

Information

## **Verfahren zur Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen**

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

## **Impressum**

Herausgeber:  
Deutsche Gesetzliche  
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40  
10117 Berlin  
Tel.: 030 288763800  
Fax: 030 288763808  
E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)  
Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)

## **Arbeitsgruppe Analytik**

Sachgebiet „Gefahrstoffe“,  
Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

## **Korrespondenzadresse**

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie  
Prävention – Wissenschaftliche Fachreferate  
Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe  
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg  
E-Mail: [analytik@bgrci.de](mailto:analytik@bgrci.de)

Layout & Gestaltung:  
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Medienproduktion

Ausgabe: Oktober 2014

DGUV Information 213-565  
zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger  
oder unter [www.dguv.de/publikationen](http://www.dguv.de/publikationen)

# Verfahren zur Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

## **Verfahren 01**

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption

Trichlorethen/Tetrachlorethen – 01 – GC

(erstellt: März 2000, zurückgezogen: Oktober 2014)

## **Verfahren 02 (Seite 5)**

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption

Chlorierte Kohlenwasserstoffe – 02 – GC

(erstellt: Oktober 2014, ersetzt Verfahren 01)

## **Verfahren 03 (Seite 23)**

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

Chlorierte Kohlenwasserstoffe – 03 – GC

(erstellt: Oktober 2014, ersetzt Verfahren 01)

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 ab 1999 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505-xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren aus der Reihe der DGUV Information 213-5xx finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

# Verfahren 02

## Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption

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

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

Für folgende Stoffe ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Tetrachlorethen	127-18-4	165,83
Tetrachlormethan	56-23-5	153,82
1,1,1-Trichlorethan	71-55-6	133,42
1,1,2-Trichlorethan	79-00-5	133,42
Trichlorethen	79-01-6	131,39
Trichlormethan	67-66-3	119,38

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>7</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien .....</b>	<b>8</b>
1.1 Geräte.....	8
1.2 Chemikalien.....	9
1.3 Lösungen.....	9
<b>2 Probenahme .....</b>	<b>13</b>
<b>3 Analytische Bestimmung .....</b>	<b>14</b>
3.1 Probenaufbereitung und Analyse.....	14
3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen.....	14
<b>4 Auswertung .....</b>	<b>16</b>
4.1 Kalibrierung .....	16
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses .....	16
<b>5 Beurteilung des Verfahrens .....</b>	<b>17</b>
5.1 Präzision und Wiederfindung .....	17
5.2 Bestimmungsgrenze .....	19
5.3 Messunsicherheit .....	20
5.4 Lagerfähigkeit.....	20
5.5 Bemerkungen .....	20
<b>6 Literatur.....</b>	<b>21</b>

# Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Tetrachlorethen, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorethen und Trichlormethan, im Folgenden kurz Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) genannt, im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

**Messprinzip:** Mit Hilfe einer Probenahmepumpe werden definierte Luftvolumina aus dem Atembereich durch ein Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die in der Luft am Arbeitsplatz gasförmig auftretenden CKW werden an der Aktivkohleschicht adsorbiert. Anschließend werden die adsorbierten CKW mit Schwefelkohlenstoff desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

**Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,6 ng bis 3,9 ng je CKW.

relativ: 0,04 mg/m<sup>3</sup> bis 0,24 mg/m<sup>3</sup> an CKW für 25 l Probeluftvolumen, 1,5 ml Desorptionslösung und ein Injektionsvolumen von 1 µl.

**Selektivität:** Infolge von Störkomponenten zu hohe Werte möglich; Überlagerungen werden aber in der Regel durch die verwendete Doppelkapillarsäulentechnik erkannt.

**Vorteile:** Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

**Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

**Apparativer Aufwand:** Pumpe,  
Volumenstrommessgerät,  
Aktivkohleröhrchen,  
Gaschromatograph mit FID.

# 1 Geräte und Chemikalien

## 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von 100 mg und 50 mg) z. B. Fa. SKC, charcoal tubes, Typ NIOSH, Bezug z. B. über Fa. Analyt-MTC, 79379 Müllheim,
- Röhrchenhalter,
- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 50 ml/min, z. B. PP5, Fa. Gilian, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim,
- Volumenstrommessgerät, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektoren (FID), Split/Splitless-Injektor und Kapillarteiler nach Vorsäule,
- Kapillarsäulen unterschiedlicher Polaritäten,
- Mikroliterspritze (10 µl),
- Schraubgläschen mit Deckel und Septum, 2 ml,
- Autosamplergläschen 1,5 ml mit PP-Schraubkappe und PTFE-beschichtetem Butylgummi-Septum,
- Ultraschallbad,
- Analysenwaage,
- variable Verdrängerpipette,
- elektronische µl-Spritze, z. B. eVol XR, Fa. SGE, Bezug in Deutschland über Fa. VWR International, 64295 Darmstadt,
- Messkolben 10, 25 und 250 ml,
- kurze Glasrohre, Quarzwatte und Teflonschlauch für die Validierung.



