

BGI 505-79

Verfahren zur Bestimmung von Acrylnitril im Tabakrauch in der Raumluft

Deutsche gesetzliche Unfallversicherung

Fachausschuss Chemie – AG Analytik ¹

März 2010

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Acrylnitril in Arbeitsbereichen mit Belastung durch Tabakrauch in der Raumluft (ETS – Environmental Tobacco Smoke).

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen möglich.

[01](#) Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohleröhrchen Typ BIA, Gaschromatographie nach Extraktion

Acrylnitril im Tabakrauch in der Raumluft – 01 – GC

(erstellt: November 2009)

Name:	Acrylnitril, 2-Propennitril
CAS-Nummer:	107-13-1
Summenformel:	C ₃ H ₃ N
Molmasse:	53,06 g/mol

¹ Korrespondenzadresse: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Geschäftsbereich Prävention
Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

01 Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohleröhrchen Typ BIA, Gaschromatographie nach Extraktion

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Acrylnitril in Arbeitsbereichen mit Belastung durch Tabakrauch in der Raumluft personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Aktivkohleröhrchen Typ BIA gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte Acrylnitril mit einer Mischung aus Ethylacetat und Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.
Bestimmungsgrenze:	absolut: 22 µg Acrylnitril relativ: 0,1 µg/m ³ Acrylnitril für ein Probeluftvolumen von 200 l, 1 ml Probelösung und ein Injektionsvolumen von 1 µl.
Messbereich:	0,1 bis 40 µg/m ³ für ein Probeluftvolumen von 200 l (0,666 l/min Volumenstrom, Probenahmedauer 5 h).
Selektivität:	Eine hohe Selektivität wird durch die gaschromatographische Trennung und Verwendung eines Stickstoff-Phosphor-Detektors (NPD) erreicht. Dennoch sind zu hohe Werte durch andere stickstoffhaltige Komponenten möglich, deren Störeinflüsse im Allgemeinen durch Wahl einer Säule mit anderer Trenncharakteristik eliminierbar sind.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, durchflussgeregelt mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Aktivkohleröhrchen Typ BIA, Gaschromatograph mit NPD.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, durchflussgeregelt, geeignet für einen Volumenstrom von 0,666 ml/min, z. B. SG 4000, Fa. GSA Messgerätebau, 41469 Neuss.
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, z. B. GFM 171, Fa. Analyt-MTC, 79379 Müllheim.
- Adsorptionsröhrchen, gefüllt mit Aktivkohle (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Keramikmaterial getrennte Aktivkohlefüllungen von 300 mg Sammelphase und 600 mg Kontrollphase), z. B. Aktivkohleröhrchen Typ BIA, Fa. Dräger Safety, 23560 Lübeck.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Ultraschallbad.
- Vollpipetten, 1 ml, 20 ml.
- Mikroliterspritzen, 5 µl, 10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl.
- Messkolben, 1 ml, 5 ml, 10 ml, 200 ml.
- Einmalspritzen, 2 ml, mit Einmalkanülen.
- Einmalfilter aus PTFE zur Filtration flüssiger Proben, Durchmesser 25 mm, Porengröße 0,45 µm.
- Extraktionsgefäße 10 ml und Schraubdeckel mit Septum aus Naturkautschuk/ETEF (z. B. LABC-Labortechnik, 53773 Hennef).
- Autosamplergefäße aus Glas und Bördekkappen mit Septum aus Naturkautschuk/ETEF und Mikroinserten (z. B. LABC-Labortechnik).
- Gaschromatograph mit Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD).

1.2 Chemikalien und Lösungen

Acrylnitril, Reinheit $\geq 99\%$, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt.

Propionitril (interner Standard), Reinheit $\geq 99\%$, z. B. Fa. Merck.

Ethylacetat, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Merck.

Methanol, Suprasolv, z. B. Fa. Merck.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

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

Desorptionslösung: Mischung aus Ethylacetat und Methanol (9+1, v+v).

In einen 200-ml-Messkolben, der zur Hälfte mit Ethylacetat gefüllt wurde, werden 20 ml Methanol zupipettiert und mit Ethylacetat bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Alle im Folgenden beschriebenen Lösungen sind im Dunkeln und gekühlt aufzubewahren.

