

The MAK Collection for Occupational Health and Safety

Glykole – Methode zur Bestimmung von Diethylenglykol, Ethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie

Luftanalysen-Methode

Y. Giesen¹, C. Friedrich¹, D. Breuer¹, J. Fauss², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

¹ Methodenentwicklung, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin

² Methodenprüfung, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), Dynamostraße 7-11, 68165 Mannheim

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: Glykole; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Gaschromatographie; Flammenionisationsdetektion; GC-FID; Glasfaserfilter; Aktivkohle

Citation Note: Giesen Y, Friedrich C, Breuer D, Fauss J, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Glykole – Methode zur Bestimmung von Diethylenglykol, Ethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie. Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf [Original-Ausgabe. Weinheim: Wiley-VCH; 2018 Apr;3(2):918-934]. Korrigierte Neuveröffentlichung ohne inhaltliche Bearbeitung. Düsseldorf: German Medical Science; 2025. https://doi.org/10.34865/am10721d0019_w

Neuveröffentlichung (Online): 12 Dez 2025

Vormals erschienen bei Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; <https://doi.org/10.1002/3527600418.am10721d0019>

Manuskript abgeschlossen: 01 Okt 2017

Erstveröffentlichung (Online): 25 Apr 2018

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



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

Glycols – Method for the determination of diethylene glycol, ethylene glycol and 1,2-propylene glycol in workplace air using gas chromatography

[Glykole – Methode zur Bestimmung von Diethylen glykol, Ethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie]

Air Monitoring Methods in German language

Y. Giesen¹, C. Friedrich¹, D. Breuer¹, J. Fauss², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

DOI: 10.1002/3527600418.am10721d0019

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination and limit value monitoring of diethylene glycol, ethylene glycol and 1,2-propylene glycol in workplace air. With this method simultaneously airborne glycols in the gaseous state as well as particles are collected. Sampling is performed by drawing a defined volume of air through the sampling system GGP-Mini consisting of a glass fibre filter and a charcoal tube connected downstream using a suitable flow-regulated pump. The flow rate is set to 0.33 L/min with a recommended air sample volume of 40 L. The collected glycols are desorbed with a mixture of dichloromethane/methanol containing 1-hexanol as internal standard and then analysed by means of gas chromatography using FID. The quantitative evaluation is based on calibration functions obtained by means of multiple-point calibrations. The limit of quantification (LOQ) for the individual glycols is 0.5 mg/m³ based on an air sample volume of 40 L.

Keywords

Ethylenglykol; Diethylen glykol; Propylenglykol; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Messverfahren; GGP-Mini; Glasfaserfilter; Aktivkohleröhrchen; Gaschromatographie

Author Information

¹ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin

² Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), Prävention Zentrallabor, Dynamostr. 7-11, 68165 Mannheim

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 Kommission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Glykole – Methode zur Bestimmung von Diethylenglykol, Ethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie

| | |
|----------------------------|--------------------|
| Methodennummer | 1 |
| Anwendbarkeit | Luftanalyse |
| Analyt. Messprinzip | Gaschromatographie |
| Abgeschlossen im | Oktober 2017 |

Zusammenfassung

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Überwachung der Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) bzw. MAK-Werte der Glykole Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz [1, 2]. Mit diesem Verfahren werden simultan gasförmig und partikulär vorkommende Glykole erfasst. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Pumpe durch das Probenahmesystem GGP-Mini mit einem Erfassungskegel für 0,33 L/min – bestehend aus einem Glasfaserfilter und nachgeschaltetem Aktivkohleröhrchen – gesaugt. Dabei werden luftgetragene Tröpfchen auf dem Filter abgeschieden und gasförmig auftretende Glykole an Aktivkohle adsorbiert.

Nach der Probenahme werden Filter und Aktivkohle in ein Schraubdeckelgläschen überführt, mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Methanol (7:3) überschichtet und nach Zugabe von 1-Hexanol als interner Standard im Ultraschallbad extrahiert. Die qualitative und quantitative Bestimmung erfolgt mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor (FID). Die quantitative Auswertung erfolgt anhand von Mehrpunkt-Kalibrierungen nach der Methode des internen Standards.

