

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 505-27 Ausgabe: Oktober 2006

Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie
 „Ethylenoxid – 01 – DRGC“
 oder Gaschromatographie nach Elution
 „Ethylenoxid – 01 – GC“
 (erstellt: Mai 1985; zurückgezogen: Oktober 2006)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure
 „Ethylenoxid – 02 – GC“
 (erstellt: Januar 1989, überarbeitet November 1994, zurückgezogen: Oktober 2006)
- 03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption
 „Ethylenoxid – 03 – GC“
 (erstellt: Mai 1993, zurückgezogen: Oktober 2006)
- 04 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor
 „Ethylenoxid – 04 – DRGC/MS“
 (erstellt: Oktober 2006; ersetzt Verfahren 01 und 02)

Ethylenoxid

BGI 505-27

05 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz XAD-4,
Gaschromatographie nach Thermodesorption
„Ethylenoxid – 05 – GC (Thermodesorption)“
(erstellt: Oktober 2006; ersetzt Verfahren 03)

IUPAC-Name: Ethylenoxid
Synonyme: Oxiran
CAS-Nummer: 75-21-8
Summenformel: C_2H_4O
Molmasse: 44,05 g/mol

04 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Das adsorbierte Ethylenoxid wird mit einem N,N-Dimethylacetamid/Wasser-Gemisch (Wassergehalt ca. 20 Vol-%) desorbiert. Die analytische Bestimmung wird mittels Dampfraumgaschromatographie (DRGC) und Detektion mit einem massenselektivem Detektor durchgeführt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: relativ: 0,055 mg/m³ an Ethylenoxid für 6 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum.

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, Aktivkohleröhrchen, Dampfraum-Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor

BGI 505-27

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
- 7 Literatur

1 **Geräte, Chemikalien und Lösungen**

1.1 *Geräte*

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 25 ml/min, z. B. PP1, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71288 Frielzheim
- Seifenblasenströmungsmesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- Adsorptionsröhrchen gefüllt mit Aktivkohle (bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Aktivkohlefüllungen von ca. 600 mg (400/200 mg), z. B. Typ G, Fa. MSA/Auer, 12059 Berlin)

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Headspace-Gläschen mit PTFE-kaschiertem Septum und Stahl-Verschlusskappe 10 ml, 20 ml
- Verschlusszange zum Verschließen der Headspace-Gläschen
- Messkolben 250 ml, 50 ml
- Headspace-Spritze 2,5 ml mit Spülloch, z. B. Fa. Gerstel, 45473 Mühlheim
- Mikroliterspritzen 1 µl, 10 µl, 25 µl, 100 µl
- Variable Verdrängerpipetten, z. B. Multipette Pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Gaschromatograph mit Headspace-Probengeber und massenselektivem Detektor
- Entnahmestation mit Nadelventil und Septumzugang zur Entnahme von Gas aus einer Druckgasflasche (T-Stück mit Septum)

1.2 *Chemikalien und Lösungen*

N,N-Dimethylacetamid, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt

Wasser, demineralisiert

Ethylenoxid, Reinheit 99,8 %, z. B. Fa. Merck

Propylenoxid-D₆, Reinheit 98 Atom-% D, z. B. Fa. Aldrich, 82024 Taufkirchen

Gas zum Betrieb des
Gaschromatographen: Helium 4.6

Desorptionsmittel: Gemisch aus N,N-Dimethylacetamid/Wasser (Wassergehalt ca. 20 Vol-%)

