

Tetrachlormethan

Methodennummer	2
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (Thermodesorption)
Abgeschlossen im	Juni 2008

Zusammenfassung

Mit dieser Analysenmethode kann gasförmig auftretendes Tetrachlormethan in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Tenax und anschließender Thermodesorption in einem Konzentrationsbereich vom einem Zehntel bis zum Zweifachen des derzeit gültigen Luftgrenzwertes bestimmt werden [1, 2].

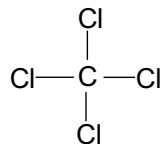
Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Tenax TA™ gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption wird Tetrachlormethan gaschromatographisch mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibrierfunktion, wobei die Tetrachlormethankonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrator ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 0,9\text{--}3,88 \%$
	Streubereich: $u = 2,31\text{--}9,96 \%$ bei Konzentrationen von 0,74; 3,22 und 5,49 mg/m ³ und $n = 6$ Bestimmungen
Bestimmungsgrenze:	0,055 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 200 mL
Überführung:	$\eta > 0,98 (> 98 \%)$

Probenahmeempfehlung: Probeluftvolumen: 0,2 L
Volumenstrom: max. 0,3 L/h

Tetrachlormethan [CAS-Nr. 56-23-5]



Synonyme: Tetrachlorkohlenstoff,
Kohlenstofftetrachlorid

Tetrachlormethan ist eine farblose, stark lichtbrechende, süßlich riechende, nicht brennbare Flüssigkeit (molare Masse 153,8 g/mol, Dichte bei 15 °C 1,594 g/cm³, Schmelzpunkt -22,92 °C, Siedepunkt 76,7 °C, Dampfdruck bei 20 °C 122 hPa). Es ist gut mischbar mit vielen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol, Ether und Benzin und löst Fette, Öle und Harze. Tetrachlormethan ist sehr reaktionsträge und wird von Säuren und Laugen nicht angegriffen; eine Ausnahme stellt die explosionsartige Reaktion von Tetrachlormethan mit Alkalimetallen und Aluminium dar. Unter Licht- und Wärmeeinwirkung entsteht besonders in Anwesenheit von Feuchtigkeit das Giftgas Phosgen. Tetrachlormethan gehört zu den krebserzeugenden Stoffen und ist wie Chloroform stark leberschädigend. Des Weiteren ist es schädlich für Wasserorganismen und trägt mit zum Abbau der Ozonschicht bei. Tetrachlormethan gehört zur Gruppe der FCKWs (Fluorchlorkohlenwasserstoffe), die aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften sowie ihrer Ozonschicht schädigenden Wirkung in vielen Bereichen nicht mehr verwendet werden dürfen (FCKW-Halon-Verbots-Verordnung). So ist z. B. die Anwendung von Tetrachlormethan als Feuerlöschmittel sowie als Entfettungs-, Reinigungs-, Lösungs- und Verdünnungsmittel aufgrund seiner Toxizität und seiner ungünstigen Umwelteigenschaften nur noch zu Forschungszwecken erlaubt.

Der derzeit gültige MAK-Wert (2008) und auch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beträgt 3,2 mg/m³ (0,5 mL/m³) [1, 2]. Der Kurzzeitwert von Tetrachlormethan ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit einem Überschreitungsfaktor von 2 zugeordnet. Tetrachlormethan ist in die Kanzerogenitäts-Kategorie 4 und in die Schwangerschaftsgruppe C eingestuft [1]. Zur Toxizität von Tetrachlormethan siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

Autor: M. Tschickardt
Prüfer: W. Krämer

Tetrachlormethan

Methodennummer	2
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (Thermodesorption)
Abgeschlossen im	Juni 2008

