

# Deckblatt zu Tetrachlormethan

<b>Methodennummer</b>	2
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Gaschromatographie (Thermodesorption)
<b>Abgeschlossen im</b>	Juni 2008

## Zusammenfassung

Mit dieser Analysenmethode kann gasförmig auftretendes Tetrachlormethan in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Tenax 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 Tenax TA<sup>TM</sup> gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption wird Tetrachlormethan gaschromatographisch mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibrierfunktion, wobei die Tetrachlormethankonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrator ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

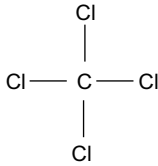
## Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 0,9\text{--}3,88 \%$
	Streubereich: $u = 2,31\text{--}9,96 \%$
	Erweiterte Messunsicherheit: $U = 13,8\text{--}14,9 \%$
	bei Konzentrationen von 0,74; 3,22 und 5,49 mg/m <sup>3</sup> und $n = 6$ Bestimmungen
Bestimmungsgrenze:	0,055 mg/m <sup>3</sup> bei einem Probeluftvolumen von 200 mL
Überführung:	$\eta > 0,98$ (>98 %)
Probenahmeempfehlung:	Probeluftvolumen: 0,2 L
	Volumenstrom: max. 0,3 L/h

T

## D2 Deckblatt zu Tetrachlormethan

### Tetrachlormethan [CAS-Nr. 56-23-5]



Synonyme: Tetrachlorkohlenstoff  
Kohlenstofftetrachlorid

Tetrachlormethan ist eine farblose, stark lichtbrechende, süßlich riechende, nicht brennbare Flüssigkeit (molare Masse 153,8 g/mol, Dichte bei 15 °C 1,594 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt -22,92 °C, Siedepunkt 76,7 °C, Dampfdruck bei 20 °C 122 hPa). Es ist gut mischbar mit vielen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol, Ether und Benzin und löst Fette, Öle und Harze. Tetrachlormethan ist sehr reaktionsträge und wird von Säuren und Laugen nicht angegriffen; eine Ausnahme stellt die explosionsartige Reaktion von Tetrachlormethan mit Alkalimetallen und Aluminium dar. Unter Licht- und Wärmeeinwirkung entsteht besonders in Anwesenheit von Feuchtigkeit das Giftgas Phosgen. Tetrachlormethan gehört zur Gruppe der FCKWs (Fluorchlorkohlenwasserstoffe), die aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften sowie ihrer Ozonschicht schädigenden Wirkung in vielen Bereichen nicht mehr verwendet werden dürfen (FCKW-Halon-Verbots-Verordnung).

Der derzeit gültige MAK-Wert (2012) und auch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt 0,5 mL/m<sup>3</sup> (ppm) bzw. 3,2 mg/m<sup>3</sup> [1], [2]. Der Kurzzeitwert von Tetrachlormethan ist der Spitzenkategorie II mit einem Überschreitungsfaktor von 2 zugeordnet. Tetrachlormethan ist in die Kanzerogenitäts-Kategorie 4 und in die Schwangerschaftsgruppe C eingestuft [1]. Zur Toxizität von Tetrachlormethan siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

Autor: *M. Tschickardt*

Prüfer: *W. Krämer*

# Tetrachlormethan

<b>Methodennummer</b>	2
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Gaschromatographie (Thermodesorption)
<b>Abgeschlossen im</b>	Juni 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	Kapazität des Probenträgers
8.7	Störeinflüsse
8.8	Qualitätssichernde Maßnahmen
9	Diskussion

Literatur

### 1 Grundlage des Verfahrens

Mit dieser Analysenmethode kann gasförmig auftretendes Tetrachlormethan in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Tenax 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 Tenax TA™ gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption wird Tetrachlormethan gaschromatographisch mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch den Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den Peakflächen und den Konzentrationen.

