
BGI 505.33 (bisher ZH 1/120.33)

Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Propansulton

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Januar 1986

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Propansulton in Arbeitsbereichen.

Es sind ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:
Probenahme mit Pumpe und Absorption in Methylisobutylketon, Gaschromatographie.

Probenahme mit Absorption in Waschflaschen und gaschromatographische Bestimmung

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch eine Waschflasche gesaugt, die mit Methylisobutylketon beschickt ist. Das absorbierte 1,3-Propansulton wird gaschromatographisch mit einem schwefelspezifischen Detektor bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: absolut: 3 ng 1,3-Propansulton (Kapillarsäule),
16 ng 1,3-Propansulton (gepackte Säule),
relativ: $0,25 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,05 \text{ ml/m}^3$ an 1,3-Propansulton für 160 l Probeluft.

Spezifität: Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und schwefelspezifischem Detektor ist das Verfahren sehr spezifisch.

Vorteile: Spezifisches Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Propansulton.

Nachteile: Wegen der für den sicheren Nachweis erforderlichen langen Probenahmedauer sind Konzentrationsspitzen nicht erkennbar. Die Größe der Probenahmeeinrichtung läßt eine personenbezogene Messung nicht zu.

Apparativer Aufwand: Waschflasche mit Kühlbad,
kritische Düse oder Gasmengenzähler,
Pumpe,
Aktivkohleturm zum Schutz der Pumpe vor Lösemitteln,
Gaschromatograph mit Flammenphotometer-Detektor (FPD).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,3-Propansulton (PS) im Arbeitsbereich ortsfest bestimmt.

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch eine mit Methylisobutylketon beschickte Waschflasche gesaugt. Das in der Luft enthaltene PS wird quantitativ in Methylisobutylketon absorbiert und anschließend mit einem Flammenphotometer-Detektor (FPD) gaschromatographisch bestimmt

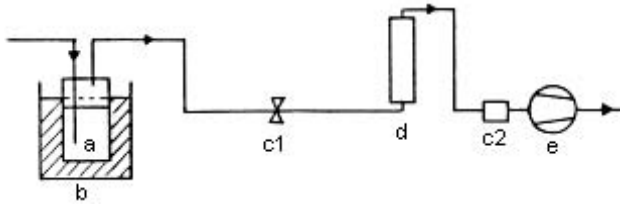
Unter den Bedingungen der Praxis beträgt die absolute Nachweisgrenze 3 ng PS bei Verwendung einer Kapillarsäule bzw. 16 ng PS bei einer gepackten Säule. Die relative Nachweisgrenze beträgt $0,25 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,05 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an PS für 160 l Probeluft.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Probenahmeeinrichtung siehe Abb. 1 und Abb. 2.



a = Frittenwaschflasche (Abb. 2)

b = Kühlbad

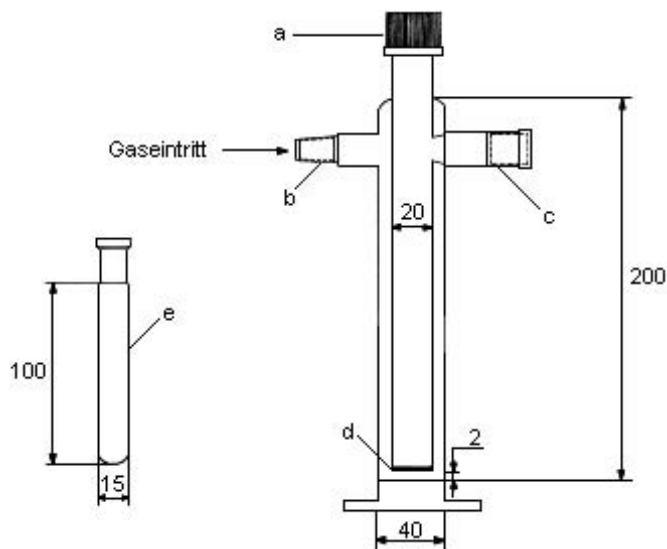
c1 = kritische Düse oder

c2 = Gasmengenzähler,

d = Aktivkohleturm,

e = Pumpe.

