

213-504

DGUV Information 213-504



Verfahren zur Bestimmung von Benzol

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

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 November 2019

DGUV Information 213-504 zu beziehen bei Ihrem zuständigen
Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Benzol

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

Verfahren 03

Seite 5

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Carboxpack B/Carboxpack X, Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach Thermodesorption
Benzol – 03 – Thermodesorption/GC-MS

(erstellt: November 2019, ersetzt Verfahren 02)

Verfahren 04

Seite 24

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

Benzol – 04 – GC-MS

(erstellt: November 2019, ersetzt Verfahren 01)

Zurückgezogene Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 4)

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie oder Gaschromatographie nach Elution

Benzol – 01 – GC

(erstellt: Oktober 1992, zurückgezogen: März 2017)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an HayeSep Q, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Benzol – 02 – GC

(erstellt: Oktober 1992, zurückgezogen: Juli 2015)

Erläuterungen zur Gültigkeit

Einige Messverfahren dieser Reihe entsprechen bezüglich der Validierung, der Bestimmungsgrenze und der Probenahme nicht mehr den Anforderungen an das aktuelle Regelwerk, können aber für spezielle Aufgabenstellungen oder als Grundlage für eine Weiterentwicklung der Verfahren herangezogen werden. Diese sind als eingeschränkt geeignet mit den folgenden Kategorien gekennzeichnet:

E1: Validierung entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

E2: Bestimmungsgrenze genügt nicht den aktuellen Anforderungen

E3: Die Probenahme entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

Diese Verfahren sind unverändert in der Version der damals voll gültigen Ausgabe im Anhang wiedergegeben.

Als zurückgezogen werden Messverfahren bezeichnet, wenn das Verfahren durch ein neueres anerkanntes Verfahren gleicher Methodik ersetzt oder die angewandte Methode veraltet, nicht mehr nachvollziehbar oder fehlerbehaftet ist.

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.XX und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-XX bzw. BGI/GUV-I 505-XX veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren der Reihe der DGUV Information 213-500 finden Sie unter <https://analytik.bgrci.de>

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Carbopack B/ Carbopack X, Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach Thermodesorption

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

Für den folgenden Stoff ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse g/mol
Benzol	71-43-2	78,11

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte und Chemikalien	8
1.1 Geräte	8
1.2 Chemikalien	9
1.3 Lösungen	9
2 Probenahme	12
3 Analytische Bestimmung	13
3.1 Thermodesorptionsbedingungen	13
3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen	14
4 Auswertung	15
4.1 Kalibrierung	15
4.2 Berechnung des Analyseergebnisses	15
5 Beurteilung des Verfahrens	16
5.1 Präzision und Wiederfindung	17
5.2 Bestimmungsgrenze	18
5.3 Lagerfähigkeit	19
5.4 Selektivität	20
5.5 Messunsicherheit	21
5.6 Bemerkungen	22
6 Literatur	23

Kurzfassung

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

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Carbopack B/Carbopack X gefülltes Thermodesorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte Benzol thermisch desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem massenselektiven Detektor (MSD) bestimmt.
Bestimmungsgrenze:	absolut: 8 ng relativ: 4 µg/m ³ Benzol bezogen auf 2 l Probeluftvolumen
Messbereich:	Validiert im Bereich von 4 µg/m ³ bis 190 µg/m ³ Benzol bezogen auf 2 l Probeluftvolumen.
Selektivität:	Störungen durch andere Komponenten werden durch die massenselektive Detektion eliminiert.
Vorteile:	Personengetragene und selektive Messungen sind möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, durchflussgeregelt Volumenstrommessgerät Thermodesorptionsröhrchen mit Carbopack B/ Carbopack X Thermodesorber Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD)

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 0,3 l/min, z. B. Gilian LFS-113DC Low Flow Sampler, Fa. GSM GmbH, 41469 Neuss
- Massendurchflussmesser, Bereich 0 – 100 ml/min, z. B. Fa. Analyt-MTC, 79379 Müllheim
- Edelstahl-Thermodesorptionsröhrchen (Länge 8,9 cm, Außendurchmesser 0,63 cm), Schicht 1: 200 mg Carbopack B 40/60 mesh; Schicht 2: 270 mg Carbopack X 40/60 mesh, z. B. Fa. CAMSCO, USA
- geeignetes Schlauchmaterial
- Verschlusskappen, z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE-Kappen

Für die Analyse:

