
BGI 505.24 (bisher ZH 1/120.24)

Verfahren zur Bestimmung von Iodmethan

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

August 1984

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Iodmethan 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 Iodmethan werden bei etwa 700 °C überwiegend elementares Iod und in untergeordnetem Maß Iodwasserstoff abgespalten. Beide Komponenten werden in einer Elektrolytlösung aufgefangen. Die entstehende Konzentration an Iod und Iodwasserstoff wird mit einer halogenspezifischen Elektrode potentiometrisch gemessen.

Technische Daten

Kleinster Meßbereich: 0 . . . 2,5 ml/m³ (ppm).

Nachweisgrenze: 0,05 ml/m³ (ppm) \cong 0,3 mg/m³ an Iodmethan.

Spezifität: Nur halogenspezifische Messung;
nach selektiver Absorption von Halogenwasserstoffen und Halogenen
(z.B. mit Silberacetat) halogen-kohlenwasserstoffspezifische Messung
möglich.

Anzeigeverzögerung: T₉₀ ~2 Minuten.

Vorteile: Erkennung örtlicher und zeitlicher Änderungen der Konzentration
möglich; rasche und unmittelbare Anzeige.
Kein fortlaufender Verbrauch von Betriebsmitteln.

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 Iodmethan wird nach Elution mit Methanol durch Einspritzen der Lösung gaschromatographisch erfaßt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: absolut: 30 pg Iodmethan,
relativ: $0,005 \text{ ml/m}^3 \text{ (ppm)} \cong 0,03 \text{ mg/m}^3$ an Iodmethan für 10 l Probeluft.

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

Vorteile: Personenbezogene Messung;
spezifische Messung möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen,
hoher Zeitaufwand.

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

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

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

Mit Hilfe einer Pumpe, die von einer Person mitgeführt wird oder die ortsfest angebracht sein kann, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte Iodmethan nach Elution mit Methanol durch Einspritzen der Lösung gaschromatographisch bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt unter günstigen Bedingungen ca. 30 pg Iodmethan.

Die relative Nachweisgrenze beträgt $0,005 \text{ ml/m}^3 \cong 0,03 \text{ mg/m}^3$ an Iodmethan für 10 l Probeluft.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle, Typ DRÄGER,
(standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von insgesamt ca. 0,9-1 g).

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD),
10 ml-Meßkolben mit Schliffstopfen.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Methanol, zur Rückstandsanalyse,
Iodmethan, Reinheit 99 %, zur Synthese.

Iodmethan-Stammlösung:

20 mg Iodmethan
werden in 10 ml Methanol gelöst.

Iodmethan-Kalibrierlösungen:

Aus der Stammlösung werden durch Verdünnen mit Methanol Kalibrierlösungen hergestellt.

Dazu werden z.B. 1 µl, 2 µl, 5 µl, 10 µl und 50 µl der Stammlösung mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt. Die Kalibrierlösungen enthalten dann 200 pg/µl, 400 pg/µl, 1 ng/µl, 2 ng/µl und 10 ng/µl an Iodmethan.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Argon/Methan (95:5).

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Das Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der gemäß Betriebsanleitung zu betreibenden Pumpe verbunden. Die Pumpe wird von einer Person während der Arbeitsschicht getragen oder ortsfest verwendet. Während zwei Stunden wird Probeluft mit dem Volumenstrom 10 l/h oder während acht Stunden mit dem Volumenstrom von 4 l/h durch das Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die Röhrchen sollen innerhalb von drei Tagen nach der Probenahme analysiert werden, wobei darauf zu achten ist, daß während der gesamten Lagerzeit die beladenen Aktivkohleröhrchen gekühlt ($\leq 0\text{ °C}$) aufbewahrt werden.

Für die Elution des sorbierten Iodmethans wird das Aktivkohleröhrchen an dem Ende, das mit der Ansaugpumpe verbunden war, mit einem 10 ml fassenden Trichter versehen und mit dem anderen Ende in einen 10 ml-Meßkolben geführt. 10 ml Methanol werden in den Trichter pipettiert und laufen während etwa 5 Minuten durch die Aktivkohleschicht. Nach beendeter Elution wird der Meßkolben mit Methanol 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 Carbopack C.

Arbeitsbedingungen: Einspritzblock: 90 °C,
Säule: 60 °C, isotherm,
Detektor: 140 °C,
Argon/Methan: 60 ml/min.

Trägergas: Stickstoff (Volumenstrom 30 ml/min).

Alternativ dazu kann auch mit Glaskapillarsäulen gearbeitet werden. Hierbei bewährte sich vor allen Dingen die Ucon 75 H 9000-50 m-Säule, die bei einer Säulenofentemperatur von 50 °C, bei einer Einspritzblocktemperatur von 80 °C und einer Detektortemperatur von 200 °C bei einem Splitt von 1:50 betrieben wurde.

5 Analytische Bestimmung

Nach Elution der Aktivkohle mit Methanol (siehe Abschnitt 3) wird 1 µl Lösung in den Einspritzblock des Gaschromatographen injiziert. Man bestimmt die Fläche oder Höhe des Iodmethan-Peaks.

6 Berechnen des Analyseergebnisses

6.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

1 µl der Kalibrierlösung wird in den Gaschromatographen eingespritzt und die aus dem Chromatogramm entnommenen Peakhöhen nach der Basislinienmethode über den Iodmethanmassen aufgetragen.

6.2 Auswertung der Proben

Die Konzentration der Probeluft in mg/m³ errechnet sich nach:

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

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

$$c_v = 0,17 \cdot c_a$$

Es bedeuten:

c_a = Massenkonzentration von Iodmethan in der Probeluft in mg/m³,

c_v = Volumenkonzentration von Iodmethan in der Probeluft in ml/m³,

m = Masse an Iodmethan in µg,

V = Probeluftvolumen in l.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden sechs Aktivkohleröhrchen mit jeweils 200 µl Iodmethan-Kalibrierlösung (10 ng/µl) beaufschlagt. Das entspricht der Iodmethankonzentration 0,2 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 10 l. Hieraus ergab sich die relative Standardabweichung ± 4,1 %.

7.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt unter günstigen Bedingungen ca. 30 pg.

Die relative Nachweisgrenze beträgt

0,005 ml/min (ppm) $\hat{=}$ 0,03 mg/m³ an Iodmethan für 10 l Probeluft, 10 ml Eluatvolumen und 1 µl Injektionsvolumen.

7.3 Spezifität

Die Verwendung des Elektroneneinfang-Detektors (ECD) gewährleistet gegenüber dem Flammenionisations-Detektor (FID) eine höhere Spezifität.

8 Hersteller

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