
BGI 505-69

Verfahren zur Bestimmung von Thioharnstoff

(bisher ZH 1/120.69)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuss "Chemie"

April 2001

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von Thioharnstoff in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Elution.

"Thioharnstoff-1-HPLC"

(Ausgabe: April 2001).

Name: **Thioharnstoff**

CAS-Nr.: 62-56-6

Molmasse: 76,12 g/mol

Summenformel: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, HPLC nach Elution

Kurzfassung

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

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Glasfaserfilter gesaugt. Der abgeschiedene Thioharnstoff wird mit Wasser eluiert und flüssigchromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,58 ng
relativ: personenbezogen: 1,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 1,68 m^3 Probeluftvolumen, 100 ml Elutionslösung und 20 μl Injektionsvolumen
ortsfest: 0,64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 45 m^3 Probeluftvolumen, 1000 ml Elutionslösung und 20 μl Injektionsvolumen

Selektivität:	Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den chromatographischen Bedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, bindemittelfreies Glasfaserfilter mit Filterhalter, Flüssigchromatograph mit UV/VIS-Detektor

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Personenbezogene Messungen:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, z.B. Typ Gilian PP5 ex, Vertrieb in Deutschland z.B. Fa. DEHA-Haan & Wittmer GmbH, 71288 Frieolzhelm
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger
- Filterhalter Typ GSP, z.B. Fa. DEHA-Haan & Wittmer GmbH
- Glasfaserfilter, bindemittelfrei, Durchmesser 37 mm, z.B. MN 85/90 BF, Fa. Macherey-Nagel, 52355 Düren
- Reinstwasseranlage, z.B. Nanopure ultrapure water system, Fa. Barnstead, Vertrieb in Deutschland: Fa. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen

Ortsfeste Messungen

- Probenahmesystem (Pumpe, Filterhalter, Gasmengenzähler), geeignet für einen Volumenstrom von 22,5 m³/h, z.B. Gravicon VC 25 G, z.B. Fa. Juwe GmbH, 41352 Korschenbroich
- Glasfaserfilter, bindemittelfrei, Durchmesser, 150 mm, z.B. 13400B-150K, Fa. Satorius, 37075 Göttingen

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben, 1000 ml, 500 ml, 250 ml, 100 ml
- HPLC-Gerät
- UV/VIS-Detektor
- Auswerteeinheit
- Ultraschallbad
- Pipetten, 50 ml, 20 ml, 10 ml
- Messpipetten, geeignet zur Dosierung von 50 µl bis 1000 µl
- Dosierschleife, 20 µl

1.2 Chemikalien und Lösungen

Thioharnstoff: $\geq 99\%$, z.B. Fa. Degussa AG, 83303 Trostberg

Wasser: HPLC-Reinheit

Stammlösung: Lösung von 10 mg Thioharnstoff/l Wasser. In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 10 mg Thioharnstoff auf 0,1 mg genau eingewogen, in Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösungen: Lösungen von 5; 2; 1; 0,4; 0,2; und 0,1 mg Thioharnstoff/l Wasser. 50 ml, 20 ml und 10 ml der Stammlösung werden in je einen 100-ml-Messkolben und je 10 ml in einen 250-ml-, 500-ml- und 1000-ml-Messkolben pipettiert und die Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

2 Probenahme

2.1 Personenbezogene Messungen

Der Filterhalter wird mit dem bindemittelfreien Glasfaserfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Filterhalter werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen. Der Volumenstrom wird auf 3,5 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von acht Stunden entspricht dies einem Probenvolumen von 1,68 m³.

2.2 Ortsfeste Messungen

Der Probennahmesystem wird mit dem bindemittelfreien Glasfaserfilter bestückt ortsfest aufgestellt. Der Volumenstrom beträgt 22,5 m³/h. Bei einer Probenahmedauer von zwei Stunden entspricht dies einem Probenvolumen von 45 m³.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Bei personenbezogenen Messungen wird das Filter zur Aufbereitung in einen 100-ml-Messkolben gegeben und mit 80 ml Wasser versetzt. Für ortsfeste Messungen verwendet man einen 1000-ml-Messkolben und versetzt mit 800 ml Wasser. Nach anschließender 10-minütiger Behandlung im Ultraschallbad werden die Messkolben auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt (Probelösung). 20 µl dieser Lösungen werden in den Flüssigchromatographen eingespritzt. Der Thioharnstoff wird bei einer Wellenlänge von 245 nm detektiert.

