
BGI 505.32 (bisher ZH 1/120.32)

Verfahren zur Bestimmung von 1,4-Dichlor-2-buten

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Januar 1986

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 1,4-Dichlor-2-buten in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie.

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte 1,4-Dichlor-2-buten wird durch ein schwerflüchtiges Lösemittel desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie¹ quantitativ bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: Unter den Bedingungen in der Praxis beträgt die relative Nachweisgrenze $0,001 \text{ ml/m}^3$ (ppm) $\cong 0,005 \text{ mg/m}^3$ an 1,4-Dichlor-2-buten für 32 l Probeluft.

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

Vorteile: Personenbezogene Messungen;
spezifische Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen,
hoher zeitlicher Aufwand.

Apparativer Aufwand: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Aktivkohleröhrchen;
Dampfraumgaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD)²
und
Probenthermostat geeignet zur Temperierung bei 110°C.

¹ Englische Bezeichnung: Head Space Gas Chromatography.

² Electron Capture Detector.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,4-Dichlor-2-buten 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 1,4-Dichlor-2-buten durch ein schwerflüchtiges Lösemittel desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor nach der Methode des internen Standards bestimmt.

Unter den Bedingungen in der Praxis beträgt die relative Nachweisgrenze $0,001 \text{ ml/m}^3$ (ppm) $\cong 0,005 \text{ mg/m}^3$ an 1,4-Dichlor-2-buten für 32 l Probeluft. Das entspricht $0,17 \text{ } \mu\text{g}$ 1,4-Dichlor-2-buten je Aktivkohleröhrchen.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Probengefäß mit PTFE³-kaschiertem Septum und Aluminium-Verschlusskappe,

Vorrichtung zum Verschließen der Probengefäße,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle,

(standardisiert, z.B. bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlezonen von insgesamt ca. 150 mg),

Verschlusskappen für die geöffneten Aktivkohleröhrchen.

Für die analytische Bestimmung:

Dampfraumgaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und

Probenthermostat geeignet zur Temperierung bei 110 °C,

automatischer Dosierung aus dem Dampfraum, möglichst mit Rückspüleinrichtung,
oder

Gaschromatograph ohne automatische Dosierung, manuelle Probenaufgabe aus dem Dampfraum mit gasdichter Spritze,

Linienreiber und/oder Integrator,

100-ml-Meßkolben,

2-ml- und 10-ml-Vollpipetten.

³ Polytetrafluorethylen.

2.2 Chemikalien und Lösungen

1,4-Dichlor-2-buten, Reinheit $\geq 95\%$,

1,1,2,2-Tetrachlorethan, Reinheit $\geq 99\%$ (interner Standard),

n-Hexadecan, GC rein,

Tetrachlorethan-Standardlösung:

Stammlösung 1: Lösung von 75 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 100 ml n-Hexadecan. In einen 100-ml-Meßkolben werden 20 ml n-Hexadecan vorgelegt und etwa 75 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan, auf $\pm 0,1$ mg genau gewogen, dazu gegeben. Anschließend wird der Meßkolben mit n-Hexadecan zur Marke aufgefüllt.

Stammlösung 2: Lösung von 0,75 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 100 ml n-Hexadecan. 1 ml der Stammlösung 1 werden in einem 100-ml-Meßkolben mit n-Hexadecan zur Marke aufgefüllt.

Standardlösung: Lösung von 0,015 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 100 ml n-Hexadecan. 2 ml der Stammlösung 2 werden in einem 100-ml-Meßkolben mit n-Hexadecan zur Marke aufgefüllt.

Dichlorbuten-Tetrachlorethan-Kalibrierlösung:

Stammlösung 1: Lösung von je 75 mg 1,4-Dichlor-2-buten und 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 100 ml n-Hexadecan. In einen 100-ml-Meßkolben werden 20 ml n-Hexadecan vorgelegt und etwa 75 mg 1,4-Dichlor-2-buten und 75 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan auf $\pm 0,1$ mg genau gewogen, dazugegeben. Anschließend wird der Meßkolben mit n-Hexadecan zur Marke aufgefüllt.

Stammlösung 2: Lösung von je 0,75 mg 1,4-Dichlor-2-buten und 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 100 ml n-Hexadecan. 1 ml der Stammlösung 1 werden in einem 100-ml-Meßkolben mit n-Hexadecan zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösung: Lösung von je 0,015 mg 1,4-Dichlor-2-buten und 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 100 ml n-Hexadecan. 2 ml der Stammlösung 2 werden in einem 100-ml-Meßkolben mit n-Hexadecan zur Marke aufgefüllt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff oder Argon/Methan.

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. Der Volumenstrom beträgt ca. 4 /h.

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Probengefäß gegeben, 1 ml Tetrachlorethan-Standardlösung und 1 ml n-Hexadecan zugesetzt. Danach wird das Probengefäß mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Dampfraumgaschromatograph
Carlo Erba Modell 2900 mit
Elektroneneinfang-Detektor,
automatischer Dosiervorrichtung aus dem
Dampfraum und Thermostat HS 250,
Rückspüleinrichtung.

Trennsäule: Quarzkapillarsäule (fused silica),
Länge 50 m, Innendurchmesser 0,2 mm,
belegt mit Silicongummi SE 54,
vernetzt (crosslinked).

Split: 1:25.

Temperaturen: Probenthermostat: 110 °C,
Dosiervorrichtung: 90 °C,
Einspritzblock: 200 °C,
Säule: 100 °C, isotherm,
Detektor: 275 °C.

Injektionsvolumen: 1,25 ml.

