

N-Nitrosaminbelastung unter Tage – Einsatz von ThermoSorb-N-Adsorptionskartuschen im Bergbau und den Bereichen der Entsorgung (Teil 3)

J. Hinz, S. Werner, J. Dospil, S. L. Meichsner, U. Telgheder, M. Wirtz

ZUSAMMENFASSUNG Der Artikel setzt die Beschreibung einer Untersuchung fort, die die Probenahme von Nitrosaminen, das Ermitteln ihrer Emissionsquellen und die Verhinderung einer Artefaktbildung durch Vorläufersubstanzen thematisiert. Flüchtige Nitrosamine stellen ein erhebliches Risiko im Bergbausektor dar. Jüngste Messungen in einer untertägigen Deponie ergaben unerwartet hohe Nitrosaminkonzentrationen, woraufhin eine einschlägige Ursachenforschung durch das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) und das Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) initiiert wurde. In diesem Rahmen wurden sowohl ThermoSorb-N-Kartuschen, die den derzeitigen Stand der Technik der Probenahme darstellen, als auch Tenax TA-Thermodesorptionsröhrchen hinsichtlich ihrer Robustheit gegenüber Artefaktbildung und der möglichen Verwendung von vorgeschalteten Filtermaterialien untersucht. Dieser Beitrag vergleicht als Schwerpunkt zwei thermische Desorptionssysteme und zwei Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektrometer für die Nitrosaminanalyse in der Luft am Arbeitsplatz unter Tage. Die entwickelten Methoden wurden parallel zum Stand der Technik für Gefahrstoffmessungen in einem Salzbergwerk eingesetzt.

N-nitrosamine contamination in the underground – use of ThermoSorb-N adsorption cartridges in mining and waste disposal applications (part 3)

ABSTRACT This article continues the description of a study, in which nitrosamine sampling strategies, emission sources, and the risk and mitigation of artefact formation by precursor substances are investigated. Volatile nitrosamines are assumed to pose a considerable risk at workplaces in the mining sector. Recent measurements in an underground waste disposal site resulted in unexpectedly high nitrosamine concentrations, raising questions regarding the origin of these hazardous substances and calling for a root cause investigation. As part of the latter, the Institute for Occupational Safety and Health (IFA) and the Institute for Research on Hazardous Substances (IGF) evaluated both the state of the art samplers (ThermoSorb-N cartridges) as well as Tenax TA thermal desorption tubes regarding their robustness against artefact formation and the possible use of filter materials connected upstream to the samplers. This article compares as its main focus two thermal desorption systems as well as two gas chromatography ion mobility spectrometers for the application of nitrosamine analysis in workplace air underground. The developed methods were applied to air samples in a salt mine parallel to the state of the art.

1 Einleitung

Ein Arbeitsbereich, in dem jüngste Untersuchungen außerordentlich hohe Nitrosaminkonzentrationen in der Luft aufgezeigt haben, ist der untertägige Bergbau. Die größte Exposition wurde hier bei der Lagerung und dem Transport umweltgefährlicher Abfälle in unterirdischen Hohlräumen festgestellt [1, 2], sodass die Notwendigkeit einer Ursachenanalyse hinsichtlich der hohen Nitrosaminbelastung und eine Optimierung von Schutzmaßnahmen für die hier beschäftigten Personen in den Vordergrund rückte.

In Deutschland wurde 1988 die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 552 aufgestellt, um die Erkenntnisse zu nitrosaminbelasteten Arbeitsbereichen zusammenzufassen und einen Richtkonzentrationswert vorzuschlagen, anhand dessen die Luft am Arbeitsplatz zu bewerten ist. Während dieses Dokument Industriezweige wie die Metallverarbeitung und Gummierstellung hervorhebt, in denen Nitrosamine historisch ein Problem darstellten, sind

zum Zeitpunkt der Abfassung dieses Beitrags keine spezifischen Empfehlungen für den Bergbausektor enthalten [1, 3, 4].

Für den Arbeitsschutz relevante Nitrosamine sind nach den Kriterien der CLP-Verordnung (Classification, Labelling and Packaging) als Karzinogene der Kategorie 1B eingestuft (in Tierversuchen nachweislich krebserregend mit möglicher Extrapolation auf den Menschen). Es handelt sich dabei um N-Nitrosodibutylamin (NDBA), N-Nitrosodiethylamin (NDEA), N-Nitrosoethylphenylamin (NEPhA), 2,2'-(Nitrosoimino)bisethanol (NDELA), N-Nitrosodimethylamin (NDMA), N-Nitrosomethylethylamin (NMEA), N-Nitrosomethylphenylamin (NMPhA), N-Nitrosomorpholin (NMOR), N-Nitrosopiperidin (NPiP), N-Nitrosodipropylamin (ND-n-PA), N-Nitrosodi-propylamin (ND-iso-PA) und N-Nitrosopyrrolidin (NPYR). Aufgrund ihrer Kanzerogenität kann keine Konzentration der aufgeführten Nitrosamine in der Luft am Arbeitsplatz festgelegt werden (Arbeitsplatzgrenzwert, AGW), bei der eine gesundheitsschädliche Wirkung auf die Belegschaft ausgeschlossen werden kann. Daher

Tabelle 1 Übersicht über die Messparameter der verwendeten Systeme.

OPTIC-GC-DT-IMS		TD-GC-FAIMS	
Proben­träger	GL Sciences TD Liner, Glas, 50 mg Tenax TA 60/80 mesh	Proben­träger	Markes Edelstahl TD Röhrchen, 200 mg Tenax TA 60/80 mesh
OPTIC Temperaturprogramm	100 auf 240 °C @ 5 °C/s	TD-Röhrchen Desorptionszeit und -temperatur	13 min bei 300 °C
Vent Periode	120 s	Anreicherungstemperatur	10 °C
Split Fluss	20 mL/min	Trap Desorptionszeit und -temperatur	0.1 min at 300 °C
		Transferline Temperatur	150 °C
GC-Säule	Restek Rtx-200 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	GC-Säule	Restek MXT-200 (30 m x 0,53 mm x 1 µm)
GC-Temperaturprogramm	60 °C (10 s halten) auf 160 °C @ 7 °C/min	GC-Temperaturprogramm	70 °C (33 s halten) auf 180 °C @ 9,9 °C/min
Trägergasfluss	2 mL/min	Trägergasfluss	5,5 mL/min
IMS Modus	Positiv	IMS Modus	Positiv und negativ
Drift Feld	400 V/cm	Feldstärke	35 %
Ionen Shutter offen	200 µs		
Interface Temperatur	100 °C		
Driftröhrentemperatur	87 °C	FAIMS Chip Temperatur	60 °C
Stromstärke Ionenquelle	1 A		
Driftgasfluss	Ca. 420 mL/min		
Make-Up-Gasfluss	Ca. 120 mL/min	Make-Up-Gasfluss	2 L/min
Druck	Atmosphärendruck	Druck	Atmosphärendruck

werden risikobasierte Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen (AK und TK) von 0,075 bzw. 0,75 µg/m³ für NDMA oder als Summenwert der oben genannten Nitrosamine herangezogen, um Schwellenwerte zu definieren, bei denen Maßnahmen ergriffen werden können bzw. müssen, um das Risiko zu minimieren [4, 5]. Daher sind die Entwicklung robuster, hochempfindlicher und unkomplizierter Messmethoden sowie eine verstärkte Berücksichtigung der Risiken für eine Artefaktbildung in diesem Forschungsbereich von großer Relevanz. Insbesondere in Arbeitsbereichen, in denen die Nitrosaminbelastung noch nicht oder kaum untersucht [4] und dementsprechend bisher keine Risikobewertung durchgeführt wurde, sollen diese Methoden verstärkt Anwendung finden.

Der aktuelle Stand der Technik in Deutschland für die Ermittlung der Nitrosaminkonzentration am Arbeitsplatz ist der Einsatz sogenannter ThermoSorb-N-Kartuschen. Hierbei handelt es sich um Kunststoffzylinder, die mit einem festen Sorbens wie Magnesiumsilikat und fester Amidosulfonsäure gefüllt sind [6 bis 8]. Bei hohen Durchflussraten wird ein Probenahmevolumen von 300 bis 400 l auf die Kartuschen gezogen, die so angereicherten Analyten werden flüssig eluiert und mit einem Gaschromatographie-Thermal Energy Analyser-System (GC-TEA) analysiert. Diese Methode weist eine niedrige Bestimmungsgrenze von 4 ng je Nitrosamin pro Kartusche, eine Wiederfindungsrate zwischen 96 und 102 % sowie eine hohe Präzision (Standardabweichungen von unter 12,2 %) für alle untersuchten Nitrosamine auf [6].

Als instrumentelle analytische Grundlage für die Bewertung einer möglichen Alternative zur GC-TEA-Methodik wurde die Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektrometrie (GC-IMS) gewählt, die an eine thermische Desorption von Tenax TA-gefüllten Proben­trägern geknüpft ist [9]. Eine auf Thermodesorption basierende Probenahmemethode gewährleistet eine lösemittelfreie Proben­vorbereitung und einen hohen Anreicherungsgrad, was besonders bei der Entwicklung nachweisstarker Methoden wichtig ist.

