

Lösemittelgemische

(1,4-Dioxan, Isopropenylacetat, 2-Phenylpropen, Tetrahydrofuran)

Methodennummer	7
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (Thermodesorption)
Abgeschlossen im	Mai 2008

Zusammenfassung

Mit dieser Analysenmethode können gasförmig auftretende Lösemittel wie 1,4-Dioxan, Isopropenylacetat, 2-Phenylpropen und Tetrahydrofuran in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Tenax und anschließender Thermodesorption in einem Konzentrationsbereich vom einem Zehntel bis zum Zweifachen der derzeit gültigen Luftgrenzwerte bestimmt werden [1, 2].

Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Tenax TA™ gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption werden die Komponenten gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand von Kalibrierkurven, wobei die Lösemittelkonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrator ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

Diese Methode erweitert die bereits bestehende DFG-Methode „Lösemittelgemische Meth.-Nr. 5“

Kenndaten des Verfahrens

Präzision: Standardabweichung (rel.): $s = 0,9\text{--}1,5 \%$
Streubereich: $u = 2,3\text{--}3,8 \%$
Erweiterte Messunsicherheit: $U = 11,2\text{--}13,4 \%$
für einen Konzentrationsbereich von 1/10 bis zum 2-fachen
des jeweiligen Grenzwertes und $n = 6$ Bestimmungen

Bestimmungsgrenze: 1,4-Dioxan 0,36 mg/m³
Isopropenylacetat 0,45 mg/m³
2-Phenylpropen 2,31 mg/m³
Tetrahydrofuran 0,71 mg/m³
bei einem Probeluftvolumen von 200 mL

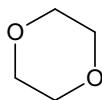
Überführung: $\eta > 0,99$ (> 99 %)

Probenahmeempfehlung: Probeluftvolumen: 0,2 L
Volumenstrom: 0,3 L/h

Stoffbeschreibung

1,4-Dioxan

[CAS-Nr. 123-91-1]



Synonym: Diethylendioxid

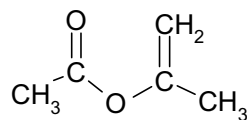
1,4-Dioxan ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit mit angenehmen Geruch (molare Masse 88,12 g/mol, Schmelzpunkt 11,8 °C, Siedepunkt 101 °C, Flammpunkt 12 °C).

Bei Einwirkung von Luft können sich explosive Peroxide bilden. 1,4-Dioxan ist ein alicyclischer Diether und als solcher eine organische heterocyclische Verbindung, die relativ inert ist. Es findet Verwendung als Lösungsmittel, das gut mischbar ist mit den meisten polaren (z. B. Wasser) und weniger polaren/unpolaren (z. B. Toluol) Flüssigkeiten. 1,4-Dioxan ist als universelles Lösungsmittel für Naturstoffe, Harze, Wachse, Fette, Farbstoffe sowie Celluloseester und Celluloseether in der chemischen Technik von großer Bedeutung. Die Flüssigkeit wird über die Haut aufgenommen. Dämpfe von 1,4-Dioxan reizen die Augen und die Atmungsorgane.

Der derzeit gültige MAK- und auch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt 73 mg/m^3 (20 mL/m^3) [1, 2]. Der Kurzzeitwert von 1,4-Dioxan ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit einem Überschreitungsfaktor von 2 zugeordnet. Zur Toxizität von 1,4-Dioxan siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

Isopropenylacetat

[CAS-Nr. 108-22-5]



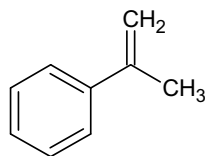
Synonym: Essigsäureisopropenylester

Isopropenylacetat ist eine farblose, leicht polymerisierende Flüssigkeit mit schwach esterartig und stechendem Geruch (molare Masse $100,11 \text{ g/mol}$, Schmelzpunkt -93 °C , Siedepunkt 97 °C , Flammpunkt 8 °C). Isopropenylacetat ist leicht entzündlich und reagiert heftig mit starken Oxidationsmitteln. Es wird als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Acetylaceton verwendet. Des Weiteren dient es als Comonomer bei der Herstellung von Kunststoffen (z. B. Polyvinylester, Polyvinylalkohol) und wird als Acetylierungsmittel in der Pharmaindustrie eingesetzt.

Der derzeit gültige MAK- und auch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt 46 mg/m^3 (10 mL/m^3) [1, 2]. Der Kurzzeitwert von Isopropenylacetat ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit einem Überschreitungsfaktor von 2 zugeordnet. Zur Toxizität von Isopropenylacetat siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [4].