Inhaltsverzeichnis

- 1 Grundlage des Verfahrens
- 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - 2.1 Geräte
 - 2.2 Chemikalien
 - 2.3 Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen
 - 2.4 Lösungen
 - 2.5 Prüfgase und Vergleichstandards
- 3 Probenahme und Probenaufbereitung
- 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 5 Analytische Bestimmung
- 6 Kalibrierung
- 7 Berechnung des Analysenergebnisses
- 8 Beurteilung des Verfahrens
 - 8.1 Genauigkeit
 - 8.1.1 Präzision
 - 8.1.2 Richtigkeit
 - 8.2 Bestimmungsgrenze
 - 8.3 Überführung
 - 8.4 Lagerfähigkeit
 - 8.5 Kapazität des Probenträgers

- 8.6 Störeinflüsse
- 8.7 Qualitätssichernde Maßnahmen
- 9 Diskussion
- 10 Literatur

1 Grundlage des Verfahrens

Mit dieser Analysenmethode kann gasförmig auftretendes Tetrachlormethan in der Luft am Arbeitsplatz mittels Adsorption an Tenax und anschließender Thermodesorption in einem Konzentrationsbereich vom einem Zehntel bis zum Zweifachen des derzeit gültigen Luftgrenzwertes bestimmt werden [1, 2]. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Tenax TA™ gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Nach thermischer Desorption wird Tetrachlormethan gaschromatographisch mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch den Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den Peakflächen und den Konzentrationen.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm × 90 mm, 5 mm innerer Durchmesser), gefüllt mit 200 mg Tenax TA™ (z. B. Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 mL/min (z. B. PP-1, Firma Gilian)
- Gaschromatograph mit Thermodesorber und Elektroneneinfangdetektor (z. B. Turbomatrix ATD oder ATD-400, Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok® mit PTFE-Dichtungen, PTFE oder Aluminium)
- Kapillarsäule DB-624: 30 m, 1,4 µm Filmdicke; 0,25 mm Innendurchmesser (z. B. Firma Agilent, 76337 Waldbronn)
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser

- Dynamische Prüfgasapparatur nach VDI 3490, Blatt 8 [4]
- Kolbenprober, Microlab M mit 25-mL-Spritze (gasdicht), Firma Hamilton Bonaduz AG, Schweiz
- Mikroliterspritzen, 10 µL und 100 µL

2.2 Chemikalien

- Tetrachlormethan, zur Analyse, Reinheit > 99,8 %, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Best.Nr. 2222
- Methanol, zur Analyse, Reinheit > 99,9 %, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Best.Nr. 6009
- Helium 4.6 (Trägergas), Reinheit 99,996 %
- Argon/Methan (95/5), Reinheit 99,996 %
- Stickstoff 4.6 (Reinheit 99,996 %)
- Tenax TA™ 60–80 mesh, Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Best.Nr. 04978064

2.3 Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen

Die mit jeweils 200 mg Tenax TA™ gefüllten Adsorptionsröhrchen werden vor der Benutzung für 10 Minuten im Thermodesorber bei 280 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden die Röhrchen mit Swagelok®- oder Aluminium-Verschlusskappen verschlossen.

2.4 Lösungen

Stammlösung:

5 mL Tetrachlormethan werden in einen 100-mL-Messkolben pipettiert und abgewogen. Anschließend wird der Kolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt (Stammlösung, beispielhaft beschrieben in Tabelle 1).

Kalibrierlösungen:

Von der Stammlösung werden 5 mL in einen 100-mL-Messkolben pipettiert und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt (Kalibrierlösung I). Diese Lösung wird entweder unverdünnt zur Herstellung von Prüfgasen verwendet oder nach Verdünnung in einem geeigneten Lösemittel direkt auf die Adsorptionsröhrchen dotiert. Zur direkten

Dotierung muss die Kalibrierlösung I in einem nicht koeluierenden Lösemittel (z. B. Methanol) im Verhältnis 1:100 verdünnt werden (Kalibrierlösung II).

