

---

## **BGI 505.23 (bisher ZH 1/120.23)**

# **Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosaminen**

**Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften**

**Fachausschuß "Chemie"**

**September 1992**

---

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosaminen in Arbeitsbereichen.

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an einem Sorbens, Gaschromatographie nach Elution,  
"N-NITROSAMINE – 1 – GC".  
(Ausgabe: Dezember 1983, zurückgezogen September 1992).
2. Probenahme mit Pumpe und Sorption an einer festen Sammelphase, Gaschromatographie nach Elution,  
"N-NITROSAMINE – 2 – GC".  
(Ausgabe Januar 1987, zurückgezogen September 1992).
3. Probenahme mit Pumpe und Sorption an einer festen Sammelphase, Gaschromatographie nach Elution,  
"N-NITROSAMINE – 3 – GC".  
(Ausgabe: September 1992).  
Dieses Verfahren ersetzt die Verfahren Nr. 1 und 2 zur Bestimmung von N-Nitrosaminen.
4. Probenahme mit Pumpe und Sorption an einer festen Sammelphase, Kapillar-Gaschromatographie nach Elution,  
"N-NITROSAMINE – 4 – GC".  
(Ausgabe: September 1992).

<b>IUPAC-Name</b>	<b>CAS-Nr.</b>	<b>IUPAC-Name</b>	<b>CAS-Nr.</b>
N-Nitrosodimethylamin	62-57-9	N-Nitrosodibutylamin	924-16-3
N-Nitrosomethylethylamin	10595-95-6	N-Nitrosopiperidin	100-75-4
N-Nitrosodiethylamin	55-18-5	N-Nitrosopyrrolidin	930-55-2
N-Nitrosodipropylamin	621-64-7	N-Nitrosomorpholin	59-89-2
N-Nitrosodiisopropylamin	601-77-4		

### 3. Probenahme mit Pumpe und Sorption an einer festen Sammelphase, Gaschromatographie nach Elution

#### Kurzfassung

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

**Meßprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Sorptionsröhrchen gesaugt.  
Die adsorbierten N-Nitrosamine werden nach Elution mit einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch gaschromatographisch mit Hilfe eines TEA<sup>1</sup>-Detektors analysiert.

#### Technische Daten:

Bestimmungsgrenzen:	absolut (ng)	relativ <sup>2</sup> (µg/m <sup>3</sup> )
N-Nitrosodimethylamin	0,1	0,1
N-Nitrosomethylethylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodiethylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodipropylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodiisopropylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodibutylamin	0,2	0,2
N-Nitrosopiperidin	0,1	0,1
N-Nitrosopyrrolidin	0,2	0,2
N-Nitrosomorpholin	0,2	0,2

**Selektivität:** In Kombination mit der gaschromatographischen Trennung ist das TEA-Detektorsystem sehr selektiv.  
Störungen ergeben sich ggf. bei solchen organischen Stickstoffverbindungen, die ebenfalls ein TEA-Signal liefern.

**Vorteile:** Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

**Nachteile:** Erheblicher apparativer Aufwand.

#### Apparativer Aufwand:

Pumpe, ggf. mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger;  
Sorptionröhrchen;  
Gaschromatograph mit TEA-Detektor.

<sup>1</sup> Thermal Energy Analyzer

<sup>2</sup> für 200 l Probeluft, 1 ml Probelösung, 5 µl Injektionsvolumen.

# Ausführliche Verfahrensbeschreibung

## 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe: z.B. Du Pont Instruments,  
Vertrieb in Deutschland:  
DEHA-Haan & Wittmer GmbH,  
Friolzheim.

Sorptionsröhrchen:

Für N-Nitrosaminmessungen sind alle Probenahmesysteme geeignet, bei denen N-Nitrosaminbildung (Artefakte) oder -zerstörung weder auf der Sammelfase während der Probenahme und des Probentransportes noch bei der anschließenden Aufarbeitung eine wesentliche Rolle spielen.

Handelsübliche Sammelröhrchen (z.B. ThermoSorb-<sup>®</sup>N Isconlab GmbH, Heidelberg).