2-Phenylpropen

[CAS-Nr. 98-83-9]



Synonyme: α -Methylstyrol
Isopropenylbenzol

2-Phenylpropen ist eine farblose Flüssigkeit mit unangenehmen Geruch (molare Masse 118,18 g/mol, Schmelzpunkt -23 °C, Siedepunkt 165 °C). Es ist in Wasser praktisch unlöslich, aber gut mischbar mit den üblichen Lösemitteln, wie Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ethanol. 2-Phenylpropen findet Verwendung bei der Herstellung modifizierter Polyester- und Alkydharze und von Copolymeren mit Methylmethacrylat.

Der derzeit gültige MAK- und auch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt 250 mg/m³ (50 mL/m³) [1, 2]. Der Kurzzeitwert von 2-Phenylpropen ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit einem Überschreitungsfaktor von 2 zugeordnet. Zur Toxizität von 2-Phenylpropen siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [5].

Tetrahydrofuran (THF)

[CAS-Nr. 109-99-9]



Synonym: Oxolan

Tetrahydrofuran ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit mit etherartigem Geruch (molare Masse 72,11 g/mol, Schmelzpunkt -108 °C, Siedepunkt 66 °C, Flammpunkt -21,5 °C). Wie viele Ether bildet auch THF beim längeren Stehen an der Luft und unter Lichteinwirkung Peroxide, die beim Abdestillieren von THF als hochexplosiver Rückstand zurückbleiben. THF wird durch Hydrierung von Furan gewonnen. Bei der großtechnischen Herstellung erfolgt die Ringbildung durch säurekatalysierte, intramolekulare Wasserabspaltung aus 1,4-Butandiol. Tetrahydrofuran wird als Lösungsmittel für PVC, Polystyrol, Polyurethane, Cellulosenitrat, Klebstoffe und Lacke verwendet; es ist ein Zwischenprodukt bei der Polyamid-, Polyester- und Polyurethan-Herstellung. Des Weiteren dient es zur Gewinnung von Tetrahydrothiophen und Pyrrolidin.

Der derzeit gültige MAK- und auch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt

150 mg/m³ (50 mL/m³) [1, 2]. Der Kurzzeitwert von THF ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit einem Überschreitungsfaktor von 2 zugeordnet. Zur Toxizität von THF siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [6].

Autor: *M. Tschickardt*
Prüfer: *W. Krämer*

Lösemittelgemische

(1,4-Dioxan, Isopropenylacetat, 2-Phenylpropen, Tetrahydrofuran)

Methodennummer	7
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (Thermodesorption)
Abgeschlossen im	Mai 2008

Inhaltsverzeichnis

- 1 Grundlage des Verfahrens
- 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - 2.1 Geräte
 - 2.2 Chemikalien
 - 2.3 Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen
 - 2.4 Lösungen
 - 2.5 Prüfgase und Vergleichstandards
- 3 Probenahme und Probenaufbereitung
- 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 5 Analytische Bestimmung
- 6 Kalibrierung
- 7 Berechnung des Analysenergebnisses
- 8 Beurteilung des Verfahrens
 - 8.1 Genauigkeit
 - 8.1.1 Präzision
 - 8.1.2 Richtigkeit
 - 8.2 Bestimmungsgrenze

- 8.3 Überführung
- 8.4 Lagerfähigkeit
- 8.5 Kapazität des Probenträgers
- 8.6 Störeinflüsse
- 8.7 Qualitätssichernde Maßnahmen
- 9 Diskussion
- 10 Literatur

1 Grundlage des Verfahrens

Mit dieser Analysenmethode können gasförmig auftretende Lösemittel wie 1,4-Dioxan, Isopropenylacetat, 2-Phenylpropen und Tetrahydrofuran in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Tenax und anschließender Thermodesorption in einem Konzentrationsbereich vom einem Zehntel bis zum Zweifachen der derzeit gültigen Luftgrenzwerte bestimmt werden [1, 2]. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Tenax TATM gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption werden die Lösemittel gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch den Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es bestehen lineare Abhängigkeiten der Peakflächen mit den Konzentrationen der Einzelstoffe.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm × 90 mm, 5 mm innerer Durchmesser), gefüllt mit 200 mg Tenax TATM (z. B. Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 mL/min (z. B. PP-1, Firma Gilian)
- Gaschromatograph mit Thermodesorber und Flammenionisationsdetektor (z. B. Turbomatrix ATD oder ATD-400, Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok[®] mit PTFE-Dichtungen, PTFE oder Aluminium)

- Kapillarsäule z. B. Wax-ETR: 30 m, 0,5 µm Filmdicke; 0,25 mm Innendurchmesser (Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser
- Dynamische Prüfgasapparatur nach VDI 3490, Blatt 8 [7]
- Kolbenprober, Microlab M mit 25-mL-Spritze (gasdicht), Firma Hamilton Bonaduz AG, Schweiz
- Mikroliterspritzen, 10 µL und 100 µL

