
BGI 505-70

Verfahren zur Bestimmung von 2-Butanonoxim

(bisher ZH 1/120.70)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuss "Chemie"

April 2001

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von 2-Butanonoxim in Arbeitsbereichen.

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb-106
Gaschromatographie nach Desorption
2-Butanonoxim-1-GC
(Ausgabe: April 2001).

IUPAC-Name:	2-Butanonoxim
Synonyme:	Ethylmethylketoxim MEKO
CAS-Nr.:	96-29-7
Summenformel:	C ₄ H ₉ NO
Molmasse (g/mol):	87,12

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb-106

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Chromosorb-106-Röhrchen gesaugt. Das adsorbierte 2-Butanonoxim wird mit Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,8 ng 2-Butanonoxim
relativ: 0,2 mg/m³ 0,05 ml/m³ (ppm)
2-Butanonoxim für 40 l Probeluft,
10 ml Desorptionslösung und 1 µl Injektionsvolumen

Selektivität:	Infolge von Störkomponenten zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse im allgemeinen durch Wahl einer Säule mit anderer Trenncharakteristik eliminierbar.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Chromosorb-106-Röhrchen, Gaschromatograph mit stickstoffselektivem Detektor.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 0,33 l/min,
- z.B. Gil Air-5, Vertrieb in Deutschland Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71288 Frieolzheim
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger
- Adsorptionsröhrchen mit Chromosorb-106 (standardisiert, bestehend aus zwei durch Glaswatte getrennte Chromosorb-106-Schichten von ca. 600 mg Sammelschicht und 300 mg Kontrollschicht), z.B. Fa. Supelco, 82024 Taufkirchen

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben, 10 ml
- Schraubgläschen mit Deckeln und PTFE-kaschierten Septen, Nennvolumen 20 ml
- Pipette, 10 ml
- Dosierspritzen, 5 µl, 10 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl und 500 µl
- Einmalfilterhalter, z.B. Minisart SRP15, Fa. Sartorius, 37070 Göttingen
- Autosampler-Gläschen mit Verschlusskappen
- Gaschromatograph mit stickstoffselektivem Detektor
- Auswertesystem

1.2 Chemikalien und Lösungen

Chemikalien:

- 2-Butanonoxim 99 %, z.B. Fa. Lancaster, 63165 Mülheim am Main, Best.-Nr. 8196
- Methanol zur Analyse, z.B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt, Best.-Nr. 106009

Stammlösung:

Lösung von 0,369 mg/ml an 2-Butanonoxim in Methanol

In einen 10-ml-Messkolben werden in eine Vorlage aus ca. 8 ml Methanol mit einer 10- μ l-Spritze 4 μ l 2-Butanonoxim dosiert. Der Messkolben wird anschließend mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von 0,74 μ g/ml, 1,85 μ g/ml, 3,69 μ g/ml, 5,54 μ g/ml, 7,38 μ g/ml an 2-Butanonoxim in Methanol. Mittels Dosierspritzen werden 20, 50, 100, 150 und 200 μ l der Stammlösung in fünf verschiedene 10-ml-Messkolben gegeben, in denen jeweils ca. 8 ml Methanol vorgelegt sind. Anschliessend werden die Kolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt.

Mit diesen Lösungen wird bei 40 l Probeluftvolumen und 10 ml Probelösung ein Konzentrationsbereich von ca. 0,2 mg/m³ bis 2,0 mg/m³ an 2-Butanonoxim abgedeckt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

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

2 Probenahme

Ein Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und so mit der Pumpe verbunden, dass die Sammelzone zuerst beaufschlagt wird. Der Volumenstrom wird auf 0,33 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von zwei Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 40 l. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Chromosorb-Röhrchens wird in ein 20-ml-Schraubgläschen gegeben, mit 10 ml Methanol versetzt und mit einem Schraubdeckel verschlossen. Nach 16 Stunden ist die Desorption abgeschlossen. Der Extrakt wird geschüttelt und anschließend durch einen Einmalfilterhalter in ein Autosampler-Gläschen filtriert (Desorptionslösung).

Es werden Dreifachbestimmungen mit jeweils 1 μ l Desorptionslösung durchgeführt.

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach der Methode des externen Standards.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und das Chromosorb-106 keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Chromosorb-106-Röhrchens mit 10 ml Methanol desorbiert und 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt (Leerwert).