Probengefäß:

2 ml Inhalt, mit einer Markierung bei einem Volumen von 1 ml sowie Schraubkappen und eingelegtem PTFE<sup>3</sup>-kaschiertem Septum.

Molekularsiebfilter:

CTR<sup>™</sup>-Gas-Stream-Filter  
(z.B. Isconlab GmbH, Heidelberg).

Injektionsspritzen,  
2-ml-Pipette.

Für die analytische Bestimmung

Gaschromatograph:

z.B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co  
GmbH, Überlingen,  
Hewlett Packard, Böblingen,  
Siemens AG, Karlsruhe.  
Varian GmbH, Darmstadt;

TEA-Detektor:

z.B. Isconlab GmbH, Heidelberg.

### 1.2 Chemikalien und Lösungen

Dichlormethan, p.a., Methanol, p.a.:

Auf Abwesenheit störender Amin- und Nitrosaminverbindungen ist zu prüfen.

Helium, 5.0 (99,999 %),  
Sauerstoff, 5.0 (99,999 %).

Dichlormethan/Methanol-Gemisch:

25 ml Methanol werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Dichlormethan zur Marke aufgefüllt.

---

<sup>3</sup> Polytetrafluorethylen.

N-Nitrosamin-Stammlösungen:

Handelsübliche N-Nitrosaminstandards (z.B. Fa. Promochem GmbH, Wesel; Sigma Chemie GmbH, München). Sie liegen als Lösungen (z.B. in Ethanol) von ca. 100 µg/ml an N-Nitrosamin (en) vor.

Kalibrierlösung (externer Standard):

Lösung von 10 µg/ml an N-Nitrosamin. 1 ml N-Nitrosamin-Stammlösung wird in einem 10 ml-Meßkolben mit Dichlormethan/Methanol-Gemisch zur Marke aufgefüllt.

Die Kalibrierlösungen sind auch im Dunkeln und im Kühlschrank nur begrenzt (ca. 1 Woche) haltbar.

## **2 Probenahme**

Ein Sorptionsröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Probeluftvolumen beträgt 200 l. Der Volumenstrom soll 100 l/h nicht überschreiten.

## **3 Analytische Bestimmung**

### **3.1 Probenaufbereitung**

Das beladene Sorptionsröhrchen muß innerhalb von 10 Tagen (Lagerung bei 5 °C im Dunkeln) entgegen der Saugrichtung bei der Probenahme mit 2 ml Dichlormethan/Methanol-Gemisch eluiert werden.

Das Eluat (1 ml) wird in einem 2 ml-Probengefäß mit 1 ml-Markierung aufgefangen und analysiert (Probelösung). Es enthält die gesamten adsorbierten N-Nitrosamine.

Um sicherzustellen, daß keine störenden Verunreinigungen vorhanden sind, wird ein unbeladenes Sorptionsröhrchen mit 2 ml Dichlormethan/Methanol-Gemisch eluiert, mit internem Standard versetzt und, wie nachstehend beschrieben, der erste Milliliter analysiert (Leerwert).

Jede Probelösung und Kalibrierlösung sollte als Doppelbestimmung analysiert werden (Einspritzautomat).

### **3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen**

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

Gerät:	Varian, Modell 3700 mit TEA-Detektor, Modell 502/LC.
Trennsäule:	Aus Borsilikatglas, deaktiviert mit Dichlordimethylsilan in Toluol, Länge 1,5 m, Innendurchmesser 2 mm, gefüllt mit 15 % Carbowax 20 M auf Volaspher A 2, Korngröße 0,15-0,18 mm (80/100 mesh).
Temperaturen:	Einspritzblock: 150 °C, Säule: mit Temperaturprogramm isotherm 125 °C, 2 min, Heizrate: 10 °C/min bis 170 °C, isotherm 170 °C, 12 min,
Interface:	220 °C,
Pyrolyseofen:	550 °C.
Injektionsvolumen:	5 µl.
Detektorbedingungen:	Betriebsparameter nach Betriebsanleitung optimiert.

