

213-508

DGUV Information 213-508



Verfahren zur Bestimmung von Epichlorhydrin

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

Impressum

Herausgegeben von:

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-6132

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 Juli 2019

DGUV Information 213-508 zu beziehen bei Ihrem zuständigen

Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Epichlorhydrin

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

Verfahren 02

Seite 5

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Adsorptionsröhrchen, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Epichlorhydrin – 02 – GC

(erstellt: Juli 2019, ersetzt Verfahren 01)

Eingeschränkt geeignete Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 4)

Verfahren 01

Seite 26

eingeschränkt geeignet – Kategorie E1¹⁾ – November 2018

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution

Epichlorhydrin – 01 – GC

(erstellt: Dezember 1983)

¹⁾ Genügt nicht den aktuellen Anforderungen an die Validierung nach DIN EN 482 (Ausgabe 2015).

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 den aktuellen Anforderungen

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 Tenax TA, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Epichlorhydrin in Arbeitsbereichen.

Für folgenden Stoff ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxypropan)	106-89-8	92,53

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte und Chemikalien	8
1.1 Geräte	8
1.2 Chemikalien	9
1.3 Lösungen	9
2 Probenahme	14
3 Analytische Bestimmung	15
3.1 Thermodesorptionsbedingungen	15
3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen	16
4 Auswertung	18
4.1 Kalibrierung	18
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	18
5 Beurteilung des Verfahrens	19
5.1 Präzision und Wiederfindung	19
5.2 Versuche zum Durchbruchvolumen	20
5.3 Bestimmungsgrenze	21
5.4 Lagerfähigkeit	22
5.5 Selektivität	22
5.6 Messunsicherheit	23
6 Literatur	24

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit 200 mg Tenax TA gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend wird das abgeschiedene Epichlorhydrin thermisch desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von Prüfgasen oder methanolischen Lösungen, die Epichlorhydrin enthalten.

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,047 µg
relativ: 0,039 mg/m³ für 1,2 l Probeluftvolumen

Messbereich: Von 0,039 mg/m³ bis 16,7 mg/m³ für 1,2 l Probeluftvolumen.

Selektivität: Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse sind bei Bedarf durch Einsatz eines Massenspektrometers (MSD) eliminierbar.

Vorteile: Personengetragene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe
Volumenstrommessgerät
Adsorptionsröhrchen gefüllt mit 200 mg Tenax TA
Thermodesorber, Gaschromatograph mit FID
(bei Bedarf MSD)

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 – 40 ml/min, z. B. PP1, Fa. Gilian, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm x 90 mm, 5 mm innerer Durchmesser), gefüllt mit 200 mg Tenax TA, das zwischen zwei Metallsieben fixiert ist (z. B. Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau). Vor der Benutzung werden die Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 280 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit Swagelok-Kappen verschlossen.
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE-Kappen)
- ¼-Zoll-Swagelok-Verschraubung mit PTFE-Konen zum Verbinden von zwei Adsorptionsröhrchen

Für die Analyse:

- Kolbenhubpipette, z. B. Microman M1000, Fa. Gilson International, 65555 Limburg an der Lahn
- Mikroliterspritzen mit Volumen von 5 und 10 µl, z. B. Fa. Hamilton, Bezug über Fa. Duratec, 68766 Hockenheim
- Messkolben 50 ml, 100 ml
- dynamische Prüfgasapparatur
- Spritzenpumpe (Diluter/Dispenser), z. B. Microlab M, Fa. Hamilton, Bezug über Fa. Duratec
- Thermodesorber, Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und optional massenselektivem Detektor (MSD) optional Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, Bestell-Nr. GC 08194-40, Fa. Gerstel, 45473 Mülheim an der Ruhr

1.2 Chemikalien

- Epichlorhydrin, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Methanol, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Fa. Merck
- optional: Prüfgas 20 ppm 4-Bromfluorbenzol in Stickstoff (interner Standard für MS-Quantifizierung)
- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:
 - Helium, Reinheit 99,996 %
 - Wasserstoff, Reinheit 99,999 %
 - synthetische Druckluft, kohlenwasserstofffrei, Taupunkt kleiner $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - Stickstoff, Reinheit 99,999 %

1.3 Lösungen

Epichlorhydrin-Stammlösung

Lösung von 22,9 g Epichlorhydrin/l Methanol.

In einem 50-ml-Messkolben wird 1 ml Epichlorhydrin auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und der Messkolben zur Aufbewahrung in den Kühlschrank gestellt.

Diese Lösung wird zur Herstellung eines Prüfgases verwendet, aus dem Kalibrierstandards entnommen werden.

Epichlorhydrin-Kalibrierlösungen

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen werden in drei 100-ml-Messkolben, die eine Vorlage von Methanol enthalten, Volumina von 50, 5 und 0,5 ml der Stammlösung dosiert und mit Methanol zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen werden zur Flüssigdotierung von Kalibrierstandards verwendet.

Tabelle 1 Konzentrationen an Epichlorhydrin in den Kalibrierlösungen in g/l

Kalibrierlösung	I	II	III
Epichlorhydrin	11,45	1,145	0,1145

Bei +4 °C bis +8 °C gelagert sind die Stammlösung und die Kalibrierlösungen mindestens 3 Monate haltbar.

Kalibrierstandards

Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (siehe Abbildung 1) [1]. Steht eine solche Apparatur nicht zur Verfügung, erfolgt die Herstellung der Kalibrierproben durch Injektion von methanolischen Lösungen auf Adsorptionsröhrchen.

Herstellung mittels Prüfgas

Die Stammlösung (siehe Abschnitt 1.3.1) wird in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 120 µl/h in einen mit 500 ml/min fließenden Grundgasstrom kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 695 ml/min) wird anschließend die gewünschte Konzentration eingestellt. Mit Tenax TA gefüllte Adsorptionsröhrchen werden saugseitig an die Spritzenpumpe angeschlossen und Aliquote im Bereich von 1 ml bis 500 ml von diesem Kalibriergas darüber gesaugt. Dabei ergibt sich bei einem Gesamtvolumenstrom von 1195 ml/min eine Prüfgaskonzentration von 38,4 µg/m³. Die daraus resultierenden Kalibriermassen (Masse pro Probe) sind in Tabelle 2 aufgeführt.