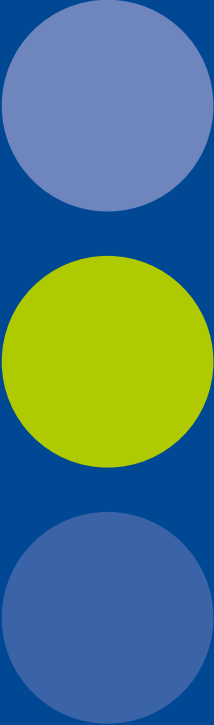


213-527

DGUV Information 213-527



Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid

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 13001-9876

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 Dezember 2019

DGUV Information 213-527 zu beziehen bei Ihrem zuständigen

Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid

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

Verfahren 06

Seite 6

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106, Gaschromatographie nach Thermodesorption
Ethylenoxid – 06 – GC
(erstellt: November 2017)

Verfahren 07

Seite 24

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure
Ethylenoxid – 07 – GC
(erstellt: Dezember 2019, ersetzt Verfahren 02)

Eingeschränkt geeignete Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 5)

Verfahren 04

Seite 40

eingeschränkt geeignet – Kategorie E2¹⁾

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor
Ethylenoxid – 04 – DRGC/MS
(erstellt: Oktober 2006)

¹⁾ Bestimmungsgrenze zur Überwachung der aktuellen Akzeptanzkonzentration nicht ausreichend

Zurückgezogene Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 5)

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie
Ethylenoxid – 01 – DRGC
oder Gaschromatographie nach Elution
Ethylenoxid – 01 – GC
(erstellt: Mai 1985; zurückgezogen)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure
Ethylenoxid – 02 – GC
(erstellt: Januar 1989, zurückgezogen)

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Amberlite XAD-4,
Gaschromatographie nach Thermodesorption
Ethylenoxid – 03 – GC
(erstellt: Mai 1993, zurückgezogen)

Verfahren 05

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz XAD-4,
Gaschromatographie nach Thermodesorption
Ethylenoxid – 05 – GC (Thermodesorption)
(erstellt: Oktober 2006, zurückgezogen)

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 06

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106, Gaschromatographie nach Thermodesorption

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

Name	Synonyme	CAS-Nummer	Summenformel	Molmasse
Ethylenoxid	Oxiran	75-21-8	C ₂ H ₄ O	44,05

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	8
1 Geräte und Chemikalien	9
1.1 Geräte	9
1.2 Chemikalien	9
1.3 Prüfgase und Kalibrierstandards	10
2 Probenahme	12
3 Analytische Bestimmung	13
3.1 Probenaufbereitung und Analyse	13
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen	14
4 Auswertung	15
4.1 Kalibrierung	15
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	15
5 Beurteilung des Verfahrens	16
5.1 Präzision und Wiederfindung	16
5.2 Durchbruchsvolumen	17
5.3 Bestimmungsgrenze	19
5.4 Lagerfähigkeit	19
5.5 Selektivität	20
5.6 Messunsicherheit	20
6 Literatur	22

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Ethylenoxid im Arbeitsbereich personengetragen und ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch zwei hintereinander angeordnete, mit 300 mg Chromosorb 106 gefüllte Adsorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend wird das abgeschiedene Ethylenoxid thermisch desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von zertifizierten Prüfgasen.

Bestimmungsgrenze: absolut: 3,0 ng
relativ: 0,015 mg/m³ für 200 ml Probeluftvolumen

Messbereich: 0,015 mg/m³ bis 3,27 mg/m³

Selektivität: Infolge von Störkomponenten zu hohe Werte möglich.

Vorteile: Personengetragene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe
Volumenstrommessgerät
Adsorptionsröhrchen gefüllt mit 300 mg Chromosorb 106
Thermodesorber, Gaschromatograph mit FID

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 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 300 mg Chromosorb 106 (60 – 80 mesh), das zwischen zwei Metallsieben fixiert ist, z. B. Fa. Restek, 61348 Bad Homburg. Vor der Benutzung werden die mit Chromosorb 106 gefüllten Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 120 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit Swagelok-Kappen versehen.
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE-Kappen).

