

**213-508**

## DGUV Information 213-508



# Verfahren zur Bestimmung von Epichlorhydrin

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 13001-6132

E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)

Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)

### **Arbeitsgruppe Analytik**

im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,

Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV

Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

### **Korrespondenzadresse**

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Prävention – Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe

Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik

Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg

E-Mail: [analytik@bgrci.de](mailto:analytik@bgrci.de)

Ausgabe Juli 2019

DGUV Information 213-508 zu beziehen bei Ihrem zuständigen

Unfallversicherungsträger oder unter [www.dguv.de/publikationen](http://www.dguv.de/publikationen)

# Verfahren zur Bestimmung von Epichlorhydrin

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

## **Verfahren 02**

*Seite 5*

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Adsorptionsröhrchen, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Epichlorhydrin – 02 – GC

(erstellt: Juli 2019, ersetzt Verfahren 01)

---

## **Eingeschränkt geeignete Verfahren** (Erläuterungen siehe Seite 4)

### **Verfahren 01**

*Seite 26*

*eingeschränkt geeignet – Kategorie E1<sup>1)</sup> – November 2018*

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution

Epichlorhydrin – 01 – GC

(erstellt: Dezember 1983)

---

<sup>1)</sup> Genügt nicht den aktuellen Anforderungen an die Validierung nach DIN EN 482 (Ausgabe 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 <http://analytik.bgrci.de>

# Verfahren 02

## Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Tenax TA, Gaschromatographie nach Thermodesorption

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

Für folgenden Stoff ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxypropan)	106-89-8	92,53

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

# Inhaltsverzeichnis

		Seite
<b>Kurzfassung</b> .....		<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>8</b>
1.1	Geräte.....	8
1.2	Chemikalien.....	9
1.3	Lösungen.....	9
<b>2</b>	<b>Probenahme</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Analytische Bestimmung</b> .....	<b>15</b>
3.1	Thermodesorptionsbedingungen.....	15
3.2	Chromatographische Arbeitsbedingungen.....	16
<b>4</b>	<b>Auswertung</b> .....	<b>18</b>
4.1	Kalibrierung.....	18
4.2	Berechnung des Analysenergebnisses.....	18
<b>5</b>	<b>Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>19</b>
5.1	Präzision und Wiederfindung.....	19
5.2	Versuche zum Durchbruchsvolumen.....	20
5.3	Bestimmungsgrenze.....	21
5.4	Lagerfähigkeit.....	22
5.5	Selektivität.....	22
5.6	Messunsicherheit.....	23
<b>6</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>24</b>

# Kurzfassung

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

**Messprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit 200 mg Tenax TA gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend wird das abgeschiedene Epichlorhydrin thermisch desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von Prüfgasen oder methanolischen Lösungen, die Epichlorhydrin enthalten.

**Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,047 µg  
relativ: 0,039 mg/m<sup>3</sup> für 1,2 l Probeluftvolumen

**Messbereich:** Von 0,039 mg/m<sup>3</sup> bis 16,7 mg/m<sup>3</sup> für 1,2 l Probeluftvolumen.

**Selektivität:** Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse sind bei Bedarf durch Einsatz eines Massenspektrometers (MSD) eliminierbar.

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

**Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

**Apparativer Aufwand:** Pumpe  
Volumenstrommessgerät  
Adsorptionsröhrchen gefüllt mit 200 mg Tenax TA  
Thermodesorber, Gaschromatograph mit FID  
(bei Bedarf MSD)

# 1 Geräte und Chemikalien

## 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 – 40 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 200 mg Tenax TA, das zwischen zwei Metallsieben fixiert ist (z. B. Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau). Vor der Benutzung werden die Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 280 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit Swagelok-Kappen verschlossen.
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE-Kappen)
- ¼-Zoll-Swagelok-Verschraubung mit PTFE-Konen zum Verbinden von zwei Adsorptionsröhrchen

Für die Analyse:

