

---

## **BGI 505.55 (bisher ZH 1/120.55)**

# **Verfahren zur Bestimmung von cis- und trans-1,3-Dichlorpropen**

**Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften**

Fachausschuß "Chemie"

**November 1994**

---

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

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle

**Arbeitsweise A:**

Gaschromatographie nach Desorption

„1,3-Dichlorpropen – 1 – GC“;

**Arbeitsweise B:**

Dampfraum-Gaschromatographie nach Desorption

"1,3-Dichlorpropen – 1 – DRGC"

(Ausgabe November 1994).

**UPAC-Name:** cis- und trans-1,3-Dichlorpropen

**CAS-Nr.:** 542-75-6

# 1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle

Arbeitsweise A: Gaschromatographie nach Desorption

Arbeitsweise B: Dampfraum-Gaschromatographie nach Desorption

## Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,3-Dichlorpropen im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

**Meßprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Aktivkohleröhrchen gesaugt. Das adsorbierte cis- und trans-1,3-Dichlopropen (cis- und trans-1,3-DCPe) wird nach Desorption mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt (Arbeitsweise A) oder durch ein schwerflüchtiges Lösemittel desorbiert und mittels Dampfraum-Gaschromatographie erfaßt (Arbeitsweise B).

## Technische Daten

Bestimmungsgrenze:

### Arbeitsweise A:

absolut: 2 ng cis-1,3-DCPe,  
2 ng trans-1,3-DCPe,

relativ: 0,1 mg/m<sup>3</sup> an cis-1,3-DCPe,  
0,1 mg/m<sup>3</sup> an trans-1,3-DCPe für 16 l  
Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und  
5 µl Injektionsvolumen.

### Arbeitsweise B:

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,8 mg/m<sup>3</sup> an cis-1,3-DCPe bzw. 0,8 mg/m<sup>3</sup> an trans-1,3-DCPe für 10 l Probeluft; das entspricht 8 µg cis-1,3-DCPe bzw. 8 µg trans-1,3-DCPe pro 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.

**Apparativer Aufwand:** Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen,

### Arbeitsweise A:

Gaschromatograph mit Flammenionisations Detektor (FID),

### Arbeitsweise B:

Dampfraum-Gaschromatograph mit FID.

# Ausführliche Verfahrensbeschreibung

## Arbeitsweise A: Gaschromatographie nach Desorption

### A 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

#### A 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe mit Volumenstromanzeiger oder Gasmengenzähler, geeignet für einen Volumenstrom von 40-50 ml/min:

z.B. Compur-Pumpe 4903 der Firma Hartmann und Braun AG, Compur Monitors, München,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle:

z.B. Typ "G"  
der Firma Dräger, Lübeck,

10-ml-Probengefäße mit Verschlusskappen aus Aluminium mit PTFE<sup>1</sup>-kaschiertem Septum und die dazugehörige Verschlusszange, Schüttelmaschine.

Für die analytische Bestimmung:

Meßkolben 5 ml, 50 ml,

Gaschromatograph mit FID und Auswerteeinheit.

#### A 1.2 Chemikalien und Lösungen

Schwefelkohlenstoff, Reinheit mind. 99 %,

cis-1,3-DCPe und trans-1,3-DCPe:

Reinheit jeweils mind. 99 % (z.B. Firma Sigma Chemie, Deisenhofen),

Trockeneis (CO<sub>2</sub>)

DCPe-Stammlösung:

Lösung von ca. 100 mg cis- und 100 mg trans-1,3-DCPe in 50 ml Schwefelkohlenstoff.

Ca. 0,1 g cis- und ca. 0,1 g trans-1,3-DCPe werden in einen 50-ml-Meßkolben eingewogen. Der Meßkolben wird mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt.

DCPe-Kalibrierlösungen:

Lösungen von 2, 10, 20, 100, 200 µg cis bzw. trans-1,3-DCPe in 5 ml Schwefelkohlenstoff.

1, 5, 10, 50 und 100 µl der Stammlösung werden in 5 ml-Meßkolben, in denen Schwefelkohlenstoff vorgelegt ist, gegeben. Die Meßkolben werden mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium,  
Wasserstoff,  
synthetische Luft.

---

<sup>1</sup> Polytetrafluorethylen

## A 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. Das Meßverfahren wurde bis zu einem Probeluftvolumen von 20 l bei einem max. Volumenstrom von 45 ml/min überprüft.

## A 3 Analytische Bestimmung

### A 3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Probengefäß gegeben, das 5 ml vorgekühlten Schwefelkohlenstoff (Trockeneis) enthält. Das Gefäß wird verschlossen und 30 min geschüttelt. 5 µl der überstehenden Lösung (Desorptionslösung) werden mit einer Injektionsspritze entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt.

Um sicherzustellen, daß die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 5 ml Schwefelkohlenstoff desorbiert und 5 µl in den Gaschromatographen eingespritzt (Leerwert).

### A 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 OV 1, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 1 µm.
Temperaturen:	Einspritzblock: 200 °C, Detektor: 220 °C, Ofen mit Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 60 °C, 3 min isotherm, Heizrate: 4 °C/min bis 200 °C, Endtemperatur: 200 °C.
Trärgas:	Helium (Volumenstrom ca. 2 ml/min).
Detektorgase:	Wasserstoff, 30 ml/min, synthetische Luft, 300 ml/min.
Make-up-Gas:	Helium, 30 ml/min.
Injektion:	splitlos.
Injektionsvolumen:	5 µl.

## A 4 Auswertung

### A 4.1 Kalibrierung

Jeweils 5 ml der Kalibrierlösungen werden mit dem Inhalt eines unbeaufschlagten Aktivkohleröhrchens versetzt und 30 Minuten geschüttelt.

5 µl der überstehenden Lösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der Peakfläche des cis- und trans-1,3-DCPe über die in 5 ml des jeweiligen Kalibriergemisches enthaltenen Massen an cis- und trans-1,3-DCPe in µg erhält man zwei Kalibrierkurven. Sie stellen unter den angegebenen Bedingungen Geraden dar.

## A 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen von cis- und trans-1,3-DCPe ermittelt und aus den entsprechenden Kalibrierkurven die zugehörigen Werte für die Massen cis- und trans-1,3-DCPe in der Probe entnommen.

Die Berechnung der Massenkonzentration erfolgt nach der Formel:

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

Es bedeuten:

$c_m$  = Massenkonzentration des cis- bzw. trans-1,3-DCPe in  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,

$m$  = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelten Massen des cis- bzw. trans-1,3-DCPe in der Probelösung in  $\mu\text{g}$ ,

$V$  = Probeluftvolumen in l,

$n$  = Wiederfindungsrate.

Für die Berechnung der Volumenkonzentration  $c_v$  in  $\text{ml}/\text{m}^3$  aus  $c_m$  gilt, bezogen auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1013\text{ hPa}$ :

$$c_v = 0,22 \cdot c_m \quad (2)$$

## A 5 Beurteilung des Verfahrens

### A 5.1 Genauigkeit

Nach Aufgabe von 20, 100 und 200  $\mu\text{g}$  eines Gemisches an cis- und trans-1,3-DCPe auf Sammelröhrchen wurde 16 l Luft mit einem Volumenstrom von 40  $\text{ml}/\text{min}$  durch die Röhrchen geleitet. Dies entspricht einer Konzentration von 1,25  $\text{mg}/\text{m}^3$  bis 12,5  $\text{mg}/\text{m}^3$  an cis- und trans-1,3-DCPe. Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen ergaben sich aus je 10 Bestimmungen relative Standardabweichungen von 7,0 %, 4,5 % und 3,2 %. Die Wiederfindungsrate lag über 0,8.

### A 5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze liegt für beide Stoffe bei 2 ng cis-1,3-DCPe und 2 ng trans-1,3-DCPe.

Die relative Bestimmungsgrenze der Methode beträgt 0,1  $\text{mg}/\text{m}^3$  an cis- bzw. 0,1  $\text{mg}/\text{m}^3$  an trans-1,3-DCPe für 16 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 5  $\mu\text{l}$  Injektionsvolumen.

### A 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 eine andere Trennphase verwendet werden.

# Arbeitsweise B: Dampfraum-Gaschromatographie

## B 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### B 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, geeignet für einen Volumenstrom von 40-50 ml/min:

z.B. Compur-Pumpe 4903, Firma Hartmann und Braun AG, Compur Monitors, München,

20-ml-Probengefäß mit PTFE<sup>2</sup>-kaschiertem Septum und Aluminiumverschlußkappe, Vorrichtung zum druckdichten Verschließen der Probengefäße,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle: Typ NIOSH (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. 100 mg und 50 mg:

z.B. Firma Dröger AG, Lübeck, Firma Hartmann & Braun AG, Compur Monitors, München.

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor, ggf. mit Rückspüleinrichtung, Einrichtung zum automatischen Dosieren aus dem Dampfraum.

Registrier- und/oder Auswerteeinheit: Kompensationsschreiber und/oder Rechnerintegrator.

### B 1.2 Chemikalien und Lösungen

Benzylalkohol, Reinheit mind. 99 %,

cis-1,3-DCPe und trans-1,3-DCPe, Reinheit jeweils mind. 99 % (z.B. Firma Sigma Chemie, Deisenhofen).

DCPe-Stammlösung I:

Lösung von 500 mg cis- und trans-1,3-DCPe in 25 ml Benzylalkohol.

In einem 25-ml-Meßkolben werden 15 ml Benzylalkohol vorgelegt und je ca. 500 mg der Dichlorpropene, auf 0,1 mg genau gewogen, dazugegeben. Anschließend wird der Meßkolben mit Benzylalkohol bis zur Marke aufgefüllt.

DCPe-Stammlösungen II:

Lösungen von ca. 4 mg/ml, 2 mg/ml, 1 mg/ml und 0,4 mg/ml an cis- bzw. trans-1,3-DCPe in Benzylalkohol.

Die DCPe-Stammlösung I wird 1:5, 1:10, 1:20 und 1:50 mit Benzylalkohol verdünnt.

DCPe-Kalibrierlösungen:

Lösungen von 40 µg/ml, 20 µg/ml, 10 µg/ml und 4 µg/ml cis- und trans-1,3-DCPe in 1 ml Benzylalkohol.

Herstellung siehe Abschnitt B 4.1 "Kalibrierung".

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium,  
Wasserstoff,  
synthetische Luft.

## B 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. Das Meßverfahren wurde bis zu einem Probeluftvolumen von 20 l bei einem max. Volumenstrom von 45 ml/min geprüft.

## B 3 Analytische Bestimmung

### B 3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt eines beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 20-ml-Probengefäß gegeben, 1 ml Benzylalkohol zugesetzt und mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen.

Das Probengefäß wird im Probenthermostat mindestens 60 Minuten bei 90 °C thermostatisiert (Probelösung). Anschließend wird automatisch ein konstantes Volumen aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen dosiert und ein Gaschromatogramm angefertigt.

Um sicherzustellen, daß der verwendete Benzylalkohol und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Chromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 1 ml Benzylalkohol, wie zuvor beschrieben, erstellt (Leerwertlösung).

### B 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph Hewlett Packard 5890 mit FID und Head-Space-Sampler 1 9395 A.
Dosierung:	1 ml Gasschleife, Split 1:5.
Trennsäule:	Quarzkapillare, stationäre Phase RT <sub>x-1</sub> (Methylsilicon), Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,5 µm.
Temperaturen:	Injektor: 200 °C, Ofen mit Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 45 °C, isotherm 4,5 min, Heizrate: 10 °C/min bis 250 °C, Detektor: 300 °C, Probenthermostat: 90 °C, Transferleitung: 120 °C.
Trägergas:	Helium.
Detektorgase:	Wasserstoff (30 ml/min), Luft (300 ml/min).
Make-up-Gas:	Helium (30 ml/min).

## B 4 Auswertung

### B 4.1 Kalibrierung

Aus den DCPe-Stammlösungen II werden Kalibrierlösungen angesetzt. Dazu werden die Füllungen von unbeladenen Aktivkohleröhrchen in 20-ml-Probengefäße gegeben, mit je 1 ml Benzylalkohol und je 10 µl der jeweiligen DCPe-Stammlösung II versetzt, mit Septen und Aluminiumkappen dicht verschlossen. Die Kalibrierlösungen werden unter den in Abschnitt B 3.2 angegebenen Bedingungen analysiert.

Aus den Peakflächen der einzelnen Komponenten und den zugehörigen Konzentrationen werden die Kalibrierkurven bestimmt. Die Kalibrierkurven sind unter den angegebenen Bedingungen linear.

### B 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration erfolgt nach der Formel:

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

Es bedeuten:

$c_m$  = Massenkonzentration des cis- bzw. trans-1,3-DCPe in mg/m<sup>3</sup>,

$m$  = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse des cis- bzw. trans-1,3-DCPe in der Probelösung in µg,

$V$  = Probeluftvolumen in l,

$n$  = Wiederfindungsrate.

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

$$c_v = 0,22 \cdot c_m \quad (2)$$

## B 5 Beurteilung des Verfahrens

### B 5.1 Genauigkeit

Jeweils 6 Sammelröhrchen wurden mit 8 µg, 26 µg und 50 µg cis- und trans-1,3-DCPe beaufschlagt, 10 l Luft durchgesaugt und anschließend unter den angegebenen Arbeitsbedingungen analysiert. Es ergaben sich relative Standardabweichungen von 10,0 %, 3,8 % und 4,1 %. Die Wiederfindungsrate lag über 0,9.

### B 5.2 Bestimmungsgrenze

Pro Aktivkohleröhrchen können 8 µg cis-1,3-DCPe bzw. 8 µg trans-1,3-DCPe bestimmt werden. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,8 mg/m<sup>3</sup> an cis-1,3-DCPe bzw. 0,8 mg/m<sup>3</sup> trans-1,3-DCPe für 10 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung.

### B 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 eine andere Trennphase verwendet werden.