

# Deckblatt zu Methylformiat

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Gaschromatographie (Thermodesorption)
<b>Abgeschlossen im</b>	September 2008

## Zusammenfassung

Mit dieser Analysenmethode kann gasförmig vorkommendes Methylformiat in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Chromosorb™ 106 und anschließender Thermodesorption in einem Konzentrationsbereich vom einem Zehntel bis zum Zweifachen des derzeit gültigen Luftgrenzwertes bestimmt werden [1], [2].

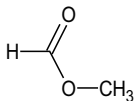
Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Chromosorb™ 106 gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption wird Methylformiat gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand von Kalibrierfunktionen, wobei die Methylformiatkonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrator ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

## Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 0,8\text{--}2,1 \%$
	Streubereich:	$u = 2,1\text{--}5,4 \%$
	Erweiterte Messunsicherheit	$U = 12,6 \%$
	bei Konzentrationen von 45,8; 117,6 und 228,3 mg/m <sup>3</sup> und $n = 6$ Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	1,1 mg/m <sup>3</sup> bei einem Probeluftvolumen von 200 mL	
Überführung:	$\eta > 0,99$ (>99 %)	
Probenahmeempfehlung:	Probeluftvolumen:	0,2 L
	Volumenstrom:	0,3 L/h

## D2 Deckblatt zu Methylformiat

### Methylformiat [CAS-Nr. 107-31-3]



Synonym: Ameisensäuremethylester

Methylformiat ist eine farblose, sehr leicht flüchtige Flüssigkeit (molare Masse 60,05 g/mol, Dichte 0,976 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt –99,8 °C, Siedepunkt 31,8 °C). Der Flammpunkt liegt bei –32 °C und der Dampfdruck beträgt 640 hPa bei 20 °C. Mit Wasser ist Methylformiat in begrenztem Umfang mischbar (~1:3), wobei sich diese Mischung vergleichsweise schnell in umgekehrter Bildungsreaktion zu Methanol und Ameisensäure zersetzt. Methylformiat ist hochentzündlich (Explosionsgrenzen in Luft liegen bei 5 bis 23 %) und zählt zu den schwach wassergefährdenden Stoffen. Es wird als Lösungsmittel für Fette, Öle, Fettsäuren, Celluloseester und Acrylharze verwendet und dient als Zwischenprodukt in der organischen Synthese. Methylformiat-Dämpfe reizen die Augen und die Atemwege; Kontakt mit der Flüssigkeit verursacht Hautreizungen. Der derzeitige MAK-Wert liegt bei 50 mL/m<sup>3</sup> (ppm) entsprechend 120 mg/m<sup>3</sup> [1]; der Arbeitsplatzgrenzwert (2012) beträgt ebenfalls 120 mg/m<sup>3</sup> [2]. Der Kurzzeitwert von Methylformiat ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit einem Überschreitungsfaktor von 4 zugeordnet [1], [2]. Zur Toxizität von Methylformiat siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

Autor: *M. Tschickardt*

Prüfer: *W. Krämer*

# Methylformiat

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Gaschromatographie (Thermodesorption)
<b>Abgeschlossen im</b>	September 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	Messunsicherheit
8.5	Lagerfähigkeit
8.6	Störeinflüsse
8.7	Kapazität des Probenträgers
9	Diskussion

Literatur

### 1 Grundlage des Verfahrens

Mit dieser Analysenmethode kann gasförmig vorkommendes Methylformiat in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Chromosorb™ 106 und anschließender Thermodesorption in einem Konzentrationsbereich vom einem Zehntel bis zum Zweifachen des derzeit gültigen Luftgrenzwertes bestimmt werden [1], [2].

Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Chromosorb™ 106 gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption wird Methylformiat gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch den Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Peakflächen von der Konzentration.

