

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin Fachausschuss „Chemie“	
Krebserzeugende Arbeitsstoffe Anerkannte Analysenverfahren	Bestell-Nr.: BGI 505-37 Ausgabe: Dezember 2004

Verfahren zur Bestimmung von Acrylamid

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Acrylamid in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Elution, „ACRYLAMID – 01 – 1 GC“. (erstellt: August 1987, zurückgezogen: Dezember 2004)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Kieselgel, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Elution, „ACRYLAMID – 02 – 2 HPLC“ (erstellt: August 1987)

Die Verfahren 1 und 2 sind für die Konzentrationsbestimmung von dampfförmigem Acrylamid vorgesehen. Liegt auch partikelförmiges Acrylamid in der Luft vor, muss bei der Probenahme die Definition des einatembaren Staubes beachtet werden. In diesem Fall sollten die Verfahren 3 und 4 angewendet werden.

- 03 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle unter Vorschaltung eines Glasfaserfilters, Gaschromatographie nach Desorption, „ACRYLAMID – 03 – GC“. (erstellt: Oktober 1990)
- 04 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf Aktivkohlefilter, Gaschromatographie nach Elution „ACRYLAMID – 04 – GC“ (erstellt: Dezember 2004)

IUPAC-Name: **Acrylamid**
 Synonyme: Acrylsäureamid
 CAS-Nummer: 79-06-1
 Summenformel: C₃H₅NO
 Molmasse: 71,08 g/mol

BGI 505-37

**02 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Kieselgel,
Flüssigkeitschromatographie (HPLC) nach Elution**

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Kieselgelröhrchen gesaugt. Das adsorbierte Acrylamid wird nach Elution mit Phosphorsäure flüssigkeitschromatographisch bestimmt.
Technische Daten	
Nachweisgrenze:	absolut: 6 ng Acrylamid, relativ: 0,003 mg/m ³ an Acrylamid für 100 l Probeluft.
Spezifität:	Die Spezifität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.
Vorteile:	Personenbezogene und spezifische Messungen möglich.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Kieselgelröhrchen, HPLC-Gerät mit UV-Detektor für die Wellenlänge 205 nm.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

- 1 Zusammenfassung**
- 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen**
 - 2.1 Geräte
 - 2.2 Chemikalien und Lösungen
- 3 Probenahme**
- 4 Probenaufbereitung**
- 5 HPLC-Arbeitsbedingungen**
- 6 Analytische Bestimmung**
- 7 Berechnen des Analyseergebnisses**
- 8 Beurteilung des Verfahrens**
 - 8.1 Präzision
 - 8.2 Nachweisgrenze
 - 8.3 Spezifität
 - 8.4 Wiederfindungsrate
- 9 Bemerkungen**
- 10 Hersteller**
- 11 Literatur**

BGI 505-37

1 Zusammenfassung

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

Mit Hilfe einer Pumpe, die von einer Person mitgeführt wird oder die ortsfest angebracht ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Kieselgel gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte Acrylamid nach beendeter Probenahme mit Phosphorsäure, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,033 \text{ mol/l}$, eluiert und flüssigkeitschromatographisch bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 6 ng Acrylamid.

Die relative Nachweisgrenze beträgt 0,003 mg/m³ an Acrylamid für 100 l Probeluft, 10 ml Probelösung und 200 µl Injektionsvolumen.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe mit Volumenstromanzeiger oder Gasmengenzähler und Halterung für Kieselgelröhrchen,

Adsorptionsröhrchen mit Kieselgel,
(standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Kieselgelfüllungen von ca. 600 mg und 300 mg).

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

Messkolben der Volumina 100 ml und 1000 ml,

Septumfläschchen,

Mechanischer Flachbettschüttler, ca. 150 Zyklen/min,

Einmalspritzen, 5 ml, mit Spritzenfilter (Porenweite 0,45 µm).

HPLC-Gerät und UV-Detektor.

