

<b>Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften</b> <b>Berufsgenossenschaftliche Zentrale</b> <b>für Sicherheit und Gesundheit – BGZ</b> <b>Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin</b> Fachausschuss „Chemie“	
<b>Krebserzeugende Arbeitsstoffe</b> <b>Anerkannte Analysenverfahren</b>	Bestell-Nr.: BGI 505-1 Ausgabe: März 2004

### Verfahren zur Bestimmung von Acrylnitril

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Acrylnitril in Arbeitsbereichen.

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

Kontinuierliches Verfahren

- 01 Prozessgaschromatographie zur ortsfesten Messung  
„ACRYLNITRIL – 01 – Prozess-GC“  
(erstellt: Dezember 1983)

Diskontinuierliches Verfahren

- 02 Probenahme mit Pumpe und Absorption an Aktivkohle,  
Dampfraumgaschromatographie oder Gaschromatographie nach Elution  
„ACRYLNITRIL – 02 – GC“  
(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Dezember 2004)
- 03 Probenahme mit Pumpe und Absorption an Aktivkohle,  
Gaschromatographie nach Elution  
„ACRYLNITRIL – 03 – GC“  
(erstellt: März 2004).

IUPAC-Name: **Acrylnitril**  
Synonyme: Acrylsäurenitril  
Cas-Nr.: 107-13-1  
Summenformel: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N  
Molmasse: 53,06 g/mol

**BGI 505-1**

**KONTINUIERLICHES VERFAHREN**

**01 Prozessgaschromatographie zur ortsfesten Messung**

**Messprinzip** Ein definiertes Luftvolumen wird in einen Trägergasstrom eingegeben und durch eine Trennsäule geleitet. ACN wird darin von den in der Probeluft enthaltenen Begleitkomponenten getrennt und anschließend mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) gemessen.

**Technische Daten**

Kleinster Messbereich: 0 . . . 10 ml/m<sup>3</sup> (ppm).  
Nachweisgrenze: 0,5 ml/m<sup>3</sup> (ppm)  $\triangleq$  1,1 mg/m<sup>3</sup> an ACN.  
Spezifität: Bei geeigneten Trennsäulen gegeben.  
Messzeit für 1 Messung: 3 . . . 20 Minuten  
(abhängig von Begleitkomponenten).

**Vorteile:** Angabe örtlicher und zeitlicher Änderungen der Konzentration möglich;  
im Vergleich zu dem diskontinuierlichen Verfahren rasche und unmittelbare Anzeige.

**Betriebsmittel:** Pneumatische Hilfsenergie;  
Reinstluft oder synthetische Luft, Reinstwasserstoff;  
Trägergas.

**Hersteller:** z. B. Carlo Erba,  
Vertrieb in Deutschland:  
Erba Science, Hofheim/Ts.,  
Rafisch-Instrumente, München,  
Siemens AG, Karlsruhe.

**DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN****03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,  
Gaschromatographie nach Elution***Kurzfassung*

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

**Messprinzip**

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Aktivkohle-Röhrchen gesaugt. Das adsorbierte Acrylnitril wird mit einem Gemisch aus Schwefelkohlenstoff und 1-Propanol (95+5 v/v) desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

**Technische Daten**

Bestimmungsgrenze:	absolut: 3 ng Acrylnitril relativ: 0,6 mg/m <sup>3</sup> an Acrylnitril für 10 l Probeluft, 4 ml Desorptionslösung und 2 µl Injektionsvolumen.
Selektivität:	Infolge von Störkomponenten zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse im allgemeinen durch Wahl einer Säule mit anderer Trenncharakteristik eliminierbar.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger Aktivkohle-Röhrchen Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor.

