

Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäurebutylester

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Meßprinzip	Gaschromatographie
Abgeschlossen im	Juli 1992

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Gehaltes an den Acrylsäureestern in der Luft werden definierte Luftvolumina mit Hilfe einer batteriebetriebenen Pumpe durch ein Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die adsorbierten Acrylsäureester werden mit Schwefelkohlenstoff eluiert, gaschromatographisch von anderen Kohlenwasserstoffen und störenden Luftbestandteilen getrennt und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt mit Hilfe eines internen Standards (n-Tetradecan), der der Desorptionslösung zugesetzt wird.

Präzision: Standardabweichung (rel) $s = 1,5\%$
Strebereich $u = 3,5\%$
bei der Konzentration an Acrylsäuremethyl- und -ethylester von 5 ml/m^3 und -butylester von 10 ml/m^3 in Luft und $n = 10$ Bestimmungen

Nachweisgrenze: $0,1 \text{ ml/m}^3$ für Acrylsäuremethyl- und -ethylester (entspr. $0,4 \text{ mg/m}^3$) und $0,05 \text{ ml/m}^3$ für Acrylsäurebutylester (entspr. $0,2 \text{ mg/m}^3$) bezogen auf ein Probeluftvolumen von 25 l

Überführungsrate: $\eta = 0,84$ (84%) für Acrylsäuremethylester
 $\eta = 0,87$ (87%) für Acrylsäureethylester
 $\eta = 0,90$ (90%) für Acrylsäurebutylester

Probenahmeempfehlung: Probenahmedauer: 8 Stunden
Probenahmenvolumen: 25 l

Acrylsäuremethylester



ist eine farblose Flüssigkeit (Kp. 80 °C, Dampfdruck 93 mbar bei 20 °C, Molmasse 86,09 g/mol, Dichte 0,956 g/ml) mit wahrnehmbarem Geruch und wirkt stark reizend auf Haut, Augen und Atemwege. Der MAK-Wert beträgt 5 ml/m³ (1991).

Acrylsäureethylester



ist eine farblose Flüssigkeit (Kp. 99 °C, Dampfdruck 39 mbar bei 20 °C, Molmasse 100,12 g/mol, Dichte 0,924 g/ml) mit wahrnehmbarem Geruch und wirkt stark reizend auf Haut, Augen und Atemwege. Der MAK-Wert beträgt 5 ml/m³ (1991).

Acrylsäurebutylester



ist eine farblose Flüssigkeit (Kp. 145 °C, Dampfdruck 5,3 mbar bei 20 °C, Molmasse 128,17 g/mol, Dichte 0,894 g/ml) mit wahrnehmbarem Geruch und wirkt stark reizend auf Haut, Augen und Atemwege. Der MAK-Wert beträgt 10 ml/m³ (1991).

Die Acrylsäureester werden zur Herstellung von Kunststoffen, Kunststoffdispersionen und Lackrohstoffen verwendet. Sie sind durch Licht, Wärme oder peroxidische Katalysatoren leicht polymerisierbar.

Autoren: *W. Merz, W. Krämer*
Prüfer: *H. Muffler*

Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäurebutylester

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Meßprinzip	Gaschromatographie
Abgeschlossen im	Juli 1992

Inhaltsverzeichnis

- 1 Grundlage des Verfahrens
- 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen
 - 2.1 Geräte
 - 2.2 Chemikalien
 - 2.3 Lösungen
- 3 Probenahme und Probenaufbereitung
- 4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen
- 5 Analytische Bestimmung
- 6 Kalibrierung
- 7 Berechnung des Analysenergebnisses
- 8 Beurteilung des Verfahrens
 - 8.1 Präzision
 - 8.2 Überführungsrate
 - 8.3 Nachweisgrenze
 - 8.4 Störeinflüsse
- 9 Diskussion der Methode