### 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 TA™ (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 Elektroneneinfangdetektor (z. B. Turbo-matrix ATD oder ATD-400, PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok® mit PTFE-Dichtungen, PTFE oder Aluminium)
- Kapillarsäule DB-624: 30 m, 1,4 µm Filmdicke, 0,25 mm Innendurchmesser (z. B. Agilent, 76337 Waldbronn)
- 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
- Mikroliterspritzen, 10-µL und 100-µL

#### 2.2 Chemikalien

- Tetrachlormethan, zur Analyse, Reinheit >99,8 %, Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Best. Nr. 2222
- Methanol, zur Analyse, Reinheit >99,9 %, Merck, Best. Nr. 6009
- Tenax TA™ 60–80 mesh, PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Best. Nr. 04978064

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen/Thermodesorbers

- Helium 4.6 (Trägergas), Reinheit 99,996 %

- Argon/Methan (95/5), Reinheit 99,996 %
- Stickstoff 4.6 (Reinheit 99,996 %)

## 2.3 Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen

Die mit jeweils 200 mg Tenax TA™ gefüllten Adsorptionsröhrchen werden vor der Benutzung für 10 Minuten im Thermodesorber bei 280 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden die Röhrchen mit Swagelok®- oder Aluminium-Verschlusskappen verschlossen.

## 2.4 Lösungen

Tab. 1. Konzentrationen der vorbereiteten Tetrachlormethan-Lösungen

Stammlösung [g/L]	Kalibrierlösung I [g/L]	Kalibrierlösung II [µg/µL]
79,54	3,98	0,04

Stammlösung:

5 mL Tetrachlormethan werden in einen 100-mL-Messkolben pipettiert und ausgewogen. Anschließend wird der Messkolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt (Stammlösung, beispielhaft beschrieben in Tabelle 1).

Kalibrierlösungen:

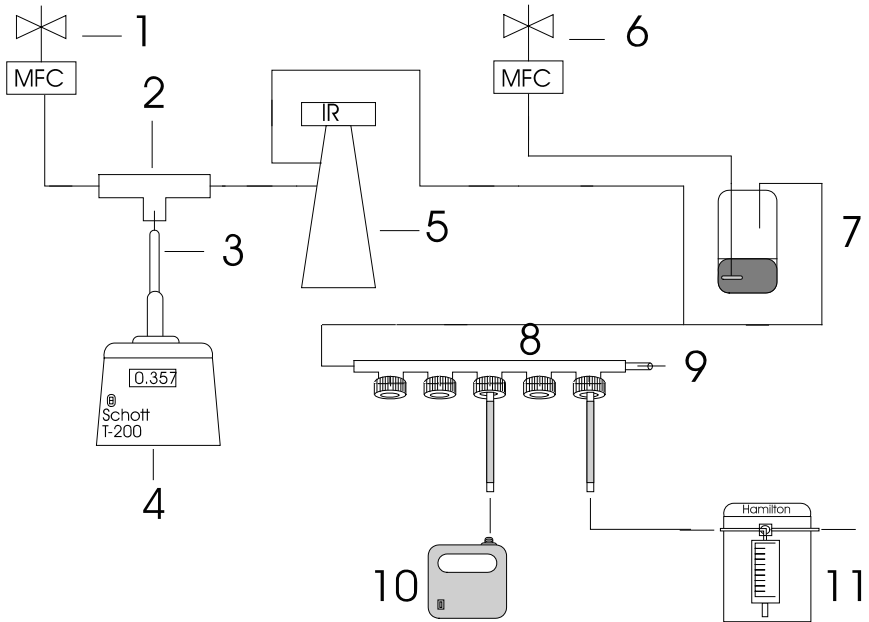
Von der Stammlösung werden 5 mL in einen weiteren 100-mL-Messkolben pipettiert und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt (Kalibrierlösung I). Diese Lösung wird entweder unverdünnt zur Herstellung von Prüfgasen verwendet oder nach Verdünnung in einem geeigneten Lösemittel direkt auf die Adsorptionsröhrchen dotiert. Zur direkten Dotierung muss die Kalibrierlösung I in einem nicht koeluerenden Lösemittel, z. B. Methanol, im Verhältnis 1:100 verdünnt werden (Kalibrierlösung II).

