
BGI 505.43 (bisher ZH 1/120.43)

Verfahren zur Bestimmung von Dimethylsulfamoylchlorid

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Juli 1989

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von Dimethylsulfamoylchlorid in Arbeitsbereichen.

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

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

(Ausgabe: Juli 1989)

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax TA Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

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

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Tenax gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das Dimethylsulfamoylchlorid nach Desorption mit Toluol, das Hexachlorethan als internen Standard enthält, gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,05 ng,
relativ: 0,03 mg/m³ an Dimethylsulfamoylchlorid für 15 l Probeluft.

Selektivität: Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, hoher Zeitaufwand.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Tenax TA-Röhrchen;
Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Probenahmegerät: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Probenahmeröhrchen:

z.B. Glasröhrchen von ca. 15 cm Länge und ca. 4 mm Innendurchmesser, gefüllt mit zwei durch Quarzwolle getrennte Tenax TA-Zonen von insgesamt etwa 150 mg (100 und 50 mg).

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

Glasgeräte: Meßkolben, 100 ml,

Probenfläschchen mit PTFE¹-kaschiertem Septum, ca. 20 ml,
Mikroliterspritze,

Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD),

Registrier- und/oder Auswerteeinheit:

Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator.

1.2 Chemikalien und Lösungen

Dimethylsulfamoylchlorid, > 95 %,

Hexachlorethan, > 98 % (interner Standard),

Toluol, p.a.,

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen: Wasserstoff, Stickstoff.

Desorptionsstammlösung:

Lösung von 750 µg Hexachlorethan/ml Toluol.

In einen 100 ml-Meßkolben, der einige ml Toluol enthält, werden etwa 75 mg Hexachlorethan auf $\pm 0,1$ mg genau eingewogen, mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Desorptionslösung: Lösung von 0,75 µg Hexachlorethan/ml Toluol.

In einen 100 ml-Meßkolben, der einige ml Toluol enthält, werden 100 µl Desorptionsstammlösung mit einer Mikroliterspritze gegeben, mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Eichstammlösung: Lösung von je 750 µg Dimethylsulfamoylchlorid und Hexachlorethan/ml Toluol.

In einem 100 ml-Meßkolben, der einige ml Toluol enthält, werden je etwa 75 mg Dimethylsulfamoylchlorid und Hexachlorethan auf $\pm 0,1$ mg genau eingewogen und mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Eichlösung: Lösung von je 0,75 µg Dimethylsulfamoylchlorid und Hexachlorethan/ml Toluol.

In einen 100 ml-Meßkolben, der einige ml Toluol enthält, werden 100 µl Eichstammlösung mit einer Mikroliterspritze gegeben, mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

¹ Polytetrafluorethylen.

2 Probenahme

Ein Adsorptionsröhrchen wird mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom wird auf ca. 2 l/h eingestellt.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Tenax-Röhrchens wird in eine 20 ml-Probengefäß gegeben und mit 10 ml Desorptionslösung versetzt. Nach Verschließen des Probengefäßes wird geschüttelt und etwa 10 min stehen gelassen (Probelösung). Anschließend wird 1 µl der überstehenden Lösung in den Gaschromatographen injiziert, chromatographiert (Bedingungen siehe Abschnitt 3.2) und die Flächen der Dimethylsulfamoylchlorid- und Hexachlorethan-Peaks bestimmt.

Um sicherzustellen, daß die verwendete Desorptionslösung und das Tenax TA keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Tenax-Röhrchens mit 10 ml Desorptionslösung versetzt und weiter wie bei der Probelösung beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD), Carlo Erba, Modell Mega,
Injektionsart:	on column (95 °C),
Trennsäule:	Glas-Kapillare, Länge 50 m, Innendurchmesser 0,3 mm, belegt mit Silicon SE 30, Filmdicke: 0,3 µm,
Temperaturen:	Säule: mit Temperaturprogramm, 95 °C bis 140 °C, Heizrate 5 °C/min, Detektor: 250 °C,
Trärgas:	Wasserstoff (2 ml/min)
Detektorgas:	Stickstoff (30 ml/min).

