

Messverfahren zur Bestimmung von Alkanolaminen in der Luft

1 Anwendungsbereich des Messverfahrens

Mit diesem Verfahren kann die Konzentration der in Tabelle 1 aufgeführten Alkanolamine in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt werden. Es ist für Messungen entsprechend den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 402 [1] geeignet und erfüllt die Anforderungen nach DIN EN 482 [2], DIN EN 481 [3] und DIN EN 13936 [4] (vergleiche Tabelle 2).

Tabelle 1: Übersicht über die mit dem angegebenen Verfahren bestimmbaren Alkanolamine

	2-Aminoethanol	Diethanolamin	Triethanolamin	2-Amino-2-methylpropanol
Abkürzung	MEA	DEA	TEA	AMP
CAS-Nr.	141-43-5	111-42-2	102-71-6	124-68-5
EG-Nr.	205-483-3	203-868-0	203-049-8	204-709-8
Molare Masse	61,08 g/mol	105,14 g/mol	149,19 g/mol	89,14 g/mol
Schmelzpunkt	10 °C	28 °C	21 °C	30 °C
Flammpunkt	85 °C	138 °C	179 °C	81 °C
Siedepunkt	172 °C	269 °C	360 °C	165 °C
Dampfdruck	0,5 hPa (20 °C)	< 0,01 hPa (20 °C)	< 0,01 hPa (20 °C)	< 0,01 hPa (20 °C)
Grenzwert (Art)¹⁾	5,1 mg/m ³ (AGW) 2 ml/m ³ (AGW)	1 mg/m ³ E (MAK) ²⁾	5 mg/m ³ E (MAK)	4,6 mg/m ³ (AGW) ²⁾
Spitzenbegrenzung	2(l)	1(l)	4(l)	2(l)

Fortsetzung

Tabelle 1: Übersicht über die mit dem angegebenen Verfahren bestimmbaren Alkanolamine

	2-(Dimethyl-amino)ethanol	2-(2-Amino-ethoxy)ethanol	2,2'-Methyl-iminodiethanol	4-Amino-1-butanol
Abkürzung	DMAE	DGA	MDEA	4-AB
CAS-Nr.	108-01-0	929-06-6	105-59-9	13325-10-5
EG-Nr.	203-542-8	213-195-4	203-312-7	236-364-4
Molare Masse	89,14 g/mol	105,14 g/mol	119,16 g/mol	89,14 g/mol
Schmelzpunkt	< -10 °C	-11 °C	-21 °C	16 bis 18 °C
Flammpunkt	31 °C	127 °C	137 °C	104 °C
Siedepunkt	131 °C	218 bis 224 °C	243 °C (1013 mbar)	206 °C
Dampfdruck	5,6 hPa (20 °C)	< 0,1 hPa (20 °C)	0,0013 hPa (20 °C)	0,06 hPa (25 °C)
Grenzwert (Art)¹⁾	-	0,87 mg/m ³ (AGW) ²⁾ 0,2 ml/m ³ (AGW)	-	-
Spitzenbegrenzung	-	1(I)	-	-

Fortsetzung

Tabelle 1: Übersicht über die mit dem angegebenen Verfahren bestimmbaren Alkanolamine

	(S)-3-Amino-1,2-propandiol	1-Amino-propan-2-ol	2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol
Abkürzung	APD	MIPA	AMPD
CAS-Nr.	61278-21-5	78-96-6	115-69-5
EG-Nr.	-	201-162-7	204-100-7
Molare Masse	91,11 g/mol	75,11 g/mol	105,14 g/mol
Schmelzpunkt	54 bis 56 °C	1,4 °C	100 bis 110 °C
Flammpunkt	113 °C	71 °C	-
Siedepunkt	267 °C	159 °C	151 °C (13 mbar)
Dampfdruck	0,0015 hPa (25 °C)	1,93 hPa (20 °C)	0,0087 hPa (25 °C)
Grenzwert (Art)¹⁾	-	5,8 mg/m ³ (AGW) ²⁾ 2 ml/m ³ (AGW)	-
Spitzenbegrenzung	-	2(I)	-

¹⁾ In der Tabelle ist entweder der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) oder ein anderer Bezugswert (MAK-Wert der Deutschen Forschungsgemeinschaft) genannt, auf den die Validierung des Verfahrens ausgelegt wurde [5].

²⁾ Der Stoff kann gleichzeitig als Dampf und Tröpfchen vorliegen.

2 Kurzbeschreibung des Messverfahrens

Durch einen sauer imprägnierten Quarzfaserfilter wird mittels einer geeigneten Pumpe ein definiertes Luftvolumen gesaugt. Die in der Luft enthaltenen Dämpfe und Tröpfchen der Alkanolamine werden gemeinsam auf dem Quarzfaserfilter chemisch gebunden und zurückgehalten. Die beaufschlagten Filter werden mit einer Methansulfonsäurelösung (MSA) eluiert. Die analytische Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch mittels Leitfähigkeitsdetektion. Zur quantitativen Auswertung wird die Methode des externen Standards verwendet.

Die in Tabelle 2 genannten Bestimmungsgrenzen entsprechen dem 0,1-fachen Grenzwert bzw. Bezugswert für die jeweilige Verbindung. Somit kann für alle Alkanolamine die untere Grenze des Mindestmessbereichs gemäß DIN EN 482 [2] kontrolliert werden. Für Alkanolamine, die zum Zeitpunkt der Validierung keinen Grenzwert hatten, wurde die Verfahrensausarbeitung für eine Konzentration von 2,5 mg/m³ ausgelegt.