## 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).

Dazu wird die Kalibrierlösung I (s. Abschnitt 2.4) in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 120 µL pro Stunde in einen Grundgasstrom von 400 mL pro Minute kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 761,7 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

#### 4 Tetrachlormethan



- |                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| 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

und auf jeweils ein Adsorptionsröhrchen dotiert. Dabei ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Prüfgaskonzentration bzw. Kalibriermassen bei einem Gesamtvolumenstrom von 1161,7 mL/min. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 mL entsprechen die Kalibrierproben Luftkonzentrationen von 0,03 mg/m<sup>3</sup> bis 6,9 mg/m<sup>3</sup>.

Zur Kalibrierung mittels direkter Injektion von Lösungen werden Aliquote der Kalibrierlösung II (s. Abschnitt 2.4) von 1 µL bis 50 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. Es ergeben sich für die dotierten Volumina von 1, 5, 10 und 50 µL die in Tabelle 3 aufgeführten Kalibriermassen.

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

Tab. 2. Prüfgaskonzentration und Kalibriermassen

Konzentration an Tetrachlormethan: 6,85 mg/m<sup>3</sup>

Probenahmevolumen [mL]	Masse pro Probe [µg]
1	0,007
10	0,07
20	0,14
40	0,27
60	0,41
80	0,55
100	0,69
120	0,82
140	0,96
160	1,10
180	1,23
200	1,37

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

Kalibriermasse in µg bei 1 µL	bei 5 µL	bei 10 µL	bei 50 µL
0,040	0,199	0,398	1,989

Tab. 4. Berechnete Luftkonzentrationen bei Flüssigdotierung

Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ] bei 1 µL	bei 5 µL	bei 10 µL	bei 50 µL
0,2	1,0	2,0	9,9

### 3 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personenbezogen erfolgen. Die Adsorptionsröhrchen sind vor der Probenahme im Thermodesorber bei 280 °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 Luftkonzentration wichtigen Parameter (Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll dokumentiert.

Bei personenbezogener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Adsorptionsröhrchens 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

## 6 Tetrachlormethan

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 sollten nach Beendigung der Probenahme umgehend analysiert werden. Sollen die Proben bis zur Analyse über längere Zeit gelagert werden, so sind sie mit Swagelok®-Verschraubungen mit PTFE-Dichtungen zu verschließen.

## 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Autosystem XL, PerkinElmer LAS		
Säule:	Material:	Quarzkapillare	
	Länge:	30 m	
	innerer Durchmesser:	0,25 mm	
	stationäre Phase:	DB-624	
	Filmdicke:	1,4 µm	
Detektor:	Elektroneneinfangdetektor (ECD), Abschwächung 32		
Detektortemperatur:	300 °C		
Detektorgase:	Argon/Methan (95/5) (30 mL/min)		
Temperaturprogramm:	40 °C (6 min) $\xrightarrow{8\text{ °C/min}}$ 120 °C (1, 2 min)		
	$\xrightarrow{8\text{ °C/min}}$ 200 °C (7 min)		