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibrierung

Man injiziert in 2 ml-Probengefäße, die genau 1 ml Dichlormethan/Methanol-Gemisch enthalten, jeweils z.B. 10 µl, 20 µl, 30 µl, sowie 50 µl Kalibrierlösung und verschließt die Probengefäße. Anschließend wird wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben analysiert. Die Linearität der Kalibrierfunktionen ist bis etwa 100 µg je N-Nitrosamin gegeben. Die Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards.

### 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards. Die Berechnung der einzelnen N-Nitrosamin-Massenkonzentrationen der Probeluft in µg/m<sup>3</sup> erfolgt nach der Formel (1):

$$c_m = \frac{F_P \cdot m_S}{F_S \cdot V} \quad (1)$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration  $c_V$  in µl/m<sup>3</sup> (ppb) aus  $c_m$  gilt, wenn  $c_m$  auf 20 °C und 1013 hPa bezogen ist:

$$c_V = \frac{V_{mol}}{m_{mol}} \cdot c_m \quad (2)$$

Es bedeuten:

- $c_m$  = Massenkonzentration von N-Nitrosamin in der Probeluft in µg/m<sup>3</sup>,
- $c_V$  = Volumenkonzentration von N-Nitrosamin in der Probeluft in µl/m<sup>3</sup> (ppb),
- $m_S$  = Masse des Vergleichsstandards in ng,
- $F_S$  = Fläche des N-Nitrosamin-Peaks des Standards,
- $F_P$  = Fläche des N-Nitrosamin-Peaks der Probe,
- $V$  = Probeluftvolumen in l,
- $V_{mol}$  = Molvolumen in l (24,1 l bei 20 °C und 1013 hPa),
- $m_{mol}$  = molare Masse in g.

## 5 Beurteilung des Verfahrens

### 5.1 Genauigkeit

Für die analytische Bestimmung ergab sich bei einem N-Nitrosodimethylamingehalt von 5 ng pro 5 µl Injektionsvolumen und 25 Einzelmessungen sowie bei den angegebenen Arbeitsbedingungen eine relative Standardabweichung von 5,5 %. Der Streubereich betrug ±11 %.

## 5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen der N-Nitrosamine sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

	absolut (ng)	relativ <sup>4</sup> (µg/m <sup>3</sup> )
N-Nitrosodimethylamin	0,1	0,1
N-Nitrosomethylethylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodiethylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodipropylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodiisopropylamin	0,1	0,1
N-Nitrosodibutylamin	0,2	0,2
N-Nitrosopiperidin	0,1	0,1
N-Nitrosopyrrolidin	0,2	0,2
N-Nitrosomorpholin	0,2	0,2

## 5.3 Selektivität

In Kombination mit der gaschromatographischen Trennung ist das TEA-Detektorsystem sehr selektiv. Stoffklassen, wie organische Nitrite und Nitrate, Nitro- und C-Nitrosoverbindungen können ebenfalls ein TEA-Signal liefern.

## 5.4 Wiederfindungsrate

In ein geöffnetes Sorptionsröhrchen wurden 20 µl Kalibrierlösung injiziert und danach zum Entfernen des Lösemittels reiner Stickstoff (40 ml/min) durch die Sammelphase geleitet. Anschließend wurde, wie in dem Abschnitt 3 beschrieben, eluiert und analysiert. Die Wiederfindungsrate betrug für die verschiedenen N-Nitrosamine > 0,9.

## 6 Bemerkungen

Anstelle des Dichlormethan/Methanol-Gemisches kann auch Ethylformiat benutzt werden. Das Verfahren eignet sich nicht zur Bestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin und N-Nitrosoethylphenylamin [1].

## 7 Literatur

- [1] Zur Problematik der Konzentrationsbestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin und N-Nitrosoethylphenylamin in Luft. Eine Mitteilung der Arbeitsgruppe Analytik im Fachausschuß "Chemie", Staub-Reinhaltung der Luft 50 (1990).

---

<sup>4</sup> für 200 l Probeluft, 1 ml Probelösung, 5 µl Injektionsvolumen.

