

213-526

DGUV Information 213-526



Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Butadien

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

kommmit**mensch** ist die bundesweite Kampagne der gesetzlichen Unfallversicherung in Deutschland. Sie will Unternehmen und Bildungseinrichtungen dabei unterstützen, eine Präventionskultur zu entwickeln, in der Sicherheit und Gesundheit Grundlage allen Handelns sind. Weitere Informationen unter www.kommmitmensch.de

Impressum

Herausgegeben von:

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-9876

E-Mail: info@dguv.de

Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,

Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV

Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Prävention – Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe

Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik

Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg

E-Mail: analytik@bgrci.de

Ausgabe September 2018

DGUV Information 213-526 zu beziehen bei Ihrem zuständigen
Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Butadien

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie

1,3-Butadien – 02 – GC

(erstellt: September 2018, ersetzt Verfahren 01)

Zurückgezogene Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 4)

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie

1,3-Butadien – 01 – DRGC

(erstellt: Mai 1985, zurückgezogen November 2018)

Erläuterungen zur Gültigkeit

Einige Messverfahren dieser Reihe entsprechen bezüglich der Validierung, der Bestimmungsgrenze und der Probenahme nicht mehr den Anforderungen an das aktuelle Regelwerk, können aber für spezielle Aufgabenstellungen oder als Grundlage für eine Weiterentwicklung der Verfahren herangezogen werden. Diese sind als eingeschränkt geeignet mit den folgenden Kategorien gekennzeichnet:

E1: Validierung entspricht nicht der aktuellen Anforderung

E2: Bestimmungsgrenze genügt nicht den aktuellen Anforderungen

E3: Die Probenahme entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

Diese Verfahren sind unverändert in der Version der damals voll gültigen Ausgabe im Anhang wiedergegeben.

Als zurückgezogen werden Messverfahren bezeichnet, wenn das Verfahren durch ein neueres anerkanntes Verfahren gleicher Methodik ersetzt oder die angewandte Methode veraltet, nicht mehr nachvollziehbar oder fehlerbehaftet ist.

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.XX und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-XX bzw. BGI/GUV-I 505-XX veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren der Reihe der DGUV Information 213-500 finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von 1,3-Butadien in Arbeitsbereichen.

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

| Name | CAS-Nr. | Molmasse |
|--------------|----------|----------|
| 1,3-Butadien | 106-99-0 | 54,09 |

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-----------|
| Kurzfassung | 7 |
| 1 Geräte und Chemikalien | 8 |
| 1.1 Geräte | 8 |
| 1.2 Chemikalien | 8 |
| 2 Probenahme | 11 |
| 3 Analytische Bestimmung | 12 |
| 3.1 Probenaufbereitung und Analyse | 12 |
| 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen | 13 |
| 4 Auswertung | 14 |
| 4.1 Kalibrierung | 14 |
| 4.2 Berechnung des Analysenergebnisses | 14 |
| 5 Beurteilung des Verfahrens | 15 |
| 5.1 Präzision und Wiederfindung | 15 |
| 5.2 Bestimmungsgrenze | 16 |
| 5.3 Lagerfähigkeit | 17 |
| 5.4 Selektivität | 17 |
| 5.5 Messunsicherheit | 17 |
| 6 Literatur | 18 |

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,3-Butadien im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

| | |
|-----------------------------|--|
| Messprinzip: | Mithilfe einer Pumpe werden definierte Luftvolumina aus dem Atembereich des Mitarbeiters durch Aktivkohleröhrchen gesaugt. Das adsorbierte 1,3-Butadien wird mit einem Benzylalkohol/Dimethylsulfoxid/Wasser-Gemisch (90+5+5 v/v) desorbiert. Die analytische Bestimmung wird mittels Dampfraumgaschromatographie (Headspace-GC) und Detektion mit einem massenselektiven Detektor (MSD) durchgeführt. |
| Bestimmungsgrenze: | absolut: 0,5 µg 1,3-Butadien pro Adsorptionsröhrchen relativ: 0,025 mg/m ³ an 1,3-Butadien für 20 l Probeluftvolumen |
| Messbereich: | Validiert im Bereich von 0,1 mg/m ³ bis 2 mg/m ³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 20 l. |
| Selektivität: | Störungen durch andere Komponenten werden durch die gaschromatographische Trennung in Kombination mit der massenselektiven Detektion eliminiert. |
| Vorteile: | Personengetragene und selektive Messungen möglich. |
| Nachteile: | Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen. |
| Apparativer Aufwand: | Pumpe Volumenstrommessgerät Aktivkohleröhrchen Dampfraumgaschromatograph (Headspace-GC) mit MSD |