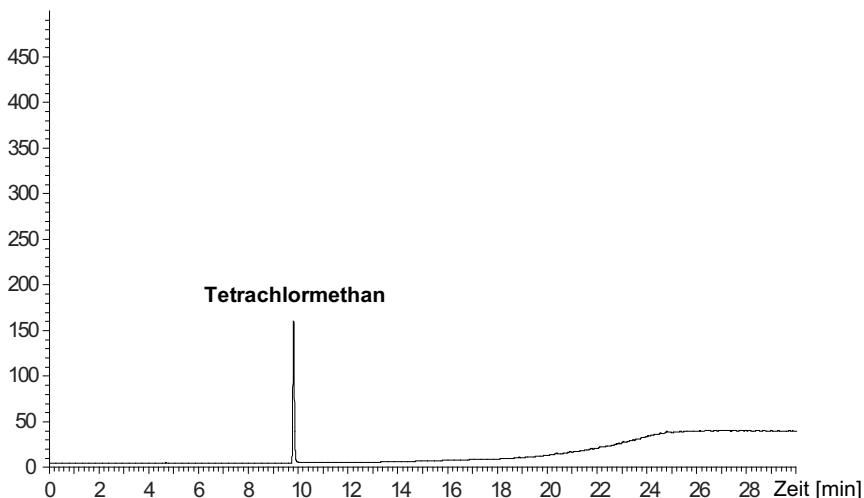


Abb. 2. Beispielchromatogramm für die gaschromatographische Bestimmung von Tetrachlormethan (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)



Ein unter den angegebenen Bedingungen erhaltenes Chromatogramm einer Kalibrierprobe ist in Abbildung 2 dargestellt. Unter diesen Bedingungen eluiert Tetrachlormethan nach 9,8 Minuten.

## 5 Analytische Bestimmung

Für die gaschromatographische Bestimmung 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. Abschnitt 4) werden die Kalibrierproben und die Analysenproben gemessen.

### Thermodesorptions-Bedingungen

Gerät:	ATD-400 (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:	30 mg Tenax TA™
Trägergas:	Helium 4.6
Trägergasdruck:	100 kPa
Split vor der Kühlfalle:	100 mL/min (Input-Split)
Fluss über die Kühlfalle:	5 mL/min (Desorb Flow)
Split nach der Kühlfalle:	100 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].

## 8 Tetrachlormethan

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 0,03 mg/m<sup>3</sup> bis 6,9 mg/m<sup>3</sup>. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen gegen die Belegungsmassen in µg aufgetragen (s. Tabelle 2 bzw. 3). Die Kalibrierkurve ist im untersuchten 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 für Tetrachlormethan dargestellt.

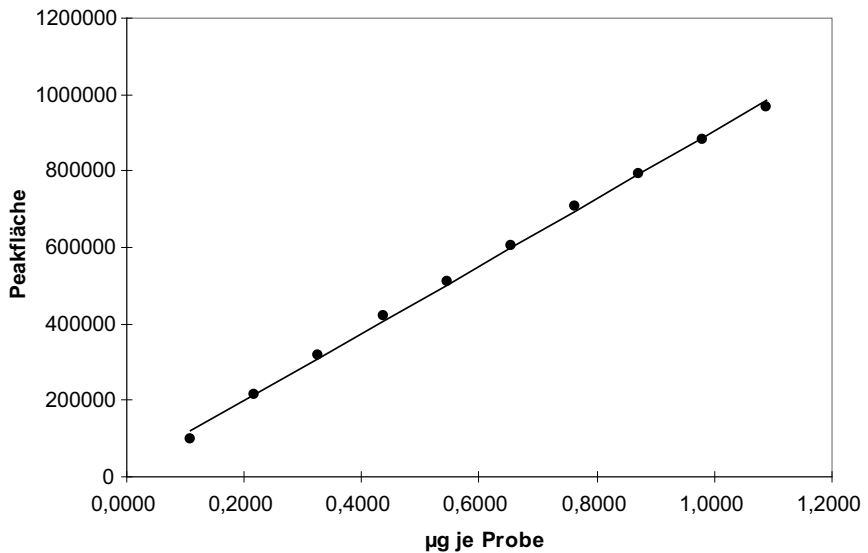


Abb. 3. Kalibrierkurve für Tetrachlormethan

## 7 Berechnung des Analysenergebnisses

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):

