

**Gaschromatographische Spurenanalyse von  
Cyanwasserstoff  
im Nano- und Picogramm-Bereich**

Gaschromatographical Trace Analysis of Hydrocyanic  
Acid in the Nano- and Picogramm-range

MANFRED DONIKE

Institut für Biochemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 28b, 533-534 [1973];  
eingegangen am 2. Mai 1973)

Hydrocyanic acid, trace analysis, nitrogen specific  
detector

Sonderdruckanforderungen an Dr. MANFRED DONI-  
KE, Institut für Biochemie der Universität Köln, D-  
5000 Köln 1, An der Bottmühle 2.

Der gaschromatographische Nachweis von Cyanwasserstoff (HCN) hat gegenüber den kolorimetrischen Verfahren nur eine geringe Bedeutung erlangt, weil die Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Detektoren nicht ausreichte, ohne Probenanreicherung Konzentrationen im ppm-Bereich zu erfassen. Der überwiegende Anteil der bisher bekanntgewordenen Anwendungsbeispiele befaßt sich daher mit den relativ hohen Konzentrationen, wie sie in Synthesegasen oder in gasförmigen Reaktionsprodukten auftreten<sup>1-5</sup>.

Ein empfindlicher HCN-Nachweis ist jedoch mit dem „Stickstoffdetektor (N-FID)“, einer speziellen Version des Alkaliflammionisationsdetektors (A-FID) möglich. Die untere Nachweisgrenze liegt nach Optimierung aller Parameter<sup>6</sup> bei 1 pg ( $10^{-12}$ g) pro Injektion. HCN schließt sich somit dem Verhalten der höhermolekularen Stickstoffverbindungen an.