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 40 ml/min, z. B. LFS 113, Fa. Sensidyne, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator-2, Fa. Sensidyne
- Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von 400 mg und 200 mg), z. B. Fa. SKC, Bezug über Fa. Analyt, 79379 Müllheim

Für die Analyse:

- Messkolben, 100 ml
- Mikroliterspritzen, gasdicht, 1 µl – 10 µl, 10 µl – 250 µl, z. B. Fa. Hamilton, 7402 Bonaduz, Schweiz
- Gasdichte Spritzen 1 ml (für MPS2-Headspace-Autosampler), 10 ml, z. B. Fa. Gerstel, 45473 Müllheim
- Headspace-Gläser, ca. 10 ml Inhalt
- automatische Verdrängerpipette, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Headspace-Probengeber
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor
- Flüssigstickstoffversorgung

1.2 Chemikalien

- 1,3-Butadien, z. B. 99,3 %, Fa. GHC Gerling, Holz & Co, 22761 Hamburg
- Benzylalkohol, p.A., z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Dimethylsulfoxid, p.A., z. B. Fa. Merck
- Wasser, demineralisiert
- Dichlormethan-D2, z. B. 99,6 %, Fa. Merck

- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:
 - Helium, Reinheit 99,996 %
 - Stickstoff, Reinheit 99,995 %

Desorptionslösung: Lösung von 0,135 mg Dichlormethan-D2 in einem Liter Benzylalkohol/Dimethylsulfoxid/Wasser-Gemisch (90+5+5 v/v)

In einen 100-ml-Messkolben, in dem etwas Lösemittelgemisch vorgelegt wurde, werden 10 µl Dichlormethan-D2 dotiert und mit dem Lösemittelgemisch bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierstammlösung: Lösung von ca. 0,45 mg 1,3-Butadien/ml Benzylalkohol

In ein 10-ml-Headspace-Gläschen werden 10 ml Benzylalkohol vorgelegt und das Gläschen zugedreht. Das Gläschen wird danach auf 0,1 mg genau ausgewogen. Anschließend wird zum Druckausgleich für die folgende Befüllung eine leere Kanüle durch das Septum gestochen. Aus der Druckgasflasche werden mit einer gasdichten Spritze ca. 2,5 ml 1,3-Butadien (Dichte 2,26 g/l) entnommen und mit einer Flussrate von ca. 10 ml/min direkt in die im Headspace-Glas befindliche Flüssigkeit injiziert. Bevor der letzte Milliliter des Gases aus der Spritze in das Lösemittel gedrückt wird, zieht man die Kanüle in den Dampfraum des Glases zurück, sodass diese bei der weiteren Überführung des restlichen Gases durchspült und damit eventuell eingedrungenes Lösemittel ausgeblasen wird. Das Gläschen wird nach dem

Entfernen der beiden Kanülen leicht geschüttelt und zur Bestimmung der zugegebenen Menge an 1,3-Butadien wieder auf 0,1 mg genau ausgewogen.

Kalibrierlösungen: Lösungen von ca. 0,1 mg bis ca. 4,5 mg 1,3-Butadien/l Desorptionslösung

In acht 10-ml-Headspace-Gläschen werden jeweils die Füllungen unbeaufschlagter Aktivkohleröhrchen vorgelegt. Auf die Kohle werden jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Volumina der Kalibrierstammlösung sowie 5 ml Desorptionslösung zugegeben und die Gläschen zugetrichtert.