Die IMS-Detektion ist eine aufstrebende Technologie im Bereich der Spurenanalyse. Hauptsächlich sind zwei IMS-Analysartypen vertreten: Drift-Tube-IMS (DT-IMS) und Field Asymmetric Waveform IMS (FAIMS), die vergleichend in dieser Untersuchung eingesetzt wurden. Informationen zum Funktionsprinzip dieser Detektionsart können Eiceman et al. [10] und weiterführender Literatur entnommen werden [11]. Ziel der Untersuchung ist die Entwicklung einer IMS-basierten Analyse­methode, die die instrumentelle Grundlage für eine nachhaltige Alternative zum aktuellen Stand der Technik bilden soll. Zu diesem Zweck werden ausgewählte Methodenparameter hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung von Nitrosaminkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz gemäß einschlägiger deutscher Normen und Richtlinien bewertet. Da die in-situ-Bildung von Nitrosaminen (Artefakte) aus nahezu allgegenwärtigen Vorläufersubstanzen auf dem Proben­träger eine signifikante Verfälschung der Messergebnisse (Mehrfunde) zur Folge hat, liegt der Schwerpunkt auf der Verhinderung dieser Artefaktbildung bei der Pro-

benahme. Zu diesem Zweck werden verschiedene Filtermaterialien auf ihre Fähigkeit geprüft, Vorläufersubstanzen wie Amine abzuscheiden und gleichzeitig inert gegenüber den Nitrosamin-Analyten zu sein. Letztendlich wird die Methode auf die Arbeitsatmosphäre unter Tage im Bergbau angewendet und mit Parallelmessungen verglichen, die nach dem aktuellen Stand der Technik (ThermoSorb-N-GC-TEA) durchgeführt wurden.

2 Methodischer Ansatz und Ergebnisse

Im Rahmen der Untersuchung wurden zwei verschiedene TD-GC-IMS-Geräte eingesetzt: ein GC-Field Asymmetric Waveform IMS (GC-FAIMS) der Fa. Schumann Analytics, ausgestattet mit einer ^{63}Ni -Ionenquelle, gekoppelt an einen Markes Unity-xr-Thermodesorber (im Folgenden als TD-GC-FAIMS bezeichnet), und ein Schumann Analytics Drift-Tube-IMS mit einer Röntgenionenquelle, gekoppelt an einen Shimadzu GC-2030-Gaschromatographen und ein GL Science OPTIC-4-Multimode-Inlet mit Liner-Exchanger (LINEX) (im Folgenden als OPTIC-GC-DT-IMS bezeichnet). Die Geräteparameter für beide Systeme sind in **Tabelle 1** aufgeführt.

2.1 Bewertung der Methodenparameter

Die entwickelten TD-GC-IMS-Methoden zur Analyse flüchtiger Nitrosamine werden unter Berücksichtigung einschlägiger Normen und TRGS bewertet.

Die Norm DIN EN ISO 22065 [12] legt die Anforderungen für die Evaluierung von Messverfahren für Gase und Dämpfe fest, die eine pumpenbetriebene Probenahmeeinrichtung beinhalten. Sie beschreibt, wie die Versuche zur Bewertung einer solchen Methode hinsichtlich Wiederfindungsrate, Empfindlichkeit, Präzision etc. durchzuführen sind. Als Grundlage dient häufig der festgelegte Grenzwert (z.B. AGW) eines Stoffes. Daher wurde die TRGS 402 „Ermittlung und Bewertung der Risiken bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“, Anhang A2.3, [13] herangezogen, um die Bewertung der DIN EN ISO 22065 an Stoffe anzupassen, für die eine AK und TK gelten. Wie zuvor dargestellt, werden für arbeitsschutzrelevante Nitrosamine die AK und TK durch die TRGS 552 definiert, die sich wiederum auf die TRGS 910 „Risikobezogene Maßnahmen bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ [5], stützt. Der in der DIN EN ISO 22065 definierte Arbeitsbereich vom 0,1- bis 2-fachen des Grenzwertes wird somit bei Anwendung der TRGS 402 zu 0,2 AK bis 2 TK.

Weitere unterstützende Normen, die Orientierung und Leitlinien für die erste Bewertung der entwickelten TD-GC-IMS-Methoden liefern, sind die DIN EN 1540 [14], die die Terminologie bezüglich der Exposition am Arbeitsplatz definiert, und die DIN 32645 [15], die Einzelheiten zur Berechnung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aus Wiederholungsmessungen enthält.

Alle in dieser Arbeit genannten Normen entsprachen zum Zeitpunkt der Erstellung den neuesten Fassungen.

2.1.1 Durchbruchsvolumen

Bei der Probenahme mit sorbenzbasierten Probenträgern ist das Durchbruchvolumen einer Substanz das wichtigste Kriterium für das jeweilige eingesetzte Sorbenz. Es ist definiert als das Volu-

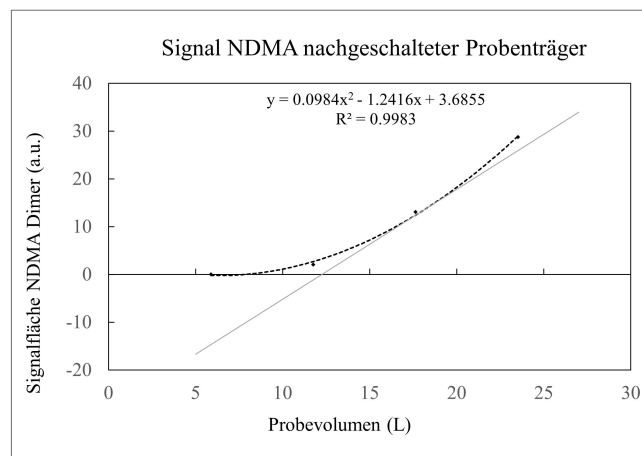


Bild 1 Signalintensitäten des NDMA-Dimers im nachgeschalteten Probenröhrchen, analysiert mittels OPTIC-GC-DT-IMS-System. Grafik: Jana Hinz

men an Trägergas/gesamelter Luftprobe, das die Elution der Analyten aus dem anderen Ende des Probenröhrchens bewirkt [16].

Zur Bestimmung des Durchbruchvolumens wurden für jede Messung jeweils zwei TD-Röhrchen (50 mg Tenax TA, Fa. GL Sciences) in Reihe geschaltet. Die vorgelagerten Röhrchen wurden jeweils mit 2 µl einer 10 mg/l NDMA-Standardlösung in Methanol (Fa. Neochema) dotiert und unter Verwendung einer Gilian LFS-113 Low Flow Personal Air Sampling Pump (Fa. Sensidyne) bei 98 ml/min für 1 bis 4 Stunden einem Luftstrom ausgesetzt. Die nachgeschalteten Röhrchen wurden anschließend auf das NDMA-Signal untersucht. Das Vorgehen entspricht in Anlehnung der Methode ohne direktanzeigendes Analysesystem gemäß DIN EN ISO 22065.

NDMA wurde als Referenzsubstanz für diese Messreihe verwendet, da es das flüchtigste Nitrosamin mit der niedrigsten Molmasse und die zuerst eluierende Komponente der untersuchten Nitrosamine ist.

Nach 11,8 l lässt sich ein Durchbruch feststellen, was gut mit dem extrapolierten Durchbruchswert (bestimmt nach Billedeau und Thompson [17] durch Anlegen einer Tangente an die quadratische Funktion und Extrapolation bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse, siehe **Bild 1**) von 12,3 l übereinstimmt. Basierend auf dem Sorbenzgehalt ergibt sich daraus ein Durchbruchvolumen von 236 bis 246 l/g für NDMA auf Tenax TA. Für die thermischen Desorptionsröhrchen, die einen höheren Sorbenzgehalt von 200 mg Tenax TA aufweisen, entspricht dies einem Probenahmevolumen von 47,2 l, bevor das NDMA-Signal beeinträchtigt wird.

Zur Bestätigung wurde derselbe Versuchsaufbau mit Markes-TD-Röhrchen (200 mg Tenax TA) wiederholt. Nach vier Stunden Probenahme (23,5 l) wurde kein Durchbruch der Marker-substanz NDMA festgestellt. Bei der Probenahme vor Ort können Faktoren wie Luftfeuchtigkeit, aktive Stellen des Sorbenzmaterials und Überladungseffekte bei hohen Analytkonzentrationen das Durchbruchverhalten beeinflussen [16].

2.1.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Kalibrierungen sowie die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden gemäß DIN 32645 und DIN EN ISO 22065 durchgeführt.

Tabelle 2 Auf das Probenröhrchen umgerechnete Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen, bezogen auf mögliche Probenvolumina.

Probenvolumen von 11,8 L (Linex Probenröhrer)		Probenvolumen von 47,2 L (Markes Probenröhrer)	
AK	0,89 ng	AK	3,5 ng
TK	8,9 ng	TK	35 ng

Für Markes-Probenröhrer und das TD-GC-FAIMS-System wurde eine Fünf-Punkt-Kalibrierung durchgeführt, während für die Linex-TD-Röhrchen und das OPTIC-GC-DT-IMS-System eine Sieben-Punkt-Kalibrierung mit zwei beziehungsweise drei Wiederholungsmessungen pro Kalibrierlevel durchgeführt wurde. Die Kalibrierlevel wurden durch Dotieren der Probenröhrchen mit steigenden Volumina einer Nitrosamin-Standardlösung festgelegt.

Gemäß DIN EN ISO 22065, Kapitel 8.3.2.1 wurden zehn Probenröhrchen sowohl der Handelsmarke Markes als auch der Handelsmarke Linex mit 1 beziehungsweise 20 ng einer Mischung der neun arbeitsschutzrelevanten Nitrosamine belegt. Diese Massen wurden unter Berücksichtigung der abgeschätzten Bestimmungsgrenze und des jeweiligen Arbeitsbereichs des Systems ausgewählt. Die Nachweisgrenze (NWG) und Bestimmungsgrenze (BG) wurden gemäß DIN 32645 berechnet. Die Bestimmungsgrenze wird gemäß DIN 32645 als ein Vielfaches k der Halbwertsbreite des zweiseitigen Vorhersagebereichs für zukünftige Gehaltsbestimmungen, Δx_{BG} , definiert. Dabei wird k gemäß DIN 32645 auf 3 festgelegt.

