

Deckblatt zu Ketone

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie
Abgeschlossen im	Januar 2011

Zusammenfassung

Mit dieser Analysenmethode können ausgewählte Ketone wie Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Hexan-2-on, 4-Methylpentan-2-on und 2,6-Dimethylheptan-4-on in einem Konzentrationsbereich von 2 mg/m³ bis zum 2-fachen des jeweiligen AGW nach TRGS 900 und dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) vorgeschlagenen Luftgrenzwert (MAK-Wert) bestimmt werden [1], [2]. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein Silicagelröhrchen gesaugt; die Ketone werden dabei an Silicagel adsorbiert. Nach Beendigung der Probenahme werden die Ketone mit Hilfe eines Lösemittels desorbiert und die Probelösungen anschließend gaschromatographisch analysiert. Eine Quantifizierung erfolgt mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID).

Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 0,8\text{--}2,4 \%$
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 11,0\text{--}12,7 \%$
	im Konzentrationsbereich von 2 bis 2400 mg/m ³ (je nach Keton) und $n = 6$ Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	absolut:	4 ng je Keton
	relativ:	2,0 mg/m ³ je Keton bei einem Probeluftvolumen von 10 L, 5 mL Probelösung und einem Injektionsvolumen von 1 μ L
Wiederfindung:	$\eta = 0,95\text{--}1,01$ (95–101 %)	
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	10 L

D2 Deckblatt zu Ketone

Stoffbeschreibung

Aceton [67-64-1], 2-Butanon [78-93-3], Cyclopentanon [120-92-3], Cyclohexanon [108-94-1], Hexan-2-on (MBK) [591-78-6], 4-Methylpentan-2-on (MIBK) [108-10-1], 2,6-Dimethylheptan-4-on [108-83-8]

In Tabelle 1 sind wichtige physikalische Eigenschaften der Ketone aufgeführt.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der ausgewählten Ketone

Substanz [CAS-Nr.]	Synonyme	Molare Masse [g/mol]	Siede- punkt [°C]	Schmelz- punkt [°C]	Dichte ¹ [g/mL]	Wasserlös- lichkeit ² [g/L]
Aceton [67-64-1]	Propan-2-on	58,08	56,2	-95	0,7906	misierbar
2-Butanon [78-93-3]	Methylethylketon Butanon	72,11	79,6	-86	0,8054	353
Cyclopentanon [120-92-3]		84,12	49,7	-51	0,9502	9,2
Cyclohexanon [108-94-1]		98,14	155,6	-16	0,9466	24
Hexan-2-on [591-78-6]	Methylbutylketon MBK	100,16	127,2	-57	0,8113	35
4-Methylpentan-2-on [108-10-1]	Methylisobutyl- keton, MIBK	100,16	116,8	-83	0,8010	20
2,6-Dimethylheptan-4-on [108-83-8]	Diisobutylketon DIBK	142,24	168	-46	0,8053	0,15...0,5

¹ gemessen bei 20 °C

² gemessen bei 25 °C

Nach der TRGS 900 sowie der MAK- und BAT-Werte-Liste existieren für die ausgewählten Ketone derzeit die in Tabelle 2 aufgeführten gültigen Luftgrenzwerte [1], [2].

Die ausgewählten Ketone sind weit verbreitete und vielseitig eingesetzte organische Lösemittel.

Aceton wird als universelles Löse- und Extraktionsmittel für viele Stoffe wie z. B. fette und etherische Öle, Harze, Schellack, Vinylharze, Asphalt, Acetylcellulose und Nitrocellulose eingesetzt. Es ist enthalten in Acetylen (in Druckflaschen), in Abbeizmitteln und wird als Quell- und Lösemittel zur Herstellung von rauchschwachen Pulvern aus Cellulosenitrat, bei der Klebstoffherstellung, als Nagellackentferner sowie zur Synthese von Diacetonalkohol und 4-Methylpentan-2-on verwendet. Zur Toxizität von Aceton siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3]. 2-Butanon wird vorwiegend als Lösemittel für Natur- und Kunstharze sowie als Extraktionsmittel zur Paraffinabtrennung im Gemisch mit Aromaten eingesetzt. Außerdem wird es als Vergällungsmittel für Ethanol verwendet. Zur Toxizität von 2-Butanon siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [4].