Die derzeit geltenden Kurzzeitwerte für MEA, TEA, AMP und MIPA können mit diesem Messverfahren kontrolliert werden. Für DEA und DGA ist dies nicht möglich, da die Bestimmungsgrenzen bei 15 Minuten Probenahmedauer oberhalb des 0,5-fachen Kurzzeitwerts liegen.

Tabelle 2: Kenndaten des Messverfahrens

Alkanolamin	Validierter Arbeitsbereich in mg/m ³	Wiederfindung in %	Bestimmungsgrenze für 60 l Probeluftvolumen in mg/m ³	Verfahrensvariationskoeffizient in %
MEA	0,25 bis 5,0	95,0 bis 100,5	0,25	1,1 (β = 0,25 mg/m ³) 0,38 (β = 2,5 mg/m ³) 0,47 (β = 5,0 mg/m ³)
DEA	0,10 bis 2,0	102,9 bis 107,9	0,10	0,94 (β = 0,093 mg/m ³) 0,45 (β = 1,07 mg/m ³) 0,50 (β = 2,13 mg/m ³)
TEA	0,50 bis 10	97,0 bis 104,6	0,50	0,91 (β = 0,50 mg/m ³) 1,3 (β = 5,0 mg/m ³) 0,35 (β = 10,4 mg/m ³)
AMP	0,46 bis 9,2	85,2 bis 89,1	0,46	0,52 (β = 0,46 mg/m ³) 0,72 (β = 4,6 mg/m ³) 0,48 (β = 8,1 mg/m ³)
DMAE	0,25 bis 5,0	93,8 bis 101,0	0,25	0,59 (β = 0,25 mg/m ³) 0,40 (β = 2,52 mg/m ³) 0,55 (β = 5,03 mg/m ³)
DGA	0,087 bis 1,74	96,1 bis 104,3	0,087	0,50 (β = 0,086 mg/m ³) 0,18 (β = 0,85 mg/m ³) 0,56 (β = 1,70 mg/m ³)
MDEA	0,25 bis 5,0	92,2 bis 102,2	0,25	0,98 (β = 0,26 mg/m ³) 1,4 (β = 2,6 mg/m ³) 0,42 (β = 5,2 mg/m ³)
4-AB	0,25 bis 5,0	88,4 bis 97,8	0,25	0,88 (β = 0,25 mg/m ³) 0,81 (β = 2,5 mg/m ³) 0,34 (β = 4,8 mg/m ³)
APD	0,25 bis 5,0	94,7 bis	0,25	1,3 (β = 0,25 mg/m ³)

Alkanolamin	Validierter Arbeitsbereich in mg/m ³	Wiederfindung in %	Bestimmungsgrenze für 60 l Probeluftvolumen in mg/m ³	Verfahrensvariationskoeffizient in %
		99,8		0,62 (β = 2,64 mg/m ³) 0,69 (β = 5,28 mg/m ³)
MIPA	0,58 bis 12	95,7 bis 98,0	0,58	0,30 (β = 0,55 mg/m ³) 0,64 (β = 5,73 mg/m ³) 0,47 (β = 11,48 mg/m ³)
AMPD	0,25 bis 5,0	94,0 bis 101,3	0,25	0,82 (β = 0,25 mg/m ³) 0,41 (β = 2,54 mg/m ³) 0,82 (β = 5,08 mg/m ³)

3 Geräte, Chemikalien und Lösungen

3.1 Geräte für die Probenahme

- Geeignete Pumpe für einen Volumenstrom von 30 l/h (0,5 l/min)
- Volumenstrom-Messgerät
- Staubsammelgerät für die Probenahme von Aerosolen mit passendem Kegel für einen Volumenstrom von 0,5 l/min
- Quarzfaserfilter, Ø = 37 mm
- Silikonschlauch zur Verbindung von Pumpe und Staubsammelgerät

Nähere Informationen zu den bei der Probenahme einzusetzenden Geräten enthält die IFA-Arbeitsmappe „Messung von Gefahrstoffen“ (Sachgruppe 6, Kennzahlen 3005 bis 3050 [6]).

3.2 Geräte für Probenvorbereitung und Bestimmung

- Enghalsflasche aus Polyethylen, V = 15 ml
- Messkolben aus Polymethylpenten (PMP), Nennvolumen 25, 50, 100, 1000 ml
- Verstellbare Kolbenhubpipette, Nennvolumen 10 bis 5000 µl
- Einmalspritzen, Nennvolumen 10 ml mit passenden Kanülen
- Spritzenvorsatzfilter zur Filtration wässriger Proben für die Ionenchromatographie, Ø = 13 mm, Porengröße 0,45 µm
- Autosamplergläschen mit Schraubkappen und geschlitzten PTFE-Septen, Nennvolumen 1,5 ml
- Ultraschallbad
- Reinstwasseranlage
- Ionenchromatograph, Säulenthermostat und Leitfähigkeitsdetektor
- Datenauswerteeinheit

Die in der Liste genannten Glasgeräte werden in der Spülmaschine gereinigt und ggf. im Trockenschrank getrocknet.

3.3 Chemikalien

- Methansulfonsäure (MSA) ≥ 99,5 %; Dichte: 1,481 g/ml
- 2-Aminoethanol (MEA) ≥ 99,5 %
- Diethanolamin (DEA) ≥ 98,0 %
- Triethanolamin (TEA) ≥ 99 %

- 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) $\geq 99,0 \%$
- 2-(Dimethylamino)ethanol (DMAE) $\geq 98 \%$
- 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (DGA) $\geq 98 \%$
- 2,2'-Methyliminodiethanol (MDEA) $\geq 99 \%$
- 4-Amino-1-butanol (4-AB) $\geq 98 \%$
- (S)-3-Amino-1,2-propandiol (APD) $\geq 98 \%$
- 1-Aminopropan-2-ol (MIPA) $\geq 97 \%$
- 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) $\geq 99 \%$

Alle Chemikalien werden in der Reinheit p. A. verwendet. Die Alkanolamine werden jeweils von zwei unterschiedlichen Herstellern bezogen. Die Alkanolamine des einen Herstellers werden für die Kalibrierung verwendet, die des anderen für die Kontrolle der Kalibrierung.