2.2 Chemikalien

- 1,4-Dioxan, zur Analyse, Reinheit > 99,5 %, Fa. Merck, Best.Nr. 9671
- 2-Phenylpropen, zur Synthese, Reinheit > 99 %, Fa. Merck, Best.Nr. 6086
- Isopropenylacetat, Reinheit 99 %, Fa. Sigma Aldrich, Best.Nr. 117781
- Tetrahydrofuran, zur Analyse, Reinheit > 99,8 %, Fa. Merck, Best.Nr. 9731
- Toluol, zur Analyse, Reinheit > 99,9 %, Fa. Merck, Best.Nr. 8325
- Methanol, zur Analyse, Reinheit > 99,9 %, Fa. Merck, Best.Nr. 6009
- Helium 4.6 (Trärgas), Reinheit 99,996 %
- gereinigte oder synthetische Luft (KW-frei)
- Wasserstoff 5.0 (Reinheit 99,999 %)

2.3 Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen

Vor der Benutzung werden die mit Tenax gefüllten Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 280 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden die Röhrchen mit Swagelok® - oder Aluminium-Verschlusskappen versehen.

2.4 Lösungen

Stammlösungen:

Zur Herstellung der Stammlösungen werden aus den Einzelkomponenten in Methanol als Lösemittel jeweils Mischungen im Verhältnis ihrer Luftgrenzwerte durch Einwage hergestellt (Stammlösungen, beispielhaft beschrieben in Tabelle 1). Diese Lösungen können entweder unverdünnt zur Herstellung von Prüfgasen verwendet

oder nach Verdünnung in einem geeigneten Lösemittel direkt auf die Adsorptionsröhrchen dotiert werden.

Kalibrierlösungen:

Zur direkten Dotierung müssen die Stammlösungen in einem nicht koeluierenden Lösemittel, wie z. B. Methanol, im Verhältnis 1:100 verdünnt werden (Kalibrierstandards).

Tab. 1. Konzentrationen der Lösungen

Komponente	Stammlösung [g/L]	Kalibrierlösung [µg/µL]
1,4-Dioxan	56,9	0,57
Isopropenylacetat	37,0	0,37
2-Phenylpropen	197,1	1,97
Tetrahydrofuran	112,5	1,13
Toluol	149,4	1,49

2.5 Prüfgase und Vergleichsstandards

Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Zur Herstellung von Prüfgasen gibt es unterschiedliche Verfahren [7, 8]. Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (s. Abbildung 1).

Eine Stammlösung (s. Abschn. 2.4) wird in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 120 µL pro Stunde in einen Grundgasstrom von 400 mL pro Minute kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 416,4 mL pro Minute) wird anschließend die gewünschte Konzentration eingestellt. Von dieser Kalibrieratmosphäre werden mit einem Kolbenprober Aliquote im Bereich von 1 bis 200 mL entnommen. Dabei ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Prüfgaskonzentrationen, bzw. Kalibriermassen bei einem Gesamtvolumenstrom von 816,4 mL/min.

Tab. 2. Prüfgaskonzentrationen und Kalibriermassen

Komponente	1,4-Dioxan	Isopropenyl- acetat	2-Phenyl- propen	Tetrahydro- furan	Toluol
Konzentration [mg/m ³]	139,4	90,5	482,8	275,7	366,0
Probenahme- volumen [mL]	Masse pro Probe [µg]				
1	0,14	0,09	0,48	0,28	0,37
10	1,39	0,91	4,83	2,76	3,66
20	2,79	1,81	9,66	5,51	7,32
40	5,58	3,62	19,31	11,03	14,64
60	8,37	5,43	28,97	16,54	21,96
80	11,15	7,24	38,62	22,06	29,28
100	13,94	9,05	48,28	27,57	36,60
120	16,73	10,87	57,93	33,09	43,92
140	19,52	12,68	67,59	38,60	51,24
160	22,31	14,49	77,25	44,12	58,56
180	25,10	16,30	86,90	49,63	65,88
200	27,89	18,11	96,56	55,14	73,20

Zur Kalibrierung mittels direkter Injektion von Lösungen werden Aliquote einer Kalibrierlösung (s. Abschn. 2.4) von 1 µL bis 50 µL auf die Adsorptionsröhrchen gegeben und das Methanol anschließend mit Hilfe von Stickstoff vom Adsorptionsröhrchen gespült. Bei einem Volumenstrom von 30 mL pro Minute reichen zum Herausspülen des Methanols in der Regel 10 Minuten aus. Es ergeben sich für die dotierten Volumina von 1, 5, 10 und 50 µL die in Tabelle 3 aufgeführten Kalibriermassen.