### 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

#### 2.1 Geräte

- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm × 90 mm, 5 mm innerer Durchmesser), gefüllt mit 300 mg Chromosorb™ 106 (z. B. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 mL/min (z. B. PP-1, Gilian, USA)
- Gaschromatograph mit Thermodesorber und Flammenionisationsdetektor (z. B. Turbomatrix ATD, PerkinElmer LAS)
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok® mit PTFE-Dichtungen, PTFE oder Aluminium)
- Kapillarsäule Wax-ETR: 30 m, 0,5 µm Filmdicke, 0,25 mm Innendurchmesser (z. B. PerkinElmer LAS)
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser
- Dynamische Prüfgasapparatur nach VDI 3490, Blatt 8 [4]
- Kolbenprober, Microlab M mit 25-mL-Spritze (gasdicht), Hamilton Bonaduz AG, Schweiz

#### 2.2 Chemikalien

- Methylformiat, wasserfrei, Reinheit 99 %, Sigma-Aldrich, 82024 Taufkirchen, Best. Nr. 291056
- Methanol, zur Analyse, Reinheit >99,9 %, Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Best.Nr. 6009

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen/Thermodesorbers

- 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 Chromosorb™ 106 gefüllten Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 170 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit Swagelok®- oder Aluminium-Verschlusskappen versehen.

## 2.4 Lösungen

Ca. 25 mL Methylformiat werden in einen 100-mL-Messkolben auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird der Messkolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt (Kalibrierlösung, beispielhaft beschrieben in Tabelle 1). Die Lösung wird zur Herstellung des Prüfgases verwendet und zur Aufbewahrung in den Kühlschrank gestellt.

Die Konzentration der Kalibrierlösung an Methylformiat beträgt 241,07 g/L.

## 2.5 Prüfgase und Vergleichsstandards

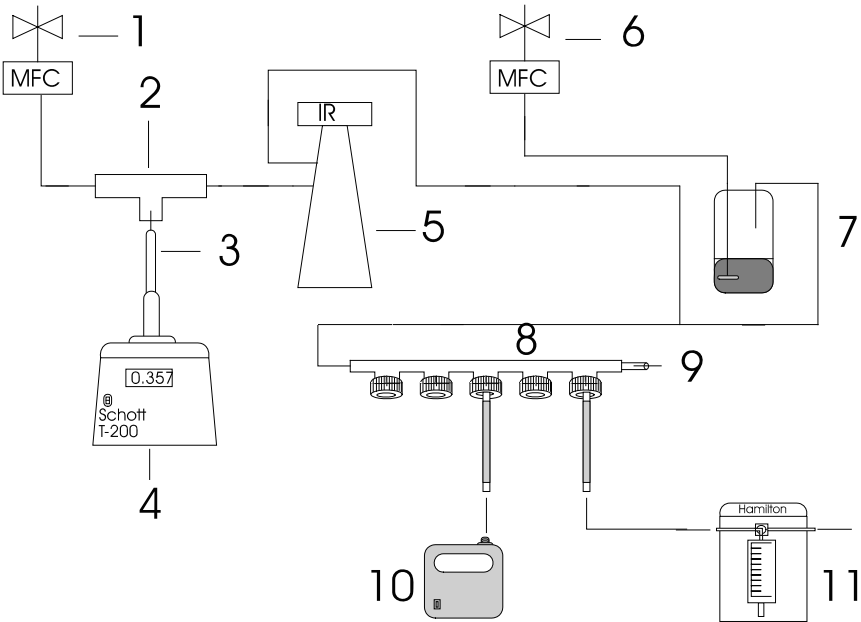
Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Zur Herstellung von Prüfgasen gibt es unterschiedliche Verfahren [4], [5]. Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (s. Abbildung 1).

