

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin Fachausschuss „Chemie“	
Krebserzeugende Arbeitsstoffe Anerkannte Analysenverfahren	Bestell-Nr.: BGI 505-28 Ausgabe: Februar 2007

Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid)

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

- 01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Arbeitsweise A: Dampfraumgaschromatographie „1,2-Epoxypropan – 01 – DRGC“
Arbeitsweise B: Gaschromatographie nach Desorption „1,2-Epoxypropan – 01 – GC“
(erstellt: November 1994)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure „1,2-Epoxypropan – 02 – GC“
(erstellt: November 1994, zurückgezogen: Oktober 2006)
- 03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption „1,2-Epoxypropan – 03 – GC“
(erstellt: November 1994)
- 04 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor „1,2-Epoxypropan – 04 – DRGC/MS“
(erstellt: Februar 2007)

IUPAC-Name: 1,2-Epoxypropan
Synonyme: Propylenoxid
CAS-Nummer: 75-56-9
Summenformel: C₃H₆O
Molmasse: 58,08 g/mol

BGI 505-28

01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle

Arbeitsweise A: Dampfraum-Gaschromatographie (DRGC)

Arbeitsweise B: Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,2-Epoxypropan im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt.

Arbeitsweise A:

Das adsorbierte 1,2-Epoxypropan wird durch ein schwerflüchtiges Lösemittel (N,N-Dimethylacetamid) desorbiert und mittels Dampfraum-Gaschromatographie erfasst.

Arbeitsweise B:

Das adsorbierte 1,2-Epoxypropan wird mit einer Mischung aus Dichlormethan/Schwefelkohlenstoff/Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze:

Arbeitsweise A:

relativ: $0,025 \text{ mg/m}^3 \text{ (ppm)} \hat{=} 0,01 \text{ ml/m}^3$ an 1,2-Epoxypropan für 120 l Probeluft. Das entspricht $3 \text{ }\mu\text{g}$ 1,2-Epoxypropan je Aktivkohleröhrchen.

Arbeitsweise B:

absolut: 8 ng 1,2-Epoxypropan,

relativ: $0,5 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,2 \text{ ml/m}^3 \text{ (ppm)}$ an 1,2-Epoxypropan bei 20 l Probeluft, 2,5 ml Desorptionslösung und 2 ml Injektionsvolumen.

BGI 505-28

Selektivität:	Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen, <i>Arbeitsweise A:</i> Dampfraum-Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID). <i>Arbeitsweise B:</i> Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

BGI 505-28

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Arbeitsweise A: Dampfraum-Gaschromatographie

Inhaltsverzeichnis

- A 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - A 1.1 Geräte
 - A 1.2 Chemikalien und Lösungen
- A 2 Probenahme
- A 3 Analytische Bestimmung
 - A 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
 - A 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- A 4 Auswertung
 - A 4.1 Kalibrierung
 - A 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses
- A 5 Beurteilung des Verfahrens
 - A 5.1 Genauigkeit
 - A 5.2 Bestimmungsgrenze
 - A 5.3 Selektivität
 - A 5.4 Wiederfindungsrate
- A 6 Bemerkungen
- A 7 Literatur

A 1 **Geräte, Chemikalien und Lösungen**

A 1.1 *Geräte*

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger:

z.B. Hartmann & Braun AG,
Compur Monitors, München;
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH,
Friolzheim.

Probengefäß mit PTFE¹⁾-kaschiertem Septum und Verschlusskappe:
25 ml, 100 ml.

Vorrichtung zum druckdichten Verschließen der Probengefäße.

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlezonen von 700 mg und 390 mg), Typ Qazi & Ketcham (SKC Kat. Nr. 226-36):

z.B. Hartmann & Braun AG,
Compur Monitors, München;
Fleischhacker KG, Schwerte/Ruhr;
Günther Karl oHG, Geisenheim,
Chrompack Deutschland, Müllheim
(Kat. Nr. 14965).

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor, ggf. mit Rückspül-
einrichtung, Einrichtung zum automatischen Dosieren aus dem Dampf-
raum.

¹⁾ Polytetrafluorethylen.

BGI 505-28

A 1.2 *Chemikalien und Lösungen*

1,2-Epoxypropan, Reinheit > 99 %

N,N-Dimethylacetamid (DMA), frei von störenden Verunreinigungen.