Cyclohexanon ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von ϵ -Caprolactam, der Ausgangsverbindung zur Herstellung von Perlon. Des Weiteren wird es bei der Pro-

Tab. 2. AGW und MAK-Werte der ausgewählten Ketone

Substanz	Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)		MAK-Wert	
	mg/m ³	mL/m ³ (ppm)	mg/m ³	mL/m ³ (ppm)
Aceton	1200	500	1200	500
	2400 ¹	1000 ¹	2400 ¹	1000 ¹
2-Butanon	600	200	600	200
	600 ¹	200 ¹	600 ¹	200 ¹
Cyclopentanon	–	–	–	–
Cyclohexanon	80	20	Einstufung in die Kanzerogenitäts-Kategorie 3 B	
	80 ¹	20 ¹		
Hexan-2-on	21	5	21	5
	168 ¹	40 ¹	168 ¹	40 ¹
4-Methylpentan-2-on	83	20	83	20
	166 ¹	40 ¹	166 ¹	40 ¹
2,6-Dimethylheptan-4-on	–	–	–	–

¹ Kurzzeitwerte

duktion von Herbiziden, Insektiziden und verschiedenen Arzneimitteln eingesetzt. Außerdem ist es ein gutes Lösemittel für Lackrohstoffe, PVC-Druckfarben, Natur- und Kunstharze sowie basische Farbstoffe. Cyclohexanon wird verwendet zur Metallentfettung sowie zum Entfernen von Rückständen von Flugschmierölen und dient außerdem als Farbentferner bei Türen und Möbeln. Es ist enthalten in Fleckentfernern für Leder und Textilien, in Imprägniermitteln für Textilien und Lederdeckfarben sowie in PVC-Klebern und dient als Quellmittel für PVC-Folien. Zur Toxizität von Cyclohexanon siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [5].

Hexan-2-on wird in Coil-Coating-Lacken und als Lösemittel für zahlreiche Harze und Polymere verwendet. Zur Toxizität von Hexan-2-on siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [6].

4-Methylpentan-2-on gehört zu den am meisten verwendeten Ketonen. Es wird eingesetzt in Beschichtungsstoffen auf Bindemittelbasis wie z. B. Cellulosenitrat, Natur- und Kunstharzen sowie Epoxidharzen. Außerdem wird es als Lösemittel für Farbstoffe, Bindemittel in Druckfarben sowie als Extraktionsmittel in der Petro- und Pharmaindustrie verwendet. Zur Toxizität von 4-Methylpentan-2-on siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [7].

2,6-Dimethylheptan-4-on wird vorwiegend als hochsiedendes Lösemittel in Nitrocellulose- und Vinylharzlacken eingesetzt. Zur Toxizität von 2,6-Dimethylheptan-4-on siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [8].

Für die hier vorgestellte Methode erfolgte eine Plausibilitätsprüfung [9] durch Experten der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der DFG Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe.

Autoren: D. Breuer, A. Eisenhardt

Prüfer: W. Krämer



Ketone

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie
Abgeschlossen im	Januar 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen
2.1	Geräte
2.2	Chemikalien
2.3	Lösungen
2.4	Vergleichsstandards
3	Probenahme und Probenaufbereitung
4	Chromatographische Arbeitsbedingungen
5	Analytische Bestimmung
6	Kalibrierung
7	Berechnung des Analysenergebnisses
8	Beurteilung des Verfahrens
8.1	Präzision und erweiterte Messunsicherheit
8.2	Wiederfindung
8.3	Kapazität der Probenträger
8.4	Bestimmungsgrenze
8.5	Lagerfähigkeit
8.6	Einfluss der Luftfeuchte
8.7	Störeinflüsse
8.8	Blindwerte
	Literatur



