

The MAK Collection for Occupational Health and Safety

Nitrobenzol – Methode zur Bestimmung von Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption

Luftanalysen-Methode

M. Tschickardt¹, W. Krämer², R. Schmitt², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

¹ Methodenentwicklung, Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Kaiser-Friedrich-Straße 7, 55118 Mainz

² Methodenprüfung, BASF SE, ESE/MA – Z 570, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen

³ Leitung der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

⁴ Vorsitz der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für Angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

⁵ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* E-Mail: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Keywords: Nitrobenzol; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Thermodesorptions-Gaschromatographie; Flammenionisationsdetektion; Massenspektrometrie; TD-GC-FID/MS; Quarzfaserfilter

Citation Note: Tschickardt M, Krämer W, Schmitt R, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Nitrobenzol – Methode zur Bestimmung von Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption. Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf [Original-Ausgabe. Weinheim: Wiley-VCH; 2018 Okt;3(4):2115-2131]. Korrigierte Neuveröffentlichung ohne inhaltliche Bearbeitung. Düsseldorf: German Medical Science; 2025. https://doi.org/10.34865/am9895d0020_w

Neuveröffentlichung (Online): 12 Dez 2025

Vormals erschienen bei Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; <https://doi.org/10.1002/3527600418.am9895d0020>

Manuskript abgeschlossen: 01 Mrz 2018

Erstveröffentlichung (Online): 19 Okt 2018

Zur Vermeidung von Interessenkonflikten hat die Kommission *Regelungen und Maßnahmen* etabliert.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

Nitrobenzene – Method for the determination of nitrobenzene in workplace air using gas chromatography after thermodesorption

[Nitrobenzol – Methode zur Bestimmung von Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption]

Air Monitoring Methods in German language

M. Tschickardt¹, W. Krämer², R. Schmitt², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

DOI: 10.1002/3527600418.am9895d0020

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of nitrobenzene [98-95-3] in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid OEL or MAK value of 0.51 mg/m³. With this method simultaneously airborne nitrobenzene in the gaseous state as well as particles are collected. Sampling is performed by drawing a defined volume of air through a quartz fibre filter located in the sampling head GGP-Mini with an adsorption tube filled with Tenax TA connected downstream using a suitable pump. The flow rate is set to 0.066 L/min with a recommended air sample volume of approx. 4 litres. The collected nitrobenzene is thermally desorbed and then analysed by means of gas chromatography using two detectors, a FID for quantification and a MSD to recognise potential interferences. The quantitative determination is based on a calibration function obtained by means of a multi-point calibration. The limit of quantification is 0.0085 mg/m³ based on an air sample of 4 litres.

Keywords

Nitrobenzol; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Messverfahren; Quarzfaserfilter; Tenax TA; Gaschromatographie; GC-FID; GC-MSD; Thermodesorption; GGP-Mini

Author Information

¹ Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Kaiser-Friedrich-Str. 7, 55115 Mainz

² BASF SE, Abt. ESE/MA – Z 570, 67056 Ludwigshafen

³ Leiter der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

⁴ Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

⁵ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* Email: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Nitrobenzol – Bestimmung von Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (Thermodesorption)
Abgeschlossen im	März 2018

Zusammenfassung

Mit dem hier beschriebenen Analysenverfahren kann Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz von einem Zehntel bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW bzw. MAK-Wertes von $0,51 \text{ mg/m}^3$ ($0,1 \text{ ppm}$) bestimmt werden [1, 2]. Mit diesem Verfahren wird simultan gasförmig und partikulär vorkommendes Nitrobenzol erfasst. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Tenax TA gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt, dem zur Abscheidung der Aerosolanteile ein mit einem Filter bestückter Probenahmekopf vom Typ GGP-Mini vorgeschaltet ist.

Die Analytik erfolgt nach thermischer Desorption gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID). Parallel dazu wird ein massenselektiver Detektor (MSD) verwendet, der bei chromatographischen Interferenzen zur Identifikation und Quantifizierung herangezogen werden kann. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Mehrpunktkalibrierung durch Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Peakfläche von der Konzentration.