3.4 Lösungen

- Eluent zur Probenaufbereitung und zum Ansetzen von Messlösungen, $c(\text{MSA}) = 20 \text{ mmol/l}$
1,9319 g MSA ($\geq 99,5 \%$) (entspricht 1380 μl) werden in einen 1000-ml-PMP-Messkolben gegeben und mit Reinstwasser aufgefüllt. Diese Lösung wird arbeitstäglich angesetzt.
- Lösung zum Imprägnieren der Quarzfaserfilter, $c(\text{MSA}) = 313 \text{ mmol/l}$
3,027 g MSA ($\geq 99,5 \%$) (entspricht 2070 μl) werden in einen 100-ml-PMP-Messkolben gegeben und mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Haltbarkeit der Imprägnierlösung ist für 14 Tage gesichert. Nach Ablauf dieser Frist wird sie neu angesetzt.
- Stammlösung der Alkanolamine für die Kalibrierung und die Kontrolle
 $\beta(\text{DEA, DGA}) = 5 \text{ g/l}$, $\beta(\text{MEA, TEA, AMP, DMAE, MDEA, 4-AB, APD, MIPA, AMPD}) = 10 \text{ g/l}$
Von allen Alkanolaminen werden einzelne Stammlösungen der Chemikalien beider Hersteller für die Kalibrierung und Kontrolle angesetzt. Für die Stammlösungen von DEA und DGA werden jeweils 250 mg in 50-ml-PMP-Messkolben eingewogen und mit Reinstwasser aufgefüllt. Von den restlichen Alkanolaminen werden jeweils 500 mg in 50-ml-PMP-Messkolben eingewogen. Die so hergestellten Stammlösungen sind mindestens zwölf Monate im Kühlschrank haltbar.
- Summenstammlösung A (30 °C) für die Kalibrierung und Kontrolle
 $\beta(\text{APD}) = 250 \text{ mg/l}$
In einen 50-ml-PMP-Messkolben wird Reinstwasser vorgelegt, nach Zugabe von 1250 μl Stammlösung von APD wird mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Summenstammlösung hat eine Haltbarkeit von zwölf Monaten.
- Summenstammlösung B (40 °C) für die Kalibrierung und Kontrolle
 $\beta(\text{DMAE, MIPA, AMPD}) = 250 \text{ mg/l}$, $\beta(\text{DEA, DGA}) = 125 \text{ mg/l}$
In einen 50-ml-PMP-Messkolben werden jeweils 1250 μl der Stammlösungen der genannten Alkanolamine pipettiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Summenstammlösung hat eine Haltbarkeit von zwölf Monaten.
- Summenstammlösung C (60 °C) für die Kalibrierung und Kontrolle
 $\beta(\text{MEA, TEA, AMP, MDEA, 4-AB}) = 250 \text{ mg/l}$
In einen 50-ml-PMP-Messkolben werden jeweils 1250 μl der Stammlösungen der genannten Alkanolamine pipettiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Summenstammlösung hat eine Haltbarkeit von zwölf Monaten.

Nach bisherigen Erfahrungen unterscheiden sich die Trennsäulen in der Auftrennung der Alkanolamine und der störenden Probenbestandteile. Gegebenenfalls muss die Zusammensetzung der Summenstammlösungen A, B und C der Trennleistung der jeweiligen Trennsäule angepasst werden.

4 Probenahmeverfahren und Probenahmebedingungen

4.1 Vorbereitung des Probenträgers

Zur Filterimprägnierung wird die Imprägnierlösung, c (MSA) = 313 mmol/l, auf ein Uhrglas gegeben und der Quarzfaserfilter darin komplett getränkt (siehe Abschnitt 9.7). Der Quarzfaserfilter wird über Nacht (mindestens zwölf Stunden) bei Raumtemperatur getrocknet. Der imprägnierte Quarzfaserfilter wird nach dem Trocknen in den Filterhalter gelegt und bis zur Probenahme mit den dafür vorgesehenen Kappen verschlossen. Die Haltbarkeit der vorbereiteten Probenträger vor der Probenahme beträgt zwei Wochen.

4.2 Probenahme

Für die Probenahme werden geeignete durchflussstabilisierte Pumpen eingesetzt, die den Anforderungen der DIN EN ISO 13137 [7] entsprechen. Mithilfe eines repräsentativen Probenträgers der gleichen Herstellungscharge wird der Volumenstrom auf 30 l/h eingestellt (entspricht 0,5 l/min). Vor der Probenahme wird das mit dem imprägnierten Quarzfaserfilter versehene Staubsammelgerät mit der Pumpe verbunden. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt 2 Stunden. Direkt nach der Probenahme muss der Quarzfaserfilter zur Stabilisierung in die Elutionslösung (10 ml MSA, c = 20 mmol/l) gegeben und kurz geschüttelt werden. Der so stabilisierte Quarzfaserfilter ist dem Analysenlabor umgehend zuzuschicken.

5 Probenvorbereitung

Die in 10 ml Elutionslösung (c = 20 mmol/l) stabilisierte Probe wird für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend außerhalb des Ultraschallbads ca. 30 Minuten stehen gelassen. Mithilfe einer 10-ml-Einmalspritze mit Kanüle wird die komplette Lösung ≥ 8 ml aufgenommen und durch einen Spritzenvorfilter in ein neues Plastikgefäß filtriert. Der erste Milliliter, der durch den Spritzenvorfilter filtriert wird, wird verworfen. Die filtrierte Lösung kann direkt in ein Autosamplergefäß gegeben und unter den in Abschnitt 6 genannten Arbeitsbedingungen analysiert werden.