- Messkolben mit Schliff, Nennvolumen 5 und 10 ml
- Glasvollpipette, Nennvolumen 5 und 10 ml
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 5, 10, 25, 50, 100 und 250 µl, z. B. Fa. Hamilton Bonaduz AG, 7402 Bonaduz, Schweiz
- Schraubdeckelgläschen, Nennvolumen 10 ml (46 mm x 22,5 mm) und 20 ml (75,5 mm x 22,5 mm) zur Aufbewahrung der Standardlösungen, z. B. Fa. LABC Labortechnik, 53773 Hennef
- Thermodesorptionssystem, z. B. Turbomatrix 650, Fa. Perkin Elmer, 63110 Rodgau
- Gaschromatograph, z. B. Autosystem XL, Fa. Perkin Elmer
- Massenspektrometer als Detektor, z. B. Clarus 600T, Fa. Perkin Elmer
- Säule: Rxi-5-Sil MS, 60 m, 0,25 mm ID und 1 µm FD, z. B. Fa. Restek GmbH, 61348 Bad Homburg
- Gerätesoftware, z. B. TurboMass, Fa. Perkin Elmer

1.2 Chemikalien

- Benzol, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Fa. AppliChem, 64291 Darmstadt
- Toluol-D8, Reinheit $\geq 99,95\%$, z. B. Fa. Acros, 2440 Geel, Belgien
- Methanol, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit 99,996 %
- synthetische Druckluft, kohlenwasserstofffrei, Taupunkt $< -40\text{ °C}$

1.3 Lösungen

Interne Standardlösung (ISTD)

- Toluol-D8-Stammlösung: Lösung von 1,89 mg Toluol-D8/ml Methanol
In einen 5-ml-Messkolben mit einer Vorlage aus Methanol werden 10 μl Toluol-D8 (Dichte 0,943 g/ml) dosiert. Der Kolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Toluol-D8-Standardlösung: Lösung von 18,86 ng Toluol-D8/ μl Methanol
In einem Messkolben wird die Toluol-D8-Stammlösung mit einer Vorlage aus Methanol im Verhältnis 1 : 100 verdünnt.

Benzol-Stammlösungen für die Kalibrierung

- Stammlösung 1 (SL 1): Lösung von 1,76 mg Benzol/ml Methanol
In einen 5-ml-Messkolben mit einer Vorlage aus Methanol werden 10 µl Benzol (Dichte 0,8788 g/ml) dosiert. Der Kolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Stammlösung 2 (SL 2): Lösung von 17,6 mg Benzol/ml Methanol
In einen 5-ml-Messkolben mit einer Vorlage aus Methanol werden 100 µl Benzol (Dichte 0,8788 g/ml) dosiert. Der Kolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Benzol-Stammlösung für Validierlösungen

- Stammlösung 3 (SL 3): Lösung von 4,4 mg Benzol/ml Methanol
In einen 5-ml-Messkolben mit einer Vorlage aus Methanol werden 25 µl Benzol (Dichte 0,8788 g/ml) dosiert. Der Messkolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen und Kontrollstandards

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen werden in 5-ml-Messkolben, die eine Vorlage aus Methanol enthalten, definierte Volumina der Benzol-Stammlösungen SL 1 bzw. SL 2 dosiert. Die entsprechenden Volumina der Stammlösungen SL 1 und SL 2 sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Dosierung wird mit entsprechenden Mikroliterspritzen vorgenommen und anschließend werden die Messkolben bis zur Messmarke aufgefüllt und geschüttelt.

Zur Kalibrierung werden die Thermodesorptionsröhrchen mit den Kalibrierlösungen belegt. Dazu werden die Thermodesorptionsröhrchen durch kurze Schlauchstücke mit einer Probenahmepumpe verbunden und die Pumpen auf einen Volumenstrom von 33 ml/min eingestellt. Zunächst werden 2 µl der internen Standardlösung über die vom Hersteller vorgegebene Ansaugseite auf die Siebe gegeben und 15 Minuten Luft durch die Thermodesorptionsröhrchen gezogen. Anschließend werden mit einer 5-µl-Spritze jeweils 3 µl der entsprechenden Kalibrierlösung auf die Siebe aufgegeben. Je Kalibrierkonzentration werden mit drei Thermodesorptionsröhrchen belegt. Nach der Belegung bleiben die Pumpen für weitere 15 Minuten eingeschaltet. Die genauen Konzentrationen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1 Kalibrierlösungen