Kenndaten des Verfahrens

| | | |
|----------------------------|---|---|
| Präzision: | Standardabweichung (rel.): | $s = 2,9$ bis $3,9 \%$ |
| | Erweiterte Messunsicherheit: | $U = 26$ bis 38% |
| | im Konzentrationsbereich von $0,5$ bis 100 mg/m^3 in Abhängigkeit des Glykols und $n = 6$ Bestimmungen | |
| Bestimmungsgrenze: | Ethylenglykol | $0,5 \text{ mg/m}^3$ |
| | Diethylenglykol | $0,5 \text{ mg/m}^3$ |
| | Propylenglykol | $0,5 \text{ mg/m}^3$ |
| | bei einem Probeluftvolumen von 40 Litern | |
| Wiederfindung: | Ethylenglykol | 84% |
| | Diethylenglykol | 79% |
| | Propylenglykol | 91% |
| Probenahme- empfehlung: | Probenahmedauer: | 2 h |
| | Probeluftvolumen: | 40 L |
| | Volumenstrom: | 20 L/h ($0,33 \text{ L/min}$) |

Stoffbeschreibung

Glykole

Glykole sind zweiwertige Alkohole, die sich vom Ethylenglykol (1,2-Diol) ableiten. Aufgrund ihres niedrigen Gefrierpunktes (bis zu -15°C unter dem von Wasser) finden sie breite Anwendung als Kühl- und Frostschutzmittel. In Verbindung mit Wasser liegt der Gefrierpunkt deutlich tiefer und kann bei richtigen Mischungsverhältnissen bis zu -55°C erreichen. In der Industrie werden Glykole als Lösemittel und Additive für Lacke, Farben und Reinigungsmittel verwendet. Darüber hinaus sind sie Bestandteil von Bremsflüssigkeiten und werden als Trägerstoff für Aromen sowie zum Vernebeln von Liquids in E-Zigaretten eingesetzt.

Ethylenglykol [107-21-1]

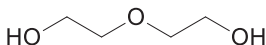
HOCCO Synonyma: Ethandiol, Ethan-1,2-diol, Ethylenalkohol, Glykol

Ethylenglykol ist eine farblose viskose Flüssigkeit mit süßlichem Geschmack (Molmasse $62,07 \text{ g/mol}$, Siedepunkt 197°C , Schmelzpunkt -16°C , Dampfdruck $5,3 \text{ Pa}$ bei 20°C). Es ist mischbar mit Wasser und polaren organischen Lösemitteln wie z. B. Ethanol und Aceton.

Ethylenglykol wird als Kühlflüssigkeit für Verbrennungsmotoren eingesetzt und wird unter dem Handelsname Glysantin vertrieben. Wegen seiner hydrophilen Eigenschaften findet es Verwendung als Absorptionsmittel für die Entfernung von Wasserdampf aus Erd- und Raffineriegas. In Mischung mit Wasser ist es ein wirksames Enteisungsmittel für Flugzeuge und Verkehrsflächen und wird auf allen Verkehrsflughäfen eingesetzt.

Der AGW bzw. MAK-Wert von Ethylenglykol beträgt 26 mg/m^3 (10 ppm) [1, 2]. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 2 zugeordnet. Zudem besitzt der Stoff die Fußnote: „*kann gleichzeitig als Dampf und Aerosol vorliegen*“ [2]. Zur Toxizität von Ethylenglykol siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3, 4].

Diethylenglykol [111-46-6]



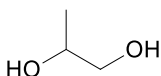
Synonyma: Dihydroxydiethylether, Diglykol

Diethylenglykol ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit (Molmasse $106,12 \text{ g/mol}$, Siedepunkt 244°C , Schmelzpunkt -6°C , Dampfdruck $0,008 \text{ hPa}$ bei 25°C). Es ist vollständig mischbar mit Wasser.

Diethylenglykol dient als Ausgangsstoff für die Synthese von Polyesterharzen, Morpholin und 1,4-Dioxan. In Mischung mit Diethylenglykol und Wasser wird es als Frostschutzmittel eingesetzt.

Der AGW bzw. MAK-Wert von Diethylenglykol beträgt 44 mg/m^3 (10 ppm) [1, 2]. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 4 zugeordnet. Der Stoff besitzt zudem die Fußnote: „*kann gleichzeitig als Dampf und Aerosol vorliegen*“. Zur Toxizität von Diethylenglykol siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [5, 6].