1,2-Epoxypropan-

Stammlösung:

Lösung von ca. 20 mg 1,2-Epoxypropan in 100 ml DMA.

Etwa 25 µl 1,2-Epoxypropan werden mit einer Mikroliterspritze durch das Septum eines mit 100 ml DMA gefüllten Probengefäßes in die Flüssigkeit injiziert. Es soll so verhindert werden, dass an der Einstichstelle des Septums 1,2-Epoxypropan entweicht. Die 1,2-Epoxypropanmasse wird durch Wägung auf 0,1 mg genau bestimmt.

1,2-Epoxypropan-
Kalibrierlösungen:

Lösungen von ca. 0,2 mg, 2 mg bzw. 20 mg (Stammlösung) 1,2-Epoxypropan in 100 ml DMA.

1 ml bzw. 10 ml der 1,2-Epoxypropan-Stammlösung werden in je einem 100-ml-Messkolben, in dem 30 ml DMA vorgelegt sind, mit DMA zur Marke aufgefüllt.

Als Kalibrierlösung mit der höchsten Kalibrierkonzentration dient die unverdünnte Stammlösung selbst.

Mit diesen Kalibrierlösungen wird bei 120 l Probeluftvolumen ein Konzentrationsbereich von ca. 0,15 bis 15 mg/m³ an 1,2-Epoxypropan abgedeckt.

Stammlösungen und Kalibrierlösungen sind jeweils frisch herzustellen.

Gase zum Betrieb des
Gaschromatographen:

Stickstoff,
Wasserstoff,
gereinigte oder synthetische Luft.

A 2 **Probenahme**

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom wird auf 1 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 120 l. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen dicht verschlossen.

A 3 **Analytische Bestimmung**

A 3.1 *Probenaufbereitung und Analyse*

Um sicherzustellen, dass das verwendete DMA und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, werden, wie nachfolgend für die analytische Bestimmung beschrieben, 3 ml DMA mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens versetzt (Leerwertlösung) und ein Gaschromatogramm erstellt.

Das mit der beaufschlagten Aktivkohle und 3 ml DMA beschickte und dicht verschlossene Probengefäß wird im Probenthermostaten 30 Minuten bei 70 °C thermostatisiert (Probelösung). Anschließend wird das gleiche Volumen wie bei der Kalibrierung (siehe Abschnitt A 4.1) aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen injiziert und ein Gaschromatogramm angefertigt (Arbeitsbedingungen siehe Abschnitt A 3.2). Die quantitative Auswertung erfolgt über die Fläche oder die Höhe des 1,2-Epoxypropan-Peaks.

A 3.2 *Gaschromatographische Arbeitsbedingungen*

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

Gerät:	Gaschromatograph Perkin Elmer Modell 8500 mit Flammenionisations Detektor, Probengeber HS 101 zur automatischen Dosierung aus dem Dampfraum.
Trennsäule:	Quarz-Kapillare, belegt mit CP-Sil 5 CB (Methylphenylsilicon), Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 1,25 µm. Vordruck 100 kPa (1 bar), Dosierzeit 3 sec.

BGI 505-28

Temperaturen:	Probenthermostat: 70 °C, Dosiervorrichtung: 130 °C, Einspritzblock: 150 °C, Detektor: 250 °C.
	Ofen-Temperaturprogramm: Anfangstemperatur: 40 °C, 4 min isotherm, Heizrate: 10 °C/min, Endtemperatur: 150 °C.
Split:	1:10.
Trärgas:	Stickstoff (etwa 2 ml/min).
Brenngase:	Wasserstoff (30 ml/min), synthetische Luft (400 ml/min).
Make-up-Gas:	Stickstoff (30 ml/min).

A 4 Auswertung

A 4.1 Kalibrierung

Je 3 ml der unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden im Probengefäß mit dem Inhalt eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens versetzt und wie unter Abschnitt A 3.1 beschrieben analysiert.

Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über den in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen 1,2-Epoxypropanmassen erhält man die Kalibrierkurve.

Die quantitative Auswertung erfolgt über die Fläche oder die Höhe des 1,2-Epoxypropan-Peaks.