## 1.2 Chemikalien

- Tetrachlorethen, Reinheit 99,9%, z. B. Fa. Honeywell, 30926 Seelze,
- Tetrachlormethan, Reinheit 99,5%, z. B. Fa. Sigma Aldrich, 82024 Taufkirchen,
- 1,1,1-Trichlorethan, Reinheit 99%, z. B. Fa. Sigma Aldrich,
- 1,1,2-Trichlorethan, Reinheit 98,4%, z. B. Fa. Sigma Aldrich,
- Trichlorethen, Reinheit 99,9%, z. B. Fa. Sigma Aldrich,
- Trichlormethan, Reinheit 99,8%, z. B. Fa. Sigma Aldrich,
- n-Tetradecan, Reinheit > 99% (interner Standard (ISTD)), z. B. Fa. Honeywell,
- Schwefelkohlenstoff, 99,8%, z. B. Fa. LGC Promochem, 46485 Wesel.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit 99,999%,
- Wasserstoff, Reinheit 99,999%,
- Stickstoff, Reinheit 99,999%,
- synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei.

## 1.3 Lösungen

n-Tetradecan-Stammlösung (ISTD): Lösung von 15,24 mg n-Tetradecan/ml Schwefelkohlenstoff

In einen 10-ml-Messkolben, der fast vollständig mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, werden 200 µl n-Tetradecan (Dichte 0,762 g/ml) pipettiert, mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Desorptionslösung:

Lösung von 15,2 µg n-Tetradecan/ml  
Schwefelkohlenstoff

In einen 250-ml-Messkolben, der fast vollständig mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, werden 250 µl n-Tetradecan-Stammlösung pipettiert und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Stammlösung I (SL I):

Lösung von ca. 16,1mg Tetrachlormethan/ml, ca. 14,0 mg 1,1,2-Trichlorethan/ml und ca. 15,1 mg Trichlormethan/ml in Desorptionslösung

In einen 25-ml-Messkolben werden in der Reihenfolge 1,1,2 Tetrachlorethan, Tetrachlormethan und Trichlormethan jeweils 250 µl in den Kolben pipettiert, auf 0,1mg genau gewogen und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Stammlösung II (SL II):

Lösung von ca. 16,0 mg Tetrachlorethen/ml, ca. 13,2 mg 1,1,1-Trichlorethan/ml und ca. 14,6 mg Trichlorethen/ml in Desorptionslösung

In einen 25-ml-Messkolben werden in der Reihenfolge Tetrachlorethen, Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan jeweils 250 µl in den Kolben pipettiert, auf 0,1mg genau gewogen und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösungen:

Zwei Reihen von je acht Lösungen der CKW mit Konzentrationen von ca. 2 µg/ml bis 160 µg/ml

In acht 25-ml-Messkolben, die jeweils mit einigen Millilitern Desorptionlösung gefüllt sind, werden 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80 bzw. 100 µl der jeweiligen CKW-Stammlösung pipettiert.

Mit diesen Lösungen wird bezogen auf ein Probeluftvolumen von 25 l ein Konzentrationsbereich von ca. 0,2 bis 10 mg/m<sup>3</sup> abgedeckt. Die genauen Konzentrationen sind den folgenden Tabellen 1 bis 4 zu entnehmen.

**Tabelle 1**  
**Konzentration der Kalibrierlösungsreihe I in mg/l**

Zugabe SL I [µl]	2	5	10	20	40	60	80	100
Stoff	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Tetrachlormethan	3,22	8,06	16,1	32,3	64,5	96,8	129	161
1,1,2-Trichlorethan	2,80	7,01	14,0	28,0	56,1	84,1	112	140
Trichlormethan	3,03	7,57	15,1	30,3	60,6	90,8	121	151

**Tabelle 2**  
**Umgerechnete Konzentrationen der Kalibrierlösungsreihe I in mg/m<sup>3</sup>**

Zugabe SL I [µl]	2	5	10	20	40	60	80	100
Stoff	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Tetrachlormethan	0,19	0,48	0,97	1,93	3,87	5,80	7,74	9,67
1,1,2-Trichlorethan	0,17	0,42	0,84	1,68	3,36	5,05	6,73	8,41
Trichlormethan	0,18	0,45	0,91	1,82	3,63	5,45	7,27	9,08

**Tabelle 3**  
**Konzentration der Kalibrierlösungsreihe II in mg/l**

Zugabe SL II [ $\mu$ l]	2	5	10	20	40	60	80	100
Stoff	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Tetrachlorethen	3,21	8,02	16,0	32,1	64,2	96,2	128	160
1,1,1-Trichlorethan	2,65	6,62	13,2	26,5	52,9	79,4	106	132
Trichlorethen	2,92	7,30	14,6	29,2	58,4	87,6	117	146

**Tabelle 4**  
**Umgerechnete Konzentrationen der Kalibrierlösungsreihe II in mg/m<sup>3</sup>**

Zugabe SL II [ $\mu$ l]	2	5	10	20	40	60	80	100
Stoff	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Tetrachlorethen	0,19	0,48	0,96	1,92	3,85	5,77	7,70	9,62
1,1,1-Trichlorethan	0,16	0,40	0,79	1,59	3,18	4,76	6,35	7,94
Trichlorethen	0,18	0,44	0,88	1,75	3,50	5,25	7,00	8,76

Zur Überprüfung der Kalibrierung ist eine Lösung zu verwenden, die unabhängig von den beschriebenen Kalibrierlösungen anzusetzen ist.