Propylenglykol [57-55-6]



Synonyma: 1,2-Propandiol, 1,2-Dihydroxypropan

Propylenglykol ist eine hygroskopische, farb- und geruchlose Flüssigkeit von viskoser Konsistenz (Molmasse $76,10 \text{ g/mol}$, Siedepunkt 188°C , Schmelzpunkt 60°C , Dampfdruck $0,11 \text{ hPa}$ bei 20°C). Es ist mischbar mit Wasser sowie polaren organischen Lösemitteln, wie Ethanol, Aceton, Chloroform und Diethylether. Aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften wirken Aerosole von Propylenglykol in der Luft als Kondensationskeime für Nebeltröpfchen aus der umgebenden Luftfeuchtigkeit.

Propylenglykol wird wegen seiner lösenden und emulgierenden Eigenschaften unter anderem als Trägerstoff und Trägerlösemittel für Farbstoffe, Antioxidationsmittel, Emulgatoren und Enzyme verwendet. Zudem ist es als Weichmacher in vielen Kosmetikprodukten wie Hautcremes, Zahnpasta und Deos enthalten. Darüber hinaus wird es als Feuchthaltemittel in fast allen Tabakprodukten verwendet. Propylenglykol ist in der EU als Lebensmittelzusatzstoff für Kaugummis und Nahrungsergänzungsmittel in Form von Kapseln oder Tabletten zugelassen und trägt die Bezeichnung E 1520.

Propylenglykol ist in der MAK- und BAT-Werte-Liste dem Abschnitt II b zugeordnet [2]. Zudem besitzt der Stoff die Fußnote: „*kann gleichzeitig als Dampf und Aerosol vorliegen*“. Zur Toxizität von Propylenglykol siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [7].

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|-----|
| 1 | Grundlage des Verfahrens | 922 |
| 2 | Geräte, Chemikalien und Lösungen | 923 |
| 2.1 | Geräte | 923 |
| 2.1.1 | Geräte für die Probenahme | 923 |
| 2.1.2 | Geräte für die Probenvorbereitung und Analytik | 923 |
| 2.2 | Chemikalien | 924 |
| 2.3 | Lösungen | 924 |
| 3 | Probenahme und Probenaufbereitung | 925 |
| 3.1 | Probenahme | 925 |
| 3.2 | Probenaufbereitung | 926 |
| 4 | Chromatographische Arbeitsbedingungen | 926 |
| 5 | Analytische Bestimmung | 927 |
| 6 | Kalibrierung | 928 |
| 7 | Berechnung des Analysenergebnisses | 928 |
| 8 | Beurteilung des Verfahrens | 929 |
| 8.1 | Präzision und erweiterte Messunsicherheit | 929 |
| 8.2 | Wiederfindung | 930 |
| 8.3 | Einfluss der relativen Luftfeuchte | 930 |
| 8.4 | Einfluss der Temperatur | 931 |
| 8.5 | Bestimmungsgrenze | 931 |
| 8.6 | Kapazität des Probenahmesystems | 931 |
| 8.7 | Lagerfähigkeit | 931 |
| 8.8 | Störeinflüsse | 932 |
| 9 | Diskussion | 932 |
| | Literatur | 933 |

1 Grundlage des Verfahrens

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Überwachung der Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) bzw. MAK-Werte von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz [1, 2]. Mit diesem Verfahren werden simultan die o. g. gasförmig und partikulär vorkommenden Glykole erfasst. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Pumpe durch das Probenahmesystem GGP-Mini mit einem Erfassungskegel für 0,33 L/min – bestehend aus einem Glasfaserfilter und nachgeschaltetem Aktivkohleröhrchen – gesaugt. Dabei werden luftgetragene Tröpfchen auf dem Filter abgeschieden und gasförmig auftretende Glykole an Aktivkohle adsorbiert.