BGI 505-27

	<p>In einem 250-ml-Messkolben werden 200 ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt und mit demineralisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt (Wärmeentwicklung).</p>
Interner Standard (IStd) Stammlösung:	<p>Lösung von ca. 3 mg Propylenoxid-D₆ /ml N,N-Dimethylacetamid</p> <p>In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt wurden, werden 33 µl Propylenoxid-D₆ (Dichte 0,916 g/ml) pipettiert, mit N,N-Dimethylacetamid bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.</p> <p>Die Lösung sollte tiefgefroren gelagert werden.</p>
Desorptionslösung:	<p>Ca. 1,2 µg Propylenoxid-D₆ /ml Desorptionsmittel</p> <p>In einen 250-ml-Messkolben, in dem einige ml Desorptionsmittel vorgelegt wurden, werden 100 µl der IStd-Stammlösung pipettiert, zur Marke mit Desorptionsmittel aufgefüllt und umgeschüttelt.</p>
Kalibrierstammlösung:	<p>Lösung von ca. 0,31 mg Ethylenoxid/ml N,N-Dimethylacetamid</p> <p>Zur Herstellung der Kalibrierstammlösung wird ein 20-ml-Headspace-Gläschen mit 20 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen. Zur Überführung des Ethylenoxids aus der Druckgasflasche wird eine Entnahmestation mit Septum verwendet. Nach dem Durchstechen des Septums wird der Stempel der 2,5-ml-Headspace-Spritze über das „Spülloch“ zurückgezogen, so dass Ethylenoxid durch die Spritze strömt und diese spült. Anschließend werden insgesamt 3,5 ml Ethylenoxid nach Durchstechen des Septums langsam in die Gasphase des 20-ml-Headspace-Gläschens in-</p>

BGI 505-27

iziert. Dabei darf die Nadel der Spritze nicht mit dem Lösemittel in Berührung kommen, da dieses anhaftet und die folgende Wägung des zugegebenen Gases verfälscht. Das im N,N-Dimethylacetamid gelöste Ethylenoxid wird auf 0,1 mg genau ausgewogen.

Aufgrund des hohen Dampfdrucks des Ethylenoxids sollte bei jeder Kalibrierung eine neue Lösung angesetzt werden.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von ca. 0,12 mg/l, 0,61 mg/l, 1,22 mg/l, 2,44 mg/l, 3,67 mg/l und 4,89 mg/l an Ethylenoxid in der Desorptionslösung.

In 10-ml-Headspace-Gläschen, in denen der gesamte Inhalt jeweils eines Sammelröhrchens vorgelegt wurde, werden 5 ml Desorptionslösung zugegeben. Anschließend werden mit Mikroliterspritzen 2 µl, 10 µl, 20 µl, 40 µl, 60 µl und 80 µl Kalibrierstammlösung zugegeben und die Gläschen sofort mit Septum und Kappe dicht verschlossen.

Mit diesen Lösungen werden für ein Probeluftvolumen von 6 l und ein Desorptionsvolumen von 5 ml Konzentrationen in der Raumluft für Ethylenoxid von 0,1 bis 4,1 mg/m³ erfasst.

2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom bis 1,5 l/h (25 ml/min) über 4 Stunden Probenahmedauer geprüft. Das gesamte Probeluftvolumen darf 6 Liter nicht überschreiten. Nach der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen mit den mitgelieferten Kunststoffkappen dicht verschlossen.

BGI 505-27

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der gesamte Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Headspace-Gläschen überführt. Nach Zugabe von 5 ml Desorptionslösung wird das Gefäß sofort mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen und zur Konditionierung bei 90 °C mit 750 Umdrehungen/min 10 Minuten lang im Probenthermostat rotiert.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird der gesamte Inhalt eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wie oben beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

Aus dem Dampfraum der jeweiligen Probelösung bzw. Leerwertlösung werden je 500 µl in den Gaschromatographen injiziert und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Flächen des deuterierten Propylenoxids sowie des Ethylenoxids.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph 6890 von Agilent mit massenselektivem Detektor MSD 5973 Network und Split-Splitlos-Injektor, Headspace-Probengeber CombiPal, Fa. CTC, Bezug über Fa. Chromtech, 65510 Idstein
Trennsäule:	Agilent DB-624, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,4 µm, Länge 30 m
Headspace-Probengeber:	Konditionierungs-Temperatur: 90 °C Spritztemperatur: 100 °C Konditionierungszeit: 10 min Injektionsvolumen: 500 µl Drehgeschwindigkeit: 750 min ⁻¹
GC-Temperaturen:	Injektortemperatur: 150 °C Split-Verhältnis: 5 : 1