- Kolbenhubpipette, z. B. Microman M1000, Fa. Gilson International, 65555 Limburg an der Lahn
- Mikroliterspritzen mit Volumen von 5 und 10 µl, z. B. Fa. Hamilton, Bezug über Fa. Duratec, 68766 Hockenheim
- Messkolben 50 ml, 100 ml
- dynamische Prüfgasapparatur
- Spritzenpumpe (Diluter/Dispenser), z. B. Microlab M, Fa. Hamilton, Bezug über Fa. Duratec
- Thermodesorber, Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und optional massenselektivem Detektor (MSD) optional Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, Bestell-Nr. GC 08194-40, Fa. Gerstel, 45473 Mülheim an der Ruhr



## 1.2 Chemikalien

- Epichlorhydrin, Reinheit  $\geq 99,9\%$ , z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Methanol, Reinheit  $\geq 99,9\%$ , z. B. Fa. Merck
- optional: Prüfgas 20 ppm 4-Bromfluorbenzol in Stickstoff (interner Standard für MS-Quantifizierung)
- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:
  - Helium, Reinheit 99,996 %
  - Wasserstoff, Reinheit 99,999 %
  - synthetische Druckluft, kohlenwasserstofffrei, Taupunkt kleiner  $-40^\circ\text{C}$
  - Stickstoff, Reinheit 99,999 %

## 1.3 Lösungen

### Epichlorhydrin-Stammlösung

Lösung von 22,9 g Epichlorhydrin/l Methanol.

In einem 50-ml-Messkolben wird 1 ml Epichlorhydrin auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und der Messkolben zur Aufbewahrung in den Kühlschrank gestellt.

Diese Lösung wird zur Herstellung eines Prüfgases verwendet, aus dem Kalibrierstandards entnommen werden.

### Epichlorhydrin-Kalibrierlösungen

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen werden in drei 100-ml-Messkolben, die eine Vorlage von Methanol enthalten, Volumina von 50, 5 und 0,5 ml der Stammlösung dosiert und mit Methanol zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen werden zur Flüssigdotierung von Kalibrierstandards verwendet.

**Tabelle 1** Konzentrationen an Epichlorhydrin in den Kalibrierlösungen in g/l

Kalibrierlösung	I	II	III
Epichlorhydrin	11,45	1,145	0,1145

Bei +4 °C bis +8 °C gelagert sind die Stammlösung und die Kalibrierlösungen mindestens 3 Monate haltbar.

### **Kalibrierstandards**

Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (siehe Abbildung 1) [1]. Steht eine solche Apparatur nicht zur Verfügung, erfolgt die Herstellung der Kalibrierproben durch Injektion von methanolischen Lösungen auf Adsorptionsröhrchen.

### **Herstellung mittels Prüfgas**

Die Stammlösung (siehe Abschnitt 1.3.1) wird in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 120 µl/h in einen mit 500 ml/min fließenden Grundgasstrom kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 695 ml/min) wird anschließend die gewünschte Konzentration eingestellt. Mit Tenax TA gefüllte Adsorptionsröhrchen werden saugseitig an die Spritzenpumpe angeschlossen und Aliquote im Bereich von 1 ml bis 500 ml von diesem Kalibriergas darüber gesaugt. Dabei ergibt sich bei einem Gesamtvolumenstrom von 1195 ml/min eine Prüfgaskonzentration von 38,4 µg/m<sup>3</sup>. Die daraus resultierenden Kalibriermassen (Masse pro Probe) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

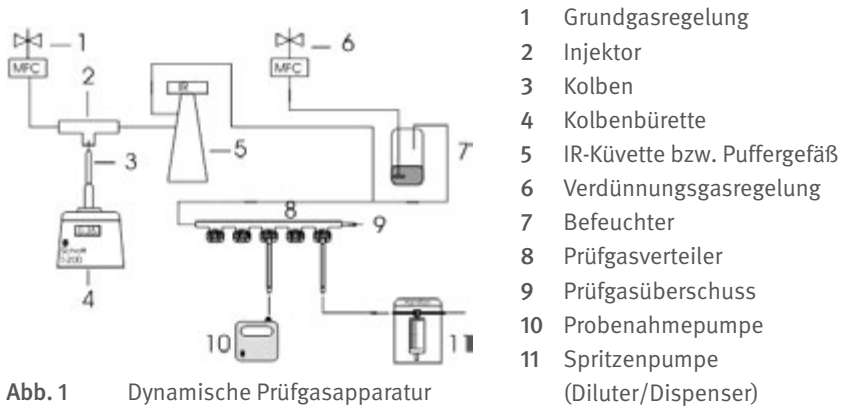


Abb. 1 Dynamische Prüfgasapparatur

Tabelle 2 Kalibriermassen

Probenahmevolumen [ml]	Masse pro Probe [ng]
1	38,4
5	192
10	384
25	960
50	1920
100	3840
150	5760
200	7680
500	19200

## Herstellung mittels Lösungen

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 3 aufgeführten Kalibriermassen.

