
BGI 505.42 (bisher ZH 1/120.42)

Verfahren zur Bestimmung von α,α -Dichlortoluol (Benzalchlorid)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Dezember 1996

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von α,α -Dichlortoluol (Benzalchlorid) in Arbeitsbereichen.

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption.
(Ausgabe: März 1989).
2. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax, Gaschromatographie nach Desorption.
" α,α -Dichlortoluol – 2 – GC"
(Ausgabe: Dezember 1996).

IUPAC-Name: α,α -Dichlortoluol

CAS-Nr.: 98-87-3

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von α,α -Dichlortoluol im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte α,α -Dichlortoluol mit Schwefelkohlenstoff desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,2 ng α,α -Dichlortoluol,
relativ: 0,01 mg/m³ \cong 0,0015 ml/m³ (ppm) an
 α,α -Dichlortoluol für 20 l Probeluft.

Selektivität: Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule elimierbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen; hoher Zeitaufwand.

Apparativer Aufwand: Pumpe
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger;
Aktivkohleröhrchen;
Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhalt

- 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
 - 3.3 Kalibrierung
- 4 Berechnen des Analysenergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens
 - 5.1 Genauigkeit
 - 5.2 Bestimmungsgrenze
 - 5.3 Selektivität
 - 5.4 Wiederfindungsrate

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle,
(standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten
Aktivkohlefüllungen von ca. 100 mg und 50 mg).

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor,

Registrier- und/oder Auswerteeinheit:

Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator.

1.2 Chemikalien und Lösungen

α,α -Dichlortoluol (Benzalchlorid), Reinheit > 99%, Schwefelkohlenstoff p.a.,

α,α -Dichlortoluol-Stammlösung I:

Lösung von 10 mg/ml an α,α -Dichlortoluol.

100 mg α,α -Dichlortoluol werden in einem 10 ml-Meßkolben in
Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Schwefelkohlenstoff zur Marke
aufgefüllt.

α,α -Dichlortoluol-Stammlösung II:

Lösung von 0,05 mg/ml an α,α -Dichlortoluol.

50 μ l der α,α -Dichlortoluol-Stammlösung I werden in einem 10 ml-
Meßkolben mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt.

α,α -Dichlortoluol-Kalibrierlösungen:

Lösungen von 0,5; 1,0 und 1,5 $\mu\text{g/ml}$ an α,α -Dichlortoluol.
Jeweils 100, 200 und 300 μl der α,α -Dichlortoluol-Stammlösung II werden in drei verschiedenen 10 ml-Meßkolben vorgelegt und mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei 20 l Probeluftvolumen und 1 ml Probelösung ein Konzentrationsbereich von 0,025-0,075 mg/m^3 an α,α -Dichlortoluol erfaßt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium, Wasserstoff, synthetische Luft.

2 Probenahme

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 wird auf ca. 4 l/h eingestellt.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 2 ml-Probengefäß gegeben und mit 1 ml Schwefelkohlenstoff desorbiert (Probelösung).

Nach Desorption der Aktivkohle mit Schwefelkohlenstoff muß die Lösung sofort der gaschromatographischen Bestimmung zugeführt werden, da die Lösung instabil ist.

Um sicherzustellen, daß der verwendete Schwefelkohlenstoff und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 1 ml Schwefelkohlenstoff desorbiert (Leerwertlösung).

Jeweils 1 μl der Probelösung und Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die Fläche oder die Höhe des α,α -Dichlortoluol-Peaks.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 A mit on-column Einlaßteil und FID.

Trennsäule: Quarzkapillare, Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Chrompack CP-Sil 5 CB, Filmdicke 1,2 μm .

Temperaturen: Einspritzblock: unbeheizt,
Säule: mit Temperaturprogramm, 100 °C bis 280 °C, Heizrate 15 °C/min,
Detektor: 300 °C.

Trärgas: Helium, Säulenvordruck 195 kPa $\hat{=}$ ca. 3,3 ml/min.

Detektorgase: Wasserstoff (ca. 30 ml/min), synthetische Luft (ca. 300 ml/min).

Injektionsart: Cool on column.

3.3 Kalibrierung

Je 1 µl der Kalibrierlösungen wird in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten α,α-Dichlortoluol-Peakflächen (-höhen) über den in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung enthaltenen α,α-Dichlortoluol-Massen in µg erhält man die Kalibrierkurve.

