

# Bestimmung von Methylbromid und Chlorpikrin

## Methodenvergleich

F. Yu, B. Poschadel, X. Baur  
ZfA, BWG, 2005 1

## Begasungsmittel **Methylbromid**

- Synonym: Brommethan
- Formel:  $\text{CH}_3\text{Br}$
- Siedepunkt:  $3,6^\circ\text{C}$
- Internationaler Verbot aufgrund der Ozon schädigenden Wirkung seit 2005 anvisiert.

2

## Begasungsmittel **Chlorpikrin**

- Synonym: Nitrochloroform
- Formel:  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$
- Historie:
  - Lungenkampfstoff Grünkreuz-1, 1916
  - Giftgasanschlag, Sofia/Bulgarien, 2004
- Gegenwart:
  - Anwendungsverbot als Pflanzenschutzmittel in Deutschland
  - Als Begasungsmittel erhältlich unter den Handelsnamen wie z.B. Chlor-O-Pic®, Terr-O-Gas® und Brom-O-Gas®, USA

3

## Überblick der Messmethoden

- 1a Simultantest-Prüfröhrchen
- 1b Einzelprüfröhrchen (z.B. Firma Dräger)
- 2 MS/MS mit Voice 100 (Firma Syft)
- 3 TDS/GC/MS (z.B. Firmen Markes/Agilent)

4

## Messmethoden 1a/1b

- 1a Simultantest-Prüfröhrchen
- 1b Einzelprüfröhrchen (z.B. Firma Dräger)



### Messprinzip:

chemische Farbumschlagsreaktion  
manuelle Messwertermittlung

### Vor-/Nachteile:

direkt, schnell, einfache Bedienung  
hohe Kosten am Verbrauchsmaterial

5



6

## Messmethode 2

### 2 MS/MS mit Voice 100 (Firma Syft)

#### Messprinzip:

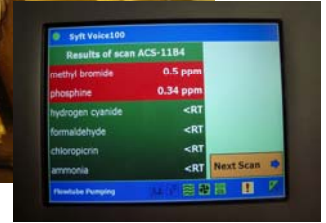
Kollision der Analyte mit jeweils  $H_3O^+$ ,  $NO^+$  oder  $O_2^+$   
massenspektrometrische Auftrennung der spezifischen  
 Kollisionsprodukte

#### Vor-/Nachteile:

schnell, einfache Bedienung  
 hohe Anschaffungskosten  
 wenig Erfahrungswerte



7



8

## Messmethode 3

### 3 TDS/GC/MS (z.B. Firmen Markes/Agilent)

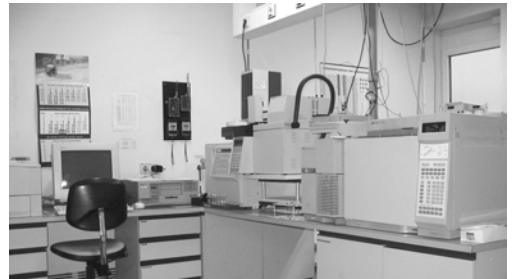
#### Messprinzip:

Kryofokussierung der Analyte im  
 Thermodesorptionssystem  
gaschromatographische Auftrennung der Analyte  
 Kollision der Analyte mit Elektronenstoß  
massenspektrometrische Auftrennung der spezifischen  
 Kollisionsprodukte

#### Vor-/Nachteile:

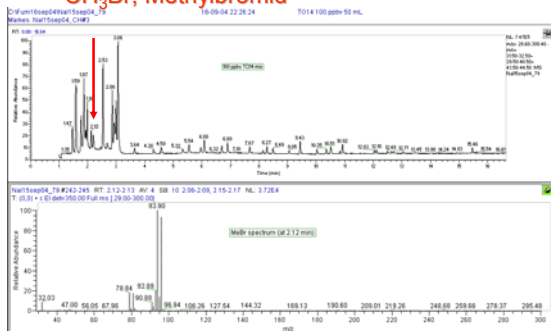
wissenschaftlich am solidesten  
 langsam, direkte Messung nicht möglich  
 Bedienung nur durch Fachpersonal  
 hohe Anschaffungskosten

9



10

### CH<sub>3</sub>Br, Methylbromid



11

### Chlorpikrin CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>



12

## Analytik von Methylbromid

Methode	Nachweisgrenze
1a	5 ppm
1b	0,2 ppm
2	0,1 ppm
3	0,01 ppm

Grenzwert für die Freigabe nach TRGS: 0,5 ppm.

13

## Untersuchung A (n=153)

Im Vergleich zur Methode 3:

Methode 1a

- Spezifität: 13% (2 von 16)
- Sensitivität: 29% (2 von 7)

+: NG / 0,05 / 11,31 ppm

-: 0,075 - 2,59 ppm

14

## Untersuchung B (n=153)

Im Vergleich zur Methode 3:

Methode 1b

- Spezifität: 29% (2 von 7)
- Sensitivität: 29% (2 von 7)

+: NG / 0,13 / 11,31 ppm

-: 0,075 - 2,59 ppm

15

## Untersuchung C (n=68)

Im Vergleich zur Methode 3:

Methode 2

- Spezifität: 40% (2 von 5)
- Sensitivität: 100% (2 von 2)

Messwerte mit Methode 2	Messwerte mit Methode 3
0,5 ppm	0,075 ppm
0,4 ppm	Negativ
0,6 ppm	0,13 ppm
0,6 ppm	Negativ
0,3 ppm	Negativ

16

## Methylbromid - Messmethodenvergleich

1. Eine Diskrepanz zwischen den drei Schnellmethoden (1a, 1b, 2) und der Labormessung mit TDS/GC/MS (3) wurde festgestellt.
2. Mögliche Ursachen? (Probenahme, Kreuzreaktion, ...)
3. Weitere Untersuchungen, insbesondere an MeBr-haltigen Proben, sind notwendig.

17

## Analytik von Chlorpikrin

Methode	Nachweisgrenze
1a	Nicht möglich
1b	0,1 ppm
2	0,05 ppm
3	z. Z. nur qualitative Messung möglich

18

## Untersuchung D (n=10)

Methode 1b: alle 10 negativ.

Methode 3: alle 10 negativ.

Keine Aussage über Spezifität und Sensitivität möglich.

Weitere Untersuchungen mit Chlorpikrin-haltigen Proben sind notwendig.

19

## Untersuchung E (n=68)

*Im Vergleich zur Methode 3:*

Methode 2

- Spezifität: 0% (0 von 19)
- Sensitivität: 0% (0 von 1)

Voice 100 ist stöempfindlich durch VOCs und in der jetzigen Version noch nicht ausgereift für die Chlorpikrin-Bestimmung.

20

## Schlusswort

- Die Schnellmethoden (Prüfröhrchen, Voice 100) sind vor allem aufgrund der leichten Bedienung und der Schnelligkeit praktisch für die Felduntersuchung.
- Die drei Methoden müssen hinsichtlich der Spezifität und der Sensitivität noch weiter untersucht und validiert werden.

21

## Danksagung

- *Herrn Ramlal (RIVM, NL) für die TDS/GC/MS-Methodenentwicklung.*
- *Zollamt Waltershof (HH) für die Unterstützung.*
- *Frau Tieu und Frau Finger für die TDS/GC/MS-Messung.*
- *Herrn Vlcek für die Probenahme.*

22