

# Butylhydroxytoluol

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Gaschromatographie
<b>Abgeschlossen im</b>	März 2008

---

## Zusammenfassung

Das hier beschriebene Verfahren ermöglicht die simultane Bestimmung von gas- und partikelförmig auftretendem Butylhydroxytoluol (BHT) in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum Zweifachen des derzeit gültigen MAK-Wertes. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Probenahmesystem gesaugt an dessen Eingang sich ein Glasfaserfilter befindet. Die partikulären Bestandteile werden dabei als einatembare Fraktion entsprechend der DIN EN 481 [1] am Glasfaserfilter abgeschieden. Gasförmiges BHT wird an Silicagel adsorbiert. Das mit Silicagel gefüllte Sammelröhrchen ist im Probenahmesystem zwischen dem Glasfaserfilter und der Probenahmepumpe angebracht. Nach der Probenahme wird das am Glasfaserfilter und Silicagel abgeschiedene BHT mit Methanol von den Probenahmemedien eluiert und gaschromatographisch bestimmt.

## Kenndaten des Verfahrens

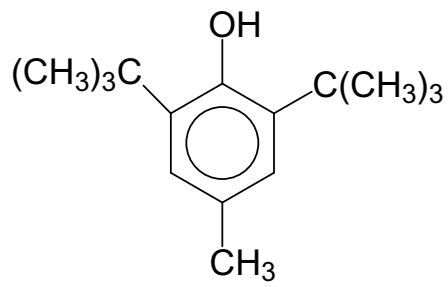
Präzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 7,61 \%$
	Streubereich:	$u = 21,7 \%$
	bei einer Konzentration von 1,67 mg BHT pro m <sup>3</sup>	
	und n = 6 Bestimmungen	
	Standardabweichung (rel.):	$s = 2,03 \%$
	Streubereich:	$u = 8,8 \%$
	bei einer Konzentration von 16,7 mg BHT pro m <sup>3</sup>	
	und n = 6 Bestimmungen	

	Standardabweichung (rel.):	$s = 2,67 \%$
	Streubereich:	$u = 7,6 \%$
	bei einer Konzentration von 33,3 mg BHT pro m <sup>3</sup> und n = 6 Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	0,03 mg/m <sup>3</sup> bei einer Probenahmedauer von 120 Minuten entsprechend 60 L Luft	
Wiederfindung:	$\eta > 0,79$ (> 79 %)	
Volumenstrom:	0,5 L/min	
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	60 L

### **Butylhydroxytoluol [CAS-Nr. 128-37-0]**

Butylhydroxytoluol (BHT); Synonyme: 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-para-kresol, 3,5-Di-tert.-butyl-para-hydroxytoluol. Es ist ein geruchloser weißer kristalliner Feststoff (molare Masse 220,34 g/mol, Schmelzpunkt 70 °C, Siedepunkt 265 °C). BHT ist unlöslich in Wasser, löst sich aber gut in Fetten, Ölen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Butylhydroxytoluol wird wegen seiner Radikalfängereigenschaften als hoch wirksames Antioxidans verwendet; es ist zugelassen für die Haltbarmachung von Lebensmitteln (E 321). BHT findet u. a. Einsatz bei der Herstellung von Schmiermitteln, industriellen Ölen, Treibstoffen, Elastomeren, Polymeren, Klebstoffen, Epoxidharzen, Farben, Kosmetika sowie Arznei- und Lebensmitteln.

BHT kann an Haut und Schleimhäuten zu leichten Reizeffekten führen. Der derzeit gültige MAK-Wert beträgt 20 mg/m<sup>3</sup> als einatembare Fraktion bei einem Überschreitungsfaktor von 2 für Kurzzeitwertbeurteilungen [2]. BHT ist in die Kanzerogenitäts-Kategorie 4 und die Schwangerschaftsgruppe C eingestuft [2]. In der TRGS 900 [3] ist derzeit kein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) angegeben. Zur Toxizität von Butylhydroxytoluol siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [4].



