

The MAK Collection for Occupational Health and Safety

2,3-Pentandion – Bestimmung von 2,3-Pentandion in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Luftanalysen-Methode

C. Schuh¹, L. Nitschke², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

¹ *Methodenentwicklung, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), Dynamostraße 7–11, 68165 Mannheim*

² *Methodenprüfung, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), Pfarrstraße 3, 80538 München*

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, Geb. 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)*

Keywords: 2,3-Pentandion; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; UV-Detektion oder Massenspektrometrie; HPLC-UV oder HPLC-MS; Silicagel, imprägniert mit 2,4-DNPH; Flüssigdesorption

Citation Note: Schuh C, Nitschke L, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. 2,3-Pentandion – Bestimmung von 2,3-Pentandion in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf [Original-Ausgabe. Weinheim: Wiley-VCH; 2017 Okt;2(4):1644-1658]. Korrigierte Neuveröffentlichung ohne inhaltliche Bearbeitung. Düsseldorf: German Medical Science; 2026. https://doi.org/10.34865/am60014d0019a_w

Neuveröffentlichung (Online): 08 Mai 2026

Vormals erschienen bei Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; <https://doi.org/10.1002/3527600418.am60014d0019a>

Manuskript abgeschlossen: 01 Mai 2017

Erstveröffentlichung (Online): 27 Okt 2017

Zur Vermeidung von Interessenkonflikten hat die Kommission Regelungen und Maßnahmen etabliert.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

2,3-Pentanedione – Method for the determination of 2,3-pentanedione in workplace air using high performance liquid chromatography (HPLC)

[2,3-Pentandion – Bestimmung von 2,3-Pentandion in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)]

Air Monitoring Methods in German language

C. Schuh¹, L. Nitschke², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

DOI: 10.1002/3527600418.am60014d0019a

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of 2,3-pentanedione in workplace air in a concentration range of a tenth up to twice the currently valid MAK value of 0.083 mg/m³. Sampling is performed by drawing a defined volume of air through a cartridge filled with silica gel impregnated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) using a suitable flow-regulated pump with a volumetric flow rate of 1 L/min. For sampling 1 hour or 15 min (checking the short-term value) can be used. The formed derivative 2,3-pentanedione bis(2,4-dinitrophenylhydrazone) is extracted with desorption agent and analysed by means of high performance liquid chromatography using an UV or a MS detector. The quantitative determination is based on a calibration function obtained by means of a multiple-point calibration. The absolute limit of quantification (LOQ) is 0.043 ng and the relative LOQ is 0.00078 mg/m³ based on an air sample volume of approx. 60 L or 0.0031 mg/m³ based on an air sample volume of approx. 15 L (for short-term value).

Keywords

2,3-Pentandion; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Messverfahren; Hochleistungsflüssigchromatographie; HPLC-UV; HPLC-MS; Kurzzeitmessung; 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Author Information

¹ Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, Dynamostr. 7–11, 68165 Mannheim

² Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL Bayern), Pfarrstraße 3, 80538 München

³ Leiter 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 Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

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

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

2,3-Pentandion – Bestimmung von 2,3-Pentandion in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)
Abgeschlossen im	Mai 2017

Zusammenfassung

Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung von 2,3-Pentandion in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum 2-fachen des derzeit gültigen MAK-Wertes von $0,083 \text{ mg/m}^3$ ($0,02 \text{ ppm}$) [1]. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen durch eine mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) imprägnierte Kartusche gesaugt. Dabei wird das gesammelte 2,3-Pentandion zu Dinitrophenylhydrazon derivatisiert. Zur Probenaufbereitung wird das gebildete Hydrazon mit Desorptionslösung von der Kartusche eluiert und nach Zugabe von internem Standard mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC-UV oder HPLC-MS) analysiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand einer Mehrpunkt-Kalibrierung, wobei bei UV-Detektion ein externer Standard und bei Detektion mit einem MSD ein interner Standard eingesetzt wird. Die hier beschriebenen Kenndaten des Verfahrens wurden per HPLC-MS ermittelt. Das Verfahren ist geeignet zur Überwachung des Schichtmittel- und des Kurzzeitwertes.