Interner Standard: Lösung von ca. 0,62 mg Propionitril/ml Desorptionslösung.

In einen 5-ml-Messkolben, der fast vollständig mit Desorptionslösung gefüllt wurde, werden mit einer 10-µl-Spritze 4 µl Propionitril zudosiert und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Stammlösung 1: Lösung von ca. 400 µg Acrylnitril/ml Desorptionslösung.

In einen 10-ml-Messkolben, der fast vollständig mit Desorptionslösung gefüllt wurde, werden mit einer 10-µl-Spritze 5 µl Acrylnitril zudosiert. Anschließend wird mit der Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Stammlösung 2: Lösung von ca. 2 µg Acrylnitril/ml Desorptionslösung.

In einen 10-ml-Messkolben, der fast vollständig mit Desorptionslösung gefüllt wurde, werden mit einer 100-µl-Spritze 50 µl Stammlösung 1 zudosiert. Anschließend wird mit der Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen: Für die 10-Punkt-Kalibrierung im unteren Konzentrationsbereich zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten:

Lösungen von ca. 20 bis 200 ng Acrylnitril/ml Desorptionslösung (siehe [Tabelle 1](#)).

In je einen 1 -ml-Messkolben werden mit Mikroliterspritzen die zehn in der [Tabelle 1](#) angegebenen Volumina der Stammlösung 2 dosiert und mit Desorptionslösung aufgefüllt. Danach werden 5 µl interner Standard zugegeben und die Kolben umgeschüttelt.

Tabelle 1: 10-Punkt-Kalibrierung; Konzentrationen in den Kalibrierlösungen

Lösung	Zugabe Stammlösung 2 [µl]	Acrylnitril [µg/ml]	Acrylnitril [µg/m ³]
1	10	0,02	0,1
2	20	0,04	0,2
3	30	0,06	0,3
4	40	0,08	0,4
5	50	0,10	0,5
6	60	0,12	0,6
7	70	0,14	0,7
8	80	0,16	0,8
9	90	0,18	0,9
10	100	0,20	1,0

Für die 6-Punkt-Kalibrierung im Arbeitsbereich:

Lösungen von ca. 0,02 bis 8 µg Acrylnitril/ml Desorptionslösung und ca. 3,1 µg Propionitril/ml Desorptionslösung (siehe [Tabelle 2](#)).

In je einen 1-ml-Messkolben werden mit Mikroliterspritzen die sechs in der [Tabelle 2](#) angegebenen Volumina der Stammlösungen 1 oder 2 zudosiert und mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt. Danach werden 5 µl interner Standard zugegeben und die Kolben umgeschüttelt.

Mit diesen Lösungen wird, bezogen auf ein Probeluftvolumen von 200 l, ein Konzentrationsbereich von ca. 0,1 bis ca. 40 µg/m³ an Acrylnitril erfasst (siehe [Tabelle 2](#)).

Tabelle 2: 6-Punkt-Kalibrierung; Konzentrationen in den Kalibrierlösungen

Lösung	Zugabe Stammlösung [μ l]	Acrylnitril [μ l/ml]	Acrylnitril [μ g/m ³]
1	10,0 (Stammlösung 2)	0,02	0,1
2	100 (Stammlösung 2)	0,2	1
3	2,0 (Stammlösung 1)	0,8	4
4	4,0 (Stammlösung 1)	1,6	8
5	12,0 (Stammlösung 1)	4,8	24
6	20,0 (Stammlösung 1)	8,0	40

2 Probenahme

Das Aktivkohleröhrchen wird mit der Pumpe verbunden und es wird ein Volumenstrom von 0,666 l/min eingestellt. Die Pumpe und das Probenahmesystem werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde bis zu einem Probenvolumen von 200 l (entsprechend einer Probenahmedauer von 5 Stunden) überprüft. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$ [1] wird empfohlen, die Messung zu verwerfen (siehe hierzu BGI 505-0 „Allgemeiner Teil“, [Abschnitt 3](#)).