Registrier- und/oder Auswerteeinheit:

Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Acrylamid, mind. 99 %,

Wasser, geeignet für die HPLC,

Phosphorsäure, H_3PO_4 , 85 %, p.a.

BGI 505-37

Phosphorsäure, verdünnt:	$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,033 \text{ mol/l}$. 3,27 g Phosphorsäure 85 % werden in einem 1000 ml-Messkolben eingewogen und anschließend mit Wasser zur Marke aufgefüllt.
Acrylamid-Stammlösung:	Lösung von 100 µg/ml an Acrylamid. 100 mg Acrylamid werden auf $\pm 0,1 \text{ mg}$ genau eingewogen und quantitativ in einen 100 ml-Messkolben überführt. Unter gelegentlichem Schütteln wird mit verdünnter Phosphorsäure zur Marke aufgefüllt.
Acrylamid-Kalibrierlösungen:	20 µl, 200 µl, 2 ml und 20 ml der Acrylamid-Stammlösung werden in je einen 100 ml-Messkolben pipettiert und anschließend mit verdünnter Phosphorsäure zur Marke aufgefüllt. Diese Lösungen enthalten 0,02 µg/ml; 0,2 µg/ml; 2 µg/ml und 20 µg/ml an Acrylamid. Acrylamid-Stammlösung und -Kalibrierlösungen sind bei Bedarf täglich frisch anzusetzen.

3 Probenahme

Ein Kieselgelröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom beträgt ca. 200 ml/min. Bei einer 8-stündigen Probenahme entspricht das einem Probeluftvolumen von 100 l.

Soweit Acrylamid partikelförmig vorliegt, ist bei der Probenahme die Gesamtstaubdefinition zu beachten:

Partikeln müssen bei einer Ansauggeschwindigkeit von 1,25 m/s $\pm 10 \%$ erfasst werden [1] [2].

Bei kurzzeitigen Expositionen kann auch eine Probenahme mit einem maximalen Volumenstrom von 2,8 l/min bis zu 30 Minuten erfolgen.

Zahlen in eckigen Klammern siehe Abschnitt 11 Literatur.

BGI 505-37

4 Probenaufbereitung

Der Inhalt des beladenen Kieselgelröhrchens wird in ein Septumfläschchen überführt und mit 10 ml verdünnter Phosphorsäure versetzt. Anschließend wird das verschlossene Septumfläschchen auf einem Flachbett-schüttler 30 Minuten lang geschüttelt.

Das Eluat wird über eine geeignete Filtrationseinrichtung mit Filter der Porenweite 0,45 µm filtriert. Bewährt hat sich eine 5 ml Einwegspritze mit aufgesetztem Spritzenfilter.

Die so erhaltene Probelösung wird der analytischen Bestimmung zugeführt.

5 HPLC-Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 8 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät: Waters mit UV-Detektor Perkin Elmer LC 75,
Trennsäule: Fertigsäule, Länge 10 cm, Innendurchmesser 8 mm,
Füllung: Nova-Pak C 18 Radial Pak Cartridge, Korngröße 5 µm,
Eluent: Wasser,
Flussrate: 2 ml/min,
Messwellenlänge: 205 nm.

6 Analytische Bestimmung

Um sicherzustellen, dass die verwendete Phosphorsäure, das Wasser für die HPLC und das Kieselgel keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Chromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Kieselgelröhrchens, wie nachfolgend für die analytische Bestimmung beschrieben, erstellt.

Das HPLC-Gerät wird gemäß Abschnitt 5 eingestellt. Dann werden jeweils 200 µl Probelösung und Kalibrierlösungen injiziert und Chromatogramme angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards über die Peakflächen oder Peakhöhen.