2.1.3 Arbeitsbereich und Linearität

Die TRGS 402 legt den Konzentrationsbereich für ein Messverfahren auf 2 TK beziehungsweise 0,2 AK als obere und untere Grenze fest. In dieser Untersuchung basiert der ermittelte anfängliche Arbeitsbereich jedoch auf dem Kalibrierbereich, der am unteren Ende durch die Bestimmungsgrenze (siehe 2.1.2) und am oberen Ende durch die Grenzen des linearen Messbereichs des Detektors sowie die geschätzte Relevanz hinsichtlich der zu erwartenden Konzentrationen am Arbeitsplatz begrenzt ist.

Wenn auch keine Voraussetzung für die Gültigkeit einer Arbeitsbereichsabschätzung besteht, wurde dennoch die Linearität für alle Kalibrierkurven nach dem Mandel-Test bestimmt. Dabei werden zwei Regressionsmodelle (linear und quadratisch) anhand ihrer jeweiligen Reststandardabweichung verglichen, indem eine Prüfgröße (PG) wie in DIN 32645 [13] beschrieben berechnet wird.

Die Prüfgröße wird mit einem charakteristischen F-Wert ($f_1 = 1$, $f_2 = N-3$ und $P = 99\%$) verglichen. Ist $PG \leq F$, führt eine quadratische Regression nicht zu einer signifikant verbesserten Anpassung [18].

Ein Vergleich der ermittelten Bestimmungsgrenzen und des verwendeten Arbeitsbereichs mit den Bewertungsparametern der TRGS 402 (Kapitel A2.3.1) wurde durchgeführt. **Tabelle 2** listet AK und TK als absolute Massen für die in dieser Studie verwendeten Probenvolumina auf, um einen Referenzrahmen für die Ergebnisse hinsichtlich der Nachweisstärke und des Arbeitsbereichs der Methoden zu bieten.

Um zu überprüfen, ob das lineare Regressionsmodell, das zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen verwendet

wurde, geeignet ist, wurden für die Kalibrierfunktion jedes Nitrosamins sowohl für die TD-GC-FAIMS- als auch für die OPTIC-GC-DT-IMS-Methode Prüfgrößen wie oben beschrieben ermittelt. Die Ergebnisse sowie der F-Wert für eine Fünf- und Sieben-Punkt-Kalibrierung sind in **Tabelle 3** und **Tabelle 4** aufgeführt.

Da alle Messwerte unter dem jeweiligen, durch den F-Wert definierten Schwellenwert liegen, kann das lineare Regressionsmodell für alle ausgewerteten Kalibrierungen als geeignet angenommen werden.

Tabelle 5 und **Tabelle 6** zeigen die Konzentrationsbereiche, die für jedes Nitrosamin bei beiden Methoden als initiale Arbeitsbereiche festgelegt wurden, sowie die berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Die OPTIC-GC-DT-IMS-Methode erfüllt nicht alle in der TRGS 402 festgelegten Vorgaben. Insbesondere für NDMA wird deutlich, dass die Kalibrierung bei zu geringen Massen der Analyten angesetzt wurde und eine starke Variabilität der Ergebnisse aufweist. Die Messungen müssen in geeigneteren Messbereichen wiederholt werden, damit für jedes Nitrosamin ein quantifizierbarer Arbeitsbereich ermittelt werden kann. Der notwendige Injektor-Split-Flow und die geringen möglichen Probenvolumina haben einen negativen Einfluss auf die Nachweisstärke der Methode, sodass keine Eignung zugewiesen werden kann.

Für die TD-GC-FAIMS-Methode unter Verwendung der Markes-Probenröhrer mit dem höheren Sorbentgehalt konnte eine Gesamtbewertung der Methode auf Basis der ermittelten Berufsgenossenschaften als bedingt geeignet für die Überwachung der AK (Kategorie 3a) erreicht werden. Aufgrund des höheren möglichen Probenvolumens von 47,2 l Luft sowie einer splitlosen Injektion in das GC-IMS-Gerät erzielt die Methode niedrigere Bestimmungsgrenzen im Vergleich zur OPTIC-GC-DT-IMS-Methode. Die Berufsgenossenschaften erlauben den quantitativen Nachweis der AK für einzelne (NDMA) oder summierte Nitrosamine ($0,075 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Allerdings konnte nicht für alle in dieser Studie untersuchten Nitrosamine eine BG unter einem Fünftel der Akzeptanzkonzentration (0,2 AK) erreicht werden. Für die TD-GC-FAIMS-Methode sollten zudem angepasste Arbeitsbereiche festgelegt werden, um die Bestimmungsgrenzen für Nitrosamine besser wiederzuspiegeln.

Die Anwendbarkeit einer TD-GC-IMS-Analysemethode ist insgesamt mit Einschränkungen verbunden. Zwar lässt sich eine akzeptable Nachweisstärke erzielen, doch setzt dies Probenahmebedingungen voraus, die keinen Durchbruch verursachen und ein hohes Probenvolumen ermöglichen. Hinsichtlich der Bewertung und Einstufung gemäß TRGS 402 können IMS-basierte Analysemethoden die Anforderungen an den Arbeitsbereich im Allgemeinen möglicherweise nicht erfüllen, da ihre linearen Bereiche im Vergleich zu anderen Detektoren klein sind [19].

Weitere Optimierung der Methode hat jedoch das Potenzial, die Eignung für spezielle Anwendungen wie Arbeitsplätze mit hohem Nitrosaminvorkommen nachzuweisen und die Arbeitsbereich

Tabelle 3 Berechnete Reststandardabweichungen sowohl für das lineare ($s_{y,1}$) als auch für das quadratische ($s_{y,2}$) Regressionsmodell sowie die Differenz der Varianzen (DS^2) und die daraus resultierende Prüfgröße PG für die Kalibrierung von neun Nitrosaminen für das OPTIC-GC-DT-IMS-Gerät.

OPTIC-GC-DT-IMS									
	NDMA	NMEA	NDEA	ND-iso-PA	ND-n-PA	NMOR	NPYR	NPIP	NDBA
$s_{y,1}$	1,2	1,7	1,1	0,76	0,55	1,5	2,4	2,9	0,88
$s_{y,2}$	0,74	1,0	0,84	0,46	0,45	1,1	1,7	2,0	0,88
DS^2	5,5	12	3,4	2,1	0,72	6,6	18	25	0,73
PG	9,9	13	4,7	9,8	3,6	5,3	5,9	5,9	0,94

$F(f_1 = 1, f_2 = N-3, P=99 \%) = 21,2$

Tabelle 4 Berechnete Reststandardabweichungen sowohl für das lineare ($s_{y,1}$) als auch für das quadratische ($s_{y,2}$) Regressionsmodell sowie die Differenz der Varianzen (DS^2) und die daraus resultierende Prüfgröße PG für die Kalibrierung von neun Nitrosaminen für das TD-GC-FAIMS-Gerät.

TD-GC-FAIMS									
	NDMA	NMEA	NDEA	ND-iso-PA	ND-n-PA	NMOR	NPYR	NPIP	NDBA
$s_{y,1}$	0,026	0,046	0,047	0,060	0,079	0,014	0,068	0,091	0,055
$s_{y,2}$	0,013	0,020	0,025	0,028	0,040	0,017	0,080	0,079	0,011
DS^2	0,0017	0,0054	0,0054	0,0093	0,016	0,000038	0,0010	0,012	0,0087
PG	11	14	8,4	12	9,7	0,14	0,15	2,0	66

$F(f_1 = 1, f_2 = N-3, P=99 \%) = 98,5$

Tabelle 5 Übersicht über die Nachweisgrenzen (NWG) und die Bestimmungsgrenzen (BG), berechnet gemäß den Gleichungen 1-3 in Abschnitt 2.1.2, sowie über die relative Standardabweichung (Rel. StA.) für die entwickelte OPTIC-GC-DT-IMS-Methode.

OPTIC-GC-DT-IMS						→ keine Eignung nach TRGS 402
	NWG (ng)/(µg/m³)	BG (ng)/(µg/m³)	Rel. StA.	Arbeitsbereich (ng)/(µg/m³)	Eignung nach TRGS 402	
NDMA	8,0 / 0,68 ^a	27 / 2,3 ^a	13 % ^b	27–30 / 2,3–2,5 ^a	BG > 2 TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
NMEA	2,0 / 0,17 ^a	7,2 / 0,61 ^a	4 % ^b	7,2–30 / 0,61–2,5 ^a	AK < BG ≤ TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
NDEA	1,4 / 0,12 ^a	5,3 / 0,45 ^a	3 % ^b	25,3–30 / 0,45–2,5 ^a	AK < BG ≤ TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
ND-iso-PA	3,1 / 0,26 ^a	11 / 0,91 ^a	5 % ^b	11–30 / 0,91–2,5 ^a	BG > TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
ND-n-PA	2,7 / 0,23 ^a	9,6 / 0,82 ^a	7 % ^b	9,6–30 / 0,82–2,5 ^a	BG > TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
NMOR	2,7 / 0,23 ^a	10 / 0,86 ^a	6 % ^b	10–40 / 0,86–3,4 ^a	BG > TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
NPYR	-	-	-	-	-	
NPIP	3,3 / 0,28 ^a	12 / 1,0 ^a	7 % ^b	12–40 / 1,0–3,4 ^a	BG > TK, Arbeitsbereich außerhalb der Anforderungen	
NDBA	-	-	-	-	-	

^a bezogen auf ein Probenvolumen von 11,8 l

^b berechnet aus 10 Wiederholungsmessungen an Linex-TD-Röhrchen, denen 20 ng einer Nitrosaminmischung in Methanol zugesetzt wurden

che für einzelne Nitrosamine entsprechend dieser Anwendungsbereiche zu verbessern, sodass die Vorteile einer auf thermischer Desorption basierenden, wirtschaftlichen Messtechnik genutzt werden können. Um die Methode gemäß TRGS 402 vollständig zu bewerten, muss zudem die erweiterte Messunsicherheit der Methode berechnet werden.