Die Kalibrierlösung (s. Abschnitt 2.4) wird in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 80 µL pro Stunde in einen Grundgasstrom von 400 mL pro Minute kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 1064 mL pro Minute) wird anschließend die gewünschte Konzentration eingestellt. Von dieser Kalibrieratmosphäre werden mit einem Kolbenprober Aliquote im Bereich von 1 mL bis 200 mL entnommen und auf je ein Adsorptionsröhrchen dotiert. Dabei ergeben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Prüfgaskonzentrationen bzw. Kalibriermassen bei einem Gesamtvolumenstrom von 1464 mL/min. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 mL entsprechen die Kalibrierproben Methylformiatkonzentrationen im Bereich von 1,1 mg/m<sup>3</sup> bis 220 mg/m<sup>3</sup>.

## 3 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personenbezogen erfolgen. Die Adsorptionsröhrchen sind vor der Probenahme im Thermodesorber bei 170 °C auszuheizen, da bei längerer Lagerung Störkomponenten aus dem Dichtungsmaterial der PTFE-Verschlusskappen oder der Umgebungsluft auf die Sammelphase gelangen können. Die für die Bestimmung der Methylformiatkonzentration in den Luftproben wichtigen Parameter (z. B. Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll dokumentiert. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atem-

4    **Methylformiat**



- |                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| 1 Grundgasregelung             | 7 Befeuchter        |
| 2 Injektor                     | 8 Entnahmerechen    |
| 3 Kolben                       | 9 Prüfgasüberschuss |
| 4 Kolbenburette                | 10 Probenahmepumpe  |
| 5 IR-Küvette, bzw. Puffergefäß | 11 Kolbenprober     |
| 6 Verdünnungsgasregelung       |                     |

Abb. 1. Dynamische Prüfgasapparatur

Tab. 1. Prüfgaskonzentrationen und Kalibriermassen

Konzentration an Methylformiat: 219,5 mg/m<sup>3</sup>

Probenahmevolumen [mL]	Masse pro Probe [µg]
1	0,22
10	2,20
20	4,39
40	8,78
60	13,17
80	17,56
100	21,96
120	26,35
140	30,74
160	35,13
180	39,52
200	43,91

bereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Adsorptionsrohres 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 ein Probeluftvolumen von 200 mL nicht überschritten wird. Nach Beendigung der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit PTFE-Kappen verschlossen. Die Proben sollten nach Beendigung der Probenahme innerhalb von 48 Stunden analysiert werden. Sollen die Proben bis zur Analyse über einen längeren Zeitraum gelagert werden, so sind sie mit Swagelok®-Verschraubungen mit PTFE-Dichtungen zu verschließen, allerdings ist hierbei mit Verlusten zu rechnen (s. Tabelle 4).

## 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Autosystem XL	
Säule:	Material:	Quarzkapillare
	Stationäre Phase:	WAX-ETR
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm
	Filmdicke:	0,5 µm
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID), Abschwächung 16	
Detektortemperatur:	250 °C	
Detektorgase (Brenngase):	Wasserstoff 5.0, Fluss 45 mL/min	
	synthetische Luft (Druckluft), Fluss 450 mL/min	
Temperaturprogramm:	40 °C (10 min) $\xrightarrow{8\text{ °C/min}}$ 120 °C (10 min)	

Ein unter den angegebenen Bedingungen erhaltenes Chromatogramm einer Kalibrierprobe ist in Abbildung 2 dargestellt. Unter diesen Bedingungen eluiert Methylformiat nach 3,2 Minuten.

## 5 Analytische Bestimmung

Für die gaschromatische Analyse werden die gemäß Abschnitt 3 aufbereiteten Adsorptionsröhrchen im Thermodesorber auf 170 °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. Abschnitt 4) werden die Kalibrierproben und die Analysenproben gemessen.