Benzol-Stammlösung	Zugabe Benzol-Stammlösung [µl]	Konzentration in der Kalibrierlösung [ng/µl]	Masse pro Röhrchen [ng]	Konzentration in der Probeluft [µg/m³]
SL 1	3	1,1	3,2	1,6
SL 1	10	3,5	11	5,3
SL 2	6	21	64	32
SL 2	15	53	160	79
SL 2	36	130	380	190

* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 2 l

Zur Überprüfung der Kalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich werden aus einer Stammlösung, die unabhängig von der Stammlösung für die Kalibrierung angesetzt wurde, drei Kontrollstandards unterschiedlicher Konzentration (unterer, mittlerer und hoher Konzentrationsbereich) entsprechend den Kalibrierstandards hergestellt und von diesen wie oben beschrieben je 3 µl auf je ein Röhrchen dotiert.

2 Probenahme

Vor der Probenahme werden die Probenträger mit 2 µl (37,72 ng) Toluol-D8-Standardlösung belegt. Dafür werden die Probenträger über einen Schlauch mit der Probenahmepumpe verbunden. Der Volumenstrom der Pumpe wird auf 0,33 l/min eingestellt. Danach werden 2 µl der internen Standardlösung über die vom Hersteller vorgegebene Ansaugseite auf die Siebe gegeben. Nach der Belegung wird für weitere 15 Minuten Luft durch den Probenträger gezogen. Die mit internem Standard belegten Röhrchen müssen spätestens nach 28 Tagen analysiert werden.

Für die Probenahme werden die Swagelok-Verschraubungen von den Adsorptionsröhrchen abgenommen und das Adsorptionsröhrchen wird mit der Pumpe verbunden und ein Volumenstrom von 33 ml/min eingestellt. Dieser wird mit Hilfe eines Volumenstrommessgerätes überprüft und ggf. nachreguliert. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Die Probenahmedauer beträgt maximal eine Stunde. Das Probenahmeluftvolumen von 2 l darf nicht überschritten werden. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

Nach Beendigung der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit Swagelok-Verschraubungen verschlossen.

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

3 Analytische Bestimmung

Die Messingverschraubungen werden kurz vor der Analyse entfernt und die Thermodesorptionsröhrchen mit Teflon-Kappen verschlossen. Danach wird der Autosampler des Thermodesorbers mit den Thermodesorptionsröhrchen bestückt. Die Röhrchen werden thermisch desorbiert und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert.

3.1 Thermodesorptionsbedingungen

Gerät:	Turbomatrix 650, Fa. PerkinElmer
Mode:	Zwei-Stufendesorption
Desorptionstemperatur:	280 °C
Desorptionszeit:	15 min
Ventiltemperatur:	220 °C
Temperatur der Transferleitung:	220 °C
Kühlfalle (Adsorption):	-30 °C
Kühlfalle (Desorption):	280 °C
Desorptionszeit (Kühlfalle):	3 min
Kühlfallenfüllung:	Tenax TA
Heizrate:	99 °C/s
Trägergas:	Helium
Trägergasfluss (Säule):	2 ml/min
Split (vor der Kühlfalle):	Splitless
Split (nach der Kühlfalle):	5 ml/min (Outlet Split)

3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

GC-Bedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Autosystem XL, Fa. Perkin Elmer
Trennsäule:	Quarzkapillare Rxi-5 Sil MS; Länge 60 m; Innendurchmesser 0,25 mm; Filmdicke 1 µm
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 50 °C, isotherm 8 min Heizrate I: 3 °C/min bis 70 °C, isotherm 3 min Heizrate II: 3 °C/min bis 120 °C, isotherm 1 min Heizrate III: 10 °C/min bis 180 °C, isotherm 20 min
Trägergas:	Helium

MS-Bedingungen

Temperaturen:	Ionenquelle: 220 °C Transferleitung: 220 °C	
Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (70 eV)	
Messmodus:	SIM	
Registrieremasse (m/z in amu):	<u>Quantifizierung</u> (Targetion)	Qualifizierung (Qualifierion)
Benzol:	<u>78</u>	51
Toluol-D8 (ISTD):	<u>98</u>	100

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 1.3 hergestellten Kalibrierproben werden wie in Abschnitt 3 beschrieben analysiert.

Die Kalibrierfunktion wird aus den Signalen der Messungen der Kalibrierlösungen bekannter Konzentration erhalten. Zur Kalibrierung wird das Signalverhältnis Analyt/interner Standard verwendet.

