
BGI 505.48 (bisher ZH 1/120.48)

Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Dichlorethan

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

März 1991

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

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

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie nach Desorption

"1,2-DICHLORETHAN – 1 DRGC".

(Ausgabe: März 1991).

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,2-Dichlorethan im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt.

Das absorbierte 1,2-Dichlorethan wird mit Dimethylacetamid-Wasser (3:1) desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie (DRGC) analysiert. Die Auswertung wird nach der Methode des internen Standards (1,4-Dioxan) unter Verwendung eines Flammenionisations-Detektors (FID) durchgeführt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: relativ: 0,08 mg/m³ an 1,2-Dichlorethan für 10 l Probeluft, das entspricht 0,8 µg 1,2-Dichlorethan je Aktivkohleröhrchen.

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

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen,
hoher Zeitaufwand,
nur eine Messung möglich.

Apparativer Aufwand: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Aktivkohleröhrchen,
Dampfraumgaschromatograph mit FID.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

- Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger (z.B. Compur 4903 oder Du Pont Modell S 30),
- Gassammelgefäß (Gasmaus, die einige PTFE¹-Schlauchstückchen enthält) ca. 300 ml mit PTFE-Spindelhähnen und seitlichem Stutzen,
- 20 ml-Injektionsflaschen mit PTFE-kaschiertem Septum und Aluminium-Verschlusskappe,
- Vorrichtung zum Verschließen der Injektionsflaschen,
- Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlezonen von ca. 100 mg und 50 mg),
- Verschlusskappen für die geöffneten Aktivkohleröhrchen.

Für die analytische Bestimmung:

- Dampfraumgaschromatograph mit FID und Probenthermostat mit "constant mode"-Thermostatisierung, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum und Rückspüleinrichtung (back flush), z.B. Sigma 2000 mit HS 100 von Perkin Elmer,
- Linienschreiber und/oder Labordatensystem, z.B. Labordatensystem 3350 A von Hewlett-Packard,
- Mikroliterspritzen, gasdicht, z.B. Hamilton 1001 LTN, 1750 N und 1725 N.

1.2 Chemikalien und Lösungen

1,2-Dichlorethan, p.a.,
N,N-Dimethylacetamid, p.a.,
1,4-Dioxan, p.a. (interner Standard),
Vollentsalztes Wasser,

Desorptionslösung:

Gemisch Dimethylacetamid-Wasser 3:1.

250 ml Wasser werden in einem 1 l-Meßkolben vorgelegt, mit Dimethylacetamid bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Dioxan-Stammlösung:

Lösung von 1000 mg 1,4-Dioxan in 100 ml Desorptionslösung.

In einem 25 ml-Meßkolben werden 5 ml Desorptionslösung vorgelegt und etwa 250 mg 1,4-Dioxan, auf 0,1 mg genau gewogen, dazugegeben. Anschließend wird der Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

¹Polytetrafluorethylen.

Dioxan-Standardlösung:

Lösung von 5 mg 1,4-Dioxan in 100 ml Desorptionslösung.

500 µl der Stammlösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Dichlorethan-Dioxan-Stammlösung:

Lösung von 100 mg Dichlorethan und 200 mg Dioxan in 100 ml Desorptionslösung.

In einem 25 ml-Meßkolben werden 5 ml Desorptionslösung vorgelegt und etwa 25 mg Dichlorethan und etwa 50 mg Dioxan auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird der Meßkolben mit Desorptionslösung zur Marke aufgefüllt.

Dichlorethan-Dioxan-Kalibrierlösung:

Lösung von 2 mg Dichlorethan und 4 mg Dioxan in 100 ml Desorptionslösung.

1 ml der Stammlösung wird in einem 50 ml-Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Dichlorethan-Kalibriergas:

Gasmischung mit 40 bis 45 µg Dichlorethan in 1 ml Gas (bei 100 kPa).

In eine evakuierte 300 ml-Gasmaus werden mit einer Mikroliterspritze 20 µl Dichlorethan flüssig über den seitlichen Stutzen eindosiert.

Anschließend erfolgt ein Druckausgleich mit Stickstoff bis zu einem Gesamtdruck von etwa 200 kPa (Überdruck ca. 100 kPa).

