

213-527

DGUV Information 213-527

Information

Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid

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

Impressum

Herausgeber
Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V.
(DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik
im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs
„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

Layout & Gestaltung:
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Medienproduktion

Ausgabe März 2017

DGUV Information 213-527 zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger
oder unter www.dguv.de/Publikationen.

Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid

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

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie

Ethylenoxid – 01 – DRGC

oder Gaschromatographie nach Elution

Ethylenoxid – 01 – GC

(erstellt: Mai 1985; zurückgezogen: Oktober 2006)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure

Ethylenoxid – 02 – GC

(erstellt: Januar 1989, überarbeitet: November 1994, zurückgezogen: Oktober 2006)

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Ethylenoxid – 03 – GC

(erstellt: Mai 1993, zurückgezogen: Oktober 2006)

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor

Ethylenoxid – 04 – DRGC/MS

(erstellt: Oktober 2006; ersetzt Verfahren 01 und 02)

Verfahren 05

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Polymerharz XAD-4, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Ethylenoxid – 05 – GC (Thermodesorption)

(erstellt: Oktober 2006; ersetzt Verfahren 03; zurückgezogen: März 2017)

Verfahren 06

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106, Gaschromatographie nach Thermodesorption

Ethylenoxid – 06 – GC

(erstellt: März 2017)

Vorabversion

DGUV Information 213-527 März 2017

Vorabversion

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 aus der Reihe der DGUV Information 213-5xx finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 06

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106, Gaschromatographie nach Thermodesorption

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

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Ethylenoxid	75-21-8	44,05

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

Vorabversion

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

- 1 Geräte und Chemikalien**
 - 1.1 Geräte
 - 1.2 Chemikalien
 - 1.3 Prüfgase und Kalibrierstandards
- 2 Probenahme**
- 3 Analytische Bestimmung**
 - 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
 - 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 4 Auswertung**
 - 4.1 Kalibrierung
 - 4.2 Berechnung des Analyseergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens**
 - 5.1 Präzision und Wiederfindung
 - 5.2 Durchbruchsvolumen
 - 5.3 Bestimmungsgrenze
 - 5.4 Lagerfähigkeit
 - 5.5 Selektivität
 - 5.6 Messunsicherheit
- 6 Literatur**

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch zwei hintereinander angeordnete, mit 300 mg Chromosorb 106 gefüllte Adsorptionsröhrchen gesaugt. Anschließend wird das abgeschiedene Ethylenoxid thermisch desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von zertifizierten Prüfgasen.

Bestimmungsgrenze: absolut: 3,0 ng
relativ: 0,015 mg/m³ für 200 ml Probeluftvolumen

Arbeitsbereich: 0,015 mg/m³ bis 3,27 mg/m³

Selektivität: Infolge von Störkomponenten zu hohe Werte möglich.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe
Volumenstrommessgerät
Adsorptionsröhrchen gefüllt mit 300 mg Chromosorb 106
Thermodesorber, Gaschromatograph mit FID

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 5 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 300 mg Chromosorb 106 (60 – 80 mesh), das zwischen zwei Metallsieben fixiert ist, z. B. Fa. Restek, 61348 Bad Homburg. Vor der Benutzung werden die mit Chromosorb 106 gefüllten Adsorptionsröhrchen für 10 Minuten im Thermodesorber bei 120 °C ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit Swagelok-Kappen versehen.
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE-Kappen).