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph Siemens Sichromat 3 mit stickstoffselektivem Detektor und Split-/Splitless-Injektor
Trennsäule:	Fused Silica-Kapillare, stationäre Phase Carbo Wax 20M-AM, Länge 50 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Temperaturen:	Ofen: Anfangstemperatur: 70 °C, 1 min isotherm, Heizrate: 10 °C/min bis 180 °C, 180 °C, 3 min isotherm Injektor: 200 °C Detektor: 250 °C
Injektionsart:	Split, 1:15
Trägergas:	Helium, 1,5 ml/min
Detektorgase:	Wasserstoff, 1,7 ml/min, synthetische Luft, 100 ml/min, Stickstoff (Make-up-Gas), 30 ml/min
Injektionsvolumen:	1 µl

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen an 2-Butanonoxim wird die Kalibrierkurve erstellt. Sie verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen von 2-Butanonoxim ermittelt und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe in µg entnommen.

Die Berechnung der Massenkonzentration an 2-Butanonoxim in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach folgender Formel

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

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

$$c_v = 0,277 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

- c_m = Massenkonzentration von 2-Butanonoxim in der Probeluft in mg/m³
- c_v = Volumenkonzentration von 2-Butanonoxim in der Probeluft in ml/m³ (ppm)
- m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse von 2-Butanonoxim in der Desorptionslösung in µg
- V = Probeluftvolumen in l
- η = Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Um die relative Standardabweichung des Verfahrens ermitteln zu können, wurde folgende Dotierlösung hergestellt:

Dotierlösung: In einen 10-ml-Messkolben wurden 40 µl 2-Butanonoxim in eine Vorlage aus ca. 8 ml Methanol dosiert. Der Kolben wurde mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthielt 36,9 mg 2-Butanonoxim / 10 ml Methanol.

2,2 µl, 5,4 µl und 325 µl wurden auf je ein Adsorptionsröhrchen dotiert. Anschließend wurde zwei Stunden lang Laborluft (30 % - 50 % rel. Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 0,33 l/min durch das jeweilige Röhrchen gesaugt. Nach Desorption wurden die erhaltenen Lösungen jeweils dreimal injiziert. Mit dieser Verfahrensweise werden Luftkonzentrationen abgedeckt, wie sie in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Bei sechsfacher Durchführung des beschriebenen Verfahrens ergaben sich für 2-Butanonoxim relative Standardabweichungen und Wiederfindungsraten wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Konzentration [mg/m ³]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindungsrate
0,2	7,6	0,92
0,5	6,3	1,07
30	5,4	0,93

Hieraus errechnet sich eine mittlere Wiederfindungsrate von 0,97.

5.2 Bestimmungsgrenze

Zur Abschätzung der Bestimmungsgrenze wurden im unteren Bereich der Kalibrierung je sechs Adsorptionsröhrchen mit verschiedenen Massen von 2-Butanonoxim belegt und anschließend desorbiert.

Die Desorptionslösungen wurden jeweils dreimal injiziert.

Aus den Mittelwerten der Dreifachbestimmungen wurden von den jeweils sechs Röhrchen die Standardabweichungen berechnet.

Für die Bestimmungsgrenze wurde eine relative Standardabweichung von < 10 % als akzeptabel angesehen.

Dies war für eine Masse von 0,8 ng absolut bzw. 8 µg 2-Butanonoxim pro Röhrchen der Fall.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt somit 0,2 mg/m³ 0,05 ml/m³ (ppm) an 2-Butanonoxim für 40 l Probeluft, 10 ml Desorptionslösung und 1 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Trennsäule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muß ggf. eine Säule mit anderer Trenncharakteristik verwendet werden.

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten Röhrchen können ohne Verlust an adsorbiertem 2-Butanonoxim vierzehn Tage bei Raumtemperatur gelagert werden.

Die Kenndaten des Verfahrens wurden mit einem Gaschromatographen älterer Bauart ermittelt. Es ist zu erwarten, dass Präzision und Bestimmungsgrenze mit Geräten neuerer Bauart zu verbessern sind, so dass der Aufwand (Dreifachbestimmung) reduziert werden kann.

7 Literatur

- 2-Butanonoxim (Kennzahl 6398). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt-Augustin. : Erich Schmidt, Bielefeld 1989 – Losebl.-Ausg.