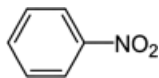
Kenndaten des Verfahrens

Präzision	Standardabweichung (rel.):	$s = 1,6 - 5,5 \%$
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 21 \%$
	im Konzentrationsbereich der Bestimmungsgrenze bis zum 2-fachen Grenzwert und $n = 6$ Bestimmungen	

Bestimmungsgrenze:	0,0085 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 4 L		
Wiederfindung:	$\eta = 1,0$ (100 %)		
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	60 min	
	Probeluftvolumen:	4 L	
	Volumenstrom:	4 L/h	

Stoffbeschreibung

Nitrobenzol [98-95-3]



Synonyma: Benzalin, Mononitrobenzol, Nitrobenzen

Nitrobenzol ist eine farblose, bisweilen aufgrund von Verunreinigungen blassgelbe Flüssigkeit und hat einen bittermandelähnlichen Geruch. Nitrobenzol weist einen hohen Brechungsindex auf. Unter Normbedingungen hat es eine Dichte von 1,19867 g/cm³, schmilzt bei 5,7 °C und siedet bei 210,85 °C; der Flammpunkt liegt bei 88 °C. Nitrobenzol ist in Wasser nur in Spuren löslich, dafür kann man es gut mit Alkoholen, Ether und Benzol mischen. In verdünnter Schwefelsäure löst sich Nitrobenzol schlecht, ab einer Konzentration von 80 % jedoch vollständig. Die Löslichkeit ist nur gering temperaturabhängig.

Nitrobenzol ist ein wichtiges, in großem Maßstab hergestelltes Zwischenprodukt bei der Herstellung verschiedener Chemikalien, wie zum Beispiel Anilin, Benzidin, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Nitrobenzolsulfonsäure, Fuchsin oder Chinolin. Es wird zudem als Lösemittel, Schmierölbestandteil, chemisches Reagenz und als Zusatz in Sprengstoffen verwendet. Ferner wird es als Zündbeschleuniger für Dieselmotoren eingesetzt.

Der AGW sowie MAK-Wert von Nitrobenzol beträgt 0,51 mg/m³ (0,1 ppm) [1, 2]. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 4 zugeordnet. Zudem besitzt Nitrobenzol die Fußnote: „*kann gleichzeitig als Dampf und Aerosol vorliegen*“. Zur Toxizität von Nitrobenzol siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

$$1 \text{ mL/m}^3 \text{ (ppm)} \triangleq 5,108 \text{ mg/m}^3 \quad 1 \text{ mg/m}^3 \triangleq 0,195 \text{ mL/m}^3 \text{ (ppm)}$$

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens	2118
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen	2119
2.1	Geräte	2119
2.2	Chemikalien	2119
2.3	Vorbehandlung des Probenahmesystems	2120
2.3.1	Adsorptionsröhrchen	2120
2.3.2	Quarzfaserfilter	2121
2.4	Lösungen	2121
2.5	Vergleichsstandards	2121
3	Probenahme und Probenaufbereitung	2122
4	Chromatographische Arbeitsbedingungen	2123
5	Analytische Bestimmung	2124
6	Kalibrierung	2124
7	Berechnung des Analysenergebnisses	2125
8	Beurteilung des Verfahrens	2125
8.1	Präzision und erweiterte Messunsicherheit	2126
8.2	Wiederfindung und Einfluss der Luftfeuchte	2126
8.3	Einfluss der Temperatur	2126
8.4	Bestimmungsgrenze	2127
8.5	Kapazität des Probenahmesystems	2127
8.6	Lagerfähigkeit	2127
8.7	Störeinflüsse	2128
9	Diskussion	2128
	Literatur	2129
	Anhang	2130

1 Grundlage des Verfahrens

Mit dem hier beschriebenen Analysenverfahren kann Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz von einem Zehntel bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW bzw. MAK-Wertes von $0,51 \text{ mg/m}^3$ (0,1 ppm) bestimmt werden [1, 2]. Mit diesem Verfahren wird simultan gasförmiges und partikulär vorkommendes Nitrobenzol erfasst. Zur Probenahme wird ein definiertes Volumen der Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein Probenahmesystem, bestehend aus einem mit Quarzfaserfilter bestückten Probenahmekopf vom Typ GGP-Mini und einem nachgeschalteten, mit Tenax TA gefüllten, Adsorptionsröhrchen gesaugt. Dabei wird partikulär vorkommendes Nitrobenzol (frei oder an Partikel gebunden) auf dem Quarzfaserfilter abgeschieden während gasförmiges Nitrobenzol an Tenax TA adsorbiert. Abgeschiedene Nitrobenzolkpartikel, die während der Probenahme vom Filter verdampfen, werden auf dem nachgeschalteten Tenaxröhrchen gesammelt.