2.1.4 Lagerstabilität

Die Lagerstabilität wurde, alternativ zur Anreicherung der Probenröhrchen bei hoher Luftfeuchtigkeit (80 %), wie in DIN EN ISO 22065 festgelegt, unter Laborbedingungen (25 °C, LF 40 %) und unter Außenbedingungen (22 bis 25 °C, LF 66 bis

Tabelle 6 Übersicht über die Nachweisgrenzen (NWG) und die Bestimmungsgrenzen (BG), berechnet gemäß den Gleichungen 1 bis 3 in Abschnitt 2.1.2, sowie über die relative Standardabweichung (Rel. StA.) für die entwickelte TD-GC-FAIMS-Methode

TD-GC-FAIMS					
	NWG (ng)/(μg/m ³)	BG (ng)/(μg/m ³)	Rel. StA.	Arbeitsbereich (ng)/(μg/m ³)	Eignung nach TRGS 402
NDMA	0,39 / 0,008 ^a	1,3 / 0,027 ^a	14 % ^b	1,3–4 / 0,027–0,085 ^a	BG ≤ AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
NMEA	0,30 / 0,006 ^a	0,93 / 0,020 ^a	11 % ^b	0,93–4 / 0,020–0,085 ^a	BG ≤ AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
NDEA	0,14 / 0,003 ^a	0,39 / 0,008 ^a	6 % ^b	0,39–4 / 0,008–0,085 ^a	BG ≤ 0,2 AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
ND-iso-PA	0,20 / 0,004 ^a	0,59 / 0,012 ^a	7 % ^b	0,59–4 / 0,012–0,085 ^a	BG ≤ 0,2 AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
ND-n-PA	0,15 / 0,003 ^a	0,45 / 0,009 ^a	7 % ^b	0,45–4 / 0,009–0,085 ^a	BG ≤ 0,2 AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
NMOR	0,27 / 0,006 ^a	0,89 / 0,019 ^a	14 % ^b	0,89–8 / 0,019–0,17 ^a	BG ≤ AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
NPYR	0,70 / 0,015 ^a	2,4 / 0,051 ^a	23 % ^b	2,4–8 / 0,051–0,17 ^a	BG ≤ AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
NPIP	0,52 / 0,011 ^a	1,8 / 0,037 ^a	18 % ^b	1,8–8 / 0,037–0,17 ^a	BG ≤ AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK
NDBA	0,33 / 0,007 ^a	1,1 / 0,023 ^a	17 % ^b	1,1–8 / 0,023–0,17 ^a	BG ≤ AK, Arbeitsbereich BG bis 2 AK

^a bezogen auf ein Probenvolumen von 47,2 l

^b berechnet aus 10 Wiederholungsmessungen an Markes-TD-Röhrchen, die mit 1 ng einer Nitrosaminmischung in Methanol dotiert wurden, nach Ausschluss von zwei Ausreißern

71 %, UV-Einstrahlung) untersucht. Alle mit Nitrosaminen dotierten Probenröhrchen (Markes TD-Röhrchen (Tenax TA, 200 mg, 60/80 Mesh), 0,3 μl 10 mg/l Nitrosamin-Mischung in Methanol und 0,3 μl 10 mg/l interner Standard) wurden mit Swagelok-Kappen verschlossen und nach 3, 7 und 10 Tagen Lagerung mit dem TD-GC-FAIMS-System analysiert. Die Dotiermassen wurden so gewählt, dass sie innerhalb des Arbeitsbereichs der entwickelten Methode lagen. Die Luftfeuchte entsprach der im Labor.

Die Lagerstabilitätstests wurden für die Linex-TD-Probenröhrchen (50 mg Tenax TA, 60/80 Mesh) nach einem ähnlichen Schema durchgeführt: 0,3 μl eines 50 mg/l Nitrosamin-Mischstandards in Methanol wurden auf die Probenröhrchen dosiert, mit Swagelok-Kappen verschlossen und anschließend 7 und 13 Tage unter Laborbedingungen gelagert. Die Linex-TD-Röhrchen bestehen aus Glas, wodurch die am Sorbenz angereicherten Nitrosamine nicht vor UV-Licht geschützt sind. Aus diesem Grund wurden die Probenträger nicht im direkten Sonnenlicht gelagert. Die Messungen wurden nach den jeweiligen Lagerungszeiten mit dem OPTIC-GC-DT-IMS-System durchgeführt.

Obwohl die in der DIN EN ISO 22065 definierten Versuchsbedingungen zur Bewertung der Lagerungsstabilität von Nitrosaminen auf den Markes-TD-Röhrchen nicht genau eingehalten werden konnten, liefern die Ergebnisse einen ersten Hinweis darauf, ob Nitrosaminkonzentrationen auf den Thermodesorptionsröhrchen zwischen der Probenahme und dem Zeitpunkt der Aufarbeitung stabil bleiben und ob somit die Weiterentwicklung einer TD-basierten Analyseverfahren zweckvoll ist. Die Ergebnisse der modifizierten Lagerungsstabilitätstests sind in **Bild 2** dargestellt.

Aus der Lagerung unter Laborbedingungen und unter Außenlagerbedingungen ist kein deutlicher Trend einer Abnahme der Konzentration (geringere Signalintensität) im Laufe der Zeit zu erkennen. Der entgegengesetzte Effekt, das heißt ein Trend zu einer Zunahme der Konzentration (erhöhte Signalintensität) im Laufe der Zeit, tritt insbesondere bei der Außenlagerung und hauptsächlich zwischen dem ersten und dem siebten Lagertag auf. Es ist ein leichter Anstieg der relativen Standardabweichung, d. h.

eine Verschlechterung der Präzision, der Ergebnisse aus den unter Außenbedingungen gelagerten Probenröhrchen im Vergleich zur Lagerung im Labor zu beobachten.

Eine Einschränkung dieser Versuchsreihe besteht darin, dass die tatsächlichen Lager- und Transportbedingungen nur in begrenztem Umfang simuliert werden können. Für die Zwecke der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen kann jedoch in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Proben auf dem mit Swagelok-Kappen verschlossenen Markes-Probenträger ausreichend stabil bleiben.

Eine Auswertung der auf den Linex-Probenröhrchen nach 13 Tagen Lagerung analysierten Nitrosamin-Signale war aufgrund einer starken Signalverbreiterung und des vollständigen Signalverlusts der Leitsubstanz NDMA nicht realisierbar. Zwar sind die Swagelok-Verschlüsse geeignet, um die Anreicherung von Verunreinigungen aus der Umgebungsluft auf dem Sorbenz des Probenröhrchens zu verhindern, doch ist eine stabile Lagerung der Analyten auf den Linex-TD-Röhrchen nicht möglich. Es wird angenommen, dass die UV-Durchlässigkeit des Glasmaterials der Röhrchen bei dieser Beobachtung eine entscheidende Rolle spielt, da sich Nitrosamine unter UV-Licht abbauen.

2.2 Artefaktbildung

Um das Risiko der Artefaktbildung auf dem Tenax TA-Probenröhrchen zu bewerten, wurden zwei Ansätze verfolgt:

1. Überprüfung, ob bestimmte Filtermaterialien, die zur Abtrennung von Vorläufersubstanzen eingesetzt werden, auch die Nitrosamin-Analyten zurückhalten,
2. Überprüfung, ob die auf Probenröhrchen dotierten sekundären Amine in die entsprechenden Nitrosamine umgewandelt werden, wenn sie stickoxidhaltiger Luft unterschiedlicher Konzentrationen ausgesetzt werden.

Die Auswahl der Filtermaterialien basierte weitgehend auf einem österreichischen Patent (Nr. 523589 A2) [20]. Dieses beschreibt die Verwendung eines gekühlten Impingers, der eine 1,0- bis 3,5-prozentige Säurelösung aus Ascorbinsäure, Amidosulfonsäure und Phosphorsäure enthält, sowie eines mit Säure imprä-

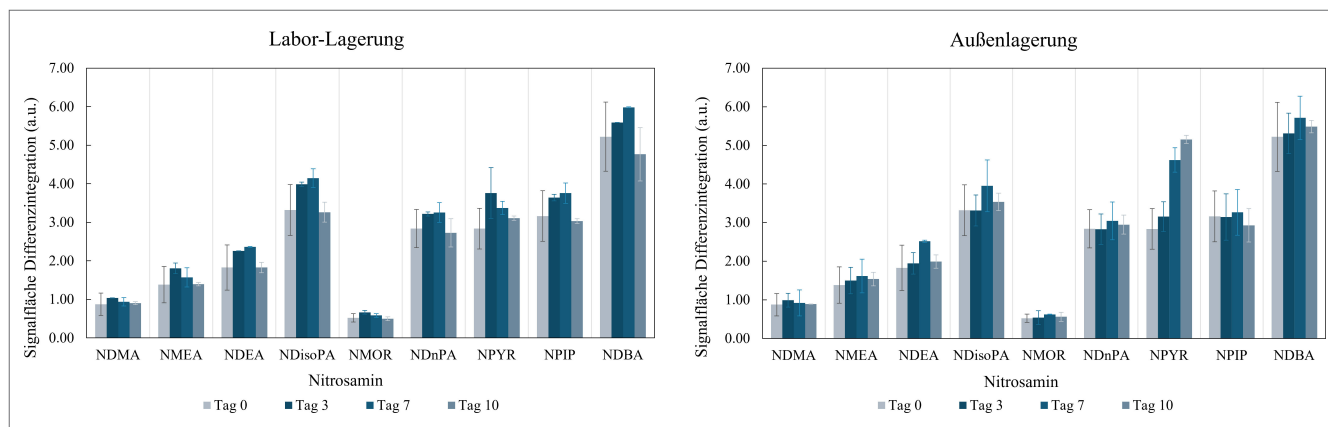


Bild 2 Signalwerte für Nitrosamine, aufgetragen gegen die untersuchte Lagerungsdauer unter Labor- und Außenlagerbedingungen. Grafik: Jana Hinz

nierten Planfilters zum Abscheiden von Vorläufersubstanzen (Amine). Wie zuvor von Werner et al. [1] beschrieben, wurden auch Röhrchen, die ein für die Anreicherung von Aminen geeignetes Sorbenz enthalten (ADS-Röhrchen, Fa. Dräger), als Vorfilter ausgewählt. Schließlich wurden feste Amidosulfonsäure, die sich in den ThermoSorb-N-Kartuschen [8] als besonders wirksamer Aminfänger erwiesen hat, sowie ein Aluminosilikat-Zeolith-Molsieb (im Folgenden Molsieb) ausgewählt, um in dieser Untersuchung als Filtermaterial evaluiert zu werden.