A 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an 1,2-Epoxypropan der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel:

$$(1) \quad c_m = \frac{F \cdot m_1 \cdot 1000}{F_1 \cdot V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von 1,2-Epoxypropan in der Probeluft
in mg/m³,

F = Peakfläche des 1,2-Epoxypropans aus der Probelösung,

F₁ = Peakfläche des 1,2-Epoxypropans aus der Kalibrierlösung,

BGI 505-28

m_1 = Masse des 1,2-Epoxypropans in 3 ml Kalibrierlösung in mg,
 V = Probeluftvolumen in l,
 η = Wiederfindungsrate.

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$(2) \quad c_v = 0,414 \cdot c_m$$

A 5 Beurteilung des Verfahrens

Bei der Dosierung aus dem Dampfraum werden auch schwerer flüchtige Verbindungen entsprechend ihrem jeweiligen Dampfdruck, vor allem DMA, in den Gaschromatographen injiziert. Das kann, wenn das Gerät keine Rückspüleinrichtung enthält, zum Auftreten von Störpeaks bzw. Basislinienschwankungen führen. Unter den angegebenen gaschromatographischen Bedingungen wird DMA jedoch bei jeder Analyse vollständig von der Trennsäule eluiert.

A 5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung wurde ermittelt aus Messungen durch Überführen von jeweils 87,1 µg, 833 µg bzw. 2220 µg gasförmigem 1,2-Epoxypropan auf jeweils sechs Aktivkohleröhrchen und Durchsatz von ca. 120 l Luft (entsprechend ca. 0,7 mg/m³ bis 18 mg/m³ an 1,2-Epoxypropan) mit einer Durchflussrate von 1 l/min, siehe Tabelle 1:

Konzentration mg/m ³	relative Standardabweichung %
0,73	7,7
6,9	2,2
18,5	1,8

A 5.2 Bestimmungsgrenze

Pro Aktivkohleröhrchen können noch 3 µg 1,2-Epoxypropan bestimmt werden. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze 0,025 mg/m³ $\hat{=}$ 0,01 ml/m³ (ppm) an 1,2-Epoxypropan.

BGI 505-28

A 5.3 *Selektivität*

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Kapillarsäule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muss nach einer anderen Trennphase gesucht werden.

A 5.4 *Wiederfindungsrate*

Bei einem Luftvolumen von 120 l und einem Volumenstrom von 1 l/min betrug die Wiederfindungsrate unter den in Abschnitt A 5.1 beschriebenen Bedingungen mindestens 0,83.

A 6 **Bemerkungen**

Die Lagerfähigkeit von 1,2-Epoxypropan in adsorbiertem Zustand beträgt mindestens 14 Tage. Sie wurde überprüft durch Aufgabe von je 220 µg gasförmigen 1,2-Epoxypropans auf vier Sammelröhrchen bei laufender Pumpe und anschließendem Durchsatz von 120 l Luft (1 l/min) und 7 bzw. 14 Tage Lagerung (abgedunkelt) bei Raumtemperatur, bei etwa 4 °C im Kühlschrank und bei 40 °C im Trockenschrank. Die Wiederfindung lag in allen Fällen zwischen 80 und 90 %.

Dieses Verfahren wurde mit Aktivkohleröhrchen vom Typ Qazi-Ketcham erprobt. Werden andere Aktivkohletypen verwendet, können die Verfahrenskenngrößen, insbesondere die Wiederfindung, abweichen, deshalb müssen sie in diesen Fällen neu bestimmt werden.

Unter den Verfahrensbedingungen wurde bei einem Volumenstrom von 1 l/min für Luftvolumina bis 300 l und Konzentrationen bis 20 mg/m³ kein Durchbruch des 1,2-Epoxypropans festgestellt.

Größere Anteile Wasser, die sich bei hoher Luftfeuchtigkeit insbesondere bei gleichzeitig hohem Luftvolumen auf der Aktivkohle niederschlagen, können zu erhöhten Messwerten führen. Der Einfluss von Wasser auf das Analyseergebnis lässt sich durch Zugabe von 0,5 ml Wasser zur jeweiligen Kalibrier- und Probelösung eliminieren.

A 7 Literatur

Hachenberg, H., Schmidt, A. P.: Gas Chromatographic Head Space Analysis. Heyden and Sons, London, Philadelphia, Rheine; (1979)

Qazi & Ketcham: A new method for monitoring personal exposure to ethylene oxide in the occupational environment. Am. Ind. Hyg. Ass. J. 38 (1977), S. 635-647.