Kenndaten des Verfahrens

Wiederholpräzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 5,7 \%$ bei einer Konzentration von $1 \text{ } \mu\text{g}/5 \text{ mL}$
Vergleichspräzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 4,8 \%$ (60 L) bei einer Konzentration von $1,68 \text{ } \mu\text{g}/5 \text{ mL}$
Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 18 \text{ bis } 42 \%$ im Konzentrationsbereich von $0,01 \text{ bis } 0,081 \text{ mg/m}^3$ und einem Probeluftvolumen von 60 Litern	

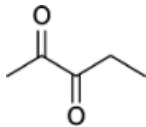
1646 Air Monitoring Methods

	$U = 19$ bis 42 % im Konzentrationsbereich von $0,038$ bis $0,15$ mg/m^3 und einem Probeluftvolumen von 15 Litern
Wiederfindung:	$\eta = 0,92$ bei einem Probeluftvolumen von 60 L
Bestimmungsgrenze:	absolut: $0,043$ ng (in 5 mL Probelösung) relativ: $0,78$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,00078$ mg/m^3) bei einem Probeluftvolumen von 60 L $0,0031$ mg/m^3 bei einem Probeluftvolumen von 15 L
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 60 min Probeluftvolumen: 60 L Für Kurzzeitwertmessungen: 15 min; 15 L

Stoffbeschreibung

2,3 Pentandion [600-14-6]

Strukturformel von 2,3-Pentandion



Synonyma: Pentan-2,3-dion, Acetylpropinyl

2,3-Pentandion ist eine grün-gelbliche Flüssigkeit von öligler Konsistenz und süßlich-butterartigem Aroma mit leichter Karamellnote (Molmasse $100,1$ g/mol, Schmelzpunkt 52 °C, Siedepunkt 108 – 112 °C, Dampfdruck $28,5$ hPa bei 20 °C). Die Löslichkeit in Wasser beträgt 60 g/L bei 15 °C. 2,3-Pentandion wird verschiedenen Lebensmitteln als künstlicher Aromastoff zugesetzt, wie Backwaren, Popcorn, Pudding, Eiscreme und einigen Getränken, um ihnen u. a. ein butterähnliches Aroma zu verleihen. Als Aromastoff wird es neuerdings auch in Liquids für E-Zigaretten eingesetzt. Als natürlich vorkommender Aroma- bzw. Geschmacksstoff ist 2,3-Pentandion z. B. in Bier, Wein und Joghurt enthalten, wo es durch Hefe bzw. Milchsäurebakterien bei der Gärung gebildet wird. Darüber hinaus wird es bei der Kaffeerösterei freigesetzt.

Der MAK-Wert von 2,3-Pentandion beträgt $0,02$ ppm ($0,083$ mg/m^3); die Spitzenbegrenzung erfolgt nach Kategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 1 [1]. Zur Toxizität von 2,3-Pentandion siehe toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [2].

$$1\text{mL}/\text{m}^3 \text{ (ppm)} \hat{=} 4,15 \text{ mg}/\text{m}^3$$

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens	1647
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen	1648
2.1	Geräte	1648
2.2	Chemikalien	1648
2.3	Lösungen	1648
3	Probenahme und Probenaufbereitung	1650
3.1	Probenahme	1650
3.2	Probenaufbereitung	1651
4	Chromatographische Arbeitsbedingungen	1652
5	Analytische Bestimmung	1652
6	Kalibrierung	1653
7	Berechnung des Analyseergebnisses	1653
8	Beurteilung des Verfahrens	1654
8.1	Präzision	1654
8.2	Wiederfindung	1654
8.3	Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens	1654
8.4	Bestimmungsgrenze	1656
8.5	Lagerfähigkeit	1656
8.6	Störeinflüsse	1657
9	Diskussion	1657
10	Anhang: Präzision und Richtigkeit mittels Vergleichsmessung	1657
	Literatur	1658