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

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  $\text{mL/m}^3$  gilt bei  $t_a = 20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $p_a = 1013\text{ hPa}$  für Tetrachlormethan Gleichung (3):

$$\sigma = 0,156 \times \rho_0 \quad (3)$$

Es bedeuten:

$\rho$	Massenkonzentration an Tetrachlormethan in $\text{mg/m}^3$
$\rho_0$	Massenkonzentration in $\text{mg/m}^3$ bezogen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und $1013\text{ hPa}$
$X$	Masse an Tetrachlormethan in der Probe in $\mu\text{g}$
$t_a$	Temperatur bei der Probenahme in $^\circ\text{C}$
$p_a$	Luftdruck bei der Probenahme in $\text{hPa}$
$V$	Probefluftvolumen (errechnet aus dem Volumenstrom und der Probenahmedauer) in $\text{L}$

## 8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [6] ermittelt. Dazu wurden Prüfgase mit Konzentrationen von  $0,74\text{ mg/m}^3$ ,  $3,22\text{ mg/m}^3$  und  $5,49\text{ mg/m}^3$  hergestellt. Diese Prüfgase wurden mit Wasser auf eine relative Feuchte von 45 bis 65 % befeuchtet. Bei Raumtemperatur wurden von diesen Konzentrationen jeweils sechs Proben (Probefluftvolumen  $200\text{ mL}$ ) gezogen und anschließend wie in Abschnitt 5 beschrieben analysiert.

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die DIN 32645 [7] ermittelt.

Für die Lagerversuche wurden 21 Röhrchen mit einem angefeuchteten Prüfgas der Konzentration von  $3,21\text{ mg/m}^3$  beaufschlagt. Anschließend wurden die Adsorptionsröhrchen mit Swagelok®-Kappen verschlossen, bei Raumtemperatur gelagert und innerhalb von 4 Wochen Proben nach 1, 3, 7, 14, 21 und 28 Tagen analysiert.

### 8.1 Genauigkeit

#### 8.1.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden drei angefeuchtete Prüfgase unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Von jedem Prüfgas wurden sechs Vergleichsproben mit einem Volumen von  $200\text{ mL}$  gezogen. Anschließend wurden die Proben wie in Abschnitt 5 beschrieben analysiert. Es ergaben sich die in Tabelle 5 aufgeführten Präzisionen.

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

Prüfgaskonzentration [ $\text{mg/m}^3$ ]	Standardabweichung (rel.) [%]	Streubereich $u$ [%]
0,74	1,24	3,19
3,22	0,90	2,31
5,49	3,88	9,96

10 Tetrachlormethan

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 TA<sup>TM</sup> gefüllten Adsorptionsröhrchen mit je 200 mL dieses Prüfgases (63 % rel. Luftfeuchte bei 22 °C) beladen. Diese Vergleichsproben wurden in dem Laboratorium des Prüfers ausgewertet. Hierbei wurde als Nachweisdetektor ein Flammenionisationsdetektor und außerdem ein Massenspektrometer eingesetzt, um auf diese Weise zusätzlich die Verwendungsmöglichkeit anderer Detektorsysteme zu prüfen. Als Kalibrierverfahren kamen sowohl die Herstellung mittels dynamischer Prüfgasapparatur als auch die direkte Dotierung mittels einer methanolischen Kalibrierlösung zum Einsatz. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 6 dargestellt. Die mittlere Wiederfindungsrate betrug 97 %.