## 4. Probenahme mit Pumpe und Sorption an einer festen Sammelphase, Kapillar-Gaschromatographie nach Elution

### Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von N-Nitrosaminen im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt,

**Meßprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Sorptionsröhrchen gesaugt.  
Die adsorbierten N-Nitrosamine werden nach Elution mit einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch gaschromatographisch mit Hilfe eines TEA<sup>5</sup>-Detektors analysiert.

### Technische Daten:

Bestimmungsgrenzen:	absolut (ng)	relativ <sup>6</sup> (µg/m <sup>3</sup> )
N-Nitrosodimethylamin	0,019	0,03
N-Nitrosomethylethylamin	0,021	0,03
N-Nitrosodiethylamin	0,023	0,04
N-Nitrosodipropylamin	0,036	0,06
N-Nitrosodiisopropylamin	0,032	0,05
N-Nitrosodibutylamin	0,051	0,08
N-Nitrosopiperidin	0,028	0,05
N-Nitrosopyrrolidin	0,028	0,05
N-Nitrosomorpholin	0,037	0,06

**Selektivität:** In Kombination mit der gaschromatographischen Trennung ist das TEA-Detektorsystem sehr selektiv.  
Störungen ergeben sich ggf. bei solchen organischen Stickstoffverbindungen, die ebenfalls ein TEA-Signal liefern.

**Vorteile:** Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

**Nachteile:** Erheblicher apparativer Aufwand.

### Apparativer Aufwand:

Pumpe, ggf. mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger;  
Sorptionröhrchen;  
Gaschromatograph mit TEA-Detektor.

---

<sup>5</sup> Thermal Energy Analyzer.

<sup>6</sup> für 200 l Probeluft, 1 ml Probelösung, 3 µl Injektionsvolumen.

# Ausführliche Verfahrensbeschreibung

## 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe: z.B. Du Pont Instruments,  
Vertrieb in Deutschland:  
DEHA-Haas & Wittmer GmbH,  
Friedrichzheim.

Sorptionsröhrchen:

Handelsübliche Sammelröhrchen (z.B. ThermoSorb-<sup>®</sup>N Isconlab GmbH,  
Heidelberg).

Für N-Nitrosaminmessungen sind alle Probenahmesysteme geeignet, bei denen N-Nitrosaminbildung (Artefakte) oder -zerstörung weder auf der Sammelphase während der Probenahme und des Probentransportes noch bei der anschließenden Aufarbeitung eine wesentliche Rolle spielen.

Probengefäß:

2 ml Inhalt, mit einer Markierung bei einem Volumen von 1 ml sowie Schraubkappen und eingelegtem PTFE<sup>7</sup>-kaschiertem Septum.

Molekularsiebfilter:

CTR<sup>™</sup>-Gas-Stream-Filter  
(z.B. Isconlab GmbH, Heidelberg).

Injektionsspritzen,  
2-ml-Pipette.

Für die analytische Bestimmung

Kapillar-Gaschromatograph:

z.B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co  
GmbH, Überlingen,  
Hewlett Packard, Böblingen,  
Siemens AG, Karlsruhe,  
Varian GmbH, Darmstadt.

TEA-Detektor:

z.B. Isconlab GmbH, Heidelberg.

### 1.2 Chemikalien und Lösungen

Dichlormethan, p.a., Methanol, p.a.:

Auf Abwesenheit störender Amin- und Nitrosaminverbindungen ist zu prüfen.

Helium, 5.0 (99,999 %),  
Sauerstoff, 5.0 (99,999 %).

Dichlormethan/Methanol-Gemisch:

25 ml Methanol werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Dichlormethan zur Marke aufgefüllt.

---

<sup>7</sup> Polytetrafluorethylen.



#### N-Nitrosamin-Stammlösungen:

Handelsübliche N-Nitrosaminstandards. Sie liegen als Lösungen z.B. in Ethanol vor.

#### Mischstandards:

Die N-Nitrosamine liegen in Konzentrationen von 10-20 µg/ml vor und sind z.B. bei der Firma PROMOCHEM GmbH, Wesel, zu beziehen.