Bemerkung: Liegt die ermittelte Konzentration oberhalb des Arbeitsbereiches der Kalibrierung, wird von der Messlösung eine entsprechende Verdünnung in Elutionslösung angesetzt (c = 20 mmol/l) und nochmals analysiert.

6 Analytische Bestimmung

Bei allen in Tabelle 3 beschriebenen Trennbedingungen wird die MSA-Konzentration am Ende eines Analysenlaufs auf 40 mmol erhöht, um die Säule von Probenresten zu befreien. Dieser Spülschritt dauert 10 Minuten. Anschließend wird das Trennsystem für 20 Minuten mit der jeweiligen Anfangskonzentration equilibriert. Während des Spülschrittes beträgt der Suppressorstrom für die Trennbedingungen 1 und 3 jeweils 59 mA sowie 43 mA für die Trennbedingung 2.

Tabelle 3: Ionenchromatographische Trennbedingungen

Trennbedingung	1	2	3
Parameter	Chromatogramm 1	Chromatogramm 2	Chromatogramm 3
Vorsäule	IonPac CG16 (3 x 50 mm)		
Trennsäule	IonPac CS16 (3 x 250 mm)		
Suppressor	Electrolytically Regenerated Suppressor 2 mm, Dionex CERS 500 2 mm		
Eluent	7 mmol MSA	20 mmol MSA	5 mmol MSA
Flussrate	0,50 ml/min	0,36 ml/min	0,50 ml/min
Suppressorstrom	11 mA	22 mA	8 mA
Injektionsvolumen	30 µl	30 µl	30 µl
Temperatur Säulenofen	30 °C	40 °C	60 °C
Hintergrundleitfähigkeit	ca. 0,1 µS	ca. 0,1 µS	ca. 0,1 µS
Systemdruck (mit Rückdruckschleifen angepasst)	ca. 2030 psi	ca. 2150 psi	ca. 1910 psi

Abbildung 1: Chromatogramm des Summenstandards A (siehe Abschnitt 3.4)
Konzentration: (S)-3-Amino-1,2-propandiol (APD) 2,5 mg/l

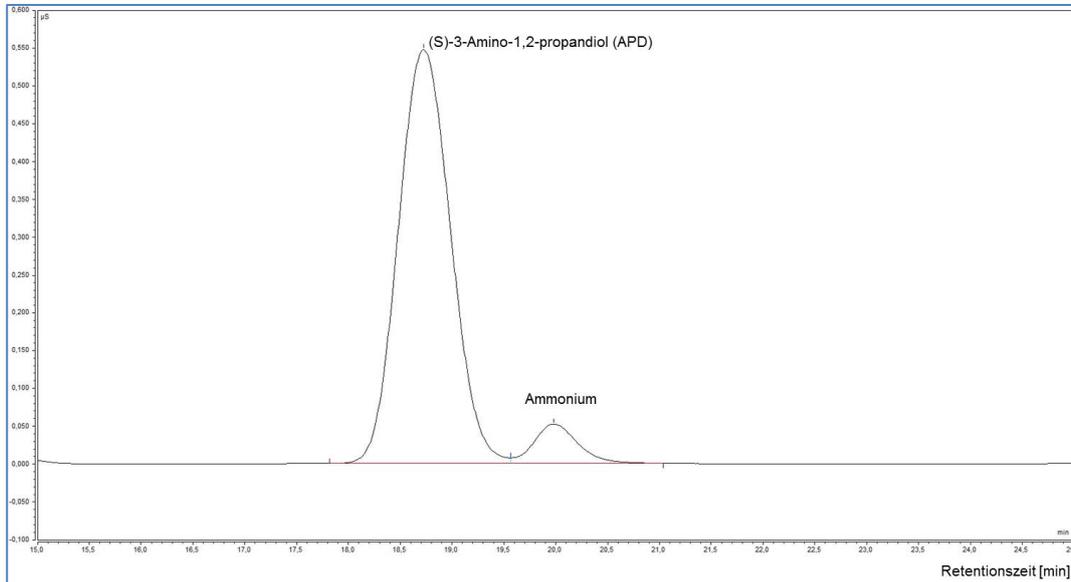


Abbildung 2: Chromatogramm des Summenstandards B (siehe Abschnitt 3.4)

Konzentrationen:	2-(Dimethylamino)ethanol (DMAE)	2,5 mg/l
	1-Aminopropan-2-ol (MIPA)	2,5 mg/l
	2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD)	2,5 mg/l
	Diethanolamin (DEA)	1,25 mg/l
	2-(2-Aminoethoxy)ethanol (DGA)	1,25 mg/l