BGI 505-28

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Arbeitsweise B: Gaschromatographie nach Desorption

Inhaltsverzeichnis

- B 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - B 1.1 Geräte
 - B 1.2 Chemikalien und Lösungen
- B 2 Probenahme
- B 3 Analytische Bestimmung
 - B 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
 - B 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- B 4 Auswertung
 - B 4.1 Kalibrierung
 - B 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses
- B 5 Beurteilung des Verfahrens
 - B 5.1 Genauigkeit
 - B 5.2 Bestimmungsgrenze
 - B 5.3 Selektivität
 - B 5.4 Wiederfindungsrate
- B 6 Bemerkungen

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

B 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

B 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. 300 mg und 700 mg), z.B. Firma Dräger, Aktivkohleröhrchen Typ B.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

Messkolben 5 ml, 10 ml, 100 ml,

Schraubgläschen mit Dichtungen 5 ml,

Probengläschen mit Bördelkappen,

Einmalfilterhalter PTFE²⁾ Membran 0,45 µm,

Verschlusszange,

Gaschromatograph mit automatischem Probengeber und Flammenionisations-Detektor (FID),

Registrier- und/oder Auswerteeinheit.

B 1.2 Chemikalien und Lösungen

1,2-Epoxypropan, Reinheit > 99 %,

Cyclohexan, GC-Standard (interner Standard),

Dichlormethan p.a.,

Schwefelkohlenstoff p.a.,

Methanol p.a.

Desorptionslösung:

In einem 100-ml-Messkolben werden Dichlormethan, Schwefelkohlenstoff und Methanol im Volumenverhältnis 60:35:5 gemischt.

Cyclohexan-Stammlösung:

Lösung von 10 µl ($\hat{=}$ 7,78 mg bei 20 °C) Cyclohexan pro ml Desorptionslösung.

In einen 5-ml-Messkolben, der einige Milliliter Desorptionslösung enthält, werden 50 µl Cyclohexan dosiert, mit Desorptions-

²⁾ Polytetrafluorethylen

1,2-Epoxypropan – 01 – GC

BGI 505-28

	lösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
1,2-Epoxypropan-Stammlösung:	Lösung von 2,5 ml (\triangleq 2,08 mg bei 20 °C) 1,2-Epoxypropan pro ml Desorptionslösung. In einen 10-ml-Messkolben, der einige Milliliter Desorptionslösung enthält, werden 25 μ l 1,2-Epoxypropan dosiert, mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Kalibrierlösungen:	Lösungen von 41,6; 83,2; 124,8; 166,4; 208; 416; 624; 832; 1040 und 1248 μ g an 1,2-Epoxypropan und 155,6 μ g an Cyclohexan in 5 ml Desorptionslösung. In einem 5-ml-Messkolben werden einige Milliliter Desorptionslösung vorgelegt und jeweils 20; 40; 60; 80; 100; 200; 300; 400; 500 und 600 μ l der 1,2-Epoxypropan-Stammlösung hinzugefügt. Nach Zugabe von 20 μ l der Cyclohexan-Stammlösung wird mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 20 l und 2,5 ml Desorptionslösung ein Konzentrationsbereich von 1–30 mg/m ³ abgedeckt.
Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:	Helium, Wasserstoff, synthetische Luft.

B 2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom von 10 l/h bis 2 Stunden bzw. von 2 l/h bis 8 Stunden Probenahmedauer geprüft.

B 3 Analytische Bestimmung

B 3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 5-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 2,5 ml Desorptionslösung und 10 µl Cyclohexan-Stammlösung wird das Gefäß verschlossen und 30 Minuten lang unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Danach wird die überstehende Probelösung filtriert, in ein Probengläschen überführt und dieses verschlossen.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 2,5 ml Desorptionslösung und 10 µl Cyclohexan-Stammlösung desorbiert (Leerwertlösung).

Jeweils 2 µl der Probenlösung und der Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards.

B 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

- Gerät: Gaschromatograph Perkin Elmer Auto-System mit automatischem Probengeber und Flammenionisations-Detektor (FID).
- Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase DB 5, quervernetzt, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,5 µm.
- Temperaturen: Einspritzblock: 100 °C,
Detektor: 150 °C,
Ofen-Temperaturprogramm:
Anfangstemperatur: 40 °C, 4 min isotherm,
Heizrate: 10 °C/min bis Endtemperatur,
Endtemperatur: 80 °C, 2 min isotherm.
- Injektor: Splitverhältnis: 1:20.
- Trägergas: Helium, 1,5 ml/min.
- Detektorgase: Wasserstoff, 45 ml/min,
synthetische Luft, 450 ml/min.
- Make-up-Gas: Helium, 30 ml/min.