1 Grundlage des Verfahrens

Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung von 2,3-Pentandion in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum 2-fachen des derzeit gültigen MAK-Wertes von $0,083 \text{ mg/m}^3$ (0,02 ppm) [1]. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer durchflussstabilisierten Pumpe durch eine Kartusche gesaugt, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin imprägniertes Silicagel enthält. Das gesammelte 2,3-Pentandion wird dabei zu Dinitrophenylhydrazon derivatisiert. Bei der Probenaufbereitung wird das gebildete Hydrazon mit Desorptionsmittel von der Kartusche eluiert und die Proben mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC-UV oder HPLC-MS) analysiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand einer Mehrpunkt-Kalibrierung, wobei bei UV-Detektion ein externer Standard und bei Detektion mit einem MSD ein interner Standard eingesetzt wird. Die Daten zur Beurteilung des Verfahrens wurden per HPLC-MS ermittelt.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- DNPH-Cartridges (z. B. Waters Millipore, Best.-Nr. WAT 047205, 65760 Eschborn)
- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, Förderleistung 60 L/h (z. B. SG2500, GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik, 40880 Ratingen)
- Flüssigkeitschromatograph mit UV-Detektor und massenselektivem Detektor mit APPI-Quelle (z. B. Agilent 1200 und MS 6130, 76337 Waldbronn)
- Säule, z. B. Purospher® STAR RP-18e: (250 × 3) mm, 3 µm (z. B. Merck, Best.-Nr. 1.50250.0001, 64293 Darmstadt)
- Vorsäule, z. B. Purospher® STAR RP-18e: (4 × 4) mm, 5 µm (z. B. Merck, Best.-Nr. 1.50177.7184)
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger (z. B. Dry Cal DC1, DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim)
- Analysenwaage
- Messkolben, 5, 20, 100, 200, 1000 mL
- automatische Verdrängerpipette (z. B. Multipette pro (1 µL bis 10 mL) Eppendorf, 22366 Hamburg)
- Probengläschen für Autosampler: dunkel und verschließbar, Nennvolumen 2 mL
- PTFE-Einmalfilter Millex® – FG (z. B. Merck, Best.-Nr. SLFGR04NL)
- 5-mL-Einmalspritzen
- Einmalkanülen, 20 G

2.2 Chemikalien

- 2,3-Pentandion, Analytical Standard, Reinheit 96 % (GC); Dichte 0,959 kg/L (z. B. Sigma-Aldrich, Best.-Nr. 69043)
- 2,4-Dinitrophenylhydrazin 50 % Wasser (z. B. Sigma-Aldrich, Best.-Nr. 42210)
- Acetonitril Hypergrade (z. B. Merck, Best.-Nr. 1.00029)
- ortho-Phosphorsäure 85 % (z. B. Merck, Best.-Nr. 1.00573)
- Wasser für die Chromatographie (z. B. Merck, Best.-Nr. 1.15333)
- Methacrolein-2,4-DNPH (z. B. Sigma-Aldrich, Best.-Nr. 442639)
- Ameisensäure, 98 – 100 % (z. B. Merck, Best.-Nr. 1.00264)

2.3 Lösungen

Reagenslösung: 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Acetonitril (2,5 mg/mL)

In einem 1000-mL-Messkolben werden 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (50 % Wasser), 200 mL Acetonitril sowie 10 mL 85 %ige Phosphorsäure gelöst. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Messkolben mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Konzentration an 2,4-Dinitrophenylhydrazin beträgt 2,5 mg/mL.

Desorptionsmittel: 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Acetonitril (1,25 mg/mL)

In einem 200-mL-Messkolben werden 500 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin (50 % Wasser), 100 mL Acetonitril sowie 2 mL 85 %ige Phosphorsäure gelöst. Anschließend wird der Messkolben mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Konzentration an 2,4-Dinitrophenylhydrazin beträgt 1,25 mg/mL.

Anmerkung

Die frisch angesetzten Lösungen werden jeweils in eine braune Glasflasche umgefüllt und im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Lösungen sind maximal drei Tage haltbar!

Stammlösung 1: 2,3-Pentandion (0,1066 mg/mL)

In ein 2-mL-Probengläschen, in das ca. ein Milliliter Wasser (für die Chromatographie) vorgelegt wurde, werden 11,06 mg (ca. 12 µL) 2,3-Pentandion (96,4 % Reinheit) genau eingewogen. Anschließend wird der Inhalt quantitativ (durch Nachspülen mit Wasser) in einen 100-mL-Messkolben überführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Konzentration an 2,3-Pentandion beträgt 0,1066 mg/mL.