Für die Analyse:

- Spritzenpumpe Hamilton Microlab 900 (Diluter/Dispenser), z. B. Fa. Duratec Analysentechnik GmbH, 68766 Hockenheim
- Thermodesorber, Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID)

1.2 Chemikalien

- Prüfgas, ca. 10 ppm Ethylenoxid in Stickstoff, Fa. Air Liquide Deutschland GmbH, 47809 Krefeld

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit 99,996 %
- Wasserstoff, Reinheit 99,999 %
- synthetische Druckluft, kohlenwasserstofffrei, Taupunkt kleiner –40 °C

1.3 Prüfgase und Kalibrierstandards

Für die Kalibrierung und die Methodvalidierung wird ein zertifiziertes Prüfgas der Konzentration von 11,9 ppm entsprechend 21,8 mg/m³ eingesetzt. Durch dynamisches Mischen dieses Prüfgases mit synthetischer Druckluft werden die erforderlichen Zielkonzentrationen der Prüfgase 2 und 3 hergestellt [1]. Mit Chromosorb 106 gefüllte Adsorptionsröhrchen werden saugseitig an die Spritzenpumpe angeschlossen und die in Tabelle 1 aufgeführten Volumina darüber gesaugt. Die daraus resultierenden Massen auf den Probenträgern und die Konzentrationen in der Probeluft bei einem Probeluftvolumen von 200 ml sind ebenfalls in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Prüfgaskonzentrationen und Kalibrierstandards

Prüfgas	1		2		3	
Verdünnungsfaktor	1		40		122	
Konzentration [mg/m ³] bei 20°C und 1013 hPa	21,8		0,544		0,179	
Volumen [ml]	Masse pro Probenträger und Konzentration in der Probeluft					
	m [ng]	c [mg/m ³]	m [ng]	c [mg/m ³]	m [ng]	c [mg/m ³]
1			0,54	0,003		
5			2,72	0,014		
10	218	1,09			1,79	0,009
20	436	2,18			3,58	0,018
25			13,6	0,068		
30	654	3,27			5,37	0,027

Prüfgas	1	2	3			
Verdünnungsfaktor	1	40	122			
Konzentration [mg/m ³] bei 20°C und 1013 hPa	21,8	0,544	0,179			
Volumen [ml]	Masse pro Probenträger und Konzentration in der Probeluft					
	m [ng]	c [mg/m³]	m [ng]	c [mg/m³]	m [ng]	c [mg/m³]
40					7,16	0,036
50			27,2	0,136	8,95	0,045
60					10,8	0,054
70					12,5	0,063
80					14,3	0,072
90					16,1	0,081
100			54,4	0,272	17,9	0,090
200			109	0,544		

2 Probenahme

Zur Probenahme werden vorbehandelte Adsorptionsröhrchen eingesetzt (siehe Abschnitt 1.1). Zu Beginn der Probenahme werden die Verschlusskappen entfernt und zwei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen mit der Probenahmepumpe verbunden. Bei einem Volumenstrom von 5 ml/min beträgt die empfohlene Probenahmedauer 40 Minuten, was einem Probeluftvolumen von 200 ml entspricht [2]. 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 Adsorptionsröhrchen von der Person während der Tätigkeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme werden die beladenen Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit Swagelok-Verschraubungen 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 verwerfen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [3]).

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und des Gaschromatographen werden die Kalibrier- und Analysenproben gemessen. Die Adsorptionsröhrchen werden mit Desorptionskappen versehen und im Thermodesorber erhitzt, wobei die Komponenten mittels Trägergas in eine mit Tenax TA gepackte Kühlfalle überführt werden. Nach vollständiger Desorption vom Adsorptionsröhrchen wird die Kühlfalle erhitzt, sodass das Stoffgemisch auf die Trennsäule gelangt.

Am Thermodesorber werden folgende apparativen Bedingungen eingestellt:

Gerät:	Turbomatrix ATD (Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
Trockenspülphase:	Temperatur: Raumtemperatur Dauer: 1 min Fluss: 50 ml Helium/min ¹⁾
Desorptionstemperatur:	120 °C
Desorptionszeit:	10 min
Ventiltemperatur:	150 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	150 °C
Überführungsleitung:	1,5 m desaktivierte unbelegte Kapillare, Innendurchmesser: 0,32 mm
Kühlfalle (Adsorption):	-30 °C
Kühlfalle (Injektion):	280 °C
Kühlfallenfüllung:	20 mg Tenax TA (60 – 80 mesh)

¹⁾ Je nach Geräteausstattung kann die Spülrichtung in Probenahmerichtung oder entgegen der Probenahmerichtung gewählt werden, im vorliegenden Fall wurden die Röhrchen in Probenahmerichtung trockengespült.