Die Konzentrationen des 1,3-Butadiens in den Kalibrierlösungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die einem Probeluftvolumen von 20 l entsprechenden Luftkonzentrationen liegen für 1,3-Butadien im Bereich von 0,02 mg/m³ bis 1,1 mg/m³.

Tabelle 1: Konzentrationen von 1,3-Butadien in den Kalibrierlösungen

| Kalibrierlösung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zugabe [µl] | 1 | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| [mg/l] | 0,09 | 0,23 | 0,45 | 0,90 | 1,80 | 2,70 | 3,60 | 4,50 |
| [mg/m ³]* | 0,02 | 0,06 | 0,11 | 0,23 | 0,45 | 0,68 | 0,90 | 1,13 |

* bezogen auf ein Desorptionsvolumen von 5 ml und ein Probeluftvolumen von 20 l

2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet, mit der Pumpe verbunden und ein Volumenstrom von 40 ml/min eingestellt. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Mit dem Verfahren ist mit dem angegebenen Volumenstrom eine achtstündige Probenahme möglich. Nach der Probenahme werden die Adsorptionsröhrchen mit den Plastikkappen verschlossen.

Vor und nach der Probenahme ist der Volumenstrom mit einem vergleichbaren Probenträger auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom nach der Probenahme größer als 5 %, wird empfohlen, die Probe zu verworfen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Headspace-Glas überführt und 5 ml Desorptionslösung zugegeben. Danach wird das Headspace-Gläschen mit Septum und Crimpdeckel dicht verschlossen und im Probenthermostat bei 90 °C und 750 Umdrehungen/min 10 Minuten lang konditioniert. Aus dem Dampfraum der Probe werden 500 µl in den Gaschromatographen injiziert.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird in regelmäßigen Abständen die Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wie oben beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

Aus dem Dampfraum über Probelösung, Kalibrierlösung und Leerwertlösung werden jeweils mit einer gasdichten Spritze 500 µl in den Gaschromatographen überführt und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Fläche der jeweiligen Massenspur des 1,3-Butadiens und des deuterierten Dichlormethans.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

| | |
|------------------------|---|
| Gerät: | Gaschromatograph HP6890 mit MSD, Fa. Agilent, 76447 Waldbronn, und MPS2-Headspace-Auto-sampler, Fa. Gerstel, 45473 Mülheim |
| Trennsäule: | Quarzkapillare, stationäre Phase: 6 % Cyanopropylphenyl/94 % Polydimethylsiloxan, z. B. DB-624, Firma Agilent, Innendurchmesser 0,25 mm, Länge 30 m, Filmdicke 1,4 µm |
| Temperaturen: | Injektor: 250 °C Säule mit Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 20 °C, isotherm 3 min Heizrate 40 °C/min bis 220 °C, isotherm 1,5 min |
| Headspace-Probengeber: | Ofentemperatur 90 °C, Spritzentemperatur 100 °C, Konditionierungszeit 10 min, Rührgeschwindigkeit 750 min ⁻¹ , Injektionsvolumen 500 µl |
| Split: | Splitverhältnis 1:100 |
| MSD-Parameter: | Ionisierungsart: Elektronenstoßionisation (70 eV) Messmodus: Scan Massenbereich: 29–100 amu Registriermassen (m/z) <u>Quantifizierung</u> /Qualifizierung: • 1,3-Butadien 54, 39 amu • Dichlormethan-D2 86, 88 amu |
| Gase: | Helium, 40 cm/s, konstanter Fluss: 1,3 ml/min Stickstoff (zur Spülung der Spritze) |

