

BGI 505-77

Verfahren zur Bestimmung von Chloropren

Deutsche gesetzliche Unfallversicherung

Fachausschuss Chemie – AG Analytik¹

März 2010

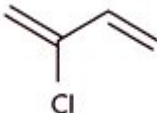
Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Chloropren in Arbeitsbereichen.

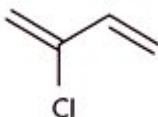
Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

[01](#) Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit Flammenionisationsdetektor

Chloropren – 01 – DRGC

(erstellt: November 2009)

Name:	Chloropren, 2-Chlor-1,3-butadien
CAS-Nummer:	126-99-8
Summenformel:	C ₄ H ₅ Cl
Molmasse:	88,54 g/mol
Strukturformel:	



¹ Korrespondenzadresse: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Geschäftsbereich Prävention
Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor

Kurzfassung

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

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Das adsorbierte Chloropren wird mit N,N-Dimethylacetamid desorbiert. Die analytische Bestimmung wird mittels Dampfraumgaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt.
Bestimmungsgrenze:	relativ: 0,3 mg/m ³ an Chloropren für 30 l Probeluft, 3 ml Probelösung und 0,12 min Injektionszeit aus dem Dampfraum. Dies entspricht 9 µg Chloropren pro Aktivkohleröhrchen.
Messbereich:	1,6 bis 37 mg/m ³ für ein Probeluftvolumen von 30 l (0,5 l/min Volumenstrom, Probenahmedauer 1 h).
Selektivität:	Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im Allgemeinen durch die Wahl anderer Trennbedingungen vermeidbar.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen, Dampfraumgaschromatograph mit FID.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, durchflussgeregelt, geeignet für einen Volumenstrom von 0,5 l/min, z. B. Typ BUCK-GENIE VSS 1, Fa. Ravebo Supply B. V., 3232 LN Brielle, Niederlande
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger
- Adsorptionsröhrchen, gefüllt mit Aktivkohle (bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Aktivkohlefüllungen (Sammelphase 630 mg/Kontrollphase 315 mg)), Typ SKC 226-36, Bezug Fa. DEHA Hahn & Wittmer, 71296 Heimsheim

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Headspace-Gläschen, 10 ml, 20 ml, mit Verschlusskappe (Septen PTFE kaschiert)
- Mikroliterspritzen, 1 µl, 10 µl, 25 µl, 100 µl
- Glasspritze, gasdicht, 1 ml
- variable Verdrängerpipetten, z. B. Multipette Pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Gaschromatograph mit Headspace-Probengeber und FID

1.2 Chemikalien und Lösungen

Chloropren-Standardlösung (Gehalt 47,9 g/100 ml Xylol), Fa. ABCR, 76187 Karlsruhe

N,N-Dimethylocetamid, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit: 99,996 %
- Wasserstoff, Reinheit: 99,999 %
- synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei

Stammlösung:

Lösung von 47,9 mg Chloropren/ml N,N-Dimethylacetamid.
Zur Herstellung der Stammlösung wird ein 20-ml-Headspace-Gläschen mit 18 ml N,N-Dimethylacetamid beschickt und dicht mit Septum und Septumkappe verschlossen. Anschließend werden mit einer 1-ml Glasspritze nach Durchstechen des Septums zweimal 1 ml der Chloropren-Standardlösung in das Headspace-Gläschen zugegeben.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von 16 bis 367 mg Chloropren/l N,N-Dimethylacetamid (siehe Tabelle 1).
In 10-ml-Headspace-Gläschen, in denen jeweils die Sammelphase eines Adsorptionsröhrchens vorgelegt wurde, werden 3 ml N,N-Dimethylacetamid zupipettiert. Anschließend werden mit Mikroliterspritzen die entsprechenden Volumina der Stammlösung zugegeben (siehe Tabelle 1) und die Gläschen sofort dicht verschlossen.

Tabelle 1: Kalibrierlösungen

Zugabe Stammlösung [μ l]	Chloropren [μ l]	Chloropren [μ g/ml]
1	47,9	16,0
4	192	63,9
6	288	95,8
9	431	144
11	527	176
15	719	240
20	958	319
23	1102	367

Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 30 l und 3 ml Probelösung ein Konzentrationsbereich von 1,6 bis 37 mg/m³ abgedeckt.