Abb. 1: Probenahmeeinrichtung.



a = Kunststoffkappe mit einer PTFE¹-beschichteten Dichtung

b = Kern NS 14,5 mit PTFE-Manschette,

c = Hülse NS 14,5 mit PTFE-Manschette,

d = Glasfritte (Porenweite D 2)

e = Reagenzglas mit Hülse NS 14,5 zum Entleeren der Waschflasche über Schliff "b"

Abb. 2: Frittenwaschflasche (Eigenentwicklung)

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph:

Mit schwefelspezifischem Flammenphotometer-Detektor und Kapillarsäule oder gepackter Trennsäule.

¹ Polytetrafluorethylen

2.2 Chemikalien und Lösungen

Methylisobutylketon (MIBK) p.a. (4-Methyl-2-pentanon):

Auf Abwesenheit störender Schwefelverbindungen geprüft.

Propansulton, destilliert;

Propansulton-Stammlösung:

40 mg Propansulton werden in 100 ml MIBK gelöst. Diese Lösung enthält 400 µg/ml an Propansulton.

Kalibrierlösungen:

Von der Stammlösung werden durch Verdünnen mit MIBK z.B. Lösungen folgender Propansulton-Konzentrationen hergestellt:

4 µg/ml, 6 µg/ml, 8 µg/ml, 12 µg/ml und 16 µg/ml.

Diese Lösungen sind im Kühlschrank aufbewahrt mindestens vier Wochen haltbar.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium, synthetische Luft und Wasserstoff.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Bei der Probenahme wird mit Hilfe einer Pumpe ein Volumenstrom von 40 l/h während 4 Stunden durch die mit 10 ml MIBK beschickte Waschflasche gesaugt. Durch Kühlung mittels eines Kryostaten oder eines Eisbades werden die Verdampfungsverluste der Absorberlösung klein gehalten. Nach Beenden der Probenahme wird die Gewichtsabnahme nach Zurückwiegen der Absorberflasche ermittelt und ausgeglichen. Anschließend wird die Absorberlösung gaschromatographisch untersucht.

Um Störungen durch Wandsorption auszuschließen, sind Probenahmeleitungen möglichst zu vermeiden.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 8 angegebenen Verfahrensgrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerätebedingung A:

Gepackte Säule, temperaturprogrammiert

Gerät: L 402 der Firma Siemens AG mit Flammenphotometer-Detektor (FPD).

Trennsäule: Glassäule, Länge 120 cm, Innendurchmesser 3 mm, gefüllt mit 3 % OV 25 auf Chromosorb WHP 100/120.

Temperaturen: Einspritzblock: 260 °C,
Säule: 150 °C, mit Temperaturprogramm 12 °C/min bis 210 °C,
Detektor: 270 °C.

Trägergas: Stickstoff, (Volumenstrom 43 ml/min),

Brenngase: Wasserstoff (Volumenstrom 50 ml/min),
synthetische Luft (Volumenstrom 115 ml/min).

Gerätebedingung B:

Kapillarsäule, temperaturprogrammiert

Gerät: Sigma 3 B der Firma Perkin Elmer mit Flammenphotometer-Detektor (FPD).

Trennsäule: Quarzkapillarsäule Permaphase OV-1, Länge 10 m, Innendurchmesser 0,53 mm.

Temperaturen: Einspritzblock: 250 °C,
Säule: 90 °C, mit Temperaturprogramm 30 °C/min bis 190 °C,
Detektor: 250 °C.

Trägergas: Helium (Volumenstrom 4 ml/min).

Brenngase: Wasserstoff (Volumenstrom 56 ml/min),
synthetische Luft (Volumenstrom 105 ml/min).

5 Analytische Bestimmung

Vor Beginn der Messungen muß die Säule konditioniert werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Das geschieht entweder durch einmaliges Einspritzen einer konzentrierten Propansultonlösung, die z.B. 400 ng/µl an PS enthält, oder durch mehrmaliges Injizieren einer verdünnteren Lösung, die z.B. 20 ng/µl an PS enthält. Durch anschließendes Injizieren von reinem MIBK wird sichergestellt, daß keine "Memory-Effekte" auftreten.

Folgende Volumina der Absorptionslösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und die Höhe oder die Fläche des Propansulton-Peaks bestimmt:

Injektionsvolumen für gepackte Säule: 4 µl,

Injektionsvolumen für Kapillarsäule: 1 µl.