Heizrate:	40 °C/s
Heizdauer:	1 min
Trägergas:	Helium
Trägergasdruck:	200 kPa ²⁾
Split (vor der Kühlfalle):	geschlossen (Input Split)
Fluss über die Kühlfalle:	30 ml/min (Desorb Flow)
Split (nach der Kühlfalle):	geschlossen (Output Split)

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Clarus 680 mit Flammenionisationsdetektor, Fa. PerkinElmer LAS
Säule:	Material: Quarzkapillare Stationäre Phase: Porabond U Länge: 25 m Innendurchmesser: 0,53 mm Filmdicke: 20 µm
Detektortemperatur:	300 °C
Detektorgase:	Wasserstoff (45 ml/min), synthetische Luft (450 ml/min)
Temperaturprogramm:	2 min bei 40 °C, mit 5 °C/min auf 170 °C, 1 min

²⁾ Unter den gewählten Bedingungen ergibt sich ein Säulenfluss von 22 ml/min.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 1.3 hergestellten Kalibrierproben werden wie in Abschnitt 3 beschrieben analysiert. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen des FID-Signales gegen die jeweiligen Belegungsmassen aufgetragen (vergleiche Tabelle 1). Die Kalibrierfunktion ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kontrollprobe³⁾ bekannter Konzentration zu analysieren.

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 Ethylenoxid in der Raumluft in mg/m^3

m = Masse von Ethylenoxid der Analysenprobe in μg

V = Probeluftvolumen in Liter (ermittelt aus dem Volumenstrom und der Probenahmedauer)

η = Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1), hier gleich 1

³⁾ Diese Probe kann eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration im mittleren Messbereich sein.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [4] sowie die Wiederfindung wurden für 5 Konzentrationen (siehe Tabelle 2) bestimmt. Dazu wurde ein Ethylenoxid-Prüfgas eines Gehaltes von 21,8 mg/m³ dynamisch mit diversen Luftströmen einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % gemischt.

Mit der Spritzenpumpe wurden jeweils 6 Proben mit Prüfgasaliquoten von 200 ml durch die Adsorptionsröhrchen mit einem Volumenstrom von 25 ml/min bei einer Umgebungstemperatur von 21°C ± 2°C gesaugt. Die Aufarbeitung und analytische Bestimmung erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben.

Tabelle 2 Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Ethylenoxid, 200 ml Probeluft (n=6)

Prüfgas Verdünnungsfaktor	1 550	2 180	3 108	4 59,9	5 11,2
Soll-Konzentration [mg/m ³]	0,0400	0,121	0,202	0,364	1,95
Ist-Konzentration [mg/m ³]	0,0449	0,124	0,185	0,357	1,90
Wiederfindung [%]	112	103	91,6	97,9	97,1
Standardabweichung relativ [%]	1,3	2,4	3,0	1,4	1,4

Die Wiederfindung liegt im Mittel bei 100,3% und kann gleich 1 gesetzt werden, eine relative Luftfeuchte von 50% hat keinen Einfluss. Die Präzision beträgt maximal 3%.

5.2 Durchbruchsvolumen

Zur Bestimmung des Durchbruchsvolumens wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein Prüfgas der Konzentration von $1,0 \text{ mg/m}^3$ und einer relativen Luftfeuchte von $50 \% \pm 5 \%$ hergestellt und Probenahmevolumina von 100 bis 500 ml bei einer Umgebungstemperatur von $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ über drei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen gesaugt und diese anschließend umgehend analysiert.

Tabelle 3 Durchbruchversuch mit konstanter Ethylenoxid-Konzentration

Probe	1	2	3	4	5
Probeluftvolumen [ml]	100	200	300	400	500
Beaufschlagte Masse [ng]	98	196	294	392	490
Wiederfindung [%]					
Röhrchen 1	100	98	79	63	46
Röhrchen 2	< BG	2	21	38	47
Röhrchen 3	< BG	< BG	< BG	< BG	6

BG = Bestimmungsgrenze

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden 10 ml von dem unverdünnten Prüfgas nach Abschnitt 1.2 auf drei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen gesaugt und anschließend Probeluftvolumina von 100 bis 500 ml einer relativen Luftfeuchte von $50 \% \pm 5 \%$ einer Umgebungstemperatur von $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ darüber gespült. Die Analyse erfolgte umgehend.