**Tabelle 3** Kalibriermassen bei Kalibrierung über Flüssigdotierung

Dotiertes Volumen [µl]	Kalibrierlösung	Masse pro Probe [µg]
0,5	III	0,057
1	III	0,115
2	III	0,229
5	III	0,573
10	III	1,15
2	II	2,29
5	II	5,73
10	II	11,5
2	I	22,9

Diese Kalibrierproben entsprechen bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2l den Konzentrationen wie in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4** Konzentrationen an Epichlorhydrin in den Kalibrierproben bei der Flüssigdotierung (bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 l)

Dotiertes Volumen [ $\mu$ l]	Kalibrierlösung	Epichlorhydrin [mg/m <sup>3</sup> ]
0,5	III	0,048
1	III	0,096
2	III	0,191
5	III	0,478
10	III	0,958
2	II	1,91
5	II	4,78
10	II	9,58
2	I	19,1

## 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 20 ml/min beträgt die empfohlene Probenahmedauer 60 Minuten, was einem Probeluftvolumen von 1,2 l entspricht. Davon abweichende Probenahmezeiten für kürzere oder längere Zeiträume, wie z. B. 30 Minuten oder 4 Stunden, sind möglich, dabei ist der Volumenstrom an die angestrebte Probenahmedauer anzupassen. 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. 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 [5]).

## 3 Analytische Bestimmung

### 3.1 Thermodesorptionsbedingungen

Die Adsorptionsröhrchen werden mit Desorptionskappen versehen und in den Autosampler überführt. Die Tenaxröhrchen werden im Thermodesorber erhitzt, wobei die adsorbierten Komponenten mittels Trägergas in eine mit Tenax TA gepackte Kühlfalle überführt werden. Nach vollständiger Desorption des Adsorptionsröhrchens wird die Kühlfalle erhitzt, sodass das Epichlorhydrin auf die Trennsäule gelangt.

Am Thermodesorber werden folgende apparativen Bedingungen eingestellt:

Gerät:	Turbomatrix 650 (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	280 °C
Desorptionszeit:	10 min
Ventiltemperatur:	220 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Überführungsleitung:	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):	90 ml/min (Input Split)
Fluss (über die Kühlfalle):	10 ml/min (Desorb Flow)
Split (nach der Kühlfalle):	10 ml/min (Output Split)

Trockenspülphase: 1 min bei Raumtemperatur mit 50 ml/min

Optional (bei MS-Quantifizierung):

Gasdosierschleife: Volumen: 5 ml  
Fülldauer: 2 min  
Equilibrierdauer: 2 min  
Überspülzeit: 2 min  
Spülfluss: 50 ml/min

## 3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

### GC-Bedingungen

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

Detektortemperatur: 320 °C

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

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



### **MS-Arbeitsbedingungen**

Eluatstromteiler:	Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, 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 Kalibrierstandards werden wie in Abschnitt 3 beschrieben analysiert. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen des FID-Signales gegen die jeweiligen Belegungsmassen aufgetragen (vergleiche Tabellen 2 oder 3). Die Kalibrierfunktion im untersuchten Konzentrationsbereich ist linear und wird in der Routineanalytik regelmäßig überprüft. Dazu ist bei jeder Analysenreihe ein Kontrollstandard bekannter Konzentration zu analysieren.

### 4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

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

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

Es bedeuten:

$c$  = Massenkonzentration an Epichlorhydrin in der Luft in  $\text{mg}/\text{m}^3$

$m$  = Masse Epichlorhydrin in der Analysenprobe in  $\mu\text{g}$

$V$  = Probeluftvolumen in Liter

$\eta$  = 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 5 Konzentrationen (siehe Tabelle 5) bestimmt. Dazu wurden Prüfgase verwendet, die mit der unter Abschnitt 1.3 hergestellten Stammlösung generiert wurden.