BGI 505-27

	Anfangstemperatur:	40 °C
	Anfangsisotherme:	1 min
	Heizrate 1:	15 °C/min
	Temperatur 1:	85 °C
	Heizrate 2:	80 °C/min
	Endtemperatur:	200 °C – 2 min isotherm
	Transferleitung:	280 °C
MSD-Parameter:	Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (70 eV)
	Messmodus:	SIM
	Registriermassen (m/z in amu)	
		<u>Quantifizierung/Qualifizierung:</u>
	Ethylenoxid:	<u>44</u> 43; 42
	Propylenoxid-D ₆ (IStd):	<u>64</u> 46; 34
Gas:	Trägergas Helium mit konstantem Fluss von	
	1,4 ml/min	

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die im Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden entsprechend den Angaben in Abschnitt 3.1 konditioniert und mit einer gasdichten Spritze 500 µl des Dampfraumes in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächenverhältnisse des Ethylenoxids und des deuterierten Propylenoxids als internen Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationsverhältnisse des Ethylenoxids und des deuterierten Propylenoxids wird die Kalibrierkurve erstellt.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen des Ethylenoxids und des deuterierten Propylenoxids ermittelt, der Quotient gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe in µg entnommen.

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

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

BGI 505-27

Es bedeuten:

- m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse des Ethylenoxids in der Desorptionslösung in μg
- c_f = Massenkonzentration des Ethylenoxids in der Probeluft in mg/m^3
- V = Probeluftvolumen in l
- η = Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1)

Sind die gefundenen Gehalte des Ethylenoxids oberhalb des Kalibrierbereichs, so ist aus der selben Probe ein geringerer Anteil des Analyten aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen zu überführen (Mehrfachinjektion aufgrund des internen Standards möglich). Dies kann durch die Wahl eines größeren Splitverhältnisses oder durch die Injektion eines geringeren Gasvolumens erreicht werden.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [1] und die Wiederfindung wurden für drei unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. untenstehende Tabelle). Dazu wurde folgende Validierlösung hergestellt:

Lösung von 10,0 mg Ethylenoxid in 10 ml N,N-Dimethylacetamid

In ein 10-ml-Headspace-Gläschen, das mit 10 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Verschlusskappe dicht verschlossen war, wurden ca. 5,5 ml Ethylenoxid mit einer Spritze nach Durchstechen des Septums zugegeben und auf 0,1 mg genau abgewogen.

Zur Ermittlung der Präzision des Verfahrens wurden jeweils 1 μl , 10 μl und 20 μl der Validierlösung auf Adsorptionsröhrchen dotiert und mit einer Pumpe Luft mit einem Fluss von 25 ml/min über einen Zeitraum von 240 Minuten über die angeordneten Adsorptionsröhrchen gesaugt. Dieser Versuch wurde für jede Konzentration sechsmal wiederholt. Die Adsorptionsröhrchen wurden wie unter Abschnitt 3 beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

Die Kenndaten und die auf 6 l Probeluftvolumen berechneten Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Die mittlere relative Standardabweichungen lag bei 2,2 %.

Für Ethylenoxid ergab sich eine mittlere Wiederfindung von 1,05.

BGI 505-27

Anhand von zwei hintereinander angeordneten Aktivkohleröhrchen wurde das Durchbruchverhalten bei 3,4 mg/m³ überprüft. Bei einem Volumenstrom von 28,3 ml/min über 4 Stunden (entsprechendes Probeluftvolumen 6,8 l) wurde kein Durchbrechen des Ethylenoxids festgestellt.

