

Amine – Bestimmung von *N,N*-Dimethylethylamin, *N,N*-Dimethylisopropylamin, *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin und Triethylamin in der Luft am Arbeitsplatz mittels Ionenchromatographie (IC)

Keywords

Amine; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Ionenchromatographie; Leitfähigkeitsdetektion; IC; Imprägnierter Quarzfaserfilter; Extraktion

Luftanalysen-Methode

C. Kaus¹

W. Krämer²

R. Schmitt²

R. Hebisch^{3,*}

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

¹ Methodenentwicklung, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin

² Methodenprüfung, BASF SE, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen

³ Leitung der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

⁴ Vorsitz der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für Angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Building 50.41, 76131 Karlsruhe

⁵ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* E-Mail: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Citation Note:

Kaus C, Krämer W, Schmitt R, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Amine – Bestimmung von *N,N*-Dimethylethylamin, *N,N*-Dimethylisopropylamin, *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin und Triethylamin in der Luft am Arbeitsplatz mittels Ionenchromatographie (IC). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2024 Mar;9(1):Doc023. https://doi.org/10.34865/am12144db9_1or

Manuskript abgeschlossen:
22 Mrz 2023

Publikationsdatum:
28 Mrz 2024

Lizenz: Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).



Abstract

The working group “Air Analyses” of the German Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area (MAK Commission) developed and verified the presented analytical method. This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of *N,N*-dimethylethylamine [598-56-1], *N,N*-dimethylisopropylamine [996-35-0], *N,N*-dimethyl-*n*-propylamine [926-63-6] and triethylamine [121-44-8] in workplace air. The concentration ranges cover one tenth up to twice the currently valid occupational exposure limit values in Germany (OELV) of 6.1 mg/m³ for *N,N*-dimethylethylamine, of 3.6 mg/m³ for *N,N*-dimethylisopropylamine and of 4.2 mg/m³ for triethylamine. For *N,N*-dimethyl-*n*-propylamine the same OELV as for trimethylamine was anticipated. For sampling, a defined volume of air is drawn through an acid-impregnated quartz fibre filter. The flow rate is set to 0.5 l/min and sampling duration is 2 hours (which corresponds to a sampling volume of 60 l). The amines are extracted with 10 mM methanesulfonic acid solution and subsequently analysed using ion chromatography with conductivity detection. The quantitative determination is based on a cubic calibration function. The limits of quantification are between 0.022 and 0.047 mg/m³ based on an air sample volume of 60 l and an extraction volume of 10 ml. The recoveries are between 77 and 86%. The expanded uncertainties for the validation range are between 13.2 and 16.8%.

Methodennummer	2
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion (IC)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Variationskoeffizient:	$V_x = 0,3-2,2 \%$
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 13,3-16,2 \%$
Bestimmungsgrenze:	<i>N,N</i> -Dimethylethylamin	0,034 mg/m ³
	<i>N,N</i> -Dimethylisopropylamin	0,022 mg/m ³
	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>n</i> -propylamin	0,030 mg/m ³
	Triethylamin	0,047 mg/m ³
	bei einem Probeluftvolumen von 60 l und einem Extraktionsvolumen von 10 ml	
Wiederfindung:	<i>N,N</i> -Dimethylethylamin	84–86 %
	<i>N,N</i> -Dimethylisopropylamin	80–82 %
	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>n</i> -propylamin	77–85 %
	Triethylamin	77–79 %
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	60 l
	Volumenstrom:	0,5 l/min
	Für Kurzzeitmessungen:	15 min; 0,5 ml/min

2 Stoffbeschreibung

***N,N*-Dimethylethylamin [598-56-1], *N,N*-Dimethylisopropylamin [996-35-0], *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin [926-63-6], Triethylamin [121-44-8]**

Die aliphatischen Amine *N,N*-Dimethylethylamin (DMEA), *N,N*-Dimethylisopropylamin (DMIA), *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin (DMPA) und Triethylamin (TEA) (siehe [Abbildung 1](#)) sind farblose bis gelbliche Flüssigkeiten mit ammoniak-, fisch- und aminartigem Geruch. Sie sind alle leicht flüchtig und bilden mit Luft explosive Gemische. Von allen genannten Aminen gehen akute und chronische Gesundheitsgefahren aus. (ECHA 2023 b, c, a, d)