1 Grundlage des Verfahrens

Zur Bestimmung des Gehaltes an den Acrylsäureestern in der Luft werden definierte Luftvolumina mit Hilfe einer batteriebetriebenen Pumpe durch ein Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die adsorbierten Acrylsäureester werden mit Schwefelkohlenstoff eluiert, gaschromatographisch von anderen Kohlenwasserstoffen und störenden Luftbestandteilen getrennt und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt mit Hilfe eines internen Standards (n-Tetradecan), der der Desorptionslösung zugesetzt wird.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Pumpe mit Volumenstromanzeige oder Gasmengenzähler und Halterung für Aktivkohleröhrchen

Seifenblasenzähler

Stoppuhr

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle, standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennte Aktivkohlefüllungen von ca. 100 und 50 mg

Meßkolben der Volumina 10 ml und 100 ml

Septumfläschchen

Glasschneider

Dosierpipette 1 ml

Mikroliterspritzen oder Microcaps

Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor, geeignet für temperaturprogrammierte Arbeitsweise und Split/splitless Injektor

Registrier- und/oder Auswerteeinheit: Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator

2.2 Chemikalien

Schwefelkohlenstoff, p.a., z. B. Fa. Merck

Acrylsäuremethylester, 99%, z. B. Fa. Aldrich

Acrylsäureethylester, 99%, z. B. Fa. Aldrich
Acrylsäurebutylester, 99%, z. B. Fa. Aldrich
n-Tetradecan 99,8%, z. B. Fa. Riedel de Haen

2.3 Lösungen

Acrylsäuremethylester-Stammlösung:

Zur Herstellung der Stammlösung werden 500 μl (\cong 478 mg) Acrylsäuremethylester in einen 100 ml Meßkolben vorgelegt und unter gelegentlichem Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 4,78 g/l Acrylsäuremethylester.

Acrylsäureethylester-Stammlösung:

Zur Herstellung der Stammlösung werden 500 μl (\cong 462 mg) Acrylsäureethylester in einen 100 ml Meßkolben vorgelegt und unter gelegentlichem Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 4,42 g/l Acrylsäureethylester.

Acrylsäurebutylester-Stammlösung:

Zur Herstellung der Stammlösung werden 1500 μl (\cong 1341 mg) Acrylsäurebutylester in einen 100 ml Meßkolben vorgelegt und unter gelegentlichem Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 13,41 g/l Acrylsäurebutylester.

Die Stammlösungen sind im Kühlschrank länger als ein halbes Jahr haltbar.

n-Tetradecan-Stammlösung (interner Standard):

Zur Herstellung der Stammlösung werden in einem 100 ml-Meßkolben etwa 50 ml Schwefelkohlenstoff vorgelegt und 10 μl (entsprechend 7,61 mg) n-Tetradecan dazupetitiert. Anschließend wird der Meßkolben mit Schwefelkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 76,1 mg/l n-Tetradecan.

Desorptionslösung:

10 ml der n-Tetradecan-Stammlösung werden in einem 100 ml Meßkolben vorgelegt und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält 7,61 $\mu\text{g/ml}$ an n-Tetradecan.

Acrylsäuremethylester-Kalibrierlösungen:

Jeweils 1 ml der n-Tetradecan-Stammlösung und 5, 10, 50, 100, 1000 und 2000 μl der Acrylsäuremethylester-Stammlösung werden in sechs verschiedenen 10 ml Meßkolben vorgelegt und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen enthalten je 7,61 $\mu\text{g/ml}$ an n-Tetradecan und 2,39; 4,78; 23,9; 47,8; 478 und 956 $\mu\text{g/ml}$ an Acrylsäuremethylester. Mit diesen Lösungen wird bei 25 l Probeluft-

volumen ein Konzentrationsbereich von 96 bis 38 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Acrylsäuremethylester erfaßt.