Molekülstruktur von BHT

Autor: *M. Tschickardt*

Prüfer: *M. Ball*

# Butylhydroxytoluol

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Gaschromatographie
<b>Abgeschlossen im</b>	März 2008

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen
2.1	Geräte
2.2	Chemikalien
2.3	Lösungen
3	Probenahme und Probenvorbereitung
3.1	Vorbereitung des Probenahmesystems
3.2	Durchführung der Probenahme
3.3	Probenaufbereitung
4	Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
5	Analytische Bestimmung
6	Kalibrierung
7	Berechnung des Analysenergebnisses
8	Beurteilung des Verfahrens
8.1	Präzision
8.2	Wiederfindung
8.3	Bestimmungsgrenze
8.4	Lagerfähigkeit
8.5	Störeinflüsse
9	Diskussion
10	Literatur

## 1 Grundlage des Verfahrens

Butylhydroxytoluol (BHT) kann in Arbeitsplatzatmosphären gleichzeitig partikel- und gasförmig auftreten. Das für die Probenahme verwendete GGP-U-System besteht aus einem Stauberfassungselement mit Ansaugkegel gefolgt von einem Sorptionsröhrchen. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Pumpe durch das Probenahmesystem GGP-U gesaugt. Nach der Lufteintrittsöffnung ist ein Glasfaserfilter angebracht, auf dem die Partikel der einatembaren Fraktion abgeschieden werden. Die mit BHT beladene Luft wird weiter durch das Probenahmesystem gesaugt, wobei das BHT adsorptiv auf Silicagel abgeschieden wird. Das mit Silicagel gefüllte Sammelröhrchen befindet sich dabei im Probenahmesystem zwischen dem Glasfaserfilter und der Probenahmepumpe. Nach der Probenahme wird das abgeschiedene BHT mit Methanol von den Probenahmemedien eluiert und gaschromatographisch bestimmt.

## 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 2.1 Geräte

- Probenahmepumpe für personengetragene Probenahme für einen Volumenstrom von 0,5 L/min (z. B. Alpha-2, Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim)
- Probenahmesystem GGP-U 0,5 mit Adapter für Dräger-Röhrchen (z. B. Fa. GSM, 41469 Neuss)
- Glasfaserfilter, Durchmesser 7 cm Ø (z. B. MN 85/90 BF, Fa. Macherey und Nagel, 52313 Düren)
- Filterhalter für GGP-System (z. B. Fa. GSM, 41469 Neuss)
- Filterstanze 37 mm
- Silicagelröhrchen Typ G (z. B. Dräger Safety, 23560 Lübeck)
- Barometer
- Hygrometer
- Thermometer
- Analysenwaage
- Verschließbare 22-mL-Probengläschen mit Rollrand, Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Best. Nr. B0104236
- Septa für Probengläschen, Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Best. Nr. N1010070

- Verschlusszange für Probengläschen, Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Best.Nr. N9302785
- Laborschüttler
- Gaschromatograph (z. B. Autosystem XL mit Flüssigsampler, Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau) und Flammenionisationsdetektor
- Kapillarsäule (z. B. Rtx<sup>®</sup> – 5Sil MS: 30 m, 0,25 µm Filmdicke, 0,25 mm Innendurchmesser, Fa. Restek GmbH, 61348 Bad Homburg)
- Gasmengenzähler bzw. Seifenblasenströmungsmesser und Stoppuhr
- 100-mL-Messkolben
- 5- und 10-mL-Pipetten oder Dispensette
- 100- und 1000-µL-Mikroliter-Pipetten (z. B. Microman, Fa. Gilson)
- Pinzette
- 2-mL-Einwegspritze mit Nadel
- Spritzenfilter (z. B. Millex<sup>®</sup>-FH, PTFE-Fluoropore, Fa. Millipore Corp., Bedford)

## 2.2 Chemikalien

- Butylhydroxytoluol zur Analyse
- Methanol zur Analyse
- Helium 4.6 (Trärgas)
- Wasserstoff 5.0
- gereinigte oder synthetische Luft (KW-frei)

## 2.3 Lösungen

Stammlösung:

1,0 g BHT werden in einen 100-mL-Messkolben genau eingewogen und in Methanol gelöst. Anschließend wird der Kolben bis zur Marke mit Methanol aufgefüllt. Die Konzentration der Stammlösung beträgt 10 mg/L.

Die Stammlösung wird zur Herstellung der Kalibrierlösungen und zur Beaufschlagung der Proben im Rahmen der Methodvalidierung verwendet.