Tabelle 1: Verfahrenskenngrößen

Konzentration [mg/m ³]	rel. Standard- abweichung [%]	Wiederfindung
0,17	3,5	1,07
1,7	1,7	1,03
3,4	2,1	1,05

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die in der DIN EN 32645 beschriebene Leerwertmethode [2] ermittelt. Die für die Berechnung benötigten Standardabweichungen wurden durch sechsmaliges Belegen und Aufarbeiten von Röhrchen im unteren Kalibrierbereich von 0,20 mg Ethylenoxid/l Desorptionslösung (entsprechend einer Luftkonzentrationen von 0,17 mg Ethylenoxid/m³) ermittelt.

Die Bestimmungsgrenze für Ethylenoxid beträgt 0,055 mg/m³ für 6 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum. Dies entspricht einer Masse von Ethylenoxid auf dem Adsorptionsröhrchen von 0,33 µg.

5.3 Selektivität

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

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten Proben können ohne Verlust von adsorbiertem Ethylenoxid mindestens 21 Tage bei Raumtemperatur gelagert werden.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann auch die Konzentration von Propylen- und Butylenoxid in der Luft von Arbeitsbereichen bestimmt werden.

BGI 505-27

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 Bestimmungs-
grenze, Beuth Verlag, Berlin 1994

05 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an XAD-4¹⁾, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Kurzfassung:

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer flussgeregelten Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit XAD-4 gefülltes Metallröhrchen gesaugt. Das adsorbierte Ethylenoxid wird danach in einem Thermodesorber durch Erwärmen desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 20 ng Ethylenoxid
relativ: 0,04 mg/m³ an Ethylenoxid für 500 ml Probeluft

Selektivität: Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, in der Regel nur eine Messung je Adsorptionsröhrchen möglich.

Apparativer Aufwand: Flussgeregelte Pumpe, geeignet für 5 ml/min
Volumenstrommesseinrichtung, geeignet für 5 ml/min
Adsorptionsröhrchen, gefüllt mit XAD-4
Thermodesorber
Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID)

¹⁾ Das Messverfahren wurde im Hinblick auf die Verwendung von Chromosorb 106 als alternatives Adsorbens überarbeitet. Hierbei wurden Lagerfähigkeit und Bestimmungsgrenze untersucht. Präzisionsdaten wurden dabei nicht vollständig erhoben.

BGI 505-27

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

1	Geräte und Chemikalien
1.1	Geräte
1.2	Chemikalien
2	Probenahme
3	Analytische Bestimmung
3.1	Probenaufbereitung und Analyse
3.2	Instrumentelle Arbeitsbedingungen
4	Auswertung
4.1	Kalibrierung
4.2	Berechnen des Analyseergebnisses
5	Beurteilung des Verfahrens
5.1	Präzision
5.2	Bestimmungsgrenze
5.3	Selektivität
6	Bemerkungen
7	Literatur

1 **Geräte und Chemikalien**

1.1 *Geräte*

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 ml/min, z. B. PP1 der Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71292 Friolzheim, oder über Fa. GSM Gesellschaft für Schadstoffmesstechnik GmbH, 41469 Neuss
- Volumenstrommesseinrichtung, z. B. Gilibrator, Fa. GSM Gesellschaft für Schadstoffmesstechnik GmbH, 41469 Neuss
- Adsorptionsröhrchen mit Amberlite® XAD-4 als Sammelfase
- Als Adsorptionsröhrchen werden Metallröhrchen eingesetzt, deren Abmessungen dem Thermodesorber angepasst sind (z. B. 89 mm x 6,3 mm aus Edelstahl, Fa. PerkinElmer GmbH, 63110 Rodgau-Jügesheim). Die Länge der von Metallsieben eingeschlossenen Adsorptionszone ergibt sich aus der Adsorbensmenge und den Röhrchenabmessungen. Bei Verwendung von XAD-4 können bis zu 450 mg Adsorbens in die Röhrchen gepackt werden. Die Röhrchen müssen mehrfach im Inertgasstrom bei 150 °C vorgereinigt werden (üblicherweise mit Helium im Thermodesorber). Anschließend werden sie mit geeigneten Kappen dicht verschlossen.
- Swagelok®-Schraubkappen mit PTFE-Ringdichtung, z. B. Fa. B.E.S.T. GmbH, 63477 Maintal-Dörnigheim, zum Verschließen der Adsorptionsröhrchen