Tab. 1. Konzentrationen der vorbereiteten Tetrachlormethan-Lösungen

Stammlösung [g/L]	Kalibrierlösung I [g/L]	Kalibrierlösung II [µg/µL]
79,54	3,98	0,04

2.5 Prüfgase und Vergleichsstandards

Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Zur Herstellung von Prüfgasen gibt es unterschiedliche Verfahren [4, 5]. Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (s. Abbildung 1).

Dazu wird die Kalibrierlösung I (s. Abschnitt 2.4) in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 120 µL pro Stunde in einen Grundgasstrom von 400 mL pro Minute kontinuierlich injiziert. Mit einem Verdünnungsgasstrom (hier 761,7 mL pro Minute) wird anschließend die gewünschte Konzentration eingestellt. Von dieser Kalibrieratmosphäre werden mit einem Kolbenprober Aliquote im Bereich von 1 bis 200 mL entnommen und auf jeweils ein Adsorptionsröhrchen dotiert. Dabei ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführte Prüfgaskonzentration bzw. Kalibriermassen bei einem Gesamtvolumenstrom von 1161,7 mL/min. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 mL entsprechen die Kalibrierproben Konzentrationen im Bereich von 0,03 mg/m³ bis 6,9 mg/m³.

Tab. 2. Prüfgaskonzentration und Kalibriermassen

Konzentration an Tetrachlormethan: 6,85 mg/m ³	
Probenahmevolumen [mL]	Masse pro Probe [µg]
1	0,007
10	0,07
20	0,14
40	0,27

Konzentration an Tetrachlormethan: 6,85 mg/m³

Probenahmenvolumen [mL]	Masse pro Probe [µg]
60	0,41
80	0,55
100	0,69
120	0,82
140	0,96
160	1,10
180	1,23
200	1,37

Zur Kalibrierung mittels direkter Injektion von Lösungen werden Aliquote der Kalibrierlösung II (s. Abschnitt 2.4) von 1 µL bis 50 µL auf die Adsorptionsröhrchen gegeben und das Methanol anschließend mit Hilfe von Stickstoff vom Adsorptionsröhrchen gespült. Zum Herausspülen des Methanols reichen in der Regel 10 Minuten bei einem Volumenstrom von 30 mL pro Minute aus. Es ergeben sich für die dotierten Volumina von 1, 5, 10 und 50 µL die in Tabelle 3 aufgeführten Kalibriermassen.

Tab. 3. Kalibriermassen bei Kalibrierung mittels direkter Injektion von Lösungen

Kalibriermasse [µg]			
bei 1 µL	bei 5 µL	bei 10 µL	bei 50 µL
0,040	0,199	0,398	1,989

Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 mL entsprechen die Kalibrierproben (s. Tabelle 3) den in Tabelle 4 aufgeführten Konzentrationen an Tetrachlormethan in den Luftproben.

Tab. 4. Berechnete Konzentrationen an Tetrachlormethan in den Luftproben bei Flüssigdotierung

Konzentration [mg/m ³]			
bei 1 µL	bei 5 µL	bei 10 µL	bei 50 µL
0,2	1,0	2,0	9,9

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personenbezogen erfolgen. Die Adsorptionsröhrchen sind vor der Probenahme im Thermodesorber bei 280 °C auszuheizen, da bei längerer Lagerung Störkomponenten aus dem Dichtungsmaterial der PTFE-Verschlusskappen oder der Umgebungsluft auf die Sammelphase gelangen können. Die für die Bestimmung der Konzentrationen an Tetrachlormethan in den Luftproben wichtigen Parameter (Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll dokumentiert.

Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Adsorptionsröhrchens frei zugänglich ist. Zu Beginn der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen geöffnet. Mit Hilfe der Probenahmepumpe wird die zu untersuchende Luft über einen Zeitraum von 40 Minuten kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 5 mL/min durch das Adsorptionsröhrchen gesaugt. Bei längeren Probenahmezeiten ist der Volumenstrom derart anzupassen, dass 200 mL Probeluftvolumen nicht überschritten werden. Nach Beendigung der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit PTFE-Kappen verschlossen. Die Proben sollten nach Beendigung der Probenahme umgehend analysiert werden. Sollen die Proben bis zur Analyse über längere Zeit gelagert werden, so sind sie mit Swagelok[®]-Verschraubungen mit PTFE-Dichtungen zu verschließen.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Autosystem XL, Firma PerkinElmer LAS	
Säule:	Material:	Quarzkapillare
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm

	Stationäre Phase:	DB-624
	Filmstärke:	1,4 µm
Detektor:	Elektroneneinfangdetektor (ECD), Abschwächung 32	
Detektortemperatur:	300 °C	
Detektorgase:	Argon/Methan (95/5) (30 mL/min)	
Temperaturprogramm:	40 °C (6 min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120 °C (1,2 min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200 °C (7 min)	

Ein unter den angegebenen Bedingungen erhaltenes Chromatogramm einer Kalibrierprobe ist in Abbildung 2 dargestellt. Unter diesen Bedingungen eluiert Tetrachlormethan nach 9,8 Minuten.

5 Analytische Bestimmung

Für die gaschromatographische Bestimmung werden die gemäß Abschnitt 3 aufbereiteten Adsorptionsröhrchen im Thermodesorber auf 280 °C erhitzt und die Komponenten mittels Trägergas auf die Kühlfalle überführt. Nach vollständiger Desorption wird der Splitausgang geöffnet und die Kühlfalle erhitzt. Die Probe gelangt dabei als schmaler Substanzpfropfen auf die Trennsäule.

Der Thermodesorber ist über eine desaktivierte Quarzkapillare mit dem Gaschromatographen verbunden. Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und des Gaschromatographen (s. Abschnitt 4) werden die Kalibrierproben und die Analysenproben gemessen.

Thermodesorptions-Bedingungen

Gerät:	ATD-400 (Fa. PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	280 °C
Desorptionszeit:	10 min
Ventiltemperatur:	200 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Länge der Überführungsleitung:	1,5 m
Kühlfalle (Adsorption):	-30 °C
Kühlfalle (Injektion):	300 °C

Heizrata:	40 °C/s
Kühlfallenfüllung:	30 mg Tenax TA™
Trärgas:	Helium 4.6
Trärgasdruck:	100 kPa
Split vor der Kühlfalle:	100 mL/min (Input-Split)
Fluss über die Kühlfalle:	5 mL/min (Desorb Flow)
Split nach der Kühlfalle:	100 mL/min (Outlet-Split)
Trockenspülphase:	1 min bei Raumtemperatur mit 30 mL/min

6 Kalibrierung

Die Belegung der Kalibrierproben sollte zwischen dem 0,1- und 2-fachen des Luftgrenzwertes erfolgen [6].

Von dem gemäß Abschnitt 2.5 hergestellten Prüfgas werden Aliquote von 1, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 und 200 mL auf die Adsorptionsröhrchen aufgebracht. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 200 mL einem Konzentrationsbereich von 0,03 mg/m³ bis 6,9 mg/m³. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen gegen die Belegungsmassen in µg aufgetragen (s. Tabelle 2 bzw. 3). Die Kalibrierkurve ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration zu analysieren. In Abbildung 3 ist die Kalibrierkurve für Tetrachlormethan dargestellt.

