

BGI 505-80

Verfahren zur Bestimmung von Brommethan

Deutsche gesetzliche Unfallversicherung

Fachausschuss Chemie – AG Analytik ¹

Juli 2010

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

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

[01](#) Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Brommethan – 01 – GC (Thermodesorption)

(erstellt: März 2010)

Name: Brommethan, Methylbromid

CAS-Nummer: 74-83-9

Summenformel: CH₃Br

Molmasse: 94,94 g/mol

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 Chromosorb 106, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Kurzfassung

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

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Chromosorb 106 gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Danach wird das adsorbierte Brommethan thermisch desorbiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt.
Bestimmungsgrenze:	absolut: 0,1 µg Brommethan relativ: 0,5 mg/m ³ für 200 ml Probeluft
Selektivität:	Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und Detektion mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist das Verfahren weitgehend selektiv.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, in der Regel nur eine Messung je Adsorptionsröhrchen möglich.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, durchflussgeregelt, Durchflussmesser, Adsorptionsröhrchen, gefüllt mit Chromosorb 106, Gaschromatograph mit Thermodesorber und ECD.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, durchflussgeregelt, geeignet für einen Volumenstrom von 5 bis 200 ml/min, z. B. PP1 -Ex, Fa. Gilian (Bezug z. B. Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim)
- Durchflussmesser, z. B. Gilibrator 2, Fa. Gilian
- Adsorptionsröhrchen gefüllt mit 300 mg Chromosorb 106, z. B. Fa. Sigma-Aldrich Chemie, Geschäftsbereich Supelco, 82024 Taufkirchen

Die Adsorptionsröhrchen sind mit Chromosorb 106 gefüllte Metallröhrchen, deren Außendurchmesser und Länge dem eingesetzten Thermodesorber angepasst sind. Sie werden verschlossen mit Swagelok-Verschraubungen mit Teflon-Dichtung geliefert. Vor der Probenahme sind sie 5 Minuten lang im Thermodesorber bei 170 °C auszuheizen. Nach dem Abkühlen werden sie mit Hilfe der Swagelok-Verschraubungen mit Teflon-Dichtung verschlossen.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Thermodesorber
- Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor (ECD)
- Dosiereinrichtung (Kolbenprober), Microlab M mit 25-ml-Spritze (gasdicht), Fa. Hamilton Bonaduz, CH-7402 Bonaduz, Schweiz
- Glasrechen (Prüfgasverteiler, mit Anschluss für Verdünnungsluft)

1.2 Chemikalien

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen und Thermodesorbers:

- Prüfgas ca. 10 ppm Brommethan in N₂, z. B. Fa. Tyczka Industrie-Gase, 68159 Mannheim
- Helium, Reinheit > 99,996 %
- Argon/Methan (95/5), Reinheit > 99,999 %
- synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei

2 *Probenahme*

Die Pumpe wird mit einem Adsorptionsröhrchen, welches nur zur Einstellung bzw. zur Überprüfung des Volumenstromes dient, verbunden und der Volumenstrom auf 5 ml/min eingestellt und gemessen.

Zur Probenahme wird die Person mit der Pumpe ausgestattet, ein frisch konditioniertes Adsorptionsröhrchen geöffnet, mit der überprüften Pumpe verbunden und im Atembereich der Person befestigt. Bei dem eingestellten Volumenstrom und einer Probenahmedauer von 40 Minuten resultiert ein Probeluftvolumen von 200 ml. Nach Beendigung der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen dicht verschlossen und der an der Pumpe eingestellte Volumenstrom überprüft. Weichen beide Volumenströme mehr als $\pm 5\%$ voneinander ab [\[1\]](#) wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (siehe hierzu BGI 505-0 „Allgemeiner Teil“, [Abschnitt 3](#)).