Nach thermischer Desorption wird Nitrobenzol gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) bestimmt. Parallel dazu wird ein massen-

selektiver Detektor (MSD) verwendet, der bei chromatographischen Interferenzen zur Identifikation und Quantifizierung herangezogen werden kann. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Mehrpunktkalibrierung durch Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Peakfläche von der Konzentration.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 66 mL/min, z. B. Pocket Pump, Analyt-MTC Messtechnik GmbH, 79379 Müllheim
- Aerosol-Monitor zur Erfassung der einatembaren Nitrobenzolpartikel, z. B. Probenahmekopf, Typ GGP-Mini mit Erfassungskegel für 0,066 L/min (z. B. Analyt-MTC Messtechnik GmbH)
- Quarzfaserfilter Munktell MK 360, $\varnothing = 37$ mm (z. B. Binzer & Munktell Filter GmbH, 35088 Battenberg)
- Filterstanze $\varnothing = 13$ mm
- Muffelofen
- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm \times 90 mm, 5 mm ID), z. B. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau
- Siebeinsetzwerkzeug (z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. L4070023)
- Metallsieb für Edelstahlröhrchen (z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. L4071034)
- Rückhaltefeder für Metallsieb (z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. L4071123)
- Gaschromatograph mit Thermodesorber, Flammenionisationsdetektor (FID), massenselektivem Detektor (MSD) und Auswertesystem
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE)
- Kapillarsäule z. B. DB-624: 30 m, 1,4 μ m Filmdicke, 0,25 mm ID, z. B. Agilent, 76337 Waldbronn
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser
- Analysenwaage
- Messkolben, Nennvolumen 100 mL
- Direktverdrängerpipette, Typ Microman, 1 – 10 μ L, Gilson, 65555 Limburg
- Pinzette

2.2 Chemikalien

- Nitrobenzol, zur Synthese, Reinheit ≥ 99 %, z. B. Merck, 64293 Darmstadt
- Methanol, zur Analyse, Reinheit $\geq 99,5$ %, z. B. Merck
- Tenax TA[®] (35 – 60 mesh), z. B. Agilent Technologies, 64289 Darmstadt

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen/Thermodesorbers

- Helium 5.0 (Trägergas)
- gereinigte oder synthetische Luft (KW-frei), Taupunkt besser -40°C
- Wasserstoff 5.0
- Stickstoff 5.0

2.3 Vorbehandlung des Probenahmesystems

Das Probenahmesystem – bestehend aus Filter und nachgeschaltetem Adsorptionsröhrchen – wird vor seinen Einsatz wie folgt vorbereitet:

Die mit Tenax TA gefüllten Adsorptionsröhrchen (75 mg Tenax TA® 35 – 60 mesh) sind kommerziell nicht erhältlich und müssen selbst hergestellt und konditioniert werden. Die Quarzfaserfilter werden vor der Probenahme für vier Stunden bei 500°C im Muffelofen konditioniert.

2.3.1 Adsorptionsröhrchen

Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl werden mit 75 mg Tenax TA® (35 – 60 mesh) befüllt und das Adsorbens durch Klopfen leicht verdichtet. Dabei ist darauf zu achten, dass das Adsorbens nicht zu stark komprimiert wird. Die gefüllten Röhrchen werden in das Siebeinsetzwerkzeug eingespannt und ein Metallsieb wird vorsichtig bis an das Ende der Adsorbenschicht geschoben. Anschließend wird eine Feder bis an das Sieb geschoben um zu verhindern, dass das Sieb aus dem Röhrchen fallen kann (vgl. Abbildung 1). Bevor ein Adsorptionsröhrchen zum ersten Mal verwendet wird, ist der Strömungswiderstand zu überprüfen. Dieser sollte bei einem Volumenstrom von 1 L/min nicht größer als 30 hPa sein.

Vor der ersten Benutzung werden die mit Tenax TA gefüllten Adsorptionsröhrchen für ca. 20 Minuten im Thermodesorber bei 300°C konditioniert und anschließend auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit geeigneten Kappen verschlossen. Die Röhrchen sind nach erfolgter Analyse wiederverwendbar.