Volumen der Acrylsäure ethylester-Stammlösung μl	Volumen der n-Tetradecan-Stammlösung ml	Gesamt-volumen des Vergleichs-standards ml	Konzentration n-Tetradecan $\mu\text{g}/\text{ml}$	Konzentration Acrylsäure-methylester	
				$\mu\text{g}/\text{ml}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
5	1	10	7,61	2,39	95,6
10	1	10	7,61	4,78	191,2
50	1	10	7,61	23,9	956
100	1	10	7,61	47,8	1 912
1000	1	10	7,61	478	19 120
2000	1	10	7,61	956	38 240

Acrylsäureethylester-Kalibrierlösungen:

Jeweils 1 ml der n-Tetradecan-Stammlösung und 5, 10, 50, 100, 1000 und 2000 μl der Acrylsäureethylester Stammlösung werden in sechs verschiedenen 10 ml Meßkolben vorgelegt und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen enthalten je 7,61 $\mu\text{g}/\text{ml}$ an n-Tetradecan und 2,21 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 4,42 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 22,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 44,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 442 $\mu\text{g}/\text{ml}$ bzw. 884 $\mu\text{g}/\text{ml}$ an Acrylsäureethylester. Mit diesen Lösungen wird bei 25 l Probeluftvolumen ein Konzentrationsbereich von 88,4–35 360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Acrylsäureethylester erfaßt.

Volumen der Acrylsäure ethylester-Stammlösung μl	Volumen der n-Tetradecan-Stammlösung ml	Gesamt-volumen des Vergleichs-standards ml	Konzentration n-Tetradecan $\mu\text{g}/\text{ml}$	Konzentration Acrylsäure-ethylester	
				$\mu\text{g}/\text{ml}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
5	1	10	7,61	2,21	88,4
10	1	10	7,61	4,42	176,8
50	1	10	7,61	22,1	884
100	1	10	7,61	44,2	1 768
1000	1	10	7,61	442	17 680
2000	1	10	7,61	884	35 360

Acrylsäurebutylester-Kalibrierlösungen:

Jeweils 1 ml der n-Tetradecan-Stammlösung und 1, 5, 10, 50, 100, 1000 und 2000 μl der Acrylsäurebutylester Stammlösung werden in sieben verschiedenen 10 ml Meßkolben vorgelegt und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen enthalten je 7,61 $\mu\text{g}/\text{ml}$ an n-Tetradecan und 1,34 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 6,71 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 13,41 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 67,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 134,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 1341 $\mu\text{g}/\text{ml}$ bzw. 2682 $\mu\text{g}/\text{ml}$ an Acrylsäure-



butylester. Mit diesen Lösungen wird bei 25 l Probeluftvolumen ein Konzentrationsbereich von 53,64–107280 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Acrylsäurebutylester erfaßt.

Volumen der Acrylsäurebutylester-Stammlösung μl	Volumen der n-Tetradecan-Stammlösung ml	Gesamt-volumen des Vergleichs-standards ml	Konzentration n-Tetradecan $\mu\text{g}/\text{ml}$	Konzentration Acrylsäurebutylester $\mu\text{g}/\text{ml}$	Konzentration Acrylsäurebutylester $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	1	10	7,61	1,34	53,64
5	1	10	7,61	6,71	268,2
10	1	10	7,61	13,41	536,4
50	1	10	7,61	67,1	2 682
100	1	10	7,61	134,1	5 364
1000	1	10	7,61	1341	53 640
2000	1	10	7,61	2682	107 280

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Zur Probenahme vor Ort wird ein Aktivkohleröhrchen geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom beträgt ca. 3 l/h. Bei einer 8-stündigen Probenahme entspricht das einem Probeluftvolumen von etwa 25 l.

Da bei der hier beschriebenen personenbezogenen Schadstoffmessung das Probeluftvolumen nicht direkt über eine Gasuhr bestimmt werden kann, muß das Zählwerk der Pumpe vor und nach der Probenahme unter den der Probenahme entsprechenden Strömungs- und Widerstandsverhältnissen kalibriert werden. Dies wird mit einem Seifenblasenzähler und einer Stoppuhr durchgeführt.

