

## **Verfahren zur Bestimmung von Vinylchlorid**

Von den Unfallversicherungsträgern  
anerkannte Messverfahren zur Feststellung  
der Konzentrationen krebserzeugender,  
keimzellmutagener oder reproduktionstoxi-  
scher 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 13001-9876  
E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)  
Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)

**Arbeitsgruppe Analytik**  
im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,  
Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV

**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](mailto:analytik@bgrci.de)

Ausgabe November 2019

DGUV Information 213-512 zu beziehen bei Ihrem zuständigen  
Unfallversicherungsträger oder unter [www.dguv.de/publikationen](http://www.dguv.de/publikationen)

# Verfahren zur Bestimmung von Vinylchlorid

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

## **Verfahren 03**

*Seite 5*

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Carbograph/Carboxen, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Vinylchlorid – 03 – Thermodesorption/GCMS

(erstellt: November 2019)

---

**Eingeschränkt geeignete Verfahren** (Erläuterungen siehe Seite 4)

## **Verfahren 02**

*Seite 28*

*eingeschränkt geeignet – Kategorie E1 – November 2018*

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie nach Desorption

Vinylchlorid – 02 – DRGC

(erstellt: Oktober 1992)

---

**Zurückgezogene Verfahren** (Erläuterungen siehe Seite 4)

## **Verfahren 01**

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution

Vinylchlorid – 01 – GC

(erstellt: Oktober 1992)

## **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 <https://analytik.bgrci.de>

## Verfahren 03

### Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Carbograph/ Carboxen, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Vinylchlorid in Arbeitsbereichen.

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

Für folgenden Stoff ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Vinylchlorid (Chlorethen)	75-01-4	62,5

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>9</b>
1.1 Geräte .....	9
1.2 Chemikalien .....	10
1.3 Herstellung der Trockenröhrchen .....	11
1.4 Prüfgase und Kalibrierstandards .....	11
<b>2 Probenahme</b> .....	<b>15</b>
<b>3 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>16</b>
3.1 Thermodesorptionsbedingungen .....	16
3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen .....	17
<b>4 Auswertung</b> .....	<b>19</b>
4.1 Kalibrierung .....	19
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses .....	19
<b>5 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>20</b>
5.1 Präzision und Wiederfindung .....	20
5.2 Durchbruchsvolumen .....	21
5.3 Bestimmungsgrenze .....	21
5.4 Lagerfähigkeit .....	22
5.5 Selektivität .....	23
5.6 Messunsicherheit .....	24
5.7 Bemerkungen .....	24
<b>6 Literatur</b> .....	<b>26</b>

# Kurzfassung

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

## Messprinzip:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Kohlenstoffruß und Kohlenstoffmolekularsieb gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Zur Abscheidung von störender Luftfeuchte ist ein Trockenröhrchen vorgeschaltet.

Anschließend wird das abgeschiedene Vinylchlorid thermisch desorbiert. Nach gaschromatographischer Trennung und Aufteilung des Eluates mittels Ausgangssplitter kann das Vinylchlorid mit massenspektrometrischem Detektor (MSD) und Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt werden. Dabei ist die Bestimmung mittels MSD dem FID vorzuziehen, da beim MSD eine niedrigere Bestimmungsgrenze und ein weitestgehend störungsfreies Messsignal vorliegen.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von Prüfgasen nach der Methode des internen (MSD) Standards.

Das Verfahren ist für ein Probeluftvolumen von 1,2l ausgearbeitet und erfasst dabei Vinylchlorid-Konzentrationen bis 4,4 mg/m<sup>3</sup>. Beim Vorliegen höherer Vinylchlorid-Konzentrationen kann durch Verringerung des Probeluftvolumens auf 0,3l eine Vinylchlorid-Konzentration bis 18 mg/m<sup>3</sup> erfasst werden.

## Bestimmungsgrenze:

absolut: 0,000275 µg

relativ: 0,00023 mg/m<sup>3</sup> für 1,2l Probeluftvolumen

<b>Messbereich:</b>	Von 0,00023 mg/m <sup>3</sup> bis 4,5 mg/m <sup>3</sup> für 1,2 l Probeluftvolumen bzw. 0,00091 mg/m <sup>3</sup> bis 17,8 mg/m <sup>3</sup> für 0,3 l Probeluftvolumen.
<b>Selektivität:</b>	Hoch durch Einsatz eines Massenspektrometers.
<b>Vorteile:</b>	Personengetragene und selektive Messungen möglich.
<b>Nachteile:</b>	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
<b>Apparativer Aufwand:</b>	Pumpe Volumenstrommessgerät Mehrbetttröhrchen Typ SVI Thermodesorber, Gaschromatograph mit FID und 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 z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- Röhrchenkonditionierer TC-20, Markes International GmbH, 63065 Offenbach am Main
- Mehrbettröhrchen Typ Soil Vapour Intrusion (SVI) aus Edelstahl (6,3 mm x 90 mm, 5 mm innerer Durchmesser), gefüllt mit Kohlenstoffruß und Kohlenstoffmolekularsieb, z. B. Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Bestell-Nr. N9306277<sup>1)</sup>
- SVI Tube Konfiguration: 125 mg Carbograph 2, 125 mg Carbograph 1 plus 65 mg Carboxen 1003, die Adsorbenschichten sind getrennt durch 3 mm Glaswollpfropfen, Carbograph 2 entspricht Carbopack C, Carbograph 1 entspricht Carbopack B
- leere Glasröhrchen (6,3 mm x 90 mm, 4 mm innerer Durchmesser), z. B. Fa. PerkinElmer, Bestell-Nr. L4071594
- Fixierstopfen für Rohre mit 4 mm innerem Durchmesser, Fa. Gerstel, 45473 Mühlheim an der Ruhr, Bestell-Nr. 008980-010-00
- Verschlusskappen aus Messing für Transport und Lagerung, 1/4-Zoll-Swagelok mit PTFE-Dichtungen, z. B. Fa. PerkinElmer, Bestell-Nr. 0990-8851
- Verschlusskappen aus PTFE für die Analyse, z. B. Fa. PerkinElmer, Bestell-Nr. N620-0119
- 1/4-Zoll-Swagelok-Verschraubung mit PTFE-Konen zum Verbinden von Trockenröhrchen und Adsorptionsröhrchen, Fa. Swagelok, 63477 Maintal-Dörnigheim, Bestell-Nr. SS-400-6