Interner Standard: Methacrolein (2,474 mg/100 mL) (Molgewicht 70,09 g/mol)

In einen 100-mL-Messkolben werden 8,83 mg Methacrolein-2,4-DNPH (Molgewicht 250,21 g/mol) genau eingewogen. Danach wird der Messkolben mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Konzentration des internen Standards Methacrolein beträgt 0,02474 mg/mL.

Kalibrierstandards zur Ermittlung der Kalibrierfunktion:

In fünfzehn 20-mL-Messkolben, die als Vorlage ca. 10 mL Reagenslösung enthalten, werden die in Tabelle 1 aufgeführten Volumina an Stammlösung 1 dosiert. Nach Zugabe von 800 µL internem Standard werden die Messkolben mit Reagenslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Kalibrierstandards sollten mindestens für 2 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln abreagieren, bevor sie zur Analyse eingesetzt werden. Die Konzentration an internem Standard in den Kalibrierstandards beträgt 4,95 µg/5 mL.

Entsprechend den Kalibrierstandards wird eine Blindprobe zur Ermittlung des Reagenzienblindwertes (Lab Blank) angesetzt (ohne Zugabe von Stammlösung 1 – aber mit internem Standard und Reagenslösung).

Stammlösung 2: 2,3-Pentandion (0,084 mg/mL)

In ein 2-mL-Probengläschen, in das ca. ein Milliliter Wasser (für die Chromatographie) vorgelegt wurde, werden 8,7 mg (ca. 9 µL) 2,3-Pentandion genau eingewogen. Anschließend wird die Lösung quantitativ mit Wasser in einen 100-mL-Messkolben überführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Konzentration an 2,3-Pentandion beträgt – korrigiert nach Reinheit – 0,084 mg/mL.

1650 Air Monitoring Methods

Tab. 1 Pipettierschema zur Herstellung der Kalibrierstandards von 2,3-Pentandion zur Ermittlung der Kalibrierfunktion

Lösung	Stammlösung 1 [$\mu\text{L}/20\text{ mL}$]	Konzentration [$\mu\text{g}/5\text{ mL}$]
Kalibrierstandard I	5	0,133
Kalibrierstandard II	20	0,533
Kalibrierstandard III	35	0,933
Kalibrierstandard IV	50	1,333
Kalibrierstandard V	65	1,733
Kalibrierstandard VI	80	2,132
Kalibrierstandard VII	95	2,532
Kalibrierstandard VIII	110	2,932
Kalibrierstandard IX	125	3,332
Kalibrierstandard X	140	3,732
Kalibrierstandard XI	155	4,131
Kalibrierstandard XII	170	4,531
Kalibrierstandard XIII	185	4,931
Kalibrierstandard XIV	200	5,331
Kalibrierstandard XV	215	5,731

Kalibrierstandards zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze:

In zehn 20-mL-Messkolben, in die jeweils ca. 10 mL Reagenslösung vorgelegt wurden, werden die in Tabelle 2 aufgeführten Volumina an Stammlösung 1 dosiert. Nach Zugabe von 800 μL internem Standard werden die Messkolben mit Reagenslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Kalibrierstandards sollten mindestens für zwei Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln abreagieren, bevor sie zur Analyse eingesetzt werden.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

3.1 Probenahme

Die Haltbarkeit der mit DNPH imprägnierten Kartuschen ist zu beachten.

Vor der Probenahme wird die Kartusche mit einer durchflussstabilisierten Pumpe verbunden, wobei die größere Öffnung zum Probenahmeort zeigt. Mit einem Volumenstrom von 1 L/min wird Raumluft durch die Kartusche gesaugt. Für die Probenahmedauer können 15 Minuten (Ermittlung vom Kurzzeitwert) und eine Stunde gewählt werden. Bei einer Probenahmedauer von 15 min entspricht dies einem Pro-