Tabelle 4 Durchbruchversuch mit konstanter Ethylenoxid-Masse

Probe	1	2	3	4	5
Probeluftvolumen [ml]	110	210	310	410	510
Beaufschlagte Masse [ng]	212	212	212	212	212
Wiederfindung [%]					
Röhrchen 1	100	72	8	5	6
Röhrchen 2	< BG	28	92	86	26
Röhrchen 3	< BG	< BG	< BG	9	68

BG = Bestimmungsgrenze

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Durchbruchvolumens der verwendeten Chromosorb 106-Charge wurde festgestellt, dass beim Vorliegen von Konzentrationsspitzen zu Beginn der Probenahme bereits bei einem Volumen zwischen 100 und 200 ml Ethylenoxid auf dem zweiten der hintereinander angeordneten Röhrchen nachweisbar ist (siehe Tabelle 4). Ist die Ethylenoxid-Konzentration in etwa konstant, werden bei einem Probeluftvolumen von 200 ml auf dem nachgeschalteten Röhrchen weniger als 5 % der Gesamtmasse gefunden (siehe Tabelle 3).

Deshalb sind zwei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen zu verwenden und nicht mehr als 200 ml Probeluft zu sammeln.

Erfahrungsgemäß verringert sich das Durchbruchvolumen bei porösen Polymeren wie z. B. Chromosorb 106 bei einer Zunahme der Probenahmetemperatur um 10 °C um den Faktor 2, dies ist bei der Probenahme zu beachten.

5.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 [5] nach der Kalibriergeradenmethode mit 10 Prüfgasproben (Probeluftvolumen 10 bis 100 ml) einer Konzentration von 0,179 mg/m³ ermittelt (siehe Tabelle 1). Die daraus berechnete absolute Bestimmungsgrenze betrug 3,0 ng Ethylenoxid (P=95 % und k=3) entsprechend einer Luftkonzentration von 0,015 mg/m³ für 200 ml Probeluftvolumen.

5.4 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden von einem Prüfgas der Konzentration von 0,12 mg/m³ und einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % Probenahmolumina von 200 ml bei einer Umgebungstemperatur von 21°C ± 2°C auf sechs Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die Röhrchen wurden mit Swagelok-Kappen verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Bei der zweiten Versuchsreihe wurden von einem Prüfgas der Konzentration von 1,2 mg/m³ und einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % Probenahmolumina von 200 ml bei einer Umgebungstemperatur von 21°C ± 2°C auf Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die Röhrchen wurden wie bei der ersten Versuchsreihe verschlossen und gelagert.

Die Analyse der beiden Versuchsreihen erfolgte nach einer Lagerdauer von einer Woche.

Tabelle 5 Lagerfähigkeit

Lagerdauer [Wochen]	Wiederfindung		η (n=6)
	Konzentration [mg/m ³] vorgelegt	analysiert	
1	0,120	0,126	1,05
1	1,20	1,13	0,94

Beaufschlagte Proben können mindestens eine Woche bei Raumtemperatur gelagert werden.

5.5 Selektivität

Die Selektivität hängt vor allem von der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Trennsäule bewährt. Die Bestimmung kann durch Substanzen gleicher Retentionszeit gestört werden.

5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 ermittelt [2, 6]. 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 betragen über den gesamten Messbereich 24 bis 27%.

Tabelle 6 Erweiterte Messunsicherheiten

Ethylenoxid-Konzentration [mg/m ³]	0,04	0,202	0,364	1,95
U (%)	27,0	25,7	24,4	24,4

6 Literatur

- [1] DIN EN ISO 6145-7:2011-03
Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 7: Thermische Massendurchflussregler (ISO 6145-7:2009); Deutsche Fassung EN ISO 6145-7:2010
Beuth Verlag, Berlin 2011

- [2] 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

- [3] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2015

- [4] 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

- [5] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [6] Institut für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV
Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA
unter: www.dguv.de/webcode/d140853

Verfahren 07

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure

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

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

Name	CAS-Nummer	Molmasse
Ethylenoxid	75-21-8	44,05

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	25
1 Geräte und Chemikalien	26
1.1 Geräte	26
1.2 Chemikalien	27
1.3 Lösungen	27
2 Probenahme	30
3 Analytische Bestimmung	31
3.1 Probenaufbereitung und Analyse	31
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen	31
4 Auswertung	33
4.1 Kalibrierung	33
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	33
5 Beurteilung des Verfahrens	34
5.1 Präzision und Wiederfindung	34
5.2 Bestimmungsgrenze	36
5.3 Lagerfähigkeit	36
5.4 Selektivität	36
5.5 Messunsicherheit	37
6 Literatur	38

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe werden definierte Luftvolumina durch Aktivkohleröhrchen gesaugt. Das adsorbierte Ethylenoxid wird mit einem Toluol-Schwefelkohlenstoff-Gemisch (90+10 v/v) desorbiert und nach der Phasentrennung und Filtration mit Bromwasserstoffsäure zu 2-Bromethanol umgesetzt. Die analytische Bestimmung wird mittels Gaschromatographie und Detektion mit einem massenselektiven Detektor (MSD) durchgeführt.