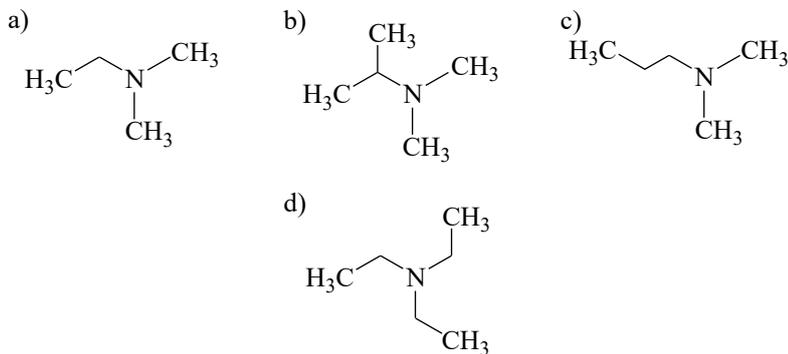


Abb. 1 Strukturformeln von a) *N,N*-Dimethylethylamin (DMEA), b) *N,N*-Dimethylisopropylamin (DMIA), c) *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin (DMPA) und d) Triethylamin (TEA)

DMEA wird beispielsweise als Klebstoff verwendet und dient zudem auch als Vernetzer bei der Papierveredelung (ECHA 2023 b). TEA dient in der organischen Synthesechemie als basisches Lösungsmittel und findet weiterhin bei der Herstellung verschiedener Kunststoffe Verwendung (ECHA 2023 d). Alle genannten Amine, werden als Katalysator zur Herstellung von Sandkernen (Cold-Box-Verfahren) in der Gießereitechnik verwendet (Wehde et al. 2008). Weitere Stoffeigenschaften sowie Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) und MAK-Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1 Stoffdaten zu *N,N*-Dimethylethylamin (DMEA), *N,N*-Dimethylisopropylamin (DMIA), *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin (DMPA), Triethylamin (TEA) (ECHA 2023 a, b, c, d)

Name	DMEA	DMIA	DMPA	TEA
CAS-Nr.	598-56-1	996-35-0	926-63-6	121-44-8
Molmasse [g/mol]	73,14	87,16	87,16	101,19
Aggregatzustand bei 20 °C	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
Dichte bei 20 °C [g/cm ³]	0,66	0,713	0,701	0,73
Dampfdruck bei 20 °C [kPa]	65,5 ^{a)}	18,99	17,25	7,2
Schmelzpunkt [°C]	k. A.	-136	k. A.	-115
Siedepunkt bei 1013 hPa [°C]	36,3	66,25	65,75	90
Flammpunkt [°C]	-25	-24,8	-	-15
Beurteilungsmaßstäbe			4,2 mg/m ³ ^{b)}	
AGW, Deutschland (AGS 2023 b)	6,1 mg/m ³ , 2 ml/m ³	3,6 mg/m ³ , 1 ml/m ³	-	4,2 mg/m ³ , 1 ml/m ³
MAK-Wert, Deutschland (DFG 2023)				
Spitzenbegrenzungskategorie (Überschreitungsfaktor); =Spitzenbegrenzung= ^{c)} (AGS 2023 b; DFG 2023)	I (2); =2,5=	I (2)	-	I (2)

^{a)} bei 25 °C

^{b)} Für DMPA ist derzeit kein gültiger MAK-Wert oder AGW festgelegt. Für die Methodenentwicklung wurde der DNEL (Derived No-Effect Level nach REACH) von 4,2 mg/m³ zugrunde gelegt (IFA 2022).

^{c)} Momentanwert als Vielfaches des MAK-Wertes oder AGWs

3 Grundlage des Verfahrens

Mit diesem Verfahren können die Konzentrationen der kurzketigen aliphatischen Amine DMEA, DMIA, DMPA und TEA in der Luft am Arbeitsplatz quantitativ bestimmt werden. Es ist für Messungen entsprechend der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 (AGS 2023 a) geeignet und erfüllt die Anforderungen nach DIN EN 482 (DIN 2021 a) und DIN EN ISO 22065 (DIN 2021 b).

Das Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung des Gehaltes ausgewählter aliphatischer Amine in der Luft am Arbeitsplatz von einem Zehntel bis zum Doppelten der derzeit gültigen MAK-Werte, AGW beziehungsweise Beurteilungsmaßstäbe. Die zur Validierung herangezogenen Beurteilungsmaßstäbe sind in [Tabelle 1](#) dargestellt.

Zur Probenahme wird mithilfe einer geeigneten durchflussstabilisierten Pumpe ein definiertes Luftvolumen durch einen mit Methansulfonsäure (MSA) imprägnierten Quarzfaserfilter gesaugt. Nach Desorption mit einer Methansulfonsäurelösung und Ionenchromatographie (IC) erfolgt eine Detektion mittels Leitfähigkeitsdetektion. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer externen Mehrpunktkalibrierung.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe für personenbezogene Probenahme geeignet für einen Volumenstrom von 0,5 l/min (z. B. GilAir Plus, Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Luftvolumenstrommessgerät (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen)
- Probenahmekopf GSP mit Erfassungskegel für einen Volumenstrom von 0,5 l/min für das Personengetragene Gefahrstoff-Probenahmesystem (PGP) (z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Silikonschlauch
- Quarzfaserfilter, Ø 37 mm (z. B. Millipore, Art.-Nr.: AQFA03700, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- PGP-Filterkapsel aus Kunststoff für 37-mm-Filter mit Deckeln (z. B. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Kunststoffpinzette
- 15-ml-Enghalsflasche aus Polyethylen (PE)

