

BGI 505-75

Verfahren zur Bestimmung von Bisphenol A

Deutsche gesetzliche Unfallversicherung

Fachausschuss Chemie – AG Analytik¹

Mai 2009

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

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

01 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Glasfaserfilter, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Desorption

Bisphenol A – 01 – HPLC

(erstellt: Oktober 2008)

Name: Bisphenol A

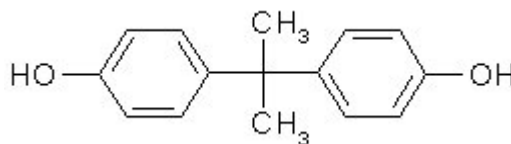
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan

CAS-Nummer: 80-05-7

Summenformel: $C_{15}H_{16}O_2$

Molmasse: 228,28 g/mol

Strukturformel:



¹ Korrespondenzadresse: Berufsgenossenschaft Chemie – Bereich Prävention Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg E-Mail: analytik@bgchemie.de

01 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Glasfaserfilter, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Desorption

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein GSP-Probenahmesystem mit Glasfaserfilter gesaugt. Das adsorbierte Bisphenol A wird mit Acetonitril desorbiert und flüssigchromatographisch bestimmt.

Bestimmungsgrenze: absolut: 1,4 ng Bisphenol A
relativ: 5 µg/m³ an Bisphenol A für 200 l Probeluft, 3 ml Probelösung und 4 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im Allgemeinen durch die Wahl anderer Trennbedingungen vermeidbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
GSP-Probenahmesystem mit einem Erfassungskegel für 1 l/min,
Glasfaserfilter,
Flüssigchromatograph mit UV/VIS- oder Diodenarray-Detektor.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 1 l/min, z. B. Typ BUCK-GENIE VSS5, Fa. Ravebo Supply B. V., 't Woud 2, 3232 LN Brielle, Niederlande.
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger.
- Glasfaserfilter, Durchmesser 37 mm, z. B. Typ GF 6, MACHERY-NAGEL, 52355 Düren.
- GSP-Probenahmesystem mit einem Erfassungskegel für einen Volumenstrom von 1 l/min, Fa. DEHA, Haan & Wittmer, 71292 Friolzheim.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben, 1 ml, 10 ml, 100 ml.
- Variable Dosierpipetten mit einem Volumenbereich von 100 bis 1000 µl, geeignet für Lösemittel, z. B. Typ Micromar, Fa. Abimed, 40764 Langenfeld.
- Probenfläschchen, 10 ml mit Verschlusskappen (Septen PTFE-kaschiert).
- Mikroliterspritzen, 1 µl, 10 µl, 100 µl.
- HPLC-Gerät mit Gradientenpumpensteuerung und UV/VIS- oder Diodenarray-Detektor.
- Wasseraufbereitungsgerät, z. B. Typ Milli-Q plus, Fa. Millipore, 65760 Eschborn.
- Probengläschen, 1 ml.
- Schüttler, z. B. Typ MTS 4, Fa. IKA, 79219 Staufen.

1.2 Chemikalien und Lösungen

Bisphenol A, Reinheit mindestens 99 %, z. B. Fa. Aldrich, 82024 Taufkirchen.

Für die HPLC:

- Hochreines Wasser.
- Acetonitril, mindestens 99 %, z. B. Fa. Promochem, 46485 Wesel.

Stammlösung: Lösung von ca. 1000 µg Bisphenol A/ml Acetonitril.

In einen 20-ml-Messkolben werden ca. 20 mg Bisphenol A auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen: Lösungen von 2,05 bis 410 mg Bisphenol A/l Acetonitril.

In sechs 10-ml-Messkolben werden die in der [Tabelle 1](#) angegebenen Volumina der Stammlösung pipettiert, mit Acetonitril aufgefüllt und umgeschüttelt.

Tabelle 1: Kalibrierlösungen

Lösung	1	2	3	4	5	6
Zugabe Stammlösung in µl	20	200	500	1000	2000	4000
Bisphenol A in mg/l	2,05	20,5	51,3	103	205	410

Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 200 l ein Konzentrationsbereich von ca. 0,03 bis 6 mg/m³ abgedeckt.

2 Probenahme

Zur Probenahme wird das GSP-Probenahmesystem an die Pumpe angeschlossen. Der Volumenstrom wird auf 1 l/min eingestellt. Damit wird die Definition des einatembaren Staubes nach DIN EN 481 [\[1\]](#) erfüllt. Die Pumpe mit Probenahmesystem wird von einer Person im Arbeitsbereich getragen oder ortsfest aufgestellt. Das maximale Probeluftvolumen beträgt 200 l. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer ± 5 % wird empfohlen, die Messung zu verwerfen (siehe hierzu [BGI 505-0](#) „Allgemeiner Teil“, [Abschnitt 3](#)).