Von diesen Prüfgasen wurden mit der Spritzenpumpe jeweils 6 Proben mit Prüfgasaliquoten über die mit 200 mg Tenax TA gefüllten Adsorptionsröhrchen mit einem Volumenstrom von 25 ml/min bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C gesaugt. Anschließend wurden 1,2 l saubere Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 80 % durch das Röhrchen gesaugt. Die Aufarbeitung und analytische Bestimmung erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben.

**Tabelle 5** Prüfgaskonzentrationen an Epichlorhydrin bei der Validierung

Dosierrate der Stammlösung [µl/h]	Gasstrom [ml/min]	Prüfgaskonzentration [mg/m³]	Prüfgasaliquot [ml]	Epichlorhydrin-Masse [µg]	Epichlorhydrin-Konzentration bezogen auf 1,2 l [mg/m³]
60	4444	5,16	25	0,129	0,108
40	395	38,7	10	0,387	0,32
20	490	15,6	150	2,34	2,0
60	502	45,7	200	9,14	7,6
120	401	114	175	20,0	16,7

**Tabelle 6** Präzision und Wiederfindung

Epichlorhydrin-Masse [µg]	Epichlorhydrin-Konzentration bezogen auf 1,2 l [mg/m³]	relative Standard-abweichung [%]	Wiederfindung [%]
0,129	0,108	7,3	91,3
0,387	0,32	2,1	92,7
2,34	2,0	0,43	99,1
9,14	7,6	0,53	95,1
20,0	16,7	0,32	98,7

Die mittlere Wiederfindung beträgt 95 %.

## 5.2 Versuche zum Durchbruchvolumen

Es wurden jeweils zwei Adsorptionsröhrchen mit Hilfe einer 1/4-Zoll-Swage-lok-Verschraubung verbunden, das zweite Röhrchen diente als Kontrollschicht. Insgesamt wurden 6 solche Röhrchenkombinationen hergestellt.

Bei einer Konzentration von 16,7 mg/m³ wurde für jeweils drei Röhrchenkombinationen nach Dotierung mit 175 ml Prüfgas der Durchbruch für Probeluftvolumina von 2,4 bzw. 3,6 l überprüft. Dabei wurde Luft einer relativen Feuchte von mindestens 80 % und einer Temperatur von 23 °C mit 60 ml/min darüber gesaugt. Anschließend wurden die Röhrchen analysiert.

**Tabelle 7** Ergebnisse der Durchbruchversuche

Durchgesaugtes Volumen [l]	Wiederfindung auf dem Analysenröhrchen* [%]	Wiederfindung auf dem Kontrollröhrchen* [%]
2,4	99,7	0,3
3,6	98,4	1,6

\* bezogen auf die wiedergefundene Gesamtmenge an Epichlorhydrin

### 5.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 [3] nach der Kalibriergeradenmethode mit 10 Kalibriergasstandards ermittelt.

**Tabelle 8** Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode (P=95% und k=3)

Substanz	Kalibriergaskonzentrationen [mg/m³]	Massenbereich [µg]	Bestimmungsgrenzen	
		von – bis	absolut [µg]	relativ* [mg/m³]
Epichlorhydrin	5,2 – 45,7	0,016 – 0,228	0,047	0,039

\* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2l

## 5.4 Lagerfähigkeit

Die Ermittlung der Lagerfähigkeit erfolgte mit jeweils sechs beaufschlagten Probenträgern mit Prüfgaskonzentrationen von 0,108 und 7,6 mg/m<sup>3</sup> 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 9 aufgeführt. Die verlustfreie Lagerdauer beträgt mindestens 4 Wochen.

**Tabelle 9** Lagerfähigkeit

Substanz	Wiederfindung			
	Lagerdauer [Wochen]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	η (n=3)	mittlere η
Epichlorhydrin	2	0,108	0,95	0,96
	4		0,97	
	2	7,60	0,96	
	4		0,94	

## 5.5 Selektivität

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

## 5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit (U) wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt [2 – 6]. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analysenergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen) und der analytischen Bearbeitung (vollständige Desorption, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten). Die erweiterten Messunsicherheiten betragen über den gesamten Messbereich 16,1% (siehe Tabelle 10).