Die Kalibrierfunktion im untersuchten Konzentrationsbereich ist linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu sind bei jeder Analysenreihe Kontrollstandards bekannter Konzentration zu analysieren.

4.2 Berechnung des Analysenergebnisses

Aus den erhaltenen Chromatogrammen werden die Peakflächen des Benzols und des internen Standards ermittelt, der Quotient gebildet und unter Einrechnung der Masse des internen Standards aus der Kalibriergerade die zugehörige Masse m in ng je Probe ermittelt.

Die Berechnung der Massenkonzentration des Benzols in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erfolgt nach der folgenden Formel:

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des Benzols in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

m = Masse des Benzols in der Analysenprobe in ng

V = Probeluftvolumen in Liter

η = Wiederfindung

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 482 [2] ermittelt.

Für die Ermittlung der Verfahrenskenndaten wurden Validierlösungen mit den Konzentrationen c_1 , c_2 und c_3 hergestellt.

Dazu wurden in je drei 5-ml-Messkolben, die eine Vorlage aus Methanol enthielten, die in Tabelle 2 angegebenen Volumina aus der Stammlösung SL 3 (siehe Abschnitt 1.3) dosiert. Anschließend wurden die Messkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Zur Beaufschlagung der Probenröhrchen wurden zunächst 2 µl interne Standardlösung (37,72 ng) dotiert, anschließend 15 Minuten Luft durch die Thermodesorptionsröhrchen gezogen und danach je 3 µl der Validierlösungen auf die Röhrchen gegeben. Nach der Belegung wurde für weitere 15 Minuten Luft durch die Probenröhrchen gezogen.

Tabelle 2 Validierlösungen (c_1 , c_2 und c_3)

Konzentration	Zugabe Benzol-Stammlösung SL 3 [µl]	Konzentration in der Validierlösung [ng/µl]	Masse pro Röhrchen [ng]
c_1	5	4,4	13
c_2	10	8,8	26
c_3	100	88	260

Für die Versuche zur Lagerfähigkeit kamen weitere Validierlösungen der Konzentrationen c_4 und c_5 zum Einsatz.

Zur Herstellung dieser Lösungen werden in zwei 5-ml-Messkolben, die eine Vorlage Methanol enthalten, die in Tabelle 3 angegebenen Volumina der Stammlösung 1 (siehe Abschnitt 1.3) dosiert. Anschließend werden die Messkolben bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Die Beaufschlagung der Probenträger erfolgt wie oben beschrieben.

Tabelle 3 Validierlösungen (c_4 und c_5)

Konzentration	Zugabe Benzol-Stammlösung SL 1 [μl]	Konzentration in der Validierlösung [ng/μl]	Masse pro Röhrchen [ng]
c_4	4	1,4	4,2
c_5	340	120	359

Die Kapazität des Probenträgers wurde untersucht, indem der Probenträger mit einer Benzol-Konzentration von $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bei einer relativen Luftfeuchte von etwa 80 % beaufschlagt wurde. Mit einem Volumenstrom von $0,033 \text{ l}/\text{min}$ wurde für 2 Stunden Luft über den Probenträger gesaugt. Dabei konnte kein Durchbruch festgestellt werden.

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich sowie die Wiederfindung wurden für drei Konzentrationen (siehe Tabelle 4) bestimmt.

Bei jeweils sechsfacher Durchführung der beschriebenen Vorgehensweise ergaben sich für die einzelnen Konzentrationen die in Tabelle 4 aufgeführten Wiederfindungen und relativen Standardabweichungen.

Eine Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindung wurde nicht festgestellt.

Tabelle 4 Kenndaten der Validierung

Masse [ng]	Massen-konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]*	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
13	6,6	0,98	8,7
26	13	1,01	8,4
260	130	0,97	4,6

* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 2l

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 [3] in Anlehnung an die Leerwertmethode ermittelt.

Dazu wurden zehn Thermodesorptionsröhrchen zunächst mit 2 μl interner Standardlösung (37,72 ng) beaufschlagt und 15 Minuten Luft durch die Thermodesorptionsröhrchen gezogen. Danach wurde eine Masse von 4 ng Benzol auf die Röhrchen gegeben. Nach der Belegung wurde für weitere 15 Minuten Luft durch den Probenträger gezogen.

Anschließend wurden die Thermodesorptionsröhrchen thermisch desorbiert und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert.