Kalibrierlösungen:

Von der Stammlösung werden Aliquote von 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 und 2000 µL in 100-mL-Messkolben pipettiert und diese danach mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Die erhaltenen Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt; sie entsprechen einem Arbeitsbereich vom 0,1-fachen bis zum 2-fachen des MAK-Wertes.

**Tab. 1.** Konzentration der Kalibrierlösungen

Volumen der Stammlösung	BHT-Konzentration in der Lösung	BHT-Konzentration bei 15 mL Desorptionslösung und 60 L Probeluftvolumen
[µL]	[µg/mL]	[mg/m³]
100	10	2,5
200	20	5,0
400	40	10,0
600	60	15,0
800	80	20,0
1000	100	25,0
1200	120	30,0
1400	140	35,0
1600	160	40,0
1800	180	45,0
2000	200	50,0

### 3 Probenahme und Probenvorbereitung

#### 3.1 Vorbereitung des Probenahmesystems

Aus dem Glasfaserfilter wird ein Filter von 37 mm Durchmesser ausgestanzt und in die Filterkassette des Probenahmesystems gelegt. Die Filterkassette wird anschließend in die Universalaufnahme des GGP-U Probenahmekopfes eingesetzt und der Erfassungskegel für eine Durchflussrate von 0,5 Liter pro Minute aufgeschraubt. Der

Adapter des GGP-U Kopfes [5], der mit bis zu drei Sammelröhrchen ausgerüstet werden kann, wird mit nur einem Silicaröhrchen bestückt. Bei dem gewählten Volumenstrom von 0,5 Liter pro Minute ist für die quantitative Anreicherung die Verwendung von nur einem Sammelröhrchen ausreichend. Die beiden verbleibenden Positionen des Adapters werden mit verschlossenen Röhrchen bestückt.

### **3.2 Durchführung der Probenahme**

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Im Probenahmeprotokoll werden die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probevolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) dokumentiert. Bei personengetragener Probenahme ist sicherzustellen, dass die Öffnung des Probenahmesystems während der Arbeiten nicht verdeckt wird. Dabei ist darauf zu achten, dass das Probenahmesystem im Atembereich des Beschäftigten auf derjenigen Körperseite angebracht wird, die dem Arbeitsarm gegenüberliegt, d. h. bei Arbeiten mit der rechten Hand linksseitig und umgekehrt. Damit soll vermieden werden, dass der Proband aufgrund von Armbewegungen das Probenahmesystem zeitweilig verdeckt.

Mit Hilfe einer durchflussstabilisierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 0,5 L/min durch das Probenahmesystem gesaugt. Nach 2 Stunden Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 60 Litern. Der Glasfaserfilter wird unmittelbar nach Beendigung der Probenahme mit einer Pinzette aus dem Filterhalter entnommen und in ein verschließbares 22-mL-Probengläschen mit Rollrand überführt. Das Sammelröhrchen wird ebenfalls vor Ort geöffnet und der gesamte Inhalt in das Probengläschen, das bereits den Glasfaserfilter enthält, überführt und mit genau 15 mL Methanol überschichtet. Anschließend wird das Probengläschen dicht verschlossen.

### **3.3 Probenaufbereitung**

Im Labor wird das Probengläschen für 30 Minuten auf einem Laborschüttler geschüttelt. Danach werden 2 mL der Probenlösung durch den Deckel des Glasgefäßes mit einer Einmalspritze/Nadel entnommen und nach Austausch der Nadel gegen einen Spritzenfilter wird die Probenlösung in ein Autosamplergläschen filtriert, fest verschlossen und gaschromatographisch analysiert.



## 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph: Autosystem XL mit Flüssigsamplern (PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau) und Flammenionisationsdetektor (FID)	
Trennsäule:	Material:	Quarzkapillare
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm
	stationäre Phase:	Rtx <sup>®</sup> -5Sil MS (Fa. Restek)
	Filmdicke:	0,25 µm
Temperaturen:	Injektor:	250°C
	Detektor:	300°C
	Ofen:	50°C(2 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200 °C(20 min)
Probeninjektion:	automatisch, Split	
Splitfluss:	40 mL/min	
Tränergas:	Helium 4.6	100 kPa
Brenngase:	Wasserstoff 5.0	40 mL/min
	synthetische Luft	400 mL/min
Injektionsvolumen:	1 µL	

## 5 Analytische Bestimmung

Mit Hilfe eines Autosamplers wird 1 µL der entsprechend Abschnitt 3.3 aufbereiteten Probe in den Gaschromatographen injiziert und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Bedingungen in einer Doppelbestimmung analysiert. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so wird von der Messprobe eine geeignete Verdünnung angesetzt und diese nochmals analysiert.