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,044 µg Ethylenoxid pro Adsorptionsröhrchen
 relativ: 0,007 mg/m³ an Ethylenoxid für 6 l Probeluftvolumen, 3 ml Desorptionsvolumen und 2 µl Injektionsvolumen

Messbereich: Validiert im Bereich von 0,018 mg/m³ bis 0,366 mg/m³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 6 l.

Selektivität: Störungen durch andere Komponenten werden durch die Derivatisierung und 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
 Gaschromatograph mit MSD

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 25 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 getrennten Aktivkohlefüllungen von 600 mg und 300 mg), z. B. Typ G, Fa. MSA/Auer, Bezug über Fa. Analyt, 79379 Müllheim

Für die Analyse:

- Messkolben, 250 ml, 100 ml, 10 ml
- Mikroliterspritzen, 1, 10, 25, 100 µl, z. B. Fa. Hamilton, 7402 Bonaduz, Schweiz
- gasdichte Headspace-Spritze 2,5 ml, z. B. Fa. Gerstel, 45473 Müllheim
- variable Verdrängerpipette, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Spritzenvorsatzfilter, z. B. Millipore Millex-FG PTFE 0,2 µm, Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Gaschromatograph HP6890 mit massenselektivem Detektor (MSD), Fa. Agilent, 76447 Waldbronn
- MPS2-Autosampler, Fa. Gerstel

Für die Validierung:

- N10-Glasvial, 10 ml
- Entnahmestation mit Nadelventil und Septumzugang zur Entnahme von Gas aus einer Gasflasche

1.2 Chemikalien

- Ethylenoxid, Reinheit 99,3 %, z. B. Fa. Merck
- Schwefelkohlenstoff, p.a., z. B. Fa. Baker, Avantor Performance Chemicals, Center Valley PA 18034, USA
- Toluol, Reinheit 99,8 %, z. B. Fa. LGC Standards, 46485 Wesel
- Bromwasserstoffsäure, p.a., 47 %, z. B. Fa. Merck
- Kaliumcarbonat, p.a., z. B. Fa. Merck
- 1-Brom-3-chlorpropan (interner Standard), Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck
- 2-Bromethanol, Reinheit 98,2 %, z. B. Fa. Merck
- Gas zum Betrieb des Gaschromatographen: Helium, Reinheit 99,996 %

1.3 Lösungen

Stammlösung interner Standard:	Lösung von ca. 5,06 g 1-Brom-3-chlorpropan/l Toluol In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Toluol vorgelegt wurden, werden 32 µl 1-Brom-3-chlorpropan (Dichte 1,596 g/cm ³) pipettiert, auf 0,1 mg genau ausgewogen und mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Desorptionsmittel:	Toluol/Schwefelkohlenstoff (90+10 v/v) In einen 250-ml-Messkolben werden 25 ml Schwefelkohlenstoff vorgelegt und mit dem Toluol bis zur Marke aufgefüllt.
Desorptionslösung:	Lösung von ca. 1,01 µg 1-Brom-3-chlorpropan/ml Toluol-Schwefelkohlenstoff-Gemisch (90+10 v/v) In einen 250-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Desorptionsmittel vorgelegt wurden, werden 50 µl der Stammlösung des internen Standards pipettiert, mit Desorptionsmittel zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierstammlösung 1: Lösung von ca. 5,71 mg 2-Bromethanol/ml Desorptionslösung

In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter der Desorptionslösung vorgelegt wurden, werden 33 µl 2-Bromethanol (Dichte 1,763 g/cm³) einpipetiert, auf 0,1 mg genau ausgewogen und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierstammlösung 2: Lösung von ca. 57,1 µg 2-Bromethanol/ml Desorptionslösung

In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter der Desorptionslösung vorgelegt wurden, werden 0,1 ml der Kalibrierstammlösung 1 einpipetiert und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von ca. 0,14 µg 2-Bromethanol bis ca. 2,86 µg 2 Bromethanol/l Desorptionslösung

In sechs 10-ml-Messkolben, in denen einige Milliliter des Desorptionsmittels vorgelegt wurden, werden jeweils 25, 100, 200, 300, 400 bzw. 500 µl der Kalibrierstammlösung 2 einpipetiert und mit Desorptionsmittel bis zur Marke aufgefüllt.