Nach der Probenahme werden Filter und Aktivkohle in ein Schraubdeckelgläschen überführt, mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Methanol (7:3) überschichtet und nach Zugabe von 1-Hexanol als interner Standard im Ultraschallbad extrahiert. Die qualitative und quantitative Bestimmung erfolgt mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor (FID). Die quantitative Auswertung erfolgt anhand von Mehrpunkt-Kalibrierungen nach der Methode des internen Standards.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

2.1.1 Geräte für die Probenahme

- Pumpe zur personenbezogenen Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 20 L/h (0,33 L/min), z. B. Personal Air Sampler Gil Air 5 (Gilian)
- Probenahmesystem GGP-Mini mit Erfassungskegel für 0,33 L/min, bezogen über Analyt-MTC GmbH, 79379 Müllheim
- Silikon-Adapter für GGP-Mini mit Erfassungskegel für 0,33 L/min, bezogen über Firma Carnacon
- Glasfaserfilter MN 85/90 BF, Ø 13 mm, z. B. Macherey und Nagel, 52313 Düren, bezogen über LABC-Labortechnik Zillger KG, 53773 Hennef, Art.-Nr. 4060013
- Aktivkohleröhrchen, Dräger Typ BIA, Dräger Safety AG & Co. KGaA, 23560 Lübeck, Artikelnummer 6400744
- Luftvolumenstrom-Messgerät, z. B. TSI, bezogen über DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim
- Schraubdeckelgläschen, 10 mL mit zugehörigen Schraubdeckeln
- Einmalpinzetten, z. B. LABC-Labortechnik Zillger KG, 53773 Hennef, Art.-Nr. 130-0061186

2.1.2 Geräte für die Probenvorbereitung und Analytik

- Dispensette ceramus 2 bis 10 mL, z. B. Hirschmann Laborgeräte GmbH, 74246 Eberstadt
- Messkolben, 5 mL, z. B. Duran Group GmbH, 55122 Mainz
- Mikroliterspritzen, 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250 und 500 µL, z. B. Hamilton
- Einmalspritzen, 2 mL mit Einmalkanülen (0,9 x 40 mm)
- Einmalfilter MINISART SRP15, Porengröße 0,45 µm, z. B. Sartorius AG, 37075 Göttingen, Best.-Nr. 17559Q
- Autosamplervials aus Glas (LABC-Labortechnik Zillger KG, 53773 Hennef, Art.-Nr. 11090356) mit Schraubkappen, z. B. CS-Chromatographie-Service GmbH, 52379 Langerwehe
- Ultraschallbad mit Einsätzen, z. B. SONOREX, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, 12207 Berlin
- Gaschromatograph PerkinElmer Clarus 500, mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Autosampler
- Trennsäule StabilWax: 60 m; ID 250 µm, FD 0,5 µm, z. B. Restek
- Auswertesystem, PerkinElmer TotalChrom Client/Server Version 6.3.2

2.2 Chemikalien

- Methanol zur Analyse, Reinheit $\geq 99,9\%$, z. B. Merck 1.06009
- Dichlormethan zur Analyse, Reinheit $\geq 99,8\%$, z. B. Merck 1.06050
- 1-Hexanol zur Synthese, Reinheit $\geq 98,0\%$, z. B. Merck 804393
- Diethylenglykol, Reinheit $\geq 99,0\%$ (GC), z. B. Sigma-Aldrich 32160
- Ethylenglykol, Reinheit $\geq 99,5\%$ (GC), z. B. Fluka 03750
- Propylenglykol, Reinheit $\geq 99,5\%$ (GC), z. B. Sigma-Aldrich 82280

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen

- Helium 5.0 (Trärgas)
- gereinigte oder synthetische Luft (KW-frei), Taupunkt besser $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Wasserstoff 5.0

2.3 Lösungen

Stammlösung

In einen 5-mL-Messkolben werden die in Tabelle 1 angegebenen Massen der untersuchten Glykole auf 0,1 mg genau eingewogen. Der Messkolben wird danach mit Dichlormethan/Methanol (7:3) bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Die angesetzte Stammlösung ist im Kühlschrank bei ca. $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ mindestens 6 Monate haltbar. Das Herstellungsdatum ist auf dem Gefäß zu vermerken.