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Messkolben aus Glas, Nennvolumina 10 bis 1000 ml
- Variable Pipette mit Direktverdrängerprinzip, Nennvolumina 0,1 bis 5 ml
- 10-ml-Einmalspritzen, Luer-Ansatz, mit Einmalkanülen
- 1,5-ml-Autosamplergefäße (Vials) aus Polypropylen (PP) mit Kurzgewinde
- Schraubkappen mit Silicon-PTFE-Septen (Polytetrafluorethylen) und 6-mm-Loch für Vials
- Ultraschallbad
- Reinstwasseranlage zur Bereitung von ultrareinem Wasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C) (z. B. Millipore-Q-Gradient mit Elix 3UV, Fa. Merck Chemicals GmbH, 64293 Darmstadt)
- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor, (z. B. Dionex Integrion HPIC, Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, 63303 Dreieich)

- Kationenaustausch-Vor- und Analysensäule, für die Trennung von Aminen geeignet (z.B. Thermo Scientific Dionex IonPac CG16 (ID 3 mm, L 50 mm) & Dionex IonPac CS16 (ID 3 mm, L 250 mm), Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, 63303 Dreieich)

4.2 Chemikalien

- Methansulfonsäure (MSA), $\geq 99\%$ (z.B. Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Methansulfonsäure, Kartusche zur MSA-Eluentengenerierung (z.B. Thermo Scientific Dionex EGC 500, Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, 63303 Dreieich)
- *N,N*-Dimethylethylamin (DMEA), $\geq 99\%$ (z.B. Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- *N,N*-Dimethylisopropylamin (DMIA), $\geq 99\%$ (z.B. Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- *N,N*-Dimethyl-*n*-propylamin (DMPA), $\geq 97\%$ (z.B. Fa. Pfaltz & Bauer Inc., Waterbury, CT, USA)
- Triethylamin (TEA), $\geq 99\%$ (z.B. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Zertifizierte Standardlösung der Amine (Matrix Wasser) als Einzel- oder Summenstandard, 1000 mg/l, für die Kalibrierung (z.B. Sonderanfertigung, Fa. Neochema GmbH, 55294 Bodenheim)
- Zertifizierte Standardlösung der Amine (Matrix Methanol) als Einzel- oder Summenstandard, 1000 mg/l, für die Richtigkeitskontrolle (z.B. Fa. LGC Standards GmbH, 46485 Wesel)

Als Reinstoffe werden die Amine nur dann benötigt, wenn Belegungsversuche mit Prüfgas durchgeführt werden sollen oder keine Standardlösungen zur Verfügung stehen.

4.3 Lösungen

Die folgenden Lösungen wurden mit den Chemikalien, welche in [Abschnitt 4.2](#) aufgelistet sind, hergestellt:

Extraktionslösung: (20 mmol MSA/l in Wasser):

In einen 1000-ml-Messkolben, werden 1380 μ l MSA ($\geq 99\%$) pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Extraktionslösung wird wöchentlich frisch angesetzt.

Imprägnierlösung: (313 mmol MSA/l in Wasser):

In einen 100-ml-Messkolben, werden 2070 μ l MSA ($\geq 99\%$) pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Imprägnierlösung ist 14 Tage haltbar.

Summenstammlösung: (1000 mg/l):

Die Lösung wird nur benötigt, wenn die Kalibrierung nicht mit den zertifizierten Standardlösungen (siehe [Abschnitt 4.2](#)) erstellt werden soll.

In einem 100-ml-Messkolben, werden jeweils ca. 100 mg DMEA, DMIA, DMPA und TEA auf einer Analysenwaage eingewogen. Danach wird der Messkolben mit Extraktionslösung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Die Summenstammlösung ist im Kühlschrank mindestens vier Monate stabil.

4.4 Kalibrier- und Kontrolllösungen

Kalibrierlösungen: (2,0–20,0 mg/l):

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wird in einem 25-ml-Messkolben zunächst Extraktionslösung (siehe [Abschnitt 4.3](#)) vorgelegt. Anschließend wird zertifizierte Standardlösung (siehe [Abschnitt 4.2](#)) entsprechend der [Tabelle 4](#) pipettiert, der Kolben mit Extraktionslösung aufgefüllt und geschüttelt.

Alternativ werden ausgehend von der Summenstammlösung die zehn Kalibrierlösungen analog der beschriebenen Vorgehensweise hergestellt.