**BGI 505-1**

**Ausführliche Verfahrensbeschreibung**

**Inhaltsverzeichnis**

- 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen**
  - 1.1 Geräte
  - 1.2 Chemikalien und Lösungen
- 2 Probenahme**
- 3 Analytische Bestimmung**
  - 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
  - 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 4 Auswertung**
  - 4.1 Kalibrierung
  - 4.2 Berechnen des Analysenergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens**
  - 5.1 Präzision und Wiederfindungsrate
  - 5.2 Bestimmungsgrenze
  - 5.3 Selektivität
- 6 Bemerkungen**
- 7 Literatur**

## 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 40 ml/min, z. B. PP1, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71288 Frielzheim
- Seifenblasenströmungsmesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch Glaswatte getrennte Aktivkohle-Schichten von ca. 400 mg Sammelschicht und 200 mg Kontrollschicht), z. B. Fa. SKC, Kat. Nr. 226-09, Bezug z. B. über Fa. Analyt-MTC, 79379 Müllheim

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben 10 ml, 250 ml
- 10-ml-Probengefäße mit Verschlusskappen mit PTFE-kaschiertem Septum und dazugehöriger Verschlusszange
- Mikroliterspritzen 10 µl, 25 µl und 50 µl
- variable Verdrängerpipette, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Autosampler-Gläschen mit Verschlusskappen
- Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
- Kapillarteiler
- Flachbettschüttler

### 1.2 Chemikalien und Lösungen

Chemikalien:

- Acrylnitril 99%, z. B. Fa. Sigma-Aldrich, 82018 Taufkirchen
- Hexan 99%, z. B. Fa. Sigma-Aldrich, 82018 Taufkirchen
- n-Tetradecan 99 % (interner Standard), z. B. Fa. Sigma-Aldrich, 82018 Taufkirchen
- Schwefelkohlenstoff, z. B. Instra-analysed for the determination of volatile organic compounds, Fa. J. T. Baker, 64506 Gross-Gerau
- 1-Propanol für die HPLC, z. B. Fa. Promochem, 46469 Wesel

Desorptionsmittel: Gemisch aus Schwefelkohlenstoff/1-Propanol (95+5 v/v)

Desorptionslösung: Lösung von 15,26 µg n-Tetradecan pro Milliliter Desorptionsmittel

In einen 250-ml-Messkolben, der fast vollständig mit Desorptionsmittel gefüllt ist, werden 5 µl

**BGI 505-1**

**Stammlösung:** *n*-Tetradecan (Dichte 0,763 g/ml) pipettiert, mit Desorptionsmittel bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.  
Lösung von 3,21 mg/ml an Acrylnitril in Desorptionsmittel

In einen 10-ml-Messkolben, in den einige Milliliter Desorptionsmittel vorgelegt wurden, werden 40 µl Acrylnitril (Dichte 0,811 g/ml) pipettiert. Der Messkolben wird anschließend mit Desorptionsmittel bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

**Kalibrierlösungen:** Lösungen von 1,61 µg/ml, 8,03 µg/ml, 16,06 µg/ml, 24,09 µg/ml, 32,12 µg/ml und 40,14 µg/ml an Acrylnitril in der Desorptionslösung.

In 10-ml-Messkolben, in die jeweils einige Milliliter Desorptionslösung vorgelegt wurden, werden 5 µl, 25 µl, 50 µl, 75 µl, 100 µl und 125 µl der Stammlösung pipettiert und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt. Vier Milliliter dieser Lösungen werden in 10-ml-Probengefäße, in die jeweils der Inhalt eines Aktivkohleröhrchens vorgelegt wurde, pipettiert. Die Gefäße werden verschlossen und 20 Minuten auf dem Flachbettschüttler behandelt. Anschließend wird ein Aliquot der überstehenden Lösung in ein Autosampler-Gläschen überführt.