Die Konzentrationen des 2-Bromethanols in den Kalibrierlösungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die einem Probeluftvolumen von 6 l entsprechenden Luftkonzentrationen liegen nach Umrechnung für Ethylenoxid im Bereich von 0,02 mg/m³ bis 0,5 mg/m³.

Der Faktor zur Umrechnung der Masse von 2-Bromethanol in Ethylenoxid beträgt 0,352.

Tabelle 1 Konzentrationen von 2-Bromethanol in den Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung Zugabe [μ l]	1 25	2 100	3 200	4 300	5 400	6 500
Konzentration in der Kalibrierlösung [mg/l]	0,143	0,571	1,143	1,714	2,285	2,857
Luftkonzentration [mg/m ³] ^{*)}	0,025	0,101	0,201	0,302	0,403	0,503

^{*)} bezogen auf Ethylenoxid, ein Desorptionsvolumen von 3 ml und ein Probeluftvolumen von 6 l

2 Probenahme

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet, mit der Pumpe verbunden und ein Volumenstrom von 25 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 vierstündige 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 verwerfen (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 Probefläschchen überführt. Nach Zugabe von 3 ml Desorptionslösung wird das Gefäß sofort verschlossen und für 5 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird die flüssige Phase über einen Spritzenvorsatzfilter in ein weiteres Probefläschchen überführt, mit 25 µl Bromwasserstoffsäure versetzt und auf einem Schüttler für 5 Minuten geschüttelt. Die im Überschuss eingesetzte Bromwasserstoffsäure wird im Anschluss mit ca. 100 mg Kaliumcarbonat (zwei kleine Spatelspitzen) neutralisiert. Die überstehende Lösung wird in ein Autosamplerfläschchen überführt. Das bei der Umsetzung des Ethylenoxids mit Bromwasserstoffsäure gebildete Bromethanol wird anschließend gaschromatographisch bestimmt.

Die Derivatisierung darf nicht bei Anwesenheit der Aktivkohle durchgeführt werden.

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).

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Gaschromatograph HP6890 mit massenselektivem Detektor (MSD), Fa. Agilent, und MPS2-Autosampler, Fa. Gerstel

Trennsäule:	Rtx-Wax der Fa. Restek, Innendurchmesser 0,25 mm, Länge 30 m, Filmdicke 0,5 µm	
Temperaturen:	Injektor: 250 °C Säule mit Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 75 °C, isotherm 0,5 min Heizrate 25 °C/min bis 220 °C, isotherm 2 min	
Injektionsvolumen:	2 µl	
Split:	Splitverhältnis 2,5:1	
MSD-Parameter:	Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (70 eV)
	Messmodus:	SIM
	Dwelltime:	25 msec
	Registriermassen (m/z)	<u>Quantifizierung</u> /Qualifizierung
	• 2-Bromethanol	45, <u>95</u> , 124 amu
	• 1-Brom-2-chlorpropan	41, <u>77</u> , 156, 158 amu
Gase:	Helium, 40 cm/s, konstanter Fluss: 1,6 ml/min	

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die in Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben analysiert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächenverhältnisse der jeweiligen Massenspur des 2-Bromethanols und des 1-Brom-2-chlorpropans als internem Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen beschriebenen Konzentrationsverhältnisse des 2-Bromethanols und des 1-Brom-2-chlorpropans 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:

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration von Ethylenoxid in der Raumluft in mg/m^3

m = Masse von 2-Bromethanol der Analysenprobe in μg

f = Umrechnungsfaktor von 2-Bromethanol in Ethylenoxid = 0,352

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 wurden die im Folgenden beschriebenen Lösungen verwendet:

Validierstammlösung: Lösung von 0,44 mg Ethylenoxid/ml Toluol

Zur Herstellung der Validierstammlösung werden in ein N10-Glasvial 10 ml Toluol vorgelegt und das Gläschen mit einem Septumverschluss zugrimpt. Zur Überführung des Ethylenoxids aus der Druckgasflasche wird eine Entnahmestation mit Septum verwendet. Nach Durchstechen des Septums wird der Stempel der gasdichten 2,5-ml-Headspace-Glasspritze über das „Spülloch“ zurückgezogen, sodass Ethylenoxid durch die Spritze strömt und diese spült. Anschließend werden insgesamt 2,5 ml Ethylenoxid nach Durchstechen des Septums langsam in die Gasphase des N10-Glasvials injiziert. Dabei darf die Nadel der Spritze nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, da dieses anhaftet und die folgende Wägung des zugegebenen Gases verfälscht. Das sich in Toluol lösende Ethylenoxid wird auf 0,1 mg genau ausgewogen und das Glasvial anschließend geschüttelt.