4 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus der Kalibrierkurve wird über die Peakfläche (-höhe) die in 1 ml Probelösung enthaltene α,α-Dichlortoluol-Masse in µg entnommen. Die Berechnung der α,α-Dichlortoluol-Konzentration der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel:

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

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

$$c_V = 0,15 \cdot c_a \quad (2)$$

Es bedeuten.

c_a = Massenkonzentration von α,α-Dichlortoluol in der Probeluft in mg/m³,

c_V = Volumenkonzentration von α,α-Dichlortoluol in der Probeluft in ml/m³ (ppm),

m = die aus der Eichkurve ermittelte Masse des α,α-Dichlortoluol in der Probelösung in µg,

V = Probeluftvolumen in l.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Durch Aufgabe von 1 µl α,α-Dichlortoluol-Kalibrierlösung der Konzentration von 1,35 µg/ml auf die Aktivkohlefüllung eines Probenahmeröhrchens wurde die relative Standardabweichung bestimmt. Sie ergab sich aus 9 Einzelmessungen zu ±10 %. Der Streubereich betrug ±8 % (P = 95 %).

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,2 ng α,α-Dichlortoluol. Das entspricht 0,2 µg α,α-Dichlortoluol pro Aktivkohleröhrchen bzw. Probe.

Die relative Bestimmungsgrenze für das hier angewandte Verfahren beträgt 0,01 mg/m³ an α,α-Dichlortoluol für 20 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und 1 µl Injektionsvolumen.

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. Toluol, α-Chlortoluol (Benzylchlorid) und α, α,α-Trichlortoluol (Benzotrichlorid) können mit diesem Verfahren gleichzeitig bestimmt werden.

Beim Vorliegen besonderer Störkomponenten muß eine Säule mit anderer stationärer Phase verwendet werden.

5.4 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate ist sowohl von der relativen Feuchte als auch von der Konzentration abhängig.

So ergaben laborexperimentelle Untersuchungen eine Wiederfindungsrate von 72 % bei einer Konzentration von $0,03 \text{ mg/m}^3$ und eine Wiederfindungsrate von 95 % bei einer Konzentration von $0,14 \text{ mg/m}^3$ (Injektion von $5 \text{ }\mu\text{l}$ bzw. $25 \text{ }\mu\text{l}$ einer Lösung der Konzentration von $114 \text{ }\mu\text{g/ml}$ α,α -Dichlortoluol auf die Sammelphase, Durchleiten von 20 l Luft). Die relative Feuchte betrug in beiden Fällen max. 65 %.

2. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax, Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von α,α -Dichlortoluol im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Tenaxröhrchen gesaugt. Das adsorbierte α,α -Dichlortoluol wird mit n-Hexan desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: $0,5 \text{ ng}$ α,α -Dichlortoluol,
relativ: $0,01 \text{ mg/m}^3$ an α,α -Dichlortoluol für 48 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und $1 \text{ }\mu\text{l}$ Injektionsvolumen.

Selektivität: Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer Säule mit anderer Trenncharakteristik eliminierbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Tenaxröhrchen,
Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhalt

- 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
- 5.1 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 100 ml/min:
 - z.B. PP1 der Firma Gilian (Vertrieb in Deutschland: Firma Ströhlein, Kaarst),
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
- Adsorptionsröhrchen mit Tenax (standardisiert, bestehend aus zwei durch Glaswolle getrennte Tenaxfüllungen von ca. 50 mg und 100 mg),
 - z.B. Katalog Nr. 226-35-03 der Firma SKC (Vertrieb in Deutschland: MTC-GmbH, Müllheim),
- Verschlusskappen für die geöffneten Tenaxröhrchen.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Rollrandampullen, 2 ml, mit PTFE^{*}-kaschiertem Septum und Verschlusskappe,
- Verschlusszange,
- Schüttelmaschine,
- Meßkolben, 50 ml,
- Pipetten, 0,2 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml,
- Injektionsspritzen 10 µl, 50 µl,
- Gaschromatograph mit FID,
- Auswerteeinheit.

1.2 Chemikalien und Lösungen

n-Hexan, Reinheit mind. 99 %, wasserfrei,
α,α-Dichlortoluol, Reinheit mind. 99 %.

α,α-Dichlortoluol-Stammlösung:

Lösung von 10 mg/ml an α,α-Dichlortoluol in n-Hexan.

Ca. 500 mg α,α-Dichlortoluol werden in einen 50-ml-Meßkolben auf 0,1 mg genau eingewogen. Der Meßkolben wird mit n-Hexan aufgefüllt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von 1,0 µg/ml, 4 µg/ml, 10 µg/ml, 40 µg/ml, 0,1 mg/ml, 0,4 mg/ml und 1 mg/ml an α,α-Dichlortoluol in n-Hexan.