Mit diesen Lösungen wird bezüglich eines Probeluftvolumens von 10 l ein Konzentrationsbereich von ca. 0,6 mg/m<sup>3</sup> bis 16,1 mg/m<sup>3</sup> an Acrylnitril in der Luft abgedeckt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit: 99,999%
- Wasserstoff, Reinheit: 99,999%
- synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei
- Stickstoff, Reinheit: 99,999%

**2 Probenahme**

Ein Adsorptionsröhrchen wird geöffnet und so mit der Pumpe verbunden, dass die Sammelschicht zuerst beaufschlagt wird. Der Volumenstrom wird auf 40 ml/min eingestellt und nach der Probenahme auf

## BGI 505-1

Konstanz überprüft (siehe hierzu allgemeiner Teil, Abschnitt 3). Bei einer Probenahmedauer von vier Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von ca. 10 l. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen mit den mitgelieferten Kapfen dicht verschlossen.

### 3 Analytische Bestimmung

#### 3.1 *Probenaufbereitung und Analyse*

Der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens wird in ein 10-ml-Probengefäß überführt. Nach Zusatz von 4 ml Desorptionslösung wird das Gefäß schnell verschlossen und 20 Minuten auf dem Flachbettschüttler behandelt. Anschließend wird die überstehende Lösung (Probelösung) abpipettiert und ein Teil in ein Autosamplergläschen überführt.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Aktivkohle-Röhrchens mit 4 ml Desorptionslösung desorbiert und 2 µl in den Gaschromatographen eingespritzt (Leerwert).

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach der Methode des internen Standards.

#### 3.2 *Gaschromatographische Arbeitsbedingungen*

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

Gerät:	Gaschromatograph Agilent 6890 mit Flammenionisationsdetektoren und Split-/Splitless-Injektor und Kapillarteiler nach dem Injektor
Trennsäulen:	Fused Silica-Kapillaren, Doppelkapillartechnik stationäre Phase DB-WAX, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,5 µm, z. B. Fa. Restek, 61348 Bad Homburg stationäre Phase DB-1, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1,0 µm, z. B. Fa. Restek,

**BGI 505-1**

Temperaturen:	Ofen: Anfangstemperatur: 45 °C, 3 min isotherm, Heizrate 1: 2 °C/min bis 65 °C, Heizrate 2: 22 °C/min bis zur Endtemperatur Endtemperatur: 220 °C, 5 min isotherm Injektor: 200 °C Detektor: 250 °C
Injektionsart:	Split 1:15
Trägergas:	Helium (Vordruck ca. 135 kPa)
Detektorgase:	Wasserstoff, ca. 40 ml/min, synthetische Luft, ca. 450 ml/min, Stickstoff (Make-up-Gas), ca. 35 ml/min
Injektionsvolumen:	2 µl

**4 Auswertung**

**4.1 Kalibrierung**

Von den unter Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 2 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächenverhältnisse von Acrylnitril und *n*-Tetradecan als internem Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationsverhältnisse von Acrylnitril und *n*-Tetradecan wird die Kalibrierkurve erstellt. Sie verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

**4.2 Berechnen des Analysenergebnisses**

Für jede Kapillare werden die Peakflächen von Acrylnitril und *n*-Tetradecan ermittelt, der Quotient gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe in µg entnommen. Für die weitere Berechnung wird bei einer Abweichung kleiner 10 % der auf beiden Trennkapillaren erhaltenen Ergebnisse der Mittelwert, bei einer größeren Abweichung der kleinere Messwert verwendet (siehe auch Abschnitt 5.3).

Die Berechnung der Massenkonzentration von Acrylnitril in der Probeluft in mg/m<sup>3</sup> erfolgt nach Formel (1):

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



**BGI 505-1**

Für die Berechnung der Volumenkonzentration  $c_v$  in  $\text{ml/m}^3$  aus  $c_m$  gilt, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa (Formel (2)):

$$(2) \quad c_v = 0,45 \cdot c_m$$

Es bedeuten:

- $c_m$  = Massenkonzentration von Acrylnitril in der Probeluft in  $\text{mg/m}^3$
- $c_v$  = Volumenkonzentration von Acrylnitril in der Probeluft in  $\text{ml/m}^3$  (ppm)
- $m$  = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse von Acrylnitril in der Probelösung in  $\mu\text{g}$
- $V$  = Probeluftvolumen in l
- $\eta$  = Wiederfindungsrate

**5 Beurteilung des Verfahrens**

5.1 *Präzision und Wiederfindungsrate*

Um die relative Standardabweichung des Verfahrens ermitteln zu können, wurde folgende Dotierlösung hergestellt:

Dotierlösung : In einen 5-ml-Messkolben wurden 15  $\mu\text{l}$  Acrylnitril in eine Vorlage aus ca. 4 ml Hexan dosiert. Der Kolben wurde mit Hexan bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthielt 12,17 mg Acrylnitril in 10 ml Hexan.

3  $\mu\text{l}$ , 30  $\mu\text{l}$  und 60  $\mu\text{l}$  wurden jeweils auf die Watte vor der Aktivkohlefüllung des Adsorptionsröhrchen dotiert. Anschließend wurde vier Stunden lang Laborluft (30%-50% rel. Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 40 ml/min durch das jeweilige Röhrchen gesaugt. Nach Desorption wurden die erhaltenen Lösungen in den Gaschromatographen injiziert. Mit dieser Verfahrensweise wurden Luftkonzentrationen abgedeckt, wie sie in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Bei sechsfacher Durchführung des beschriebenen Verfahrens ergaben sich für Acrylnitril die im Folgenden angegebenen relativen Standardabweichungen und Wiederfindungsraten:

**BGI 505-1**

Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	relative Standard- abweichung [%]	Wiederfindungsrate
0,73	0,9	0,97
7,3	1,7	0,99
14,6	1,8	0,96

Hieraus errechnet sich eine mittlere Wiederfindungsrate von 0,97.

**5.2 Bestimmungsgrenze**

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die in der DIN EN 32645 [1] beschriebene Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode ermittelt. Die für die Berechnung benötigte Standardabweichung wurde durch sechsmalige Injektion einer Lösung von Acrylnitril mit einer Konzentration von ca. 0,8 mg/l (entsprechend 0,3 g/m<sup>3</sup> für 10 l Probeluftvolumen) ermittelt.

Die absolute Bestimmungsgrenze liegt bei 3 ng. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 10 l, einem Desorptionsmittelvolumen von 4 ml und einem Injektionsvolumen von 2 µl einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,6 mg/m<sup>3</sup>.

**5.3 Selektivität**

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennsäulen bewährt. Das Vorliegen von Störkomponenten wird durch den Vergleich der Ergebnisse der beiden Kapillaren unterschiedlicher Trenncharakteristik erkannt. Bei einer Abweichung > 10 % wird empfohlen, das niedrigere Ergebnis zu berücksichtigen (unter der Annahme, dass das höhere Ergebnis durch die Überlagerung mit einer Störkomponente zustande kam).

**6 Bemerkungen**

Die beaufschlagten Röhrchen können ohne Verlust von adsorbiertem Acrylnitril vierzehn Tage bei Raumtemperatur gelagert werden.

Die Desorption der Aktivkohleröhrchen mit dem verwendeten Desorptionsmittel erfolgt nicht quantitativ und ist abhängig von der auf der Aktivkohle abgeschiedenen Masse von Acrylnitril. Weiterhin ist der Desorptionsgrad abhängig von der verwendeten Aktivkohle. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, analog dem beschriebenen Verfahren die Kalibrierung mit Lösungen durchzuführen, in denen sich jeweils die Füllung

**BGI 505-1**

eines Adsorptionsröhrchens der für die Probenahme verwendeten Aktivkohlecharge befindet.

Bei der Abwesenheit von Störkomponenten kann auf die Verwendung der Doppelkapillartechnik verzichtet werden.

**7 Literatur**

- [1] DIN EN 32645  
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze  
Beuth Verlag, Berlin, 1994