Tab. 2 Pipettierschema zur Herstellung der Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung	Volumen Standardlösung [μ l]	Konzentration DMEA, DMIA, DMPA und TEA [mg/l]
1	50	2,0
2	100	4,0
3	150	6,0
4	200	8,0
5	250	10,0
6	300	12,0
7	350	14,0
8	400	16,0
9	450	18,0
10	500	20,0

Kontrollproben: (10 mg/l):

Als Kontrollprobe für die Präzision innerhalb einer Analysenserie dient ein Standard mittlerer Konzentration (bezogen auf den Arbeitsbereich der Kalibrierung). Die Kontrolllösung wird analog der Kalibrierlösung 5 hergestellt.

Die Kalibrier- und Kontrolllösungen sind im Kühlschrank mindestens vier Monate stabil.

Richtigkeitsproben: (5, 10 und 18 mg/l):

Als Kontrollprobe für die Richtigkeit der Kalibrierung dienen kommerziell erhältliche zertifizierte Standardlösungen der jeweiligen Amine (siehe [Abschnitt 4.2](#)). Die Richtigkeitsproben werden analog zu den Kalibrierlösungen 2, 5 und 9 angesetzt.

Es wird empfohlen die Richtigkeitsproben arbeitstäglich neu anzusetzen.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Vorbereitung der Probenträger

Bevor der Quarzfaserfilter als Sammelmedium verwendet werden kann, muss er imprägniert werden. Dazu wird der Filter vollständig in die Imprägnierlösung eingetaucht und im Anschluss bei Raumtemperatur mindestens 12 Stunden getrocknet.

Die vorbereiteten Probenträger können zwei Wochen verwendet werden.

Die eingesetzte Charge an Quarzfaserfiltern ist auf einen möglichen Blindwert zu prüfen.

5.2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist.

Für die Probenahme wird der imprägnierte Quarzfaserfilter in den Sammelkopf des GSP-Probenahmesystems eingesetzt und mit einer durchflussstabilisierten Pumpe verbunden. Mithilfe der Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min durch den Filter gesaugt. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt zwei Stunden, was 60 l Probeluftvolumen entspricht. Unmittelbar nach der Probenahme wird der beaufschlagte Probenträger aus dem Sammelkopf entnommen und mit einer Pinzette in eine mit 10 ml Extraktionslösung gefüllte Enghalsflasche überführt.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer als $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen (DIN 2023). Die Filterkassette mit dem beaufschlagten Filter wird mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und ins Labor transportiert.

Es wird empfohlen, zu jeder Probenserie eine Blindprobe („Field Blank“) mitzuführen. Diese unterscheidet sich von der Analysenprobe lediglich darin, dass keine Probeluft durch den Filter gesaugt wurde. Die Blindprobe wird analog den Proben gelagert und aufbereitet.

5.3 Probenaufbereitung

Im Labor wird die Enghalsflasche für 15 Minuten bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Die überstehende Lösung wird mittels einer Einmalspritze mit Kanüle entnommen, durch einen Spritzenvorsatzfilter in ein weiteres Gefäß filtriert und anschließend in ein Autosamplergefäß überführt. Für eine eventuelle Wiederholungen der Messung oder Verdünnungen der Probe wird die filtrierte Lösung so lange verwahrt, bis die Bearbeitung der Probe abgeschlossen ist. Das Autosamplergefäß wird mit einer Schraubkappe verschlossen und unter den in [Abschnitt 6](#) genannten Arbeitsbedingungen in Doppelbestimmung analysiert.

Die Blindprobe („Field Blank“) wird analog zu den gesammelten Proben aufbereitet und analysiert.

Es wird empfohlen, zusätzlich einen Reagenzienblindwert zu bestimmen.

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Suppressorstrom:	58 mA
Gerät:	Dionex Integration HPIC mit Eluentengenerator
Vorsäule:	Dionex Ion Pac AG CG16, ID 3 mm, L 50 mm
Trennsäule:	Dionex Ion Pac AS CS16, ID 3 mm, L 250 mm
Säulentemperatur:	60 °C
Autosamplertemperatur	20 °C
Detektor:	Leitfähigkeitsdetektor
Suppressor:	Cation Dynamically Regenerated Suppressor CDRS 600, 2 mm
Mobile Phase:	55 mM MSA isokratisch
Flussrate:	0,36 ml/min
Injektionsvolumen:	30 μ l
Laufzeit:	35 min

Unter den angegebenen Bedingungen hat DMEA eine Retentionszeit von ca. 10,2 min, DMIA von ca. 13,2 min, DMPA von 15,0 min und TEA von 18,0 min.