---

<sup>1)</sup> Bei den Adsorptionsröhrchen handelt es sich um mehrere hintereinander angeordnete Adsorbentien mit steigender Adsorptionsstärke, deswegen muss bei der Probenahme auf die korrekte Probenahmerichtung geachtet werden.

Für die Analyse:

- Spritzenpumpe (Diluter/Dispenser), z. B. Microlab M, Fa. Hamilton, Bezug z. B. über Fa. DURATEC Analysetechnik GmbH, 68766 Hockenheim
- Thermodesorber mit Gasdosierschleife (für internen Standard), Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und/oder massenselektivem Detektor (MSD)
- Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, Fa. Gerstel, Bestell-Nr. GC 08194-40, Teilungsverhältnis: 1:1 (FID/MSD)

## 1.2 Chemikalien

- Lithiumchlorid zur Analyse, z. B. Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Bestell-Nr. 105679
- Chromosorb W-AW (60-80 mesh), z. B. Fa. CS, 52379 Langerwehe
- destilliertes Wasser
- silanierte Glaswolle, z. B. Fa. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. 0009798
- Prüfgas Vinylchlorid in Stickstoff, ca. 10 ppm, z. B. Fa. AirLiquide Deutschland GmbH, 40235 Düsseldorf
- Prüfgas 4-Bromfluorbenzol in Stickstoff, ca. 10 ppm (BFB, interner Standard), z. B. Fa. Praxair Deutschland GmbH, 64584 Biebesheim

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen und des Röhrenkonditionierers:

- Helium, Reinheit 99,996 %
- Wasserstoff, Reinheit 99,999 %
- synthetische Druckluft, kohlenwasserstofffrei, Taupunkt kleiner  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Stickstoff, Reinheit 99,999 %

### **1.3 Herstellung der Trockenröhrchen**

Es werden 6,5 g Lithiumchlorid in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und in einer Porzellanschale mit 10 g Chromosorb W-AW vermischt. Nach Homogenisierung wird bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

Es werden 165 mg der Mischung entsprechend 65 mg Lithiumchlorid in ein Adsorptionsröhrchen aus Glas gegeben. Zur Fixierung werden von beiden Seiten Stopfen aus silanisierter Glaswolle und Fixierstopfen verwendet. Bei einem Volumenstrom von 60 ml/min beträgt der Strömungswiderstand der Kombination Trockenröhrchen/Adsorptionsröhrchen weniger als 10 hPa, wenn die Trockenröhrchen nicht zu dicht gepackt wurden.

Vor der Probenahme werden die Trockenröhrchen über 20 min bei 120 °C im Röhrchenkonditionierer mit einem Stickstoffstrom von 50 ml/min vorbereitet. Anschließend werden sie mit Swagelok-Kappen dicht verschlossen.

### **1.4 Prüfgase und Kalibrierstandards**

Die Kalibrierung erfolgt mit einem Prüfgas einer Konzentration von ca. 10 ppm Vinylchlorid in Stickstoff. Dieses wird entweder unverdünnt (Prüfgas 1) oder mit synthetischer Druckluft dynamisch gemischt (Prüfgas 2) verwendet [1].

SVI-Röhrchen werden saugseitig an die Spritzenpumpe angeschlossen und verschiedene Aliquote von 1 ml bis 200 ml des Prüfgases 1 darüber gesaugt. Dabei ergeben sich für die in Tabelle 1 aufgeführten Prüfgaskonzentrationen die zugehörigen Kalibriermassen.

Vom Prüfgas 2 wurden Aliquote von 1 bis 10 ml über die SVI-Röhrchen zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze gesaugt.

**Tabelle 1** Prüfgaskonzentrationen und Kalibriermassen

Prüfgas	1	2
Verdünnungsfaktor	1	231
Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ] bei 20 °C und 1013 hPa	26,7	0,116
Probenahmevervolumen [ml]	Masse pro Probe [µg]	
1	0,0267	0,000116
2	0,0533	0,000231
3	0,0800	0,000347
4	0,107	0,000462
5	0,133	0,000578
6	0,160	0,000693
7	0,187	0,000809
8	0,213	0,000924
9	0,240	0,00104
10	0,267	0,00116
20	0,533	
30	0,800	
40	1,07	
50	1,33	
60	1,60	
70	1,87	
80	2,13	

Prüfgas	1	2
Verdünnungsfaktor	1	231
90	2,40	
100	2,67	
150	4,0	
200	5,33	

Die Kalibrierproben von Prüfgas 1 entsprechen bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2l bzw. 0,3l den Konzentrationen wie in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2** Konzentrationen an Vinylchlorid in den Kalibrierproben aus Prüfgas 1 in mg/m<sup>3</sup> (bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2l und 0,3l)

Volumen Prüfgas 1 [ml]	Vinylchlorid-Masse pro Probe [µg]	Vinylchlorid-Konzentration bei 1,2 l [mg/m <sup>3</sup> ]	Vinylchlorid-Konzentration bei 0,3 l [mg/m <sup>3</sup> ]
1	0,0267	0,0223	0,0890
2	0,0533	0,044	0,178
3	0,0800	0,067	0,267
4	0,107	0,089	0,357
5	0,133	0,111	0,443
6	0,160	0,133	0,533
7	0,187	0,156	0,623
8	0,213	0,178	0,710
9	0,240	0,200	0,800