BGI 505-28

B 4 Auswertung

B 4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 2 ml in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen 1,2-Epoxypropanmassen in μg wird die Kalibrierkurve erstellt und die Linearität überprüft.

Der Kalibrierfaktor f wird mit Hilfe der erhaltenen Peakflächen von 1,2-Epoxypropan und des internen Standards Cyclohexan aus den Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

$$(1) \quad f = \frac{F_{is} \cdot m}{F \cdot m_{is}}$$

Es bedeuten:

f = Kalibrierfaktor für 1,2-Epoxypropan,

F = Peakfläche des 1,2-Epoxypropans aus der jeweiligen Kalibrierlösung,

F_{is} = Peakfläche des Cyclohexans aus der jeweiligen Kalibrierlösung,

m = Masse des 1,2-Epoxypropans in μg in 2,5 ml der jeweiligen Kalibrierlösung,

m_{is} = Masse des Cyclohexans in μg in 2,5 ml der jeweiligen Kalibrierlösung.

Der Kalibrierfaktor ist für alle Verdünnungen ungefähr gleich. Der Mittelwert f ist für die Berechnung des Analyseergebnisses zu verwenden.

B 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an 1,2-Epoxypropan in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (2):

$$(2) \quad c_m = \frac{F \cdot m_{is} \cdot \bar{f}}{F_{is} \cdot V \cdot n}$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$(3) \quad c_v = 0,414 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von 1,2-Epoxypropan in der Probeluft
in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration von 1,2-Epoxypropan in der Probeluft in
 ml/m^3 (ppm),

V = Probeluftvolumen in l,

\bar{f} = mittlerer Kalibrierfaktor für 1,2-Epoxypropan,

n = Wiederfindungsrate.

B 5 Beurteilung des Verfahrens

B 5.1 Genauigkeit

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens wurden je 5 μl ; 10 μl ; 50 μl und 100 μl der 1,2-Epoxypropan-Stammlösung in eine Gasmaus injiziert. Anschließend wurde zwei Stunden lang Laborluft (40–50 % relative Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 10 l/h durch die Gasmaus und ein Aktivkohleröhrchen gesaugt, das zwischen Gasmaus und Pumpe geschaltet war. Die injizierten 1,2-Epoxypropanmassen entsprechen bei 20 l Gasvolumen Konzentrationen von 0,5 mg/m^3 bis 10,4 mg/m^3 . Bei jeweils sechsfacher Durchführung der beschriebenen Vorgehensweise ergaben sich relative Standardabweichungen wie in der Tabelle 1 ersichtlich:

Konzentration mg/m^3	relative Standardabweichung %
0,5	11,2
1,0	7,9
5,2	6,5
10,4	10,4

B 5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 8 ng 1,2-Epoxypropan. Das entspricht 10 μg pro Aktivkohleröhrchen bzw. Probe.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,5 $\text{mg}/\text{m}^3 \triangleq$ 0,2 ml/m^3 (ppm) für 20 l Probeluft, 2,5 ml Desorptionslösung und 2 μl Injektionsvolumen.

BGI 505-28

B 5.3 *Selektivität*

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Säule bewährt. Bei Vorliegen von Störkomponenten muss eine andere Trennphase verwendet werden.

B 5.4 *Wiederfindungsrate*

Bei einem Luftvolumen von 20 l und einem Volumenstrom von 10 l/h lag die Wiederfindungsrate unter den in Abschnitt B 5.1 beschriebenen Bedingungen > 0,9.

B 6 **Bemerkungen**

Die Lagerfähigkeit von 1,2-Epoxypropan im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 7 Tage.

Neben 1,2-Epoxypropan kann mit diesem Verfahren auch 1,2-Epoxybutan bestimmt werden. Unter den beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen wird eine vollständige Trennung erreicht.

03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Das Verfahren wird in gleicher Weise ausgeführt wie für Ethylenoxid – 03 – GC (BGI 505-23) beschrieben.