Die ermittelte Bestimmungsgrenze ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Bestimmungsgrenzen nach der Leerwertmethode
($P = 99\%$ und $k=3$)

dotierte Masse [ng]	Bestimmungsgrenze	
	absolut [ng]	relativ* [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
4,0	8,0	4,0

* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 2 l

5.3 Lagerfähigkeit

Die Ermittlung der Lagerfähigkeit erfolgte mit aufdotierten Probenträgern für zwei Prüfkonzentrationen bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % (siehe Tabelle 6). Die Thermodesorptionsröhrchen wurden bei Raumtemperatur gelagert und waren mit Swagelok-Kappen verschlossen. Die Untersuchungen wurden über Zeiträume von 1, 9, 17 (bzw. 19) und 28 Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die verlustfreie Lagerzeit der beaufschlagten Probenträger beträgt 28 Tage.

Tabelle 6 Lagerfähigkeit

Lagerzeit [Tage]	Massen-konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Wiederfindung η (n=3)	mittlere Wiederfindung
1	2,1	1,04	1,04
9		1,05	
17		0,99	
28		1,07	
1		1,09	
9	190	1,09	1,08
1		1,05	
28		1,11	

5.4 Selektivität

Durch die Verwendung eines massenselektiven Detektors ist dieses Verfahren selektiv.

Bemerkung

Eine Überlagerung des Signales eines C7-Alkans mit dem Signal des internen Standards, Toluol-D8 (Masse m/z 98), kann bei manchen Analysen auftreten. In diesen Fällen kann Benzol-D6 als zweiter interner Standard eingeführt und zur Auswertung herangezogen werden.

Versuche zur Wiederfindung für Benzol wurden für eine niedrige und eine hohe Konzentration durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit beiden internen Standards (Toluol-D8 und Benzol-D6). Die Ergebnisse waren vergleichbar.

Darüber hinaus wurde der Lagerungsversuch mit dem internen Standard Benzol-D6 über 28 Tage wiederholt. Es konnte keine Abnahme der Konzentration an Benzol-D6 festgestellt werden.

5.5 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [2] und DIN EN 1076 [4] ermittelt. Die Messunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch die des Analysergebnisses setzt sich im Wesentlichen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen) und der analytischen Bearbeitung (vollständige Desorption, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindung und der Reproduzierbarkeit) zusammen. Die erweiterte Messunsicherheit liegt für das Verfahren bei 25 % (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Messunsicherheit der Methode

Masse [ng]	erweiterte Messunsicherheit [%]
13	25,2
26	25,0
260	24,3

5.6 Bemerkungen

Kühlfalle:

Bei der Bearbeitung des Verfahrens wurde zunächst eine Air-Toxics-Kühlfalle verwendet. In der Praxis stellte sich heraus, dass beim ständigen Wechsel zwischen einer minimalen Betriebstemperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer maximalen Temperatur von $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Material beansprucht wird und sich möglicherweise dabei zersetzt. Es führte zu Benzol-Blindwerten und einer kurzen Einsatzdauer der Kühlfalle.

Laut Herstellerangaben ist eine Betriebstemperatur der Air-Toxics-Kühlfalle von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht geeignet.

Daher wurden weitere Versuche mit dieser Kühlfalle bei einer Betriebstemperatur von $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Wiederfindung von Benzol war unter diesen Bedingungen nicht ausreichend und nicht reproduzierbar.

Daraufhin wurde im Verlauf der Verfahrensausarbeitung die Air-Toxics-Kühlfalle durch eine Tenax-TA-Kühlfalle ersetzt.

Die ermittelten Verfahrenskenndaten resultieren aus Versuchen mit der Tenax-TA-Kühlfalle, die auch für die Routineanalytik der Benzol-Proben eingesetzt wird.

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
Beuth Verlag, Berlin 2015

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

- [4] DIN EN 1076:2010-04
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2010

Eingereicht durch Yvonne Giesen, Institut für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV, Sankt Augustin.

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, Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach Desorption

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

Für den folgenden Stoff ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse g/mol
Benzol	71-43-2	78,11

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	26
1 Geräte und Chemikalien	27
1.1 Geräte	27
1.2 Chemikalien	28
1.3 Lösungen	28
2 Probenahme	32
3 Analytische Bestimmung	33
3.1 Probenaufbereitung und Analyse	33
3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen	33
4 Auswertung	35
4.1 Kalibrierung	35
4.2 Berechnung des Analyseergebnisses	35
5 Beurteilung des Verfahrens	37
5.1 Präzision und Wiederfindung	37
5.2 Bestimmungsgrenze	38
5.3 Lagerfähigkeit	38
5.4 Selektivität	39
5.5 Messunsicherheit	39
6 Literatur	40