Validierlösung 1: Lösung von 4,4 µg Ethylenoxid/ml Toluol

In einen 100-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Toluol vorgelegt wurden, wird 1 ml der Validierstammlösung einpipettiert, mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Validierlösung 2: Lösung von 44 µg Ethylenoxid/ml Toluol
 In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Toluol vorgelegt wurden, wird 1 ml der Validierstammlösung einpipettiert, mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Es wurden 25 µl der Validierlösung 1 bzw. jeweils 25 und 50 µl der Validierlösung 2 bei laufender Pumpe direkt auf die Aktivkohleröhrchen dotiert und anschließend 4 Stunden lang Luft mit einer Flussrate von 25 ml/min durch die Röhrchen gesaugt. Für jede Aufgabemenge wurde der Versuch sechsmal durchgeführt. Die dotierten Mengen des Ethylenoxids entsprachen, bezogen auf ein Probeluftvolumen von 6 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] (Validierlösung)	aufdotierte Masse [µg]	Konzentration in der Probeluft [mg/m³ ^{*)}	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
25 (Val 1)	0,11	0,018	0,99	3,1
25 (Val 2)	1,1	0,183	0,92	0,8
50 (Val 2)	2,2	0,366	0,98	1,0

^{*)} bezogen auf ein Desorptionsvolumen von 3 ml und ein Probeluftvolumen von 6 l

Das Verfahren wurde bis zu einem Volumen von 12 l Probeluft überprüft. Bei einer Konzentration von 0,2 mg/m³ an Ethylenoxid konnte kein Durchbruch auf ein zweites in Reihe geschaltetes Röhrchen festgestellt werden.

5.2 Bestimmungsgrenze

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

Die absolute Bestimmungsgrenze pro Röhrchen liegt für Ethylenoxid bei 0,04 µg. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 6 l und einem Desorptionsmittelvolumen von 3 ml einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,007 mg/m³.

5.3 Lagerfähigkeit

Die Lagerfähigkeit des Ethylenoxids im adsorbierten Zustand bei Raumtemperatur beträgt 24 Stunden. Die Wiederfindung nach einer Lagerzeit von 24 Stunden betrug für Ethylenoxid 94 %.

5.4 Selektivität

Störungen durch andere Verbindungen werden durch die Derivatisierung und 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 ermittelt [2]. 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 erweiterte Messunsicherheit liegt für die drei Validierkonzentrationen zwischen 20 und 21 %.

6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2015
- [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

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.

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massen-
selektivem Detektor

Unveränderter Nachdruck
Messverfahren eingeschränkt geeignet

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	41
1 Geräte, Chemikalien und Lösungen	42
1.1 Geräte.....	42
1.2 Chemikalien und Lösungen.....	42
2 Probenahme	45
3 Analytische Bestimmung	46
3.1 Probenaufbereitung und Analyse.....	46
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen.....	46
4 Auswertung	48
4.1 Kalibrierung.....	48
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses.....	48
5 Beurteilung des Verfahrens	49
5.1 Präzision und Wiederfindung.....	49
5.2 Bestimmungsgrenze.....	50
5.3 Selektivität.....	50
6 Bemerkungen	51
7 Literatur	52

Kurzfassung

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

Messprinzip:

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

Technische Daten

Bestimmungsgrenze:

relativ: 0,055 mg/m³ an Ethylenoxid 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,
Dampfraumgaschromatograph mit massenselektivem Detektor

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 Frieolzhaim
- 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
- Headspace-Spritze 2,5 ml mit Spülloch, z. B. Fa. Gerstel, 45473 Mühlheim
- 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
- Entnahmestation mit Nadelventil und Septumzugang zur Entnahme von Gas aus einer Druckgasflasche (T-Stück mit Septum)