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der Kalibrierkurve die zugehörige Masse (X) in µg je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration (ρ) in mg/m³ errechnet sich nach folgender Gleichung (1):

$$\rho = \frac{X}{V} \quad (1)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt Gleichung (2):

$$\rho_0 = \rho \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \quad (2)$$

Zur Berechnung der Volumenkonzentration σ in mL/m³ gilt bei $t_a = 20$ °C und $p_a = 1013$ hPa für Tetrachlormethan:

$$\sigma = 0,156 \times \rho_0 \quad (3)$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration an Tetrachlormethan in mg/m³
- ρ_0 Massenkonzentration in mg/m³ bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
- X Masse an Tetrachlormethan in der Probe in μg
- t_a Temperatur bei der Probenahme in °C
- p_a Luftdruck bei der Probenahme in hPa
- V Probeluftvolumen (errechnet aus Volumenstrom und Probenahmedauer) in L

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [6] ermittelt. Dazu wurden Prüfgase mit Konzentrationen von 0,74 mg/m³, 3,22 mg/m³ und 5,49 mg/m³ hergestellt. Diese Prüfgase wurden mit Wasser auf eine relative Feuchte von 45–65 % befeuchtet. Bei Raumtemperatur wurden von diesen Konzentrationen jeweils sechs Proben (Probeluftvolumen 200 mL) gezogen und gemäß Abschnitt 5 analysiert. Die Bestimmungsgrenze wurde gemäß der DIN 32645 [7] nach der Leerwertmethode ermittelt.

Für die Lagerversuche wurden 21 Röhrchen mit einem angefeuchteten Prüfgas der Konzentration von 3,21 mg/m³ beaufschlagt. Anschließend wurden die Adsorptionsröhrchen mit Swagelok[®]-Kappen verschlossen, bei Raumtemperatur gelagert und innerhalb von 4 Wochen nach 1, 3, 7, 14, 21 und 28 Tagen analysiert.

8.1 Genauigkeit

8.1.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden drei angefeuchtete Prüfgase unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Von jedem Prüfgas wurden sechs Vergleichsproben mit einem Volumen von 200 mL gezogen. Anschließend wurden die Proben gemäß Abschnitt 5 analysiert. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 5. Standardabweichung (rel.) und Streubereich u , $n = 6$ Bestimmungen

Prüfgaskonzentration [mg/m ³]	Standardabweichung (rel.) [%]	Streubereich u [%]
0,74	1,24	3,19
3,22	0,90	2,31
5,49	3,88	9,96

8.1.2 Richtigkeit

Die Richtigkeit der Methode wurde im Rahmen von Vergleichsmessungen geprüft. Hierzu wurde ein Prüfgas in einem Laboratorium dynamisch erzeugt und anschließend eine Serie von acht mit Tenax TATM gefüllten Adsorptionsröhrchen mit je 200 mL dieses Prüfgases (63 % rel. Luftfeuchte bei 22 °C) beladen. Diese Vergleichsproben wurden im Laboratorium des Prüfers ausgewertet. Hierbei wurde als Nachweisdetektor ein Flammenionisationsdetektor und außerdem ein Massenspektrometer eingesetzt, um auf diese Weise zusätzlich die Verwendungsmöglichkeit anderer Detektorsysteme zu prüfen. Als Kalibrierverfahren kamen sowohl die Herstellung mittels dynamischer Prüfgasapparatur als auch die direkte Dotierung mittels einer methanolischen Kalibrierlösung zum Einsatz. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tab. 6. Ergebnisse der Vergleichsmessungen

	Belegung mit Tetrachlormethan: 3,58 mg/m ³		Gefunden	
			Prüfer I (Detektor MS)	
			[mg/m ³]	[%]
Kalibrierung mit Prüfgas	3,426	95,7	3,613	100,9
Kalibrierung mit Dotierung	3,445	96,2	3,406	95,1

Die mittlere Wiederfindungsrate beträgt 97,0 %.

8.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze für Tetrachlormethan wurde in Anlehnung an die DIN 32645 [7] nach der Kalibriergeradenmethode ermittelt. Sie beträgt 0,055 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 200 mL. Dazu wurden von dem gemäß Abschnitt 2.5 hergestellten Prüfgas 10 Kalibrierproben mit Volumina von 1 bis 10 mL gezogen und wie unter Abschnitt 5 beschrieben analysiert. Aus den Analysendaten wurde die Bestimmungsgrenze für eine statistische Sicherheit von 95 % und eine relative analytische Unpräzision von 25 % (k=4) berechnet.