Tab. 3. Kalibriermassen bei Kalibrierung mittels direkter Injektion von Lösungen

Komponente	Kalibriermasse in µg			
	bei 1 µL	bei 5 µL	bei 10 µL	bei 50 µL
1,4-Dioxan	0,57	2,85	5,69	28,46
Isopropenylacetat	0,37	1,85	3,70	18,48
2-Phenylpropen	1,97	9,85	19,71	98,54
Tetrahydrofuran	1,13	5,63	11,25	56,27
Toluol	1,49	7,47	14,94	74,70

Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 mL entsprechen die Kalibrierproben (s. Tabelle 3) den in Tabelle 4 aufgeführten Konzentrationen der Komponenten in den Luftproben.

Tab. 4. Berechnete Konzentrationen der Komponenten in den Luftproben bei Flüssigdotierung

Komponente	Konzentration [mg/m³]			
	bei 1 µL	bei 5 µL	bei 10 µL	bei 50 µL
1,4-Dioxan	2,85	14,25	28,46	142,5
Isopropenylacetat	1,85	9,25	18,48	92,5
2-Phenylpropen	9,85	49,25	98,54	492,5
Tetrahydrofuran	5,63	28,15	56,27	281,5
Toluol	7,47	37,35	74,70	373,5

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Die Adsorptionsröhrchen sind vor der Probenahme im Thermodesorber bei 280 °C auszuhetzen, da bei längerer Lagerung Störkomponenten aus dem Dichtungsmaterial der PTFE-Verschlußskappen oder der Umgebungsluft auf die Sammelphase gelangen können. Die für die Bestimmung der Konzentrationen der in der Luftprobe ent-

haltenen Komponenten wichtigen Parameter (Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll dokumentiert. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. In diesem Fall ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Röhrchens frei zugänglich ist.

Zu Beginn der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen geöffnet. Mit Hilfe der Probenahmepumpe wird die zu untersuchende Luft über einen Zeitraum von 40 Minuten kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 5 mL/min durch das Adsorptionsröhrchen gesaugt. Bei längeren Probenahmezeiten ist der Volumenstrom derart anzupassen, dass 200 mL Probeluftvolumen nicht überschritten werden. Nach Beendigung der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen an beiden Seiten mit PTFE-Kappen verschlossen. Die Proben sind nach Beendigung der Probenahme umgehend zu analysieren. Sollen die Proben bis zur Analyse über einen längeren Zeitraum gelagert werden, so sind die beladenen Adsorptionsröhrchen mit Swagelok®-Verschraubungen mit PTFE-Dichtungen zu verschließen.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Autosystem XL, Firma PerkinElmer LAS	
Säule:	Material:	Quarzkapillare
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm
	stationäre Phase:	WAX-ETR
	Filmdicke:	0,5 µm
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)	
Detektortemperatur:	320 °C	
Detektorgase:	Wasserstoff:	45 mL/min
	Synthetischen Luft:	450 mL/min
Temperaturprogramm:	40 °C (10 min halten), Anstieg mit 8 °C/min auf 120 °C (10 min halten)	

Ein unter den angegebenen Bedingungen erhaltenes Chromatogramm des Stoffgemisches ist in Abbildung 2 dargestellt. Unter diesen Bedingungen eluieren Tetrahydrofuran nach 4,5 min, Isopropenylacetat nach 9,5 min, Toluol nach 11,9 min, 1,4-Dioxan nach 12,9 min und 2-Phenylpropen nach 21,3 min.

5 Analytische Bestimmung

Für die gaschromatische Analyse werden die nach Abschnitt 3 aufbereiteten Adsorptionsröhrchen im Thermodesorber auf 280 °C erhitzt und die Komponenten mittels Trägergas auf die Kühlfalle überführt. Nach vollständiger Desorption wird der Splitausgang geöffnet und die Kühlfalle erhitzt. Die Probe gelangt dabei als schmaler Substanzpfropfen auf die Trennsäule.

Der Thermodesorber ist über eine desaktivierte Quarzkapillare mit dem Gaschromatographen verbunden. Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und des Gaschromatographen (s. Abschn. 4) werden die Kalibrierproben und die Analysenproben gemessen.

Thermodesorptions-Bedingungen

Gerät:	Turbomatrix ATD (Fa. PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	280 °C
Desorptionszeit:	10 min
Ventiltemperatur:	200 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Länge der Überführungsleitung:	1,5 m
Kühlfalle (Adsorption):	-30 °C
Kühlfalle (Injektion):	300 °C
Heizrate:	40 °C/s
Kühlfallenfüllung:	Tenax TA™ (Fa. PerkinElmer LAS, Best. Nr. M041-3535)
Trägergas:	Helium 4.6
Trägergasdruck:	100 kPa (1,6 mL/min)
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

6 Kalibrierung

Die Belegung der Kalibrierproben sollte zwischen dem 0,1- und 2-fachen des Luftgrenzwertes der ausgewählten Substanzen erfolgen [9]. Von dem gemäß Abschnitt

2,5 hergestellten Prüfgas werden Aliquote von 1, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 und 200 mL auf die Adsorptionsröhrchen aufgebracht. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen werden die ermittelten Peakflächen gegen die Belegungsmassen in µg (s. Tab. 2 bzw. 3) aufgetragen. Die Kalibrierkurven sind in den angegebenen Bereichen linear und sollten in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration zu analysieren. In Abbildung 3 ist beispielhaft die Kalibrierkurve von Isopropenylacetat dargestellt.

