
BGI 505-72

Verfahren zur Bestimmung von Methoxyessigsäure

(bisher ZH 1/120.72)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuss "Chemie"

Dezember 2002

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von Methoxyessigsäure in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge, Ionenausschlusschromatographie (HPIC).

"Methoxyessigsäure-1- Ionenausschlusschromatographie"

Probenahme mit Waschflasche

(Ausgabe: Dezember 2002).

IUPAC-Name: **Methoxyessigsäure**

CAS-Nr.: 625-45-6

Summenformel: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$

Molmasse: 90,08 g/mol

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge, Ionenausschlusschromatographie

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Methoxyessigsäure im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch eine Waschflasche gesaugt, die mit Natronlauge beschickt wurde. Die absorbierte Methoxyessigsäure wird mittels Ionenausschlusschromatographie [1] bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,52 µg Methoxyessigsäure
relativ: 0,74 mg/m³ an Methoxyessigsäure bei 140 l Probeluftvolumen, 10 ml Absorptionsmittelvolumen und 50 µl Injektionsvolumen

Selektivität: Die Selektivität des chromatographischen Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den Trennbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Waschflasche, Ionenchromatograph mit UV-Detektor.

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 70 l/h, z.B. Gilian PP5 ex, Vertrieb in Deutschland: z.B. Fa. DEHA – Haan & Wittmer GmbH, 71288 Friezheim,
- Auslaufsichere Waschflasche "Absorber B 70 nach BIA", Bezug z.B. über Fa. GSM, 41469 Neuss
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben, 10 und 2000 ml
- variable Verdrängerpipette, z.B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Autosamplerglaschen, z.B. Polyvial 1 ml, Fa. Dionex, 65510 Idstein
- Reinstwasseranlage zur Bereitung von Reinstwasser, z.B. NANOpure ultrapure water system, Fa. Barnstead, Vertrieb in Deutschland: Fa. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen
- Ultraschallbad
- Ionenchromatograph
- UV-Detektor

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Methoxyessigsäure, 98 %, z.B. Fa. Sigma Aldrich, 82018 Taufkirchen
- Natriumhydroxidlösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$, z.B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Salzsäure, $c = 1 \text{ mol/l}$, z.B. Fa. Merck
- Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 40 %-ig in Wasser, z.B. Fa. Riedel de Haen, 8202,4 Taufkirchen
- Reinstwasser

Eluent: Lösung von 0,15 mmol/l an Salzsäure in Reinstwasser

In einen 2000-ml-Messkolben, der einige Milliliter Reinstwasser enthält, werden 0,3 ml der Salzsäure pipettiert, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Absorptionslösung:

Natriumhydroxidlösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$

Kalibrierstammlösung:

Lösung von ca. 11,6 g/l an Methoxyessigsäure in Absorptionslösung.

In einen 10-ml-Messkolben werden 100 μl Methoxyessigsäure (Dichte 1,175 g/ml) pipettiert, auf 0,1 mg genau ausgewogen und anschließend mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von ca. 11,6 mg/l bis 532 mg/l an Methoxyessigsäure in Absorptionslösung (genaue Konzentrationen siehe Tabelle 1).

In 10-ml-Messkolben, in die jeweils einige Milliliter Absorptionslösung vorgelegt wurden, werden die in der Tabelle 1 angegebenen Volumina an Kalibrierstammlösung zugegeben, mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Mit diesen Lösungen wird bezüglich eines Probenahmevolumens von 140 l ein Konzentrationsbereich von ca. $0,8 \text{ mg/m}^3$ bis 38 mg/m^3 an Methoxyessigsäure in der Luft abgedeckt. Die genauen Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Kalibrier- lösung-Nr.	Volumen Kalibrierstamm- lösung [μl]	Konzentration an Methoxyessigsäure [mg/l]	Konzentration an Methoxyessigsäure [mg/m^3]
1	10	11,6	0,8
2	100	115,7	8,3
3	190	219,9	15,7
4	280	324,1	23,1
5	370	428,2	30,6
6	460	532,4	38,0

Validierstammlösung:

Lösung von 16,61 g/l an Methoxyessigsäure in Absorptionslösung.

In einen 10-ml-Messkolben wurden 166,1 mg Methoxyessigsäure eingewogen, mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Die Kalibrierlösungen sind bei Raumtemperatur mindestens drei Wochen haltbar.

Zur arbeitstäglichen Kontrolle der Kalibrierung wird z.B. eine Lösung mit einer Konzentration von ca. 250 mg/l an Methoxyessigsäure verwendet.