Für 1,2-Epoxypropan wurden dabei folgende Verfahrenskenngrößen ermittelt:

Genauigkeit

Die relative Standardabweichung des Messverfahrens wurde mit 3 Prüfgaskonzentrationen im Bereich von 1 bis 30 mg/m³ bestimmt. Die relative Luftfeuchte lag hierbei zwischen 40 und 60 %.

Konzentration mg/m ³	Relative Standardabweichung %
1,09	3,2
10,1	2,3
30,6	3,5

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze liegt bei 20 ng 1,2-Epoxypropan pro Adsorptionsröhrchen. Das entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/m³ bei 200 ml Probeluft.

Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Säule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muss eine andere Trennphase verwendet werden.

Durchbruchsvolumen

Bei einer Konzentration von ca. 5 mg/m³, 20 °C und einer Röhrchenfüllung von 450 mg Adsorberharz Amberlite XAD-4 beträgt das Durchbruchsvolumen 1000 ml.

Berechnen des Analysenergebnisses

Die Berechnung erfolgt wie beim Ethylenoxid-Verfahren beschrieben.

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ aus c_m gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa:

$$c_v = 0,414 \cdot c_m$$

BGI 505-28

04 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor

Kurzfassung:

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration an Propylenoxid im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Das adsorbierte Propylenoxid wird mit einem N,N-Dimethylacetamid/Wasser-Gemisch (Wassergehalt ca. 20 Vol-%) desorbiert. Die analytische Bestimmung wird mittels Dampfraum-Gaschromatographie und Detektion mit einem massenselektiven Detektor durchgeführt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze:

relativ: 0,13 mg/m³ an Propylenoxid für 6 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum.

Selektivität:

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

Vorteile:

Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile:

Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen, Dampfraum-Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

1	Geräte, Chemikalien und Lösungen
1.1	Geräte
1.2	Chemikalien und Lösungen
2	Probenahme
3	Analytische Bestimmung
3.1	Probenaufbereitung und Analyse
3.2	Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
4	Auswertung
4.1	Kalibrierung
4.2	Berechnen des Analysenergebnisses
5	Beurteilung des Verfahrens
5.1	Präzision und Wiederfindung
5.2	Bestimmungsgrenze
5.3	Selektivität
6	Bemerkungen
7	Literatur

BGI 505-28

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 25 ml/min, z. B. PP1, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71288 Frielzheim
- Seifenblasenströmungsmesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- Adsorptionsröhrchen gefüllt mit Aktivkohle (bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Aktivkohlefüllungen von ca. 600 mg (400/200 mg), z. B. Typ G, Fa. MSA/Auer, 12059 Berlin)

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Headspace-Gläschen mit PTFE-kaschiertem Septum und Stahl-Verschlusskappe 10 ml, 20 ml
- Verschlusszange zum Verschließen der Headspace-Gläschen
- Messkolben 250 ml, 50 ml
- Mikroliterspritzen 1 µl, 10 µl, 25 µl, 100 µl
- Variable Verdrängerpipetten, z. B. Multipette Pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Gaschromatograph mit Headspace-Probengeber und massenselektivem Detektor

1.2 Chemikalien und Lösungen

N,N-Dimethylacetamid, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt

Wasser, demineralisiert

Propylenoxid, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck

Propylenoxid-D₆, Reinheit 98 Atom-% D, z. B. Fa. Aldrich, 82024 Taufkirchen

Gas zum Betrieb des
Gaschromatographen: Helium 4.6

Desorptionsmittel: Gemisch aus N,N-Dimethylacetamid/Wasser (Wassergehalt ca. 20 Vol-%)

In einem 250-ml-Messkolben werden 200 ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt und mit demineralisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt (Wärmeentwicklung!).