Volumen Prüfgas 1 [ml]	Vinylchlorid-Masse pro Probe [µg]	Vinylchlorid-Konzentration bei 1,2 l [mg/m³]	Vinylchlorid-Konzentration bei 0,3 l [mg/m³]
10	0,267	0,223	0,890
20	0,533	0,444	1,78
30	0,800	0,667	2,67
40	1,07	0,892	3,57
50	1,33	1,11	4,43
60	1,60	1,33	5,33
70	1,87	1,56	6,23
80	2,13	1,78	7,10
90	2,40	2,00	8,00
100	2,67	2,23	8,90
150	4,00	3,33	13,3
200	5,33	4,44	17,8

## 2 Probenahme

Zur Probenahme werden vorbehandelte Adsorptionsröhrchen mit vorgeschalteten Trockenröhrchen eingesetzt (siehe Abschnitte 1.1 und 1.3). Zu Beginn der Probenahme werden die Verschlusskappen entfernt, das Trockenröhrchen mit Hilfe der Swagelok-Verschraubung mit dem Adsorptionsröhrchen verbunden, welches anschließend an die Probenahmepumpe angeschlossen wird.

Bei einem Volumenstrom von 20 ml/min beträgt die empfohlene Probenahmedauer 60 Minuten, was einem Probeluftvolumen von 1,2 l entspricht. Davon abweichende Probenahmezeiten für kürzere oder längere Zeiträume, wie z. B. 30 Minuten oder 4 Stunden, sind möglich, dabei ist der Volumenstrom an die angestrebte Probenahmedauer anzupassen. Wird mit Vinylchlorid-Konzentrationen über 4,5 mg/m<sup>3</sup> gerechnet, ist das angestrebte Probeluftvolumen auf 0,3 l zu reduzieren. Damit können Konzentrationen bis 17,8 mg/m<sup>3</sup> bestimmt werden.

Die für die Bestimmung der Konzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll vermerkt.

Zur Probenahme werden die Pumpe und die Röhrchenkombination von der Person während der Tätigkeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit Swagelok-Verschraubungen verschlossen. Das Trockenröhrchen wird ebenfalls verschlossen und muss vor einer weiteren Verwendung bei 120 °C im Stickstoffstrom (siehe Abschnitt 1.3) konditioniert werden.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer als 5 %, wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [6]).

### 3 Analytische Bestimmung

#### 3.1 Thermodesorptionsbedingungen

Die Adsorptionsröhrchen werden mit Desorptionskappen versehen und in den Autosampler überführt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Mehrbett-röhrchen in umgekehrter Probenahmerichtung im Thermodesorber erhitzt werden. Vor der Desorption wird der interne Standard mit Hilfe einer Gasdo-sierschleife auf das bereits belegte Röhrchen überführt. Danach werden die adsorbierten Komponenten mittels Trägergas in eine mit Tenax TA gepackte Kühlfalle überführt. Nach der Desorption des Adsorptionsröhrchens wird die Kühlfalle erhitzt, sodass das Vinylchlorid und der interne Standard auf die Trennsäule gelangen.

Am Thermodesorber werden folgende apparative Bedingungen eingestellt:

Gerät:	Turbomatrix 650 (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	300 °C
Desorptionszeit:	10 min
Ventiltemperatur:	220 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Überführungsleitung:	1,5 m desaktivierte unbelegte Kapillare, ID 0,32 mm
Kühlfalle (Adsorption):	-30 °C
Kühlfalle (Injektion):	280 °C
Kühlfallenfüllung:	20 mg Tenax TA
Heizrate:	40 °C/s
Trägergas:	Helium
Trägergasfluss:	1,7 ml/min
Split (vor der Kühlfalle):	0 ml/min (Input Split)

Fluss (über die Kühlfalle): 30 ml/min (Desorb Flow)  
 Split (nach der Kühlfalle): 10 ml/min (Output Split)  
 Trockenspülphase: 1 min bei Raumtemperatur mit 50 ml/min  
 Gasdosierschleife (Zubehör zum Internen Standard):  
     Volumen: 5 ml  
     Fülldauer: 2 min  
     Equilibrierdauer: 2 min  
     Überspülzeit: 2 min  
     Spülfluss: 50 ml/min

## 3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

### GC-Bedingungen

Gerät: Gaschromatograph Clarus 600 mit Flammenionisationsdetektor (FID) und massenselektivem Detektor (MSD) Clarus 600T, Fa. PerkinElmer LAS

Säule: Material: Quarzkapillare  
 stationäre Phase: DB-624 (6 % Cyanopropylphenylpolysiloxan und 94 % Dimethylpolysiloxan)  
 Länge: 30 m  
 Innendurchmesser: 0,25 mm  
 Filmdicke: 1,4 µm

Eluatstromteiler: Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler,  
 Bestell-Nr. GC 08194-40, Fa. Gerstel, Teilungsverhältnis: 1 : 1 (FID/MSD)

Detektortemperatur (FID): 320 °C

Detektorgase: Wasserstoff (45 ml/min), synthetische Luft (450 ml/min)

Temperaturprogramm: 10 min bei 35 °C, mit 10 °C/min auf 240 °C, 10 min

**MS-Bedingungen**

Temperaturen: Ionenquelle: 180 °C  
Transferleitung: 200 °C

Art der Ionisierung: Elektronenstoß (EI)

Ionisierungsenergie: 70 eV

Massenbereich:  
Interner Standard (BFB): Fullscan-Messung: 35 – 520 amu (zur Auswertung wird die Summe der Massen 95, 174 und 176 herangezogen)

Vinylchlorid: SIM-Messung: m/z 62  
Dwell time (sec): 0,400  
Inter-Channel Delay (sec): 0,005

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 1.4 hergestellten Kalibrierstandards werden wie in Abschnitt 3 beschrieben analysiert. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächenverhältnisse des SIM-Signales von Vinylchlorid zu der Fläche der Summe der Massen 95, 174 und 176 des Fullscan-Signals von BFB gegen die jeweiligen Belegungsmassen aufgetragen (vergleiche Tabelle 1). Die Kalibrierfunktion im untersuchten Konzentrationsbereich ist linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden.