7 Berechnen des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Acrylamid-Konzentration der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel:

$$(1) \quad c_a = \frac{h_p \cdot m_k}{V \cdot \eta \cdot h_K}$$

Es bedeuten:

- c_a = Massenkonzentration von Acrylamid in der Probeluft in mg/m³,
- V = Probeluftvolumen in l,
- η = Wiederfindungsrate,
- h_p = Höhe oder Fläche des Acrylamidpeaks der Probelösung,
- h_K = Höhe oder Fläche des Acrylamidpeaks derjenigen Kalibrierlösung, die der Höhe oder der Fläche des Acrylamidpeaks der Probelösung am nächsten kommt,
- m_k = Masse des Acrylamids in µg in 10 ml der zur Auswertung herangezogenen Kalibrierlösung.

8 Beurteilung des Verfahrens**8.1 Präzision**

Für die analytische Bestimmung wurde aus insgesamt 51 Analysen von Lösungen mit unterschiedlichen Acrylamidgehalten (Konzentrationsbereich 0,3 - 92 µg/10 ml Probelösung $\hat{=}$ 0,003 - 1,6 mg/m³) eine relative Standardabweichung von $\pm 7\%$ ermittelt.

8.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 6 ng Acrylamid.

Die relative Nachweisgrenze beträgt 0,003 mg/m³ an Acrylamid für 100 l Probeluft, 10 ml Probelösung und 200 µl Injektionsvolumen.

8.3 Spezifität

Die Spezifität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

8.4 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate η wurde zu 0,9 bestimmt.

Unter den hier beschriebenen Bedingungen hat die Luftfeuchte keinen Einfluss auf das Messergebnis.

BGI 505-37

9 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit von Acrylamid in adsorbiertem Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 14 Tage.

10 Hersteller

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

Kieselgelröhrchen: z. B. Auergesellschaft GmbH, Berlin,
Drägerwerk AG, Lübeck;

HPLC-Gerät: z. B. Bodenseewerk Perkin Eimer & Co
GmbH, Überlingen,
Waters GmbH, Königstein.

11 Literatur

- [1] Riediger, G., Tobys, H.-U., und Schwaß, D.: Arbeitshygienische Staubmesstechnik. Staub – Reinhaltung der Luft 42 (1982), S. 89.
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 900 „MAK-Werte“. Carl Heymanns Verlag, Köln (1987).

03 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf Glasfaserfilter mit nachgeschalteter Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

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

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Probenahmesystem gesaugt. Das System enthält ein Glasfaserfilter zur Abscheidung von Aerosolen nach Gesamtstaubdefinition und eine nachgeschaltete Aktivkohleschicht zur Adsorption des Dampfes. Das abgeschiedene Acrylamid wird nach Desorption mit einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch gaschromatographisch bestimmt.
Technische Daten	
Bestimmungsgrenze:	absolut: 0,8 ng Acrylamid, relativ: 0,006 mg/m ³ an Acrylamid bei 420 l Probeluft, 3 ml Desorptionslösung und 1 µl Injektionsvolumen.
Selektivität:	Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen, Glasfaserfilter, Probenahmesystem GGP [1], Gaschromatograph mit Kapillarbetrieb mit Flammenionisations-Detektor.

Zahlen in eckigen Klammern siehe Abschnitt 7 Literatur.

BGI 505-37

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

- 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen**
 - 1.1 Geräte
 - 1.2 Chemikalien und Lösungen
- 2 Probenahme und Probenaufbereitung**
 - 2.1 Probenahme
 - 2.2 Probenaufbereitung
- 3 Analytische Bestimmung**
 - 3.1 Gaschromatographische Bestimmung
 - 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
 - 3.3 Eichung
- 4 Berechnen des Analyseergebnisses**
- 5 Beurteilung des Verfahrens**
 - 5.1 Genauigkeit
 - 5.2 Bestimmungsgrenze
 - 5.3 Selektivität
 - 5.4 Wiederfindungsrate
- 6 Bemerkungen**
- 7 Literatur**

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

- Pumpe mit Volumenstromanzeiger oder Gasmengenzähler, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min [2] (z. B. Du Pont Instruments, Vertrieb in Deutschland: DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Friolzheim),
- Probenahmesystem GGP [1],
- Aktivkohleröhrchen (Dräger Typ B),
- Glasfaserfilter (z. B. Macherey-Nagel MN 85/90, Durchmesser: 3,7 cm),
- Septumfläschchen (7 ml),
- Vollpipette (3 ml),

Für die analytische Bestimmung:

- Mikroliterspritzen,
- Messkolben (100 ml und 10 ml),
- Gaschromatograph für Kapillarbetrieb mit Flammenionisations-Detektor,
- Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Acrylamid, mind. 99%,
- Dichlormethan p.a.,
- Methanol p.a.,
- Dichlormethan/Methanol-Gemisch im Volumenverhältnis 9:1.