Zur Aufbereitung wird der Inhalt des beladenen Aktivkohleröhrchens in ein Septumfläschchen überführt und zur Deposition der Acrylsäureester mit 1 ml Desorptionslösung versetzt. Nach der anschließenden 5-minütigen Behandlung im Ultraschallbad wird die flüssige Phase abgetrennt und in ein anderes Probefläschchen überführt, da sich die Acrylsäureester in Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Aktivkohle zersetzen.

Bei jeder Analysenserie wird ein Reagenzienleerwert in gleicher Weise ermittelt.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät: Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor, Autosampler und Doppelkapillarsystem

Trennsäulen:	Quarz-Kapillare, Fused Silica, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,259 mm, DB-1 (100% Dimethyl-polysiloxane; kreuzweise vernetzt und chemisch gebunden), Filmdicke 0,5 µm Quarz-Kapillare, Fused Silica, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,259 mm, DB-WAX (Polyethylenglykol; kreuzweise vernetzt und chemisch gebunden), Filmdicke 0,5 µm
Temperaturen:	Einspritzblock: 210 °C Detektor: 255 °C Ofen: mehrstufiges Temperaturprogramm: isotherm 35 °C, 3 min 3 °C/min bis 65 °C isotherm 65 °C, 0 min 6 °C/min bis 120 °C isotherm 120 °C, 3 min 10 °C/min bis 220 °C isotherm 220 °C, 5 min
Trärgas:	Helium: 2 ml/min
Brenngase:	synthetische Luft Wasserstoff
Injektionsvolumen:	1 µl

5 Analytische Bestimmung

Aus der Desorptionslösung wird 1 µl entnommen und unter den oben beschriebenen Arbeitsbedingungen in den Gaschromatographen eingespritzt. Nach der gaschromatographischen Trennung werden die Acrylsäureester mit dem Flammenionisationsdetektor nachgewiesen.

6 Kalibrierung

Von den Kalibrierlösungen (siehe Abschnitt 2.3) wird je 1 µl in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der Flächen bzw. Höhen der Analysensignale über die Acrylsäureester-Massen der jeweiligen Kalibrier-Lösung wird die Eichkurve erstellt und die Linearität überprüft.

Der Kalibrierfaktor f_A (Responsefaktor) wird mit Hilfe der erhaltenen Flächen bzw. Höhen der Analysensignale von n-Tetradecan und den Acrylsäureestern der unterschiedlichen Verdünnungen nach Formel (1) ermittelt:

$$f_A = \frac{F_T \cdot m_A}{F_A \cdot m_T} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- f_A Kalibrierfaktor für Acrylsäureester
 - F_T Peakfläche (bzw. Peakhöhe) des n-Tetradecan in der Acrylsäureester/n-Tetradecanlösung,
 - F_A Peakfläche (bzw. Peakhöhe) der Acrylsäureester in der Acrylsäureester/n-Tetradecanlösung,
 - m_A Acrylsäureestermasse in 1 ml der Acrylsäureester/n-Tetradecanlösung in μg ,
 - m_T n-Tetradecanmasse in 1 ml der Acrylsäureester/n-Tetradecanlösung in μg .
- f_A ist für alle Verdünnungen ungefähr gleich. Der Mittelwert \bar{f}_A ist für die Berechnung des Analyseergebnisses heranzuziehen.