## 6 Methylformiat

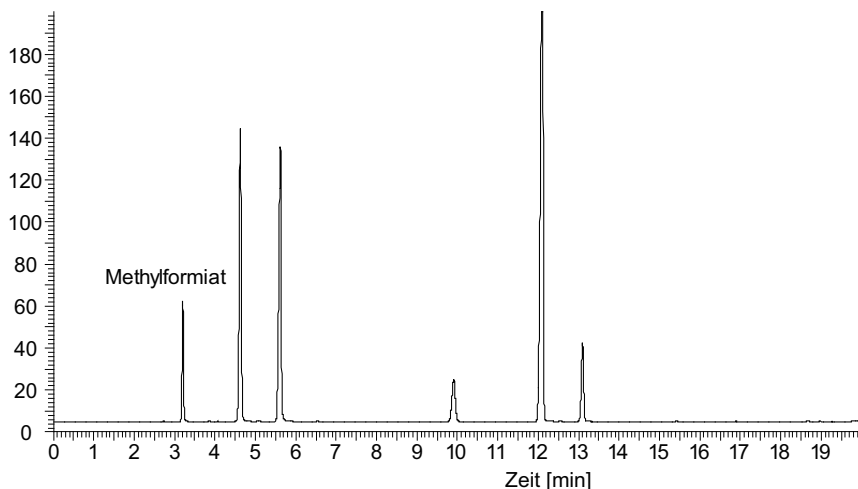


Abb. 2. Beispielchromatogramm für die gaschromatographische Bestimmung von Methylformiat (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)

### Thermodesorptions-Bedingungen

Gerät:	Turbomatrix ATD (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	170 °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:	30 mg Tenax TA™
Trärgas:	Helium 4.6
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



## 6 Kalibrierung

Die Belegung der Kalibrierproben sollte zwischen dem 0,1- und 2-fachen des Luftgrenzwertes erfolgen [6]. 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. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 200 mL einem Konzentrationsbereich von 1 mg/m<sup>3</sup> bis 220 mg/m<sup>3</sup>.

Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen gegen die Belegungsmassen in µg (s. Tabelle 1) aufgetragen. Die Kalibrierkurve ist im angegebenen Konzentrationsbereich linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration zu analysieren. In Abbildung 3 ist die Kalibrierkurve von Methylformiat dargestellt.

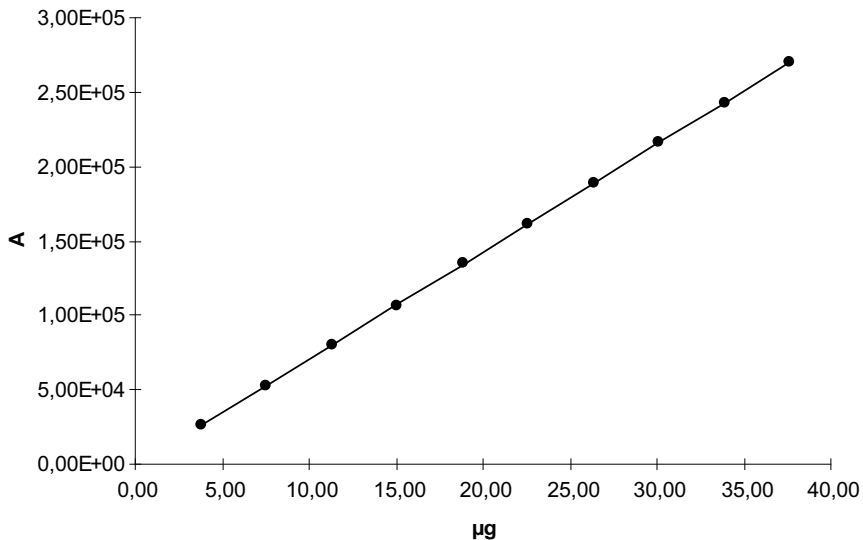


Abb. 3. Kalibriergerade für Methylformiat, aufgetragen sind Massen [µg] gegen Peakflächen [A]

## 7 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der Kalibrierkurve die zugehörige Masse  $X$  in µg je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration ( $\rho$ ) in mg/m<sup>3</sup> errechnet sich nach folgender Gleichung (1):