Für die Analyse:

- Spritzenpumpe Hamilton Microlab 900 (Diluter/Dispenser), z. B. Fa. Duratec Analy-sentechnik GmbH, 68766 Hockenheim
- Thermodesorber, Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID)

1.2 Chemikalien

- Prüfgas, ca. 10 ppm Ethylenoxid in Stickstoff, Fa. Air Liquide Deutschland GmbH, 47809 Krefeld

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit 99,996 %
- Wasserstoff, Reinheit 99,999 %
- synthetische Druckluft, kohlenwasserstofffrei, Taupunkt kleiner – 40 °C

1.3 Prüfgase und Kalibrierstandards

Für die Kalibrierung und die Methodvalidierung wird ein zertifiziertes Prüfgas der Konzentration von 11,9 ppm entsprechend 21,8 mg/m³ eingesetzt. Durch dynamisches Mischen dieses Prüfgases mit synthetischer Druckluft werden die erforderlichen Zielkonzentrationen der Prüfgase 2 und 3 hergestellt [1]. Mit Chromosorb 106 gefüllte Adsorptionsröhrchen werden saugseitig an die Spritzenpumpe angeschlossen und die in Tabelle 1 aufgeführten Volumina darüber gesaugt.

Tabelle 1: Prüfgaskonzentrationen und Kalibriermassen

Prüfgas	1	2	3
Verdünnungsfaktor	1	40	122
Konzentration [mg/m ³] bei 20 °C und 1013 hPa	21,8	0,544	0,179
Probenahmenvolumen [ml]	Masse pro Probe [ng]		
1		0,54	
5		2,72	
10	218		1,79
20	436		3,58
25		13,6	
30	654		5,37
40			7,16
50		27,2	8,95
60			10,8
70			12,5
80			14,3
90			16,1
100		54,4	17,9
200		109	

2 Probenahme

Zur Probenahme werden vorbehandelte Adsorptionsröhrchen eingesetzt (siehe Abschnitt 1.1). Zu Beginn der Probenahme werden die Verschlusskappen entfernt und zwei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen mit der Probenahmepumpe verbunden. Bei einem Volumenstrom von 5 ml/min beträgt die empfohlene Probenahmedauer 40 Minuten, was einem Probeluftvolumen von 200 ml entspricht [2]. Es ist darauf zu achten, dass das Probeluftvolumen 300 ml nicht überschreitet. 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 die Adsorptionsröhrchen von der Person während der Tätigkeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme werden die beladenen Adsorptionsröhrchen an beiden Enden mit Swagelok-Verschraubungen verschlossen.

Vor und nach der Probenahme ist der Volumenstrom mit einem vergleichbaren Proben-träger auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom nach der Probenahme größer als 5 %, wird empfohlen, die Probe zu verwerfen (siehe hierzu DGUV Information 231-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [3]).

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und des Gaschromatographen werden die Kalibrier- und Analysenproben gemessen. Die Adsorptionsröhrchen werden mit Desorptionskappen versehen und im Thermodesorber erhitzt, wobei die Komponenten mittels Trägergas in eine mit Tenax TA gepackte Kühlfalle überführt werden. Nach vollständiger Desorption vom Adsorptionsröhrchen wird die Kühlfalle erhitzt, sodass das Stoffgemisch auf die Trennsäule gelangt.

Am Thermodesorber werden folgende apparativen Bedingungen eingestellt:

Gerät:	Turbomatrix ATD (Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
Trockenspülphase:	Temperatur: Raumtemperatur Dauer: 1 min Fluss: 50 ml Helium/min ¹
Desorptionstemperatur:	120 °C
Desorptionszeit:	10 min
Ventiltemperatur:	150 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	150 °C
Überführungsleitung:	1,5 m desaktivierte unbelegte Kapillare, Innendurchmesser: 0,32 mm
Kühlfalle (Adsorption):	– 30 °C
Kühlfalle (Injektion):	280 °C
Kühlfallenfüllung:	20 mg Tenax TA (60 – 80 mesh)
Heizrate:	40 °C/s

¹ Je nach Geräteausstattung kann die Spülrichtung in Probenahmerichtung oder entgegen der Probenahmerichtung gewählt werden, im vorliegenden Fall wurden die Röhrchen in Probenahmerichtung trockengespült.