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Acrylsäureester-Konzentration in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel:

$$c_A = \frac{F_A \cdot m_T \cdot \bar{f}_A \cdot 1000}{F_T \cdot V} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- c_A Massenkonzentration des Acrylsäureesters in der Probeluft in mg/m^3
- F_A Peakfläche (bzw. Peakhöhe) der Acrylsäureester für die Probe
- F_T Peakfläche (bzw. Peakhöhe) des n-Tetradecan in der Probe
- m_T n-Tetradecan in 1 ml n-Tetradecan-Standardlösung in mg
- V Probeluftvolumen in l
- \bar{f}_A mittlerer Flächenumrechnungsfaktor für die Acrylsäureester

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_V in ml/m^3 aus c_A gilt für den Acrylsäuremethylester, wenn c_A auf 20°C und 1013 mbar bezogen ist:

$$c_V = 0,28 \cdot c_A$$

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_V in ml/m^3 aus c_A gilt für den Acrylsäureethylester, wenn c_A auf 20°C und 1013 mbar bezogen ist:

$$c_V = 0,24 \cdot c_A$$

Für die Berechnung der Volumenkonzentration c_V in ml/m^3 aus c_A gilt für den Acrylsäurebutylester, wenn c_A auf 20°C und 1013 mbar bezogen ist:

$$c_V = 0,19 \cdot c_A$$

Es bedeutet:

c_v = Volumenkonzentration des Acrylsäureesters in der Probeluft in ml/m^3 (ppm).

8 Beurteilung des Verfahrens

8.1 Präzision

Zur Ermittlung der Präzision des Verfahrens bei den Konzentrationen von einem Zehntel des MAK-Wertes, des MAK-Wertes und des doppelten MAK-Wertes wurden jeweils zehnmal Dotierlösungen in ein Glasröhrchen injiziert. Mit einem Volumenstrom von 2,8 l/h wurden 22,4 l gereinigte Luft durch das Glasröhrchen und zwei hintereinandergeschaltete Aktivkohleröhrchen gesaugt. Daraus ergab sich für die Bestimmung der drei Ester eine relative Standardabweichung von 1,5% und ein Streubereich von 3,5%.

8.2 Überführungsrate

Die Vollständigkeit der Anreicherung der beiden Ester auf das Aktivkohleröhrchen wurde mit derselben Anordnung und den gleichen Dotiermengen überprüft. Im Mittel ergab sich für den Acrylsäuremethylester eine Überführungsrate von 84%, für Acrylsäureethylester eine Überführungsrate von 87% und für den Acrylsäurebutylester eine Überführungsrate von 90%.

Unter den hier beschriebenen Bedingungen hatte die Luftfeuchte keinen Einfluß auf das Meßergebnis.

8.3 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 10 ng für Acrylsäuremethyl- und Acrylsäureethylester bzw. 5 ng für den Acrylsäurebutylester. Die relative Nachweisgrenze beträgt $400 \mu\text{g/m}^3$ für den Acrylsäuremethyl- und -ethylester bzw. $200 \mu\text{g/m}^3$ für den Acrylsäurebutylester für 25 l Probeluft, 1 ml Probelösung und 1 μl Injektionsvolumen.

8.4 Störeinflüsse

Störeinflüsse treten nicht auf.

9 Diskussion der Methode

Mit der beschriebenen Methode sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Zur Untersuchung der Einhaltung der Kurzzeitwerte (für die erwähnten Acrylate gilt die Kurzzeitwertkategorie I) wird über einen Zeitraum von 5 Minuten (Beurteilungszeitraum des Kurzzeitwertes) mit einer leistungsfähigen Pumpe Probeluft mit einer Flußrate von 600 ml/min durch das Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die so erzielten Nachweisgrenzen liegen unter den zur Zeit geltenden Kurzzeitwerten.

Die Lagerfähigkeit der Acrylsäureester im adsorbierten Zustand beträgt mindestens 7 Tage.

Die Selektivität der Messung ist in jedem Einzelfall zu überprüfen.

Verwendete Meßgeräte: Hewlett Packard 5880 mit FID und Autosampler Hewlett Packard 7672A, Doppelkapillarsystem.