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die in Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden wie in Abschnitt 3.1 beschrieben konditioniert und wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben analysiert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächenverhältnisse der jeweiligen Massenspur des 1,3-Butadiens und des deuterierten Dichlormethans als internem Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen beschriebenen Konzentrationsverhältnisse des 1,3-Butadiens und des Dichlormethans-D2 wird die Kalibrierkurve erstellt.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der Kalibrierkurve die zugehörige Masse m in μg je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration (c) errechnet sich nach der Gleichung:

$$c = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration von 1,3-Butadien in der Raumluft in mg/m^3

m = Masse von 1,3-Butadien der Analysenprobe in μg

V = Probeluftvolumen in Liter

η = Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1)

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [2] sowie die Wiederfindungsraten wurden für drei Konzentrationen (siehe Tabelle 2) bestimmt. Zur Dotierung der Probenträger wurde die im Folgenden beschriebene Lösung verwendet:

Validierlösung: Lösung von 0,52 mg 1,3-Butadien/ml Benzylalkohol

In ein 10-ml-Headspace-Gläschen wurden 10 ml Benzylalkohol vorgelegt und das Gläschen zugedrimpt. Anschließend wurde das Gläschen auf 0,1 mg genau ausgewogen. Analog der bei der Herstellung der Kalibrierstammlösung in Abschnitt 1.2 beschriebenen Vorgehensweise wurden mit einer gasdichten Spritze ca. 2,5 ml 1,3-Butadien zugegeben. Das Gläschen wurde anschließend zur Ermittlung der zugegebenen Masse an 1,3-Butadien auf 0,1 mg genau ausgewogen.

Es wurden jeweils 4 µl, 40 µl und 80 µl der Validierlösung bei laufender Pumpe direkt auf die Aktivkohleröhrchen dotiert und anschließend 8 Stunden lang Luft mit einer Flussrate von 2,4 l/h durch die Röhrchen gesaugt. Für jede Aufgabemenge wurde der Versuch sechsmal durchgeführt. Die dotierten Mengen des 1,3-Butadiens entsprachen bezogen auf ein Probeluftvolumen von 20 l den in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen in der Luft.

Die Proben wurden, wie in Abschnitt 3 beschrieben, aufgearbeitet und analysiert.

Die ermittelten Standardabweichungen und Wiederfindungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Kenndaten der Validierung

| dotierte Volumina [µl] | aufdotierte Masse [µg] | Konzentration in der Probeluft [mg/m³]* | Wiederfindung | relative Standardabweichung [%] |
|------------------------|------------------------|---|---------------|---------------------------------|
| 4,0 | 2,1 | 0,103 | 0,83 | 4,7 |
| 40 | 20,8 | 1,032 | 0,82 | 2,8 |
| 80 | 41,6 | 2,064 | 0,87 | 4,2 |

* bezogen auf ein Desorptionsvolumen von 5 ml und ein Probeluftvolumen von 20 l

Das Verfahren wurde bis zu einem Volumen von 20 l Probeluft überprüft. Es konnte kein Durchbruch des 1,3-Butadiens auf ein zweites, in Reihe geschaltetes Röhrchen festgestellt werden.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde aus dem Verhältnis von Messsignal und Rauschpegel der Grundlinie ermittelt. Dabei wurde ein Signal-/Rauschpegelverhältnis von 10 zugrunde gelegt.

Die absolute Bestimmungsgrenze pro Röhrchen liegt für 1,3-Butadien bei 0,5 µg. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 20 l und einem Desorptionsmittelvolumen von 5 ml einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,025 mg/m³.

5.3 Lagerfähigkeit

Die verlustfreie Lagerfähigkeit der Substanzen im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 14 Tage.

5.4 Selektivität

Störungen durch andere Verbindungen werden durch die gaschromatographische Trennung in Kombination mit der massenselektiven Detektion weitgehend eliminiert.

5.5 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [2] ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen) und der analytischen Bearbeitung (vollständige Desorption, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten). Die erweiterten Messunsicherheiten liegen für die drei Validierkonzentrationen zwischen 21 und 23 %.

6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin Dezember 2015
- [2] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Dezember 2015

Eingereicht durch Wilhelm Krämer, BASF SE, Ludwigshafen.

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

**Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)**

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
Fax: 030 13001-9876
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de