Die Retentionszeit von Propansulton beträgt für die in Abschnitt 4 angegebenen Bedingungen bei gepackter Säule ca. 3 min und bei Kapillarsäule ca. 4 min.

6 Kalibrierung

Das Aufstellen der Kalibrierkurve erfolgt nach der Methode des externen Standards. Dazu werden jeweils 4 µl (gepackte Säule) oder 1 µl (Kapillarsäule) der Kalibrierlösungen in den Gaschromatographen injiziert. Die Flächen oder Höhen der Peaks werden gegen entsprechende PS-Massen aufgetragen.

Die Kalibrierlösungen und die Probelösung müssen nacheinander und unter den gleichen Bedingungen analysiert werden.

7 Berechnen des Analyseergebnisses

Mit Hilfe der Kalibrierkurve wird aus der PS-Peakfläche oder Peakhöhe der Probelösung die PS-Masse in der Probe bestimmt. Die Berechnung der PS-Konzentration der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (1):

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

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_V in ml/m^3 aus c_a gilt, wenn c_a bezogen ist auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 mbar :

$$c_V = 0,20 \cdot c_a \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_a = Massenkonzentration von PS in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_V = Volumenkonzentration von PS in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),

m = Masse an PS in der Probelösung in μg ,

V = Probeluftvolumen in l.

8 Beurteilung des Verfahrens

8.1 Präzision

Die relative Standardabweichung des Analysenverfahrens beträgt $\pm 6\%$ für den Konzentrationsbereich $0,26$ bis $0,61\text{ mg}/\text{m}^3$ ($0,05$ bis $0,12\text{ ml}/\text{m}^3$) für 160 l Probeluft, ermittelt aus 8 Einzelmessungen.

8.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt bei Verwendung der gepackten Säule 16 ng Propansulton, bei Verwendung der Kapillarsäule 3 ng Propansulton.

Die relative Nachweisgrenze beträgt $0,25\text{ mg}/\text{m}^3 \hat{=} 0,05\text{ ml}/\text{m}^3$ (ppm) an PS für 160 l Probeluft und 10 ml Absorptionslösung.

Gepackte Säule: $4\text{ }\mu\text{l}$ Injektionsvolumen,

Kapillarsäule: $1\text{ }\mu\text{l}$ Injektionsvolumen.

8.3 Spezifität

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung mit einem schwefelspezifischen Detektor ist das Verfahren spezifisch. Bei der Bestimmung von PS in Arbeitsbereichen traten keine Störungen oder Querempfindlichkeiten auf.

8.4 Überföhrungsrate

Die Überföhrungsrate ist $> 90\%$ [1]. Aus 6 Messungen mit Einsatzmengen von $20\text{ }\mu\text{g}$ PS ergab sich eine mittlere Überföhrungsrate von $97,6 \pm 5,3\%$. Auch nach mehrmaligem Verdampfen von $20\text{ }\mu\text{g}$ PS konnte in einer weiteren, nachgeschalteten Absorberflasche kein PS nachgewiesen werden. Somit ist eine Waschflasche zur quantitativen Absorption von PS ausreichend.

8.5 Haltbarkeit von PS in mit Wasser gesättigtem MIBK

Da PS in Wasser hydrolysieren kann, wurde die Haltbarkeit von PS in mit Wasser gesättigtem MIBK gaschromatographisch untersucht. Bei Raumtemperatur konnte selbst nach 24 Stunden kein signifikanter Unterschied gegenüber einer frisch angesetzten Lösung festgestellt werden.

9 Hersteller

Pumpe:	z.B. Personal Air Sampler P 4000, S 2500, Du Pont Instruments, Vertrieb in Deutschland: DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim, N 035/AN 18, Förderleistung bis ca. 25 l/min; Neuberger, Freiburg;
Gasmengenzähler:	z.B. Experimentiergaszähler Ritter, nasse Bauart, Geräte-Nr. 11304, Wilhelm Ritter KG, Bochum, Experimentiergaszähler, nasse Bauart, Elster & Co AG, Mainz;
Gaschromatograph:	z.B. L 402 Siemens AG, Karlsruhe, Modell Sigma 3 B Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen.

10 Literatur

- [1] Oldeweme, J.: Dissertation, Universität Dortmund 1985, Fachbereich Chemie (Arbeitsgruppe Professor Dr. Klockow).