2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person im Arbeitsbereich getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min und einer Probenahmedauer von einer Stunde (entsprechend 30 l Probeluft) geprüft.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$ wird empfohlen, die Messung zu verwerfen (siehe hierzu BGI 505-0 „Allgemeiner Teil“, [Abschnitt 3](#)).

Anschließend werden die Adsorptionsröhrchen mit den mitgelieferten Kunststoffkappen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird getrennt nach Sammel- und Kontrollphase in ein 10-ml-Headspace-Gläschen überführt. Nach Zugabe von je 3 ml N,N-Dimethylacetamid werden die Gläschen dicht verschlossen und 15 Minuten bei 90 °C konditioniert (Probelösung).

Um sicherzustellen, dass das verwendete N,N-Dimethylacetamid und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Sammelphase eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wie oben beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

Aus dem Dampfraum der jeweiligen Probelösungen, Kontrolllösungen bzw. Leerwertlösung wird je ein Aliquot in den Gaschromatographen injiziert und Gaschromatogramme, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die ermittelten Peakflächen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Gaschromatograph 5890 Serie 2, Fa. Hewlett Packard mit
Headspace-sampler HS4OXL, Fa. Perkin Elmer

Headspace-Probengeber-Bedingungen:

Konditionierungszeit: 15 min
Konditionierungstemperatur: 90 °C
Spritzentemperatur: 120 °C
Vordruck: 150 kPa
Druckaufbau: 2 min
Injektionszeit: 0,12 min
Transferline: 130 °C

GC-Bedingungen:

Trennsäule: Varian CP WAX 52 CB
Innendurchmesser 0,32 mm
Filmdicke 0,25 µm
Länge 60 m
Temperaturprogramm: 40 °C
4 min isotherm, mit 10 °C/min auf 120 °C
1 min isotherm

Vordruck:	100 kPa, konstanter Druck
Split-Verhältnis:	5 : 1
Injektortemperatur:	200 °C
Detektortemperatur:	250 °C

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die im [Abschnitt 1.2](#) beispielhaft beschriebenen acht Kalibrierlösungen werden nach [Abschnitt 3.2](#) konditioniert und 0,12 min lang ein Aliquot aus dem Dampfraum nach [Abschnitt 3.2](#) in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Chloropren-Massen wird die Kalibrierkurve erstellt. Die Kalibrierkurve ist in diesem Bereich linear.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Anhand der ermittelten Peakflächen des Chloroprens wird aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probelösung und der Kontrolllösung in µg entnommen (die Masse des Chloroprens auf der Kontrollphase soll nicht größer als 10 % des Chloroprens auf der Sammelphase sein, bei einem Wert von ≤ 10 % wird addiert, bei einem Wert von > 10 % wird die Probe verworfen).

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

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des Chloroprens in der Probeluft in mg/m³

m = die aus der entsprechenden Kalibrierfunktion ermittelte Masse des Chloroprens in der Probelösung in µg

V = Probeluftvolumen in l

η = Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1)

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [1] und die Wiederfindung wurden für drei unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. [Tabelle 2](#)). Dazu wurden jeweils 1,9 und 23 µl der Stammlösung in das Adsorptionsröhrchen dotiert und mit einer Pumpe Luft mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min über einen Zeitraum von 60 Minuten durch das Adsorptionsröhrchen gesaugt. Diese Verfahrensweise wurde für jede Dotiermenge sechsmal durchgeführt. Die Adsorptionsröhrchen wurden anschließend wie unter [Abschnitt 3](#) beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Die hierbei erhaltenen Kenndaten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Präzision und Wiederfindung

Konzentration [mg/m ³]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindung
1,60	0,23	0,81
14,4	0,39	0,86
36,7	2,2	0,88

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach der Kalibriergeradenmethode in Anlehnung an die DIN 32645 [2] für einen Kalibrierbereich von 0,32 bis 3,17 mg/m³ aus einer Sechsfachbestimmung für eine statistische Sicherheit von 95 % ermittelt. Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,30 mg/m³ an Chloropren für 30 l Probeluft, 3 ml Probelösung und 0,12 min Injektionszeit aus dem Dampfraum. Dies entspricht 9 µg Chloropren pro Aktivkohleröhrchen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt von der Trennsäule und den Trennbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten und verschlossenen Aktivkohleröhrchen können ohne Verlust von adsorbiertem Chloropren mindestens 14 Tage im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt werden.

7 *Literatur*

- [1] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [2] DIN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag GmbH, Berlin 2008