## 2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl orts- als auch personenbezogen erfolgen. Es wird ein Aktivkohleröhrchen geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Anschließend wird ein Volumenstrom von 50 ml/min eingestellt. Bei einer Probenahmezeit von 8 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von ca. 24 l. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer  $\pm 5\%$  wird empfohlen, die Messung zu verwerfen (siehe hierzu „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [2]).

Anschließend wird das Röhrchen mit den mitgelieferten Kappen verschlossen.

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

Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom von 200 ml/min bis zu einem Probeluftvolumen von 25 l geprüft.

# 3 Analytische Bestimmung

## 3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 2-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 1,5 ml Desorptionslösung wird das Gefäß verschlossen und 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Abpipettieren von der Aktivkohle getrennt.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Adsorptionsröhrchen keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird pro Probenserie ein Adsorptionsröhrchen, wie oben beschrieben, mit 1,5 ml Desorptionslösung desorbiert (Leerwertlösung).

Jeweils 1 µl der Probelösung und Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Chromatogramm, wie nachfolgend beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen der jeweiligen Substanz und des n-Tetradecans als internem Standard.

## 3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph Agilent 7980A mit zwei Flammenionisationsdetektoren, Split/Splitless-Injektor und Kapillarteiler nach Vorsäule.
Vorsäule:	Unbelegte deaktivierte Quarzkapillare, Länge ca. 1m; ID 0,32 mm mit Kapillarteiler.

Trennsäulen:	Quarzkapillaren stationäre Phase DB-WAX quervernetzt (Polyethylenglykol 20000), Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,5 µm, Länge 30 m, stationäre Phase DB-1 quervernetzt (Methylsilikon), Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,0 µm, Länge 30 m.
Temperaturen:	Injektor: 250 °C Detektor: 250 °C Temperaturprogramm des Ofens: Anfangstemperatur 45 °C, isotherm 3 min Heizrate I: 3 °C/min bis 65 °C Heizrate II: 6 °C/min bis 120 °C, 3 min isotherm Heizrate III: 10 °C/min bis zur Endtemperatur Endtemperatur: 220 °C, 8 min isotherm
Injektion:	Splitinjektion, Splitverhältnis 1 : 5
Injektionsvolumen:	1 µl
Trärgas:	Helium
Detektorgase:	Wasserstoff synthetische Luft
Make-up-Gas:	Stickstoff

# 4 Auswertung

## 4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.3 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt.

Durch die Zuordnung der Retentionszeiten der Peaks im Chromatogramm zu den injizierten Substanzen wird die Kalibriertabelle erstellt, die die Basis für die spätere Identifizierung ist.

Durch Auftragen der Verhältnisse der Peakflächen der Stoffe zu den Peakflächen des n-Tetradecans als internem Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Massenverhältnisse der Stoffe und des n-Tetradecans ermittelt man durch Regressionsrechnung die Kalibrierfunktion.

## 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus den erhaltenen Chromatogrammen werden die Peakflächen der CKW und des n-Tetradecans ermittelt, der Quotient gebildet und aus der jeweiligen Kalibrierfunktion der zugehörige Wert für die Masse in der Probelösung in µg bestimmt.

Die Berechnung der Massenkonzentration der jeweiligen Einzelsubstanz in der Probeluft in mg/m<sup>3</sup> erfolgt nach der folgenden Formel:

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

Es bedeuten:

<i>c</i>	Massenkonzentration einer Komponente in mg/m <sup>3</sup>
<i>m</i>	Masse der Komponente in der Analysenprobe in µg
<i>V</i>	Probeluftvolumen in Liter
<i>η</i>	Wiederfindung

Sind die gefundenen Gehalte einzelner CKW außerhalb des Kalibrierbereiches, so ist die Probelösung entsprechend mit Desorptionslösung zu verdünnen und die Quantifizierung für diese CKW mit der verdünnten Probelösung zu wiederholen.



# 5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [1] ermittelt. Zur Validierung wurde 1,1,1-Trichlorethan unverdünnt dotiert, für die restlichen CKW wurden zwei Validierlösungen hergestellt. Zur Herstellung der Validierlösung 1 wurden in einen 10-ml-Messkolben 65,6 mg 1,1,2-Trichlorethan, 339,4 mg Trichlorethen, 78,2 mg Tetrachlormethan und 63,8 mg Trichlormethan eingewogen und der Kolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Für die Validierlösung 2 wurde in einem 10-ml-Messkolben 4399 mg Tetrachlorethen eingewogen und der Kolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt.

## 5.1 Präzision und Wiederfindung

Zur Bestimmung der Präzision und der Wiederfindung wurden sechs Adsorptionsröhrchen mit der Pumpe verbunden und ein Volumenstrom von 200 ml/min eingestellt. Vor jedem Adsorptionsröhrchen wurde mit einem kurzen Stück Teflonschlauch ein mit einem Quarzwattepfropf gefülltes Glasrohr (Verbindung Glas auf Glas) angebracht.