Tab. 2 Pipettierschema zur Herstellung der Kalibrierstandards von 2,3-Pentandion zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Lösung	Stammlösung 1 [$\mu\text{L}/20\text{ mL}$]	Konzentration [$\mu\text{g}/5\text{ mL}$]
Kalibrierstandard I	1	0,027
Kalibrierstandard II	2	0,053
Kalibrierstandard III	3	0,08
Kalibrierstandard IV	4	0,107
Kalibrierstandard V	5	0,133
Kalibrierstandard VI	6	0,16
Kalibrierstandard VII	7	0,187
Kalibrierstandard VIII	8	0,213
Kalibrierstandard IX	9	0,24
Kalibrierstandard X	10	0,267

beluftvolumen von ca. 15 L und bei einer Stunde Probenahme einem Probeluftvolumen von ca. 60 L. Die Probenahme kann personenbezogen oder ortsfest erfolgen. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu verwerfen [3]. Nach der Probenahme wird die Kartusche verschlossen und bis zur Aufbereitung kühl gelagert. Zu jeder Probenserie ist eine Blindprobe (Field Blank) anzufertigen. Dazu wird eine Kartusche vor Ort geöffnet und umgehend wieder verschlossen. Danach wird sie analog den Proben gelagert und aufbereitet.

3.2 Probenaufbereitung

Die beladene Kartusche wird mit ca. 5 mL Desorptionsmittel unter Verwendung einer 5-mL-Einmalspritze tropfenweise in Ansaugrichtung gespült. Dabei wird die Probelösung in einem 5-mL-Messkolben aufgefangen. Anschließend werden 200 μL der internen Standardlösung zur Probelösung gegeben und der Messkolben mit Desorptionsmittel bis zur Marke aufgefüllt. Die Blindprobe (Field Blank) wird analog der Probelösung aufbereitet. Unmittelbar vor der HPLC-Analyse werden alle Proben mit einem Spritzenfilter (Millex FH 13) in LC-Probengläschen filtriert. Die Probelösungen werden bis zur Analyse – mindestens einen Tag lang – bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert.

Von dem zur Probenaufbereitung verwendeten Desorptionsmittel wird ein Teil in einen 5-mL-Messkolben überführt, mit 200 μL internem Standard versetzt und der Messkolben danach mit Desorptionsmittel bis zur Marke aufgefüllt (Lab Blank).

1652 Air Monitoring Methods

Anmerkung

Weitere Aldehyde und Ketone, die während der Probenahme mit erfasst wurden, werden ebenfalls derivatisiert. Um einem Mangel an dem Derivatisierungsreagenz DNPH vorzubeugen, können durch Elution mit DNPH-haltigem Desorptionsmittel die überschüssigen – an Silicagel adsorbierten – Carbonylverbindungen nachträglich derivatisiert werden.

4 Chromatographische Arbeitsbedingungen

Die analytischen Messungen erfolgen an einer Gerätekombination, bestehend aus einem HPLC-System mit binärer Pumpe, Säulenofen, Entgaser und automatischem Probengeber sowie einem UV- und einem MS Detektor.

Gerät:	Flüssigkeitschromatograph mit UV- bzw. MS-Detektor, z. B. Agilent 1200
Vorsäule:	Purospher STAR RP-18e: (4 × 4) mm, Partikelgröße 5 µm
Trennsäule:	Purospher STAR RP-18e: (250 × 3) mm, Partikelgröße 3 µm
Einspritzvolumen:	5 µL
Säulentemperatur:	50 °C
Laufmittel:	Eluent A: Acetonitril/Wasser/Ameisensäure (950/50/1 – v/v/v) Eluent B: Acetonitril/Wasser/Ameisensäure (50/950/1 – v/v/v)
Gradient:	siehe Tabelle 3
Anfangsdruck:	ca. 151 bar
Flussrate:	0,4 mL/min
Messwellenlänge (UV-Detektor):	360 nm; Bw. 2 nm; Referenzwellenlänge 600 nm; Bw. 50 nm
MS-Detektor:	APPI-Quelle, negative Polarität
SIM-Modus:	Target Ion [m/z] 2,3-Pentandion 279; 459 Methacrolein-2,4-DNPH 249

5 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung werden jeweils 5 µL der nach Abschnitt 3.2 aufbereiteten Proben in den Flüssigkeitschromatographen injiziert und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Bedingungen analysiert. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so sind geeignete Verdünnungen herzustellen und diese nochmals zu analysieren. Des Weiteren werden die aufbereitete Blindprobe (Field Blank) und der Reagenzienblindwert (Lab Blank) analog den Analysenproben analysiert.