### 4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächenverhältnisse wird unter Berücksichtigung der Masse des internen Standards aus der Kalibrierkurve die zugehörige Masse  $m$  in  $\mu\text{g}$  je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration  $c$  errechnet sich nach folgender Gleichung:

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

Es bedeuten:

$c$  = Massenkonzentration an Vinylchlorid in der Luft in  $\text{mg}/\text{m}^3$

$m$  = Masse an Vinylchlorid in der Analysenprobe in  $\mu\text{g}$

$V$  = Probeluftvolumen in Liter

$\eta$  = 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 Wiederfindung wurden für 4 Konzentrationen (siehe Tabelle 3) bestimmt, dazu wurde das Prüfgas 1 (siehe Abschnitt 1.4) verwendet.

Von diesem Prüfgas wurden mit der Spritzenpumpe jeweils 6 Proben mit Prüfgasaliquoten (siehe Tabelle 3) über die Röhrenkombination Trockenröhren/Mehrbettrohrrchen mit einem Volumenstrom von 25 ml/min bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C gesaugt. Anschließend wurden 1,2 l saubere Luft mit einer relativen Luftfeuchte von über 80 % durch das Röhrrchen gesaugt. Die Aufarbeitung und analytische Bestimmung erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben. Aufgrund einer Blindwertproblematik am FID erfolgte die Auswertung ausschließlich über den MSD.

**Tabelle 3** Vinylchlorid-Massen bei der Validierung mit Prüfgas 1

Probenserie	Probenahmebedingungen	Prüfgasaliquot [ml]	Vinylchloridmasse [µg]	Vinylchloridkonzentration bezogen auf 1,2 l [mg/m³]
1	24 °C, 999 hPa	10	0,260	0,216
2	22 °C, 999 hPa	60	1,57	1,31
3	23 °C, 1000 hPa	100	2,61	2,17
4	22 °C, 1026 hPa	200	5,37	4,47

**Tabelle 4** Präzision und Wiederfindung (MSD)

Vinylchlorid-Masse [µg]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindung [%]
0,243	8,0	93
1,46	3,3	93
2,43	2,7	93
5,37	9,3	94

Die mittlere Wiederfindung beträgt bei Auswertung mit MSD 93 %.

## 5.2 Durchbruchsvolumen

Der für die Adsorption von Vinylchlorid verwendete Röhrchentyp SVI wurde speziell für die Bestimmung von Luftschadstoffen nach der EPA-Methode TO-17 entwickelt [3]. Dabei wurde die Adsorbentienkombination so gewählt, dass bei Einhaltung eines Probeluftvolumens von 10 l nicht mit einem Durchbruch des adsorbierten Vinylchlorids gerechnet werden muss.

Bei Laborversuchen mit Luftvolumina bis 5 l konnten keine Durchbrüche beobachtet werden.

## 5.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen für den MSD wurden in Anlehnung an die DIN 32645 [4] nach der Kalibriergeradenmethode mit jeweils 10 Prüfgasstandards ermittelt. Dazu wurde das Prüfgas 2 verwendet.

**Tabelle 5** Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode (P=95 % und k=3)

Substanz	Prüfgaskonzentration [mg/m³]	Massenbereich [µg]	Bestimmungsgrenzen	
		von – bis	absolut [µg]	relativ* [mg/m³]
Vinylchlorid	0,116	0,000116 – 0,00116	0,00027	0,00023

\* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2l

## 5.4 Lagerfähigkeit

Die Ermittlung der Lagerfähigkeit erfolgte mit jeweils sechs beaufschlagten Probenträgern mit Prüfgas 1 (siehe Abschnitt 1.4). Dabei wurden 10 ml, 100 ml und 200 ml des Prüfgases mit einem Volumenstrom von 25 ml/min über die Röhrchenkombination gezogen und anschließend 1,2l saubere Luft einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % mit einem Volumenstrom von 20 ml/min darüber gesaugt. Dabei entsprechen unter den Probenahmebedingungen (T=23 °C, p=995 hPa) 10 ml Prüfgas bei einem theoretischen Probeluftvolumen von 1,2l einer Vinylchlorid-Konzentration von 0,216 mg/m³. 100 ml Prüfgas entsprechen bei einem Probeluftvolumen von 1,2 bzw. 0,3l (T=23 °C, p=997 hPa) einer Vinylchlorid-Konzentration von 2,16 bzw. 8,66 mg/m³. 200 ml Prüfgas entsprechen bei einem Probeluftvolumen von 1,2 bzw. 0,3l (T=23 °C, p=1023 hPa) einer Vinylchlorid-Konzentration von 4,44 bzw. 17,8 mg/m³.

Anschließend wurden die Mehrbettröhrchen an beiden Enden mit Swagelok-Verschraubungen verschlossen. Die Lagerung der beaufschlagten Röhrchen erfolgte bei Raumtemperatur.

Die Aufarbeitung und analytische Bestimmung erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben.

