
BGI 505-61

Verfahren zur Bestimmung von α,α,α -Trichlortoluol

(bisher ZH 1/120.61)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Dezember 1996

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von α,α,α -Trichlortoluol (Benzotrichlorid) in Arbeitsbereichen.

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

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

" α,α,α -Trichlortoluol – 1 – GC"

(Ausgabe: Dezember 1996).

IUPAC-Name: α,α,α -Trichlortoluol

CAS-Nr.: 98-07-7

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

Kurzfassung

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

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

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,5 ng α,α,α -Trichlortoluol,
relativ: 0,01 mg/m³ an α,α,α -Trichlortoluol für 48 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und 1 µl 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,
Tenax-Röhrchen,
Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

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 Tenax-Röhrchen.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Rollrandampullen, 2 ml, mit PTFE¹-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,α -Trichlortoluol, Reinheit mind. 99 %.

α,α,α -Trichlortoluol-Stammlösung:

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

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

¹ Polytetrafluorethylen.

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,α -Trichlortoluol in n-Hexan.

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

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 -Chlortoluol 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.
Trägergas:	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,α -Trichlortoluolmassen 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/m³ 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:

$$c_v = 0,12 \cdot c_m \quad (2)$$

Es bedeuten:

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

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

m = Masse des α,α,α -Trichlortoluols 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,α -Trichlortoluol 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,α -Trichlortoluol.

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	7,6	1,06
0,1	3,9	0,90
0,2	4,0	0,93

5.2 Bestimmungsgrenze

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

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg/m³ an α,α,α -Trichlortoluol 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,α -Trichlortoluol gelagert werden.

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