2 Ketone

1 Grundlage des Verfahrens

Mit dieser Analysenmethode können ausgewählte Ketone wie Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Hexan-2-on, 4-Methylpentan-2-on und 2,6-Dimethylheptan-4-on in einem Konzentrationsbereich von 2 mg/m³ bis zum 2-fachen des jeweiligen AGW nach TRGS 900 und dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) vorgeschlagenen Luftgrenzwert (MAK-Wert) bestimmt werden [1], [2]. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein Silicagelröhrchen gesaugt; die Ketone werden dabei an Silicagel adsorbiert. Nach Beendigung der Probenahme werden die Ketone mit Hilfe eines Lösemittels desorbiert und die Probelösungen anschließend gaschromatographisch analysiert. Eine Quantifizierung erfolgt mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID).

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, Förderleistung 5 L/h
- Gasmengenzähler
- Röhrchenhalter, geeignet zur Aufnahme der verwendeten Röhrchen
- Silicagelröhrchen, Typ BIA, Dräger Safety AG & Co. KGaA, 23560 Lübeck
- Gaschromatograph mit Flüssiginjektor, einer polaren (z. B. HP-INNOWax) und einer unpolaren (z. B. Rtx-5 Fa. Restek) Trennsäule, einem Kapillarverbinder (z. B. GRAPHPACK-2M-Simultanteiler) sowie zwei Flammenionisationsdetektoren (FID)
- Messkolben, 5 mL und 50 mL
- Glasvollpipetten, 5 mL und 10 mL
- 1000-mL-Glasflasche
- 500-mL-Standzylinder
- Dispensette, 1–10 mL (in 0,2-mL-Schritten einstellbar)
- Mikroliterspritzen: 10, 25, 50, 100, 250 und 500 µL
- Einmalspritzen, 2 mL mit Einmalfilter PTFE, Porengröße 0,45 µm
- Schraubdeckelgläschen, verschließbar, Nennvolumen ca. 15 mL
- Autosamplergläschen, verschließbar, Volumen ca. 2 mL

2.2 Chemikalien

- Aceton zur Analyse (Reinheit (GC) $\geq 99,8\%$)
- 2-Butanon zur Analyse (Reinheit (GC) $\geq 99,5\%$)
- Cyclohexanon zur Analyse (Reinheit (GC) $\geq 99,5\%$)
- Cyclopentanon purum (Reinheit (GC) $\geq 99\%$)
- Hexan-2-on purum (Reinheit (GC) 98 %)
- 4-Methylpentan-2-on zur Analyse (Reinheit (GC) $\geq 99\%$)

- 2,6-Dimethylheptan-4-on, technisch (Reinheit (GC) >70 %)*
- Dichlormethan zur Analyse
- Methanol zur Analyse
- Vollentsalztes Wasser
- *n*-Undecan, Bezugssubstanz für die GC
- 2-Methylheptan, Bezugssubstanz für die GC

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen

- Helium 5.0 (Trägergas)
- Wasserstoff 5.0
- Synthetische Luft (KW-frei)

2.3 Lösungen

Extraktionslösung: Ternäres Gemisch (CH₂Cl₂/MeOH/H₂O) = 65/33/2

In einer 1000-mL-Glasflasche werden zunächst 500 mL Dichlormethan mit 250 mL Methanol gemischt. Anschließend werden 15 mL Wasser hinzugegeben und umgeschüttelt.

Interner Standard (IS): (2-Methylheptan/Undecan) = 50/50

In ein 2-mL-Autosamplergläschen werden 800 µL 2-Methylheptan und 800 µL Undecan pipettiert und umgeschüttelt.