BGI 505-28

Interner Standard (IStd) Stammlösung:	<p>Lösung von ca. 3 mg Propylenoxid-D₆/ml N,N-Dimethylacetamid</p> <p>In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter N,N-Dimethylacetamid vorgelegt wurden, werden 33 µl Propylenoxid-D₆ (Dichte 0,916 g/ml) pipettiert, mit N,N-Dimethylacetamid bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.</p> <p>Die Lösung sollte tiefgefroren gelagert werden.</p>
Desorptionslösung:	<p>Ca. 1,2 µg Propylenoxid-D₆/ml Desorptionsmittel</p> <p>In einen 250-ml-Messkolben, in dem einige ml Desorptionsmittel vorgelegt wurden, werden 100 µl der IStd-Stammlösung pipettiert, zur Marke mit Desorptionsmittel aufgefüllt und umgeschüttelt.</p>
Kalibrierstammlösung:	<p>Lösung von ca. 0,82 mg Propylenoxid/ml N,N-Dimethylacetamid</p> <p>Zur Herstellung der Kalibrierstammlösung wird ein 20-ml-Headspace-Gläschen mit 20 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen. Anschließend werden mit einer Mikroliterspritze nach Durchstechen des Septums 20 µl Propylenoxid zugegeben. Dabei darf die Nadel der Spritze nicht mit dem Lösemittel in Berührung kommen, da dieses anhaftet und die folgende Wägung der zugegebenen Menge verfälscht. Das im N,N-Dimethylacetamid gelöste Propylenoxid wird auf 0,1 mg genau ausgewogen.</p> <p>Aufgrund des hohen Dampfdrucks des Propylenoxids sollte bei jeder Kalibrierung eine neue Lösung angesetzt werden.</p>

BGI 505-28

Kalibrierlösungen: Lösungen von ca. 0,33 mg/l, 1,65 mg/l, 3,29 mg/l, 6,58 mg/l, 9,88 mg/l und 13,17 mg/l an Propylenoxid in der Desorptionslösung.

In 10-ml-Headspace-Gläschen, in denen der gesamte Inhalt jeweils eines Sammelröhrchens vorgelegt wurde, werden 5 ml Desorptionslösung zugegeben. Anschließend werden mit Mikroliterspitzen 2 µl, 10 µl, 20 µl, 40 µl, 60 µl und 80 µl Kalibrierstammlösung zugegeben und die Gläschen sofort mit Septum und Kappe dicht verschlossen.

Mit diesen Lösungen werden für ein Probeluftvolumen von 6 l und ein Desorptionsvolumen von 5 ml Konzentrationen in der Raumlufte für Propylenoxid von 0,27 bis 11 mg/m³ erfasst.

2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom bis 1,5 l/h (25 ml/min) über 4 Stunden Probenahmedauer geprüft. Das gesamte Probeluftvolumen darf 6 Liter nicht überschreiten. Nach der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen mit den mitgelieferten Kunststoffkappen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der gesamte Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Headspace-Gläschen überführt. Nach Zugabe von 5 ml Desorptionslösung wird das Gefäß sofort mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen und zur Konditionierung bei 90 °C mit 750 Umdrehungen/min 10 Minuten lang im Probenthermostat rotiert.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird der gesamte Inhalt eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wie oben beschrieben behandelt (Leerwertlösung).

BGI 505-28

Aus dem Dampfraum der jeweiligen Probelösung bzw. Leerwertlösung werden je 500 µl in den Gaschromatographen injiziert und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Flächen des deuterierten Propylenoxids sowie des Propylenoxids.

3.2 *Gaschromatographische Arbeitsbedingungen*

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

Gerät:	Gaschromatograph 6890 von Agilent mit massenselektivem Detektor MSD 5973 Network und Split-Splitlos-Injektor, Headspace-Probengeber CombiPal, Fa. CTC, Bezug über Fa. Chromtech, 65510 Idstein	
Trennsäule:	Agilent DB-624, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,4 µm, Länge 30 m	
Headspace-Probengeber:	Konditionierungs-Temperatur:	90 °C
	Spritztemperatur:	100 °C
	Konditionierungszeit:	10 min
	Injektionsvolumen:	500 µl
	Drehgeschwindigkeit:	750 min ⁻¹
GC-Temperaturen:	Injektortemperatur:	150 °C
	Split-Verhältnis:	5 : 1
	Anfangstemperatur:	40 °C
	Anfangsisotherme:	1 min
	Heizrate 1:	15 °C/min
	Temperatur 1:	85 °C
	Heizrate 2:	80 °C/min
	Endtemperatur:	200 °C – 2 min isotherm
	Transferleitung:	280 °C

BGI 505-28

MSD-Parameter: Ionisierungsart: Elektronenstoßionisation (70 eV)
Messmodus: SIM
Registriermassen (m/z in amu)
Quantifizierung / Qualifizierung
Propylenoxid: 58 43; 31; 29
Propylenoxid-D₆ (IStd): 64 46; 34
Gas: Trägergas Helium mit konstantem Fluss von 1,4 ml/min

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die im Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden entsprechend den Angaben in Abschnitt 3.1 konditioniert und mit einer gasdichten Spritze 500 µl des Dampfraumes in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächenverhältnisse des Propylenoxids und des deuterierten Propylenoxids (interner Standard) über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationsverhältnisse des Propylenoxids und des deuterierten Propylenoxids wird die Kalibrierkurve erstellt.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen des Propylenoxids und des deuterierten Propylenoxids ermittelt, der Quotient gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe in µg entnommen.