8.3 Überführung

Bei Thermodesorptionsverfahren und gleichzeitiger Kalibrierung über Prüfgase ist eine Bestimmung der Wiederfindung nicht möglich.

Im Rahmen der Vergleichsversuche wurde die Desorptionsrate durch zweimaliges Ausheizen verschiedener Adsorptionsröhrchen überprüft. Sie betrug bei den angegebenen Konzentrationen über 98 %.

8.4 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger wurden über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden 21 Proben mit jeweils 200 mL eines Prüfgases im Bereich des Luftgrenzwertes (Probenahmetemperatur

23°C, relative Feuchte 65 %) beaufschlagt und mit Swagelok®-Kappen verschlossen. Die Proben wurden anschließend für vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bzw. innerhalb von 4 Wochen nach 1, 3, 7, 14, 21 und 28 Tagen analysiert. Es konnten keine signifikanten Verluste nachgewiesen werden (Tab. 7).

Tab. 7. Wiederfindung nach einer Lagerdauer von 4 Wochen bei Raumtemperatur und $n = 3$ Bestimmungen

Prüfgaskonzentration [mg/m ³]	Lagerdauer [Tage]	Mittelwert [mg/m ³]	Wiederfindung [%]
3,21	0	3,13	97,4
	1	3,10	96,7
	3	3,11	96,8
	7	3,21	99,9
	14	3,22	100,2
	21	3,28	102,1
	28	3,25	101,2

Die mittlere Wiederfindungsrate beträgt 99,2 %.

8.5 Kapazität des Probenträgers

Zur Überprüfung der Kapazität der verwendeten Tenax TA-Röhrchen wurden 500 mL eines Prüfgases mit einer Konzentration an Tetrachlormethan von 5,45 mg/m³ bei 30 °C auf zwei hintereinandergeschaltete Tenax TA-Röhrchen gezogen. Dabei wurde auf dem zweiten Röhrchen weniger als 1 Prozent der beaufschlagten Menge an Tetrachlormethan gefunden. Der festgestellte Durchbruch ist somit als nicht relevant zu betrachten.

Die Kapazität der verwendeten Adsorptionsröhrchen reicht also für die Bestimmung von Tetrachlormethan-Konzentrationen in der Luft in Arbeitsbereichen für den hier genannten Konzentrationsbereich bis zum doppelten Grenzwert aus.

8.6 Störeinflüsse

Aufgrund der hohen Spezifität des verwendeten Elektroneneinfangdetektors (ECD) sind bei entsprechenden gaschromatographischen Analysenverfahren prinzipiell Störungen nur durch Komponenten gleicher Retentionszeit möglich, wenn diese ECD-aktiv sind. Störungen durch nichthalogenierte Verbindungen sind selten.

Zur Absicherung des Analysenergebnisses kann zusätzlich eine zweite Bestimmung mit einem massenselektiven Detektor (MSD) erfolgen. Die Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) empfiehlt sich nicht, da koeluiierende Komponenten Tetrachlormethan überlagern können.

8.7 Qualitätssichernde Maßnahmen

Im Rahmen der Qualitätssicherung ist es empfehlenswert, mit Hilfe einer flüssig dotierten Vergleichsprobe die Richtigkeit der Prüfgasherstellung zu testen.

Die zu beaufschlagende Menge an Tetrachlormethan sollte im mittleren Kalibrierbereich liegen. Dazu werden 25 µL der Kalibrierlösung II auf ein mit Tenax TATM gefülltes Adsorptionsröhrchen gegeben und das Methanol anschließend mit Hilfe von Stickstoff vom Adsorptionsröhrchen gespült. Zum Herausspülen des Methanols reichen in der Regel 10 Minuten bei einem Volumenstrom von 30 mL pro Minute aus. Anschließend werden die Proben analysiert und das Ergebnis in einer Zielwertregelkarte dokumentiert [8].