2.2.1 Vorfilter

Ein Kalibriergasgenerator (Fa. Schumann Analytics), bestückt mit den repräsentativen reinen Nitrosamin-Standards NDMA und NDEA, wurde verwendet, um die mit verschiedenen Vorfiltern ausgestatteten Probenröhrchen den im Luftstrom vorhandenen Analyten auszusetzen. Zwei Thermodesorptionsröhrchen wurden in Reihe geschaltet, um einem möglichen Durchbruch zu begegnen, und für jedes untersuchte Filtermaterial wurden eine Dreifachbestimmung sowie eine Referenzmessung ohne Filter durchgeführt. Die Probenröhrchen wurden mit 3 ng absoluter Masse des internen Standards dotiert. Für die Molsieb- und Aminosäurefilter wurden leere thermische Desorptionsröhrchen aus Edelstahl mit 100 bis 300 mg der Filtermaterialien befüllt und durch ein feinmaschiges Edelstahlsieb fixiert.

Um zu überprüfen, ob in der Luft befindliche sekundäre Amine von den Filtermaterialien zurückgehalten werden, wurde über den Kalibriergasgenerator Morpholingas erzeugt. Ein Impinger mit einer 3-prozentigen Säurelösung aus Ascorbinsäure, Amidosulfonsäure und Phosphorsäure, ein mit Säure imprägnierter Planfilter und ein ADS-Röhrchen wurden jeweils an einen mit speziellem Silikagel (Fa. Dräger) gefüllten ADS-Probenträger angeschlossen und für jede der drei Wiederholungsmessungen mit etwa 21 µg absoluter Masse Morpholin beladen. Die Analyten wurden mit 2,5 ml 2-prozentiger KOH-Lösung in Methanol von den Probenträgern desorbiert und mit 20 µL internem Standard (Dibutylamin in Methanol) versetzt. Das Eluat wurde in einen mit einer Rtx-Amin-Säule (30 m × 0,25 mm × 1 µm, Restek) ausgestatteten Perkin Elmer Clarus 500 GC-Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD) injiziert.

Während die Signale der Analyten NDMA und NDEA (absolute vom Kalibriergasgenerator ausgegebene Masse: jeweils 14,1 ng, berechnet aus den eingestellten Durchflussraten und den gemessenen Permeationsraten) bei den filterlosen Referenzmes-

sungen nachgewiesen werden konnten, ließen sich bei Verwendung des Impingers, des ADS-Röhrchens und der Molsiebfilter keine signifikanten Nitrosaminsignale nachweisen. Bei Verwendung der säureimprägnierten Planfilter konnten durchschnittlich 12 beziehungsweise 3 % NDMA und NDEA zurückgewonnen werden (Mittelwert einer Doppelbestimmung). Auch die reine Amidosulfonsäure zeigte einen signifikanten Verlust der Nitrosaminanalyten durch Abscheidung am Filtermaterial. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit der Untersuchung von Filtermaterialien, die durch Meichsner et al. im Rahmen einer vorherigen Veröffentlichung durchgeführt wurden [2].

Bei der Evaluierung des Impingers, des ADS-Röhrchens und der säureimprägnierten Planfilter hinsichtlich ihres Potenzials, Vorläufersubstanzen abzuscheiden, erwiesen sich der Impinger und das ADS-Röhrchen als geeignet, einen Durchbruch des Amins Morpholin auf den Probenträger vollständig zu verhindern. Beim Planfilter wurden bei drei Wiederholungsmessungen 4,6 % des zugesetzten Analyten bei einer Messung und 14 % bei einer zweiten Messung (Mittelwerte einer Doppelinjektion) wiedergefunden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Einsatz von Vorfiltern für die Luftprobenahme von Nitrosaminen als unwirksam eingestuft. In der nachfolgenden Messreihe zur Evaluierung der Artefaktbildung unter Stickoxid-Einfluss wurden daher keine Filter verwendet. Vorfilter besitzen zwar das Potenzial, Vorläufersubstanzen wie sekundäre Amine (z.B. Morpholin) abzuscheiden. Sie haben jedoch einen zu großen Einfluss auf die Probenahme der Nitrosamine, um bei diesen Gefahrsstoffmessungen wirksam eingesetzt zu werden.

2.2.2 Artefaktbildung unter Stickoxid-Einfluss

Um stickoxidhaltige Luft in definierten Konzentrationen bei festgelegten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten zu erzeugen, wurde eine Prüfgasstrecke aufgebaut. Der Aufbau besteht aus einem isolierten Glasrohr, dem Stickoxid-Prüfgase über Dosierpumpen in einem NO:NO₂-Verhältnis von 1:1 kontrolliert zugeführt werden. Die zur Verdünnung der Prüfgase verwendete Luft wurde temperiert und befeuchtet, indem der Luftstrom durch ein mit Wasser gefülltes Rohr geleitet wurde. Zur Überwachung von Feuchte, Temperatur und Stickoxidkonzentrationen wurden ein Feuchte- und Temperaturmessgerät (ALMEMO-Datenlogger mit kapazitivem Feuchtesensor FHA 646, Fa. Ahlborn Mess- und Regelungstechnik) sowie zwei Echtzeit-Messsysteme

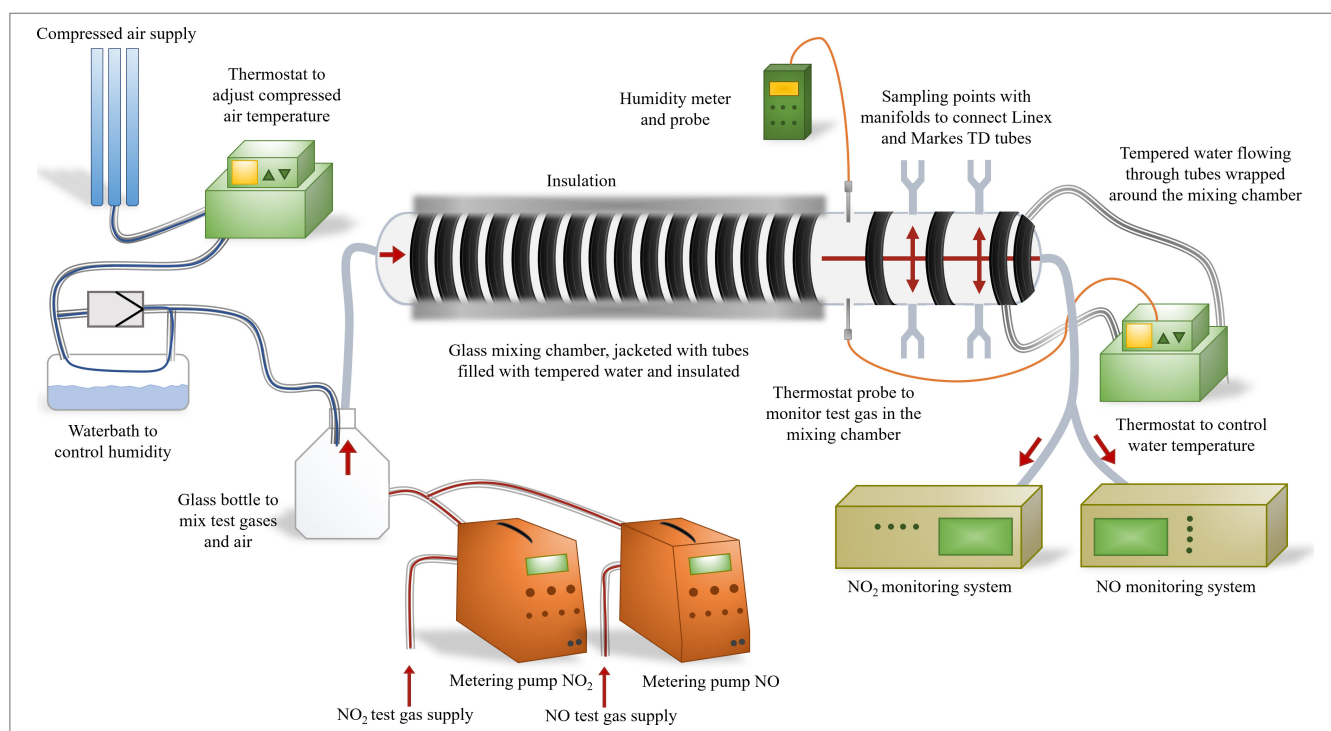


Bild 3 Schematische Übersicht über die errichtete Prüfgasstrecke, Systemkomponenten: Druckluftversorgung, Thermostat zur Regulierung der Drucklufttemperatur, Wasserbad zur Feuchtigkeitskontrolle, Flasche zur Mischung der eingespeisten Gasstandards, Dosierpumpen, isolierte Prüfgasstrecke mit Entnahmestellen, Feuchtemesser, Thermostat zur Kontrolle der Prüfgasstreckentemperatur und Stickoxidkonzentration-Überwachungssysteme. Grafik: Jana Hinz

für Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (Airyx ICAD-NOx-200D-M und Eco Physics CLD 700 AL) in den Gasstrom integriert. Eine schematische Darstellung ist in **Bild 3** zu sehen.