Benutzt man geeignete Säulenfüllungen, so

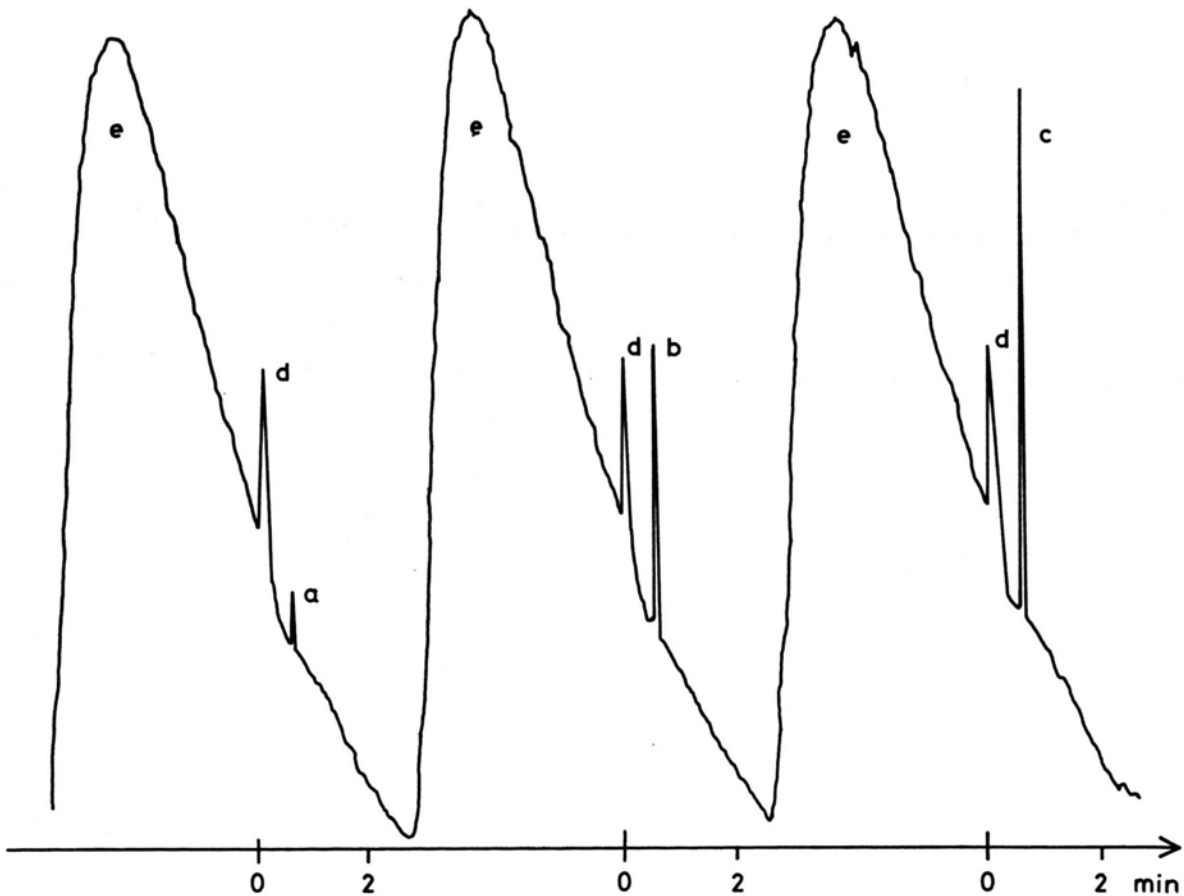


Abb. 1. HCN-Eichkurve nach der Injektion von wässrigen Lösungen. Injiziert wurden 10  $\mu$ l einer angesäuerten wässrigen HCN-Lösung mit der automatischen Einspritzvorrichtung eines Gaschromatographen (Hewlett Packard Modell 7600 ausgerüstet mit einem Stickstoffdetektor Modell 15150 A). Die Signale entsprechen: a. 0,01 ppm = 41,5 pg HCN, b. 0,05 ppm = 207 pg HCN, c. 0,1 ppm = 415 pg HCN, d. Druckstoß der Injektion, e. Elution des Wassers und Abweichung der Basislinie von der vorhergehenden Injektion.

können wäßrige Lösungen nach dem Ansäuern ohne weitere Probenvorbereitung injiziert werden. Die besten Ergebnisse werden auf Glassäulen mit Molekularsieben aus quervernetztem Polystyrol erhalten, das mit einigen Gewichtsprozenten Phosphorsäure modifiziert ist (Abb. 1). Die HCN-Eichfunktion verläuft auch im Picogramm-Bereich linear, wie die wiedergegebenen Chromatogramme erkennen lassen. Auf dieser Trennsäule wird HCN vor dem H<sub>2</sub>O eluiert, wobei die relative Retentionszeit von HCN (H<sub>2</sub>O = 1,0) durch die zur Imprägnierung verwendete Menge an Phosphorsäure bestimmt wird (Tab. I). Trotz der großen Wasser-

Tab. I. Abhängigkeit der relativen Retentionszeit von HCN:H<sub>2</sub>O auf quervernetztem Polystyrol von der Belegung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Prozentgehalt auf wasserfreie H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> berechnet).

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Belegung [%]	Retentionszeiten			Temperatur [°C]
	absolut HCN [min]	H <sub>2</sub> O [min]	relativ (H <sub>2</sub> O = 1,0)	
0	1,31	1,12	1,170	80
3	0,90	3,52	0,256	80
6	0,56	5,44	0,103	100
12	0,64	10,4	0,062	100

menge von 10 µl ist das H<sub>2</sub>O-Signal relativ klein. Es muß mehr als Störung des Grundionisationsstromes des N-FID, die eine Abweichung der Basislinie zur Folge hat, denn als substanzspezifische Detektoranzeige interpretiert werden. Für diese Feststellung spricht, daß bei einer Reduzierung der injizierten H<sub>2</sub>O-Menge auf 2 µl das H<sub>2</sub>O-Signal ohne Veränderung eines anderen Parameters verschwindet.