2.4 Vergleichsstandards

Jeweils 50 µL der ausgewählten Ketone (vgl. Tabelle 3) werden in 5-mL-Messkolben dosiert, in denen ca. 2,5 mL Extraktionslösung vorgelegt sind. Anschließend werden die Messkolben mit Extraktionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Einzelheiten zur Herstellung der Stammlösungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3. Herstellung der Stammlösungen von den ausgewählten Ketonen

Substanz	Dosiervolumen je Keton [µL]	Konzentration je Keton in [mg/5 mL]	Konzentration je Keton in [mg/mL]
Aceton	50	39,4	7,88
2-Butanon	50	40,3	8,06
Cyclohexanon	50	47,3	9,46
Cyclopentanon	50	45,5	9,10
Hexan-2-on	50	40,6	8,12
4-Methylpentan-2-on	50	40,1	8,02
2,6-Dimethylheptan-4-on	50	34,2	6,84

* Gehaltsbestimmung 85 %: Bei jeder neuen Lieferung muss der Gehalt an 2,6-Dimethylheptan-4-on gaschromatographisch ermittelt werden.

4 Ketone

Die Stammlösungen sind im Kühlschrank bei ca. 4 °C bis zu vier Monate haltbar. Das Herstellungsdatum ist auf dem Gefäß zu vermerken.

Ausgehend von diesen Stammlösungen werden jeweils sieben Kalibrierlösungen in 5-mL-Messkolben hergestellt. Dazu werden die in Tabelle 4 angegebenen Volumina der ausgewählten Ketone mit 10, 25, 100, 200, 300, 400 und 500 µL Spritzen in die 5-mL-Messkolben dosiert, in denen jeweils ca. 2,5 mL Extraktionslösung vorgelegt sind. Anschließend werden die Messkolben mit Extraktionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Tab. 4. Dosierschema zur Herstellung der Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich von ca. 0,02 bis 4 mg/5 mL je Keton

Kalibrierlösung	1	2	3	4	5	6	7
Volumen an Stammlösung [µL]	2,5	25	100	200	300	400	500
Aceton [mg/5 mL]	0,0198	0,198	0,775	1,520	2,238	2,928	3,594
2-Butanon [mg/5 mL]	0,0201	0,201	0,790	1,549	2,279	2,983	3,661
Cyclohexanon [mg/5 mL]	0,0237	0,237	0,932	1,827	2,689	3,519	4,319
Cyclopentanon [mg/5 mL]	0,0203	0,203	0,795	1,560	2,296	3,005	3,688
Hexan-2-on [mg/5 mL]	0,0237	0,237	0,928	1,820	2,679	3,506	4,303
4-Methylpentan-2-on [mg/5 mL]	0,0200	0,200	0,785	1,540	2,267	2,967	3,641
2,6-Dimethylheptan-4-on [mg/5 mL]	0,0171	0,171	0,672	1,317	1,937	2,536	3,112

Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 10 L und 5 mL Elutionsvolumen einem Konzentrationsbereich von 2 bis 400 mg/m³.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Für die Probenahme werden geeignete durchflussstabilisierte Pumpen eingesetzt. Unmittelbar vor Beginn der Probenahme werden die verschmolzenen Glasenden des Silicagelröhrchens geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Der Volumenstrom wird auf 5 L/h (0,0833 L/min) eingestellt. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt 2 Stunden; ein Probeluftvolumen von 10 L sollte nicht überschritten werden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet.

Nach Beendigung der Probenahme wird das Silicagelröhrchen mit den dafür vorgesehenen Kappen verschlossen und möglichst rasch dem Analysenlabor zugeleitet. Außerdem sind die für die Auswertung wichtigen Parameter, wie Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte im Probenahmeprotokoll zu dokumentieren.

Zur Probenaufbereitung wird das Röhrchen im Labor geöffnet und der Inhalt vollständig in ein 15-mL-Schraubdeckelgläschen überführt. Anschließend wird das Silicagel mit 5 mL Extraktionslösung überschichtet und die Gläschen verschlossen. Nach einer Verweilzeit von 18 Stunden (über Nacht) werden 2,5 µL des Internen Standards (IS-

Mischung) zudosiert und kurz umgeschüttelt. Die Lösung wird durch einen Einmalfilter in ein Autosamplergläschen filtriert und analysiert.