An vier Messtagen wurden vier Probenröhrchen für das TD-GC-FAIMS-System (jeweils zwei in Reihe geschaltete TD-Röhrchen aus Edelstahl, Tenax TA 60/80 Mesh, 200 mg) und drei Probenröhrchen für das OPTIC-GC-DT-IMS-System (Linex-TD-Röhrchen, Tenax TA 60/80 Mesh, 50 mg, mit Glaswolle fixiert) bei fünf verschiedenen Stickoxidkonzentrationen (0,2, 0,5, 1, 2 und 4 ppm) beprobt. Laut der technischen Regel für Gefahrstoffe 900 [21] beträgt der Arbeitsplatzgrenzwert für Stickstoffmonoxid 2 ppm mit einem Überschreitungsfaktor von 2 für maximal 15 Minuten. Für Stickstoffdioxid liegt der Grenzwert bei 0,5 ppm mit einem Überschreitungsfaktor von 2 für maximal 15 Minuten. Die gewählten Stickoxidkonzentrationen spiegeln diese Vorschriften wieder.

Markes-Thermodesorptionsröhrchen wurden vor der Probenahme mit jeweils 3 ng und Linex-Thermodesorptionsröhrchen mit jeweils 20 ng der absoluten Masse der repräsentativen Amine Diethylamin (DEA), Diisopropylamin (D-iso-PA) und Morpholin (MOR) dotiert. Bei jeder Messung wurden für beide Messsysteme Blindproben in Form von unbelegten Probenröhrchen einbezogen. Beide Arten von TD-Röhrchen wurden an Gilian LFS-113-Probenahmepumpen (Fa. Sensidyne) mit einer eingestellten Durchflussrate von 100 ml/min angeschlossen. Die Probenahmedauer betrug 2 Stunden (12 l Probenvolumen) für die Markes-Probenröhrchen und 1,5 Stunden (9 l Probenvolumen) für die Linex-Probenröhrchen, um einen Durchbruch zu vermeiden.

Angestrebt wurde eine konstante Luftfeuchtigkeit von circa 50 %, die tatsächlichen Werte lagen jedoch zwischen 48,5 und

64,2 %. Die Temperatur des Testgases wurde für alle Messungen auf einen Bereich zwischen 21,3 und 23,8 °C eingestellt.

Die Belegung der Sekundäramine Diethylamin, Diisopropylamin und Morpholin auf die Probenträger wurden so gewählt, dass Nitrosaminkonzentrationen nach 100-prozentiger Umwandlung aus dem Amin innerhalb des Kalibrierbereichs liegen.

Die N-Nitrosierung gilt als relevantester Pfad der N-N-Bindungsbildung. Nitrosoniumionen (NO^+) aus der in der Prüfgasstrecke erzeugten, stickoxidhaltigen Luft werden einem nukleophilen Angriff durch eine NH-haltige Verbindung, beispielsweise die auf die Probenröhrchen aufgetragenen sekundären Amine, gemäß der folgenden Gleichung unterzogen [22]:



Ein Mol sekundäres Amin (R'RNH) wird durch die Reaktion mit einem Nitrosierungsmittel in ein Mol des entsprechenden Nitrosamins (R'RNNO) umgewandelt. Unter Berücksichtigung der Molmassen lässt sich die maximale Masse der Nitrosamine, die aus den den Probenröhrchen zugesetzten sekundären Aminen entstanden sind, gemäß folgender Gleichung berechnen:

$$m(\text{R'RNNO})_{\max} = \frac{m(\text{R'RNH})_{\text{spiked}} \cdot M(\text{R'RNNO})}{M(\text{R'RNH})} \quad (2)$$

mit

$m(\text{R'RNNO})_{\max}$ = Höchstmenge an in situ gebildeten Nitrosaminen auf dem Probenträger (ng)

$m(\text{R'RNH})_{\text{spiked}}$ = Menge des auf den Probenträger aufdotierten sekundären Amins (3 ng für Markes-Probenträger und 20 ng für Linex-Probenträger)

$M(\text{R'RNNO})$ = Molmasse des Nitrosamins (g/mol)

$M(\text{R'RNH})$ = Molmasse des sekundären Amins (g/mol).

Tabelle 7 Übersicht über die maximalen Mengen an Nitrosaminen, die sich bei definierten aufdotierten Mengen an Vorläufersubstanzen auf dem Proben-träger bilden können.

Proben-träger	Jeweilige aufdotierte Masse DEA, D-iso-PA und MOR (ng)	Masse NDEA bei 100 % Umsetzung (ng)	Masse ND-iso-PA bei 100 % Umsetzung (ng)	Masse NMOR bei 100 % Umsetzung (ng)
Markes	3	4	4	4
Linex	20	28	26	27

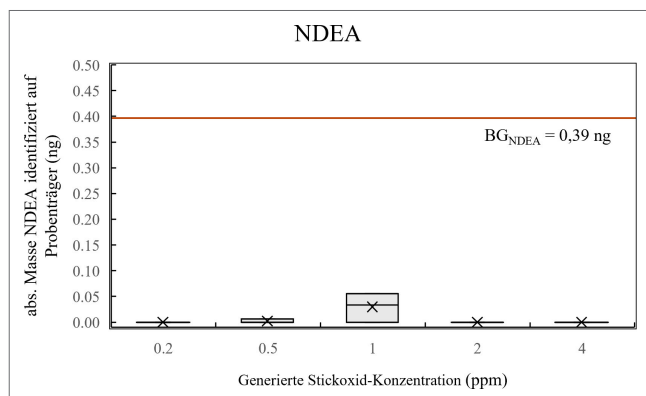


Bild 4 Übersicht über die absoluten Massen von NDEA, gebildet aus auf die Markes-Proben-träger aufdotiertem Diethylamin. Bei Stickoxidkonzentrationen in der Luft von 0,2, 2 und 4 ppm wurde kein Signal festgestellt. Grafik: Jana Hinz

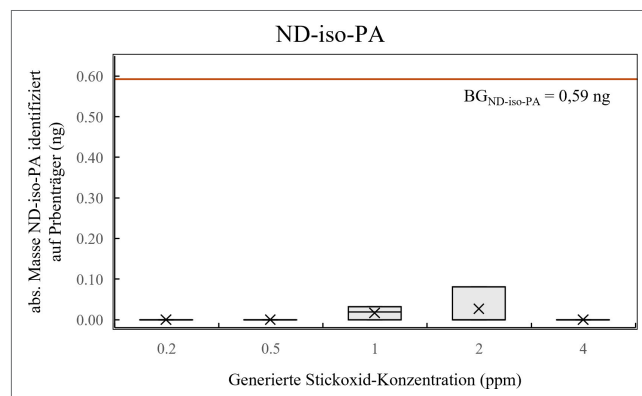


Bild 5 Übersicht über die absoluten Massen von ND-iso-PA, gebildet aus auf die Markes-Proben-träger aufdotiertem Di-iso-propylamin. Bei Stickoxidkonzentrationen in der Luft von 0,2, 0,4 und 4 ppm wurde kein Signal festgestellt. Grafik: Jana Hinz

Dies führt zu den in **Tabelle 7** aufgeführten maximalen Nitrosaminmengen, die auf dem Proben-träger durch die Reaktion von Vorläufersubstanzen entstehen können.

Unter der Voraussetzung, dass der quantifizierbare Bereich der in dieser Arbeit verwendeten TD-GC-IMS-Methoden nicht überschritten wird, lässt sich der Einfluss einer steigenden NO_x-Konzentration bis zur doppelten Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwerts für beide untersuchten Proben-träger bewerten.

Unter Verwendung der Markes-Proben-träger konnte keine Artefaktbildung oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt werden. Identifizierte NDEA, ND-iso-PA und NMOR Signale zeigen zudem keinen Anstieg mit zunehmender Stickoxidkonzentration. Insbesondere wurde bei den Messungen bei 4 ppm kein Signal festgestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Markes-Proben-träger ist in **Bild 4**, **Bild 5** und **Bild 6** dargestellt.

Laut der TRGS 900 [21] liegen die Arbeitsplatzgrenzwerte für Diethylamin und Morpholin im mg/m³-Bereich, was bedeutet, dass bei solchen Expositionswerten eine deutlich höhere Menge an Vorläufersubstanzen auf dem Proben-träger vorhanden sein kann. Diese Annahme birgt die Problematik, dass die Umwandlung großer Mengen Vorläufersubstanzen die Messung der Nitrosaminkonzentrationen am Arbeitsplatz verfälscht. Zudem wirken sich hohe Aminkonzentrationen am Messstandort auch auf die ThermoSorb-N-Proben-träger aus. Der in den ThermoSorb-N-Kartuschen enthaltene Amin-Komplexbildner kann, wie Experimente tendenziell bestätigen, bei hohen Konzentrationen flüchtiger Amine seine Kapazitätsgrenze erreichen, was zur Deaktivierung der artefakthemmenden Eigenschaften führt [1].