9 Diskussion

Die Adsorptionsröhrchen sind vor der Probenahme im Thermodesorber auszuheizen, weil bei längerer Lagerung Störkomponenten aus dem Dichtungsmaterial der Verschlusskappen und der Umgebungsluft auf die Sammelphase gelangen können. Das Verfahren wurde mit Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl, die mit 200 mg Tenax TATM gefüllt waren, erprobt; es kann u. U. aber auch ein anderes Adsorptionsmaterial verwendet werden. Bei Verwendung anderer Sorbentien und Röhrchen mit abweichenden Abmessungen sind Durchbruchs- und Retentionsvolumina sowie die analytischen Kenngrößen zu überprüfen. Das Verfahren ist im Bereich bis 70 % relativer Luftfeuchte erprobt und anwendbar.

Beladene Sammelphasen, die mit PTFE-Kappen verschlossen wurden, sollten umge-

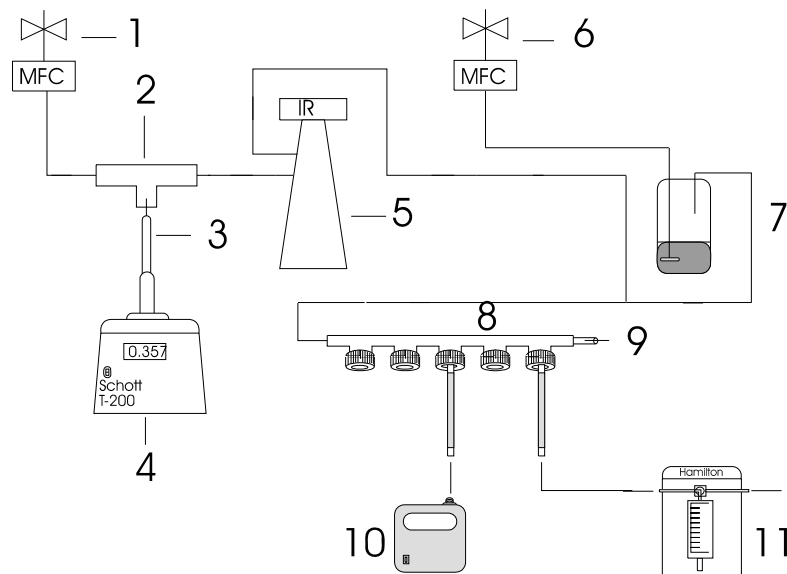
hend analysiert werden. Im Rahmen der Vergleichsversuche wurden mit Swagelok[®]-Kappen verschlossene Proben bis zu vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert, ohne dass signifikante Verluste auftraten.

10 Literatur

- [1] Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2008) TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte. www.baua.de
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2008) MAK- und BAT-Werte-Liste 2008. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 44. Mitteilung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [3] *Greim H (Hrsg.)* (2007) Tetrachlormethan. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten., 43. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [4] Verein Deutscher Ingenieure (1994) VDI-Richtlinie 3490, Blatt 1-16
- [5] *Nelson G O* (1992) Gas mixtures: preparation and control. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. ISBN 0-87371-298-6
- [6] DIN EN 482 (2006) Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Beuth Verlag, Berlin
- [7] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [8] *Funk W, Dammann V, Donnevert G* (2005) Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. ISBN-13: 978-3-527-31112-5

Autor: *M. Tschickardt*

Prüfer: *W. Krämer*



- | | | | |
|---|------------------------------|----|-------------------|
| 1 | Grundgasregelung | 7 | Befeuchter |
| 2 | Injektor | 8 | Entnahmerechen |
| 3 | Kolben | 9 | Prüfgasüberschuss |
| 4 | Kolbenbürette | 10 | Probenahmepumpe |
| 5 | IR-Küvette, bzw. Puffergefäß | 11 | Kolbenprober |
| 6 | Verdünnungsgasregelung | | |