Tab. 6. Ergebnisse der Vergleichsmessungen

	Gefunden			
	Prüfer I (Detektor FID)		Prüfer II (Detektor MS)	
	[mg/m <sup>3</sup> ]	[%]	[mg/m <sup>3</sup> ]	[%]
Kalibrierung mit Prüfgas	3,43	96	3,61	101
Kalibrierung mit Dotierung	3,45	96	3,41	95

8.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze der Methode wurde in Anlehnung an die DIN 32645 [7] nach der Kalibriergeradenmethode ermittelt und beträgt 0,055 mg/m<sup>3</sup> für 200 mL Probeluftvolumen. Dazu wurden von dem nach Abschnitt 2.5 hergestellten Prüfgas 10 Kalibrierproben von 1 bis 10 mL gezogen und wie in Abschnitt 5 beschrieben analysiert. Aus den Analysendaten wurde die Bestimmungsgrenze für eine statistische Sicherheit von 95 % und eine relative Unpräzision von 25 % ( $k = 4$ ) berechnet.

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 98 %.

8.4 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [6] abgeschätzt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamt-

verfahrens 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 13,8 bis 14,9 %.

## 8.5 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger wurden über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden 21 Temax TA-Röhrchen mit jeweils 200 mL angefeuchtetem Prüfgas der Konzentration von 3,21 mg/m<sup>3</sup> beaufschlagt (Probenahmetemperatur 23 °C, relative Feuchte 65 %) und mit Swagelok®-Kappen verschlossen. Die Proben wurden für vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bzw. innerhalb von 4 Wochen nach 1, 3, 7, 14, 21 und 28 Tagen analysiert. Es konnten keine signifikanten Verluste nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 7). Die mittlere Wiederfindungsrate beträgt 99 %.

Tab. 7. Wiederfindung nach einer Lagerdauer von 4 Wochen bei Raumtemperatur und  $n = 3$  Bestimmungen

Prüfgaskonzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Lagerdauer [Tage]	Mittelwert [mg/m <sup>3</sup> ]	Wiederfindung [%]
3,21	0	3,13	97
	1	3,10	97
	3	3,11	97
	7	3,21	100
	14	3,22	100
	21	3,28	102
	28	3,25	101

## 8.6 Kapazität des Probenträgers

Zur Überprüfung der Kapazität der verwendeten Tenax TA-Röhrchen wurden 500 mL eines Prüfgases mit einer Konzentration von 5,45 mg/m<sup>3</sup> Tetrachlormethan bei 30 °C auf zwei hintereinander geschaltete Tenax TA-Röhrchen gezogen. Dabei wurde auf dem zweiten Röhrchen weniger als 1 Prozent der beaufschlagten Masse an Tetrachlormethan gefunden. Der festgestellte Durchbruch ist somit als nicht relevant zu betrachten.

Die Kapazität der verwendeten Adsorptionsröhrchen reicht also für die Bestimmung von Tetrachlormethan-Konzentrationen in der Luft in Arbeitsbereichen für den hier genannten Konzentrationsbereich bis zum doppelten Grenzwert aus.

### 8.7 Störeinflüsse

Aufgrund der hohen Spezifität des verwendeten Elektroneneinfangdetektors (ECD) sind bei entsprechenden gaschromatographischen Analysenverfahren prinzipiell Störungen nur durch Komponenten gleicher Retentionszeit möglich, wenn diese ECD-aktiv sind. Störungen durch nichthalogenierte Verbindungen sind selten.

Zur Absicherung des Analysenergebnisses kann zusätzlich eine zweite Bestimmung mit einem massenselektiven Detektor (MSD) erfolgen. Die Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) empfiehlt sich nicht, da koeluiierende Komponenten Tetrachlormethan überlagern können.

### 8.8 Qualitätssichernde Maßnahmen

Im Rahmen der Qualitätssicherung ist es empfehlenswert, mit Hilfe einer flüssig dotierten Vergleichsprobe die Richtigkeit der Prüfgasherstellung zu testen.

Die zu beaufschlagende Menge an Tetrachlormethan sollte im mittleren Kalibrierbereich liegen. Dazu werden 25 µL der Kalibrierlösung II auf ein mit Tenax TA™ gefülltes 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 [8].

## 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, die mit 200 mg Tenax TA™ gefüllt waren, erprobt; es kann u. U. aber auch ein anderes Adsorptionsmaterial 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.