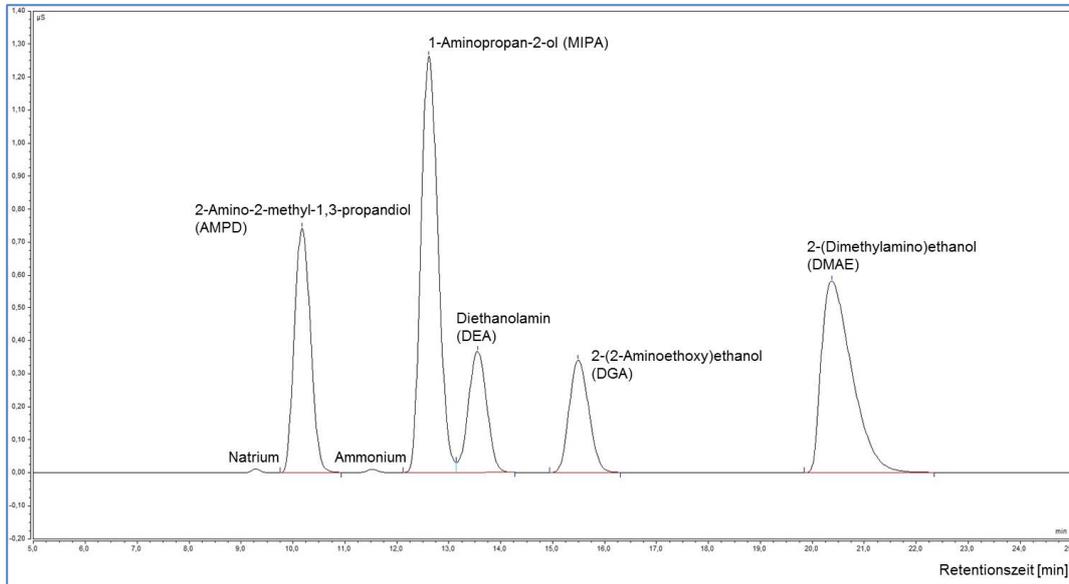
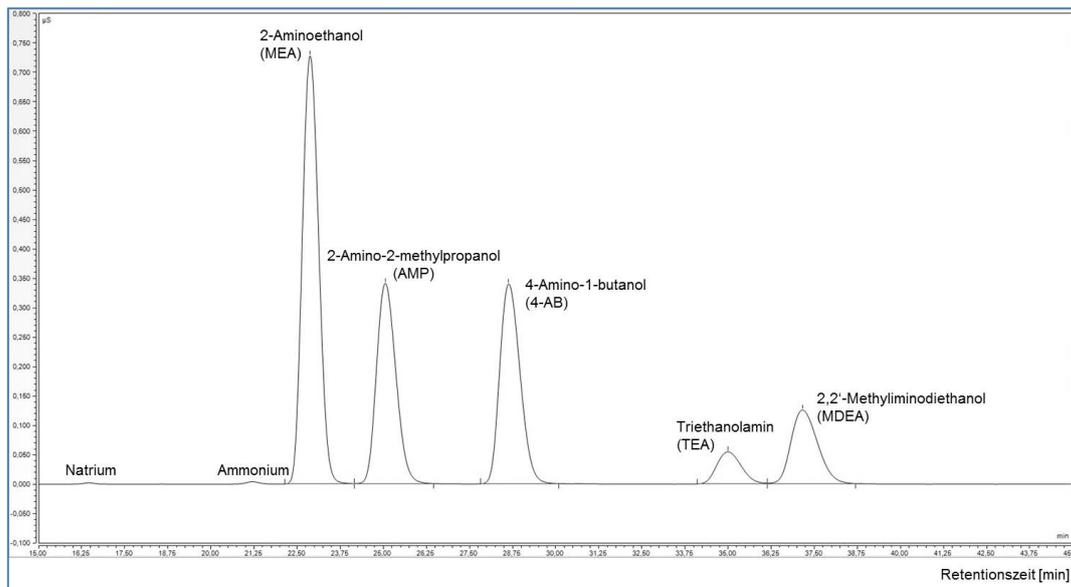


Abbildung 3: Chromatogramm des Summenstandards C (siehe Abschnitt 3.4)

Konzentrationen:	2-Aminethanol (MEA)	2,5 mg/l
	Triethanolamin (TEA)	2,5 mg/l
	2-Amino-2-methylpropanol (AMP)	2,5 mg/l
	2,2'-Methyliminodiethanol (MDEA)	2,5 mg/l
	4-Amino-1-butanol (4-AB)	2,5 mg/l



7 Kalibrierung und Qualitätskontrolle

7.1 Kalibrierlösungen

Zur Herstellung von Kalibrierlösungen werden die in Tabelle 4 genannten Volumina der Summenstammlösungen A, B und C in einem 25-ml-PMP-Messkolben vorgelegt und mit Eluentlösung (c (MSA) = 20 mmol/l) aufgefüllt. Die Kalibrierlösungen sind bei Raumtemperatur mindestens zwei Wochen haltbar.

Für die Kontrolle der Kalibrierungen wird aus den Chemikalien der Alkanolamine vom zweiten Hersteller der Standard 5 (s. Tabelle 4) für jede Trennbedingung hergestellt und analysiert. Die Qualität der Kalibrierung gilt als ausreichend, wenn der Analysenwert dieses Standards nicht mehr als $\pm 5\%$ vom Sollwert abweicht. Eine Ausnahme bildet AMP: Hier konnte lediglich eine Wiederfindung von ca. 90 % erreicht werden.

Tabelle 4: Konzentrationen der Analyten in mg/l in den Kalibrierungen

Standard Analyt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	V _{Summenstandard} in µl									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
DEA, DGA	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
MEA, TEA, AMP, DMAE, MDEA, 4-AB, APD, MIPA, AMPD	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00

7.2 10-Punkt-Kalibrierung

Die hier beschriebene 10-Punkt-Kalibrierung (Tabelle 5) dient zur Ermittlung der Verfahrenskenn-daten gemäß DIN 32645 [8]. Die aus den Kalibrierdaten berechneten Verfahrensvariationskoeffizienten können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 5: Messbereich der Kalibrierung

Analyt	Messbereich bei einem Probenahmevolumen von 60 l (2 h; 0,5 l/min)
DEA, DGA	0,25 bis 2,5 mg/l 0,042 bis 0,42 mg/m ³
MEA, TEA, AMP, DMAE, MDEA, 4-AB, APD, MIPA, AMPD	0,5 bis 5,0 mg/l 0,083 bis 0,83 mg/m ³

Bemerkung: Da die Kalibrierung sehr zeitstabil ist, kann sie auch als Arbeitskalibrierung verwendet werden.