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Thermodesorber, ausgestattet mit einer Kühlfalle mit Tenax TA, 60 – 80 mesh
- Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
- Permeationsofen und Permeationsröhrchen, gefüllt mit Ethylenoxid zur Herstellung von Prüfgasen, z. B. Fa. Umwelttechnik MCZ GmbH, 61239 Ober-Mörlen

1.2 *Chemikalien*

- Polymerharz Amberlite® XAD-4, 60 – 80 mesh, z. B. Fa. Serva Electrophoresis GmbH, 69115 Heidelberg
- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen/Thermodesorbers
 - Helium (4.6)
 - Wasserstoff (5.0)
 - Gereinigte oder synthetische Luft, KW-frei

BGI 505-27

2 Probenahme

Vor der Probenahme muss das vorgereinigte Adsorptionsröhrchen erneut ca. 15 Minuten im Thermodesorber bei 150 °C im Inertgasstrom ausgeheizt werden und ist mit Schraubkappe dicht zu verschließen.

Vor der Probenahme ist der Volumenstrom von 5 ml/min einzustellen und nach der Probenahme zu überprüfen. Dabei ist das vollständige Probenahmesystem, bestehend aus Pumpe, Sammelphase und Probenhalter zu verwenden. Beide Volumenströme dürfen nicht mehr als 5 % voneinander abweichen [1].

Zur Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Probenahmedauer getragen oder ortsfest verwendet.

Der Volumenstrom und die Probenahmedauer sollten so gewählt werden, dass ca. $\frac{2}{3}$ des Durchbruchsvolumens nicht überschritten werden [2]. Diese Bedingung ist erfüllt für eine Röhrchenfüllung mit 450 mg XAD-4 bei 20 °C und maximal 500 ml Probeluftvolumen. Für Probenahmebedingungen mit Temperaturen von mehr als 30 °C wird ein Probeluftvolumen von 200 ml empfohlen. Nach Beendigung der Probenahme muss das Röhrchen wieder dicht verschlossen werden.

3 Analytische Bestimmung

3.1 *Probenaufbereitung und Analyse*

Das mit Probeluft beaufschlagte Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und in den Thermodesorber gegeben. Durch Erhitzen wird das adsorbierte Ethylenoxid desorbiert, mittels Helium in die Kühlfalle des Gerätes überführt und aufgefangen. Von dort wird es durch schlagartiges Aufheizen²⁾ in die Trennsäule des Gaschromatographen überführt, und es wird wie in Abschnitt 3.2 beschrieben ein Chromatogramm angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die Peakflächen.

3.2 *Instrumentelle Arbeitsbedingungen*

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

²⁾ Gerätespezifische Heizrate bei den hier beschriebenen instrumentellen Arbeitsbedingungen:
40 °C/s

BGI 505-27

Geräte:	Thermodesorber ATD-400 und Gaschromatograph Autosystem XL der Fa. PerkinElmer GmbH, 63110 Rodgau-Jügesheim
Trennsäule:	Poraplot-Q Quarzkapillare, Innendurchmesser 0,32 mm, Länge 27,5 m incl. 2,5 m particle trap, Filmdicke 10 mm, der Fa. Varian Deutschland GmbH, 64289 Darmstadt
Temperaturen:	Thermodesorber: 100 °C Desorptionsofen 70 °C Überführungsleitung Säule: 100 °C isotherm Detektor: 250 °C
Kühlfalle:	Füllung: 20 mg Tenax TA (60 – 80 mesh) Temperaturen: -30 °C (Adsorption) 300 °C (Injektion)
Desorptionszeit:	5 min
Trägergas:	Helium, 200 kPa Desorptionsfluss: 45 ml/min Split nach der Kühlfalle: 10 ml/min
Detektorgase:	Wasserstoff (ca. 40 ml/min) Synthetische Luft (ca. 400 ml/min)