Acrylamid-Stammlösung: Lösung von 1,0 mg/ml an Acrylamid. 100 mg Acrylamid werden auf 0,1 mg genau eingewogen, quantitativ in einen 100 ml-Messkolben überführt und unter gelegentlichem Schütteln mit Dichlormethan/Methanol-Gemisch zur Marke aufgefüllt.

Zahlen in eckigen Klammern siehe Abschnitt 7 Literatur.

BGI 505-37

Acrylamid-Eichlösungen: Jeweils 8,5 µl, 20 µl, 50 µl, 100 µl und 450 µl der Acrylamid-Stammlösung werden in fünf verschiedenen 10 ml-Messkolben dosiert, die das Dichlormethan/Methanol-Gemisch enthalten. Anschließend wird mit dem Gemisch zur Marke aufgefüllt.

Die Lösungen enthalten je 0,85 µg/ml, 2,0 µg/ml, 5,0 µg/ml, 10 µg/ml und 45 µg/ml an Acrylamid.

Mit diesen Lösungen wird bei 420 l Probeluftvolumen ein Konzentrationsbereich von 6 - 300 µg/m³ an Acrylamid abgedeckt.

2 Probenahme und Probenaufbereitung

2.1 Probenahme

Die im Probenahmesystem GGP [1] enthaltene Kartusche (Glas) wird mit der Aktivkohle aus einem Dräger-Aktivkohleröhrchen Typ B gefüllt. Der vorgeschaltete Filterhalter wird mit einem Glasfaserfilter bestückt.

Das so vorbereitete System wird mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Probenahmesystem werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom beträgt 3,5 l/min. Dies entspricht einer Ansauggeschwindigkeit von 1,25 m/sec (Gesamtstaubdefinition). Bei 2 Stunden Probenahmedauer wird ein Probeluftvolumen von 420 l durchgesetzt.

2.2 Probenaufbereitung

Das Glasfaserfilter wird direkt nach der Probenahme zusammen mit der Aktivkohle in ein Septumfläschen gegeben und mit 3 ml Dichlormethan/Methanol-Gemisch desorbiert, da auf dem Filter abgeschiedenes Acrylamid nicht lagerfähig ist. Die Desorption ist nach einer Stunde abgeschlossen.

Zahlen in eckigen Klammern siehe Abschnitt 7 Literatur.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Gaschromatographische Bestimmung

Die erhaltene Probelösung wird gaschromatographisch analysiert. Hierzu werden jeweils 1 µl der Probenlösungen in den Gaschromatographen injiziert. Jede Probelösung wird mindestens zweimal analysiert. Um sicherzustellen, dass die verwendeten Lösemittel, das Glasfaserfilter und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein unbeladenes Filter mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens wie beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Siemens Sichromat 1 mit Flammenionisations-Detektor.
Trennsäule:	25 m-Quarz-Kapillarsäule, belegt mit CP-WAX 52 CB, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 1,12 µm.
Temperaturen:	Injektor: 220 °C, Ofen: 180°C, Detektor: 250 °C.
Trägergas:	Helium: 1,4 ml/min, Split: 1:10.
Detektorgase:	Wasserstoff: 34 ml/min, synth. Luft: 520 ml/min.