7.3 Arbeitstäglige Qualitätskontrolle

Vor und nach jeder Probenserie ist als Kontrollprobe für die Präzision der Standard 5 der 10-Punkt-Kalibrierung (s. Tabelle 4) zu analysieren. Für diese Kontrolle wird eine Abweichung von maximal $\pm 5\%$ akzeptiert. Liegt das Messergebnis einer Kontrollprobe außerhalb dieses Intervalls, muss ein

neuer Standard angesetzt werden. Mit diesem wird die Kontrolle wiederholt. Bestätigt sich die Abweichung vom Sollwert, muss neu kalibriert werden.

Die Messergebnisse der arbeitstäglich analysierten Kontrollproben werden mit Datum und Name der bearbeitenden Person auf Regelkarten festgehalten.

8 Berechnung des Analyseergebnisses

Grundlage der Quantifizierung ist der bei der Kalibrierung ermittelte Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche. Für die ionenchromatographische Bestimmung der Alkanolamine werden lineare (1) oder quadratische (2) Kalibrierfunktionen erhalten, aus denen die Berechnung der Alkanolaminkonzentrationen in der Luft im Arbeitsbereich erfolgt. Ausgehend von der analytisch ermittelten Konzentration der Messlösung wird unter Berücksichtigung von Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration in der Luftprobe berechnet.

Kalibrierfunktion 1. Grades (1):

$$F = b \cdot \beta_{\text{Alkanolaminlösung}} + a$$

Kalibrierfunktion 2. Grades (2):

$$F = c^2 \cdot \beta_{\text{Alkanolaminlösung}} + b \cdot \beta_{\text{Alkanolaminlösung}} + a$$

mit

F	Peakfläche Alkanolamin
a	Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion
b	Steigung der Kalibrierfunktion in l/mg
c	Konstante in (l/mg) ²
$\beta_{\text{Alkanolaminlösung}}$	Massenkonzentration in der Messlösung in mg/l

Unter Berücksichtigung von Elutions- und Probenahmevolumen sowie gegebenenfalls einer Wiederfindung und Verdünnung berechnet sich der Gehalt in der Luftprobe nach folgender Beziehung:

$$\beta_{\text{Alkanolamin(Luft)}} = \frac{\beta_{\text{Alkanolaminlösung}} \cdot \eta \cdot F_E \cdot F_{\text{Verd.}}}{V_{\text{Luft}}}$$

mit

$\beta_{\text{Alkanolamin(Luft)}}$	Massenkonzentration in der Luftprobe in mg/m ³
V_{Luft}	Probeluftvolumen in m ³
η	Wiederfindung (siehe Abschnitt 9.1)
F_E	Umrechnungsfaktor auf das Elutionsvolumen der Messprobe in l (0,010 l)
$F_{\text{Verd.}}$	Verdünnungsfaktor

9 Kenndaten der Methode

Zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten wurden die elf Alkanolamine in Konzentrationsbereichen von einem Zehntel bis zum Doppelten des Bezugswertes (AGW, MAK) auf imprägnierte Quarzfilter dotiert. Anschließend wurde Luft mit definierter Feuchte über einen Zeitraum von zwei Stunden mit 30 l/h über die Filter gezogen. Die Aufarbeitung der belegten Filter erfolgte wie in Abschnitt 5 beschrieben.

Der untersuchte Konzentrationsbereich entspricht den Vorgaben der Norm DIN EN 482 [2]. Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden nach DIN 32645 [8] aus der 10-Punkt-Kalibrierung berechnet. Die Verfahrensvariationskoeffizienten wurden aus Ergebnissen von Probenahmeversuchen bei drei Konzentrationen im Mindestmessbereich berechnet.

9.1 Wiederfindung

Bei der überwiegenden Anzahl der Alkanolamine wurden bei den Probenahmeversuchen Wiederfindungen im Bereich 95 bis 105 % ermittelt. Die Wiederfindung wurde für drei Konzentrationen im Mindestmessbereich untersucht. An den Grenzen des Mindestmessbereichs wurde jeweils bei hoher und niedriger Luftfeuchte geprüft, ob diese einen Einfluss auf die Wiederfindung hat.

Für die in Tabelle 6 genannten acht Alkanolamine konnte gezeigt werden, dass die Wiederfindungen weder von der Konzentration noch von der Luftfeuchte abhängig sind.

Tabelle 6: Wiederfindungen, unabhängig von Konzentration und Luftfeuchte

Alkanolamin	Mittlere Wiederfindung η in %
MEA	97,6
DEA	105,4
TEA	101,5
DGA	100,7
APD	96,3
MIPA	97,1
AMPD	97,8
DMAE	97,8

Die in Tabelle 7 genannten drei Alkanolamine weisen eine konzentrationsabhängige Wiederfindung auf. Die Luftfeuchte hat keinen Einfluss auf die Wiederfindung.

Tabelle 7: Alkanolamine mit konzentrationsabhängiger Wiederfindung

Alkanolamin	Mittlere Wiederfindung η in %	Bemerkungen
APD	87,1	Bei der Ergebnisberechnung für AMP muss die Wiederfindung η von 0,871 berücksichtigt werden.
4-AB	93,4	Die mittlere Wiederfindung für den zehntel Bezugswert liegt bei 0,893 (89,3 %) und für den einfachen und doppelten Bezugswert bei 0,963 (96,3 %). Bei der Ergebnisberechnung wird daher im Bereich 0,25 bis 1,5 mg/m ³ eine Wiederfindung von 0,893 berücksichtigt.