1.2 Chemikalien und Lösungen

- N,N-Dimethylacetamid, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Wasser, demineralisiert
- Ethylenoxid, Reinheit 99,8 %, 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).
- Interner Standard (IStd) Stammlösung:** Lösung von ca. 3 mg Propylenoxid-D6/ml N,N-Dimethylacetamid
 In einen 10-ml-Messkolben, in dem einige ml 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.
 Die Lösung sollte tiefgefroren gelagert werden.
- Desorptionslösung:** Ca. 1,2 µg Propylenoxid-D6/ml Desorptionsmittel
 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.
- Kalibrierstammlösung:** Lösung von ca. 0,31mg Ethylenoxid/ml N,N-Dimethylacetamid
 Zur Herstellung der Kalibrierstammlösung wird ein 20-ml-Headspace-Gläschen mit 20 ml N,N-Dimethylacetamid gefüllt und mit Septum und Septumkappe dicht verschlossen. Zur Überführung des Ethylenoxids aus der Druckgasflasche wird eine Entnahmestation mit Septum verwendet. Nach dem Durchstechen des Septums wird der Stempel der 2,5-ml-Headspace-Spritze über das „Spülloch“ zurückgezogen, sodass Ethylenoxid durch die Spritze strömt und diese spült. Anschließend werden insgesamt 3,5 ml Ethylenoxid nach Durchstechen des Septums langsam in die Gasphase des

20-ml-Headspace-Gläschens injiziert. Dabei darf die Nadel der Spritze nicht mit dem Lösemittel in Berührung kommen, da dieses anhaftet und die folgende Wägung des zugegebenen Gases verfälscht. Das im N,N-Dimethylacetamid gelöste Ethylenoxid wird auf 0,1mg genau ausgewogen.

Aufgrund des hohen Dampfdrucks des Ethylenoxids sollte bei jeder Kalibrierung eine neue Lösung angesetzt werden.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von ca. 0,12 mg/l, 0,61 mg/l, 1,22 mg/l, 2,44 mg/l, 3,67 mg/l und 4,89 mg/l an Ethylenoxid in der Desorptionslösung

In 10-ml-Headspace-Gläschchen, in denen der gesamte Inhalt jeweils eines Sammelröhrchens vorgelegt wurde, werden 5 ml Desorptionslösung zugegeben. Anschließend werden mit Mikroliterspritzen 2 µl, 10 µl, 20 µl, 40 µl, 60 µl und 80 µl Kalibrierstammlösung zugegeben und die Gläschchen 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 Raumluft für Ethylenoxid von 0,1 bis 4,1mg/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.

Unveränderter Nachdruck
Messverfahren eingeschränkt geeignet

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).

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 Ethylenoxids.

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:	Konditionierungstemperatur:	90 °C
	Spritzentemperatur:	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	
MSD-Parameter:	Ionisierungsart :	Elektronenstoß- ionisation (70 eV)
	Messmodus:	SIM
	Registriermassen (m/z in amu)	
		<u>Quantifizierung/Qualifizierung:</u>
	Ethylenoxid:	<u>44</u> 43, 42
	Propylenoxid-D6 (IStd):	<u>64</u> 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 Ethylenoxids und des deuterierten Propylenoxids als internen Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationsverhältnisse des Ethylenoxids und des deuterierten Propylenoxids wird die Kalibrierkurve erstellt.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen des Ethylenoxids 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):

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

Es bedeuten:

m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse des Ethylenoxids in der Desorptionslösung in µg

c_t = Massenkonzentration des Ethylenoxids in der Probeluft in mg/m³

V = Probeluftvolumen in l

η = Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1)

Sind die gefundenen Gehalte des Ethylenoxids 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. Tabelle 1). Dazu wurde folgende Validierlösung hergestellt:

Lösung von 10,0 mg Ethylenoxid 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 ca. 5,5 ml Ethylenoxid mit einer Spritze 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 2,2%.

Für Ethylenoxid ergab sich eine mittlere Wiederfindung von 1,05.

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

Tabelle 1 Verfahrenskenngrößen

Konzentration [mg/m ³]	rel. Standardabweichung [%]	Wiederfindung
0,17	3,5	1,07
1,7	1,7	1,03
3,4	2,1	1,05

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 0,20 mg Ethylenoxid/l Desorptionslösung (entsprechend einer Luftkonzentration von 0,17 mg Ethylenoxid/m³) ermittelt.

Die Bestimmungsgrenze für Ethylenoxid beträgt 0,055 mg/m³ für 6 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung und 0,5 ml Injektionsvolumen aus dem Dampfraum. Dies entspricht einer Masse von Ethylenoxid auf dem Adsorptionsröhrchen von 0,33 µg.

5.3 Selektivität

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

6 Bemerkungen

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

Mit dem beschriebenen Verfahren kann auch die Konzentration von Propylen- 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

**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