7 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung werden jeweils 30 μ l der nach [Abschnitt 5.3](#) aufbereiteten Proben in den Ionenchromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen in einer Doppelbestimmung analysiert. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so sind geeignete Verdünnungen herzustellen und diese nochmals zu analysieren.

Vor und nach jeder Probenserie ist die Kontrollprobe für die Präzision (siehe [Abschnitt 4.4](#)) zu analysieren. Weicht das Messergebnis einer Kontrollprobe um mehr als 5% vom Sollwert ab, muss ein neuer Standard angesetzt werden. Mit diesem wird die Kontrolle wiederholt. Bestätigt sich die Abweichung vom Sollwert, muss neu kalibriert werden.

Des Weiteren werden die aufbereiteten Blindprobe analog den Analysenproben analysiert.

[Abbildung 2](#) zeigt ein Beispielchromatogramm zweier Kalibrierlösungen (2 mg/l und 20 mg/l) aller in dieser Methode beschriebenen Amine.

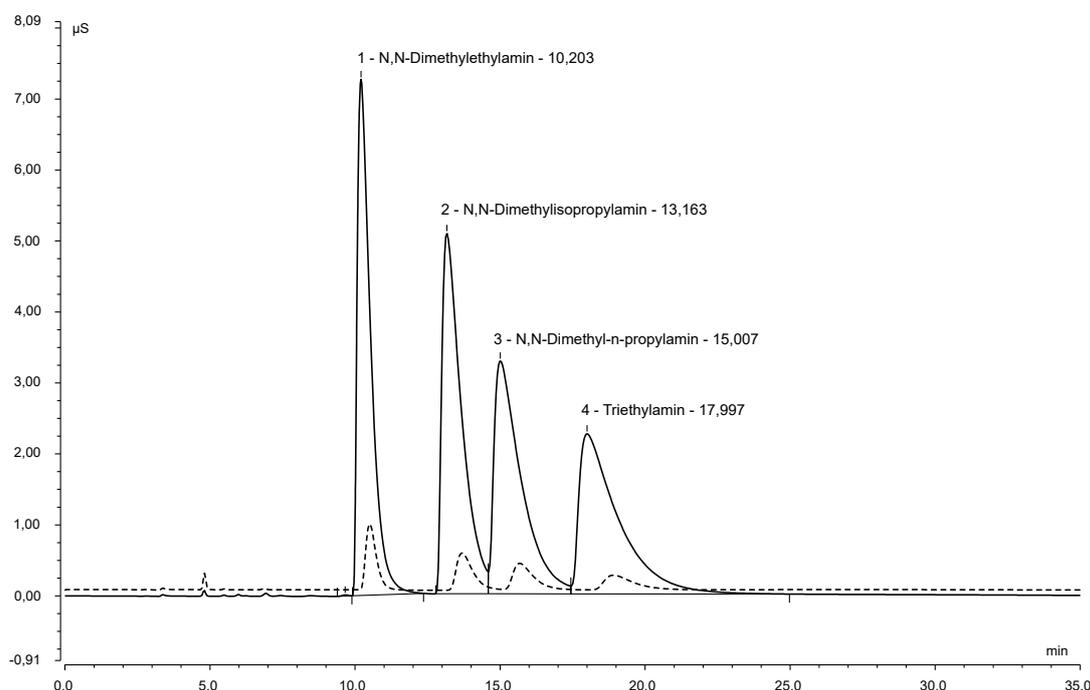


Abb. 2 Beispielchromatogramm der Kalibrierstandards der aliphatischen Amine DMEA, DMIA, DMPA und TEA mit Konzentrationen von 2 mg/l (gestrichelt) und 20 mg/l (durchgezogen)

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die unter [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierstandards verwendet. Es werden jeweils 30 µl der Kalibrierlösungen über die Probenschleife injiziert, entsprechend den [Abschnitten 6](#) und [7](#) analysiert und die ermittelten Peakflächen gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen. Mit Hilfe einer geeigneten Software wird die Kalibrierfunktion bestimmt. Diese entspricht unter den angegebenen Bedingungen einem Polynom zweiten Grades (siehe [Abschnitt 9](#)).

Zur Richtigkeitskontrolle werden direkt im Anschluss an jede Kalibrierung drei Richtigkeitsproben (siehe [Abschnitt 4.4](#)), deren Analytkonzentrationen etwa im unteren Drittel, in der Mitte und im oberen Drittel des Arbeitsbereichs der

jeweiligen Kalibrierung liegen, analysiert. Die Richtigkeit der Kalibrierung ist nachgewiesen, wenn der Gehalt des Richtigkeitsstandards um maximal $\pm 5\%$ von der Sollkonzentration abweicht.

Die Kalibrierfunktionen sind im untersuchten Konzentrationsbereich in der Regel Polynome zweiten Grades und sollten in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden (siehe [Abschnitt 6](#)). Haben sich die analytischen Bedingungen geändert oder die Qualitätskontrolle gibt Anlass dazu, ist eine neue Kalibrierung zu erstellen.