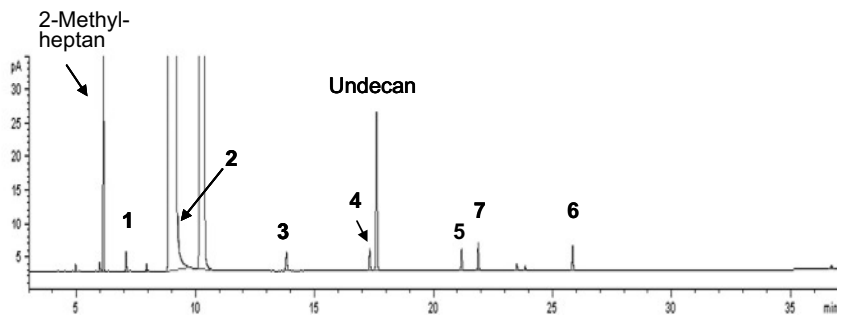
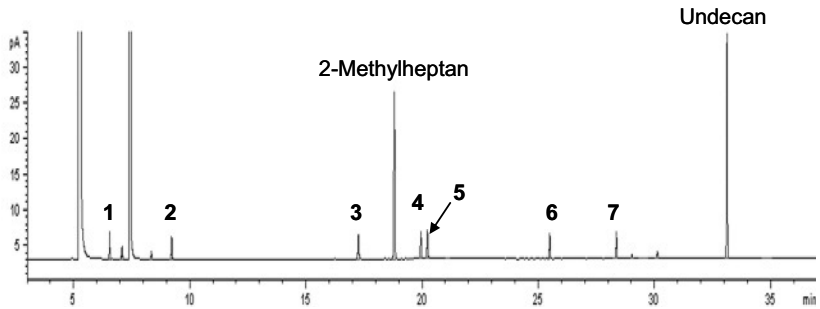
4 Chromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Agilent 6890 mit zwei Flammenionisationsdetektoren	
Trennsäulen:	Doppelkapillartechnik; die beiden Kapillarsäulen werden parallel über einen Kapillarverbinder mit dem Injektor verbunden	
	Kapillarsäule A:	Rtx-5 Fa. Restek
	Länge:	60 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm
	Filmdicke:	0,5 µm
	Kapillarsäule B:	HP-INNOWax (Polyethylenglycol)
	Länge:	60 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm
	Filmdicke:	0,5 µm
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)	
Temperaturen:	Detektoren (A und B):	250 °C
	Säulen (A und B):	50 °C (11 min isotherm), Aufheizrate: 4 °C/min auf 154 °C; Analysenzeit: 37 min
	Injektor:	250 °C, Split 47,6 mL/min (20:1)
Trärgas:	Helium 5.0 (1,2 mL/min, constant flow)	
Injektionsvolumen:	1 µL	

In Abbildung 1 sind beispielhaft zwei unter den angegebenen Bedingungen erhaltene Chromatogramme dargestellt.



6 Ketone



Zuordnung und Konzentrationen der eingesetzten Ketone:

1	Aceton	0,1581 mg/5 mL
2	2-Butanon	0,1611 mg/5 mL
3	4-Methylpentan-2-on	0,1602 mg/5 mL
4	Hexan-2-on	0,1623 mg/5 mL
5	Cyclopentanon	0,1900 mg/5 mL
6	Cyclohexanon	0,1893 mg/5 mL
7	2,6-Dimethylheptan-4-on	0,1611 mg/5 mL

Interner Standard: 2-Methylheptan 0,8625 mg/5 mL und Undecan 0,925 mg/5 mL

Abb. 1. Beispielchromatogramme für die gaschromatographische Trennung der Ketone an zwei verschiedenen Säulen (Rtx-5 oben und HP-INNOWax unten) (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4).

5 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung der nach Abschnitt 3 aufgearbeiteten Probe wird 1 μL der Probelösung in den Gaschromatographen injiziert und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Arbeitsbedingungen analysiert. Die Probe wird dabei auf zwei Säulen gesplittet. Für die Auswertung wird jeweils der Mittelwert der Daten beider Säulen verwendet.

Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so ist eine geeignete Verdünnung herzustellen und diese nochmals zu analysieren.

6 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die unter Abschnitt 2.4 beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet (siehe auch Tabelle 4). Von den Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µL in den Gaschromatographen injiziert und wie die Probelösungen analysiert. Die ermittelten Peakflächenquotienten (Verhältnis der Peakflächen der einzelnen Ketone zu den Peakflächen der beiden internen Standards 2-Methylheptan und Undecan) werden gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen. Die Kalibrierkurven sind in den untersuchten Konzentrationsbereichen linear. Zur Überprüfung einer Kalibrierfunktion ist arbeitstäglich eine Kontrollprobe zu analysieren.

Die Kalibrierung ist neu zu erstellen, wenn die analytischen Bedingungen sich ändern oder die Qualitätskontrolle dazu Anlass gibt.

7 Berechnung des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration der einzelnen Ketone in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mit Hilfe der von der Datenauswerteeinheit berechneten Konzentrationen in der Messlösung. Proben, deren Konzentration oberhalb des Kalibrierbereiches liegen, müssen verdünnt und anschließend nochmals analysiert werden. Hierbei ist anzumerken, dass der ermittelte Kalibrierbereich nicht immer den oberen Grenzbereich abdeckt.

Für die Berechnung der Konzentration einzelner Ketone gelten folgende Gleichungen (1)–(11):

$$\rho = \frac{(Fl - a)}{b \times V_{\text{Luft}} \times \eta} \times F \times \frac{273 + t_g}{273 + t_a} \text{ [mg/m}^3\text{]} \quad (1)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt:

$$\rho_0 = \rho \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \text{ [mg/m}^3\text{]} \quad (2)$$

Die zugehörige Volumenkonzentration σ – unabhängig von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur – beträgt:

$$\sigma = \rho_0 \times \frac{V_m}{M} \quad (3)$$

$$\sigma = \rho \times \frac{273 + t_a}{p_a} \times \frac{1013}{293} \times \frac{V_m}{M} \quad (4)$$

Für die untersuchten Ketone Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Hexan-2-on, 4-Methylpentan-2-on und 2,6-Dimethylheptan-4-on ergeben sich unter Standardbedingungen ($t_a = 20 \text{ °C}$ und $p_a = 1013 \text{ hPa}$) die folgenden Volumenkonzentrationen σ :

$$\sigma(\text{Aceton}) = \rho \times 0,414 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (5)$$

8 Ketone

$$\sigma(\text{Butanon}) = \rho \times 0,334 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (6)$$

$$\sigma(\text{Cyclopentanon}) = \rho \times 0,286 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (7)$$

$$\sigma(\text{Cyclohexanon}) = \rho \times 0,245 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (8)$$

$$\sigma(\text{Hexanon}) = \rho \times 0,240 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (9)$$

$$\sigma(\text{MIBK}) = \rho \times 0,240 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (10)$$

$$\sigma(\text{DIBK}) = \rho \times 0,169 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \quad (11)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration eines Ketons in der Raumluft bezogen auf t_a und p_a in mg/m^3
ρ_o	Massenkonzentration eines Ketons in der Raumluft bezogen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 hPa in mg/m^3
a	Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion
b	Steigung der Kalibriergeraden
η	Wiederfindung (ggf. zu berücksichtigen)
Fl	Peakfläche des Probensignals
F	Umrechnungsfaktor auf das Volumen der Messprobe (hier $0,005\text{ L}$)
V_{Luft}	Probefluftvolumen in m^3
t_g	Temperatur im Gasmengenzähler in $^\circ\text{C}$
t_a	Temperatur bei der Probenahme in $^\circ\text{C}$
p_a	Luftdruck am Probenahmeort in hPa
σ	Volumenkonzentration eines Ketons in der Raumluft in mL/m^3
V_m	Molares Volumen eines Ketons in L/mol
M	Molare Masse eines Ketons in g/mol

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 482 [10], DIN EN 1076 [11] und der DIN 32645 [12] ermittelt.