Diese Mischstandards enthalten folgende N-Nitrosamine:

- N-Nitrosodimethylamin
- N-Nitrosodiethylamin
- N-Nitrosodipropylamin
- N-Nitrosodibutylamin
- N-Nitrosopiperidin
- N-Nitrosopyrrolidin
- N-Nitrosomorpholin

#### Einzelstandards:

Das betreffende N-Nitrosamin liegt gelöst in einer Konzentration von ca. 100 µg/ml vor und ist z.B. bei der Firma PROMOCHEM GmbH, Wesel, zu beziehen<sup>8</sup>.

Als interner Standard wird N-Nitrosodiisobutylamin verwendet.

#### N-Nitrosamin-Kalibrierlösungen:

10 µl, 20 µl, 40 µl und 100 µl des N-Nitrosamin-Mischstandards (Stammlösung) werden in dem 2-ml-Probengefäß vorgelegt. Andere Nitrosamine können gegebenenfalls als Einzelstandards (Stammlösung) zugesetzt werden (z.B. 2,5 µl, 5 µl, 7,5 µl und 15 µl N-Nitrosodiisopropylamin). Mit dem Dichlormethan/Methanol-Gemisch wird bis zur 1-ml-Markierung aufgefüllt, anschließend werden jeweils 5 µl N-Nitrosodiisobutylamin-Lösung als interner Standard zugesetzt. Diese Lösungen enthalten ca. 0,1 µg/ml, 0,2 µg/ml, 0,4 µg/ml und 1 µg/ml an den entsprechenden N-Nitrosaminen des Mischstandards und ggf. entsprechende Konzentrationen an Einzelstandards.

## 2 Probenahme

Ein Sorptionsröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Probeluftvolumen beträgt 200 l. Der Volumenstrom soll 100 l/h nicht übersteigen.

---

<sup>8</sup> Im Handel sind auch Einzelstandards in reiner Form in einer speziellen Sicherheitsflasche (Isopack) der Firma SIGMA CHEMIE GmbH, München erhältlich. Durch entsprechende Verdünnung erhält man Lösungen mit einer Konzentration von 10 mg/ml.

### 3 Analytische Bestimmung

#### 3.1 Probenaufbereitung

Das beladene Sorptionsröhrchen muß innerhalb von 10 Tagen (Lagerung bei 5 °C im Dunkeln) entgegen der Saugrichtung bei der Probenahme mit 2 ml Dichlormethan/Methanol-Gemisch eluiert werden. Das Eluat (1 ml) wird in einem 2 ml-Probengefäß mit 1 ml-Markierung aufgefangen, mit 5 µl internem Standard versetzt und nach Abschnitt 3.2 analysiert (Probelösung). Es enthält die gesamten adsorbierten N-Nitrosamine.

Um sicherzustellen, daß keine störenden Verunreinigungen vorhanden sind, wird ein unbeladenes Sorptionsröhrchen mit 2 ml Dichlormethan/Methanol-Gemisch eluiert, mit internem Standard versetzt und – wie nachstehend beschrieben – der erste Milliliter analysiert (Leerwert).

Jede Probelösung und Kalibrierlösung sollte doppelt analysiert werden.

#### 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Kapillar-Gaschromatograph SIEMENS SiChromat 1-4 mit split/splitlos-Injektor, TEA-Detektor, Modell 543.
Trennsäule:	Quarzkapillare (fused silica, widebore), stationäre Phase CP-WAX 52 CB, Länge 25 m, Innendurchmesser 0,53 mm, Filmdicke 1,0 µm (zu beziehen bei der Firma CHROMPACK, Frankfurt).
Temperaturen:	Einspritzblock: 160 °C, Säule mit Temperaturprogramm: 60 °C, 1 min (isotherm), Heizrate: 4 °C/min bis 140 °C, Interface: 210 °C, Pyrolyseofen: 510 °C.
Injektionsvolumen:	3 µl, splitlos.
Trägergas:	Helium, 6 ml/min.

Detektorbedingungen: Betriebsparameter nach Betriebsanleitung optimiert.

Für den Betrieb des TEA-Detektors mit Kapillarsäulen ist es notwendig, die Totvolumina im TEA-Detektor erheblich zu verkleinern, insbesondere die Querschnitte der PTFE-Leitungen [1].