3.3 Eichung

Die unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Acrylamid-Eichlösungen werden je zweimal in den Gaschromatographen injiziert. Mit Hilfe der erhaltenen Acrylamid-Peakflächen wird der Flächenkorrekturfaktor (Responsefaktor) für Acrylamid nach Formel (1) ermittelt:

$$(1) \quad f = \frac{m}{F}$$

Es bedeuten:

- f = Flächenkorrekturfaktor für Acrylamid,
- F = ermittelte Acrylamid-Peakfläche der Eichlösung,
- m = Acrylamidmasse in 3 ml der Eichlösung.

f ist für alle Konzentrationen ungefähr gleich. Der Mittelwert \bar{f} ist für die Berechnung des Analyseergebnisses heranzuziehen.

BGI 505-37**4 Berechnung des Analyseergebnisses**

Die Berechnung der Acrylamid-Konzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel (2):

$$(2) \quad c = \bar{f} \cdot \frac{F}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

- c = Acrylamid-Massenkonzentration in der Probeluft in mg/m³,
- F = Acrylamid-Peakfläche der Probelösung,
- V = Probeluftvolumen in l,
- \bar{f} = ermittelter Flächenkorrekturfaktor (Response-Faktor) für Acrylamid aus (1),
- η = Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens**5.1 Genauigkeit**

Die relative Standardabweichung beträgt $\pm 6 \%$, ermittelt aus sechs Messungen durch Aufgabe von je 4 μg Acrylamid (Stammlösung) auf die Filter von sechs Probenahmesystemen nach Durchsatz von 420 l Luft mit einer Durchflussrate von 3,5 l/min.

Führt man identische Versuche durch Aufgabe von jeweils 40 μg durch, erhält man ebenfalls eine Standardabweichung von 6 %.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,8 ng. Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,006 mg/m³ für 420 l Probeluft, 3 ml Probelösung und 1 μl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

5.4 Wiederfindungsrate

Im Konzentrationsbereich von 0,006 – 0,3 mg/m³ ist die Wiederfindungsrate konstant und beträgt ca. 80 %.

6 Bemerkungen

Die Luftfeuchte hat normalerweise keinen Einfluss auf das Messergebnis. Bei extrem hoher Luftfeuchtigkeit kann es bei der Extraktion zur Bildung von zwei Phasen kommen, da Wasser mit Dichlormethan/Methanol

BGI 505-37

ebenfalls von der Kohle desorbiert wird. Da sich Acrylamid auch in Wasser löst, findet man in der organischen Phase zu wenig Acrylamid.

Die Lagerfähigkeit von adsorbiertem Acrylamid auf der Aktivkohle beträgt mindestens 14 Tage. Die Filter müssen direkt nach der Probenahme extrahiert werden.

Das Verfahren wurde bis zu einer maximalen Probenahmedauer von 4 Stunden getestet.

7 Literatur

- [1] Siekmann, H., H. Blome und H. Heisig: Probenahmesysteme: Spezielle Anforderungen und Entwicklungstendenzen. Staub – Reinhalt. Luft 48 (1988), S. 89;
- [2] BIA-Handbuch, Kennzahl 520210. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld.

BGI 505-37

04 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf Aktivkohlefilter

Kurzfassung

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

Messprinzip

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit einem Aktivkohlefilter bestücktes GSP-Probenahmesystem gesaugt. Das Acrylamid wird entsprechend der Definition des einatembaren Staubes auf dem Probenahmesystem abgeschieden, wobei gasförmiges Acrylamid an der Aktivkohle adsorbiert wird. Das Acrylamid wird mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (9 + 1 v/v) eluiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze:	absolut: 0,1 ng Acrylamid relativ: 1 µg/m ³ an Acrylamid für 210 l Probeluft, 2 ml Elutionslösung und 2 µl Injektionsvolumen.
Selektivität:	Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger GSP-System mit Aktivkohlefilter Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD).