3.3 Eichung

Die Konzentrationen von Dimethylsulfamoylchlorid und internem Standard (Hexachlorethan) in Probe- und Eichlösung sollen in der gleichen Größenordnung liegen. Die Konzentration von jeweils 0,75 µg/ml in der Desorptions- bzw. Eichlösung (Abschnitt 1.2) steht beispielhaft für eine Konzentration von etwa 0,5 mg/m³ an Dimethylsulfamoylchlorid in der Luft (15 l Probeluftvolumen).

Die Füllung eines unbeladenen Tenax-Röhrchens wird in ein 20 ml Probengefäß gegeben und mit 10 ml Eichlösung versetzt. Das Probengefäß wird verschlossen, kräftig geschüttelt und etwa 10 min stehen gelassen. Anschließend wird 1 µl der überstehenden Lösung in den Gaschromatographen injiziert, chromatographiert (Bedingungen siehe Abschnitt 3.2) und die Flächen der Dimethylsulfamoylchlorid- und Hexachlorethan-Peaks bestimmt.

Der Eichfaktor (Flächenkorrekturfaktor) wird nach der Formel (1) berechnet:

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

Der Eichfaktor ist mehrmals (mindestens dreimal) zu bestimmen.

Aus den Einzelwerten ist der mittlere Faktor \bar{f}_{DS} zu berechnen.

Es bedeuten:

f_{DS} = Eichfaktor (Flächenkorrekturfaktor) für Dimethylsulfamoylchlorid,

F'_{DS} = Fläche des Dimethylsulfamoylchlorid-Peaks aus der Eichlösung,

F'_{HE} = Fläche des Hexachlorethan-Peaks aus der Eichlösung,

m'_{DS} = Masse des Dimethylsulfamoylchlorids in 1 ml Eichlösung in μg ,

m'_{HE} = Masse des Hexachlorethans in 1 ml Eichlösung in μg .

4 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Dimethylsulfamoylchlorid-Konzentration c_a in der Probeluft wird nach der Formel (2) berechnet:

$$c_a = \frac{F_{DS} \cdot m_{HE} \cdot \bar{f}_{DS}}{F'_{HE} \cdot V} \quad (2)$$

Es bedeuten:

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

F_{DS} = Fläche des Dimethylsulfamoylchlorid-Peaks aus der Probelösung,

F_{HE} = Fläche des Hexachlorethan-Peaks aus der Probelösung,

m_{HE} = Masse des Hexachlorethan-Standards in der Probelösung in μg ,

V = Probeluftvolumen in l,

\bar{f}_{DS} = mittlerer Eichfaktor (Flächenkorrekturfaktor).

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Die Standardabweichung wurde für den Konzentrationsbereich von etwa 1 mg/m^3 bis 10 mg/m^3 (entsprechend ca. 20 μg bis 200 μg /Röhrchen für 16 l Probeluftvolumen) an viermal 6 Tenax-Röhrchen bestimmt.

Dazu wurden mit Hilfe einer Mikropipette je 10 μl einer Lösung, die ca. 2 mg bis 20 mg Dimethylsulfamoylchlorid und internen Standard (jeweils in gleicher Größenordnung) in 1 ml Toluol enthielten, in den Tenax-Röhrchen vorgeschaltete Glasröhrchen gegeben und anschließend während 8 Stunden 16 l normal-feuchte bzw. bei 22 °C mit Wasserdampf gesättigte Luft durch die Röhrchen geleitet. In allen Fällen resultieren relative Standardabweichungen von ca. 5 %.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,05 ng. Daraus ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von 0,03 mg/m³ an Dimethylsulfamoylchlorid für 15 l Probeluft, 10 ml Probelösung 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 Kapillarsäule bewährt. Zusätzlich erhöht die Verwendung des Elektroneneinfang-Detektors die Selektivität.

5.4 Wiederfindungsrate

An den 24 Tenax TA-Röhrchen, die zur Bestimmung der Standardabweichung verwendet wurden (siehe Abschnitt 5.1), wurde auch die Wiederfindungsrate nach Durchleiten von 16 l Luft ermittelt (Volumenstrom 2 l/h). Die Wiederfindungsrate betrug in allen Fällen > 90 %.

6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit von Dimethylsulfamoylchlorid in absorbiertem Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 10 Tage (getestet nach Beaufschlagung wie unter 5.1 beschrieben).