Vor und nach der Trennsäule sind jeweils ca. 50 cm desaktivierte, unbelegte Kapillarsäulen (Innendurchmesser 0,53 mm) anzuschließen. Die Vorsäule verhindert eine schnelle Verschmutzung der Trennsäule; die Nachsäule verhindert den Durchbruch des Vakuums aus dem Detektor bis zur Trennsäule.

Unter den angegebenen Bedingungen werden N-Nitrosodibutylamin und N-Nitrosopiperidin nicht getrennt. Sollte eines der genannten Nitrosamine in der Probe enthalten sein, müssen zur Unterscheidung die Trennbedingungen geändert werden (z.B. Aufheizrate 2 °C/min).

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibrierung

Jeweils 3 µl der Kalibrierlösungen (siehe Abschnitt 1.2) werden in den Gaschromatographen injiziert und analysiert. In dem beschriebenen Bereich von 0,3 ng bis 3 ng (absolut) ist die Kalibrierfunktion linear.

Der Kalibrierfaktor  $f_N$  (Responsefaktor) wird mit Hilfe der erhaltenen Peakflächen des jeweiligen N-Nitrosamins und des internen Standards (N-Nitrosodiisobutylamin) in den unterschiedlichen Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

$$f_N = \frac{F_{Ki} \cdot c_{KN}}{F_{KN} \cdot c_{Ki}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- $f_N$  = Responsefaktor für das jeweilige N-Nitrosamin,
- $F_{Ki}$  = Peakfläche des internen Standards aus den Kalibrierlösungen,
- $F_{KN}$  = Peakfläche des jeweiligen N-Nitrosamins aus den Kalibrierlösungen,
- $c_{Ki}$  = Konzentration des internen Standards in den Kalibrierlösungen in µg/ml,
- $c_{KN}$  = Konzentration des jeweiligen N-Nitrosamins in den Kalibrierlösungen in µg/ml.

$f_N$  ist für alle Konzentrationen ungefähr gleich. Der Mittelwert  $\bar{f}_N$  ist für die Bestimmung des Analysenergebnisses zu verwenden.

### 4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Die Berechnung der N-Nitrosamin-Massenkonzentration in der Probeluft in µg/m<sup>3</sup> erfolgt nach der Formel (2):

$$c_m = \frac{F_N \cdot m_i \cdot \bar{f}_N}{F_i \cdot V} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- $c_m$  = Massenkonzentration des jeweiligen N-Nitrosamins in der Probeluft in µg/m<sup>3</sup>,
- $F_N$  = Peakfläche des N-Nitrosamins aus der Probelösung,
- $F_i$  = Peakfläche des internen Standards aus der Probelösung,
- $m_i$  = Masse des internen Standards in der Probelösung in µg,
- $V$  = Probeluftvolumen in m<sup>3</sup>,
- $\bar{f}_N$  = mittlerer Responsefaktor.

Für die Berechnung der Volumenkonzentration  $c_v$  in µl/m<sup>3</sup> (ppb) aus  $c_m$  gilt, wenn  $c_v$  auf 20 °C und 1013 hPa bezogen wird.

$$c_v = \frac{V_{mol}}{m_{mol}} \cdot c_m$$

Es bedeuten:

- $c_v$  = Volumenkonzentration von N-Nitrosamin in der Probeluft in µl/m<sup>3</sup> (ppb),
- $V_{mol}$  = Molvolumen in l (24,1 l bei 20 °C und 1013 hPa),
- $m_{mol}$  = molare Masse in g.

## 5 Beurteilung des Verfahrens

### 5.1 Genauigkeit

Für das Meßverfahren wurden die relativen Standardabweichungen und Streubereiche für acht N-Nitrosamine in zwei Konzentrationsbereichen bestimmt.

Zur Berechnung der Standardabweichung wurden die Nitrosamine mit einer Mikroliterspritze auf ThermoSorb-N-Röhrchen aufgegeben, 200 l Laborluft durchgesaugt und – wie in Abschnitt 3 beschrieben – analysiert.