Anschließend wird das Adsorptionsröhrchen von der Pumpe gelöst und mit den dafür vorgesehenen Kappen sofort dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Die Sammelphase des Aktivkohleröhrchens (300 mg) wird zusammen mit dem ersten Keramiksieb in Durchflussrichtung in ein Extraktionsgefäß gegeben. Anschließend werden 1 ml Desorptionslösung und 5 μ l interner Standard zugegeben. Die Kontrollphase (600 mg) wird zusammen mit dem zweiten Keramiksieb in ein eigenes Extraktionsgefäß überführt. Anschließend werden jeweils 2 ml Desorptionslösung und 10 μ l interner Standard zugegeben. Die Gefäße werden verschlossen und 30 Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Danach werden die Lösungen mit Hilfe von Einwegspritzen über Einmalfilter in Autosamplergefäße mit Mikroeinsatz überführt (Probelösungen).

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Aktivkohleröhrchen keine störenden Verunreinigungen enthalten, werden in regelmäßigen Abständen zwei unbeladene Röhrchen wie oben beschrieben desorbiert (Leerwertlösungen).

Jeweils 1 μ l der beiden Probelösungen oder der Leerwertlösungen werden unter den unten angegebenen Bedingungen mit dem Gaschromatographen analysiert. Die quantitative Auswertung

erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen des Acrylnitrils und des Propionitrils als internem Standard.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in [Abschnitt 5](#) angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt:

Gerät:	Gaschromatograph AutoSystem XL von Fa. PerkinElmer mit einem Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD) und split/splitless-Injektor
Trennsäule:	Stabilwax von Fa. Restek (Innendurchmesser 320 µm, Filmdicke 1 µm, Länge 60 m)
Temperaturen:	Injektor: 250 °C Detektor: 280 °C
	Säule mit Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 60 °C Heizrate: 10 °C/min bis zur Endtemperatur Endtemperatur: 200 °C, 15 min isotherm
Injektion:	Splitverhältnis 9 : 1
Injektionsvolumen:	1 µl
Trärgas:	Helium (2,0 ml/min, programmierter Fluss)
Detektorgase:	Wasserstoff ca. 1,7 ml/min synthetische Luft ca. 100 ml/min

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter [Abschnitt 1.2](#) exemplarisch beschriebenen Kalibrierlösungen der 6-Punkt-Kalibrierung wird jeweils 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Kalibrierlösungen werden jeweils dreimal injiziert.

Durch Auftragen der Verhältnisse der Peakflächen des Acrylnitrils zu den Peakflächen des Propionitrils als internem Standard über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Massenverhältnisse des Acrylnitrils und des Propionitrils ermittelt man mit Hilfe der Regressionsrechnung die Kalibrierfunktion.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Aus den Chromatogrammen der Probelösungen werden die Peakflächen des Acrylnitrils und des Propionitrils ermittelt, der Quotient gebildet und aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Acrylnitril-Masse in der Probelösung in µg entnommen. Die Probelösungen werden jeweils zweimal injiziert und die Resultate der jeweiligen Doppelbestimmungen gemittelt.

Die Berechnung der Massenkonzentration des Acrylnitrils in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erfolgt nach Formel (1):

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

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des Acrylnitrils in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

m = die aus der entsprechenden Kalibrierfunktion ermittelte Masse des Acrylnitrils in der Probelösung in μg

V = Probeluftvolumen in m^3

η = Wiederfindung (siehe [Abschnitt 5.1](#))

Ist der gefundene Gehalt des Acrylnitrils oberhalb des Kalibrierbereiches, so ist die Probelösung entsprechend mit Desorptionslösung zu verdünnen und die Quantifizierung mit der verdünnten Probelösung zu wiederholen.