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Es wird ein Prüfgas nach dem Verfahren der Permeation [3] hergestellt. Dazu wird ein mit Ethylenoxid gefülltes Permeationsröhrchen in einem Permeationsofen auf 35 °C thermostatisiert. Bei einer Länge des Permeationsröhrchens von 5 cm ergibt sich eine Permeationsrate von ca. 6 µg pro Minute. Durch Verdünnung mit synthetischer Luft werden Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 12 mg/m³ hergestellt. Hiervon werden bekannte Volumina auf Adsorptionsröhrchen gesaugt und wie unter Abschnitt 3 beschrieben analysiert [2]. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die Ethylenoxidmasse in ng erhält man die Kalibrierkurve. Sie verläuft im Messbereich von 0,1 bis 20 mg/m³ linear.

BGI 505-27

4.2 *Berechnen des Analyseergebnisses*

Aus der Kalibrierkurve wird die zur Peakfläche zugehörige Ethylenoxidmasse der Probe ermittelt. Die Berechnung der Ethylenoxid-Konzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (1):

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

Es bedeuten:

- c_m = Massenkonzentration von Ethylenoxid in der Probeluft in mg/m³
- m = Masse des Ethylenoxids in der Probeluft in ng
- V = Probeluftvolumen in ml

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

$$(2) \quad c_v = 0,55 c_m$$

5 **Beurteilung des Verfahrens**

5.1 *Präzision*

Die Standardabweichung des Verfahrens wurde mit vier Prüfgaskonzentrationen (Herstellung nach [3]) im Bereich von 0,5 bis 12 mg/m³ bestimmt [4]. Die relative Luftfeuchte lag zwischen 40 und 60 % und die Temperatur bei 20 °C.

Tabelle 1: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Ethylenoxid, XAD-4, 200 ml Probeluft (n = 6)

Konzentration [mg/m ³]	Standardabweichung [mg/m ³]	Standardabweichung relativ [%]
0,56	0,03	4,4
2,1	0,02	0,9
3,2	0,09	2,8
12	0,17	1,3

BGI 505-27

5.2 *Bestimmungsgrenze*

Die Bestimmungsgrenze wurde nach der in der DIN EN 32645 beschriebenen Leerwert-Methode ermittelt. Hierzu wurden bereits analysierte Adsorptionsröhrchen mit XAD-4-Füllung (n = 13) ein zweites Mal desorbiert und ausgewertet [5]. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 20 ng Ethylenoxid. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,04 mg/m³ für 500 ml und von 0,1 mg/m³ für 200 ml Probeluft.

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 nach einer anderen Trennphase gesucht werden.

6 **Bemerkungen**

Das Verfahren wurde mit Adsorptionsröhrchen validiert, die mit XAD-4 gefüllt waren. Erfahrungsgemäß bricht Ethylenoxid auch bei hohen Feuchtegehalten der Luft (> 90 % relative Feuchte) während der Probenahme nicht durch. Bei Verwendung von Probenahmeröhrchen mit abweichenden Abmessungen oder bei Verwendung anderer Adsorbentien als XAD-4 ist das Durchbruchsvolumen zu überprüfen. Die Adsorbensmenge muss bei der Wahl des Probeluftvolumens berücksichtigt werden.

XAD-4 und Chromosorb 106 sind einander bezüglich bestimmter Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche und dem Porendurchmesser sehr ähnlich [6], wobei die Verwendung von Chromosorb 106 den Vorteil bietet, dass fertig gefüllte, konditionierte Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl, die 300 mg Adsorbens enthalten, kommerziell erhältlich sind (z. B. Fa. Sigma Aldrich Chemie GmbH, 82024 Taufkirchen). Auf Grund der geringeren Adsorbensmenge dürfen Chromosorb 106-Röhrchen allerdings nicht wie XAD-4-Röhrchen mit einem Probeluftvolumen bis zu 500 ml beaufschlagt werden. Bei einem Probeluftvolumen von 300 ml wird Ethylenoxid bei Temperaturen bis 30 °C quantitativ auf Chromosorb 106 zurückgehalten. Da in der betrieblichen Praxis (z. B. Tätigkeiten in Sterilisationsbetrieben) höhere Temperaturen auftreten können, wird empfohlen, ein Probeluftvolumen von max. 200 ml zu wählen. Bei Chromosorb 106 ist es wichtig, zeitnah vor der Probenahme die Adsorptionsröhrchen zu konditionieren, weil bei längerer Lagerung Störkomponenten nachweisbar sind.