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Grundlage der Quantifizierung ist der bei der Kalibrierung ermittelte Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche. Für die ionenchromatographische Bestimmung der Amine erfolgt die Berechnung der Konzentration in der Luft im Arbeitsbereich ausgehend von einem Polynom zweiten Grades gemäß [Gleichung 1](#).

$$A = ac^2 + bc + d \quad (1)$$

Unter Berücksichtigung von Extraktions- und Probeluftvolumen sowie ggf. einer Verdünnung berechnet sich der Gehalt des jeweiligen Amins in der Luftprobe nach [Gleichung 2](#).

$$\rho = \frac{c \times F \times f_v}{\eta \times V_{Luft}} \quad (2)$$

Es bedeuten:

A	Peakfläche
c	Massenkonzentration der Substanz in der Messprobe in mg/l
a	Funktionskoeffizient
b	Funktionskoeffizient
d	Funktionskoeffizient
ρ	Massenkonzentration des Amins in der Luftprobe in mg/m ³
f_v	Verdünnungsfaktor
F	Umrechnungsfaktor auf das Extraktionsvolumen der Messprobe in l (hier 0,01)
V_{Luft}	Probeluftvolumen in m ³ (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer, hier 0,060 m ³)
η	Wiederfindung

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN 32645 (DIN 2008), DIN EN 482 (DIN 2021 a) und DIN EN ISO 22065 (DIN 2021 b) bestimmt.

Zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten wurden dynamische Aminprüfgase generiert und Probenahmen bei unterschiedlichen Konzentrationen, verschiedenen relativen Luftfeuchten und verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Das hergestellte Prüfgas enthielt alle in diesem Verfahren beschriebenen Amine, deren Konzentrationen abhängig von ihrem jeweiligen Beurteilungsmaßstab waren. Bei einem Volumenstrom von 0,5 l/min wurde ein Probeluftvolumen von 60 l durch den Probeträger gesaugt. Wenn nicht anders angegeben, wurden pro Versuch acht Probeträger mit Prüfgas belegt. Die Aufarbeitung der belegten Filter erfolgte wie in [Abschnitt 5.3](#) beschrieben.

10.1 Wiederfindung

Um den Einfluss der Expositionskonzentration zu ermitteln, wurden die imprägnierten Filter mit Prüfgasen unterschiedlicher Konzentrationen belegt (siehe [Abschnitt 10](#)). Dabei orientieren sich die Konzentrationen am jeweiligen Beurteilungsmaßstab des Analyten. Im Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum Zweifachen des Beurteilungsmaßstabes liegt die mittlere Wiederfindung je nach Amin zwischen 77 und 86 % (siehe [Tabelle 3](#)); diese wird bei der Ergebnisberechnung berücksichtigt (siehe [Gleichung 2](#)).

Tab. 3 Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung der Wiederfindungen

Verbindung	Wiederfindung [%]			
	0,1 BM	0,5 BM	1 BM	2 BM ^{a)}
DMEA	86	86	87	84
DMIA	82 ^{b)}	82	83	80
DMPA	85	81	82	77
TEA	79 ^{b)}	80	81	77

^{a)} für n = 7 Bestimmungen

^{b)} Die Wiederfindung wurde für 0,1 BM nicht berechnet, da die Versuchsreihe einen Ausreißer darstellt, daher wurde die Wiederfindung bei 0,3 BM aufgeführt.

BM: Beurteilungsmaßstab

Bei Belegungen mittels Dotierung konnten Wiederfindungen von > 90 % ermittelt werden. Die Belegung an der Prüfgasstrecke stellt die reale Probenahme allerdings besser nach, weshalb für die Ergebnisberechnung die Wiederfindungen aus diesen Versuchen verwendet werden.

10.2 Wiederholpräzision

Aus den Standardabweichungen der Wiederfindungsversuche (siehe [Abschnitt 10.1](#)) wurden die Variationskoeffizienten V_x für jede Konzentration berechnet (siehe [Tabelle 4](#)).

Tab. 4 Variationskoeffizienten für die Ergebnisse der Probenahmeversuche

Verbindung	Variationskoeffizient [%]			
	0,1 BM	0,5 BM	1 BM	2 BM ^{a)}
DMEA	2,2	1,2	0,3	0,5
DMIA	0,7 ^{b)}	1,3	0,3	0,4
DMPA	1,9	1,2	0,3	0,5
TEA	0,7 ^{b)}	1,4	0,5	0,5

^{a)} für n = 7 Bestimmungen

^{b)} Der Variationskoeffizient wurde für 0,1 BM nicht berechnet, da die Versuchsreihe bei den Wiederfindungsversuchen einen Ausreißer darstellt. Daher wurde der Variationskoeffizient bei 0,3 BM aufgeführt.

