 °C

Trärgas: Helium 24 psi Vordruck

MSD-Parameter:

Ionisierungsart: Elektronenstoßionisation (70 eV)
 MS Quad: 150 °C
 MS Source: 230 °C
 Solvent Delay: 3 min
 Messmodus: SIM-Mode

Registriermassen in amu

	Quantifizierung / Qualifizierung	
Naphthalin	<u>128</u>	127
DES	<u>111</u>	125

4 **Auswertung**

4.1 *Kalibrierung*

Zur Kalibrierung werden jeweils 5 µl der unter Abschnitt 1.2 exemplarisch beschriebenen Kalibrierlösungen mit einer Mikroliterspritze auf Adsorptionsröhrchen aufgegeben und anschließend 10 Minuten Luft mit einem Volumenstrom von ca. 50 ml/min zur Verdampfung des MTBEs durch die Röhrchen gesaugt. Die auf den Adsorptionsröhrchen dotierten Mengen an DES sowie die auf ein Probeluftvolumen von 25 l umgerechneten Luftkonzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Röhrchen werden anschließend wie unter 3.2 beschrieben analysiert.

Durch Auftragen der Quotienten der Peakflächen des DES und des internen Standards gegen die Quotienten der Massen des DES und des internen Standards auf dem Adsorptionsröhrchen ermittelt man die Kalibrierfunktion.

4.2 *Berechnen des Analyseergebnisses*

Aus der Kalibrierkurve wird die zur Peakfläche zugehörige Masse des DES auf dem Adsorptionsröhrchen entnommen.

Die Berechnung der DES-Konzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel (1):

$$(1) \quad c = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des DES in der Probeluft in mg/m³

m = Adsorbierte Masse des DES in µg auf dem Röhrchen

V = Probeluftvolumen in l

η = Wiederfindung (siehe Tabellen 2 und 3)

BGI 505-18

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [1] sowie die Wiederfindung wurden für drei Konzentrationen (siehe Tabellen 2 und 3) bestimmt.

Für die Einstellung der Luftkonzentrationen wurden folgende Validierlösungen hergestellt:

Validierstammlösung: Lösung von 39,8 mg DES/ml MTBE.
In einen 10-ml-Messkolben, der einige Milliliter MTBE enthält, werden 344 µl DES einpipettiert und auf 0,1 mg genau gewogen, mit MTBE bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Validierlösungen: Drei Lösungen von 99; 994 und 1988 µg DES/ml MTBE
In drei 10-ml-Messkolben wurden jeweils einige Milliliter MTBE vorgelegt. Anschließend wurden je 25 µl; 250 µl und 500 µl der Kalibrierstammlösung zugegeben und mit der MTBE bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Zur Ermittlung der Präzision des Verfahrens wurden pro zu untersuchender Konzentration 6 Adsorptionsröhrchen über einen Sechsfachröhrchenhalter, bei dem für jedes Röhrchen der Volumenstrom separat eingestellt werden konnte, mit der Pumpe verbunden. Vor jedem Probenahmesystem (siehe Abschnitt 2) wurde mit einem kurzen Stück Teflonschlauch ein mit einem Quarzwollepfropf gefülltes Glasröhrchen angebracht. Für die Einstellung der Validierkonzentrationen bei 0,40 mg/m³, 0,20 mg/m³ und 0,02 mg/m³ wurden jeweils 5 µl der drei Validierlösungen auf die Quarzwolle dosiert. Anschließend wurde über jedes Röhrchen bei Raumtemperatur (23 – 25 °C) 25 l Luft mit einem Volumenstrom von 200 ml/min gesaugt.

Die beschriebenen Versuche wurden bei Luftfeuchten von ca. 55 % und 85 % durchgeführt. Die injizierten Substanzmassen entsprachen bei 25 l Gasvolumen den in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Konzentrationen. Für eine relative Luftfeuchte von 55 % sind die ermittelten Kennda-

BGI 505-18

ten in der Tabelle 2 aufgeführt. Es ergab sich eine mittlere Standardabweichung von 1,2 %, die mittlere Wiederfindung lag bei 0,94.

Tabelle 2: Kenndaten des Messverfahrens (Feuchte ca. 55%)

Konzentration DMS [mg/m ³]	rel. Standard- abweichung [%]	Wiederfindung η
0,02	0,5	0,88
0,20	1,4	0,97
0,40	1,7	0,98

Für eine relative Luftfeuchte von 85 % sind die ermittelten Kenndaten in der Tabelle 3 aufgeführt. Es ergab sich eine mittlere Standardabweichung von 2,4 %, die mittlere Wiederfindung lag bei 0,90.

Tabelle 3: Kenndaten des Messverfahrens (Feuchte ca. 85 %)

Konzentration DES [mg/m ³]	rel. Standard- abweichung [%]	Wiederfindung η
0,02	3,4	0,84
0,20	2,2	0,93
0,40	1,5	0,94

Die relative Luftfeuchte beeinflusst die relativen Standardabweichungen nur wenig. Bei der höheren Luftfeuchte sank die Wiederfindung geringfügig. Die Lagerstabilität des DES auf den Adsorptionsröhrchen wird von der Luftfeuchte zum Zeitpunkt der Probenahme nicht merklich verändert.

5.2 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die in der DIN EN 32645 [2] beschriebene Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze ermittelt. Die für die Berechnung benötigte Standardabweichung wurde durch sechsmalige Injektion einer DES-Lösung mit einer Konzentration von 0,048 mg/ml (entsprechend 0,009 mg/m³ für 25 l Probe-luftvolumen) ermittelt.

BGI 505-18

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 78 ng DES. Die relative Bestimmungsgrenze liegt bei 3 µg/m³ für 25 l Probeluft.

5.3 *Selektivität*

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

6 **Bemerkungen**

Die Lagerfähigkeit des DES im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 7 Tage.

Die Kalibrierlösungen und die Stammlösung müssen nach spätestens 48 Stunden neu angesetzt werden, da im MTBE enthaltenes Restwasser das DES hydrolysiert.

7 **Literatur**

- [1] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag, Berlin 1994
- [2] DIN EN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
Beuth Verlag, Berlin 1994