Kurzfassung

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

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Probenahmepumpe wird ein definiertes Luftvolumen aus dem Atembereich durch ein Aktivkohleröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte Benzol mit Schwefelkohlenstoff desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem massenselektiven Detektor (MSD) bestimmt.
Bestimmungsgrenze:	absolut: 0,08 ng pro Probenräger: 0,16 µg relativ: 0,004 mg/m ³ an Benzol für 40 l Probeluftvolumen, 2 ml Desorptionslösung und ein Injektionsvolumen von 1 µl
Messbereich:	Validiert im Bereich von 0,004 mg/m ³ bis 4,2 mg/m ³ Benzol bezogen auf 40 l Probeluftvolumen.
Selektivität:	Störungen durch andere Komponenten werden durch die massenselektive Detektion eliminiert.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, durchflussgeregelt Volumenstrommessgerät Aktivkohleröhrchen Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD)

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von ca. 0,3 l/min, z. B. GilAir PLUS, Fa. Sensidyne, Bezug über Fa. HM-Labortechnik, 41065 Mönchengladbach
- Aktivkohleröhrchen Typ BIA (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Aktivkohlefüllungen von 300 mg Sammelphase und 600 mg Kontrollphase), z. B. Fa. Auer, 12059 Berlin, oder Fa. Dräger, 23560 Lübeck
- Volumenstrommessgerät, z. B. TSI 4100 Series, Fa. DEHA Haan + Wittmer, 71296 Heimsheim

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Messkolben 2 ml, 50 ml
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 5, 10, 25, 50, 100, 250 µl, z. B. Fa. Hamilton Bonaduz, 7402 Bonaduz, Schweiz
- Pipette 2 ml, graduiert
- Glasvollpipette, Nennvolumen 10 ml
- Autosamplergläschen 2 ml, weiß, und Bördelkappen aus Aluminium mit PTFE-beschichtetem Butylgummi-Septum
- Extraktionsgläser 5 und 20 ml und Bördelkappen mit PTFE-beschichtetem Butylgummi-Septum
- CERTAN-Kapillarflaschen, Nennvolumen 10 ml (30 mm x 71 mm), zur Aufbewahrung der Stammlösungen, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Spritzenvorsatzfilter Polytetrafluorethylen-Membran, Durchmesser 15 mm, Porengröße 0,45 µm, z. B. Fa. Phenomenex, 63741 Aschaffenburg
- Einwegspritzen mit Kanülen, 10 ml
- Flachbettschüttler
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor und Split/Splitless-Injektor und Autosampler

1.2 Chemikalien

- Benzol, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Fa. Merck
- Toluol-D8, Reinheit $\geq 99,5\%$ (interner Standard (ISTD)), z. B. Fa. Merck
- n-Decan, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Fa. Merck
- Schwefelkohlenstoff, Reinheit $\geq 99,8\%$, z. B. Fa. LGC Standards, 46485 Wesel

Gas zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit 99,999%

1.3 Lösungen

Zur Herstellung der Stammlösungen wurden alle enthaltenen Komponenten abgewogen und dann auf das Volumen über die Dichte des Lösungsmittels umgerechnet.

Toluol-D8-Stammlösung
(ISTD):

Lösung von 1,885 mg Toluol-D8/ml n-Decan
In ein 20-ml-Extraktionsgläschen wurden 7,223 g n-Decan (ca. 10 ml; Dichte 0,73 g/cm³) pipettiert und dieses mit einer Bördelkappe mit Septum verschlossen. Anschließend wurden mit einer 20- μ l-Spritze ca. 20 μ l Toluol-D8 durch das Septum hinzudotiert, gewogen und über die Dichte die Konzentration berechnet.

Desorptionslösung:

Lösung von 4,71 mg Toluol-D8 in einem Liter Schwefelkohlenstoff
In einen 50-ml-Messkolben, in dem Schwefelkohlenstoff vorgelegt wurde, wurden 125 μ l Toluol-D8-Stammlösung dotiert und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