Jeweils 5 µl, 20 µl, 50 µl, 0,2 ml, 0,5 ml, 2 ml und 5 ml der α,α-Dichlortoluol-Stammlösung werden in 50-ml-Meßkolben überführt, in denen jeweils ca. 10 ml n-Hexan vorgelegt sind. Die Meßkolben werden mit n-Hexan aufgefüllt.

* Polytetrafluorethylen.

Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 48 l und 1 ml Desorptionslösung ein Konzentrationsbereich von 21 µg/m³ bis 21 mg/m³ an α,α-Dichlortoluol abgedeckt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium, Reinheit 99,995 %,
Wasserstoff, Reinheit 99,995 %,
synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei.

2 Probenahme

Der Volumenstrom der Pumpe wird auf max. 100 ml/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von 8 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von max. 48 l. Ein Tenax-Röhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen mit Schutzkappen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Tenax-Röhrchens wird in eine 2-ml-Rollrandampulle gegeben und 1 ml n-Hexan hinzugefügt. Die Rollrandampulle wird verschlossen und 30 min geschüttelt. 1 µl der überstehenden Lösung (Desorptionslösung) wird mittels Injektionsspritze entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt.

Um sicherzustellen, daß das verwendete Desorptionsmittel und das Tenax-Röhrchen keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Tenax-Röhrchens mit 1 ml n-Hexan behandelt (Leerwertlösung). 1 µl der Leerwertlösung wird in den Gaschromatographen eingespritzt.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit FID.
Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase SE 54, Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,5 µm.
Temperaturen: Injektor: 200 °C,
Ofen: Anfangstemperatur: 60 °C, 2 min isotherm,
Heizrate: 10 °C/min,
Endtemperatur: 280 °C,
Detektor: 300 °C.
Injektionsart: splitlos, 0,5 min.
Trärgas: Helium, ca. 2,5 ml/min.
Detektorgase: Wasserstoff, 35 ml/min,
Luft, 400 ml/min.
Make-up-Gas: Helium, 15 ml/min.
Injektionsvolumen: 1 µl.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Jeweils 1 ml der unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen wird in Rollrandampullen mit dem Inhalt eines unbeladenen Tenax Röhrchens versetzt und wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben analysiert.

Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über den in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen α,α -Dichlortoluolmassen erhält man die Kalibrierkurve. Sie ist im angegebenen Bereich linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach der Methode des externen Standards. Die Berechnung der Massenkonzentration c_m in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (1):

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

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$c_v = 0,15 \cdot c_m \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von α,α -Dichlortoluol in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration von α,α -Dichlortoluol in der Probeluft in ml/m^3 ,

m = Masse des α,α -Dichlortoluol in der Desorptionslösung in μg ,

V = Probeluftvolumen in l,

n = Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens wurden jeweils 6 Tenax-Röhrchen mittels Injektionsspritze mit verschiedenen Massen α,α -Dichlortoluol beaufschlagt. Hierzu wurden jeweils 0,5 μl der Kalibrierlösung mit der höchsten Konzentration, 0,5 μl Stammlösung bzw. 1 μl Stammlösung verwendet. Unter den Probenahmebedingungen von Abschnitt 2 wurden 48 l Luft durch die Röhrchen gesaugt. Anschließend wurden die Röhrchen analysiert. Dies entsprach Probeluftkonzentrationen von 0,01 mg/m^3 , 0,1 mg/m^3 und 0,2 mg/m^3 an α,α -Dichlortoluol.

Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen ergaben sich aus den je 6 unabhängigen Bestimmungen die in Tabelle 1 aufgeführten relativen Standardabweichungen und Wiederfindungsraten.

Tabelle 1

Konzentration mg/m ³	relative Standard- abweichung %	Wieder- findungsrate
0,01	6,6	0,95
0,1	4,3	0,85
0,2	9,5	0,97

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,5 ng α,α -Dichlortoluol. Sie wurde aus dem Signal-Rausch-Verhältnis der Chromatogramme ermittelt.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg/m³ an α,α -Dichlortoluol für 48 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und 1 μ l Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt von der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Säule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muß ggf. eine Säule mit anderer Trenncharakteristik verwendet werden.

6 Bemerkungen

Da die Qualität der Tenax-Röhrchen starken Schwankungen unterliegt, ist der Blindwert der eingesetzten Tenax-Röhrchen unbedingt zu prüfen.

Die beaufschlagten Röhrchen können bei 5-7 °C mindestens 7 Tage ohne Verlust an adsorbiertem α,α -Dichlortoluol gelagert werden.

Die Stamm- und Kalibrierlösungen müssen wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des α,α -Dichlortoluol täglich neu angesetzt werden.