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus einer Kalibrierkurve die zugehörige Masse X in µg entnommen. Die zugehörige Massenkonzentration (ρ) errechnet sich nach folgender Gleichung (1):

$$\rho = \frac{X}{V} \quad (1)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt Gleichung (2):

$$\rho_0 = \rho \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \quad (2)$$

Die zugehörige Volumenkonzentration σ – unabhängig von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur – beträgt:

$$\sigma = \rho_0 \times \frac{V_m}{M} \quad (3)$$

$$\sigma = \rho \times \frac{273 + t_a}{p_a} \times \frac{1013}{293} \times \frac{V_m}{M} \quad (4)$$

Zur Berechnung der Volumenkonzentration σ in mL/m³ gilt bei $t_a = 20$ °C und $p_a = 1013$ hPa für die einzelnen Komponenten:

$$\text{1,4-Dioxan} \quad \sigma = 0,273 \times \rho_0 \quad (5)$$

$$\text{Isopropenylacetat} \quad \sigma = 0,279 \times \rho_0 \quad (6)$$

$$\text{2-Phenylpropen} \quad \sigma = 0,204 \times \rho_0 \quad (7)$$

$$\text{Tetrahydrofuran} \quad \sigma = 0,334 \times \rho_0 \quad (8)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration einer Komponente in mg/m ³
ρ_0	Massenkonzentration in mg/m ³ bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
X	Masse der Komponente in der Probe in µg
t_a	Temperatur bei der Probenahme in °C
p_a	Luftdruck bei der Probenahme in hPa
V	Probeluftvolumen (errechnet aus Volumenstrom und Probenahmedauer) in L
V_m	Molares Volumen einer Komponente in L/mol
M	Molare Masse einer Komponente in g/mol

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [9] ermittelt. Dazu wurden Prüfgase mit drei verschiedenen Konzentrationsbereichen hergestellt. Diese Prüfgase wurden mit Wasser auf eine relative Feuchte von 45–75 % befeuchtet. Bei Raumtemperatur wurden von diesen Konzentrationen jeweils sechs Proben (Probeluftvolumen 200 mL) gezogen und anschließend wie in Abschnitt 5 beschrieben, analysiert. Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurden jeweils von einem Prüfgas niedrigerer Konzentration Aliquote im Bereich von 1 bis 10 mL entnommen und analysiert. Die Bestimmungsgrenze der einzelnen Komponenten wurde anschließend analog der DIN 32645 [10] berechnet.

Für die Lagerversuche wurden sechs Adsorptionsröhrchen mit einem angefeuchteten Prüfgas beaufschlagt und die Röhrchen mit Swagelok®-Kappen verschlossen, bei Raumtemperatur gelagert und nach 4 Wochen analysiert.

8.1 Genauigkeit

8.1.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden drei angefeuchtete Prüfgase mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Von jedem Prüfgas wurden sechs Vergleichsproben mit einem Volumen von 200 mL gezogen. Anschließend wurden die Proben, wie unter Abschnitt 5 beschrieben, analysiert. Es ergaben sich die in Tabelle 5 aufgeführten Daten.

Tab. 5. Standardabweichung (rel.), Streubereich u und Erweiterte Messunsicherheit U , $n = 6$ Bestimmungen

Komponente	Konzentration [mg/m ³]	Standardab- weichung (rel.) [%]	Streubereich u [%]	Erweiterte Mess- unsicherheit U [%]
1,4-Dioxan	15,4	1,34	3,45	11,6
	67,3	1,01	2,61	11,5
	115,1	0,97	2,50	11,4
Isopropenylacetat	10,0	1,13	2,90	11,5
	43,7	0,89	2,30	11,5
	74,8	1,14	2,94	11,2
2-Phenylpropen	53,4	1,37	3,52	12,8
	233,0	1,15	2,95	12,7
	395,5	1,48	3,81	13,4
Tetrahydrofuran	30,5	1,21	3,12	11,8
	133,1	0,92	2,35	11,8
	227,7	1,30	3,34	11,5