Abb. 1 Schematische Darstellung der verwendeten Adsorptionsröhrchen

- 1 Anschluss an Pumpe
- 2 Adsorbensrückhaltesieb
- 3 Adsorbens Tenax TA
- 4 Feder zur Fixierung
- 5 Probenahmeöffnung

2.3.2 Quarzfaserfilter

Die Quarzfaserfilter werden vor ihrer Verwendung für vier Stunden im Muffelofen bei 500 °C konditioniert. Auf diese Weise wird der Untergrund an thermisch desorbierbaren Stoffen auf ein Minimum reduziert.

2.4 Lösungen

Stammlösung: Nitrobenzol (1,20 mg/mL)

In einen 100-mL-Messkolben werden 0,1 mL Nitrobenzol pipettiert und ausgewogen. Danach wird der Messkolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen:

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wird die Stammlösung im Verhältnis 1:10 (Kalibrierlösung I) bzw. 1:100 (Kalibrierlösung II) mit Methanol verdünnt (Tabelle 1).

Tab. 1 Konzentration der Stammlösung und Kalibrierlösungen

Stoff	Stammlösung [g/L]	Kalibrierlösung I [µg/µL]	Kalibrierlösung II [µg/µL]
Nitrobenzol	1,20	0,120	0,0120

Die angesetzten Lösungen sind im Kühlschrank bei ca. 4 °C mindestens 6 Monate haltbar. Das Herstellungsdatum ist auf dem Gefäß zu vermerken.

2.5 Vergleichsstandards

Zur Kalibrierung werden Aliquote von 1 bis 10 µL der Kalibrierlösungen (vgl. Tabelle 1) auf mit Tenax TA gefüllte Adsorptionsröhrchen dotiert. Danach wird für 10 Minuten saubere Luft oder Stickstoff mit einem Volumenstrom von 30 mL/min durch die Adsorptionsröhrchen gesaugt, um das überschüssige Lösemittel Methanol zu entfernen. Es ergeben sich für die dotierten Adsorptionsröhrchen die in Tabelle 2 aufgeführten Kalibriermassen.

Tab. 2 Gehalte an Nitrobenzol in den Kalibrierproben

Lösung	Dosiertvolumen [μL]	Dotierte Masse [μg]	Konzentration bei 4 L Probeluft [mg/m ³]
Kalibrierlösung II	1	0,0120	0,003
	5	0,060	0,015
	10	0,120	0,030
Kalibrierlösung I	2,5	0,300	0,075
	5	0,600	0,150
	7,5	0,900	0,225
	10	1,20	0,300
Stammlösung	2,5	3,00	0,750
	5	6,00	1,50

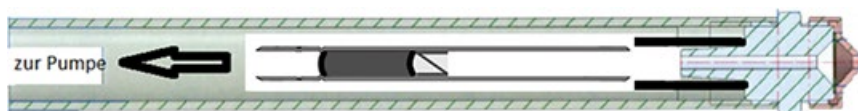
3 Probenahme und Probenaufbereitung

Zu Beginn der Probenahme wird der vorbereitete Quarzfaserfilter in den GGP-Mini Probenahmekopf eingelegt und mit einem – dem Volumenstrom entsprechenden – Erfassungskegel für 0,066 L/min ausgestattet. Ein mit Tenax TA gefülltes Adsorptionsröhrchen wird mit dem Schlauchanschluss des Probenahmekopfes und der Probenahmepumpe verbunden [4]. Die Verbindung zwischen Probenahmekopf und Adsorptionsröhrchen wird mit einem kurzen Stück Viton®-Schlauch hergestellt.

Mit dieser Probenahmeverrichtung wird die Definition des einatembaren Staubes eingehalten [5, 6]. In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau des Probenahmesystems dargestellt.

Zur Probenahme werden Pumpe und Probenahmesystem von einer Person während der Tätigkeit getragen oder ortsfest eingesetzt. Die Probenahme erfolgt im Atembereich. Die Öffnung des Adsorptionsröhrchens sollte frei zugänglich sein. Bei einem vorgewählten Volumenstrom von 0,066 L/min wird bei einer Probenahmedauer von 60 Minuten ein Probeluftvolumen von 4 Litern gesammelt. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probevolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Nach der Probenahme wird der Filter aus dem Probenahmekopf entnommen, mit einer Pinzette gefaltet und auf der zum Probenahmekopf befindlichen Seite des Adsorptionsröhrchens hineingeschoben. Danach wird das Röhrchen bis zur Analyse beidseitig mit Swagelok-Kappen mit PTFE-Dichtungen verschlossen.