Trägergas: Stickstoff (Volumenstrom 1 ml/min).

Nachbeschleunigungsgas (make-up-Gas):
Stickstoff (Volumenstrom 30 ml/min).

5 Analytische Bestimmung

Um sicherzustellen, daß das verwendete n-Hexadecan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Gaschromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens, 1 ml Tetrachlorethan-Standardlösung und 1 ml n-Hexadecan, wie nachfolgend für die analytische Bestimmung beschrieben, erstellt.

Das mit der beaufschlagten Aktivkohle, 1 ml Tetrachlorethan-Standardlösung und 1 ml n-Hexadecan beschickte und dicht verschlossene Probengefäß wird im Probenthermostaten etwa 30 Minuten bei 110 °C thermostatisiert. Anschließend wird das gleiche Volumen wie bei der Kalibrierung (siehe Abschnitt 6.1) aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen injiziert und ein Gaschromatogramm angefertigt (Arbeitsbedingungen siehe Abschnitt 4).

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

6 Auswertung

6.1 Kalibrierung (Bestimmung des Flächenkorrekturfaktors)

Der Dampfraum eines Probengefäßes, das die Füllung eines nicht beaufschlagten Aktivkohleröhrchens, 1 ml Dichlorbuten-Tetrachlorethan-Kalibrierlösung und 1 ml n-Hexadecan enthält, wird unter den angegebenen GC-Bedingungen (siehe Abschnitt 4) analysiert. Mit Hilfe der Dichlorbuten- und Tetrachlorethan-Peakflächen wird der Flächenkorrekturfaktor für 1,4-Dichlor-2-buten nach der Formel (1) berechnet:

$$f_{DB} = \frac{F'_{TE} \cdot m'_{DB}}{F'_{DB} \cdot m'_{TE}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

f_{DB} = Flächenkorrekturfaktor für 1,4-Dichlor-2-buten,

F'_{TE} = Peakfläche des 1,1,2,2-Tetrachlorethans aus der Kalibrierlösung,

F'_{DB} = Peakfläche des 1,4-Dichlor-2-butens aus der Kalibrierlösung,

m'_{DB} = 1,4-Dichlor-2-buten-Masse in 1 ml Kalibrierlösung in mg,

m'_{TE} = 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Masse in 1 ml Kalibrierlösung in mg.

6.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der 1,4-Dichlor-2-buten-Konzentration der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach Formel (2):

$$c_a = \frac{F'_{DB} \cdot m'_{TE} \cdot f_{DB} \cdot 1000}{F'_{TE} \cdot V} \quad (2)$$

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:

$$c_v = 0,19 \cdot c_a \quad (3)$$

Es bedeuten:

c_a = Massenkonzentration von 1,4-Dichlor-2-buten in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration von 1,4-Dichlor-2-buten in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),

F_{DB} = Peakfläche des 1,4-Dichlor-2-butens aus der Probelösung,

F_{TE} = Peakfläche des 1,1,2,2-Tetrachlorethans aus der Probelösung,

m_{TE} = Masse des 1,1,2,2-Tetrachlorethans in 1 ml Tetrachlorethan-Standardlösung,

V = Probeluftvolumen in l,

f_{DB} = Flächenkorrekturfaktor für 1,4-Dichlor-2-buten.

Auch bei der Auswertung über die Peakhöhen kann wie oben beschrieben vorgegangen werden.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Für das vollständige Verfahren ergab sich mit einem im Labor hergestellten Gasgemisch von etwa $0,5 \text{ mg/m}^3 \cong 0,1 \text{ ml/m}^3$ an 1,4-Dichlor-2-buten aus 7 Einzelmessungen eine relative Standardabweichung von $\pm 10 \%$.

7.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze hängt u.a. von der Bauart des Detektors und von der Bauart des Gerätes ab. Unter den Bedingungen in der Praxis beträgt die relative Nachweisgrenze $0,001 \text{ ml/m}^3$ (ppm) $\cong 0,005 \text{ mg/m}^3$ an 1,4-Dichlor-2-buten für 32 l Probeluft. Das entspricht $0,17 \mu\text{g}$ 1,4-Dichlor-2-buten je Aktivkohleröhrchen.

7.3 Spezifität

Die Spezifität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Kapillarsäule bewährt. Zusätzlich erhöht die Verwendung des Elektroneneinfang-Detektors die Spezifität.

7.4 Überführungsrate

Die Desorption des 1,4-Dichlor-2-butens erfolgt reproduzierbar. Im Vergleich mit Kalibrierlösungen wurde 1,4-Dichlor-2-buten zwischen 90 und 100 % wiedergefunden.

8 Bemerkungen

Die Aktivkohleröhrchen sind unter Laborbedingungen bis zu einer 1,4-Dichlor-2-buten-Konzentration von 1 ml/m^3 (ppm) erprobt.

Die Peaks von 1,4-Dichlor-2-buten und dem inneren Standard (Tetrachlorethan) sollen möglichst gleich groß sein.

9 Hersteller

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

Aktivkohleröhrchen, Typ NIOSH:

z.B. Chrompack-Deutschland,
Müllheim/Baden,
Compur Electronic GmbH,
München,
Fleischhacker KG,
Schwerte/Ruhr,
Günter Karl oHG, Geisenheim;

Dräger, Typ B:

Drägerwerk AG, Lübeck;

Dampfraumgaschromatographen:

z.B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co
GmbH, Überlingen,
Carlo Erba,
Vertrieb in Deutschland:
Erba Science, Hofheim/Ts. ,
Siemens AG, Karlsruhe.