Die Untersuchungen für die Aliquote von 10 und 100 ml wurden über Zeiträume von 2 und 4 Wochen durchgeführt, für die Versuchsreihe mit 200 ml Prüfgas wurde ein Zeitraum von 2 Wochen gewählt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6** Lagerfähigkeit

Substanz	Wiederfindung				
	Lagerdauer [Wochen]	Masse [ $\mu\text{g}$ ]	$\eta$ (n=3)	mittlere $\eta$	
Vinylchlorid	2	0,26	0,246	0,95	0,97
	4		0,205	0,79	
	2	2,6	2,64	1,02	
	4		2,26	0,87	
	2	5,3	5,1	0,96	

Die mittlere Wiederfindung für eine verlustfreie Lagerdauer von 2 Wochen beträgt 97%.

## 5.5 Selektivität

Die Selektivität hängt vor allem von der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Trennsäule bewährt. Die Bestimmung mittels FID kann durch Substanzen gleicher Retentionszeit gestört werden. Bei Auswertung mit dem massenspektrometrischen Detektor werden diese Störungen zum größten Teil eliminiert.

## 5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [2] ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens 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 beträgt über den gesamten Messbereich 15 % (siehe Tabelle 7).

**Tabelle 7** Erweiterte Messunsicherheiten

Vinylchlorid-Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	0,216	1,31	2,17	4,47
U (%)	15	15	15	15

## 5.7 Bemerkungen

Das Verfahren wurde im Rahmen der Beurteilung von Raumluft, die durch Altlasten von Chlorkohlenwasserstoffen beeinflusst werden kann, erarbeitet. Dabei wurden neben Vinylchlorid auch andere leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LHKW) berücksichtigt.

Für die Messung der einzelnen LHKW wurden substanzspezifische Messparameter im SIM-Modus gewählt. Es ergaben sich dabei Bestimmungsgrenzen, wie sie in Tabelle 8 aufgeführt sind.

Durch die Verwendung des Trockenrohres wird der Großteil der Luftfeuchtigkeit auf dem Trockenrohr abgeschieden. Das Trockenrohr selbst lässt die

flüchtigen Komponenten ungehindert passieren, die verbleibende relative Luftfeuchte der Probeluft liegt am Ausgang des Trockenrohres während der Probenahme unter 11% relativer Luftfeuchte.

**Tabelle 8** Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von LHKW bei einem Probeluftvolumen von 2,4 l und Detektion mit MSD

Komponente*	Nachweisgrenze [µg/m <sup>3</sup> ]	Bestimmungsgrenze [µg/m <sup>3</sup> ]
1,1-Dichlorethen	0,07	0,24
Dichlormethan	0,09	0,30
trans-1,2-Dichlorethen	0,08	0,27
1,1-Dichlorethan	0,07	0,24
cis-1,2-Dichlorethen	0,10	0,33
Trichlormethan	0,08	0,28
1,1,1-Trichlorethan	0,12	0,38
Tetrachlormethan	0,11	0,37
1,2-Dichlorethan	0,10	0,34
Trichlorethen	0,12	0,38
1,1,2-Trichlorethan	0,12	0,38
Tetrachlorethen	0,11	0,35

\* Auflistung in der Elutionsreihenfolge

## 6 Literatur

- [1] DIN EN ISO 6145-1:2008-11  
Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 1: Kalibrierverfahren (ISO 6145-1:2003); Deutsche Fassung EN ISO 6145-1:2008  
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [2] DIN EN 482:2015-12  
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015  
Beuth Verlag, Berlin 2015
- [3] CARO Analytical Services/PerkinElmer  
Optimizing sampling and analytical parameters for soil vapour samples using automated thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry (ATDGC/MS)  
<http://www.caro.ca/Documents/Thermal%20Desorption%20Optimization%20for%20Soil%20Vapour,%20AIHce2009,%20CARO-SV.pdf> (besucht am 17.10.2018)
- [4] DIN 32645:2008-11  
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung  
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [5] DIN EN ISO 13137:2014-03  
Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013  
Beuth Verlag, Berlin 2014

- [6] DGUV Information 213-500  
Allgemeiner Teil  
DGUV, Berlin 2015
- [7] Institut für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV  
Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA  
Unter: [www.dguv.de/webcode/d140853](http://www.dguv.de/webcode/d140853) (besucht am 17.10.2018)
- [8] DIN EN ISO 16017-1:2001-10  
Innenraumlufte, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie – Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16017-1:2000); Deutsche Fassung EN ISO 16017-1:2000  
Beuth Verlag, Berlin 2001

Eingereicht durch Michael Tschickardt, Landesamt für Umwelt, Rheinland-Pfalz, Mainz.

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

# Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,  
Dampfraumgaschromatographie nach Desorption

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>30</b>
<b>1 Geräte, Chemikalien und Lösungen</b> .....	<b>31</b>
1.1 Geräte.....	31
1.2 Chemikalien und Lösungen.....	32
<b>2 Probenahme</b> .....	<b>34</b>
<b>3 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>35</b>
3.1 Probenaufbereitung.....	35
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen.....	35
<b>4 Auswertung</b> .....	<b>37</b>
4.1 Kalibrierung.....	37
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses.....	40
<b>5 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>41</b>
5.1 Genauigkeit.....	41
5.2 Bestimmungsgrenze.....	41
5.3 Selektivität.....	41
5.4 Wiederfindungsrate.....	41
<b>6 Bemerkungen</b> .....	<b>42</b>
<b>7 Literatur</b> .....	<b>43</b>

# Kurzfassung

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

## Messprinzip:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte Vinylchlorid wird mit Dimethylacetamid/Wasser (3:1) desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie (DRGC) analysiert. Die Auswertung wird nach der Methode des internen Standards (Diethylether) unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) durchgeführt.