Abb. 2 Schematische Darstellung des Probenahmesystems bestehend aus dem Probenahmekopf GGP-Mini und nachgeschaltetem Adsorptionsröhrchen

4 Chromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Clarus 600 mit Flammenionisationsdetektor (FID) und massenselektivem Detektor (MSD) Clarus 600T, PerkinElmer LAS	
Säule:	Material:	Quarzkapillare
	Stationäre Phase:	DB-624 (6 % Cyanopropylphenyl- und 94 % Dimethylpolysiloxan)
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser (ID):	0,25 mm
	Filmdicke:	1,4 µm
Eluatstromteiler:	Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, Best.Nr. GC 08194-40, Gerstel, Mülheim an der Ruhr	
	Teilungsverhältnis:	1:1 (FID/MSD)
Detektoren:	FID und MSD	
Detektortemperatur (FID):	320 °C	
Detektorgase:	Wasserstoff (45 mL/min), synthetische Luft (450 mL/min)	
Temperaturprogramm:	10 min (35 °C) mit 10 °C/min auf 240 °C (10 min)	
MS-Arbeitsbedingungen		
Temperaturen:	Ionenquelle:	180 °C
	Transferleitung:	200 °C
Art der Ionisierung:	Elektronenstoß (EI)	
Druck in der Ionenquelle:	3 × 10 ⁻⁶ kPa	
Ionisierungsenergie:	70 eV	
Massenbereich:	35 – 520 amu	

Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die Retentionszeit für Nitrobenzol 24,5 Minuten (siehe Tabelle 7 im Anhang).

5 Analytische Bestimmung

Die Adsorptionsröhrchen werden im Thermodesorber in umgekehrter Probenahme-richtung erhitzt. Das dabei desorbierte Nitrobenzol wird mittels Trägergas in eine mit Tenax TA gefüllte Kühlfalle überführt. Nach vollständiger Desorption des Nitrobenzols wird die Kühlfalle spontan erhitzt, so dass Nitrobenzol als schmaler Substanzpfropf auf die Trennsäule gelangt.

Am Thermodesorber werden folgende apparativen Bedingungen eingestellt:

Thermodesorptions-Bedingungen

Gerät:	Turbomatrix 650 (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	280 °C
Desorptionszeit:	20 min
Ventiltemperatur:	220 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Überführungsleitung:	1,5 m desaktivierte unbelegte Kapillare, ID 0,32 mm
Kühlfalle (Adsorption):	–30 °C
Kühlfalle (Injektion):	280 °C
Kühlfallenfüllung:	20 mg Tenax TA
Heizrate:	40 °C/s
Trägergas:	Helium
Trägergasfluss:	1,7 mL/min
Split (vor der Kühlfalle):	200 mL/min (Input Split)
Fluss über die Kühlfalle:	10 mL/min (Desorb Flow)
Split (nach der Kühlfalle):	20 mL/min (Output Split)
Trockenspülphase:	1 min bei Raumtemperatur mit 50 L/min

Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und Gaschromatographen werden die Kalibrier- und Analysenproben gemessen. Bei Verwendung anderer Thermodesorptionsgeräte sind die apparativen Bedingungen entsprechend anzupassen.

6 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden die unter Abschnitt 2.5 beschriebenen Kalibrierstandards entsprechend den Abschnitten 4 und 5 analysiert. Die ermittelten Peakflächen werden gegen die jeweilige Dotiermasse (vgl. Tabelle 2) aufgetragen. Die Kalibrierfunktion ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear und sollte

in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist zu jeder Analysenreihe eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration zu analysieren.

7 Berechnung des Analysenergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der jeweiligen Kalibrierkurve die zugehörige Masse X in μg je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration (ρ) errechnet sich nach Gleichung (1) wie folgt:

$$\rho = \frac{X}{V \times \eta} \quad (1)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt Gleichung (2) wie folgt:

$$\rho_0 = \rho \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration von Nitrobenzol in der Raumluft in mg/m^3 bezogen auf t_a und p_a
- ρ_0 Massenkonzentration von Nitrobenzol in mg/m^3 bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
- X Masse von Nitrobenzol in der Analysenprobe in μg
- V Probeluftvolumen in L (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer)
- η Wiederfindung
- t_a Temperatur während der Probenahme in °C
- p_a Luftdruck während der Probenahme in hPa

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 [7], DIN EN 1076 [8], DIN EN 13936 [5] und DIN 32645 [9] ermittelt. Die Ermittlung der Präzisionsdaten und des Einflusses der Luftfeuchte erfolgten jeweils aus einer Probenserie von sechs Messungen.