Die Anzahl der Einzelmessungen (n), Konzentrationen [c (Lösung) bzw. c (Luft) ], relative Standardabweichungen ( $s_{rel}$ ) sowie die Streubereiche (u) sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	n	c(Lsg) ( $\mu\text{g/ml}$ )	c(Luft) <sup>9</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )	s(rel) (%)	u (%)
N-Nitrosodimethylamin	16	0,066	0,330	6	13
N-Nitrosodiethylamin	16	0,040	0,201	12	25
N-Nitrosodiisopropylamin	16	0,104	0,522	14	30
N-Nitrosodipropylamin	16	0,059	0,293	16	34
N-Nitrosodibutylamin	16	0,035	0,177	11	24
N-Nitrosopiperidin	16	0,048	0,241	16	34
N-Nitrosopyrrolidin	16	0,040	0,199	17	36
N-Nitrosomorpholin	16	0,053	0,263	17	36
N-Nitrosodimethylamin	10	0,330	1,65	5	11
N-Nitrosodiethylamin	10	0,201	1 01	8	17
N-Nitrosodiisopropylamin	10	0,522	2,61	6	13
N-Nitrosodipropylamin	10	0,293	1,47	5	11
N-Nitrosodibutylamin	10	0,177	0,89	5	11
N-Nitrosopiperidin	10	0,241	1,21	6	14
N-Nitrosopyrrolidin	10	0,199	1,00	3	8
N-Nitrosomorpholin	10	0,263	1,32	8	19

<sup>9</sup> für 200 l Probeluft, 1 ml Probelösung, 5  $\mu\text{l}$  Injektionsvolumen.

## 5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen der N-Nitrosamine sind folgender Tabelle zu entnehmen:

	absolut (ng)	relativ <sup>10</sup> (µg/m <sup>3</sup> )
N-Nitrosodimethylamin	0,019	0,03
N-Nitrosomethylethylamin	0,021	0,03
N-Nitrosodiethylamin	0,023	0,04
N-Nitrosodipropylamin	0,036	0,06
N-Nitrosodiisopropylamin	0,032	0,05
N-Nitrosodibutylamin	0,051	0,08
N-Nitrosopiperidin	0,028	0,05
N-Nitrosopyrrolidin	0,028	0,05
N-Nitrosomorpholin	0,037	0,06

## 5.3 Selektivität

In Kombination mit der gaschromatographischen Trennung ist das TEA-Detektorsystem sehr selektiv. Stoffklassen, wie organische Nitrite und Nitrate, Nitro- und C-Nitrosoverbindungen können ebenfalls ein TEA-Signal liefern.

Eine mögliche Artefaktbildung durch Nitrosierung von mitgesammelten Aminen auf dem Probensträger wurde folgendermaßen überprüft: Jeweils 50 µg Dimethylamin und Morpholin wurden zusammen in einer Gasmaus vorgelegt, mit einem ThermoSorb-N-Röhrchen verbunden und 100 l Laborluft durchgesaugt. In allen Fällen (n = 6) konnte kein N-Nitrosamin nachgewiesen werden.

## 5.4 Wiederfindungsrate

In ein geöffnetes Sorptionsröhrchen wurden 4 µl (ca. 50 ng Nitrosamin) bzw. 20 µl (ca. 250 ng Nitrosamin) Mischstandard injiziert: danach wurden 200 l Luft (100 l/h) durch die Sammelphase gesaugt, anschließend, wie in dem Abschnitt 3 beschrieben, eluiert und analysiert. Als Vergleich dienten die Kalibrierlösungen.

Die Wiederfindungsrate lagen für die verschiedenen N-Nitrosamine zwischen 0,95 und 1,05.

## 6 Literatur

- [1] Borwitzky, H.: Some Improvements in the Determination of Volatile Nitrosamines by Fused Silica-Capillary GC in Combination with a Thermal-Energy-Analyzer. Chromatographia (22), Nr. 1-6, S. 65-72 (1986).

<sup>10</sup> für 200 l Probeluft, 1 ml Probelösung, 3 µl Injektionsvolumen.