## Technische Daten

### Bestimmungsgrenze:

relativ:  $0,03 \text{ mg/m}^3$  an Vinylchlorid für 7 l Probeluft, das entspricht  $0,2 \mu\text{g}$  Vinylchlorid je Aktivkohleröhrchen.

### Selektivität:

Infolge von Störkomponenten sind 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, nur eine Messung möglich.

### Apparativer Aufwand:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,  
Aktivkohleröhrchen,  
Dampfraumgaschromatograph mit FID.

# 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

## 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

- Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger (z.B. Compur 4903 oder Du Pont Modell S 30),
- Gassammelgefäß (Gasmaus, die einige PTFE<sup>1)</sup>-Schlauchstückchen enthält), ca. 300 ml mit PTFE-Spindelhähnen und seitlichem Stutzen,
- Manometer,
- 20-ml-Injektionsflaschen (effektives Volumen ca. 23 ml) mit PTFE-kaschiertem Septum und Aluminiumverschlußkappe,
- Vorrichtung zum Verschließen der Injektionsflaschen,
- Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlezonen von ca. 100 mg und 50 mg),
- Verschlußkappen für die geöffneten Aktivkohleröhrchen.

Für die analytische Bestimmung:

- Dampfraumgaschromatograph mit FID und Probenthermostat mit "constant mode"-Thermostatisierung, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum und Rückspüleinrichtung (back flush), z.B. Sigma 2000 mit HS 100 von Perkin Elmer,
- Linienschreiber und/oder Labordatensystem, z.B. Labordatensystem 3350 A von Hewlett-Packard,
- Mikroliterspritzen, gasdicht, z.B. Hamilton 1001 LTN, 1750 N und 1725 N.

---

<sup>1)</sup> Polytetrafluorethylen

## 1.2 Chemikalien und Lösungen

- Vinylchlorid, Reinheit > 99,95 %,
- N,N-Dimethylacetamid, p.a.,
- Diethylether, p.a. (interner Standard),
- vollentsalztes Wasser.

**Desorptionslösung:** Gemisch Dimethylacetamid/Wasser (3:1)

250 ml Wasser werden in einem 1 l-Meßkolben vorgelegt, mit Dimethylacetamid bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

**Diethylether-Stammlösung:**

Lösung von 100 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung

In einem 25-ml-Meßkolben werden 5 ml Desorptionslösung vorgelegt und etwa 25 mg Diethylether auf 0,1 mg genau gewogen, dazugegeben. Anschließend wird der Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

**Diethylether-Standardlösung:**

Lösung von 0,5 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung

500 µl der Stammlösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

**Vinylchlorid-Diethylether-Stammlösung:**

Lösung von 250 mg Vinylchlorid und 250 mg Diethylether in 100 ml Desorptionslösung

In eine 20 ml-Injektionsflasche werden 20 ml Desorptionslösung einpipettiert. Dazu werden 50 mg Diethyl-

ether auf 0,1mg genau zugewogen und die Injektionsflasche mit Septum und Bördelkappe verschlossen. Durch das Septum werden mit einer gasdichten Spritze 20-ml Vinylchlorid (ca. 50 mg) eindosiert und auf 0,1mg genau gewogen.

**Achtung!**

Die Nadelspitze der Spritze darf nicht in die Desorptionslösung eintauchen.

**Vinylchlorid-Diethyl-  
ether-Kalibrierlösung:** Lösung von 500 µg Vinylchlorid und 500 µg Diethyl-  
ether in 100 ml Desorptionslösung

100 µl der Stammlösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

**Vinylchlorid-  
Kalibriergas:** Gasmischung mit 4 bis 5 µg Vinylchlorid in 1ml Gas  
(bei 100 kPa)

In eine evakuierte 300-ml-Gasmaus mit angeschlossenem Manometer wird mit einer Mikroliterspritze 1 ml Vinylchlorid über den seitlichen Stutzen eindosiert. Anschließend wird mit Stickstoff ein Überdruck von ca. 100 kPa eingestellt.

Die Gasphase wird mit den in der Gasmaus befindlichen PTFE-Schlauchstückchen durchmischt. Bei der Entnahme des Kalibriergases stellt sich in der Spritze durch Druckausgleich Atmosphärendruck ein.

**Gas zum Betrieb des Gaschromatographen:**

Stickstoff,  
Wasserstoff,  
synthetische Luft.

## 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 kann zwischen 0,6 l/h und 0,9 l/h variiert werden. Das Probeluftvolumen soll 7 l nicht übersteigen.

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

## 3 Analytische Bestimmung

### 3.1 Probenaufbereitung

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird (getrennt in Meß- und Sicherheitszone) in je eine 20 ml-Injektionsflasche gegeben und 1 ml Diethylether-Standardlösung zugesetzt. Danach wird die Injektionsflasche mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen und im Probenthermostat 30 min. bei 70 °C thermostatisiert. Anschließend wird automatisch aus dem Dampfraum dosiert und ein Gaschromatogramm angefertigt (Arbeitsbedingungen siehe Abschnitt 3.2).

Um sicherzustellen, daß die verwendete Desorptionslösung, der Diethylether und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Gaschromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens mit 1 ml Diethylether-Standardlösung, wie für die analytische Bestimmung beschrieben, erstellt.

### 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

**Gerät:** Temperaturprogrammierbarer Gaschromatograph Perkin-Elmer, Modell Sigma 2000 mit FID, automatischer Dosiervorrichtung aus dem Dampfraum, Modell HS 100, Rückspüleinrichtung.