Die Proben wurden durch Dotieren der Filter mit Lösungen hergestellt (vgl. Abschnitt 2.4; Tabelle 1). Anschließend erfolgte umgehend das Bestücken des Probenahmekopfes mit einem dotierten Filter. Nach Aufschrauben des Erfassungskegels wurde der Probenahmekopf mit dem Adsorptionsröhrchen verbunden und angefeuchtete Luft durch das Probenahmesystem gesaugt. Nach der Probenahme wurde der Filter mit Hilfe einer Pinzette gefaltet, von der Rückseite her in das Adsorptionsröhrchen geschoben und die Proben gemäß den Abschnitten 4 und 5 analysiert. Für

die Bestimmung der Lagerfähigkeit erfolgte die Dotierung direkt auf das Adsorptionsröhrchen.

8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision wurden drei Versuchsreihen mit Konzentrationen an Nitrobenzol im Bereich von einem Zehntel bis zum zweifachen MAK-Wert durchgeführt. Nach Dotierung der Filter und Verknüpfung mit den nachgeschalteten Adsorptionsröhrchen wurden 4 Liter Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 80 % bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) durch die Probenahmesysteme gesaugt.

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [7] ermittelt und nach [10] abgeschätzt. Die erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Beträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen, Abweichung zur Probenahmekonvention) und der analytischen Bearbeitung (Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung bei der Überführung sowie der Reproduzierbarkeit). Die ermittelten Kenndaten wie relative Standardabweichung und erweiterte Messunsicherheit sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3 Standardabweichung (rel.), erweiterte Messunsicherheit *U* und Wiederfindung für *n* = 6 Bestimmungen

Dotierte Masse an Nitrobenzol	Konzentration an Nitrobenzol	Standardabweichung (rel.)	Erweiterte Messunsicherheit <i>U</i>	Wiederfindung
[µg]	[mg/m³]	[%]	[%]	[%]
0,24	0,060	5,5	21,3	99
2,4	0,60	1,7	20,8	100
4,8	1,20	1,6	20,8	100

8.2 Wiederfindung und Einfluss der Luftfeuchte

Die Wiederfindungen wurden aus den Präzisionsversuchen (siehe Abschnitt 8.1 und Tabelle 3) berechnet. Die mittlere Wiederfindung betrug 100 %.

8.3 Einfluss der Temperatur

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur während der Probenahme wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Nach Dotierung der Filter mit 5 µL an Stammlösung – entsprechend 6,0 µg Nitrobenzol – und anschließender Verknüpfung von Filter mit nachgeschaltetem Adsorptionsröhrchen wurden 4 Liter Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 50 % bei 10 °C und 40 °C durch die Probenahmesysteme gesaugt. Dabei konnte kein Einfluss der Temperatur nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4).

Tab. 4 Standardabweichung (rel.) und Wiederfindung für $n = 3$ Bestimmungen

Dotierte Masse an Nitrobenzol	Temperatur	Konzentration an Nitrobenzol	Standardabweichung (rel.)	Wiederfindung
[μg]	[$^{\circ}\text{C}$]	[mg/m^3]	[%]	[%]
6,0	10	1,5	0,75	100
6,0	40	1,5	0,01	103

8.4 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde analog der DIN 32645 [9] nach der Kalibriergeradenmethode mit einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ und $k = 3$ berechnet.

Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze wurden Aliquote von 1 bis 10 μL der Kalibrierlösung II (vgl. Abschnitt 2.4; Tabelle 1) auf Filter dotiert und die Filter mit einer Pinzette von der Rückseite her in das Adsorptionsröhrchen geschoben. Anschließend wurde für 10 Minuten Stickstoff mit einem Volumenstrom von 30 mL/min durch die Adsorptionsröhrchen gesaugt, um das überschüssige Methanol zu entfernen. Dabei waren die Adsorptionsröhrchen mit der Rückseite des Stickstoffanschlusses verbunden. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 4 Litern beträgt die Bestimmungsgrenze für Nitrobenzol $0,0085 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($0,034 \mu\text{g}$ absolut) nach der Kalibriergeradenmethode ($P = 95\%$, $k = 3$).