Für 1,1,1-Trichlorethan und die CKW in den Validierlösungen wurden mit der beschriebenen Anordnung je drei Konzentrationen untersucht, indem mit Mikroliterspritzen 2 µl, 20 µl und 40 µl 1,1,1-Trichlorethan bzw. entsprechende Validierlösung auf den Quarzwattepfropf aufgebracht wurden.

Anschließend wurde über einen Zeitraum von zwei Stunden Laborluft bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte zwischen 50 und 60 % über die Röhrchenkombination gesaugt. Die eingestellten Luftkonzentrationen sowie die relativen Standardabweichungen aus jeweils sechs Messungen bei diesen Konzentrationen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die relativen Standardabweichungen lagen zwischen 0,5 % und 3,6 %. Die Wiederfindungen für die CKW wurden gegen Vergleichslösungen ermittelt und lagen zwischen 0,98 und 1,04. Die genauen Werte sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tabelle 5**  
**Kenndaten der Validierung**

Stoff	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Relative Standard-abweichung [%]	Wiederfindung	Erweiterte Mess-unsicherheit [%]
Tetrachlorethen	36,0	2,3	0,98	16
	348	2,7	0,98	16
	697	1,6	0,99	16
Tetrachlormethan	6,3	2,0	1,00	16
	62,5	1,0	1,01	16
	125	0,8	1,04	15
1,1,1-Trichlorethan	106	1,0	1,02	16
	1056	1,1	0,98	16
	2112	1,7	1,03	16
1,1,2-Trichlorethan	5,3	2,3	1,02	16
	52,5	2,8	0,98	16
	105	1,6	1,03	16
Trichlorethen	27,1	1,6	1,02	16
	271	0,5	0,99	15
	543	0,7	1,01	15
Trichlormethan	5,1	2,8	0,99	16
	51,0	2,4	1,02	16
	102	3,6	1,00	17

## 5.2 Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden aus dem Verhältnis von Messsignal und Rauschpegel der Grundlinie ermittelt. Zur Berechnung der Nachweisgrenze wurde ein Signal-/Rauschpegelverhältnis von 3, zur Berechnung der Bestimmungsgrenze ein Verhältnis von 10 zugrunde gelegt.

Die absoluten Bestimmungsgrenzen pro Röhrchen liegen zwischen 0,6 ng und 3,9 ng an angereichertem Stoff. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 25 l relativen Bestimmungsgrenzen von 0,04 mg/m<sup>3</sup> bis 0,24 mg/m<sup>3</sup>. Die genauen Werte sind in der folgenden Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6**  
**Bestimmungsgrenzen**

Stoff	Bestimmungsgrenze	
	absolut [ng]	relativ [mg/m <sup>3</sup> ]
Tetrachlorethen	0,7	0,04
Tetrachlormethan	3,9	0,24
1,1,1-Trichlorethan	0,6	0,04
1,1,2-Trichlorethan	0,6	0,04
Trichlorethen	0,6	0,04
Trichlormethan	1,5	0,09

### 5.3 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [1] abgeschätzt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen, Abweichung zur Probenahmekonvention) und der analytischen Bearbeitung (Extraktionsmittelvolumen, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten). Die erweiterte Messunsicherheit liegt für die untersuchten Stoffe zwischen 15 % und 17 % (siehe auch Tabelle 5).

### 5.4 Lagerfähigkeit

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

### 5.5 Bemerkungen

Alle Stoffe können gaschromatographisch auf der unpolaren Kapillarsäule DB 1 voneinander getrennt werden. Auf der polaren Kapillarsäule DBWax können Tetrachloren und Trichlormethan sowie Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan nicht voneinander getrennt werden.

## 6 Literatur

- [1] DIN EN 482  
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe  
Beuth Verlag, Berlin 2012
  
- [2] DGUV Information 213-500  
Allgemeiner Teil  
DGUV, Berlin 2014, in Druck

# Verfahren 03

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

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

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

Für folgende Stoffe ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Dichlormethan	75-09-2	84,93
Tetrachlorethen	127-18-4	165,83
1,1,1-Trichlorethan	71-55-6	133,42
Trichlorethen	79-01-6	131,39

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>24</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien .....</b>	<b>25</b>
1.1 Geräte.....	25
1.2 Chemikalien.....	25
1.3 Lösungen.....	26
1.4 Prüfgase und Vergleichsstandards.....	28
<b>2 Probenahme .....</b>	<b>32</b>
<b>3 Analytische Bestimmung .....</b>	<b>33</b>
3.1 Probenaufbereitung und Analyse.....	33
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen .....	34
<b>4 Auswertung .....</b>	<b>36</b>
4.1 Kalibrierung .....	36
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses .....	36
<b>5 Beurteilung des Verfahrens .....</b>	<b>37</b>
5.1 Präzision und Wiederfindung .....	37
5.2 Bestimmungsgrenze .....	40
5.3 Selektivität .....	40
5.4 Messunsicherheit .....	41
5.5 Lagerfähigkeit.....	42
<b>6 Literatur.....</b>	<b>44</b>

# Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration der Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) Dichlormethan, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

**Messprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit 300 mg Chromosorb 106 gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend werden die abgeschiedenen Chlorkohlenwasserstoffe thermisch desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von Prüfgasen oder methanolischen Lösungen, die die zu bestimmenden Analyten enthalten.

**Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,17 µg bis 0,86 µg je CKW.

relativ: 0,85 mg/m<sup>3</sup> bis 4,3 mg/m<sup>3</sup> an CKW für 200 ml Probeluftvolumen.

**Selektivität:** Infolge von Störkomponenten zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse im Allgemeinen durch Auswertung mit Massenspektrometer eliminierbar.

**Vorteile:** Personenbezogene 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 (z. B. Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau), das zwischen zwei Metallsieben fixiert ist. Vor der Benutzung werden die mit Chromosorb 106 gefüllten Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 170 °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:

- Kolbenhubpipette, z. B. microman M1000, Fa. Gilson International, 65555 Limburg an der Lahn,
- Mikroliterspritzen mit Volumen von 10 µl, Fa. Hamilton, Bezug über Fa. Duratec, 68766 Hockenheim,
- Messkolben 100 ml,
- dynamische Prüfgasapparatur,
- Spritzenpumpe (Diluter/Dispenser), z. B. Microlab M, Fa. Hamilton, Bezug über Fa. Duratec,
- Thermodesorber, Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID).

## 1.2 Chemikalien

- Dichlormethan, Reinheit  $\geq 99,8\%$ , z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt,
- Tetrachlorethen, Reinheit  $\geq 99,8\%$ , z. B. Fa. Merck,
- 1,1,1-Trichlorethan, Reinheit  $\geq 99,0\%$ , z. B. Fa. Merck,
- Trichlorethen, Reinheit  $\geq 99,5\%$ , z. B. Fa. Merck,

- Toluol, Reinheit  $\geq 99,9\%$ , z. B. Fa. Merck,
- Methanol, Reinheit  $\geq 99,9\%$ , z. B. Fa. Merck.

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

Stammlösung: Mischung von Chlorkohlenwasserstoffen

In einem 100-ml-Messkolben werden die Chlorkohlenwasserstoffe auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird mit Toluol zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und zur Aufbewahrung in den Kühlschrank gestellt. Die Lösung wird zur Herstellung des Prüfgases verwendet oder in Methanol verdünnt direkt auf die Adsorptionsröhrchen dotiert. Bei  $+4\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+8\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert ist diese Lösung mindestens 6 Monate haltbar.

**Tabelle 1**  
**Einwaagen und Konzentrationen der Chlorkohlenwasserstoffe in der Stammlösung**

Name	Einwaage [g]	Konzentration [g/l]
Dichlormethan	20,1503	201,50
Tetrachlorethen	9,6109	96,11
1,1,1-Trichlorethan	79,6979	796,98
Trichlorethen	4,3484	43,48

Zur direkten Dotierung werden Verdünnungen hergestellt, dazu wird die Stammlösung in Methanol im Verhältnis 1 : 10 (Kalibrierlösung I), 1 : 200 (Kalibrierlösung II) und 1 : 2000 (Kalibrierlösung III) verdünnt. Für die in Tabelle 1 genannte Stammlösung ergeben sich für die Kalibrierlösungen die Werte wie in Tabelle 2 beschrieben.

**Tabelle 2**  
**Konzentrationen der Chlorkohlenwasserstoffe in den Kalibrierlösungen in g/l**

Kalibrierlösung	I	II	III
Dichlormethan	20,2	1,01	0,101
Tetrachlorethen	9,61	0,481	0,0481
1,1,1-Trichlorethan	79,7	3,98	0,398
Trichlorethen	4,35	0,217	0,0217

### 1.4 Prüfgase und Vergleichsstandards

Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Zur Herstellung von Prüfgasen gibt es unterschiedliche Verfahren [1]. Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (siehe Abbildung 1).

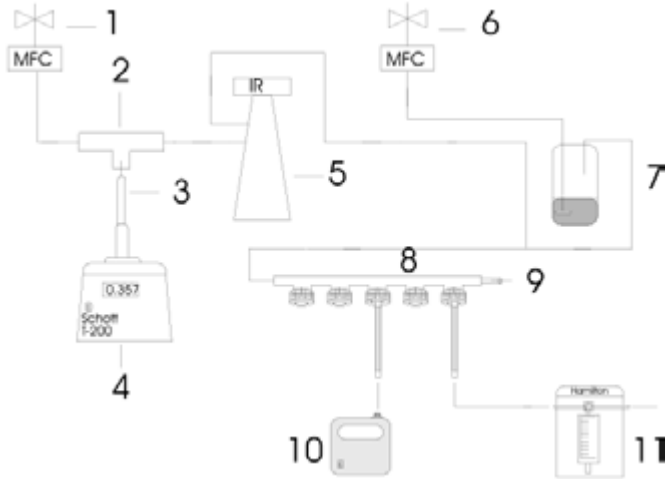


Abb. 1 Dynamische Prüfgasapparatur

- |                               |                                      |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 1 Grundgasregelung            | 7 Befeuchter                         |
| 2 Injektor                    | 8 Prüfgasverteiler                   |
| 3 Kolben                      | 9 Prüfgasüberschuss                  |
| 4 Kolbenbürette               | 10 Probenahmepumpe                   |
| 5 IR-Küvette bzw. Puffergefäß | 11 Spritzenpumpe (Diluter/Dispenser) |
| 6 Verdünnungsgasregelung      |                                      |