**Trennsäule:** Edelstahlrohr, gefüllt mit Carbopack B (60/80 mesh), das mit 1 % SP 1000 belegt ist, Länge 3 m, Innendurchmesser 2,4 mm. Zur Anwendung der Rückspülung ist die Säule in 1,0 m und 2,0 m unterteilt, wobei der kürzere Teil auf der Injektionsseite angeordnet ist.

**Trägergas:** Stickstoff 40 ml/min: 380 kPa,  
Rückspülung (back flush): 270 kPa.

**Detektorgase:** Wasserstoff 42 ml/min: 250 kPa,  
synthetische Luft 250 ml/min: 270 kPa.

**Temperaturen**

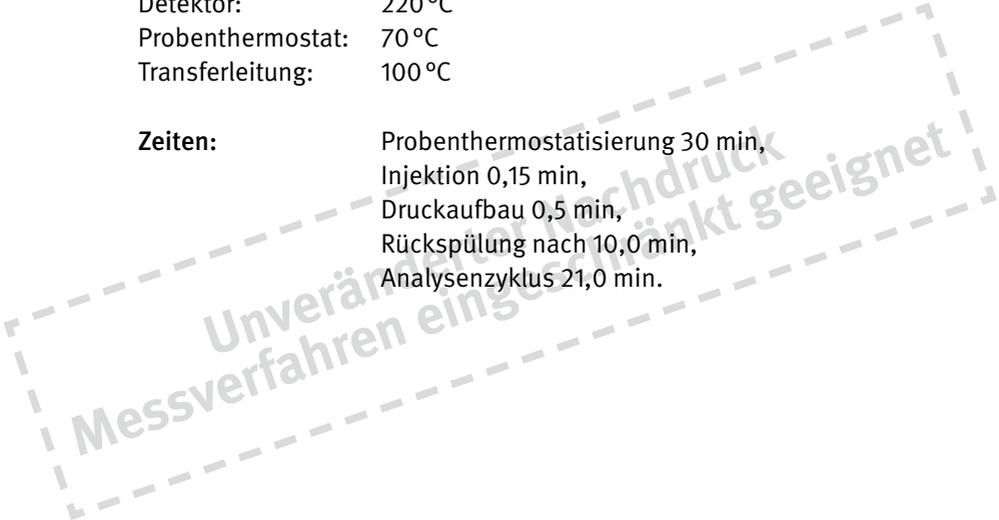
**Säule:** Mit Temperaturprogramm von 80 °C bis 90 °C mit  
3 °C/min, dann von 90 °C bis 170 °C mit 5 °C/min

**Detektor:** 220 °C

**Probenhermostat:** 70 °C

**Transferleitung:** 100 °C

**Zeiten:** Probenhermostatisierung 30 min,  
Injektion 0,15 min,  
Druckaufbau 0,5 min,  
Rückspülung nach 10,0 min,  
Analysenzyklus 21,0 min.



## 4 Auswertung

Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen.

### 4.1 Kalibrierung

Für die Quantifizierung und Verfahrensbeurteilung werden zwei Kalibrierfaktoren bestimmt.

Kalibrierfaktor  $f_k$ : Vinylchlorid-Diethylether und Desorptionslösung ohne Aktivkohle (2-Phasen Gleichgewicht)

Der Kalibrierfaktor  $f_k$  dient zur exakten Vinylchlorid-Gehaltsbestimmung in dem Kalibriergas;  $f_k$  wird unter Verwendung der Vinylchlorid-Diethylether-Kalibrierlösung bestimmt.

Kalibrierfaktor  $f_a$ : Vinylchlorid-Diethylether in Gegenwart von 100 mg Aktivkohle und Desorptionslösung (3-Phasen-Gleichgewicht)

Der Kalibrierfaktor  $f_a$  wird zur Bestimmung der Masse Vinylchlorid an der Aktivkohle benötigt.

Eine bekannte Masse Vinylchlorid aus dem Kalibriergas (Abschnitt 1.2) wird an der Aktivkohle adsorbiert und anschließend mit der Diethylether-Standardlösung desorbiert.

### Durchführung

Kalibrierfaktor  $f_k$  (2-Phasen-Gleichgewicht)

Eine Injektionsflasche wird mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen, anschließend 1ml Vinylchlorid-Diethylether-Kalibrierlösung eingebracht und die Lösung nach Abschnitt 3.2 analysiert.

Mit Hilfe der Vinylchlorid- und Diethylether-Peakflächen wird der Kalibrierfaktor  $f_k$  nach der Formel (1) berechnet

$$(1) f_k = \frac{A_{St} \cdot m_1}{A_1 \cdot m_{St}}$$

Es bedeuten:

- $f_k$  = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid,
- $A_1$  = Peakfläche für Vinylchlorid aus der Kalibrierlösung,
- $A_{St}$  = Peakfläche für Diethylether aus der Kalibrierlösung,
- $m_1$  = Vinylchlorid-Masse in mg in 1 ml Kalibrierlösung,
- $m_{St}$  = Diethylether-Masse in mg in 1 ml Kalibrierlösung.

Kalibrierfaktor  $f_a$  (3-Phasen-Gleichgewicht)

Die 100-mg-Zone eines Aktivkohleröhrchens wird in eine Injektionsflasche gefüllt. Diese wird mit Septum und Aluminiumkappe verschlossen und 1ml Vinylchlorid-Kalibriergas sowie 1ml Diethylether-Standardlösung zugesetzt. Anschließend wird nach Abschnitt 3.2 analysiert.