## 6. Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden die unter Abschnitt 2.3 (s. Tabelle 1) beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet.

Von den Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µL in den Gaschromatographen injiziert und wie die Probelösungen analysiert. Zur Aufstellung der Kalibrierfunktion werden die mit Hilfe eines Integrationssystems ermittelten Peakflächen gegen die eingesetzten BHT-Konzentrationen aufgetragen und die Koeffizienten nach dem Verfahren der linearen Regression berechnet. Die Kalibrierkurve ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear. In Abbildung 3 ist beispielhaft die Kalibrierkurve für BHT dargestellt. Die Kalibrierfunktion sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden.

## 7 Berechnung des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Konzentration an BHT in der Luft in Arbeitsbereichen erfolgt auf der Basis einer Kalibrierfunktion. Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der Kalibrierfunktion die zugehörige Masse (X) in µg je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration (ρ) in mg/m<sup>3</sup> errechnet sich nach folgender Gleichung (1):

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

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt:

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

Es bedeuten:

- ρ    Massenkonzentration an Butylhydroxytoluol in der Raumluft in mg/m<sup>3</sup>
- ρ<sub>0</sub>    Massenkonzentration in der Raumluft bezogen auf 20 °C und 1013 hPa in mg/m<sup>3</sup>
- X    Masse an BHT in der Analysenprobe in µg
- V    Probeluftvolumen in Liter
- η    Wiederfindung
- t<sub>a</sub>    Temperatur bei der Probenahme in °C
- p<sub>a</sub>    Luftdruck am Probenahmeort bei der Probenahme in hPa

## 8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 482 [6] und DIN 32645 [7] ermittelt.

### 8.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden sechs mit Filter und Adsorptionsröhrchen bestückte Probenahmeköpfe filterseitig mit Aliquoten der BHT-Stammlösung (1 g/100 mL) betropft und anschließend 60 L Laborluft mit einem Volumenstrom von 0,5 Liter pro Minute durchgesaugt. Die Proben wurden wie unter den Abschnitten 3.3 und 4 beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dokumentiert.

**Tab 2.** Standardabweichung (rel.) für  $n = 6$  Bestimmungen

dosiertes Volumen der BHT- Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	entspr. BHT- Luftkonzentration [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	Mittelwert der Messung [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	Standard- abweichung (rel.) [%]
10	1,67	1,22	7,61
100	16,67	13,77	2,03
200	33,33	26,92	2,64

### 8.2 Wiederfindung

Die Ermittlung der Wiederfindung wurde aus den Messergebnissen zur Bestimmung der Präzision berechnet. Es ergaben sich folgende Wiederfindungsraten, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

**Tab 3.** Mittlere, relative Wiederfindung für BHT bei  $n = 6$  Bestimmungen

dosiertes Volumen der BHT-Stamm- lösung [μL]	entspricht BHT- Luftkonzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Mittelwert der Messung [mg/m <sup>3</sup> ]	Wiederfindung [%]
10	1,67	1,22	73,2
100	16,67	13,77	82,6
200	33,33	26,92	80,8

Die mittlere Wiederfindung beträgt 79 %.

### 8.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde aus der analytischen Bestimmung von 10 kombinierten Leerwerten, bestehend aus einem unbeaufschlagten Glasfaserfilter und einem unbeaufschlagten Silicagelröhrchen, ermittelt. Nach DIN 32645 [7] wurde die Nachweisgrenze mit 0,0313 μg BHT pro mL berechnet, was einer Bestimmungsgrenze von 0,125 μg BHT pro mL Methanol entspricht. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 60 Litern und 15 mL Desorptionsmittel beträgt die Bestimmungsgrenze 0,03 mg BHT pro m<sup>3</sup>.