BM: Beurteilungsmaßstab

10.3 Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Grundlage für die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit des Messverfahrens ist die DIN EN ISO 22065 (DIN [2021 b](#)). Berücksichtigt werden alle Teilschritte des Messverfahrens wie Probenahme, Proben transport und Lagerung, klimatische Einflüsse sowie die Unsicherheit der Analytik. Die Kombination aller Beiträge zur Ergebnisunsicherheit führen zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des gesamten Messverfahrens. Durch Multiplikation der verschiedenen Unsicherheiten aus Probenahme, Analytik etc. mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ erhält man die in [Tabelle 5](#) angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren. Die Berechnung erfolgte über die IFA-Excel-Datei zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit (IFA o.J.).

Tab. 5 Bestimmung der erweiterten Messunsicherheit *U*

Verbindung	Erweiterte Messunsicherheit [%]			
	0,1 BM	0,5 BM	1 BM	2 BM ^{a)}
DMEA	15,1	14,9	15,0	15,0
DMIA	14,4 ^{b)}	14,5	14,4	14,4
DMPA	16,8	14,5	16,7	16,7
TEA	13,2 ^{b)}	13,4	13,2	13,2

^{a)} für n = 7 Bestimmungen

^{b)} Der erweiterte Messunsicherheit wurde für 0,1 BM nicht berechnet, da die Versuchsreihe bei den Wiederfindungsversuchen einen Ausreißer darstellt. Daher wurde die erweiterte Messunsicherheit bei 0,3 BM aufgeführt.

BM: Beurteilungsmaßstab

Für das beschriebene Messverfahren ergeben sich mittlere erweiterte Messunsicherheiten von 15,0 % für DMEA, 14,4 % für DMIA, 16,2 % für DMPA und 13,3 % für TEA in einem Messbereich vom 0,1- bzw. 0,3-Fachen bis zum Doppelten des Grenzwertes bei einer 2 Stunden dauernden Probenahme.

10.4 Einfluss der Luftfeuchte

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Wiederfindung wurde durch Belegung der Filter mit Prüfgas unterschiedlicher relativer Luftfeuchten (20 % und 80 %) geprüft. Der Versuch wurde für zwei verschiedene Konzentrationen durchgeführt. Die Konzentrationen richteten sich dabei nach dem jeweiligen Beurteilungsmaßstab und betragen das Zweifache dessen.

Ein Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Wiederfindung war nicht erkennbar.

10.5 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Wiederfindung wurde durch Belegung der Filter mit Prüfgas bei unterschiedlichen Temperaturen (10 °C und 40 °C) geprüft. Die Konzentration richtete sich dabei nach dem jeweiligen Beurteilungsmaßstab und betrug das Zweifache dessen.

Es konnte ein Einfluss der Temperatur auf die Wiederfindung beobachtet werden. Sie lag bei einer Temperatur von 10 °C im Mittel ca. 6 % unterhalb der Wiederfindung bei 40 °C. Dieser Einfluss wurde bei der erweiterten Messunsicherheit mitberücksichtigt. Auf eine Berücksichtigung in der Ergebnisberechnung wurde verzichtet, da die Temperaturen am Arbeitsplatz eher im Bereich normaler Raumtemperatur oder gering darüber liegen.

10.6 Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze erfolgte anhand der Leerwertmethode gemäß DIN 32645 (DIN 2008).

Zur Bestätigung der Bestimmungsgrenze über das Gesamtverfahren wurde ein Probenahmeversuch bei einem Zehntel des Beurteilungsmaßstabs durchgeführt. Diese Konzentration wird als bestätigt angesehen, wenn die über die Leerwertmethode rechnerisch ermittelte Bestimmungsgrenze darunter liegt. Daraus ergeben sich die in [Tabelle 6](#) angegebenen Bestimmungsgrenzen bei einem Probeluftvolumen von 60 l und 10 ml Extraktionslösung.

Tab. 6 Nach der Leerwertmethode bestimmte Bestimmungsgrenze des Verfahrens

Verbindung	Bestimmungsgrenze [mg/m ³] ^{a)}
DMEA	0,034
DMIA	0,022
DMPA	0,030
TEA	0,047

a) Konzentrationen bezogen auf ein Probeluftvolumen von 60 l

10.7 Lagerfähigkeit

Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit wurden mehrere Filter jeweils mit zwei verschiedenen Konzentrationen beaufschlagt und zeitlich versetzt zur Probenahme analysiert. Die Konzentrationen richteten sich dabei nach dem jeweiligen Beurteilungsmaßstab und betragen ein Zehntel und das Zweifache dessen. Die Beaufschlagung fand bei 20 °C und 80 % relativer Luftfeuchte des Prüfgases statt.