- Stammlösung 1 (SL 1): Lösung von 11,33 mg Benzol/ml Schwefelkohlenstoff
In ein 20-ml-Extraktionsgläschen wurden 12,501g Schwefelkohlenstoff (ca. 10 ml; Dichte 1,26 g/cm³) gegeben und dieses mit einer Bördelkappe mit Septum verschlossen. Anschließend wurden mit einer 250- μ l-Spritze ca. 130 μ l Benzol (Dichte 0,879 g/cm³) durch das Septum hinzudotiert, gewogen und über die Dichte die Konzentration berechnet. Die Stammlösung wurde geschüttelt und in eine CERTAN-Flasche abgefüllt.
- Stammlösung 2 (SL 2): Lösung von 0,113 mg Benzol/ml Schwefelkohlenstoff
In ein 20-ml-Extraktionsgläschen wurden 12,481g Schwefelkohlenstoff gegeben und dieses mit einer Bördelkappe mit Septum verschlossen. Anschließend wurden mit einer 100- μ l-Spritze ca. 98 μ l der SL 1 durch das Septum hinzudotiert, gewogen und über die Dichte die Konzentration berechnet. Die Stammlösung wurde geschüttelt und in eine CERTAN-Flasche abgefüllt.
- Kalibrierlösungen: 15 Lösungen von ca. 0,06 μ g/ml bis 5,7 μ g/ml Benzol mit je 4,7 μ g/ml Toluol-D8-Stammlösung (ISTD) in Schwefelkohlenstoff
In je einen 2-ml-Messkolben, in den einige Milliliter Schwefelkohlenstoff vorgelegt wurden, wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Volumina der Benzol-Stammlösung SL 2

mit entsprechend geeigneten Mikroliterspritzen sowie 5 µl ISTD-Lösung mit einer 10-µl-Spritze hinzugegeben. Danach wurde der Messkolben bis zur Marke mit Schwefelkohlenstoff aufgefüllt und umgeschüttelt.

Die Kalibrierlösungen wurden in Autosamplergläschen gefüllt und mit einer Bördekappe verschlossen.

Mit diesen Lösungen wird bezogen auf ein Probeluftvolumen von 40 l ein Konzentrationsbereich von ca. 0,003 bis 0,28 mg/m³ abgedeckt. Die genauen Konzentrationen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1 Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung	Zugabe Benzol-Stamm-lösung SL 2 [μ l]	Masse in der Kalibrierlösung [μ g]	Konzentration in der Kalibrierlösung [μ g/ml]	Konzentration in der Probeluft [mg/m^3]
1	1	0,11	0,057	0,0028
2	1,5	0,17	0,085	0,0043
3	3	0,34	0,170	0,0085
4	5	0,57	0,283	0,014
5	7	0,79	0,397	0,020
6	10	1,13	0,567	0,028
7	20	2,27	1,133	0,057
8	30	3,40	1,700	0,085
9	40	4,53	2,27	0,11
10	50	5,67	2,83	0,14
11	60	6,80	3,40	0,17
12	70	7,93	3,97	0,20
13	80	9,06	4,53	0,23
14	90	10,2	5,10	0,26
15	100	11,3	5,67	0,28

Zur Überprüfung der Kalibrierung ist eine Kontrolllösung im mittleren Kalibrierbereich zu verwenden, die unabhängig von den beschriebenen Kalibrierlösungen anzusetzen ist.

2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl personengetragen oder ortsfest erfolgen. Es wird ein Aktivkohleröhrchen geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Anschließend wird ein Volumenstrom von ca. 0,33 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von ca. 40 l. 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 DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

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.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der gesamte Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 5-ml-Extraktionsgläschen überführt und mittels 2-ml-Pipette mit 2 ml Desorptionslösung überschichtet. Das Gläschen wird mit einer Bördelkappe verschlossen, 2 Stunden geschüttelt und ein Aliquot des Extraktes mittels eines Spritzenvorsatzfilters und einer Einwegspritze in Autosamplergläschen filtriert.

Um sicherzustellen, dass das verwendete Lösemittel, die ISTD-Lösung und die Adsorptionsröhrchen keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird pro Probenserie ein Adsorptionsröhrchen wie oben beschrieben aufgearbeitet (Leerwertlösung).

Jeweils 1 µl der Probelösung und der Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen injiziert und ein Chromatogramm, wie nachfolgend beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen des Benzols und des Toluol-D8.