### 8.4 Lagerfähigkeit

Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit wurden zunächst 6 Glasfaserfilter mit 100 μL der Stammlösung betropft und für drei Tage bei Raumtemperatur in verschlossenen Filterkassetten im Labor gelagert. Nach Überführung der Filter in verschließbare Probengläschen und Zugabe von Methanol wurden die Proben wie unter Abschnitt 3.3 und 4 beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Dabei wurde eine Abnahme der Konzentration an BHT um 45 Prozent auf dem Filter festgestellt. Hieraus ist zu schließen, dass mit BHT beaufschlagte Luftproben nicht lagerfähig sind und direkt nach Beendigung der Probenahme aufgearbeitet werden müssen.

## 8.5 Störeinflüsse

Die Spezifität des Verfahrens hängt wesentlich von der verwendeten Trennsäule ab. Aufgrund der geringen Spezifität von Flammenionisationsdetektoren sind bei entsprechenden gaschromatographischen Analyseverfahren prinzipiell Störungen durch Komponenten mit gleichen Retentionszeiten möglich. Zur Absicherung des Analyseergebnisses können die Proben zusätzlich mittels einer zweiten Säule anderer Polarität oder gegebenenfalls auch mittels massenspektrometrischer Detektion analysiert werden.

## 9 Diskussion

Bei dem vorgestellten Verfahren werden in der Luft am Arbeitsplatz vorkommendes partikel- und gasförmiges BHT gleichzeitig gesammelt. Das Verfahren ist geeignet, um den derzeit gültigen MAK-Wert von Butylhydroxytoluol zu überwachen. Bei Abweichungen von dem beschriebenen Probenahmesystem muss sichergestellt werden, dass eine Ansauggeschwindigkeit der Arbeitsplatzluft von  $1,25 \text{ m/s} \pm 10 \%$  eingehalten wird.

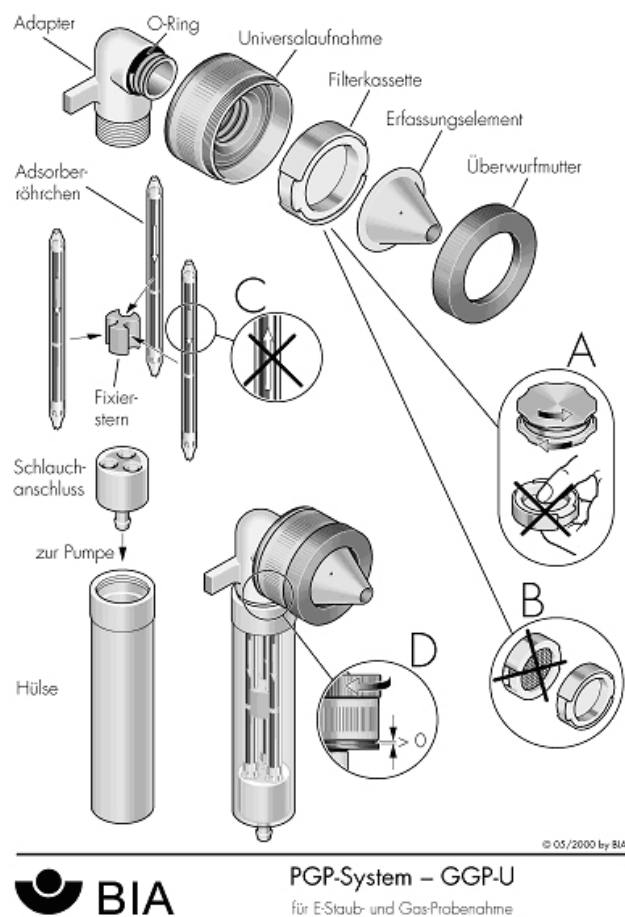
Bezüglich der Anforderungen an Pumpen für die personengetragene Probenahme wird auf weiterführende Literatur [8] verwiesen. Die Eignung von Silicagel zur quantitativen Anreicherung von alkylierten Phenolen aus der Luft in Arbeitsbereichen wurde bereits nachgewiesen [9].