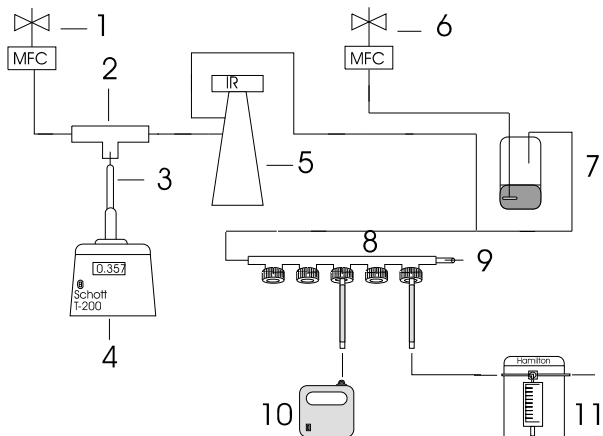
Beladene Sammelphasen, die mit PTFE-Kappen verschlossen wurden, sollten umgehend analysiert werden. Im Rahmen der Vergleichsversuche wurden mit Swagelok®-Kappen verschlossene Proben bis zu vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert, ohne dass signifikante Verluste auftraten.

## 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) (2007) Tetrachlormethan. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 43. 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 Gary 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 von chemischen Arbeitsstoffen. 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 Werner; Dammann Vera; Donnevert Gerhild (2005) Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim ISBN-13: 978-3-527-31112-5

Autor: *M. Tschickardt*

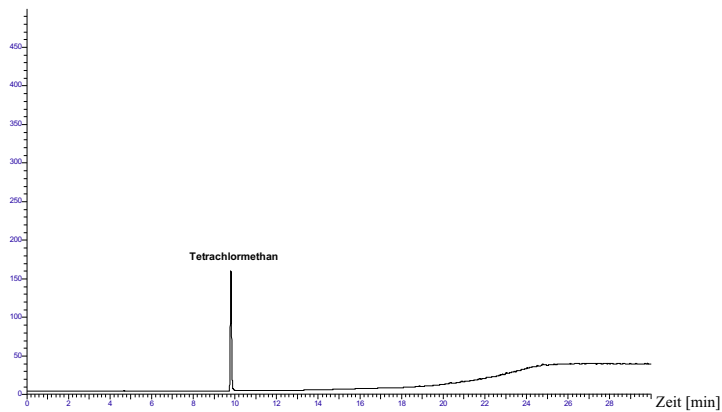
Prüfer: *W. Krämer*



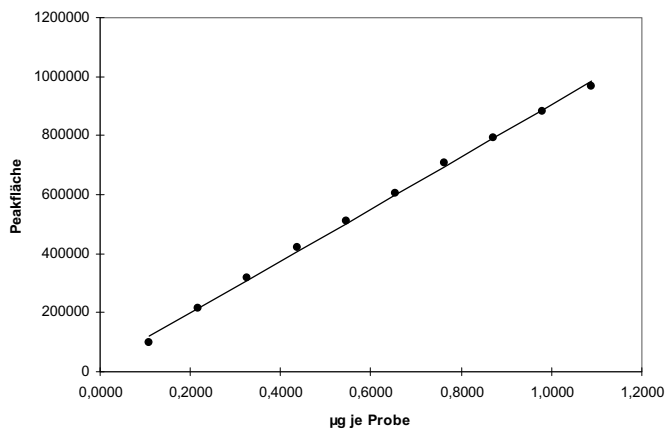
- |   |                              |    |                   |
|---|------------------------------|----|-------------------|
| 1 | Grundgasregelung             | 7  | Befeuchter        |
| 2 | Injektor                     | 8  | Entnahmerechen    |
| 3 | Kolben                       | 9  | Prüfgasüberschuss |
| 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 Tetrachlormethan (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)



**Abb. 3.** Kalibrierkurve für Tetrachlormethan