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

## 8 Methylformiat

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

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

Zur Berechnung der Volumenkonzentration  $\sigma$  in mL/m<sup>3</sup> gilt bei  $t_a = 20$  °C und  $p_a = 1013$  hPa für Methylformiat:

$$\sigma = 0,401 \times \rho_0 \quad (3)$$

Es bedeuten:

$\rho$	Massenkonzentration an Methylformiat in mg/m <sup>3</sup>
$\rho_0$	Massenkonzentration in mg/m <sup>3</sup> bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
$X$	Masse an Methylformiat in der Probe in $\mu\text{g}$
$t_a$	Temperatur bei der Probenahme in °C
$p_a$	Luftdruck am Probenahmeort bei der Probenahme in hPa
$V$	Probeluftvolumen (errechnet aus Volumenstrom und Probenahmedauer) in L

## 8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [6] ermittelt. Dazu wurden Prüfgase mit Konzentrationen von 45,8 mg/m<sup>3</sup>, 117,6 mg/m<sup>3</sup> und 228,3 mg/m<sup>3</sup> hergestellt. Diese Prüfgase wurden mit Wasser auf eine relative Feuchte von 65 bis 70 % befeuchtet. Bei Raumtemperatur wurden von diesen Konzentrationen jeweils sechs Proben (Probeluftvolumen 200 mL) gezogen und anschließend wie in Abschnitt 5 beschrieben, analysiert. Die Bestimmungsgrenze wurde nach der Leerwertmethode entsprechend den Vorgaben der DIN 32645 [7] ermittelt.

Für die Lagerversuche wurden Röhrchen mit einem angefeuchteten Prüfgas der Konzentration von 113,4 mg/m<sup>3</sup> beaufschlagt. Anschließend wurden die Adsorptionsröhrchen mit Swagelok®-Kappen verschlossen, bei Raumtemperatur gelagert und in einem Zeitraum von vier Wochen analysiert.

### 8.1 Genauigkeit

#### 8.1.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden drei angefeuchtete Prüfgase unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt. Von jedem Prüfgas wurden sechs Vergleichsproben mit einem Volumen von 200 mL gezogen. Anschließend wurden die Proben gemäß Abschnitt 5 analysiert. Es ergaben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Präzisionen.

Tab. 2. Standardabweichung (rel.) und Streubereich  $u$ ,  $n = 6$  Bestimmungen

Prüfgaskonzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Standardabweichung (rel.) [%]	Streubereich $u$ [%]
45,8	2,1	5,4
117,6	1,4	3,7
228,3	0,82	2,1

### 8.1.2 Richtigkeit

Die Richtigkeit der Methode wurde im Rahmen von Vergleichsmessungen geprüft. Hierzu wurden in zwei Laboratorien Prüfgase dynamisch erzeugt und anschließend eine Serie von jeweils fünf mit Chromosorb<sup>TM</sup> 106 gefüllten Adsorptionsröhrchen mit je 200 mL dieses Prüfgases beladen. Die Vergleichsproben wurden im Laboratorium des jeweils anderen Prüfers ausgewertet. Als Kalibrierverfahren kam die Herstellung einer methanolischen Kalibrierlösung mittels dynamischer Prüfgasapparatur zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen sind in Tabelle 3 dokumentiert. Die mittlere Wiederfindungsrate betrug 99 %.

Tab. 3. Ergebnisse der Vergleichsmessungen ( $n = 5$ )

	Prüfer I	Prüfer II
Belegung [mg/m <sup>3</sup> ]	61,7	57,7
<u>Auswertung:</u>		
Mittelwert [mg/m <sup>3</sup> ]	61,1	56,9
Standardabweichung (rel.) [%]	1,5	3,3
Wiederfindung [%]	99,9	98,6

## 8.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze der Methode wurde in Anlehnung an die DIN 32645 [7] nach der Leerwertmethode ermittelt. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 mL beträgt die Bestimmungsgrenze 1,1 mg/m<sup>3</sup>.