8.1.2 Richtigkeit

Die Richtigkeit der Methode wurde im Rahmen von Vergleichsmessungen geprüft. Hierzu wurde ein Prüfgas in einem Laboratorium dynamisch erzeugt und anschließend eine Serie von acht mit Tenax TATM gefüllte Adsorptionsröhrchen mit je 200 mL dieses Prüfgases (50 % rel. Luftfeuchte bei 22 °C) beladen. Jeweils vier Röhrchen wurden in zwei verschiedenen Laboratorien ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tab. 6. Ergebnisse der Vergleichsmessungen

Komponente	Belegung [mg/m ³]	Gefunden			
		Prüfer I		Prüfer II	
		[mg/m ³]	[%]	[mg/m ³]	[%]
1,4-Dioxan	38,0	38,3	100,8	38,3	100,8
Isopropenylacetat	24,7	25,3	102,4	26,1	105,7
2-Phenylpropen	131,5	125,9	95,7	120,4	91,6
Tetrahydrofuran	75,1	75,5	99,9	76,1	101,3
Toluol	99,7	100,0	100,3	101,2	101,5

8.2 Bestimmungsgrenze

Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen von 1,4-Dioxan, Isopropenylacetat, 2-Phenylpropen und Tetrahydrofuran wurden von einem Prüfgas im Bereich des Arbeitsplatzgrenzwertes Aliquote im Bereich von 1 bis 10 mL entnommen und analysiert. Die Bestimmungsgrenzen wurden entsprechend der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 [10] berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tab. 7. Bestimmungsgrenzen nach DIN EN 32645 (P = 95 %, k = 4)

Komponente	Prüfgaskonzentration mg/m ³	Bestimmungsgrenze	
		absolut	relativ
		µg je Probe	mg/m ³ (bei 200 mL Probeluftvolumen)
1,4-Dioxan	142,3	0,072	0,36
Isopropenylacetat	92,4	0,089	0,45
2-Phenylpropen	492,7	0,461	2,31
Tetrahydrofuran	281,4	0,141	0,71

8.3 Überführung

Bei Thermodesorptionsverfahren und gleichzeitiger Kalibrierung über Prüfgase ist eine Bestimmung der Wiederfindung nicht möglich. Im Rahmen der Vergleichsversuche wurden die Desorptionsraten der einzelnen Substanzen durch zweimaliges Ausheizen verschiedener Adsorptionsröhrchen überprüft. Sie betrugen für die genannten Komponenten bei den angegebenen Konzentrationen über 99 %.

8.4 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger wurden über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden sechs Proben mit jeweils 200 mL eines Prüfgases im Bereich des jeweiligen Luftgrenzwertes (Probenahmetemperatur 23°C, relative Feuchte 65 %) beaufschlagt, die Röhrchen mit Swagelok®-Kappen verschlossen und anschließend für vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Es konnten keine signifikanten Verluste nachgewiesen werden, was in Tabelle 8 dokumentiert wird.

Tab. 8. Wiederfindung nach einer Lagerdauer von 4 Wochen bei Raumtemperatur

Komponente	Prüfgaskonzentration		Wiederfindung
	dotiert [mg/m ³]	gefunden [mg/m ³]	[%]
1,4-Dioxan	67,0	66,2	98,8
Isopropenylacetat	43,5	42,8	98,4
2-Phenylpropen	231,9	220,2	95,0
Tetrahydrofuran	132,5	128,9	97,3

8.5 Kapazität des Probenträgers

Es wurden 500 mL eines Prüfgases mit einer Konzentration zwischen dem einfachen und dem doppelten Grenzwert (s. Tab. 6) über zwei hintereinander geschaltete und mit Tenax TATM gefüllte Adsorptionsröhrchen gezogen. Dabei wurde kein Durch-

bruch festgestellt.

Die Kapazität der verwendeten Adsorptionsröhrchen reicht für die Bestimmung von Lösemittel-Konzentrationen für die hier genannten Komponenten bis zum doppelten Grenzwert aus.

8.6 Störeinflüsse

Aufgrund der geringen Spezifität von Flammenionisationsdetektoren sind bei entsprechenden gaschromatographischen Analysenverfahren prinzipiell Störungen durch Komponenten mit gleichen Retentionszeiten möglich. Zur Absicherung des Analyseergebnisses kann zusätzlich eine zweite Säule anderer Polarität oder ggf. auch ein massenspektrometrischer Detektor verwendet werden.

8.7 Qualitätssichernde Maßnahmen

Im Rahmen der Qualitätssicherung ist es empfehlenswert, mit Hilfe einer Leitkomponente, wie z. B. Toluol, die Richtigkeit der Prüfgasherstellung zu testen.