Bei der OPTIC-GC-DT-IMS-Messmethode wurden größere Mengen der Vorläuferamine auf die Linex-Röhrchen dotiert, um dem Arbeitsbereich zu entsprechen. Dies erhöht das Risiko der Artefaktbildung unter dem Einfluss von NO_x-haltiger Luft, wie die Ergebnisse in **Bild 7**, **Bild 8** und **Bild 9** zeigen.

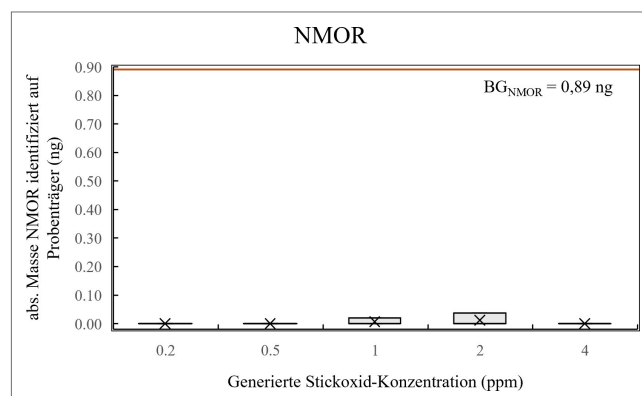


Bild 6 Übersicht über die absoluten Massen von NMOR, gebildet aus auf die Markes-Proben-träger aufdotiertem Morpholin. Bei Stickoxidkonzentrationen in der Luft von 0,2, 0,4 und 4 ppm wurde kein Signal festgestellt. Grafik: Jana Hinz

Die Signale der artefiziell gebildeten Nitrosamine NDEA und NMOR konnten in den resultierenden DT-IMS-Spektren eindeutig nachgewiesen und quantifiziert werden. Es lässt sich ein annähernder Trend der nachgewiesenen Mengen mit steigender Stickoxidkonzentration erkennen. Für NDEA entspricht der höchste Messwert einer Diethylamin-Umwandlung von 94 % und für NMOR einer Morpholin-Umwandlung von 93 %.

Eine mögliche Schlussfolgerung ist die Identifizierung des Vorhandenseins von nitrosierbaren Vorläufersubstanzen als den entscheidenden Faktor bei der Probenahme mit Tenax TA-Sorbent. Wenn die Aminkonzentrationen in der Luft am Messstandort durch Vorversuche als vernachlässigbar eingestuft werden können, wird eine TD-basierte Analyse von Nitrosaminen möglich und die Vorteile einer IMS-basierten Methode, wie der löse-

mittelfreie Betrieb, kürzere Probenahmezeiten und der allgemein geringere Aufwand bei der Probenvorbereitung, zugänglich.

2.3 Gefahrstoffmessungen unter Tage

An einem untertägigen Messstandort wurden Markes Tenax TA-TD-Röhrchen (200 mg, 60/80 Mesh) neben Standard-ThermoSorb-N-Kartuschen zur Probenahme in Hohlräumen eines Salzbergwerks eingesetzt, das zur Lagerung von nicht bergbaubezogenen Abfällen genutzt wird. Drei verschiedene Vorfilter – ein ADS-Adsorptionsröhrchen (Fa. Dräger), ein mit einer 3-prozentigen Säurelösung aus Ascorbinsäure, Amidosulfonsäure und Phosphorsäure gefüllter Impinger sowie ein säureimprägnierter Planfilter – wurden jeweils an zwei hintereinander geschaltete Probenträger angeschlossen, um ihre Fähigkeit zur Bindung von Vorläufersubstanzen wie sekundären Aminen aus Luft und Staub zu bewerten. Die Probenahme wurde für jeden Vorfilter und für Probenträger ohne Vorfilter sowohl in staubenden als auch in nicht-staubenden Bereichen des Bergwerks in Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Probenahme erfolgte für jede Kombination aus TD-Röhrchen und Filter bei einer Pumpendurchflussrate von 100 ml/min über zwei Stunden, was einem Probenahmevolumen von 12 l entspricht. Für die Probenahme wurden jeweils zwei Probenträger in Reihe geschaltet, um einem Durchbruch zu begegnen.

Die ThermoSorb-N-Kartuschen wurden gleichzeitig wie in der Einleitung beschrieben gemäß der DGUV Information 213-523 beprobt [6].

Lediglich NDMA konnte in den am untertägigen Messstandort genommenen Luftproben zuverlässig nachgewiesen werden.

Obwohl Vorversuche unter Laborbedingungen (Atmosphärendruck, Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit von ca. 50 %) ein Durchbruchvolumen von Tenax TA von 236 l/g ergaben, wurde bei den unter Tage eingesetzten Probenahmegegeräten ein Durchbruch in das nachgeschaltete TD-Röhrchen beobachtet. Aus diesem Grund wurden die ermittelten NDMA-Konzentrationen bei der Probenröhrchen addiert.

Im nicht-staubenden Bereich des Messstandorts wurden NDMA-Luftkonzentrationen zwischen 0,66 und 1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ohne Vorfilter und 0,37 bis 0,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei den Probenträgern mit vorgeschalteten Planfiltern festgestellt. Die Ergebnisse für die Impinger-Filter und ADS-Röhrchen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für NDMA bei einem Probenvolumen von 12 l. Die nicht quantifizierbare NDMA-Konzentration bei Verwendung dieser beiden Filter stimmt mit den in Abschnitt 2.2 dargestellten Erkenntnissen überein, dass auch Nitrosamine auf dem verwendeten Filtermaterial zurückgehalten werden. Die Ergebnisse der Messungen ohne vorgeschaltete Filter stimmen gut mit denen der Parallelmessungen unter Verwendung der ThermoSorb-N-Kartuschen überein, die eine Nitrosaminkonzentration zwischen 0,62 und 0,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ergaben. Bei beiden Messtechniken lagen die Ergebnisse außerhalb des Kalibrierbereichs.

Im staubbelasteten Bereich des Messstandorts wurde, verglichen mit den Ergebnissen ohne Vorfilter im staubarmen Bereich, eine etwas höhere durchschnittliche NDMA-Konzentration von 1,1 bis 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt. Dies steht im Einklang mit der Einschätzung, dass der Staub unter Tage eine Quelle für Nitrosaminbelastung darstellen kann. Mit einem vorgeschalteten Planfilter wurde der Einfluss der erhöhten Staubkonzentrationen gemindert, und die Ergebnisse ähneln denen, die für den staubarmen

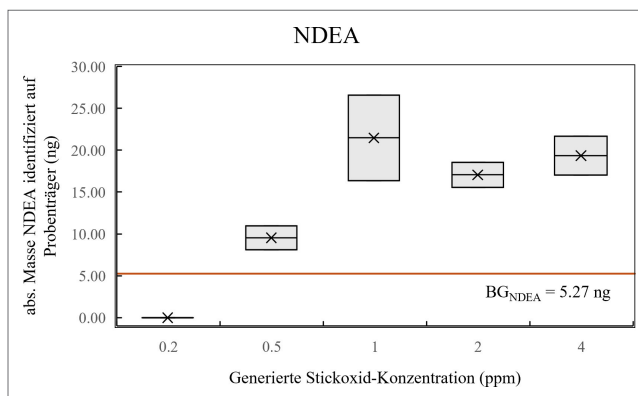


Bild 7 Übersicht über die absoluten Massen von NDEA, gebildet aus auf den Linex-Probenträger aufdotiertem Diethylamin. Bei einer Stickoxidkonzentration in der Luft von 0,2 ppm wurde kein Signal festgestellt.

Grafik: Jana Hinz

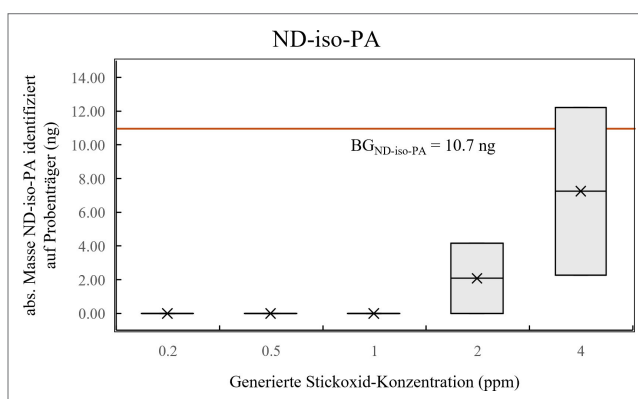


Bild 8 Übersicht über die absoluten Massen von ND-iso-PA, gebildet aus auf den Linex-Probenträger aufdotiertem Di-iso-propylamin. Bei Stickoxidkonzentrationen in der Luft von 0,2, 0,4 und 1 ppm wurde kein Signal festgestellt. Grafik: Jana Hinz

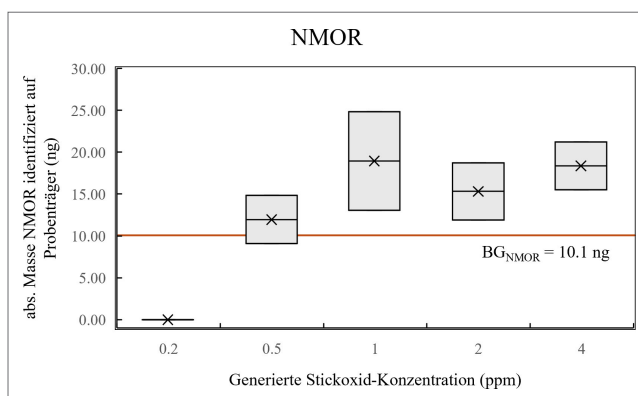


Bild 9 Übersicht über die absoluten Massen von NMOR, gebildet aus auf den Linex-Probenträger aufdotiertem Morpholin. Bei einer Stickoxidkonzentration in der Luft von 0,2 ppm wurde kein Signal festgestellt.