Die Stammlösung (siehe Abschnitt 1.3, Tabelle 1) wird in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 120 µl/h in einen mit 400 ml/min fließenden Grundgasstrom kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 1100 ml/min) wird anschließend die gewünschte Konzentration eingestellt. Mit Chromosorb 106 gefüllte Adsorptionsröhrchen werden saugseitig an die Spritzenpumpe angeschlossen und Volumen im Bereich von 1 ml bis 500 ml von dieser Kalibrieratmosphäre darüber gesaugt. Die bei einem Gesamtvolumenstrom von 1500 ml/min sich ergebenden Prüfgaskonzentrationen sind in Tabelle 3 und die sich bei den verschiedenen Volumina ergebenden Kalibriermassen in Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 3**  
**Prüfgaskonzentrationen**

Komponente	Dichlormethan	Tetra- chlorethen	1,1,1-Tri- chlorethan	Trichlorethen
	Prüfgaskonzentration [mg/m³]			
	269	128	1062	58

**Tabelle 4**  
**Kalibriermassen, die sich aus den Prüfgaskonzentrationen ergeben**

Probenahme- volumen [ml]	Masse pro Probe [µg]			
1	0,27	0,13	1,06	0,06
5	1,34	0,64	5,31	0,29
25	6,72	3,2	26,6	1,45
50	13,4	6,41	53,1	2,90
100	26,9	12,8	106	5,80
150	40,3	19,2	159	8,70
200	53,7	25,6	213	11,6
500	134	64,1	531	29,0

Zur Kalibrierung mittels direkter Injektion von Lösungen werden Aliquote der Kalibrierlösungen I, II und III (siehe Abschnitt 1.3) in Probenahmerichtung auf das Sieb im Adsorptionsröhrchen gegeben und sofort mit Hilfe von Stickstoff auf das Adsorbens überführt. Hierzu reicht ein Stickstoffstrom von 30 ml/min über einen Zeitraum von 20 Minuten aus. Es ergeben sich für die dotierten Proben die in Tabelle 5 aufgeführten Kalibriermassen.

**Tabelle 5**  
**Kalibriermassen bei Kalibrierung über Flüssigdotierung**

Dotiertes Volumen [µl]	Kalibrierlösung	Dichlormethan [µg]	Tetrachlorethen [µg]	1,1,1-Trichlorethan [µg]	Tri-chlorethen [µg]
2	III	0,202	0,096	0,797	0,043
5	III	0,504	0,240	1,99	0,109
10	III	1,01	0,481	3,99	0,217
2	II	2,02	0,961	7,97	0,435
5	II	5,04	2,40	19,9	1,09
10	II	10,1	4,81	39,9	2,17
2	I	40,3	19,2	159	8,70
5	I	101	48,1	399	21,7
10	I	202	96,1	797	43,5

Diese Kalibrierproben entsprechen bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 ml den Konzentrationen wie in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6**

**Konzentrationen der Chlorkohlenwasserstoffe in den Kalibrierproben bei Flüssigdotierung (bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 ml)**

Dotiertes Volumen [µl]	Kalibrierlösung	Dichlormethan [mg/m³]	Tetrachlorethen [mg/m³]	1,1,1-Trichlorethan [mg/m³]	Trichlorethen [mg/m³]
2	III	1,01	0,48	3,99	0,218
5	III	2,52	1,20	9,95	0,545
10	III	5,05	2,41	20,0	1,09
2	II	10,1	4,81	39,9	2,18
5	II	25,2	12,0	99,9	5,45
10	II	50,5	24,1	200	10,9
2	I	202	96,0	795	43,5
5	I	505	241	2000	109
10	I	1010	481	3990	218

## 2 Probenahme

Zur Probenahme werden vorbehandelte Adsorptionsröhrchen eingesetzt (siehe Abschnitt 1.1). Zu Beginn der Probenahme werden die Verschlusskappen entfernt und das 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. Es ist darauf zu achten, dass das Probeluftvolumen 300 ml nicht überschreitet; wird bei höheren Volumenströmen gearbeitet, so ist die Probenahmedauer entsprechend zu reduzieren. 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 das Adsorptionsröhrchen von der Person während der Tätigkeit getragen oder ortsfest verwendet. Die Probenahme erfolgt im Atembereich. Die Öffnung des Adsorptionsröhrchens muss frei zugänglich sein. Nach Beendigung der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit Swagelok-Verschraubungen verschlossen.