Heizdauer:	1 min
Trägergas:	Helium
Trägergasdruck:	200 kPa ²
Split (vor der Kühlfalle):	geschlossen (Input Split)
Fluss über die Kühlfalle:	30 ml/min (Desorb Flow)
Split (nach der Kühlfalle):	geschlossen (Output Split)

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Clarus 680 mit Flammenionisationsdetektor, Fa. PerkinElmer LAS
Säule:	Material: Quarzkapillare Stationäre Phase: Porabond U Länge: 25 m Innendurchmesser: 0,53 mm Filmdicke: 20 µm
Detektortemperatur:	300 °C
Detektorgase:	Wasserstoff (45 ml/min), synthetische Luft (450 ml/min)
Temperaturprogramm:	2 min bei 40 °C, mit 5 °C/min auf 170 °C, 1 min

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 1.3 hergestellten Kalibrierproben werden wie in Abschnitt 3 beschrieben analysiert. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen des FID-Signales gegen die jeweiligen Belegungsmassen aufgetragen (vergleiche Tabelle 1). Die Kalibrierfunktion ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kontrollprobe³ bekannter Konzentration zu analysieren.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

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

² Unter den gewählten Bedingungen ergibt sich ein Säulenfluss von 22 ml/min.

³ Diese Probe kann eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration im mittleren Messbereich sein.

$$\rho = \frac{X}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration von Ethylenoxid in der Raumluft in mg/m³
- X Masse von Ethylenoxid der Analysenprobe in μg
- V Probeluftvolumen in Liter (ermittelt aus dem Volumenstrom und der Probenahmedauer)
- η Wiederfindung (siehe Abschnitt 5.1), hier gleich 1

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [4] sowie die Wiederfindung wurden für 5 Konzentrationen (siehe Tabelle 2) bestimmt. Dazu wurde ein Ethylenoxid-Prüfgas eines Gehaltes von 21,8 mg/m³ dynamisch mit diversen Luftströmen einer relativen Luftfeuchte von 50 % \pm 5 % gemischt.

Mit der Spritzenpumpe wurden jeweils 6 Proben mit Prüfgasaliquoten von 200 ml durch die Adsorptionsröhrchen mit einem Volumenstrom von 25 ml/min bei einer Umgebungstemperatur von 21 °C \pm 2 °C gesaugt. Die Aufarbeitung und analytische Bestimmung erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben.

Tabelle 2: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Ethylenoxid, 200 ml Probeluft (n=6)

Prüfgas	1	2	3	4	5
Verdünnungsfaktor	550	180	108	59,9	11,2
Soll-Konzentration [mg/m ³]	0,0400	0,121	0,202	0,364	1,95
Ist-Konzentration [mg/m ³]	0,0449	0,124	0,185	0,357	1,90
Wiederfindung [%]	112	103	91,6	97,9	97,1
Standardabweichung relativ [%]	1,3	2,4	3,0	1,4	1,4

Die Wiederfindung liegt im Mittel bei 100,3 % und kann gleich 1 gesetzt werden, eine relative Luftfeuchte von 50 % hat keinen Einfluss. Die Präzision beträgt maximal 3 %.

5.2 Durchbruchsvolumen

Zur Bestimmung des Durchbruchsvolumens wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein Prüfgas der Konzentration von 1,0 mg/m³ und einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % hergestellt und Probenahmevolumina von 100 bis 500 ml bei einer Umgebungstemperatur von 21 °C ± 2 °C über drei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen gesaugt und diese anschließend umgehend analysiert.

Tabelle 3: Durchbruchversuch mit konstanter Ethylenoxid-Konzentration

Probe	1	2	3	4	5
Probeluftvolumen [ml]	100	200	300	400	500
Beaufschlagte Masse [ng]	98	196	294	392	490
Wiederfindung [%]					
Röhrchen 1	100	98	79	63	46
Röhrchen 2	< BG	2	21	38	47
Röhrchen 3	< BG	< BG	< BG	< BG	6

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden 10 ml von dem unverdünnten Prüfgas nach 1.2 auf drei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen gesaugt und anschließend Probeluftvolumina von 100 bis 500 ml einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % einer Umgebungstemperatur von 21 °C ± 2 °C darüber gespült. Die Analyse erfolgte umgehend.