## 10 Literatur

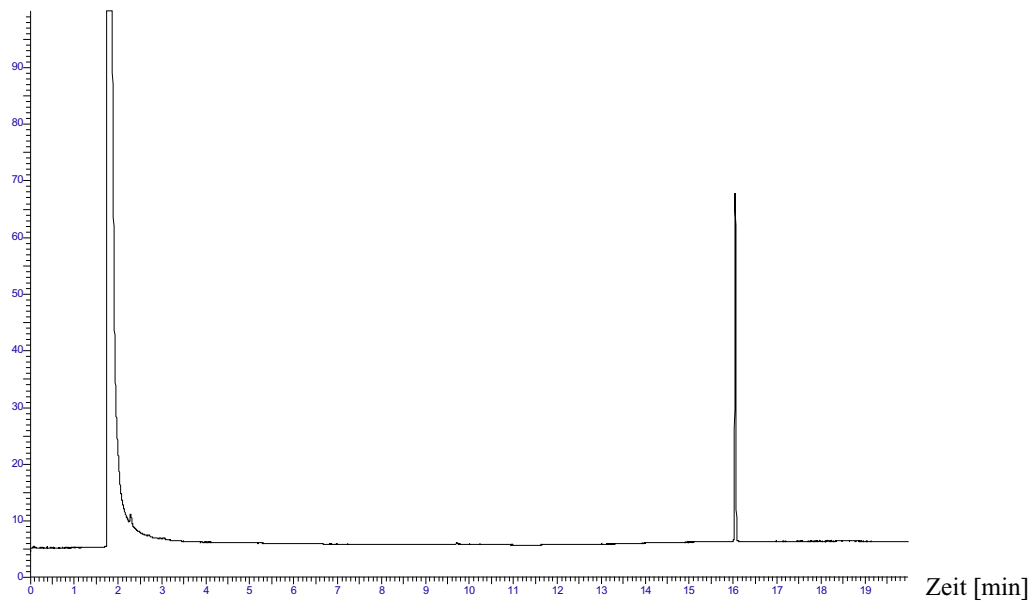
- [1] DIN EN 481 (1993) Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Beuth Verlag, Berlin
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2008) MAK- und BAT-Werte-Liste 2008. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 44. Mitteilung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [3] TRGS 900 (2008) Arbeitsplatzgrenzwerte. [www.baua.de](http://www.baua.de)
- [4] Greim H (Hrsg.) (2004) Butylhydroxytoluol (BHT). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten., 39. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim

- [5] Messung von Gefahrstoffen – BGIA-Arbeitsmappe: Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen (2007) Geräte zu Probenahme von Stoffen, die gleichzeitig partikel- und dampfförmig vorliegen, Kennzahl 3040, 39. Lieferung. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- [6] DIN EN 482 (2006) Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Beuth Verlag, Berlin.
- [7] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [8] DIN EN 1232 (1997) Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen; Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [9] *Knecht U, Nitsch H-J* (1986) The analytical detection of phenol and alkylphenols at workplaces. *Fresenius Z Anal Chem* 324:142 - 146

Autor: *M. Tschickardt*  
Prüfer: *M. Ball*

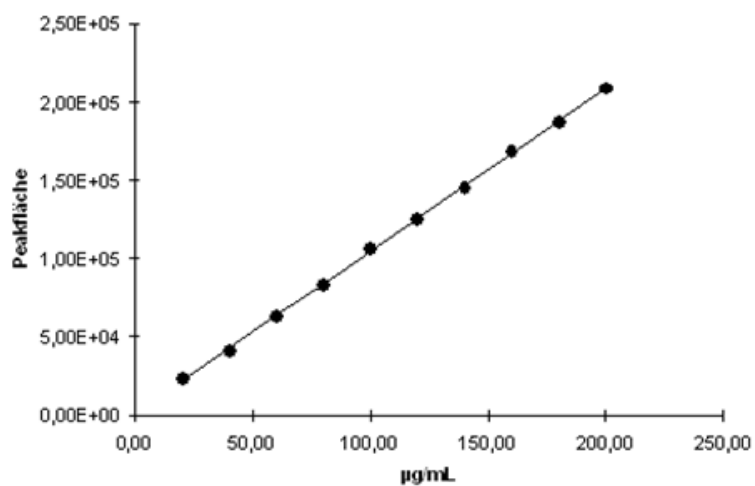


**Abb. 1.** Probenahmesystem zur simultanen Partikel-/Dampf-Probenahme (GGP-U)  
[5]



**Abb. 2.** Beispielgaschromatogramm für die Bestimmung von 100 µg BHT pro mL  
entsprechend 16.67 mg/m<sup>3</sup>





**Abb. 3.** Kalibrierkurve zur gaschromatographischen Bestimmung von BHT im Bereich von 20–200 µg/mL