Komplexe Cyanide müssen vor der gaschromatographischen Analyse durch Erhitzen mit Mineralsäuren zerstört werden, wobei die Wahl der Reaktionsbedingungen – Art und Konzentration der Mineralsäure, Reaktionsdauer und -temperatur – problematisch bleibt<sup>7</sup>.

Die quantitative HCN-Bestimmung in Luft und anderen Gasen ist mit gleicher Nachweisempfindlichkeit möglich, wenn auch die bei Gasanalysen bekannten Dosierschwierigkeiten auftreten<sup>8</sup>. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für HCN, die 11 mg/m<sup>3</sup> Luft beträgt, kann ohne weiteres bestimmt werden. Injiziert man nur 1 ml Luft mit dieser HCN-Konzentration, so entspricht das einer abgegebenen HCN-Menge von 11 ng, die um den Faktor 10<sup>4</sup> höher liegt als die untere Nachweisgrenze dieses Verfahrens (Abb. 2).

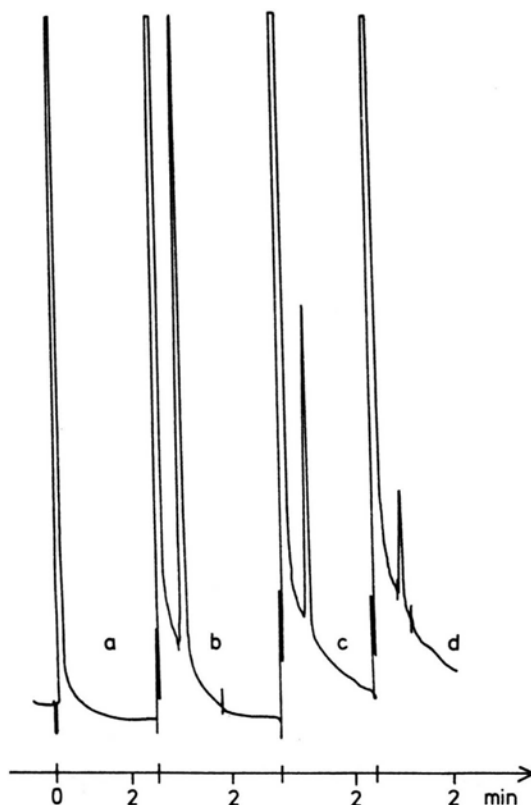


Abb. 2. Gaschromatographischer HCN-Nachweis in Luft, Probenaufnahme manuell, 1 ml mit einer Gaspritze. a. Laborluft, HCN-frei, b. 11 mg HCN/m<sup>3</sup> entsprechend der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK), c. 2,2 mg/m<sup>3</sup> = 0,2 MAK, d. 1,1 mg/m<sup>3</sup> = 0,1 MAK.

- <sup>1</sup> R. E. ISBELL, *Anal. Chem.* **35**, 255 [1963].
- <sup>2</sup> C. G. CRAWFORTH u. D. J. WODDINGTON, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1334 [1969].
- <sup>3</sup> R. R. CLAEYS u. H. FREUND, *Envir. Sci. Technol.* **2**, 458 [1968].
- <sup>4</sup> A. PANIMA u. B. S. FAJU, *Zavodsk. Lab.* **34**, 283 [1968] (Russ.). Ref. in *Z. analyt. Chem.* **249**, 323 [1970].
- <sup>5</sup> G. EWALD u. H. ZECH, *Z. analyt. Chem.* **226**, 331 [1967].
- <sup>6</sup> M. DONIKE, L. JAENICKE, D. STRATMANN u. W. HOLLMANN, *J. Chromatogr.* [Amsterdam] **52**, 237 [1970].
- <sup>7</sup> R. LESCHBER u. H. SCHLICHTING, *Z. analyt. Chem.* **245**, 300 [1969].
- <sup>8</sup> H. G. MAIER, *J. Chromatogr.* [Amsterdam] **50**, 329 [1970].