Alkanolamin	Mittlere Wiederfindung η in %	Bemerkungen
MDEA	97,7	Die mittlere Wiederfindung für den zehntel Bezugswert liegt bei 0,948 (94,8 %) und für den einfachen und doppelten Bezugswert bei 0,983 (98,3 %). Bei der Ergebnisberechnung wird daher im Bereich 0,25 bis 1,5 mg/m ³ eine Wiederfindung von 0,948 berücksichtigt.

9.2 Präzision und Messunsicherheit

Im Rahmen der Bestimmung der Wiederfindung wurden bei jedem Versuch sechs Filter belegt. Die aus den Ergebnissen berechneten Variationskoeffizienten (Tabelle 8) sind ein Maß für die Präzision des Messverfahrens.

Tabelle 8: Variationskoeffizienten und Messunsicherheit

Alkanolamin	Konzentration in mg/m ³	Variationskoeffizient in %	Erweiterte Messunsicherheit in %
MEA	0,25	1,1	20,6
	2,5	0,38	20,0
	5,0	0,47	20,0
DEA	0,1	0,94	19,7
	1,1	0,45	19,7
	2,0	0,50	19,7
TEA	0,5	0,91	20,1
	5,0	1,3	20,5
	10,0	0,35	20,7
AMP	0,46	0,52	19,8
	4,6	0,72	19,8
	9,2	0,48	19,8
DMAE	0,25	0,59	20,2
	2,5	0,40	19,8
	5,0	0,55	19,9
DGA	0,09	0,50	20,7
	0,9	0,18	21,0
	1,7	0,56	20,6
MDEA	0,26	0,98	20,6
	2,6	1,4	20,2
	5,2	0,42	20,4
4-AB	0,25	0,88	21,3
	2,5	0,81	21,3
	4,8	0,34	21,3
APD	0,25	1,3	20,1
	2,6	0,62	20,8
	5,3	0,69	20,6

Alkanolamin	Konzentration in mg/m ³	Variationskoeffizient in %	Erweiterte Messunsicherheit in %
MIPA	0,55	0,30	19,4
	5,7	0,64	19,5
	11,5	0,47	19,7
AMPD	0,25	0,82	20,2
	2,5	0,41	19,8
	5,0	0,82	19,8

Zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit wurden die Werte gemäß DIN EN 13890 [9] für die Probenahme von einatembaren Aerosolen berücksichtigt. Die Berechnung der Unsicherheit in Zusammenhang mit der Analytik wurde gemäß DIN EN 1076 [10] berechnet.

9.3 Bestimmungsgrenzen

Alle Bestimmungsgrenzen wurden auf ein Zehntel des Grenz- oder Bezugswertes festgelegt (vgl. Tabelle 2). Die analytisch gemäß DIN 32645 [8] aus der Kalibrierung ermittelten Bestimmungsgrenzen sind niedriger. Zur Absicherung der Bestimmungsgrenze über einen Probenahmeversuch wurden jeweils sechs Proben mit Stoffmengen entsprechend einem Zehntel des Grenz- oder Bezugswerts an der dynamischen Prüfgasstrecke bei hoher und niedriger Luftfeuchte beaufschlagt und analysiert. Die Variationskoeffizienten lagen unter 2 % und bestätigen, dass diese Konzentrationen zuverlässig bestimmt werden können.

9.4 Lagerfähigkeit

Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit wurden Probenträger an einer dynamischen Prüfgasstrecke bei hoher Luftfeuchte mit Stoffmengen entsprechend einem Zehntel und dem doppelten Grenzwert beaufschlagt. Die beaufschlagten Quarzfaserfilter wurden anschließend in die Elutionslösung überführt und zunächst sieben Tage bei Raumtemperatur und danach im Kühlschrank bei + 4 °C aufbewahrt. Am 1., 3., 7., 14., 21. und 28. Tag erfolgte jeweils eine Doppelbestimmung. Im betrachteten Zeitraum wurde keine Änderung der Konzentration festgestellt. Die einzige Ausnahme bildete APD, bei dem die Wiederfindung der niedrigen Konzentration nach 14 Tagen auf ca. 91 % abgesunken war und bis zur Untersuchung nach 28 Tagen auf diesem Niveau blieb.

Da die Untersuchung beaufschlagter Proben im Labor aus praktischen Gründen üblicherweise nicht innerhalb der ersten 14 Tage nach der Probenahme erfolgen kann, wird für APD eine Wiederfindung von 0,909 (90,9 %) bei der Ergebnisberechnung berücksichtigt. Diese Wiederfindung gilt im Konzentrationsbereich 0,25 bis 1,5 mg/m³.