Tab. 3 Gradientenprogramm für die HPLC

Laufzeit [min]	Eluent A [Vol.-%]	Eluent B [Vol.-%]
0	65,5	34,5
7	65,5	34,5
7,1	63,5	36,5
15	63,5	36,5
15,1	83	17
23	86	14
25	95	5
37	95	5

6 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 2.3 hergestellten Kalibrierstandards (siehe Tabelle 1) werden nach 2 Tagen Reaktionszeit entsprechend den Abschnitten 4 und 5 analysiert. Analog wird der Reagenzienblindwert (Lab Blank) analysiert.

Durch Auftragen der Peakflächenverhältnisse der Kalibrierstandards zum internen Standard gegen die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse der Kalibrierstandards zum internen Standard wird die Kalibrierfunktion ermittelt. Zur Kontrolle wird ein extern angesetzter Kalibrierstandard mittlerer Konzentration analysiert.

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentration an 2,3-Pentandion erfolgt nach Gleichung (1) wie folgt:

$$\rho = \frac{X \times 100}{V \times Wf} \quad (1)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa (Standardbedingungen) gilt Gleichung (2):

$$\rho_0 = \rho \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration an 2,3-Pentandion in der Raumluft in mg/m³
- ρ_0 Massenkonzentration an 2,3-Pentandion in der Raumluft in mg/m³, bezogen auf 20 °C und 1013 hPa

1654 Air Monitoring Methods

X	Konzentration an 2,3-Pentandion in der Kartusche bzw. der aufbereiteten Probelösung abzüglich des Gehaltes des Field Blanks in $\mu\text{g}/5\text{ mL}$
V	Probeluftvolumen in Liter
Wf	Relative Wiederfindung in %
t_a	Temperatur während der Probenahme in $^{\circ}\text{C}$
p_a	Luftdruck am Probenahmeort während der Probenahme in hPa

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden entsprechend der DIN EN 482 [4], der DIN EN 1076 [5] und der DIN 32645 [6] ermittelt.

8.1 Präzision

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision wurde an sechs Tagen ein Kalibrierstandard und eine Probelösung mittlerer Konzentration analysiert. Die dabei ermittelte relative Standardabweichung betrug 5,7 %.

8.2 Wiederfindung

Die Wiederfindung wurde bei einer Konzentration von $1,7\ \mu\text{g}/5\text{ mL}$ ermittelt.

Insgesamt wurden sechs Lösungen als Referenzwerte angesetzt. Dazu wurden je $20\ \mu\text{L}$ von Stammlösung 2 in einen 5-mL-Messkolben dosiert, der als Vorlage einige Milliliter Reagenslösung enthält. Danach wurden in die Messkolben je $200\ \mu\text{L}$ interne Standardlösung zugegeben, die Messkolben mit Reagenslösung bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und für einen Tag zur Reaktion im Dunkeln stehen gelassen.

Zur Ermittlung der Wiederfindung wurden in einer 6-fach-Bestimmung jeweils $20\ \mu\text{L}$ von Stammlösung 2 auf mit DNPH imprägnierte Kartuschen dotiert und 5 Minuten lang einwirken lassen. Danach wurde für eine Stunde Raumluft mit einem Volumenstrom von 1 Liter pro Minute durch die Kartuschen gesaugt. Die Proben wurden über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und danach entsprechend Abschnitt 3.2 aufbereitet.

Die mittlere Wiederfindung an 2,3-Pentandion betrug 92 %. Die Vergleichspräzision wurde im Rahmen der Wiederfindungsversuche ermittelt. Die relative Standardabweichung betrug 4,8 %.

8.3 Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Die Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen (bottom-up-Verfahren) ermittelt [4, 6]. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch die des Analysenergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus folgenden Unsicherheitsbeiträgen:

- dem Probeluftvolumen U_L ,
- dem Extraktionsvolumen U_E ,
- der relativen Wiederfindung U_{Wf} ,
- von Lagerverlusten U_{Lg}
- sowie von Einflüssen auf die Messwerte $U\rho$, insbesondere von Streuungen der Kalibriergeraden, den Kalibrierstandards und der Kalibrierstammlösung sowie der laborinternen Reproduzierbarkeit (Präzision).