**Tabelle 10** Erweiterte Messunsicherheiten

Epichlorhydrin-Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	0,108	0,323	1,97	7,6
U [%]	16,1	16,1	16,1	16,1

## 6 Literatur

- [1] DIN EN ISO 6145-4:2008-11  
Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 4: Kontinuierliches Spritzen-Injektionsverfahren (ISO 6145-4:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6145-4:2008  
Beuth Verlag, Berlin 2008
  
- [2] DIN EN 482:2015-12  
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015  
Beuth Verlag, Berlin 2015
  
- [3] DIN 32645:2008-11  
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung  
Beuth Verlag, Berlin 2008
  
- [4] DIN EN ISO 13137:2014-03  
Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013  
Beuth Verlag, Berlin 2014
  
- [5] DGUV Information 213-500  
Allgemeiner Teil  
DGUV, Berlin 2015
  
- [6] Institut für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV  
Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA  
Unter: <https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/praxishilfen-gefahrstoffe/software-berechnung-der-erweiterten-messunsicherheit-nach-ifa/index.jsp> oder  
Webcode: d140853 (besucht am 16.05.2018)



Eingereicht durch Michael Tschickardt, Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Mainz.

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

# Verfahren 01

## Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und gaschromatographische Bestimmung

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 1-Chlor-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin, ECH) in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution.

Für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen sind Prüfröhrchen nicht geeignet. Für die Suche nach Undichtigkeiten in Anlagen oder für Kontrollmessungen bei Reinigungs- und Reparaturarbeiten sowie zur Orientierung können Prüfröhrchen in Verbindung mit Vorwissen verwendet werden.

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Zusammenfassung</b> .....	<b>29</b>
<b>2 Geräte, Chemikalien und Lösungen</b> .....	<b>30</b>
2.1 Geräte .....	30
2.2 Chemikalien und Lösungen .....	30
<b>3 Probenahme und Probenaufbereitung</b> .....	<b>31</b>
<b>4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen</b> .....	<b>32</b>
<b>5 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>32</b>
<b>6 Berechnen des Analysenergebnisses</b> .....	<b>33</b>
6.1 Aufstellen der Kalibrierkurve .....	33
6.2 Auswertung der Proben .....	33
<b>7 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>34</b>
7.1 Präzision .....	34
7.2 Nachweisgrenze .....	34
<b>8 Bemerkungen</b> .....	<b>35</b>
<b>9 Hersteller</b> .....	<b>35</b>

# Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und gaschromatographische Bestimmung

<b>Messprinzip:</b>	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte ECH wird nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt.
<b>Technische Daten:</b>	
Nachweisgrenze:	absolut: 4 ng ECH relativ: 0,1 ml/m <sup>3</sup> (ppm) $\pm$ 0,4 mg/m <sup>3</sup> an ECH für 10 l Probeluft
Spezifität:	Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich, Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar.
Vorteile:	Personenbezogene Messungen; spezifische Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, hoher Zeitaufwand.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen; Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

# 1 Zusammenfassung

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

Mit Hilfe einer Pumpe, die von einer Person mitgeführt wird oder die ortsfest angebracht ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte ECH nach Elution mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 4 ng ECH.

Die relative Nachweisgrenze beträgt unter günstigen Bedingungen  $0,1 \text{ ml/m}^3$  (ppm)  $\cong 0,4 \text{ mg/m}^3$  an ECH für 10 l Probeluft.

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

## 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 2.1 Geräte

#### Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe,  
Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle, Typ NIOSH (standardisiert, bestehend aus zwei, durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlefüllungen von ca. 100 mg und 50 mg),  
5 ml-Probengefäße mit Verschlußkappen aus Aluminium mit eingelegtem Septum und die dazugehörige Verschlußzange.

#### Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor.

### 2.2 Chemikalien und Lösungen

Epichlorhydrin p.a., Schwefelkohlenstoff p.a.

#### ECH-Stammlösung:

100 mg ECH werden in einem 5 ml-Meßkolben mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält 20 mg/ml an ECH.

#### Kalibrierlösungen:

Es werden Lösungen in Schwefelkohlenstoff hergestellt, die in 1 ml z.B. 10, 50, 200 und 1000 µg ECH enthalten.

#### Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Wasserstoff, synthetische Luft.

### 3 Probenahme und Probenaufbereitung

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet.

Der gesamte Inhalt des Röhrchens wird in ein 5 ml-Probengefäß gegeben. Nach Zusatz von 1,00 ml Schwefelkohlenstoff wird das Gefäß verschlossen und von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

## 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 7 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

- Gerät:** Carlo Erba, Modell 2300, mit Flammenionisations-Detektor, Linienschreiber.
- Trennsäule:** Edelstahl, Länge 3 m, Innendurchmesser 3,2 mm, gefüllt mit 10 % FFAP auf Chromosorb W, AW DMCS, 80 ... 100 mesh.
- Temperaturen:** Einspritzblock: 175 °C, Säule: 120 °C, isotherm, Detektor: 215 °C.
- Trärgas:** Stickstoff (Volumenstrom 50 ml/min).

## 5 Analytische Bestimmung

Nicht früher als 15 Minuten nach Zusatz des Schwefelkohlenstoffes zur Aktivkohle (siehe Abschnitt 3) wird 1 µl der entstandenen Probelösung (Eluat) mit einer Injektionsspritze entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt. Man bestimmt die Fläche des ECH-Peaks.



## 6 Berechnen des Analysenergebnisses

### 6.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Je 1 µl der Kalibrierlösungen wird in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der durch den Leerwert korrigierten ECH-Peakflächen über der in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung enthaltenen Masse ECH in µg erhält man die Kalibrierkurve.

Die Kalibrierlösungen und die Probelösungen müssen nacheinander analysiert werden.

### 6.2 Auswertung der Proben

Mit Hilfe der Kalibrierkurve wird aus der ECH-Peakfläche der Probelösung unter Berücksichtigung des Leerwertes die Masse des ECH in der Probe bestimmt.

Die Berechnung der ECH-Konzentration der Probeluft in mg/m<sup>3</sup> erfolgt nach der Formel:

$$C_a = \frac{m}{V}$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration  $C_v$  in ml/m<sup>3</sup> aus  $C_a$  gilt, wenn  $C_a$  bezogen ist auf 20 °C und 1013 mbar:

$$C_v = 0,26 \cdot C_a$$

Es bedeuten:

$C_a$  = Massenkonzentration des ECH in der Probeluft in mg/m<sup>3</sup>

$C_v$  = Volumenkonzentration des ECH in der Probeluft in ml/m<sup>3</sup> (ppm)

$m$  = die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Masse des ECH in der Probelösung in µg

$V$  = Probeluftvolumen in l

## 7 Beurteilung des Verfahrens

### 7.1 Präzision

Die relative Standardabweichung beträgt  $\pm 10\%$ , ermittelt aus Kalibriermessungen durch Beaufschlagung von Aktivkohleröhrchen mit ECH-Kalibrierlösungen.

### 7.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 4 ng ECH.

Die relative Nachweisgrenze beträgt unter günstigen Bedingungen  $0,1 \text{ ml/m}^3$  (ppm)  $\cong 0,4 \text{ mg/m}^3$  an ECH für 10 l Probeluft, 1 ml Eluatvolumen und 1  $\mu\text{l}$  Injektionsvolumen.

Unveränderter Nachdruck  
Messverfahren eingeschränkt geeignet

## 8 Bemerkungen

Die Auswahl der Trennsäule hängt ab von weiteren Meßkomponenten und Störkomponenten.

## 9 Hersteller

Pumpe: z.B. Compur Electronic GmbH, München,  
Du Pont Instruments,  
Vertrieb in Deutschland:  
DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Friolzheim

Aktivkohleröhrchen,  
Typ NIOSH: z.B. Compur Electronic GmbH, München,  
Fleischhacker KG, Schwerte/Ruhr

Gaschromatographen: z.B. Carlo Erba,  
Vertrieb in Deutschland:  
Erba Science, Hofheim/Ts.,  
Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen,  
Siemens AG, Karlsruhe,  
Varian GmbH, Darmstadt

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

Glinkastraße 40  
10117 Berlin  
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)  
Fax: 030 13001-6132  
E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)  
Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)