Die Gasphase wird mit den in der Gasmaus befindlichen PTFE-Schlauchstückchen durchgemischt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff,
Wasserstoff,
synthetische Luft.

2 Probenahme und Probenaufbereitung

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet.

Der Volumenstrom kann zwischen 1,2 l/h und 4 l/h variiert werden. Das Probeluftvolumen soll 10 l nicht übersteigen.

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird (getrennt in Meß- und Sicherheitszone) in je eine 20 ml-Injektionsflasche gegeben und 1 ml Dioxan-Standardlösung zugesetzt. Danach wird die Injektionsflasche mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen.

3 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 6 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Temperaturprogrammierbarer Gaschromatograph Perkin-Elmer, Modell Sigma 2000 mit FID, automatische Dosiervorrichtung aus dem Dampfraum, Modell HS 100, Rückspüleinrichtung.
Trennsäule:	Edelstahlrohr, gefüllt mit Carboxen B (60-80 mesh), das mit 1 % SP 1000 belegt ist. Länge 3 m; Innendurchmesser 2,4 mm. Zur Anwendung der Rückspülung ist die Säule in 1,0 m und 2,0 m unterteilt, wobei der kürzere Teil auf der Injektionsseite angeordnet ist.
Trärgas:	Stickstoff 40 ml/min 380 kPa abs. , Rückspülung (back flush) 270 kPa abs.
Detektorgase:	Wasserstoff 42 ml/min 250 kPa abs. , synthetische Luft 250 ml/min 240 kPa abs.
Temperaturen:	
Säule:	mit Temperaturprogramm von 80 °C bis 90 °C mit 3 °C/min, dann von 90 °C bis 170 °C mit 5 °C/min,
Detektor:	220 °C,
Probenthermostat:	70 °C,
Transferleitung:	100 °C.
Zeiten:	Probenthermostatisierung 30 min, Injektion 0,15 min, Druckaufbau 0,5 min, Rückspülung nach 10,0 min, Analysezyklus 21,0 min.

4 Analytische Bestimmung

Um sicherzustellen, daß die verwendete Desorptionslösung, das 1,4-Dioxan und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Gaschromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 1 ml Dioxan-Standardlösung, wie nachfolgend für die analytische Bestimmung beschrieben, erstellt.

Die mit der beaufschlagten Aktivkohle und 1 ml Dioxan-Standardlösung beschickte und dicht verschlossene Injektionsflasche wird im Probenthermostat 30 Minuten bei 70 °C thermostatisiert. Anschließend wird automatisch aus dem Dampfraum dosiert und ein Gaschromatogramm angefertigt (Arbeitsbedingungen siehe Abschn. 3).

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

5 Auswertung

5.1 Kalibrierung

Für die Quantifizierung und Verfahrensbeurteilung werden zwei Kalibrierfaktoren bestimmt.

Kalibrierfaktor f_k : Dichlorethan-Dioxan und Desorptionslösung ohne Aktivkohle (2-Phasen-Gleichgewicht).

Der Kalibrierfaktor f_k dient in erster Linie zur exakten Dichlorethan-Gehaltsbestimmung in dem Kalibriergas; f_k wird unter Verwendung der Dichlorethan-Dioxan-Kalibrierlösung bestimmt.

Kalibrierfaktor f_a : Dichlorethan-Dioxan in Gegenwart von 100 mg Aktivkohle und Desorptionslösung (3-Phasen-Gleichgewicht).

Kalibrierfaktor f_a wird zur Bestimmung der Masse Dichlorethan an der Aktivkohle benötigt. Eine bekannte Masse Dichlorethan aus dem Kalibriergas wird an der Aktivkohle adsorbiert und anschließend mit der Dioxan-Standardlösung desorbiert.

5.1.1 Durchführung

Kalibrierfaktor f_k : 2-Phasen-Gleichgewicht.

Eine Injektionsflasche wird mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen, anschließend 1 ml Dichlorethan-Dioxan Kalibrierlösung eindosiert und die Lösung nach Abschnitt 3 analysiert.