Autoren: *W. Merz, W. Krämer*

Prüfer: *H. Muffler*

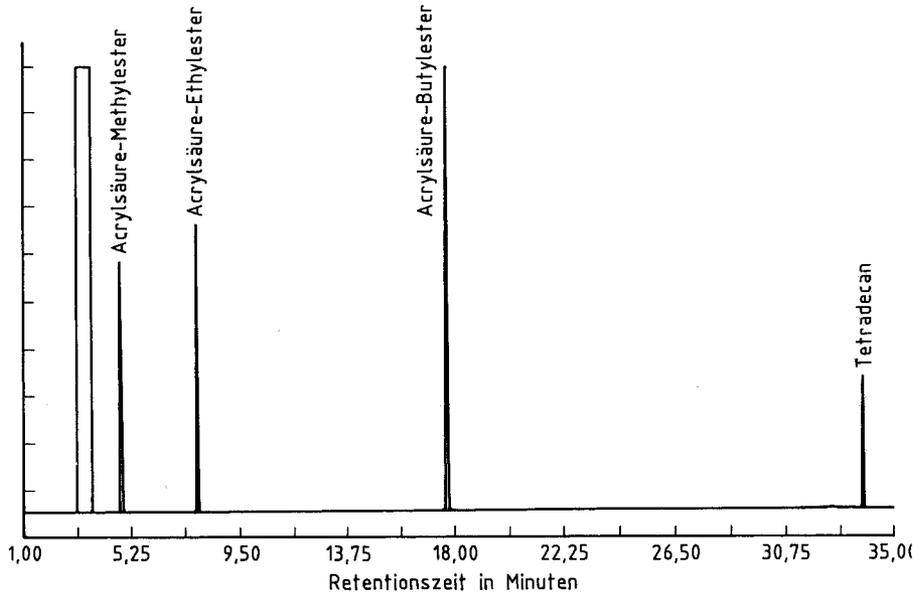


Abb. 1. Chromatogramm der Acrylsäureester auf einer unpolaren Säule (DB 1).

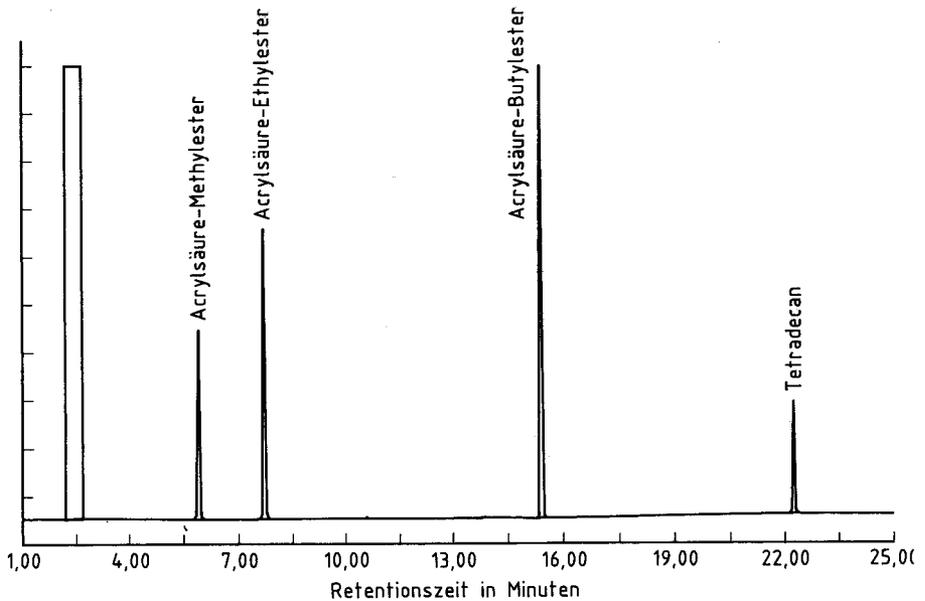


Abb. 2. Chromatogramm der Acrylsäureester auf einer polaren Säule (DBWAX).