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 Probenaufbereitung und Analyse

Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und des Gaschromatographen werden die Kalibrier- und Analysenproben gemessen. Bei Verwendung anderer Thermodesorptionsgeräte sind die apparativen Bedingungen entsprechend anzupassen. 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 apparative Bedingungen eingestellt:

Gerät:	Turbomatrix 650 (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	170 °C
Desorptionszeit:	20 min
Ventiltemperatur:	220 °C
Temperatur der Transferleitung:	200 °C
Transferleitung:	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): 200 ml/min (Input Split)  
Fluss über die Kühlfalle: 10 ml/min (Desorb Flow)  
Split (nach der Kühlfalle): 20 ml/min (Output Split)  
Trockenspülphase: 1 min bei Raumtemperatur mit 50 ml/min

### 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät: Gaschromatograph Clarus 600 mit Flammenionisationsdetektor und massenselektivem Detektor (MSD) Clarus 600 T (optional zur Absicherung der Identifizierung), 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

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

Detektortemperatur: 320 °C

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

### MS-Arbeitsbedingungen

Eluatstromteiler:	Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, Best.-Nr. GC 08194-40, Fa. Gerstel, 45473 Mülheim an der Ruhr, Teilungsverhältnis: 1 : 1 (FID/MSD)
Temperaturen:	Ionenquelle: 180 °C Transferleitung: 200 °C
Art der Ionisierung:	Elektronenstoß (EI)
Ionisierungsenergie:	70 eV
Massenbereich:	35 – 520 amu

# 4 Auswertung

## 4.1 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 1.4 hergestellten Kalibrierproben werden wie in Abschnitt 3 beschrieben analysiert. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen werden die ermittelten Peakflächen des FID-Signales gegen die jeweiligen Belegungsmassen aufgetragen (vergleiche Tabellen 3, 4 bzw. 5). Die Kalibrierfunktionen im untersuchten Konzentrationsbereich sind linear und sollten in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration zu analysieren.

## 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der jeweiligen Kalibrierkurve die zugehörige Masse  $m$  in  $\mu\text{g}$  je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration ( $c$ ) errechnet sich nach Gleichung wie folgt:

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

Es bedeuten:

$c$	Massenkonzentration einer Komponente in der Raumluft in $\text{mg}/\text{m}^3$
$m$	Masse einer Komponente in der Analysenprobe in $\mu\text{g}$
$V$	Probeluftvolumen in Liter (ermittelt aus dem Volumenstrom und der Probenahmedauer)
$\eta$	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 7) bestimmt. Dazu wurde ein Prüfgas mit einer relativen Luftfeuchte von 40 bis 60 % verwendet, das mit der unter Abschnitt 1.3 hergestellten Stammlösung generiert wurde.

Mit der Spritzenpumpe wurden jeweils 6 Proben mit Prüfgasaliquoten von 10 ml, 50 ml, 100 ml und 200 ml durch die mit 300 mg Chromosorb 106 gefüllten Adsorptionsröhrchen mit einem Volumenstrom von 25 ml/min bei einer Umgebungstemperatur von 23°C gesaugt. Anschließend wurden 200 ml saubere Luft einer relativen Luftfeuchte von 50 % durch das Röhrchen gesaugt. Die Aufarbeitung und analytische Bestimmung erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben.

**Tabelle 7**  
**Konzentrationen der Chlorkohlenwasserstoffe in den Prüfgasen bei der Validierung (bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 ml)**

Substanz	Prüfgaskonzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Validierkonzentration [mg/m <sup>3</sup> ]			
		c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
Dichlormethan	546	27,3	137	273	546
Tetrachlorethen	261	13,0	65,1	130	261
1,1,1-Trichlorethan	2160	108	540	1080	2160
Trichlorethen	118	5,90	29,5	59,0	118

Bei jeweils sechsfacher Durchführung der beschriebenen Vorgehensweise ergaben sich für die einzelnen Konzentrationen die in Tabelle 8 und 9 aufgeführten Wiederfindungen und relativen Standardabweichungen. Dabei erfolgte die Quantifizierung gegen flüssig dotierte Vergleichsstandards.

**Tabelle 8**  
**Präzision**

Substanz	relative Standardabweichung [%]				
	s (c <sub>1</sub> )	s (c <sub>2</sub> )	s (c <sub>3</sub> )	s (c <sub>4</sub> )	mittlere s
Dichlormethan	0,90	2,7	1,8	2,1	1,9
Tetrachlorethen	1,4	1,3	1,7	0,64	1,3
1,1,1-Trichlorethan	0,57	0,83	1,4	1,1	0,98
Trichlorethen	3,2	0,57	1,7	0,94	1,6

**Tabelle 9**  
**Wiederfindung**

Substanz	Wiederfindung				
	η (c <sub>1</sub> )	η (c <sub>2</sub> )	η (c <sub>3</sub> )	η (c <sub>4</sub> )	mittlere η
Dichlormethan	0,90	0,95	0,99	1,03	0,97
Tetrachlorethen	0,95	0,94	0,96	0,99	0,96
1,1,1-Trichlorethan	0,94	0,97	1,00	1,00	0,96
Trichlorethen	0,96	0,96	0,98	1,01	0,98

Im Rahmen einer Vergleichsmessung wurden zwei angefeuchtete Prüfgase bei einer relativen Luftfeuchte von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 22 °C hergestellt. Von diesen beiden Prüfgasen wurden von zwei Laboratorien jeweils 3 Proben genommen, die im Labor beider Prüfer analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengestellt.