Mit Hilfe der Dichlorethan- und Dioxan-Peakflächen wird der Kalibrierfaktor f_k nach der Formel (1) berechnet:

$$f_k = \frac{A_{st} \cdot m_1}{A_1 \cdot m_{St}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

f_k = Kalibrierfaktor für 1,2-Dichlorethan,

A_1 = Peakfläche für 1,2-Dichlorethan aus der Kalibrierlösung,

A_{st} = Peakfläche für 1,4-Dioxan aus der Kalibrierlösung,

m_1 = 1,2-Dichlorethan-Masse in mg in 1 ml Kalibrierlösung,

m_{St} = 1,4-Dioxan-Masse in mg in 1 ml Kalibrierlösung.

Kalibrierfaktor f_a : 3-Phasen-Gleichgewicht.

Die 100 mg Zone eines Aktivkohleröhrchens wird in eine Injektionsflasche gefüllt. Diese wird mit Septum und Aluminiumkappe verschlossen und 1 ml Dichlorethan-Kalibriergas sowie 1 ml Dioxan-Standardlösung zugesetzt. Anschließend wird nach Abschnitt 4 analysiert.

Mit Hilfe der Dichlorethan- und Dioxan-Peakflächen wird der Kalibrierfaktor f_a nach der Formel (2) berechnet:

$$f_a = \frac{A_{st} \cdot m_2}{A_2 \cdot m_{st}} \quad (2)$$

Es bedeuten:

f_a = Kalibrierfaktor für 1,2-Dichlorethan im 3-Phasen-Gleichgewicht,

A_2 = Peakfläche für 1,2-Dichlorethan aus dem Kalibriergas,

A_{st} = Peakfläche für 1,4-Dioxan aus der Dioxan-Standardlösung,

m_2 = 1,2-Dichlorethan-Masse in mg in 1 ml Kalibriergas,

m_{st} = 1,4-Dioxan-Masse in mg in 1 ml Dioxan-Standardlösung.

5.1.2 1,2-Dichlorethan-Gehaltsbestimmung im Kalibriergas

Eine Injektionsflasche wird mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen. In diese werden 1 ml Dichlorethan-Kalibriergas und 1 ml Dioxan-Standardlösung eindosiert. Anschließend analysiert man nach Abschnitt 4.

Die Masse Dichlorethan in μg in 1 ml Kalibriergas wird über Dioxan als interner Standard unter Berücksichtigung des Kalibrierfaktors f_k nach Formel (3) berechnet:

$$m_3 = \frac{f_k \cdot A_3 \cdot m_{st}}{A_{st}} \quad (3)$$

Es bedeuten:

f_k = Kalibrierfaktor für 1,2-Dichlorethan,

m_3 = 1,2-Dichlorethan-Masse in μg in 1 ml Kalibriergas,

m_{st} = 1,4-Dioxan-Masse in μg in 1 ml Standardlösung,

A_3 = Peakfläche für 1,2-Dichlorethan,

A_{st} = Peakfläche für 1,4-Dioxan.

5.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an 1,2-Dichlorethan in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (4):

$$c_a = \frac{f_a \cdot A_i \cdot m_{st}}{A_{st} \cdot V} \quad (4)$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 aus c_a gilt, wenn c_v auf 20 °C und 1013 hPa bezogen ist:

$$c_v = 0,24 \cdot c_a \quad (5)$$

Es bedeuten:

c_a = Massenkonzentration an 1,2-Dichlorethan in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration an 1,2-Dichlorethan in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),

f_a = Kalibrierfaktor für 1,2-Dichlorethan im 3-Phasen-Gleichgewicht,

A_i = Peakfläche für 1,2-Dichlorethan,

A_{st} = Peakfläche für 1,4-Dioxan,

m_{st} = 1,4-Dioxan-Masse in μg in 1 ml Standardlösung,

V = Probeluftvolumen in l.

6 Beurteilung des Verfahrens

6.1 Genauigkeit

Die relativen Standardabweichungen wurden unter Verwendung von Kalibriergas für die Massen 7,5 µg, 50 µg und 450 µg 1,2-Dichlorethan pro Aktivkohleröhrchen (100 mg) aus jeweils 10 Einzelmessungen zu 3,2 %, 2,3 % und 1,5 % bestimmt.