Unabhängig vom Analyten 2,3-Pentandion wurden die Unsicherheiten von Probeluft- und Extraktionsvolumen ermittelt. Des Weiteren wurden die Unsicherheiten von Wiederfindung und vom Messwert bestimmt. Die Gesamt-Wiederfindung U_{Wfges} setzt sich aus den Beiträgen der Wiederfindungsversuche U_{Wf} unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Referenzwerte sowie der Unsicherheit der Lagerstabilität U_{Lg} zusammen. Die von der Konzentration abhängige kombinierte Unsicherheit des Messwertes $U\rho$ ergibt sich aus den Unsicherheiten der Kalibriergeraden, der Kalibrierstammlösung sowie den Kalibrierstandards und den Ergebnissen der Präzision. Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zur konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheit U_{komb} .

Durch Multiplikation mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor (z. B. $k = 2$ für 95 % Sicherheit) erhält man die entsprechende erweiterte Messunsicherheit U_{erw} , die gleichzeitig die stoff- und konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens darstellen. In Tabelle 4 sind alle ermittelten Unsicherheitsbeiträge zusammengestellt, wobei unterschieden wird zwischen einer niedrigen und einer mittleren Konzentration. In Tabelle 5 sind die kombinierten und erweiterten Messunsicherheiten bei 15-minütiger Probenahmedauer aufgeführt, die sich ebenfalls in niedriger und mittlerer Konzentration unterscheiden.

Die Konzentrationen betragen bei 15-minütiger Probenahmedauer $0,038 \text{ mg/m}^3$ bzw. $0,15 \text{ mg/m}^3$.

Da sich bei einer Probenahmedauer von 60 Minuten verschiedene Unsicherheitsbeiträge wie z. B. die des Extraktionsvolumens und der Lagerung nicht von den Werten bei einer 15-minütigen Probenahmedauer unterscheiden, sind in Tabelle 6 nur die davon abweichenden Messunsicherheiten dargestellt. Tabelle 6 zeigt die kombinierten und erweiterten Messunsicherheiten bei drei unterschiedlichen Konzentrationen.

Tab. 4 Messunsicherheiten bei 15-minütiger Probenahme von 2,3-Pentandion mit DNPH-Kartuschen in %

U_L	U_E	U_{Wf}	U_{Lg}	U_{Wfges}	$U\rho_n$	$U\rho_m$
3,9	2,0	1,8	4,1	4,5	20,0	7,3

Tab. 5 Kombinierte und erweiterte Messunsicherheiten bei 15-minütiger Probenahme in %

U_{komb-n}	U_{komb-m}	U_{erw-n}	U_{erw-m}
20,9	9,6	42	19

1656 Air Monitoring Methods

Tab. 6 Messunsicherheiten bei 60-minütiger Probenahme von 2,3-Pentandion mit DNPH-Kartuschen in %

U_L	U_{p-h}	U_{komb-n}	U_{komb-m}	U_{komb-h}	U_{erw-n}	U_{erw-m}	U_{erw-h}
3,4	6,5	20,8	9,4	8,8	42	19	18

Die Konzentrationen betragen bei 60-minütiger Probenahmedauer 0,0096 mg/m³, 0,038 mg/m³ und 0,081 mg/m³.

Es bedeuten:

U_L	Unsicherheit des Probeluftvolumens
U_E	Unsicherheit des Volumens der Absorptionslösung
U_{wf}	Unsicherheit der Wiederfindung
$U_{w/ges.}$	Unsicherheit der Gesamt-Wiederfindung
U_{Lg}	Unsicherheit der Lagerung
U_{p-n}	Unsicherheit des Messwertes bei einer niedriger Konzentration (beinhaltet Präzision und Streuung der Kalibrierkurve)
U_{p-m}	Unsicherheit des Messwertes bei einer mittlerer Konzentration (beinhaltet Präzision und Streuung der Kalibrierkurve)
U_{p-h}	Unsicherheit des Messwertes bei einer hohen Konzentration (beinhaltet Präzision und Streuung der Kalibrierkurve)
U_{komb-h}	kombinierte Messunsicherheit bei einer hohen Konzentration
U_{komb-m}	kombinierte Messunsicherheit bei einer mittleren Konzentration
U_{komb-n}	kombinierte Messunsicherheit bei einer niedrigen Konzentration
U_{erw-h}	erweiterte Messunsicherheit bei hoher Konzentration
U_{erw-m}	erweiterte Messunsicherheit bei mittlerer Konzentration
U_{erw-n}	erweiterte Messunsicherheit bei niedriger Konzentration

8.4 Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze von 2,3-Pentandion erfolgte aus einer 10-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 0,027 bis 0,267 µg/5 mL (vgl. Tabelle 2) gemäß DIN 32645 [6] mit $P = 95\%$ und $k = 3,33$.