Die Versuche zur Ermittlung der Kenndaten des Verfahrens wurden – wenn nicht anders beschrieben – an einer dynamischen Prüfgasstrecke durchgeführt. Nach Maßgabe der DIN EN 1076 wurden die Prüfgase in einem Bereich von ca. einem Zehntel bis zum 2-fachen MAK-Wert der Ketone bei relativen Luftfeuchten zwischen 20 und 80 %

erzeugt. Für Ketone, die in Deutschland keinen Grenzwert besitzen, wurde der Grenzwert aus einem anderen Land verwendet [13].

8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Die Präzision der Methode wurde bei drei Konzentrationen bestimmt. Dazu wurden jeweils sechs Silicagelröhrchen je Konzentration (vgl. Tabelle 5) an einer dynamischen Prüfgasstrecke parallel beaufschlagt. Diese Versuche wurden bei relativen Luftfeuchten von ca. 50 % durchgeführt. Die 2-stündige Probenahme erfolgte mit einem Volumenstrom von 5 L/h. Die anschließende Aufarbeitung und analytische Bestimmung der Proben wurde entsprechend den Abschnitten 4 und 5 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dokumentiert.

Tab. 5. Relative Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit U bei $n = 6$ Bestimmungen

Substanz	Konzentration [mg/m ³]	Standardabweichung (rel.) [%]	Erweiterte Messunsicherheit U [%]
Aceton	150	0,83	11,3
	746	2,39	12,2
	2630	1,29	11,5
2-Butanon	76,4	0,78	11,0
	380	2,33	11,9
	1400	1,76	11,4
Cyclopentanon	90,2	0,80	11,8
	448	2,30	12,0
	1230	0,67	11,7
Cyclohexanon	10,5	1,02	12,2
	52,1	2,20	12,9
	190	1,67	12,9
Hexan-2-on	2,57	2,11	11,5
	12,8	2,22	11,7
	46,8	1,82	11,4
4-Methylpentan-2-on	10,1	1,05	10,9
	50,4	2,28	11,6
	185	1,80	11,3
2,6-Dimethylheptan-4-on	32,5	1,01	10,9
	162	2,29	11,6
	442	0,60	10,7

10 Ketone

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [10] abgeschätzt. Die Ergebnisse der ermittelten Messunsicherheiten sind in Tabelle 5 aufgelistet.

8.2 Wiederfindung

Die Wiederfindung der einzelnen Ketone wurde im Zuge der Ermittlung der Präzision im Mindestmessbereich mit ausgewertet. Für jeden Versuch wurden sechs Silicagelröhrchen belegt. Die Wiederfindungen für die untersuchten Ketone waren im gesamten Bereich konstant. Die Ergebnisse können Tabelle 6 entnommen werden.

Tab. 6. Mittlere Wiederfindungen der untersuchten Ketone

Substanz	Mittlere Wiederfindung [%]
Aceton	97
2-Butanon	98
Cyclohexanon	95
Cyclopentanon	97
Hexan-2-on	98
4-Methylpentan-2-on	99
2,6-Dimethylheptan-4-on	101

8.3 Kapazität der Probenträger

Die Versuche zum Durchbruchverhalten der ausgewählten Ketone wie Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Hexan-2-on, 4-Methylpentan-2-on und 2,6-Dimethylheptan-4-on wurden bei 80 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Die dabei eingesetzten Konzentrationen entsprachen dem 2-fachen AGW der verwendeten Ketone.

Bei einer Probenahmedauer von 2 Stunden und einem Volumenstrom von 5 L/h wurde bei keinem der getesteten Ketone ein Durchbruch beobachtet.