## 8.3 Überführung

Bei Thermodesorptionsverfahren und gleichzeitiger Kalibrierung über Prüfgase ist eine Bestimmung der Wiederfindung nicht möglich. Im Rahmen der Vergleichsversuche wurde die Desorptionsrate durch zweimaliges Ausheizen verschiedener Adsorptionsröhrchen überprüft. Sie betrug bei den angegebenen Konzentrationen über 99 %.

### 8.4 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [6] abgeschätzt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analysenergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen, Abweichung zur Probenahmekonvention) und der analytischen Bearbeitung (vollständige Desorption, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten). Die erweiterte Messunsicherheit liegt bei 12,6 %.

### 8.5 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger wurden über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden 200 mL Probeluft eines angefeuchteten Prüfgases der Konzentration von 113,1 mg/m<sup>3</sup> auf Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die Lagerung der mit Swagelok®-Verschraubungen verschlossenen Röhrchen erfolgte bei Raumtemperatur. Dabei konnten an den ersten beiden Tagen keine signifikanten Verluste nachgewiesen werden (Tab. 4).

Nach einer Lagerdauer von drei Tagen stellte sich eine mittlere Wiederfindung von ca. 90 % ein, die auf diesem Niveau bis zum Abschluss der vierwöchigen Lagerversuche blieb. Die Ergebnisse der Lagerversuche sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tab. 4. Ergebnisse der Lagerversuche

Lagerdauer [d]	Messwert [mg/m <sup>3</sup> ]	Wiederfindung [%]
1	110,8	98,0
2	107,9	95,4
3	103,8	91,8
4	101,8	90,0
5	100,9	89,2
6	102,7	90,8
7	103,3	91,4
8	103,8	91,7
10	105,6	93,4
11	99,6	88,0
12	97,8	86,4
13	100,1	88,5
14	93,9	83,0
28	103,3	91,4
	$\bar{x}_1 - 2d$	96,7
	$\bar{x}_3 - 28d$	89,6

## 8.6 Störeinflüsse

Die Bestimmung von Methylformiat kann auf der verwendeten Trennsäule durch Substanzen gleicher Retentionszeit gestört werden.

## 8.7 Kapazität des Probenträgers

Um die Kapazität des Probenträgers zu testen, wurde von einem Prüfgas der Konzentration von  $113 \text{ mg/m}^3$  500 mL Probeluft bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  über zwei hintereinandergeschaltete Adsorptionsröhrchen gesaugt. Dabei wurde ein Durchbruch von weniger als 2 % ermittelt. Das Ergebnis bestätigt die ausreichende Kapazität der verwendeten Röhrchen für die Bestimmung der Konzentrationen von Methylformiat in dem angegebenen Arbeitsbereich.

## 9 Diskussion

Das beschriebene Analysenverfahren gestattet die Bestimmung von Methylformiat in der Luft am Arbeitsplatz in einen Konzentrationsbereich von  $45,8 \text{ mg/m}^3$  bis  $228,3 \text{ mg/m}^3$ . Vorhandene Luftfeuchte führt bei Verwendung der Standardeinstellungen für den Spülvorgang zu geringen Verlusten. Eine Minimierung der Verluste kann erreicht werden, wenn das Chromosorb<sup>TM</sup> 106 vor der eigentlichen thermischen Desorption mit Helium bei  $50^\circ\text{C}$  feuchtigkeitsfrei gespült wird. Dazu ist allerdings eine spezielle Geräteerweiterung zum Trockenspülen erforderlich.