Die Berechnung der Massenkonzentration der jeweiligen Einzelsubstanz in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel (1):

$$(1) \quad c = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

- m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse des Propylenoxids in der Desorptionslösung in µg
- c = Massenkonzentration des Propylenoxids in der Probeluft in mg/m³
- V = Probeluftvolumen in l
- η = Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1)

BGI 505-28

Sind die gefundenen Gehalte des Propylenoxids oberhalb des Kalibrierbereichs, so ist aus der selben Probe ein geringerer Anteil des Analyten aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen zu überführen (Mehrfachinjektion aufgrund des internen Standards möglich). Dies kann durch die Wahl eines größeren Splitverhältnisses oder durch die Injektion eines geringeren Gasvolumens erreicht werden.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [1] und die Wiederfindung wurden für drei unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. untenstehende Tabelle). Dazu wurde folgende Validierlösung hergestellt:

Lösung von 25,39 mg Propylenoxid in 10 ml N,N-Dimethylacetamid

In ein 10-ml-Headspace-Gläschen, das mit 10 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Verschlusskappe dicht verschlossen war, wurden 30 µl Propylenoxid mit einer Mikroliterspritze nach Durchstechen des Septums zugegeben und auf 0,1 mg genau ausgewogen.

Zur Ermittlung der Präzision des Verfahrens wurden jeweils 1 µl, 10 µl und 20 µl der Validierlösung auf Adsorptionsröhrchen dotiert und mit einer Pumpe Luft mit einem Fluss von 25 ml/min über einen Zeitraum von 240 Minuten über die angeordneten Adsorptionsröhrchen gesaugt. Dieser Versuch wurde für jede Konzentration sechsmal wiederholt. Die Adsorptionsröhrchen wurden wie unter Abschnitt 3 beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

Die Kenndaten und die auf 6 l Probeluftvolumen berechneten Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Die mittlere relative Standardabweichung lag bei 2,5 %.

Für Propylenoxid ergab sich eine mittlere Wiederfindung von 1,0.

Anhand von zwei hintereinander angeordneten Aktivkohleröhrchen wurde das Durchbruchverhalten bei einer Konzentration von 8,4 mg/m³ überprüft. Bei einem Volumenstrom von 28,3 ml/min über 4 Stunden (entsprechendes Probeluftvolumen 6,8 l) wurde kein Durchbruch des Propylenoxids festgestellt.

BGI 505-28

Tabelle 1: Verfahrenskenngrößen

Konzentration [mg/m ³]	rel. Standard- abweichung [%]	Wiederfindung
0,42	4,0	1,04
4,2	1,4	0,98
8,4	2,0	1,01

5.2 *Bestimmungsgrenze*

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die in der DIN EN 32645 beschriebene Leerwertmethode [2] ermittelt. Die für die Berechnung benötigten Standardabweichungen wurden durch sechsmaliges Belegen und Aufarbeiten von Röhrchen im unteren Kalibrierbereich von 0,49 mg Propylenoxid/l Desorptionslösung (entsprechend einer Luftkonzentration von 0,42 mg Propylenoxid/m³) ermittelt.

Die Bestimmungsgrenze für Propylenoxid beträgt 0,13 mg/m³ für 6 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum. Dies entspricht einer Masse von Propylenoxid auf dem Adsorptionsröhrchen von 0,8 µg.

5.3 *Selektivität*

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

6 **Bemerkungen**

Die beaufschlagten Proben können ohne Verlust von adsorbiertem Propylenoxid mindestens 21 Tage bei Raumtemperatur gelagert werden.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann auch die Konzentration von Ethylen- und Butylenoxid in der Luft von Arbeitsbereichen bestimmt werden.

7 **Literatur**

- [1] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag, Berlin 1994
- [2] DIN EN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth Verlag, Berlin 1994