3.2 HPLC-Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Flüssigchromatograph HP1100, Fa. Hewlett Packard, 76337 Waldbronn
Trennsäule:	Nucleosil 5 C-18 (Länge 250 mm, Innendurchmesser: 4,6 mm), Fa. Macherey-Nagel, 52355 Düren
Eluent:	100 % Wasser
Flussrate:	0,8 ml/min
Injektionsvolumen:	20 µl
Messwellenlänge:	245 nm
Säulentemperatur:	Raumtemperatur

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Je 20 µl der beispielhaft unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden in den Flüssigchromatograph eingespritzt. Durch Auftragung der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Lösungen enthaltenen Massen an Thioharnstoff erhält man die Kalibrierkurve. Im angegebenen Konzentrationsbereich ist die Kalibrierkurve eine Gerade.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Aus der Kalibrierkurve ergibt sich der zur Peakfläche der Probelösung zugehörige Wert für die Masse des Thioharnstoffs in der Probe. Dieser wird nach folgender Formel umgerechnet:

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

mit:

c_m = Massenkonzentration des Thioharnstoffs in der Probeluft in mg/m³

m = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse des Thioharnstoffs in der Probelösung in mg

V = Probeluftvolumen in m³

η = Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Personenbezogene Messungen:

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden 50 µl und 500 µl einer Lösung von 3,2 g Thioharnstoff pro Liter Wasser auf jeweils ein bindemittelfreies Filter zur personenbezogenen Probennahme aufgebracht und wie unter 2.1 beschrieben 1,68 m³ Luft durch den Filter gezogen.

Die dotierten Mengen entsprechen bei diesem Probeluftvolumen 0,1 und 1 mg/m³.

Für jede Konzentration wurden sechs Bestimmungen durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen lagen bei 3,9 und 1,8 %. Die Wiederfindungsraten lagen bei 0,78 für 0,1 mg/m³ und 0,96 für 1 mg/m³.

Ortsfeste Messungen

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden 0,1 ml und 1 ml einer Lösung von 46,8 g Thioharnstoff pro Liter Wasser auf jeweils ein bindemittelfreies Filter zur ortsfesten Probennahme aufgebracht und wie unter 2.2 beschrieben 45 m³ Luft durch den Filter gezogen. Die dotierten Mengen entsprechen bei diesem Probeluftvolumen 0,1 und 1 mg/m³.

Für jede Konzentration wurden sechs Bestimmungen durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen lagen bei 1,6 und 1,3 %. Die Wiederfindungsraten lagen bei 0,94 für 0,1 mg/m³ und 0,87 für 1 mg/m³.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze des chromatographischen Verfahrens errechnet sich aus der Standardabweichung der Sechsfach-Bestimmung einer Kalibrierlösung mit einer Konzentration von 0,1 mg/l nach Formel (2):

$$BG = 10 \cdot s \quad (2)$$

mit

BG = Bestimmungsgrenze

s = Standardabweichung der Sechsfach-Bestimmung

Bezogen auf 20 µl Injektionsvolumen beträgt die absolute Bestimmungsgrenze 0,58 ng. Das entspricht 2,9 µg pro Probe bei 100 ml Probelösung bzw. 29 µg pro Probe bei 1000 ml Probelösung.

Die relativen Bestimmungsgrenzen betragen 1,73 µg/m³ für die personenbezogene Messung bei 1,68 m³ Probeluftvolumen, 100 ml Elutionslösung und 20 µl Injektionsvolumen sowie 0,64 µg/m³ für die ortsfeste Messung bei 45 m³ Probeluftvolumen, 1000 ml Elutionslösung und 20 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

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

5.4 Lagerfähigkeit

Zur Kontrolle der Lagerfähigkeit wurden sechs Filter mit 1 mg/m³ Thioharnstoff dotiert (vgl. 5.1) und bei Raumtemperatur gelagert. Jeweils drei Filter wurden nach 14 Tagen, drei weitere nach 28 Tagen eluiert und Thioharnstoff flüssigchromatographisch bestimmt. Eine Konzentrationsabnahme war nicht feststellbar.