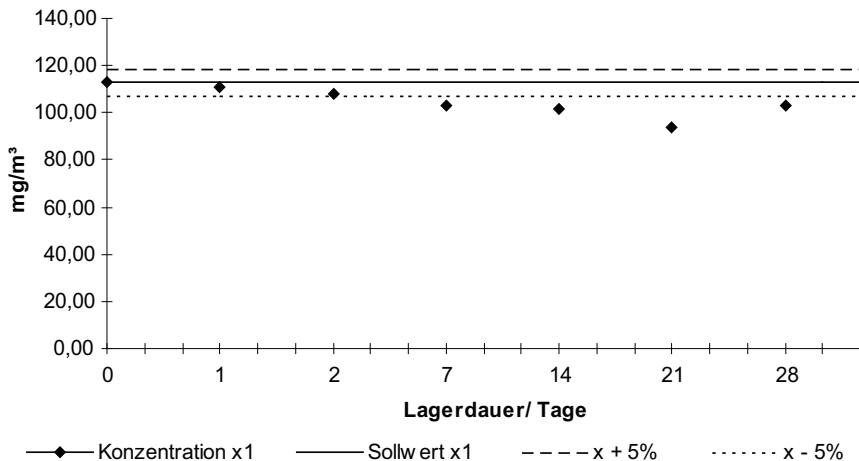


Abb. 4. Lagerverhalten von Methylformiat auf Chromosorb<sup>TM</sup> 106 während der Lagerung über einen Zeitraum von vier Wochen

## 12 Methylformiat

Methylformiat baut sich während der Lagerung ab; eine graphische Darstellung der Wiederfindung während der Lagersuche wird in Abbildung 4 gezeigt. Bei der verwendeten Trennkapillare (WAX-ETR) treten beim Einsatz eines Flammenionisationsdetektors Störungen durch Komponenten gleicher Retentionszeit auf.

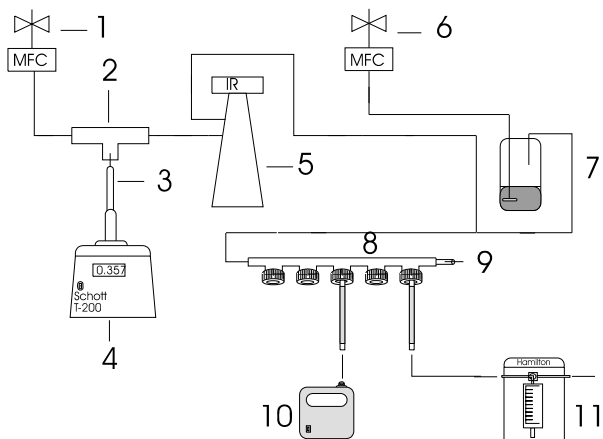
Die Kalibrierung von Methylformiat nach dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion ist wegen des niedrigen Siedepunktes von Methylformiat störanfällig. Während der Dosierphase treten unkontrolliert Spontanverdampfungen der Kalibrierlösung auf. Die Verwendung eines komprimierten Prüfgasgemisches ist der Herstellung eines Prüfgasgemisches nach dem o. a. Verfahren vorzuziehen.

## Literatur

- [1] Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2006) TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte. Zuletzt geändert und ergänzt GMBI 2012 S. 11 [Nr. 1] [12.01.2012]. [www.baua.de](http://www.baua.de)
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2012) MAK- und BAT-Werte-Liste 2012. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 48. Mitteilung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527666027>
- [3] Greim H (Hrsg) (2003) Methylformiat. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 36. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>
- [4] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Richtlinie 3490, Blatt 1–16
- [5] Nelson G O (1992) Gas mixtures: preparation and control. Lewis Publishers, ISBN 0-87371-298-6
- [6] Deutsches Institut für Normung (2012) DIN EN 482 Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Beuth Verlag, Berlin
- [7] Deutsches Institut für Normung (2008) DIN 32645 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [8] Funk W, Dammann V, Donnevert G (2005) Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim ISBN-13: 978-3-527-31112-5