Wird das Acrylnitril sowohl auf der Sammelphase als auch auf der Kontrollphase des Aktivkohleröhrchens nachgewiesen, so werden beide Massen addiert und zur Berechnung des Ergebnisses verwendet. Sind auf der Kontrollphase mehr als 10 % der auf der Sammelphase adsorbierten Masse des Acrylnitrils zu finden, ist von einem Durchbruch des Acrylnitrils auszugehen und die Probenahme mit einem geringeren Probeluftvolumen zu wiederholen.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [2] und DIN EN 1076 [3] sowie die Wiederfindung wurden für vier Konzentrationen (siehe [Tabelle 3](#)) bestimmt. Dazu wurden jeweils sechs Aktivkohleröhrchen mit Stammlösung 1 oder 2 beaufschlagt, in 5 Stunden 200 l Laborluft (Volumenstrom 0,666 l/min) durchgesaugt, mit den dafür vorgesehenen Kappen sofort dicht verschlossen und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Abschließend wurden die Röhrchen wie in den Abschnitten [3.1](#) und [3.2](#) beschrieben aufgearbeitet und analysiert (siehe [Tabelle 3](#)).

Tabelle 3: Verfahrenskenndaten

Stammlösung	Volumen [μl]	Validierkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Wiederfindung	Relative Standardab- weichung [%]
2	10	0,1	0,80	2,1
1	4	8	0,77	11,5
1	8	16	0,79	2,0
1	16	32	0,70	4,1

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens wurde gemäß DIN 32645 [4] mittels einer 10-Punkt-Kalibrierung mit drei Injektionen pro Kalibrierpunkt im unteren Konzentrationsbereich (siehe [Tabelle 1](#)) für eine statistische Sicherheit von 99 % und einer relativen Ergebnisunsicherheit von 25 % ($k = 4$) ermittelt. Sie beträgt absolut 22 pg.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für 200 l Probeluft, 1 ml Probelösung und ein Injektionsvolumen von 1 μl .

5.3 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit der Methode (siehe [Tabelle 4](#)) wurde nach EN 482 (2006) bzw. DIN EN 1076 (2009) für vier Konzentrationen berechnet [5].

Tabelle 4: Erweiterte Messunsicherheit der Methode

Validierkonzentrationen (siehe Tabelle 3) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Erweiterte Messunsicherheit [%]
0,1	14,4
8	26,9
16	11,8
32	14,6

5.4 Selektivität

Eine hohe Selektivität des Verfahrens wird durch die gaschromatographische Trennung und den Stickstoff-Phosphor-Detektor gewährleistet.

5.5 Einfluss der Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte auf die Wiederfindung wurde für Konzentrationen von ca. 8 und 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei Luftfeuchten von 50 bzw. 80 % untersucht. Ein Einfluss wurde nicht festgestellt.

5.6 Lagerfähigkeit

Die Lagerfähigkeit der beaufschlagten und verschlossenen Röhrchen wurde bei den in [Abschnitt 5.5](#) beschriebenen Bedingungen überprüft. Jeweils 3 Röhrchen wurden nach 1, 3, 7, 14 und 21 Tagen untersucht. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur in lichtundurchlässigen Behältern. Die verlustfreie Lagerfähigkeit des Acrylnitrils im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur höchstens 7 Tage.

6 *Bemerkungen*

Acrylnitril ist gemäß Richtlinie 2004/73/EG zur neunundzwanzigsten Anpassung der Richtlinie [67/548/EWG](#) als krebserzeugend K 2 eingestuft und wird als geeignete Markersubstanz für die Belastung durch Tabakrauch in Arbeitsbereichen, wie z. B. Gaststätten und Restaurants, verwendet [\[6\]](#).

7 *Literatur*

- [1] DIN EN 1232
Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1997
- [2] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe Beuth Verlag GmbH, Berlin 2006
- [3] DIN EN 1076
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag GmbH, Berlin 2009
- [4] DIN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag GmbH, Berlin 2008
- [5] BC/CEN/ENTR/000/2002-16 – Analytical Methods for Chemical Agents
Final Report, Sankt Augustin, 27. Juni 2005
- [6] Breuer, D., Schneider, W., Weiß, T., Castillo, M., Koch, H., Brüning, T.
Passivrauchbelastung in der Gastronomie – Messungen von Nikotin und Acrylnitril in der Luft in gastronomischen Betrieben
Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 69 (2009) Nr. 10, S. 411 – 416