6.2 Bestimmungsgrenze

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt $0,08 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,02 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an 1,2-Dichlorethan für 10 l Probeluft; das entspricht 0,8 µg 1,2-Dichlorethan je Aktivkohleröhrchen unter Verwendung von 100 mg Aktivkohle und 1 ml Dioxan-Standardlösung.

6.3 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 eine Säule mit anderer Trenncharakteristik verwendet werden.

6.4 Wiederfindungsrate

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate wurde unter den in Abschnitt 3 genannten Arbeitsbedingungen durchgeführt. Hierzu wurden Kalibriergasgemische entsprechend Abschn. 1.2 erstellt und mit einer gasdichten Spritze bekannte Volumina direkt in die Aktivkohleröhrchen dosiert.

Anschließend wurden 3 bis 4 l synthetische Luft mit einer Pumpe durch die Aktivkohleröhrchen gesaugt. Im Bereich von 7,5 µg bis 450 µg 1,2-Dichlorethan lag die Wiederfindungsrate in allen Fällen > 95 %.

7 Bemerkungen

7.1 Allgemeines

Für eine eventuelle quantitative Auswertung der Sicherheitszone des Aktivkohleröhrchens ist zu berücksichtigen, daß diese nur 50 mg Aktivkohle enthält und der Kalibrierfaktor f_a , nicht verwendet werden kann. Bei Bedarf muß dieser Kalibrierfaktor wie in Abschnitt 5.1.1 bestimmt werden.

Das Gesamtverfahren ist unter Laborbedingungen bis zu einer 1,2-Dichlorethan-Konzentration von max. 40 mg/m^3 erprobt.

Die Lagerfähigkeit von 1,2-Dichlorethan in absorbiertem Zustand beträgt bei Raumtemperatur eine Woche.

7.2 Bestimmung von Vinylchlorid

Unter den beschriebenen Verfahrensbedingungen ist es möglich, gleichzeitig Vinylchlorid zu bestimmen. Für die praktische Durchführung ist folgendes zu berücksichtigen:

a) Dioxan-Stammlösung (Abschnitt 1.2):

Dieser Lösung muß zusätzlich etwa 25 mg Diethylether (auf 0,1 mg genau gewogen) zugegeben werden. Die Dioxan-Stammlösung enthält dann 1000 mg 1,4-Dioxan (interner Standard zur 1,2-Dichlorethan-Bestimmung) und 100 mg Diethylether (interner Standard zur Vinylchlorid-Bestimmung) in 100 ml Desorptionslösung.

b) Dichlorethan-Dioxan-Kalibrierlösung (Abschnitt 1.2):

Zu dieser Lösung werden 100 µl der nachfolgend beschriebenen Vinylchlorid-Diethylether-Stammlösung gegeben. Es wird eine Lösung erhalten mit 2 mg 1,2-Dichlorethan, 4 mg 1,4-Dioxan, 250 µg Vinylchlorid und 250 µg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung.

Vinylchlorid-Diethylether-Stammlösung:

Lösung von 250 mg Vinylchlorid und 250 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung.

In eine 20 ml-Injektionsflasche werden 20 ml Desorptionslösung (Abschnitt 1.2) einpipettiert. Dazu werden 50 mg Diethylether auf 0,1 mg genau zugewogen und die Injektionsflasche mit Septum und Bördekkappe verschlossen. Durch das Septum werden mit einer gasdichten Spritze 20 ml Vinylchlorid (ca. 50 mg) eindosiert und auf 0,1 mg genau gewogen.

c) Dichlorethan-Kalibriergas (Abschnitt 1.2):

In die noch evakuierte 300 ml-Gasmaus wird mit einer gasdichten Spritze zusätzlich 1 ml Vinylchlorid eindosiert. Es wird dadurch ein Gasgemisch mit 40-45 µg 1,2-Dichlorethan und 4-5 µg Vinylchlorid in 1 ml Gas (bei 100 kPa abs.) erhalten.