3 *Analytische Bestimmung*

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Das beaufschlagte Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und in den Thermodesorber gegeben. Durch Erhitzen wird das adsorbierte Brommethan desorbiert, mittels Helium in die Kühlfalle des Gerätes überführt und aufgefangen. Von dort wird es durch schlagartiges Aufheizen in die Trennsäule des Gaschromatographen überführt und wie in Abschnitt 3.2 beschrieben ein Chromatogramm angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die Peakflächen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

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

Geräte: Thermodesorber ATD-400 und Gaschromatograph Autosystem XL der Fa. PerkinElmer LAS (Germany)

Thermodesorptionsbedingungen:

Desorptionstemperatur: 170 °C
Desorptionszeit: 5 min
Ventiltemperatur: 200 °C
Temperatur der Transferleitung: 200 °C
Länge der Transferleitung: 1,5 m
Kühlfalle (Adsorption): -30 °C
Kühlfalle (Injektion): 300 °C
Heizrate: 40 °C/s
Kühlfallenfüllung: 40 mg Tenax TA (60 bis 80 mesh)
Trärgasdruck: 100 kPa
Split vor der Kühlfalle: 40 ml/min (Input-Split)
Fluss über die Kühlfalle: 10 ml/min (Desorb Flow)
Split nach der Kühlfalle: 30 ml/min (Outlet-Split)
Trockenspülphase: 1 min bei Raumtemperatur mit 30 ml/min

Gaschromatographische Arbeitsbedingungen:

Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase Polyphenylmethylsiloxan (DB-624 von J&W), Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,4 µm, Länge 30 m
Detektor: Elektroneneinfangdetektor (Ni-63)
Detektortemperatur: 300 °C
Detektorgase: Argon/Methan (95/5) (60 ml/min)
Ofentemperaturen: Anfangstemperatur 40 °C, isotherm 6 min
Heizrate: 8 °C/min bis 120 °C, isotherm 1,2 min

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Das Prüfgas von ca. 10 ppm (ml/m^3 , entsprechend ca. 40 mg/m^3) Brommethan in N_2 wird bei Umgebungsbedingungen mit einem Volumenstrom von ca. 50 ml/min in den Glasrechen geleitet. Sechs frisch konditionierte Adsorptionsröhrchen werden jeweils an den Kolbenprober angeschlossen und mit dessen Hilfe 1, 10, 40, 80, 120 und 160 ml (entsprechend 0,04 bis $6,4 \mu\text{g}$) des Prüfgases aus dem Glasrechen durch die Adsorptionsröhrchen gesaugt und wie unter [Abschnitt 3](#) beschrieben analysiert.

Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die Brommethan-Masse in μg erhält man die Kalibrierkurve. Sie verläuft unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Arbeitsbedingungen bis $0,4 \mu\text{g}$ linear und geht dann in eine Funktion zweiten Grades über.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der Kalibrierkurve die zugehörige Brommethan-Masse in μg in der Probe entnommen. Die Berechnung der Brommethan-Konzentration in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach Formel (1):

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des Brommethans in der Probeluft in mg/m^3

m = Brommethan-Masse in der Probe in μg

V = Probeluftvolumen in l

1 mg/m^3 an Brommethan entspricht 0,253 ppm bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 hPa.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Für die Ermittlung der Präzision wurde ein Prüfgas der Konzentration von 10,3 ppm (entsprechend $40,7 \text{ mg/m}^3$) Brommethan mit einem Volumenstrom von 48,4 ml/min in den Glasrechen geleitet und jeweils mit angefeuchteter synthetischer Luft (relative Feuchte zwischen 48 und 79 %) mit einem Volumenstrom von 2035, 952 und 493 ml/min verdünnt und so drei verschiedene Kalibriergaskonzentrationen hergestellt. Die so erhaltenen Kalibriergase hatten eine Brommethan-Konzentration von 0,24, 0,50 und 0,92 ppm (entsprechend 0,94, 1,9 und $3,6 \text{ mg/m}^3$).

Von den so hergestellten 3 Kalibriergasen wurden jeweils 6 Vergleichsproben mit einem Volumen von 200 ml gezogen. Dazu wurden frisch konditionierte Adsorptionsröhrchen mit dem Kolbenprober verbunden und 200 ml des Kalibriergases aus dem Glasrechen auf die Adsorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend wurden die Vergleichsproben wie unter [Abschnitt 3](#) beschrieben analysiert. Es ergaben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Daten:

Tabelle 1: Kenndaten des Messverfahrens (n = 6)

Konzentration [mg/m ³]	Standardabweichung relativ [%]	Wiederfindung [%]
0,94	0,7	101,6
1,9	3,2	108,3
3,6	1,2	107,7

Die mittlere Wiederfindung betrug 106 %.