Grafik: Jana Hinz

Bereich erzielt wurden: Die auf den entsprechenden Probenträgern analysierten NDMA-Konzentrationen lagen zwischen 0,35 und 0,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Vorläufersubstanzen im staubbelasteten Bereich in höheren Konzentrationen vorhanden sein können. Die Überwachung von Randparametern wie Ammoniak, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid

deutete darauf hin, dass dies der Fall war: Im staubarmen Bereich der Messstelle unter Tage lagen die Stickoxidkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. In den staubbelasteten Bereichen ergaben die direktanzeigende Messungen eine NO-Konzentration von $1,13 \text{ mg/m}^3$ (0,94 ppm) und eine NO_2 -Konzentration von $0,33 \text{ mg/m}^3$ (0,17 ppm). Die Ammoniakkonzentration war mit 3 mg/m^3 für den staubarmen und $3,2 \text{ mg/m}^3$ für den staubbelasteten Messstandort in etwa gleich für beide Bereiche. Zwar wurde die vorsichtige Einschätzung getroffen, dass Amin-Vorläufersubstanzen einen größeren Einfluss auf die Artefaktbildung auf dem Tenax TA-Probenträger haben als die Stickoxidkonzentration, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Probenahme am staubbelasteten Messstandort aufgrund erhöhter Vorläuferkonzentrationen ein erhöhtes Potenzial für die Artefaktbildung besteht.

Hinsichtlich der Ergebnisse der Messreihe zur Bildung von Nitrosaminen aus Vorläufersubstanzen unter dem Einfluss von stickoxidhaltiger Luft sowie die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der filterfreien Probenahme mit der TD-GC-FAIMS- und der GC-TEA-Methode kann davon ausgegangen werden, dass am Messstandort eine vernachlässigbare Menge an Vorläufersubstanzen vorhanden war, oder dass anwesende Vorläufersubstanzen insgesamt den gleichen Einfluss auf beide Analysemethoden hatten [1, 2, 16, 17, 19, 21, 22].

3 Zusammenfassung

Die GC-TEA-Methode in Kombination mit der Probenahme mittels ThermoSorb-N-Kartuschen, die den aktuellen Stand der Technik darstellt und deren Eignung nach der TRGS 402 bestätigt ist, ermöglicht dank des stickstoffselektiven Detektors und eines hohen möglichen Probenvolumens eine hochempfindliche Bestimmung der Nitrosaminkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz. Gleichzeitig ist diese Technik mit einem erhöhten Aufwand bei der Probenvorbereitung verbunden. Das Ziel der Anwendung der TD-GC-IMS-Technik auf die Fragestellung der Nitrosaminbelastung an untertägigen Arbeitsplätzen bestand darin, eine Methode zu entwickeln, die ebenso nachweisstark ist, jedoch weniger arbeitsintensiv und, ferner, ohne den Einsatz von Lösemitteln und Einmal-Probenkartuschen aus Plastik auskommt.

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass die entwickelte TD-GC-FAIMS-Methode unter alleiniger Berücksichtigung der erreichten Berufsgenossenschaften als bedingt geeignet für die Überwachung der Akzeptanzkonzentration für Nitrosamine gemäß TRGS 402 und TRGS 552 eingestuft werden kann. Bei geringem oder keinem Vorkommen von nitrosierbaren Vorläufersubstanzen wie sekundären Aminen ist eine artefaktfreie Nitrosaminanalyse selbst bei hohen Stickoxidkonzentrationen oberhalb der Arbeitsplatzgrenzwerte möglich. Dazu ist es notwendig, die Stickoxidkonzentrationen im Messbereich direktanzeigend zu überwachen und durch den parallelen Einsatz entsprechender Probenträger die Aminkonzentration in der Luft am Messstandort zu bestimmen. Diese Einschätzung wird durch die Ergebnisse realer Probenahmen unter Tage und den Vergleich mit dem Stand der Technik vorläufig bestätigt. Besonders relevant sind die Erkenntnisse zur Effizienz von Vorfiltern, die einen deutlichen Verlust der Analyten während des Probenahmevorgangs zeigen.

Es bestehen allerdings Vorbehalte hinsichtlich des Durchbruchverhaltens der Analyten unter realen Probenahmebedingungen und den tatsächlichen Lagerbedingungen der Probenröh-

chen, insbesondere bei der Methode, die das OPTIC-GC-DT-IMS-Analysesystem verwendet.

Auf der Grundlage der Ergebnisse scheint die Weiterentwicklung und Optimierung der TD-GC-FAIMS-Analysemethode unter engerer Einhaltung der Richtlinien DIN EN ISO 22065 und TRGS 402 zweckdienlich. In Ermangelung eines unmittelbaren praktischen Nutzens liefern die erzielten Ergebnisse relevante Erkenntnisse, die die Grundlage für zukünftige Bemühungen zur Entwicklung einer sensitiven, wirtschaftlichen und nachhaltigen Nitrosamin-Analysemethode auf Basis der Thermodesorption bilden können.

DANKSAGUNG

Anastasia Martiny und Lisa Greive vom Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) wird für die große technische und fachliche Unterstützung beim Aufbau der Prüfgasstrecke und der Durchführung der Messungen gedankt.

LITERATUR

- [1] Werner, S.; Koob, M.; Giesen, J.; Hüppe, B.; Engel, C.: N-Nitrosaminbelastung unter Tage – Einsatz von ThermoSorb-N-Adsorptionskartuschen im Bergbau und den Bereichen der Entsorgung, Gefahrstoffe – Reinhaltg. Luft 10 (2024) 233-239.
- [2] Meichsner, S.L.; Neumann, V.; Giesen, J.: N-Nitrosaminbelastung unter Tage – Einsatz von ThermoSorb-N-Adsorptionskartuschen im Bergbau und den Bereichen der Entsorgung – Teil 2, Gefahrstoffe – Reinhaltg. Luft 2 (2026) 25-30.
- [3] Breuer, D.; Van Gelder, R.: Nitrosamine in Arbeitsbereichen-ein gelöstes Problem?, Gefahrstoffe – Reinhaltg. Luft 1/2 (2001) 49-55. <https://www.researchgate.net/publication/237600923>.
- [4] Ausschuss für Gefahrstoffe, Technische Regeln für Gefahrstoffe 552 Krebs erzeugende N-Nitrosamine der Kat 1A und 1B, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2018.
- [5] Ausschuss für Gefahrstoffe, Technische Regeln für Gefahrstoffe 910 Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2014.
- [6] Werner, S.: Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosaminen (DGUV Information 213-523), Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, 2021.
- [7] National Institute of Safety and Health, Nitrosamines – Method 2522, NIOSH Manual of Analytical Methods, 1994.
- [8] Rounbehler, D.P.; Reisch, J.W.: Method and apparatus for extraction of airborne N-nitroso compounds without artifact formation, 4249904, 1979. <https://patents.justia.com/patent/4249904>.
- [9] Helmig, D.; Vierling, L.: Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax TR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases, Anal. Chem. 67 (1995) 4380-4386. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [10] Eiceman, G.A.; Karpas, Z.: Ion Mobility Spectrometry, CRC Press, 2005.
- [11] Parastar, H.; Weller, P.: Towards greener volatilities: Is GC-IMS the new Swiss army knife of gas phase analysis?, TrAC – Trends in Analytical Chemistry 170 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117438>.
- [12] DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze, DIN EN ISO 22065:2021-02 Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen, German Institute for Standardisation, DIN Media 2021.
- [13] Ausschuss für Gefahrstoffe, Technische Regeln für Gefahrstoffe 402 Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2023.

- [14] DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze, DIN EN 1540:2022-02 Exposition am Arbeitsplatz – Terminologie, German Institute for Standardisation, DIN Media 2022.
- [15] Normenausschuss Materialprüfung, DIN 32645:2008–11 Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung, DIN Media 2008.
- [16] Manura, J.J.: Calculation and Use of Breakthrough Volume Data, Scientific Instrument Services by Adaptas (1999). <https://www.sisweb.com/index/referenc/resin10.htm>.
- [17] Billedeau, S.M.; Thompson, H.C.: Evaluation of Porous Polymer Traps for Analysis of four Volatile N-Nitrosamines using Thermal Desorption Injection Coupled with a Gas Chromatograph – Thermal Energy Analyser, J. Chromatogr. 393 (1987) 367-376.
- [18] Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie: Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [19] Vautz, W.; Franzke, J.; Zampolli, S.; Elmi, I.; Liedtke, S.: On the potential of ion mobility spectrometry coupled to GC pre-separation – A tutorial, Anal. Chim. Acta 1024 (2018) 52-64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.052>.
- [20] Europäisches Patentamt, Österreichische Patentanmeldung AT 523589 A2 2021-09-15 Persönliches Sicherheitsüberwachungssystem und ein darin angewendetes Verfahren, 523589, 2021.
- [21] Ausschuss für Gefahrstoffe, Technische Regeln für Gefahrstoffe Arbeitsplatzgrenzwerte TRGS 900, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2026. www.baua.de/ags.
- [22] López-Rodríguez, R.; McManus, J.A.; Murphy, N.S.; Ott, M.A.; Burns, M.J.: Pathways for N-Nitroso Compound Formation: Secondary Amines and beyond, Org. Process Res. Dev. 24 (2020) 1558-1585. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00323>.

Jana Hinz, M.Sc.

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach.

Dipl.-Chem. Silke Werner,

Jana Dospil, M.Sc.

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Dr. rer. nat. Shari Lorraine Meichsner

Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), Bochum.

PD Dr. Ursula Telgheder

Universität Duisburg-Essen, Fakultät Chemie, Essen.

Prof. Dr. Michaela Wirtz

Hochschule Landshut, Landshut.