Mit Hilfe der Vinylchlorid- und Diethylether-Peakflächen wird der Kalibrierfaktor  $f_a$  nach der Formel (2) berechnet:

$$(2) f_a = \frac{A_{St} \cdot m_2}{A_2 \cdot m_{St}}$$

Es bedeuten:

$f_a$  = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid im 3-Phasen-Gleichgewicht,  
 $A_2$  = Peakfläche für Vinylchlorid aus dem Kalibriergas,  
 $A_{St}$  = Peakfläche für Diethylether aus der Diethylether-Standardlösung,  
 $m_2$  = Vinylchlorid-Masse in mg in 1 ml Kalibriergas,  
 $m_{St}$  = Diethylether-Masse in mg in 1 ml Diethylether-Standardlösung.

Vinylchlorid-Gehaltsbestimmung im Kalibriergas

Eine Injektionsflasche wird mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen. In diese werden 1 ml Vinylchlorid-Kalibriergas und 1 ml Diethylether-Standardlösung eindosiert. Anschließend analysiert man nach Abschnitt 3.2.

Die Masse Vinylchlorid in  $\mu\text{g}$  in 1 ml Kalibriergas wird über Diethylether als internem Standard unter Berücksichtigung des Kalibrierfaktors  $f_k$  nach Formel (3) berechnet:

$$(3) m_3 = \frac{f_k \cdot A_3 \cdot m_{St}}{A_{St}}$$

Es bedeuten:

$f_k$  = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid,  
 $m_3$  = Masse Vinylchlorid in  $\mu\text{g}$  in 1 ml Kalibriergas,  
 $m_{St}$  = Masse Diethylether in  $\mu\text{g}$  in 1 ml Standardlösung,  
 $A_3$  = Peakfläche für Vinylchlorid,  
 $A_{St}$  = Peakfläche für Diethylether.

## 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration in Vinylchlorid in der Probeluft in  $\text{mg}/\text{m}^3$  erfolgt nach der Formel (4):

$$(4) c_m = \frac{f_a \cdot A_i \cdot m_{St}}{A_{St} \cdot V}$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration  $c_V$  in  $\text{ml}/\text{m}^3$  aus  $c_m$  gilt, wenn  $c_V$  auf  $20^\circ\text{C}$  und  $1013 \text{ hPa}$  bezogen ist

$$(5) c_V = 0,385 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

- $c_m$  = Massenkonzentration von Vinylchlorid in der Probeluft in  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,
- $c_V$  = Volumenkonzentration von Vinylchlorid in der Probeluft in  $\text{ml}/\text{m}^3$  (ppm),
- $f_a$  = Kalibrierfaktor für Vinylchlorid im 3-Phasen-Gleichgewicht,
- $A_i$  = Peakfläche für Vinylchlorid,
- $A_{St}$  = Peakfläche für Diethylether,
- $m_{St}$  = Diethylether-Masse in  $\mu\text{g}$  in 1 ml Standardlösung,
- $V$  = Probeluftvolumen in l.

## 5 Beurteilung des Verfahrens

### 5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung des gesamten Meßverfahrens wurde für die Massenanteile 0,2 µg bis 4,5 µg Vinylchlorid pro Aktivkohleröhrchen (100 mg) aus 14 Messungen mit ca. 3 % bestimmt.

### 5.2 Bestimmungsgrenze

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,03 mg/m<sup>3</sup> an Vinylchlorid für 7 l Probeluft; das entspricht etwa 0,2 µg Vinylchlorid je Aktivkohleröhrchen unter Verwendung von 100 mg Aktivkohle und 1 ml Diethylether-Standardlösung.

### 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. Beim Vorliegen von Störkomponenten muß eine Säule mit anderer Trenncharakteristik verwendet werden.

### 5.4 Wiederfindungsrate

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate wurde unter den in Abschnitt 3.2 genannten Arbeitsbedingungen durchgeführt. Hierzu wurden Kalibriergasgemische entsprechend Abschnitt 1.2 hergestellt und mit einer gasdichten Spritze bekannte Volumina direkt in die Aktivkohleröhrchen dosiert. Anschließend wurden 3 bis 4 l synthetische Luft mit einer Pumpe durch die dotierten Aktivkohleröhrchen gesaugt. Im Bereich von 0,2 µg bis 4,5 µg Vinylchlorid lag die Wiederfindung > 95 %.

## 6 Bemerkungen

Das Gesamtverfahren ist unter Laborbedingungen bis zu einer Vinylchlorid-Konzentration von max. 140 mg/m<sup>3</sup> erprobt.

Die Lagerfähigkeit von Vinylchlorid in adsorbiertem Zustand ist begrenzt. Nach 2 bis 3 Tagen beginnt eine Migration von der Meßzone in die Sicherheitszone. Bei der getrennten Aufarbeitung der Sicherheitszone ist zu berücksichtigen, daß der Kalibrierfaktor für die Sicherheitszone geringfügig kleiner ist als der für die Meßzone. Zur Beurteilung des Meßergebnisses kann jedoch der Kalibrierfaktor für die Meßzone herangezogen werden.

Werden mehr als 25 % des Vinylchlorids in der Sicherheitszone gefunden, muß die Probenahme wiederholt werden. Über die Lagerfähigkeit von beaufschlagten Röhrchen siehe z. B. [1].

Für eine eventuelle quantitative Auswertung der Sicherheitszone des Aktivkohleröhrchens ist zu berücksichtigen, daß diese nur 50 mg Aktivkohle enthält und der Kalibrierfaktor  $f_a$  nicht verwendet werden kann. Bei Bedarf muß dieser Kalibrierfaktor wie in Abschnitt 4.1 bestimmt werden.

Unter den beschriebenen Verfahrensbedingungen ist es möglich, gleichzeitig 1,2-Dichlorethan zu bestimmen.

## 7 Literatur

- [1] Vandendriessche, S.; B. Griepink: The certification of benzene, toluene and m-xylene sorbed on tenax in tubes. CRM 112, Community Bureau of Reference, Commission of the European Communities, EUR 12308, 1989

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

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

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