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**

BGI 505-37

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 1000 ml/min, z. B. PP5, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71288 Friolzheim
- Seifenblasenströmungsmesser, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- GSP-Probenahmesystem mit einem Ansaugkegel für einen Probenahmefluss von 1 l/min, z. B. Fa. GSM, 41469 Neuss
- Aktivkohlefilter, z. B. Aktivkohlepapier, Typ 508, Durchmesser 37 mm (Sondermaß), Fa. Schleicher und Schüll, 37587 Dassel

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben 10 ml, 100 ml, 250 ml
- 10-ml-Probengefäße mit Schraubkappen mit PTFE-kaschiertem Septum
- Mikroliterspritzen 10 µl, 50 µl, 100 µl
- variable Verdrängerpipette, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Autosampler-Gläschen mit Verschlusskappen
- Analysenwaage, Empfindlichkeit 0,1 mg
- Flachbettschüttler
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD)

1.2 Chemikalien und Lösungen

Chemikalien:

Acrylamid, 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich, 82018 Taufkirchen
β-Citronellol, 95 % (interner Standard), z. B. Fa. Sigma-Aldrich
Dichlormethan, z. A., z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
Methanol, z. A., z. B. Fa. Merck

Elutionsmittel: Gemisch aus Dichlormethan/Methanol (9 + 1 v/v)

Elutionslösung: Lösung von ca. 17 µg β-Citronellol pro Milliliter Elutionsmittel

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

BGI 505-37

(Dichte 0,857 g/ml) pipettiert, mit Elutionsmittel bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

- Stammlösung:** Lösung von ca. 0,35 mg/ml an Acrylamid in Elutionslösung
 In einen 10-ml-Messkolben werden ca. 35 mg Acrylamid auf 0,1 mg genau eingewogen. Der Messkolben wird anschließend mit Elutionslösung bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.
- Kalibrierlösungen:** Lösungen von ca. 0,17 µg/ml, 0,87 µg/ml, 1,73 µg/ml, 2,60 µg/ml, 3,47 µg/ml und 4,33 µg/ml an Acrylamid in der Elutionslösung.
 In 10-ml-Messkolben, in die jeweils einige Milliliter Elutionslösung vorgelegt wurden, werden 5 µl, 25 µl, 50 µl, 75 µl, 100 µl und 125 µl der Stammlösung pipettiert, mit Elutionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
 Mit diesen Lösungen wird bezüglich eines Probeluftvolumens von 120 l ein Konzentrationsbereich von ca. 2 µg/m³ bis 41,3 µg/m³ an Acrylamid in der Luft abgedeckt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen: Helium, Reinheit: 99,999%

2 Probenahme

Zur Probenahme wird das mit dem Aktivkohlefilter bestückte GSP-System mit der Pumpe verbunden. Pumpe und GSP-System werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt. Der Volumenstrom wird auf 1,0 l/min eingestellt – damit ist die Definition des einatembaren Staubes [1] erfüllt. Bei einer Probenahme von 3,5 Stunden entspricht dies einem Probenahmenvolumen von 210 l. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen (siehe hierzu allgemeiner Teil, Abschnitt 3).

3 Analytische Bestimmung**3.1 Probenaufbereitung und Analyse**

Das Aktivkohlefilter wird in ein 10-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 2 ml Elutionslösung wird das Gefäß verschlossen und 15 Minuten auf dem Flachbettschüttler geschüttelt. Danach wird die

BGI 505-37

überstehende Lösung abpipettiert und ein Teil in ein Autosamplergläschen umgefüllt.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Elutionslösung sowie das Aktivkohlefilter keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird in regelmäßigen Abständen ein Filter mit 2 ml Elutionslösung eluiert 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 HP 5890 mit massenselektivem Detektor MSD HP 5870, Split/Splitless-Injektor und Autosampler
Trennsäule:	Quarzkapillare DBWAX (Polyethylenglykol), Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm.
Temperaturen:	Injektor: 220 °C, Transferline: 280 °C, Ofen: Anfangstemperatur: 65 °C, 0,5 min. isotherm Heizrate: 10 °C/min Endtemperatur: 220 °C, 5 min. isotherm
Injektionsart:	splitless, 1 min.
Trägergas:	Helium, Vordruck bei 65°C: 69 kPa, Constant Flow
Injektionsvolumen:	2 µl
Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (70 eV)
Messmodus:	selected ion monitoring (SIM-Mode)
Registriermassen (m/z):	β-Citronellol: Tgt. 69; Q1 81; Q2 156; Acrylamid: Tgt. 71; Q1 55;
Dwell time:	100 msec/Registriermasse für Acrylamid 100 msec/Registriermasse für β-Citronellol

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 Acrylamid und β-Citronellol als internem Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationsverhältnisse von Acrylamid und β-Citronellol wird die Kalibrierkurve erstellt.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Es werden die Peakflächen von Acrylamid und β-Citronellol ermittelt, der Quotient gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe in µg berechnet.

Die Berechnung der Massenkonzentration von Acrylamid in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel (1):

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

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von Acrylamid in der Probeluft in mg/m³

m = die aus der entsprechenden Kalibrierkurve ermittelte Masse von Acrylamid in der Probelösung in µg

V = Probeluftvolumen in l

η = Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindungsrate

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [2] und die Wiederfindungsrate wurden für vier unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. untenstehende Tabelle). Dazu wurden folgende Dotierlösungen hergestellt:

Dotierlösung 1: Lösung von 0,13 mg Acrylamid pro ml Dichlormethan.

In einen 100-ml-Messkolben wurden 13,0 mg Acrylamid eingewogen. Anschließend wurde mit Dichlormethan bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

BGI 505-37

Dotierlösung 2: Lösung von 0,34 mg Acrylamid pro ml Dichlormethan.
In einen 10-ml-Messkolben wurden 3,4 mg Acrylamid eingewogen. Anschließend wurde mit Dichlormethan bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

5 µl der Dotierlösung 1 sowie 4 µl, 40 µl und 80 µl der Dotierlösung 2 wurden jeweils auf das Filter des GSP-Probenahmesystems dotiert. Anschließend wurde dreieinhalb Stunden lang Laborluft (30 % – 50 % rel. Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 1 l/min durch das Probenahmesystem gesaugt. Nach Elution 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 Acrylamid die im Folgenden angegebenen relativen Standardabweichungen und Wiederfindungsraten:

Konzentration [mg/m ³]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindungsrate
0,003	7,4	0,87
0,006	5,7	0,85
0,064	7,9	0,86
0,128	4,2	0,84

Hieraus errechnet sich eine mittlere Wiederfindungsrate von 0,86.

5.2 *Bestimmungsgrenze*

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde aus dem Signal/Rausch-Verhältnis der Grundlinie des Chromatogramms ermittelt. Zur Berechnung der Nachweisgrenze wird das 3-fache Rauschen, zur Berechnung der Bestimmungsgrenze das 10-fache Rauschen zugrundegelegt.

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,1 ng Acrylamid.

Die relative Bestimmungsgrenze liegt für Acrylamid bei 1 µg/m³ für 120 l Probeluft, 2 ml Elutionsvolumen und 2 µl Injektionsvolumen.

5.3 *Selektivität*

Durch die Kombination von gaschromatographischer Trennung und massenselektiver Detektion ist das Verfahren selektiv.

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten Proben können ohne Verlust von adsorbiertem Acrylamid 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert werden. Bei höheren Probenahmeflüssen (z. B. GSP 3.5) tritt ein Durchbruch durch das Anreicherungs-system auf.

In Arbeitsbereichen (z. B. bei der Sicherheitsglasherstellung), in denen neben Acrylamid auch N-Methylolacrylamid vorkommt, kann es zu falsch positiven Ergebnissen kommen. In solchen Fällen kann durch die Anwendung des HPLC-Verfahrens die Querempfindlichkeit vermieden werden.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann auch die Konzentration von ϵ -Caprolactam in der Luft von Arbeitsbereichen bestimmt werden.

7 Literatur

[1] DIN EN 481

Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel; Beuth Verlag, Berlin, 1993

[2] DIN EN 482

Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag Berlin, 1994