3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

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

GC-Bedingungen

Gerät: Gaschromatograph 6890N mit Split/Splitless-Injektor und massenselektivem Detektor 5973N der Fa. Agilent und automatischem Probengeber Combi PAL der Fa. CTC Analytics

Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase: 6 % Cyanopropylphenyl/94 % Dimethylsiloxan (Zebbron ZB-624, Fa. Phenomenex, 63741 Aschaffenburg), Länge 60 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 1,8 µm

Injektion: 1 µl, Splitinjektion, Splitverhältnis 1 : 20, Injektor-temperatur 250 °C

Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 50 °C, isotherm 8 min
 Heizrate I: 5 °C/min bis 100 °C, isotherm 5 min
 Heizrate II: 10 °C/min bis zur Endtemperatur
 Endtemperatur: 180 °C, 5 min isotherm

Trärgas: Helium, 0,9 ml/min, constant flow

MS-Bedingungen

Temperaturen: Ionenquelle: 230 °C
 Transferleitung: 230 °C

Ionisierungsart: Elektronenstoßionisation (70 eV)

Messmodus: SIM

Registriermassen (m/z in amu):

	<u>Quantifizierung</u> (Targetion)	Qualifizierung (Qualifierion)
Benzol:	<u>78</u>	51
Toluol-D8 (ISTD):	<u>98</u>	100

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.3 hergestellten Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µl in den Gaschromatographen injiziert und analysiert.

Die Kalibrierfunktion wird aus den ermittelten Peakflächenverhältnissen des Benzols und des Toluol-D8 als internen Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen beschriebenen Konzentrationsverhältnisse des Benzols und des internen Standards ermittelt.

Die Kalibrierfunktion ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe ein Kontrollstandard bekannter Konzentration zu analysieren.

4.2 Berechnung des Analysenergebnisses

Aus den erhaltenen Chromatogrammen werden die Peakflächen des Benzols und des internen Standards 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 m des Benzols in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der folgenden Formel:

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des Benzols in mg/m³

m = Masse des Benzols in der Analysenprobe in µg

V = Probeluftvolumen in Liter

η = Wiederfindung

Liegt die Benzol-Konzentration außerhalb des Kalibrierbereiches, so wird die Probelösung mit Desorptionslösung auf einen im Kalibrierbereich liegenden Gehalt verdünnt und der entsprechende Verdünnungsfaktor eingerechnet.

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 482 [2] ermittelt.

5.1 Präzision und Wiederfindung

Zur Bestimmung der Präzision und der Wiederfindung wurden je sechs Adsorptionsröhrchen mit den in der Tabelle 2 aufgeführten Volumina der Stammlösungen SL 1 und SL 2 beaufschlagt.

Nach 2 Stunden Wartezeit wurde für 2 Stunden Luft mit einem Volumenstrom von ca. 0,33 l/min durch die Probenträger gesaugt und anschließend die Probenträger wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

Die Extrakte der beiden höchsten Validiermassen wurden vor der Analyse um Faktor 10 bzw. 100 mit Desorptionslösung verdünnt.

Die dotierten Mengen an Benzol entsprachen, bezogen auf ein Probeluftvolumen von 40 l, den in der Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen in der Probeluft. Die ermittelten relativen Standardabweichungen aus jeweils sechs Messungen lagen zwischen 1% und 4,3% und die mittlere Wiederfindung bei 1,0.

Tabelle 2 Kenndaten der Validierung

aufdotierte Volumina	aufdotierte Masse [µg]	Konzentration in der Probeluft [mg/m³]	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
1,5 µl SL 2	0,170	0,004	1,02	3,9
7 µl SL 2	0,791	0,020	0,98	4,3
15 µl SL 2	1,70	0,04	1,05	1,6
150 µl SL 2	17,0	0,42	0,99	1,0
15 µl SL 1	170	4,2	0,98	2,3

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 [3] in Anlehnung an die Leerwertmethode aus einer niedrigen Kalibrierkonzentration abgeschätzt. Für eine statistische Sicherheit von 95 % und einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % bzw. $k=3$ beträgt diese 0,08 ng.

Für ein Probeluftvolumen von 40 l, 2 ml Probelösung und 1 µl Injektionsvolumen ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von 0,004 mg/m³ bzw. eine Bestimmungsgrenze von 0,16 µg pro Probenträger.

5.3 Lagerfähigkeit

Die verlustfreie Lagerfähigkeit des Benzols im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 7 Tage.

5.4 Selektivität

Störungen durch andere Verbindungen werden durch 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 [1] abgeschätzt. Die Messunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analysenergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeiträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen) und der analytischen Bearbeitung (Extraktionsvolumen, Vollständigkeit der Desorption, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten).

Die erweiterte Messunsicherheit beträgt für das Verfahren zwischen 21% und 23%.

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
Beuth Verlag, Berlin 2015

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

Eingereicht durch Uta Lewin-Kretzschmar, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Leuna.

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

Notizen

**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