Die beaufschlagte Toluolmenge sollte dabei im mittleren Kalibrierbereich liegen. Dazu werden 500 μL Toluol in einen 100-mL-Meskolben pipettiert und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. 5 μL dieser Lösung entsprechen dann z. B. 21,7 μg Toluol, bzw. 10 μL entsprechen 43,3 μg Toluol. Von dieser Lösung werden Aliquote von 5 μL oder 10 μL auf die Adsorptionsröhrchen gegeben und das Methanol anschließend mit Hilfe von Stickstoff vom Adsorptionsröhrchen gespült. Zum Herausspülen des Methanols reichen in der Regel 10 Minuten bei einem Volumenstrom von 30 mL pro Minute aus. Anschließend werden die Proben analysiert und das Ergebnis in einer Zielwertregelkarte dokumentiert [11].

9 Diskussion

Die Adsorptionsröhrchen sind vor der Probenahme im Thermodesorber auszuheizen, weil bei längerer Lagerung Störkomponenten aus dem Dichtungsmaterial der Verschlusskappen und der Umgebungsluft auf die Sammelphase gelangen können.

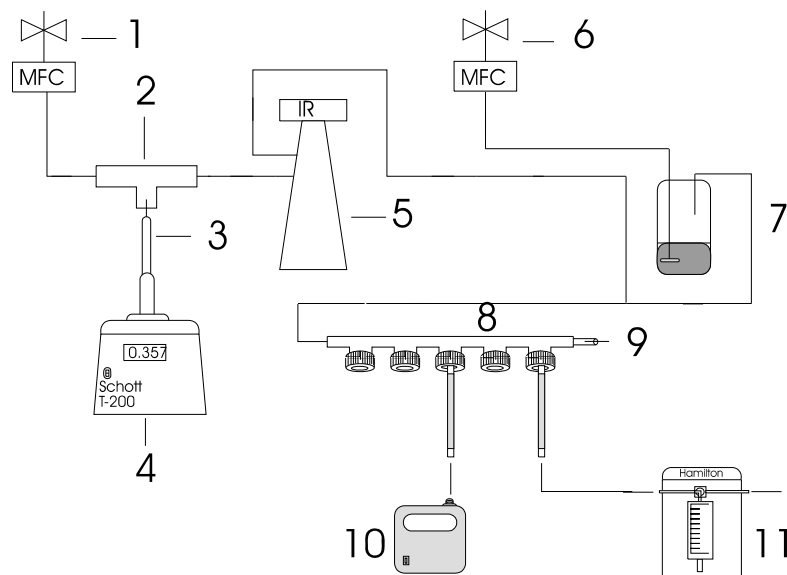
Das Verfahren wurde mit Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl, gefüllt mit 200 mg Tenax TATM, erprobt; es kann u. U. aber auch ein anderes Sorptionsmaterial verwendet werden. Bei Verwendung anderer Sorbentien und Röhrchen mit abweichenden Abmessungen sind Durchbruchs- und Retentionsvolumina sowie die analytischen

Kenngrößen zu überprüfen. Das Verfahren ist im Bereich bis 70 % relativer Luftfeuchte erprobt und anwendbar. Beladene Sammelphasen, die mit PTFE-Kappen verschlossen werden, sollten umgehend analysiert werden. Im Rahmen der Vergleichsversuche wurden mit Swagelok®-Kappen verschlossene Proben bis zu vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert, ohne dass signifikante Verluste auftraten.

10 Literatur

- [1] Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2008) TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte. www.baua.de
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2008) MAK- und BAT-Werte-Liste 2008. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 44. Mitteilung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [3] Greim H (Hrsg.) (2007) 1,4-Dioxan. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 43. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [4] Greim H (Hrsg.) (2004) Isopropenylacetat. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 38. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [5] Greim H (Hrsg.) (2007) 2-Phenylpropen. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 43. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [6] Greim H (Hrsg.) (2003) Tetrahydrofuran. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 37. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [7] Verein Deutscher Ingenieure (1994) VDI-Richtlinie 3490, Blatt 1-16
- [8] Nelson G O (1992) Gas mixtures: preparation and control. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. ISBN 0-87371-298-6
- [9] Deutsches Institut für Normung (2006) DIN EN 482, Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Beuth Verlag, Berlin
- [10] Deutsches Institut für Normung (2008) DIN 32645 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [11] Funk W, Dammann V, Donnevert G (2005) Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim ISBN-13: 978-3-527-31112-5

Autor: *M. Tschickardt*
Prüfer: *W. Krämer*



- | | | | |
|---|---|----|-------------------|
| 1 | Grundgasregelung (MFC = <u>M</u> ass- <u>F</u> low- <u>C</u> ontroller) | 7 | Befeuchter |
| 2 | Injektor | 8 | Entnahmerechen |
| 3 | Kolben | 9 | Prüfgasüberschuss |
| 4 | Kolbenbürette | 10 | Probenahmepumpe |
| 5 | IR-Küvette bzw. Puffergefäß | 11 | Kolbenprober |
| 6 | Verdünnungsregelung | | |