2 Probenahme

Der Absorber B70 wird mit 10 ml Absorptionslösung gefüllt und mit einer Pumpe verbunden. Pumpe und Absorber werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt. Der Volumenstrom wird auf 1,16 l/min eingestellt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Probenahme gemäß der Definition des einatembaren Staubes. Bei einer Probenahmedauer von zwei Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von etwa 140 l.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des Absorbers wird quantitativ in einen 10-ml-Messkolben überführt und mit Natronlauge bis zur Marke aufgefüllt. Nach kurzem Schütteln wird ein aliquoter Teil abpipettiert und in ein Probenglaschen überführt. 50 µl dieser Lösung werden in den Ionenchromatographen eingespritzt.

3.2 Ionenchromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Ionenchromatograph DIONEX DX 120 mit Autosampler
Detektor:	UV-Detektor, Typ VDM-2, Fa. Dionex
Messwellenlänge:	205 nm
Vorsäule:	Micro-Guard Cation H-Cartridge, Fa. Bio-Rad, 80939 München
Trennsäule:	Aminex HPx-87H, Fa. Bio-Rad, 80939 München
Suppressor:	AMMS-ICE II P/N 037107, Fa. Dionex, 65510 Idstein
Eluent:	Salzsäure (c = 0,15 mmol/l)
Flussrate:	0,6 ml/min
Flussrate Suppressor:	1 ml/min
Einspritzvolumen:	50 µl
Temperatur:	Raumtemperatur

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 50 µl in den Ionenchromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen der Methoxyessigsäure über die in den jeweiligen Lösungen enthaltenen Massen an Methoxyessigsäure (die aus den Konzentrationen auf eine Injektionsmenge von 50 µl errechneten Massen) erhält man die Kalibrierfunktion. Im angegebenen Konzentrationsbereich ist die Kalibrierkurve linear.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Die Konzentration von Methoxyessigsäure in der Probeluft wird wie folgt berechnet:

$$(1) \quad c_m = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration an Methoxyessigsäure in der Probeluft in mg/m³

m = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse von Methoxyessigsäure in µg pro Probe

V = Probeluftvolumen in Liter

η = Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindungsrate

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [2] und die Wiederfindungsrate wurden für drei unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. Tabelle 2).

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden 21, 211 und 422 µl der unter 1.2 beschriebenen Validierstammlösung in je einen Absorber B 70 pipettiert, mit 10 ml Absorptionslösung aufgefüllt und umgeschüttelt. Anschließend wurden 140 l Laborluft mit 1,2 l/min durch den Absorber gesaugt und, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, aufgearbeitet. Für jede Konzentration wurden sechs Bestimmungen durchgeführt. Der auf diese Weise untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen 2,5 und 50 mg/m³.

Es ergaben sich die aus der Tabelle 2 zu entnehmenden Werte für Präzision und Wiederfindungsrate:

Tabelle 2

Validier- konzentration ¹	relative Standardabweichung	Wiederfindungsrate
[mg/m ³]	[%]	
2,5	11,4	1,01
25,0	4,4	1,01
50,1	5,4	1,01

¹ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 140 l.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die in der DIN EN 32645 [3] beschriebene Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode ermittelt. Die für die Berechnung benötigte Standardabweichung wurde durch sechsmalige Injektion einer Lösung der Methoxyessigsäure mit einer Konzentrationen von ca. 6 mg/l (entsprechend 0,43 mg/m³ für 1,40 l Probeluftvolumen) ermittelt.

Die absolute Bestimmungsgrenze liegt bei 0,52 µg. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 140 l, einem Absorptionsmittelvolumen von 10 ml und einem Injektionsvolumen von 50 µl einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,74 mg/m³.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des chromatographischen Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den Trennbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt. Eventuell vorhandene Ameisensäure kann von der Methoxyessigsäure unter den angegebenen chromatographischen Bedingungen nur unvollständig getrennt werden, durch die Verwendung des UV-Detektors stören jedoch nur hohe Konzentrationen an Ameisensäure.

5.4 Lagerfähigkeit

Die Lagerfähigkeit der Proben beträgt im Kühlschrank mindestens 3 Wochen.

5.5 Bemerkungen

Mit diesem Verfahren kann auch die Konzentration von Acrylsäure in der Luft in Arbeitsbereichen bestimmt werden.

6 Literatur

- [1] Joachim Weiss
Ion Chromatography, Second edition
VCH Weinheim, 1995
- [2] DIN EN 482 Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag Berlin, September 1994
- [3] DIN EN 32645 Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth Verlag, Berlin, 1994