Der Filterhalter wird anschließend dem Probenahmesystem entnommen und verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probeaufbereitung und Analyse

Zur Aufbereitung wird das Glasfaserfilter in ein 10-ml-Probefläschchen überführt und mit 3 ml Acetonitril versetzt. Danach wird das Probefläschchen verschlossen und zwei Stunden geschüttelt (Probelösung).

Um sicherzustellen, dass das zur Desorption verwendete Acetonitril und das Glasfaserfilter keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein unbeladenes Glasfaserfilter mit 3 ml Acetonitril desorbiert (Leerwertlösung).

Aus Leerwert- und Probelösung werden je 4 µl entnommen, in den Flüssigchromatographen injiziert und ein Chromatogramm, wie unter [Abschnitt 3.2](#) beschrieben, angefertigt. Nach der chromatographischen Trennung wird das Bisphenol A bei einer Wellenlänge von 220 nm detektiert.

3.2 HPLC-Arbeitsbedingungen

Die in [Abschnitt 5](#) angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt:

Gerät: Hewlett Packard 1 100 mit UV/VIS-Detektor und Autosampler

Trennsäule: Länge: 150 mm, Innendurchmesser: 2,1 mm, stationäre Phase: GL Sciences Inertsil ODS3 3 µm, Fa. MZ-Analysentechnik, 55120 Mainz

Elution: Gradientenelution

Eluent A: Wasser; Eluent B: Acetonitril

Tabelle 2: Gradientenprofil

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	40	60
5	0	100
20	0	100
20.1	40	60
30	40	60

Flussrate: 0,2 ml/min

Injektionsvolumen: 4 µl

Messwellenlänge: 220 nm

Ofentemperatur: 40 °C

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den sechs unter [Abschnitt 1.2](#) beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 4 µl in das Analysengerät injiziert und chromatographiert. Durch Auftragen der ermittelten Flächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen von Bisphenol A wird die Kalibrierkurve erstellt. In dem untersuchten Bereich ist sie linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Anhand der ermittelten Peakfläche des Bisphenol A wird aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse entnommen. Die Berechnung der Bisphenol-A-Konzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (1):

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des Bisphenol A in der Probeluft in mg/m³

m = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse des Bisphenol A in der Probelösung in µg

V = Probeluftvolumen in l

η = Wiederfindung (siehe [Abschnitt 5.1](#))

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [\[2\]](#) und die Wiederfindung wurde für drei Konzentrationen (siehe [Tabelle 3](#)) bestimmt.

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens und der Wiederfindung wurden 10, 100 und 200 µl der Stammlösung auf je ein Glasfaserfilter aufgebracht. Anschließend wurden 200 l Laborluft wie unter [Abschnitt 2](#) beschrieben durch das Probenahmesystem gesaugt. Die dotierten Bisphenol-A-Massen entsprechen für das untersuchte Luftvolumen Konzentrationen von 0,05, 0,51 und 1,03 mg/m³. Nach 24-stündiger Lagerung im Kühlschrank (4 °C) wurden die Glasfaserfilter wie unter [Abschnitt 3.1](#) beschrieben analysiert. Bei jeweils sechsfacher Durchführung der beschriebenen Vorgehensweise ergaben sich die in der [Tabelle 3](#) aufgeführten relativen Standardabweichungen und Wiederfindungen.

Tabelle 3: Präzision und Wiederfindung

Luftkonzentration [mg/m ³]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindung
0,05	2,0	0,96
0,51	0,5	0,96
1,03	2,5	0,97

5.2 Bestimmungsgrenzen

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 1,4 ng Bisphenol A. Sie wurde nach der Kalibriergeradenmethode in Anlehnung an die DIN EN 32645 [3] für einen Kalibrierbereich von 4,1 bis 51,3 ng ermittelt, entsprechend einer Luftkonzentration von 15 bis 192 µg/m³. Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 5 µg/m³ an Bisphenol A für ein Probeluftvolumen von 200 l, 3 ml Probelösung und 4 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Trennsäule und den Trennbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten Filter können ohne Verlust an Bisphenol A 14 Tage im Kühlschrank (4 °C) gelagert werden.

7 Literatur

[1] DIN EN 481

Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel

Beuth Verlag GmbH, Berlin 1993

[2] DIN EN 482

Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen

Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994

[3] DIN EN 32645

Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung

Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994