8.5 Kapazität des Probenahmesystems

Zur Bestimmung der Kapazität des Probenahmesystems wurden 5 μL der Stammlösung (entsprechend $6,0 \mu\text{g}$ Nitrobenzol siehe Abschnitt 2.4) auf Adsorptionsröhrchen dotiert. Anschließend wurde ein zweites Adsorptionsröhrchen dahinter angeschlossen und 8 Liter Luft mit relativer Luftfeuchte von 80 % bei Raumtemperatur (23°C) durch die Röhrchenkombination gesaugt. Es wurde kein Durchbruch festgestellt.

8.6 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenahmesysteme wurden über einen Zeitraum von zwei und vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden Versuchsreihen mit $0,24$ und $4,8 \mu\text{g}$ Nitrobenzol – entsprechend $0,060$ bzw. $1,20 \text{ mg}$ Nitrobenzol pro m^3 bezogen auf ein Probeluftvolumen von 4 L – vorbereitet.

Zur Probenaufgabe wurden Aliquote im μL -Bereich direkt auf das Adsorbens Tenax TA in den Adsorptionsröhrchen dotiert und danach 4 Liter Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 80 % durch die Röhrchen gesaugt. Die Adsorptionsröhrchen wurden mit Swagelok-Kappen verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert.

Nach zwei und vier Wochen wurden jeweils drei Adsorptionsröhrchen gemäß den Abschnitten 4 und 5 aufbereitet und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt. Über einen Zeitraum von vier Wochen konnten keine Verluste nachgewiesen werden, so dass eine Lagerstabilität von mindestens vier Wochen gewährleistet ist.

Tab. 5 Wiederfindungen an Nitrobenzol nach einer Lagerdauer von 2 und 4 Wochen bei Raumtemperatur

Dotierte Masse an Nitrobenzol [µg]	Gefundene Masse [µg] nach einer Lagerdauer von	
	2 Wochen	4 Wochen
0,24	0,26	0,24
4,8	4,83	4,82

8.7 Störeinflüsse

Aufgrund der geringen Spezifität von Flammenionisationsdetektoren sind prinzipiell Störungen durch Komponenten mit gleicher Retentionszeit möglich. Zur Absicherung des Analyseergebnisses können die Ergebnisse des massenselektiven Detektors herangezogen werden.

9 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Nitrobenzol in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW bzw. MAK-Wertes von 0,51 mg/m³ bei einem Probeluftvolumen von 4 L (0,004 m³). Das Messverfahren ist zudem geeignet, die Einhaltung der Spitzenbegrenzung (Kurzzeitwert) zu überprüfen.

Die Prüfung des beschriebenen Messverfahrens erfolgte mit zwei verschiedenen Konzentrationen. Dazu wurden jeweils sechs Probenräger im Labor des Entwicklers (LfU – Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz) und des Prüfers (BASF SE Umweltanalytik) mit 0,60 µg bzw. 1,20 µg an Nitrobenzol dotiert. Anschließend wurden vier Liter Raumluft bei einer Luftfeuchte von ca. 55 % durch die Probenräger gesaugt. Die Probenräger wurden verschlossen und untereinander getauscht, sodass in jedem der beiden Laboratorien drei eigendotierte und drei fremddotierte Proben analysiert wurden. Die Analysen erfolgten entsprechend den Abschnitten 4 und 5 zeitgleich nach fünf Tagen. Es wurden Wiederfindungen von 91 bis 98 % ermittelt. Die genauen Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Die Probenahme mit dem GGP-Mini-Probenahmesystem gewährleistet, dass der luftgetragene Aerosolanteil immer vollständig erfasst wird [11].