Für 2,3-Pentandion ergab sich eine Bestimmungsgrenze von 0,043 µg/5 mL. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 60 Litern, entspricht dies einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,00078 mg/m³ und bei 15 L Probeluftvolumen einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,0031 mg/m³ (Kurzzeitwert).

8.5 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerstabilität zeigten, dass die beaufschlagten Kartuschen und die aufbereiteten Lösungen bis zu 28 Tage im Kühlschrank lagerfähig sind.

8.6 Störeinflüsse

Die Auswertung mittels HPLC-MS Analyse im SIM Modus ist spezifisch. Störeinflüsse durch andere Stoffe wurden im untersuchten Arbeitsbereich nicht beobachtet. Blindwerte werden durch die parallel zur Probenaufbereitung hergestellten Field Blanks berücksichtigt.

9 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von 2,3-Pentandiondämpfen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von 0,0024 bis 0,104 mg/m³ bei einer Probenahmedauer von 1 Stunde und im Konzentrationsbereich von 0,0096 bis 0,415 mg/m³ für den Kurzzeitwert (15 Minuten).

Es ist davon auszugehen, dass analog zu Diacetyl (2,3-Butandion) (siehe Methode 1 zu „Diacetyl“ 2016) die Luftfeuchte keinen Einfluss auf das Messergebnis besitzt.

10 Anhang: Präzision und Richtigkeit mittels Vergleichsmessung

Die Richtigkeit und Präzision der Methode wurde im Rahmen einer Vergleichsmessung geprüft. Hierzu wurden je 40 µL einer verdünnten 2,3-Pentandionstandardlösung auf insgesamt 12 Kartuschen dotiert. Danach wurde für 2 Minuten Laborluft mit einem Volumenstrom von 1 L/min Luft durch die Kartuschen gesaugt. Sechs der dotierten Kartuschen wurden zum Vergleich im Laboratorium des Prüfers aufbereitet und mittels HPLC-UV (mit einem DAD) analysiert. Die Ergebnisse der Vergleichsmessung mit den relativen Standardabweichungen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die verwendete Dotiermasse an 2,3-Pentandion betrug 3,73 µg.

Die ermittelte Präzision lag bei beiden Prüflaboratorien unterhalb 5,5 %, wobei die mittlere Wiederfindung beim Prüflabor 96 % betrug. Die Abweichung der Messergebnisse zwischen den beiden Laboratorien lag bei 4,4 %.

Tab. 7 Ergebnis der Vergleichsmessung

	Dotierte Masse an 2,3-Pentandion [µg/Kartusche]	Detektierte Masse an 2,3-Pentandion [µg/Kartusche]	Standardabweichung (rel.) [%]	Wiederfindung [%]
Prüflabor (LGL*) HPLC-DAD	3,73	3,57	4,3	95,9
Labor 1 (BGN**) HPLC-MS	3,73	3,41	5,3	91,5

* Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

** Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe

Literatur

- 1 DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2016) MAK- und BAT-Werte-Liste 2016. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 52, Wiley-VCH, Weinheim,
<https://doi.org/10.1002/9783527805976>
- 2 Hartwig A und MAK-Kommission (2017) 2,3-Pentandion. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 2, No. 1, Wiley-VCH, Weinheim,
<https://doi.org/10.1002/3527600418.mb60014d0062>
- 3 DIN EN ISO 13137 (2014) Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013. Beuth Verlag, Berlin
- 4 DIN EN 482 (2015) Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015. Beuth Verlag, Berlin
- 5 DIN EN 1076 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 1076:2009. Beuth Verlag, Berlin
- 6 DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin