

BGI 505-56

Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxybutan (Butylenoxid)

Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Fachausschuss "Chemie"

Februar 2007

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxybutan in Arbeitsbereichen.

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

- [01](#) Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption
"1,2-Epoxybutan – 01 – GC"
(erstellt: November 1994)
- [02](#) Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption
"1,2-Epoxybutan – 02 – GC"
(erstellt: November 1994).
- [03](#) Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle
Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor
"1,2-Epoxybutan – 03 – DRGC/MS"
(erstellt: Februar 2007)

IUPAC-Name:	1,2-Epoxybutan
Synonyme:	Butylenoxid
CAS-Nummer:	106-88-7
Summenformel:	C ₄ H ₈ O
Molmasse:	72,11 g/mol

01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit XAD-4 gefülltes Metallröhrchen gesaugt.

Das adsorbierte 1,2-Epoxybutan wird danach in einem Thermodesorber durch Erhitzen desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: 20 ng 1,2-Epoxybutan pro Adsorptionsröhrchen,
relativ: 0,1 mg/m³ an 1,2-Epoxybutan für 200 ml Probeluft.

Selektivität: Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, in der Regel nur eine Messung je Adsorptionsröhrchen möglich.

Apparativer Aufwand: Probenahmepumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Adsorptionsröhrchen mit XAD-4,

Thermodesorber,

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID),

Apparatur zur Kalibrierung über die Gasphase.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, geeignet für einen Volumenstrom von 1–10 ml/min:
z. B. SKC-PC Ex 224 der Firma Analyt, Müllheim.
- Adsorptionsröhrchen mit XAD-4 als Sammelphase.
Die Adsorptionsröhrchen sind mit XAD-4 gefüllte Metallröhrchen, deren Außendurchmesser und Länge dem eingesetzten Thermodesorber angepasst sind. Die mit Metallsieben eingeschlossene Adsorptionszone hat eine Länge, die abhängig von der Heizzone des Desorptionsgerätes ist. Nach Befüllen des Röhrchens muss es mehrfach im Thermodesorber bei 150 °C im Heliumstrom vorgereinigt werden. Anschließend wird es dicht verschlossen.
- Verschlusskappen zum Verschließen der Adsorptionsröhrchen.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Thermodesorber,
- Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor,
- Apparatur zur Kalibrierung über die Gasphase [\[1\]](#), z. B. Kalibrierstation für die Thermodesorption, Axel Semrau GmbH & Co, Sprockhövel.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- 1,2-Epoxybutan, z. B. Firma Merck, Reinheit > 99 %, zur Synthese,
- Polymerharz Amberlite XAD-4, 60–80 mesh (z. B. Firma Servo, Heidelberg),
- Tenax TA, 60–80 mesh (z. B. Firma Chrompack, Frankfurt),
- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:
Helium 4.6, (Reinheit 99,996 %),
Wasserstoff 5.0, (Reinheit 99,999 %),
gereinigte oder synthetische Luft.

2 Probenahme

Vor der Probenahme muss das vorgereinigte Adsorptionsröhrchen erneut ca. 15 Minuten im Thermodesorber bei 100 °C im Heliumstrom ausgeheizt und dicht verschlossen werden. Zur Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Probenahmezeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom wird auf 1 ml/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von 200 min entspricht dies einem Probeluftvolumen von 200 ml. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Das beladene Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und in den Thermodesorber gegeben. Durch Erhitzen wird das adsorbierte 1,2-Expoxybutan mittels Helium desorbiert, in einer mit Tenax TA gepackten Kühlfalle aufgefangen und von dort durch schlagartiges Aufheizen in die Trennsäule des Gaschromatographen überführt und chromatographiert. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die Peakflächen oder Peakhöhen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in [Abschnitt 5](#) angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät Thermodesorber ATD 400 der Firma Perkin Elmer GmbH, Überlingen,

Gaschromatograph 2000 mit FID der Firma Perkin Elmer GmbH, Überlingen.

Desorptionsbedingungen:

Temperaturen: Desorptionsofen: 100 °C,
Überführungsleitung: 70 °C,
Kühlfalle (Füllung: 40 mg Tenax TA, 60-80 mesh),
Adsorption: -30 °C,
Injektion: 300 °C,

Desorptionsfluss: 45 ml/min,

Desorptionszeit: 10 min.

GC-Bedingungen:

Trennsäule: Poraplot Q Quarzkapillare, Länge 27,5 m,
Innendurchmesser 0,32 mm,
Firma Chrompack, Frankfurt.

Temperaturen: Ofen: 150 °C, isotherm,
Detektor: 200 °C,

Split (bei Injektion): 10 ml/min,

Trärgas: Helium, 200 kPa,

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

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung wird über die Gasphase durchgeführt. Ein Prüfgas kann z. B. nach dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion [\[1\]](#) hergestellt werden. Dazu wird eine Lösung von 1,2-Epoxybutan in Methanol in einen mit Luft gespülten Injektor injiziert. Durch Verdünnung mit synthetischer Luft werden Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 2,0 mg/m³ hergestellt. Hiervon werden bekannte Volumina auf Adsorptionsröhrchen gesaugt und wie unter [Abschnitt 3](#) beschrieben analysiert.

Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über die 1,2-Epoxybutanmasse in ng erhält man die Kalibrierkurve. Sie verläuft im geprüften Messbereich von 0,1 bis 2,0 mg/m³ linear.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Aus der Kalibrierkurve wird die zur Peakfläche(-höhe) zugehörige 1,2-Epoxybutanmasse der Probe entnommen.

Die Berechnung der 1,2-Epoxybutan-Konzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (1):

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

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von 1,2-Epoxybutan in der Probeluft in mg/m³,

m = Masse 1,2-Epoxybutan in der Probe in ng,

V = Probeluftvolumen in ml.

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$(2) \quad c_v = 0,33 \cdot c_m$$

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung des Messverfahrens wurde mit 3 Prüfgaskonzentrationen (Herstellung nach [\[1\]](#) und $n = 6$ Bestimmungen) im Bereich von 0,5 bis 2 mg/m³ ermittelt. Die Luftfeuchte betrug ca. 40 %.

Konzentration mg/m ³	relative Standardabweichung %
0,51	0,7
1,14	1,0
1,97	1,9

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze liegt bei 20 ng 1,2-Epoxybutan pro Adsorptionsröhrchen. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von $0,1 \text{ mg/m}^3$ bei 200 ml Probeluft.

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. Beim Vorliegen von Störkomponenten muss eine andere Trennphase verwendet werden.

6 *Bemerkungen*

Die Pumpenleistung und das Probeluftvolumen sind so eingestellt, dass ca. 2/3 des Durchbruchvolumens nicht überschritten werden [\[2\]](#).

Bei einer Konzentration von ca. 2 mg/m^3 , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Röhrchenfüllung von 450 mg Adsorberharz Amberlite XAD-4 beträgt das Durchbruchvolumen 1000 ml.

Der Wasserdampf feuchter Luft (bis zu 90 % rel. Feuchte) verdrängt 1,2-Epoxybutan praktisch nicht von der Oberfläche der Sammelphase.

Im Temperaturbereich von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $25 \text{ }^\circ\text{C}$ wiesen beladene Adsorptionsröhrchen 8 Tage nach der Probenahme keinen Verlust an 1,2-Epoxybutan auf. Dies wurde mit einem Prüfgas mit 40 % relativer Luftfeuchte und einer Konzentration von 2 mg/m^3 ermittelt.

7 *Literatur*

- [1] VDI 3490, Blatt 8: Prüfgase – Herstellung durch kontinuierliche Injektion, Januar 1981
- [2] Tschickardt, M.: Routineeinsatz des Thermodesorbers ATD-50 in der Gefahrstoffanalytik, Angewandte Chromatographie, Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH, Überlingen, Band 48, 1989

02 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,2-Epoxybutan 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 1,2-Epoxybutan mit einer Mischung aus Dichlormethan/Schwefelkohlenstoff/Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 8 ng 1,2-Epoxybutan,

relativ: 0,5 mg/m³ an 1,2-Epoxybutan bei 20 l Probeluft, 2,5 ml Desorptionslösung und 2 µl Injektionsvolumen

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,

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

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 getrennte Aktivkohlefüllungen von ca. 300 mg und 700 mg), z. B. Firma Dräger, Aktivkohleröhrchen Typ B.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Messkolben 5 ml, 10 ml, 100 ml,
- Schraubgläschen mit Dichtungen 5 ml,
- Probengläschen mit Bördelkappen,

- Einmalfilterhalter PTFE1-Membran 0,45 µm,
- Verschlusszange,
- Gaschromatograph mit automatischem Probengeber und Flammenionisations-Detektor (FID).

1.2 Chemikalien und Lösungen

- 1,2-Epoxybutan, Reinheit > 99 %,
- Cyclohexan, GC-Standard (interner Standard),
- Dichlormethan p.a.,
- Schwefelkohlenstoff p.a.,
- Methanol p.a.
- Desorptionslösung:

In einem 100-ml-Meßkolben werden Dichlormethan, Schwefelkohlenstoff und Methanol im Volumenverhältnis 60 : 35 : 5 gemischt.

- Cyclohexan-Stammlösung:

Lösung von 10 µl ($\hat{=}$ 7,78 mg bei 20 °C) Cyclohexan pro ml Desorptionslösung.

In einem 5-ml-Messkolben, der einige Milliliter Desorptionslösung enthält, werden 50 µl Cyclohexan dosiert, mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

- 1,2-Epoxybutan-Stammlösung:

Lösung von 2,5 µl ($\hat{=}$ 2,09 mg bei 20 °C) 2-Epoxybutan pro ml Desorptionslösung.

In einem 10-ml-Messkolben, der einige Milliliter Desorptionslösung enthält, werden 25 µl 1,2-Epoxybutan dosiert, mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

- Kalibrierlösungen:

Lösungen von je 41,8; 83,6; 125,4; 167,2; 209; 418; 627; 836; 1045 und 1254 µg an 1,2-Epoxybutan und 155,5 µg Cyclohexan in 5 ml Desorptionslösung.

In einen 5-ml-Messkolben werden einige Milliliter Desorptionslösung vorgelegt und jeweils 20; 40; 60; 80; 100; 200; 300; 400; 500 und 600 µl der 1,2-Epoxybutan-Stammlösung hinzugefügt. Nach Zugabe von 20 µl der Cyclohexan-Stammlösung wird mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 20 l und 2,5 ml Desorptionslösung ein Konzentrationsbereich von 1-30 mg/m³ abgedeckt.

- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium,
Wasserstoff,
synthetische Luft

2 *Probenahme*

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom von 10 l/h bis 2 Stunden bzw. von 2 l/h bis 8 Stunden Probenahmedauer geprüft.

3 *Analytische Bestimmung*

3.1 *Probenaufbereitung und Analyse*

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 5-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 2,5 ml Desorptionslösung und 10 µl Cyclohexan-Stammlösung wird das Gefäß verschlossen und 30 Minuten lang unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Danach wird die überstehende Probenlösung filtriert, in ein Probengläschen überführt und dieses verschlossen.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 2,5 ml Desorptionslösung und 10 µl Cyclohexan-Stammlösung desorbiert (Leerwertlösung).

Jeweils 2 µl der Probenlösung und der Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Gaschromatogramm, wie unter [Abschnitt 3.2](#) beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Flächen des 1,2-Epoxybutans und des Cyclohexans.

3.2 *Gaschromatographische Arbeitsbedingungen*

Die in [Abschnitt 5](#) angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät: Gaschromatograph Perkin Elmer Auto System mit automatischem Probengeber und Flammenionisations-Detektor.

Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase DB-5, quervernetzt, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,5 µm.

Temperaturen: Einspritzblock: 100 °C,
Detektor: 150°C,
Ofen-Temperaturprogramm:
Anfangstemperatur: 40 °C, 4 Minuten isotherm,
Heizrate: 10 °C/min,

Endtemperatur: 80 °C, 2 Minuten isotherm.

Injektor: Splitverhältnis: 1:20.

Trägergas: Helium, 1,5 ml/min.

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

Make-up-Gas: Helium, 30 ml/min.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter [Abschnitt 1.2](#) beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 2 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen 1,2-Epoxybutanmassen in µg wird die Kalibrierkurve erstellt und die Linearität überprüft.

Der Kalibrierfaktor f wird mit Hilfe der erhaltenen Peakflächen von 1,2-Epoxybutan und des internen Standards Cyclohexan in den unterschiedlichen Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

$$(1) \frac{F_{IS} \cdot m}{F \cdot m_{IS}}$$

Es bedeuten:

f = Kalibrierfaktor für 1,2-Epoxybutan,

F = Peakfläche des 1,2-Epoxybutans aus der jeweiligen Kalibrierlösung,

F_{IS} = Peakfläche des Cyclohexans aus der jeweiligen Kalibrierlösung,

m = Masse des 1,2-Epoxybutans in µg in 2,5 ml der jeweiligen Kalibrierlösung,

m_{IS} = Masse des Cyclohexans in µg in 2,5 ml der jeweiligen Kalibrierlösung.

Der Kalibrierfaktor ist für alle Verdünnungen ungefähr gleich. Der Mittelwert f ist für die Berechnung des Analysenergebnisses zu verwenden. Ofen-Temperaturprogramm:

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an 1,2-Epoxybutan in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (2):

$$(2) c_m = \frac{F \cdot m_{IS} \cdot \bar{f}}{F_{IS} \cdot V \cdot \eta}$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$(3) c_v = 0,33 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von 1,2-Epoxybutan in der Probeluft in mg/m³,

c_v = Volumenkonzentration von 1,2-Epoxybutan in der Probeluft in ml/m³ (ppm),

V = Probeluftvolumen in l,

\bar{f} = mittlerer Kalibrierfaktor für 1,2-Epoxybutan,

η = Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens wurden je 5 μl ; 10 μl ; 50 μl und 100 μl der 1,2-Epoxybutan-Stammlösung in eine Gasmaus injiziert. Anschließend wurde zwei Stunden lang Laborluft (40-50 % relative Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 10 l/h durch die Gasmaus und ein Aktivkohleröhrchen gesaugt, das zwischen Gasmaus und Pumpe geschaltet war. Die injizierten 1,2-Epoxybutanmassen entsprechen bei 20 l Gasvolumen Konzentrationen von 0,5 mg/m^3 bis 10,5 mg/m^3 . Bei sechsfacher Durchführung der beschriebenen Vorgehensweise ergaben sich relative Standardabweichungen wie in der Tabelle ersichtlich:

Konzentration mg/m^3	relative Standardabweichung %
0,5	4,0
1,1	5,4
5,2	6,0
10,5	7,3

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 8 ng 1,2-Epoxybutan. Das entspricht 10 μg pro Aktivkohleröhrchen bzw. Probe.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,5 $\text{mg}/\text{m}^3 \hat{=} 0,177 \text{ ml}/\text{m}^3$ (ppm) für 20 l Probeluft, 2,5 ml Desorptionslösung und 2 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. Bei Vorliegen von Störkomponenten muss eine andere Trennphase verwendet werden.

5.4 Wiederfindungsrate

Bei einem Probeluftvolumen von 20 l und einem Volumenstrom von 10 l/h war die Wiederfindungsrate unter den in [Abschnitt 5.1](#) beschriebenen Bedingungen > 0,9.

6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit von 1,2-Epoxybutan im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 14 Tage.

Neben 1,2-Epoxybutan kann mit diesem Verfahren auch 1,2-Epoxypropan bestimmt werden. Unter den beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen wird eine vollständige Trennung erreicht.

03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor

Kurzfassung:

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Das adsorbierte 1,2-Epoxybutan wird mit einem N,N-Dimethylacetamid/Wasser-Gemisch (Wassergehalt ca. 20 Vol-%) desorbiert. Die analytische Bestimmung wird mittels Dampfraum-Gaschromatographie und Detektion mit einem massenselektiven Detektor durchgeführt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: relativ: $0,15 \text{ mg/m}^3$ an 1,2-Epoxybutan für 6 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum.

Selektivität: Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen,

Dampfraum-Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 25 ml/min, z. B. PP1, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71288 Friezheim
- Seifenblasenströmungsmesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- Adsorptionsröhrchen gefüllt mit Aktivkohle (bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Aktivkohlefüllungen von ca. 600 mg (400/200 mg), z. B. Typ G, Fa. MSA/Auer, 12059 Berlin)

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Headspace-Gläschen mit PTFE-kaschiertem Septum und Stahl-Verschlusskappe 10 ml, 20 ml
- Verschlusszange zum Verschließen der Headspace-Gläschen
- Messkolben 250 ml, 50 ml
- Mikroliterspritzen 1 µl, 10 µl, 25 µl, 100 µl
- Variable Verdrängerpipetten, z. B. Multipette Pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Gaschromatograph mit Headspace-Probengeber und massenselektivem Detektor

1.2 Chemikalien und Lösungen

N,N-Dimethylacetamid, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt

Wasser, demineralisiert

1,2-Epoxybutan, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Aldrich, 82024 Taufkirchen

Propylenoxid-D₆, Reinheit 98 Atom-% D, z. B. Fa. Aldrich

Gas zum Betrieb des Gaschromatographen: Helium 4.6

Desorptionsmittel: Gemisch aus N,N-Dimethylacetamid/Wasser (Wassergehalt ca. 20 Vol-%)

In einem 250-ml-Messkolben werden 200 ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt und mit demineralisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt (Wärmeentwicklung!).

Interner Standard (IStd)

Stammlösung: Lösung von ca. 3 mg Propylenoxid-D₆/ml N,N-Dimethylacetamid

In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter N,N-Dimethylacetamid vorgelegt wurden, werden 33 µl Propylenoxid-D₆ (Dichte 0,916 g/ml) pipettiert, mit N,N-Dimethylacetamid bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Die Lösung sollte tiefgefroren gelagert werden.

- Desorptionslösung: Ca. 1,2 µg Propylenoxid-D₆/ml Desorptionsmittel
- In einen 250-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Desorptionsmittel vorgelegt wurden, werden 100 µl der IStd-Stammlösung pipettiert, zur Marke mit Desorptionsmittel aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Kalibrierstammlösung: Lösung von ca. 0,83 mg 1,2-Epoxybutan/ml N,N-Dimethylacetamid
- Zur Herstellung der Kalibrierstammlösung wird ein 20-ml-Headspace-Gläschen mit 20 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen. Anschließend werden mit einer Mikroliterspritze nach Durchstechen des Septums 20 µl 1,2-Epoxybutan zugegeben. Dabei darf die Nadel der Spritze nicht mit dem Lösemittel in Berührung kommen, da dieses anhaftet und die folgende Wägung der zugegebenen Masse verfälscht. Das im N,N-Dimethylacetamid gelöste 1,2-Epoxybutan wird auf 0,1 mg genau ausgewogen.
- Kalibrierlösungen: Lösungen von ca. 0,33 mg/l, 1,66 mg/l, 3,32 mg/l, 6,63 mg/l, 9,94 mg/l und 13,26 mg/l an 1,2-Epoxybutan in der Desorptionslösung.
- In 10-ml-Headspace-Gläschen, in denen der gesamte Inhalt jeweils eines Sammelröhrchens vorgelegt wurde, werden 5 ml Desorptionslösung zugegeben. Anschließend werden mit Mikroliterspritzen 2 µl, 10 µl, 20 µl, 40 µl, 60 µl und 80 µl Kalibrierstammlösung zugegeben und die Gläschen sofort mit Septum und Kappe dicht verschlossen.
- Mit diesen Lösungen werden für ein Probeluftvolumen von 6 l und ein Desorptionsvolumen von 5 ml Konzentrationen in der Raumluft für 1,2-Epoxybutan von ca. 0,3 bis 11 mg/m³ erfasst.

2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom bis 1,5 l/h (25 ml/min) über 4 Stunden Probenahmedauer geprüft. Das gesamte Probeluftvolumen darf 6 Liter nicht überschreiten. Nach der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen mit den mitgelieferten Kunststoffkappen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der gesamte Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Headspace-Gläschen überführt. Nach Zugabe von 5 ml Desorptionslösung wird das Gefäß sofort mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen und zur Konditionierung bei 90 °C mit 750 Umdrehungen/min 10 Minuten lang im Probenthermostat rotiert.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird der gesamte Inhalt eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wie oben beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

Aus dem Dampfraum der jeweiligen Probelösung bzw. Leerwertlösung werden je 500 µl in den Gaschromatographen injiziert und ein Gaschromatogramm, wie unter [Abschnitt 3.2](#) beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Flächen des deuterierten Propylenoxids sowie des 1,2-Epoxybutans.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die im [Abschnitt 5](#) angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Gaschromatograph 6890 von Agilent mit massenselektivem Detektor MSD 5973 Network und Split-Splitlos-Injektor, Headspace-Probengeber CombiPal, Fa. CTC, Bezug über Fa. Chromtech, 65510 Idstein
Trennsäule:	Agilent DB-624, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,4 µm, Länge 30 m
Headspace-Probengeber:	Konditionierungstemperatur: 90 °C Spritztemperatur: 100 °C Konditionierungszeit: 10 min Injektionsvolumen: 500 µl Drehgeschwindigkeit: 750 min ⁻¹
GC-Temperaturen:	Injektortemperatur: 150 °C Split-Verhältnis: 5 : 1 Anfangstemperatur: 40 °C Anfangsisotherme: 1 min Heizrate 1: 15 °C/min Temperatur 1: 85 °C Heizrate 2: 80 °C/min Endtemperatur: 200 °C, – 2 min isotherm Transferleitung: 280 °C
MSD-Parameter:	Ionisierungsart: Elektronenstoßionisation (70 eV) Messmodus: SIM Registriermassen (m/z in amu) Quantifizierung/Qualifizierung: 1,2-Epoxybutan 72 42; 57; 41 Propylenoxid-D ₆ (IStd) 64 46; 34
Gas:	Trägergas Helium mit konstantem Fluss von 1,4 ml/min

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die im [Abschnitt 1.2](#) beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden entsprechend den Angaben in [Abschnitt 3.1](#) konditioniert und mit einer gasdichten Spritze 500 µl des Dampfes in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächenverhältnisse des 1,2-Epoxybutans und des deuterierten Propylenoxids (interner Standard) über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationsverhältnisse des 1,2-Epoxybutans und des deuterierten Propylenoxids wird die Kalibrierkurve erstellt.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen des 1,2-Epoxybutans und des deuterierten Propylenoxids ermittelt, der Quotient gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe in µg entnommen.

Die Berechnung der Massenkonzentration der jeweiligen Einzelsubstanz in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel (1):

$$(1) \quad c = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse des 1,2-Epoxybutans in der Desorptionslösung in µg

c = Massenkonzentration des 1,2-Epoxybutans in der Probeluft in mg/m³

V = Probeluftvolumen in l

η = Wiederfindung (siehe [Abschnitt 5.1](#))

Sind die gefundenen Gehalte des 1,2-Epoxybutans oberhalb des Kalibrierbereichs, so ist aus der selben Probe ein geringerer Anteil des Analyten aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen zu überführen (Mehrfachinjektion aufgrund des internen Standards möglich). Dies kann durch die Wahl eines größeren Splitverhältnisses oder durch die Injektion eines geringeren Gasvolumens erreicht werden.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [\[1\]](#) und die Wiederfindungsrate wurden für drei unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. untenstehende Tabelle). Dazu wurde folgende Validierlösung hergestellt:

Lösung von 2,47 mg 1,2-Epoxybutan/ml N,N-Dimethylacetamid

In ein 10-ml-Headspace-Gläschen, das mit 10 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Verschlusskappe dicht verschlossen war, wurden 30 µl 1,2-Epoxybutan mit einer Mikroliterspritze nach Durchstechen des Septums zugegeben und auf 0,1 mg genau ausgewogen.

Zur Ermittlung der Präzision des Verfahrens wurden jeweils 1 µl, 10 µl und 20 µl der Validierlösung auf Adsorptionsröhrchen dotiert und mit einer Pumpe Luft mit einem Fluss von 25 ml/min über einen Zeitraum von 240 Minuten über die angeordneten Adsorptionsröhrchen gesaugt. Dieser Versuch wurde für jede Konzentration sechsmal wiederholt. Die Adsorptionsröhrchen wurden wie unter [Abschnitt 3](#) beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

Die Kenndaten und die auf 6 l Probeluftvolumen berechneten Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Die mittlere relative Standardabweichung lag bei 5,3 %.

Für 1,2-Epoxybutan ergab sich eine mittlere Wiederfindung von 0,92.

Anhand von zwei hintereinander angeordneten Aktivkohleröhrchen wurde das Durchbruchverhalten bei einer Konzentration von 8,2 mg/m³ überprüft. Bei einem Volumenstrom von 28,3 ml/min über 4 Stunden (entsprechendes Probeluftvolumen 6,8 l) wurde kein Durchbruch des 1,2-Epoxybutans festgestellt.

Tabelle 1: Verfahrenskenngrößen

Konzentration [mg/m ³]	rel. Standardabweichung [%]	Wiederfindung
0,41	12,0	0,91
4,1	1,4	0,91
8,2	2,6	0,94

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde anhand des Signal/Rausch-Verhältnisses (10 : 1) der Grundlinie des Chromatogramms ermittelt.

Die Bestimmungsgrenze für 1,2-Epoxybutan beträgt 0,15 mg/m³ für 6 Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum. Dies entspricht einer Masse von 1,2-Epoxybutan auf dem Adsorptionsröhrchen von 0,9 µg.

5.3 Selektivität

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten Proben können ohne Verlust von adsorbiertem 1,2-Epoxybutan mindestens 21 Tage bei Raumtemperatur gelagert werden.

Durch einen eventuellen n-Hexan-Blindwert aus dem verwendeten N,N-Dimethylacetamid kann es zu Interferenzen bei der Bestimmung von 1,2-Epoxybutan kommen. Die beiden Stoffe werden unter den angegebenen Bedingungen gaschromatographisch nicht getrennt und viele Fragmentationen beider MS-Spektren sind identisch. In diesem Fall gelingt die Auswertung nur durch die Verwendung des weniger intensiven Molekülions 72 amu von 1,2-Epoxybutan, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann auch die Konzentration von Ethylenoxid und Propylenoxid in der Luft von Arbeitsbereichen bestimmt werden.

7 *Literatur*

- [1] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen; Beuth Verlag, Berlin 1994
- [2] DIN EN 32645
Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth Verlag, Berlin 1994