9.5 Blindwerte des Probenträgers

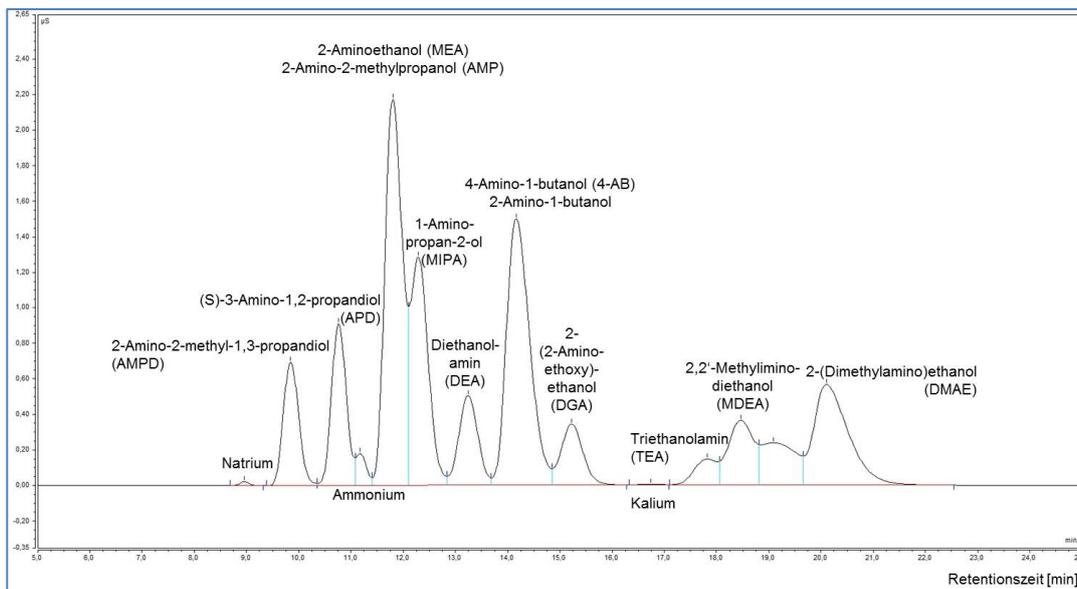
Der imprägnierte Quarzfaserfilter weist in der Regel keinen erfassbaren Blindwert an Alkanolaminen auf. Jedoch muss auf die Blindwerte von Natrium, Ammonium und Kalium geachtet werden, die nahezu immer im Filtermaterial vorhanden sind und deren Gehalte erfahrungsgemäß von Charge zu Charge sehr stark schwanken. Nach bisherigen Erfahrungen können insbesondere für Ammonium Blindwerte von bis zu 5 mg/l vorkommen. Zur Kontrolle des Blindwertes werden von einer neuen Filtercharge aus jeder Verpackung mindestens zwei nicht imprägnierte Quarzfaserfilter, wie in Abschnitt 5 beschrieben, aufgearbeitet und analysiert.

Kationenblindwerte haben die Quantifizierung der Alkanolamine bisher nicht negativ beeinflusst, da immer unter einer der drei Trennbedingungen das störende Kation separiert wurde.

9.6 Störungen

- Unter bestimmten Bedingungen können sich die elf Alkanolamine gegenseitig stören. Eine ausreichende chromatographische Trennung und Quantifizierung ist dann nicht möglich. Sollten im ungünstigsten Fall alle Alkanolamine in einer Probe vorhanden sein, können manche nur qualitativ bestimmt werden (siehe Abbildung 4). Auch weitere Alkanolamine, wie z. B. 2-Aminobutan-1-ol und 1,1'-Iminodipropen-2-ol können mit den interessierenden Alkanolaminen dieses Verfahrens koeluiieren. Diese Störungen können aber in der Regel durch Anwendung der drei Trennbedingungen umgangen werden.
- AMP kann nur in Abwesenheit von MIPA quantitativ bestimmt werden. Bei Befund von AMP und MIPA kann für AMP nur ein qualitatives Ergebnis angegeben werden. Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung von AMP wäre die Kalibration auf Trennbedingung 1 (30 °C), allerdings darf kein MEA in der Probe enthalten sein. MEA kommt jedoch in den meisten Proben vor und verhindert so die Quantifizierung von AMP.
- Die Kationen von Natrium und Kalium sowie insbesondere Ammonium können in hohen Konzentrationen stören. Sie werden bei der Probenahme mit erfasst, weil sie z. B. aus dem Ansetzwasser wassermischbarer Kühlschmierstoffe im Arbeitsbereich vorhanden sind. Besonders Ammonium tritt häufig in höheren Konzentrationen auf, kann jedoch durch die Anwendung der drei Trennbedingungen in den meisten Fällen ausreichend separiert werden.
- Die Alkylamine Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin können ebenfalls die analytische Bestimmung stören. In kleinen Konzentrationen können sie jedoch ausreichend von den Alkanolaminen abgetrennt werden.

Abbildung 4: Chromatogramm aller Alkanolamine unter den Trennbedingungen 2 (siehe Abschnitt 6); Konzentrationen der Alkanolamine 2 bis 2,5 mg/l



9.7 Einfluss der Luftfeuchte

Probenahmeversuche wurden bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 20 und 80 % – jeweils mit einer hohen und einer niedrigen Konzentration – unter Standardprobenahmebedingungen durchgeführt. Die Wiederfindungen wiesen keine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte auf.

9.8 Kapazität der Probenträger

Die zur Imprägnierung benötigte Methansulfonsäure wurde rechnerisch bestimmt. Hierfür ging man davon aus, dass im ungünstigsten Fall alle zu bestimmenden Alkanolamine mit dem doppelten Grenzwert vorhanden sind. Über die Stoffmenge der Alkanolamine wurde die benötigte Stoffmenge an Methansulfonsäure berechnet, diese wurde zur Absicherung verdoppelt und auf ein Imprägnier-
volumen von 500 µl bezogen. Durch vollständiges Eintauchen der Filter in die Imprägnierlösung nehmen diese in jedem Fall mehr als 500 µl auf, somit ist eine ausreichende Imprägnierung gewährleistet.

10 Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI (2014) vom 02.04.2014 Nr. 12, S. 254-257
<http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-402.html>
- [2] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe (06.12). Beuth, Berlin 2012
- [3] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel (09.93). Beuth, Berlin 1993
- [4] DIN EN 13936: Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren (04.14). Beuth, Berlin 2014
- [5] GESTIS-Datenbank „Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen“. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
www.dguv.de/webcode/d6247
- [6] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 2011 – Losebl.-Ausg.
www.ifa-arbeitsmappedital.de
- [7] DIN EN ISO 13137: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (03.14). Beuth, Berlin 2014
- [8] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (11.08). Beuth, Berlin 2008
- [9] DIN EN 13890: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren (01.10). Beuth, Berlin 2010

- [10] DIN EN 1076: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren (04.10). Beuth, Berlin 2010