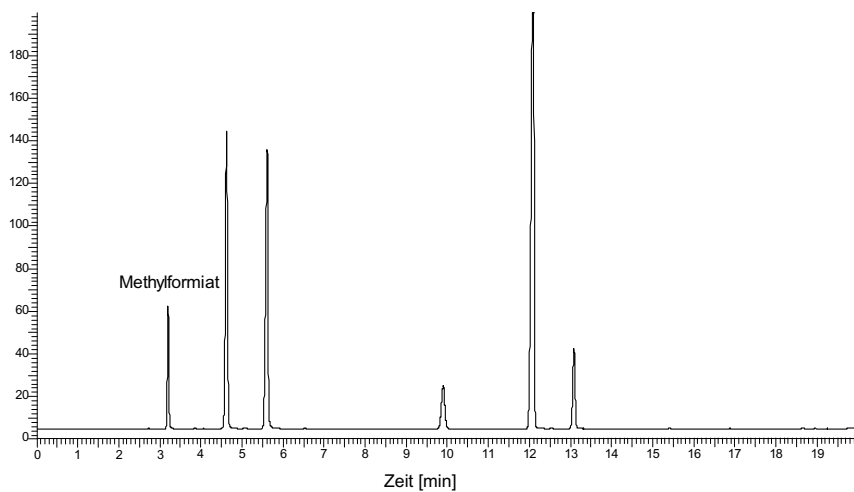
Autor: *M. Tschickardt*

Prüfer: *W. Krämer*



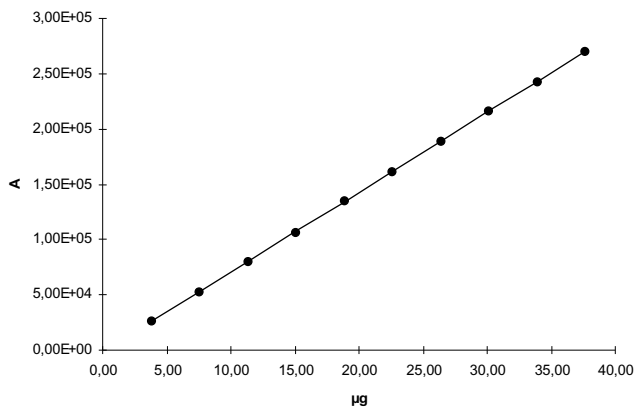
- |   |                              |    |                   |
|---|------------------------------|----|-------------------|
| 1 | Grundgasregelung             | 7  | Befeuchter        |
| 2 | Injektor                     | 8  | Entnahmerechen    |
| 3 | Kolben                       | 9  | Prüfgasüberschuss |
| 4 | Kolbenbürette                | 10 | Probenahmepumpe   |
| 5 | IR-Küvette, bzw. Puffergefäß | 11 | Kolbenprober      |
| 6 | Verdünnungsgasregelung       |    |                   |

**Abb. 1.** Dynamische Prüfgasapparatur

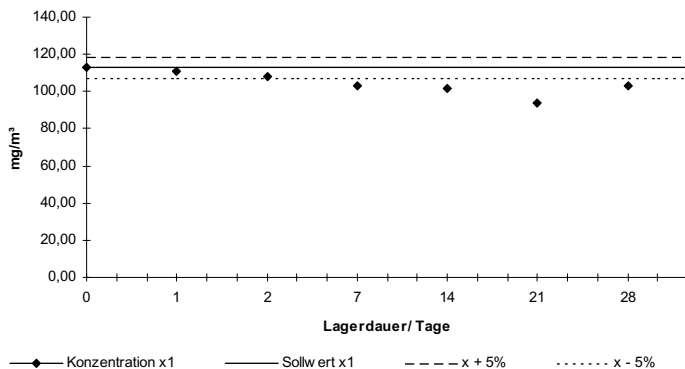


**Abb. 2.** Beispielchromatogramm für die gaschromatographische Bestimmung von Methylformiat (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)





**Abb. 3.** Kalibriergerade für Methylformiat; aufgetragen sind Massen [µg] gegen Peakflächen [A]



**Abb.4.** Lagerverhalten von Methylformiat auf Chromosorb™ 106 während der Lagerung über einen Zeitraum von vier Wochen