5.2 Bestimmungsgrenze

Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze wurden 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 ml Prüfgas wie unter [Abschnitt 4.1](#) beschrieben durch frisch konditionierte Adsorptionsröhrchen gesaugt und analysiert. Aus diesen Analysendaten wurde die Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 [\[2\]](#) berechnet.

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,1 µg Brommethan bei einer statistischen Sicherheit von 95 % und k = 4. Für ein Probeluftvolumen von 200 ml ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/m³.

5.3 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit der Methode wurde nach DIN EN 482 [\[3\]](#) bzw. DIN EN 1076 [\[4\]](#), [\[5\]](#) für drei Konzentrationen berechnet (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Erweiterte Messunsicherheit der Methode

Validierkonzentration [mg/m ³]	Erweiterte Messunsicherheit [%]
0,94	13,5
1,9	16,3
3,6	14,8

5.4 Selektivität

Das Messverfahren ist durch die Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors weitgehend selektiv. Störungen durch nicht halogenierte Komponenten sind nicht zu erwarten. Beim Vorliegen von Störkomponenten muss eine andere Trennphase verwendet werden.

5.5 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger wurden über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden 12 Adsorptionsröhrchen mit 20 ml des Prüfgases von 10,3 ppm (entsprechend 40,7 mg/m³) Brommethan beaufschlagt und anschließend 200 ml angefeuchtete synthetische Luft (relative Feuchte 70 %) darüber gesaugt. Die so angesetzten Proben entsprachen einer Konzentration von 1,03 ppm (entsprechend 4,07 mg/m³) Brommethan. Anschließend wurden die Adsorptionsröhrchen mit Swagelok-Kappen verschlossen, bei Raumtemperatur gelagert und über einen Zeitraum von vier Wochen jeweils drei Röhrchen analysiert. Während einer Lagerdauer von bis zu sieben Tagen konnten keine signifikanten Verluste nachgewiesen werden. Werden die Proben längere Zeit gelagert, so ist z. B. bei einer Lagerdauer von 4 Wochen mit bis zu 20 % Verlust zu rechnen.

6 Bemerkungen

Der Volumenstrom und die Probenahmedauer sollten so gewählt werden, dass während der Probenahme kein Durchbruch stattfindet. Dies ist gegeben für eine Röhrchenfüllung von 300 mg Chromosorb 106, 500 ml Probeluft und einen Volumenstrom von 5 ml/min bei 23 °C. Bei Laborversuchen wurden 500 ml des Prüfgases über zwei hintereinander geschaltete Adsorptionsröhrchen gesaugt und dabei kein Durchbruch auf das zweite Röhrchen festgestellt. Mit Rücksicht auf eine möglicherweise abweichende Temperatur und Luftfeuchte unter Praxisbedingungen wird ein Probeluftvolumen von 200 ml empfohlen.

Das Verfahren wurde, wie beschrieben, mit Chromosorb-106-gefüllten Adsorptionsröhrchen erprobt, es kann aber auch eine Füllung von 130 mg Tenax TA und 200 mg Carboxen 1000 verwendet werden. Hierbei sind die beiden Adsorbentienphasen in einem Adsorptionsröhrchen hintereinander angeordnet. Die Tenax-Phase ist der Probeluftseite zugewandt, während die Carboxen-Phase zur Probenahmepumpe zeigt. Die Tenax-Phase dient zur Adsorption höhersiedender Komponenten, wodurch vermieden werden soll, dass diese auf der Carboxen-Phase zu Memory-Effekten führen. Bei der analytischen Bestimmung ist darauf zu achten, dass die Desorption entgegen der Probenahmerichtung stattfindet.

Bei Lagerversuchen, die mit angefeuchtetem Prüfgas durchgeführt wurden, wurden für die Kombination von Tenax TA und Carboxen 1000 bei einer Lagerdauer von einer Woche Verluste von bis zu 60 % ermittelt. Luftproben, die auf solche kombinierten Adsorptionsphasen gezogen werden, sind nicht lagerfähig und müssen umgehend analysiert werden.

7 *Literatur*

- [1] DIN EN 1232
Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1997

- [2] DIN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag GmbH, Berlin 2008

- [3] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe Beuth Verlag GmbH, Berlin 2006

- [4] DIN EN 1076
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag GmbH, Berlin 2009

- [5] BC/CEN/ENTR/000/2002-16
Analytical Methods for Clinical Agents – Final Report
Sankt Augustin, 27. Juni 2005