Die beaufschlagten Filter wurden mit 10 ml Extraktionslösung überschichtet, bei Raumtemperatur aufbewahrt und an Tag 4, Tag 7, Tag 14 und Tag 21 wie in den [Abschnitten 5](#) und [6](#) beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Je Konzentration und Prüftag wurde mindestens eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Für die Referenz (Tag 0) wurde eine Sechsfachbestimmung durchgeführt. Für beide untersuchten Konzentrationen konnten keine Änderungen der Wiederfindung der Amine festgestellt werden.

Damit ist eine Lagerfähigkeit aller hier untersuchten Amine von mindestens 21 Tagen bestätigt.

10.8 Störeinflüsse

Das ionenchromatographische Bestimmungsverfahren ist unter den angegebenen Arbeitsbedingungen unspezifisch für DMIA. Es kommt zu einer Koelution mit *N,N*-Diethylmethylamin (CAS-Nr.: 616-39-7). Im Falle eines gleichzeitigen Auftretens beider Substanzen ist eine spezifische Quantifizierung nicht möglich. Weitere Störungen sind nicht bekannt.

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von DMEA, DMIA, DMPA und TEA in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten der Beurteilungsmaßstäbe von 6,1 mg/m³ für DMEA, 3,6 mg/m³ für DMIA und 4,2 mg/m³ für DMPA und TEA. Das Messverfahren ist auch geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Im Rahmen von Vergleichsexperimenten, wurde die hier beschriebene Methode mit Methode 3, welche ebenfalls in dieser Ausgabe veröffentlicht wurde (Schmitt et al. 2024), verglichen. Die Vergleichsexperimente zeigten eine gute Übereinstimmung der mit beiden Methoden bestimmten Werte.

Anmerkungen

Interessenkonflikte

Die in der Kommission etablierten Regelungen und Maßnahmen zur Vermeidung von Interessenkonflikten (www.dfg.de/mak/interessenkonflikte) stellen sicher, dass die Inhalte und Schlussfolgerungen der Publikation ausschließlich wissenschaftliche Aspekte berücksichtigen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2023 a) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402). Ermitteln und Beurteilen der Gefährdung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-402.pdf?__blob=publicationFile&v=3, abgerufen am 18 Jan 2023
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2023 b) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=3, abgerufen am 23 Nov 2023
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2023) MAK- und BAT-Werte-Liste 2023. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 59. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2023_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 a) DIN EN 482:2021-05. Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 482:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 b) DIN EN ISO 22065:2021-02. Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmegeräten (ISO 22065:2020); Deutsche Fassung EN ISO 22065:2020. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3048469>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2023) DIN EN ISO 13137:2023-01. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2022); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2022. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3365024>
- ECHA (European Chemicals Agency) (2023 a) Dimethyl(propyl)amine (CAS Number 102-69-2). Brief profile. Last updated 18 Mar 2023. <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.011.946>, abgerufen am 30 Aug 2023
- ECHA (European Chemicals Agency) (2023 b) Ethyldimethylamine (CAS Number 598-56-1). Brief profile. Last updated 25 Apr 2023. <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.009.038>, abgerufen am 28 Aug 2023
- ECHA (European Chemicals Agency) (2023 c) N,N-Dimethylisopropylamine (CAS Number 996-35-0). Brief profile. Last updated 09 Mar 2023. <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.012.395>, abgerufen am 28 Aug 2023
- ECHA (European Chemicals Agency) (2023 d) Triethylamine (CAS Number 121-44-8). Brief profile. Last updated 10 Aug 2023. <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.004.064>, abgerufen am 28 Aug 2023
- IFA (Institut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (2022) GESTIS-DNEL-Liste. St Augustin: IFA. <https://www.dguv.de/medien/ifa/de/gestis/dnel/dnel-stoffliste.xlsx>, abgerufen am 17 Aug 2022
- IFA (Institut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (o.J.) Software: Berechnung der erweiterten Messunsicherheit. Version Gase und Dämpfe 3 Konzentrationen 6
- Schmitt R, Krämer W, Kaus C, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission (2024) Amine – Bestimmung von Aminen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie (Headspace-GC-MS). MAK Collect Occup Health Saf 9(1): Doc022. https://doi.org/10.34865/am12144da9_1or
- Wehde J, Siewert E, Lauterwald H, Tigler A, Moeller K (2008) Handlungsanleitung zur guten Arbeitspraxis – Schutz der Beschäftigten vor Stäuben und Aerosolen an Gießereiarbeitsplätzen. Wiesbaden: Hessisches Sozialministerium. https://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Kooperation/Gieserei.html?__blob=publicationFile&v=36148727050435, abgerufen am 06 Jun 2023