Abb. 1. Dynamische Prüfgasapparatur

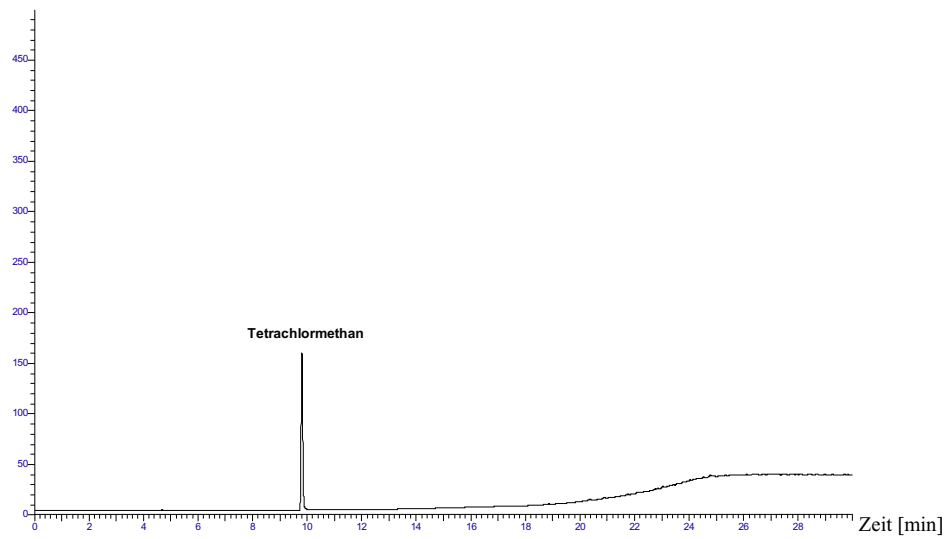


Abb. 2. Beispielchromatogramm für die gaschromatographische Bestimmung von Tetrachlormethan (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)

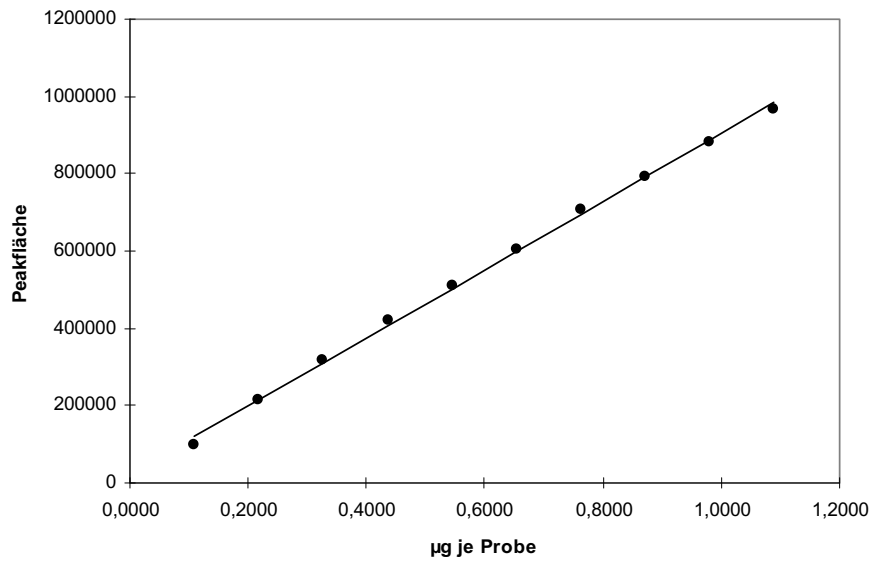


Abb. 3. Kalibrierkurve für Tetrachlormethan