BGI 505-27

Tabelle 2: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Ethylenoxid mit Chromosorb 106 als Adsorbens im Bereich des bis 2005 gültigen Luftgrenzwertes, für 200 ml Probeluft (n = 6)

Konzentration [mg/m ³]	Standardabweichung [mg/m ³]	Standardabweichung relativ [%]
3,2	0,08	2,5

In Tabelle 3 ist das Ergebnis vergleichender Lagerversuche mit beiden Adsorbentien über eine Woche und über zwei Wochen dargestellt. Jeweils 6 Röhrchen wurden mit einem Prüfgas der Konzentration 3,2 mg/m³ bei Temperaturen von 20 °C bis 25 °C und einer relativen Feuchte von 70 % beaufschlagt. Die Lagerung erfolgte mit aufgesetzten Verschlusskappen bei Raumtemperatur.

Tabelle 3: Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Lagerfähigkeit von beaufschlagten, handelsüblichen Probenahmeröhrchen mit Chromosorb 106 im Vergleich zu XAD-4 als Adsorbens (je 200 ml Probeluft)

Analysenzeitpunkt	Adsorbens	Wiederfindung	Standard- abweichung [mg/m ³]	Standard- abweichung relativ [%]
Direkt nach Probe- nahme	XAD-4	1,0	0,09	2,8
	Chromosorb 106	1,0	0,08	2,5
Nach 1 Woche	XAD-4	1,0	0,08	2,5
	Chromosorb 106	0,97	0,05	1,6
Nach 2 Wochen	XAD-4	0,88	0,27	9,5
	Chromosorb 106	0,88	0,06	2,2

Bei einzelnen Chargen von XAD-4 wurde beobachtet, dass die Lagerstabilität von Ethylenoxid stark reduziert sein kann. Deshalb muss bei Verwendung von XAD-4 geprüft werden, ob eine hinreichende Lagerstabilität bei dem gelieferten Material gegeben ist.

Die Bestimmungsgrenze bei Anreicherung auf Chromosorb 106 wurde wie in Abschnitt 5.2 beschrieben ermittelt. Hierzu wurden bereits analysierte Adsorptionsröhrchen mit Chromosorb 106-Füllung (n = 7) ein zweites Mal desorbiert und ausgewertet [5]. Die Bestimmungsgrenze lag bei 10 ng Ethylenoxid. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,05 mg/m³ bei 200 ml Probeluft.

BGI 505-27

Mit diesem Verfahren kann analog auch die Konzentration von Propylen- und Butylenoxid in der Luft in Arbeitsbereichen bestimmt werden. Hierbei sind die gaschromatographischen Bedingungen anzupassen.

7

Literatur

- [1] DIN EN 1232
Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personengetragene Probenahme von chemischen Stoffen – Anforderungen und Prüfverfahren, Beuth-Verlag, Berlin 1997
- [2] M. Tschickardt
Routineinsatz des Thermodesorbers ATD-50 in der Gefahrstoffanalytik, Angewandte Chromatographie, Bodenseewerk PerkinElmer GmbH, Band 48, Überlingen 1989
- [3] VDI 3490, Blatt 9
Prüfgase – Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundgasstrom, Beuth-Verlag, Berlin 1980
- [4] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth-Verlag, Berlin 1994
- [5] DIN EN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth-Verlag, Berlin 1994
- [6] K. Figge, W. Rabel, A. Wieck
Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen, Fresenius Z. Anal. Chem. 327 (1987) 261-278