Tabelle 4: Durchbruchversuch mit konstanter Ethylenoxidmasse

Probe	1	2	3	4	5
Probeluftvolumen [ml]	110	210	310	410	510
Beaufschlagte Masse [ng]	212	212	212	212	212
Wiederfindung [%]					
Röhrchen 1	100	72	8	5	6
Röhrchen 2	< BG	28	92	86	26
Röhrchen 3	< BG	< BG	< BG	9	68

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Durchbruchvolumens der verwendeten Chromosorb 106-Charge wurde festgestellt, dass beim Vorliegen von Konzentrationsspitzen zu Beginn der Probenahme bereits bei einem Volumen zwischen 100 und 200 ml Ethylenoxid auf einem hintereinander angeordneten Röhrchen nachweisbar ist (siehe Tabelle 4). Ist die Ethylenoxid-Konzentration in etwa konstant, werden bei einem Probeluftvolumen von 200 ml auf dem nachgeschalteten Röhrchen weniger als 5 % der Gesamtmasse gefunden (siehe Tabelle 3).

Deshalb sind zwei hintereinander angeordnete Adsorptionsröhrchen zu verwenden und nicht mehr als 200 ml Probeluft zu sammeln.

Erfahrungsgemäß verringert sich das Durchbruchsvolumen bei porösen Polymeren wie z. B. Chromosorb 106 bei einer Zunahme der Probenahmetemperatur um 10 °C um den Faktor 2, dies ist bei der Probenahme zu beachten.

5.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 [5] nach der Kalibriergeradenmethode mit 10 Prüfgasproben (Probeluftvolumen 10 bis 100 ml) einer Konzentration von 0,179 mg/m³ ermittelt (siehe Tabelle 1). Die daraus berechnete absolute Bestimmungsgrenze betrug 3,0 ng Ethylenoxid (P=95 % und k=3) entsprechend einer Luftkonzentration von 0,015 mg/m³ für 200 ml Probeluftvolumen.

5.4 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden von einem Prüfgas der Konzentration von 0,12 mg/m³ und einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % Probenahmeholumina von 200 ml bei einer Umgebungstemperatur von 21 °C ± 2 °C auf sechs Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die Röhrchen wurden mit Swagelok-Kappen verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Bei der zweiten Versuchsreihe wurden von einem Prüfgas der Konzentration von 1,2 mg/m³ und einer relativen Luftfeuchte von 50 % ± 5 % Probenahmeholumina von 200 ml bei einer Umgebungstemperatur von 21 °C ± 2 °C auf Adsorptionsröhrchen gesaugt.

Die Analyse der beiden Versuchsreihen erfolgte nach einer Lagerdauer von einer Woche.

Tabelle 5: Lagerfähigkeit

Wiederfindung			
Lagerdauer [Wochen]	Konzentration [mg/m ³]		η (n=6)
	vorgelegt	analysiert	
1	0,120	0,126	1,05
1	1,20	1,13	0,94

Beaufschlagte Proben können mindestens eine Woche bei Raumtemperatur gelagert werden.

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.

5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 ermittelt [2, 6]. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses 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 24 bis 27 %.

Tabelle 6: Erweiterte Messunsicherheiten

Ethylenoxid-Konzentration [mg/m ³]	0,04	0,202	0,364	1,95
U (%)	27,0	25,7	24,4	24,4

6 Literatur

- [1] DIN EN ISO 6145-7:2011-03
Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 7: Thermische Massendurchflussregler (ISO 6145-7:2009); Deutsche Fassung EN ISO 6145-7:2010
Beuth Verlag, Berlin 2011
- [2] 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
- [3] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin Dezember 2015
- [4] 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

- [5] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [6] Institut für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV
Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA
unter: <http://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/praxishilfen-gefahrstoffe/software-berechnung-der-erweiterten-messunsicherheit-nach-ifa/index.jsp>

Vorabversion