Tab. 6 Ergebnisse der Überprüfung des Messverfahrens für Nitrobenzol

	Konzentra- tion Sollwert [mg/m ³]	Labor 1 (LFU)		Labor 2 (BASF)	
		Konzentra- tion gefunden [mg/m ³]	Wieder- findung [%]	Konzentra- tion gefunden [mg/m ³]	Wieder- findung [%]
Versuchsreihe 1	0,150	0,126	91	0,138	92
Versuchsreihe 2	0,300	0,281	94	0,295	98

Literatur

- [1] TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. BARBl Heft 1/2006 S. 41–55 zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2018 S. 542–545 [Nr. 28] (v.07.06.2018), <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>
- [2] DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2018) MAK- und BAT-Werte-Liste 2018. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 54, Wiley-VCH, Weinheim, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527818396>
- [3] Hartwig A und MAK Commission (2017) Nitrobenzol. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 2, No. 2. Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb9895d0063/pdf>
- [4] DIN EN ISO 16017–1 (2001) Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie – Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe. Beuth Verlag, Berlin
- [5] DIN EN 13936 (2014) Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [6] DIN EN 481 (1993) Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, Beuth Verlag, Berlin
- [7] DIN EN 482 (2015) Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Beuth Verlag, Berlin
- [8] DIN EN 1076 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [9] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [10] Heckmann P und Breuer D (2017) Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA, <http://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/praxishilfen-gefahrstoffe/index.jsp>
- [11] Breuer D, Friedrich C, Möhlmann C, Dragan GC (2015) Das miniaturisierte Probenahmesystem GGP-Mini zur gleichzeitigen Erfassung von Dampf/Tröpfchen-Gemischen schwerflüchtiger Verbindungen – Ergebnisse von Labor- und Praxismessungen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft Vol. 75(10), S. 390–294, http://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2015_175.pdf

Anhang

Tab. 7 Retentionszeiten ausgewählter Lösemittel (Trennsäule 30 m DB-624, Analysenbedingungen *siehe* Abschnitt 4)

Retentionszeit [min]	Stoff	CAS Nummer
3,26	Methanol	[67-56-1]
4,48	Ethanol	[64-17-5]
5,22	Aceton	[67-64-1]
5,63	2-Propanol	[67-63-0]
6,03	Methylacetat	[79-20-9]
6,66	tert-Butanol	[75-65-0]
7,86	n-Hexan	[110-54-3]
8,91	1-Propanol	[71-23-8]
10,49	2-Butanon	[78-93-3]
10,85	Ethylacetat	[141-78-6]
11,27	Tetrahydrofuran	[109-99-9]
11,37	2-Butanol	[78-92-2]
12,03	Cyclohexan	[110-82-7]
12,98	iso-Butanol	[78-83-1]
13,26	iso-Propylacetat	[108-21-4]
13,64	n-Heptan	[142-82-5]
14,33	1-Methoxypropanol-2	[107-98-2]
14,42	1-Butanol	[71-36-3]
14,69	Methylcyclohexan	[108-87-2]
15,26	Propylacetat	[109-60-4]
16,46	4-Methylpentan-2-on	[108-10-1]
16,72	Toluol	[108-88-3]
17,01	n-Octan	[111-65-9]
17,06	iso-Butylacetat	[110-19-0]
17,86	2-Hexanon	[591-78-6]
18,10	1-Butylacetat	[123-86-4]
18,18	Cyclopentanon	[120-92-3]
18,92	2-Methoxyethylacetat	[110-49-6]
19,20	Ethylbenzol	[100-41-4]
19,38	m+p-Xylol	[108-38-3]; [106-42-3]

Tab. 7 (Fortsetzung)

Retentionszeit [min]	Stoff	CAS Nummer
19,46	n-Nonan	[111-84-2]
19,51	1-Methoxypropylacetat-2	[108-65-6]
19,98	o-Xylol	[95-47-6]
20,16	2-Ethoxyethylacetat	[111-15-9]
20,33	Cyclohexanol	[108-93-0]
20,56	iso-Propylbenzol	[98-82-8]
20,61	2-Butoxyethanol	[111-76-2]
20,67	Cyclohexanon	[108-94-1]
21,17	n-Propylbenzol	[103-65-1]
21,44	1,3,5-Trimethylbenzol	[108-67-8]
21,47	n-Decan	[124-18-5]
21,64	2,6-Dimethylheptan-2-on	[108-83-8]
21,99	1,2,4-Trimethylbenzol	[95-63-6]
22,62	1,2,3-Trimethylbenzol	[526-73-8]
23,58	Benzylalkohol	[100-51-6]
23,61	2-Butoxyethylacetat	[112-07-2]
24,48	Nitrobenzol	[98-95-3]
25,20	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	[119-64-2]
26,58	2-Phenoxyethanol	[122-99-6]