**Tabelle 10**  
**Ergebnis der Vergleichsmessungen, Prüfgas 1**

Substanz	Prüfgas- konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Labor 1	Labor 2	mittlere Wiederfindung
		[mg/m <sup>3</sup> ]		η
Dichlormethan	479	458	462	0,96
Tetrachlorethen	229	225	228	0,99
1,1,1-Trichlorethan	1900	2010	1870	1,02
Trichlorethen	103	101	103	0,99

**Tabelle 11**  
**Ergebnis der Vergleichsmessungen, Prüfgas 2**

Substanz	Prüfgas- konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Labor 1	Labor 2	mittlere Wiederfindung
		[mg/m <sup>3</sup> ]		η
Dichlormethan	86,0	82,4	81,6	0,95
Tetrachlorethen	41,1	40,0	40,4	0,98
1,1,1-Trichlorethan	341	318	340	0,96
Trichlorethen	18,6	19,2	18,9	1,02

## 5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen wurden in Anlehnung an die DIN 32645 [3] nach der Kalibriergeradenmethode mit 10 Prüfgasproben (Probeluftvolumen 1 bis 10 ml) ermittelt.

**Tabelle 12**  
**Bestimmungsgrenzen nach der Kalibriergeradenmethode**  
**(P = 95 % und k = 3)**

Substanz	Prüfgas- konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Massenbereich [µg]	Bestimmungsgrenzen	
		von – bis	absolut [µg]	relativ* [mg/m <sup>3</sup> ]
Dichlormethan	183	0,18 – 1,83	0,19	0,95
Tetrachlorethen	129	0,13 – 1,29	0,38	1,9
1,1,1-Trichlorethan	1070	1,07 – 10,7	0,85	4,3
Trichlorethen	58,3	0,06 – 0,58	0,17	0,85

\* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 ml

## 5.3 Selektivität

Die Selektivität hängt vor allem von der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die in Abschnitt 3.2 angegebene Trennsäule bewährt. Die Bestimmung kann durch Substanzen gleicher Retentionszeit gestört werden. Werden solche Störungen durch die Auswertung mit dem Massenspektrometer (MSD) erkannt, sind die Proben über substanzspezifische Einzelmassen auszuwerten.



## 5.4 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 ermittelt [2 – 5]. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses 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 erweiterten Messunsicherheiten betragen über den gesamten Messbereich 13 bis 23 % (siehe Tabelle 13).

**Tabelle 13**  
**Erweiterte Messunsicherheiten**

Substanz					
Dichlormethan	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	27,3	137	273	546
	U (%)	22,9	21,4	20,7	20,9
Tetrachlorethen	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	13,0	65,1	130	261
	U (%)	13,4	13,9	14,0	12,6
1,1,1-Trichlorethan	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	108	540	1080	2160
	U (%)	14,5	14,2	13,9	13,7
Trichlorethen	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	5,90	29,5	59,0	118
	U (%)	14,5	14,2	13,9	13,7

## 5.5 Lagerfähigkeit

Die Ermittlung der Lagerfähigkeit erfolgte mit 12 beaufschlagten Probenträgern mit Prüfgaskonzentrationen im Bereich von einem Zehntel des Grenzwertes bis zum 2-fachen Grenzwert bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 75 %. Die Röhrchen wurden bei Raumtemperatur gelagert und waren mit Swagelok-Kappen verschlossen. Die Untersuchungen wurden über Zeiträume von 2 und 4 Wochen durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die verlustfreie Lagerdauer beträgt mindestens 4 Wochen.

**Tabelle 14**  
**Lagerfähigkeit**

Substanz	Wiederfindung				mittlere $\eta$
	Lagerdauer [Wochen]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		$\eta$ (n = 3)	
Dichlormethan	2	39,6	35,3	0,89	0,90
	4		34,5	0,87	
	2	625	539	0,95	
	4		565	0,90	
Tetrachlorethen	2	18,9	17,7	0,94	0,94
	4		17,7	0,96	
	2	289	286	0,94	
	4		274	0,92	
1,1,1-Trichlorethan	2	157	145	0,92	0,94
	4		147	0,94	
	2	2470	2370	0,96	
	4		2320	0,94	
Trichlorethen	2	8,6	8,0	0,93	0,93
	4		7,6	0,97	
	2	135	130	0,89	
	4		124	0,92	

## 6 Literatur

- [1] VDI 3490, Blatt 8  
Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung durch kontinuierliche Injektion  
Beuth Verlag, Berlin 1981
- [2] DIN EN 482  
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit  
von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe  
Beuth Verlag, Berlin 2012
- [3] DIN 32645  
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung  
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [4] DIN EN 1076  
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren  
Beuth Verlag, Berlin 2010
- [5] Institut für Arbeitsschutz (IFA) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV)  
Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA  
Software unter: <http://www.dguv.de/ifa/Praxishilfen/Software/Berechnung-der-erweiterten-Messunsicherheit-nach-IFA/index.jsp>
- [6] DGUV Information 213-500  
Allgemeiner Teil  
DGUV, Berlin 2014, in Druck



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

Glinkastraße 40  
10117 Berlin  
Tel.: 030 288763800  
Fax: 030 288763808  
E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)  
Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)