Abb. 1. Dynamische Prüfgasapparatur

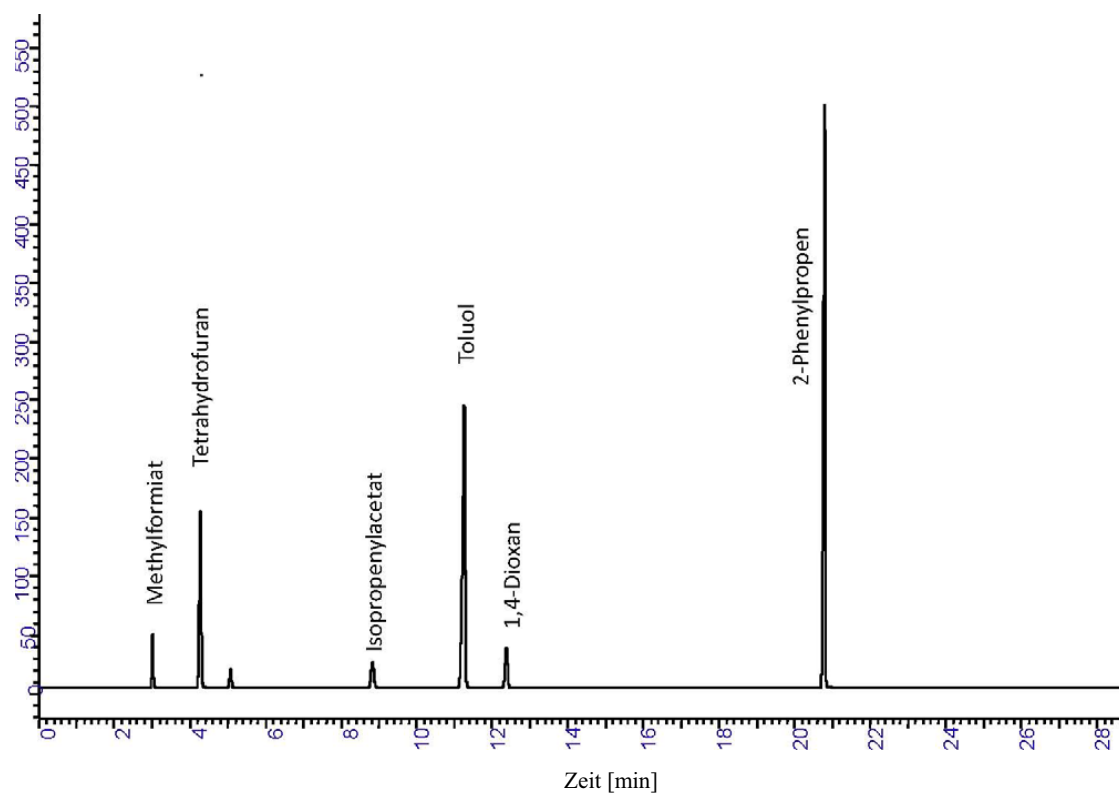


Abb. 2. Beispielchromatogramm für die gaschromatographische Trennung des Lösemittelgemisches (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)

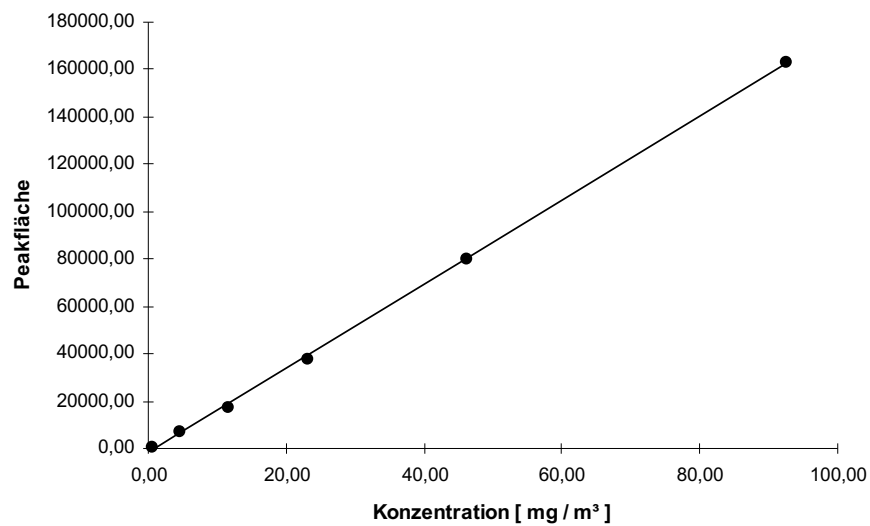


Abb. 3. Kalibrierkurve für Isopropenylacetat