8.4 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Ketone wurden aus einer 10-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 2 bis 20 mg/m³ gemäß DIN 32645 [12] ermittelt. Für alle Ketone ergaben sich Bestimmungsgrenzen von 20 µg/5 mL (absolut 4 ng), was bezogen auf 10 L Probeluftvolumen, 5 mL Probelösung und einem Injektionsvolumen von 1 µL einer relativen Bestimmungsgrenze von 2 mg/m³ für jedes untersuchte Keton entspricht.

8.5 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit wurden bei zwei verschiedenen Konzentrationen über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden jeweils zwölf Probenträger mit Konzentrationen von 10 mg/m³ (je Ketone) sowie Konzentrationen, die dem einfachen AGW der ausgewählten Ketone entsprechen, beaufschlagt. Die Beaufschlagung der Probenträger erfolgte bei einer Luftfeuchte von ca. 50 %. Die belegten Silicagelröhrchen wurden verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Jeweils drei Proben wurden nach einem Tag und anschließend nach 7, 14 und 28 Tagen analysiert. Im untersuchten Zeitraum konnten keine Konzentrationsänderungen bei den ausgewählten Ketonen festgestellt werden.

8.6 Einfluss der Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde für alle Ketone bei einer Konzentration von 80 mg/m³ je Keton bei 3 verschiedenen Luftfeuchten (ca. 5 %, 30 % und ca. 70 %) untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss der Luftfeuchte auf die Probenahme von Aceton bei einer relativen Feuchte von ca. 70 % und einer Konzentration von 500 mg/m³ getestet. Ein Einfluss der Luftfeuchte wurde bei keinem der untersuchten Ketone nachgewiesen.

Anmerkung:

Enthält das Extraktionsmittel kein Wasser, dann sind die Wiederfindungsraten für Cyclohexanon und Cyclopentanon bei einer relativen Luftfeuchte <30 % deutlich reduziert; erst durch den Zusatz von ca. 2 % Wasser zum Extraktionsmittel ist eine Wiederfindung >98 % – auch unter den angegebenen Probenahmebedingungen – sichergestellt.

8.7 Störeinflüsse

Die Proben wurden parallel auf zwei Trennsäulen unterschiedlicher Polarität untersucht, wodurch eine hohe Selektivität gewährleistet ist. Eine mögliche Störung durch Styrol bei der Bestimmung von Aceton wurde durch Versuche an der Prüfgasstrecke bei einer Konzentration von ca. 500 mg/m³ an Aceton und Styrol überprüft. Dabei konnte keine Beeinflussung der Acetonbestimmung durch Styrol nachgewiesen werden.

8.8 Blindwerte

Es wurden keine Blindwerte nachgewiesen.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900), Ausgabe: Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2012 S. 11 [Nr. 1] (12.01.2012). www.baua.de/prax/ags/trgs900.pdf
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2012) MAK- und BAT-Werte-Liste 2012. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 48. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [3] Greim, H (Hrsg.) (2000) Aceton. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 30. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [4] Greim, H (Hrsg.) (2000) 2-Butanon. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 30. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [5] Greim, H (Hrsg.) (1994) Cyclohexanon. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 20. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [6] Greim, H (Hrsg.) (2001) Hexan-2-on. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 33. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [7] Greim, H (Hrsg.) (2000) 4-Methylpentan-2-on. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 30. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [8] Greim, H (Hrsg.) (1998) 2,6-Dimethylheptan-2-on. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 26. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [9] Hebisch R, Breuer D, Lahaniatis M, Nitz G, Riepe W, Tschickardt M (2007) Bewertung von Luftanalysenverfahren ohne experimentelle Prüfung. In: Greim H (Hrsg.) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Band 1, Teil II Spezielle Vorbemerkungen, Kapitel 10, 15. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/mrw/advanced/search?doi=10.1002/3527600418>
- [10] DIN EN 482 (2012) Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Beuth Verlag, Berlin
- [11] DIN EN 1076 (2010) Arbeitsplatzatmosphäre – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [12] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [13] Institut für Arbeitsschutz der DGUV – IFA: GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/limit_values/index.jsp

Autoren: *D. Breuer, A. Eisenhardt*

Prüfer: *W. Krämer*