Tab. 1 Konzentration der Glykole in der Stammlösung

| Glykol | Masse [mg/5 mL] | Konzentration [$\mu\text{g}/\mu\text{L}$] |
|-----------------|--------------------|--|
| Ethylenglykol | 56,8 | 11,4 |
| Diethylenglykol | 51,8 | 10,4 |
| Propylenglykol | 55,3 | 11,1 |

Kalibrierlösungen

Zur Herstellung der 10 Kalibrierlösungen werden Aliquote von jeweils 1 bis $10\text{ }\mu\text{L}$ der Stammlösung (vgl. Tabelle 2) in 5-mL-Messkolben pipettiert, die als Vorlage ca. 2 mL Dichlormethan/Methanol (7:3) enthalten. Danach werden die Messkolben mit Dichlormethan/Methanol (7:3) bis zur Marke aufgefüllt und in jeden Messkolben $0,4\text{ }\mu\text{L}$ 1-Hexanol als interner Standard (ISTD) dosiert. Das Dosierschema der Kalibrierlösungen ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Kalibrierlösungen sind arbeitstäglich frisch anzusetzen.

Tab. 2 Kalibrierlösungen zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten

| Kalibrierlösung Nr. | Volumina an Stammlösung [μL] | Ethylenglykol [μg/5 mL] | Diethylenglykol [μg/5 mL] | Propylenglykol [μg/5 mL] |
|------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 1 | 11,4 | 10,4 | 11,1 |
| 2 | 2 | 22,7 | 20,7 | 22,1 |
| 3 | 3 | 34,1 | 31,1 | 33,2 |
| 4 | 4 | 45,4 | 41,4 | 44,2 |
| 5 | 5 | 56,8 | 51,8 | 55,3 |
| 6 | 6 | 68,2 | 62,2 | 66,3 |
| 7 | 7 | 79,5 | 72,5 | 77,4 |
| 8 | 8 | 90,9 | 82,9 | 88,5 |
| 9 | 9 | 102 | 93,2 | 99,5 |
| 10 | 10 | 114 | 104 | 111 |

3 Probenahme und Probenaufbereitung

3.1 Probenahme

Für die Probenahme werden geeignete durchflussstabilisierte Pumpen eingesetzt. Zur Einstellung des Volumenstroms auf 20 L/h (0,33 L/min) wird analog zur Probenahme ein entsprechend bestücktes Probenahmesystem GGP-Mini mit einem Erfassungskegel für 0,33 L/min an die Pumpe angeschlossen.

Unmittelbar vor Beginn der Probenahme werden die verschmolzenen Glasenden eines Aktivkohleröhrchens geöffnet und in Pfeilrichtung zur Pumpe mit der Seite des Probenahmekopfes verbunden, die den Glasfaserfilter enthält. Das andere Ende des Aktivkohleröhrchens wird mit der Pumpe verbunden. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau des Probenahmesystems dargestellt.

Zur Probenahme werden Pumpe und Probenahmesystem von einer Person während der Tätigkeit getragen oder ortsfest eingesetzt. Bei dem voreingestellten Volumenstrom von 20 L/h wird bei einer Probenahmedauer von zwei Stunden ein Probeluftvolumen von 40 Litern gesammelt. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Probe zu verwerfen [9]. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probenvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Unmittelbar nach Beendigung der Probenahme wird das Aktivkohleröhrchen mit den dafür vorgesehenen Kappen verschlossen. Der Probenahmekopf des GGP-Mini wird aufgeschraubt, der Glasfaserfilter mit Hilfe einer Pinzette entnommen und in das mitgelieferte Schraubdeckelgläschen überführt, welches anschließend verschlossen wird. Die beaufschlagten Probenträger sind dem Analysenlabor so rasch wie möglich zuzuleiten.

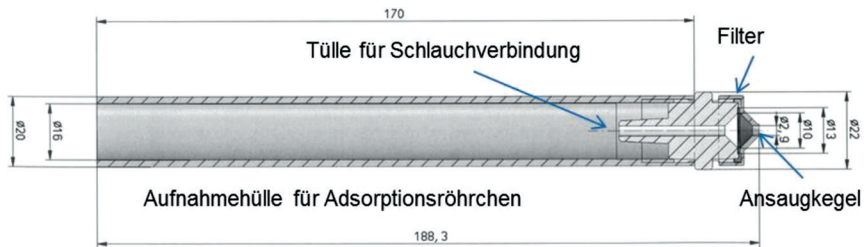


Abb. 1 Schematische Darstellung des Probenahmesystems GGP-Mini [8]

Anmerkung

Die Probenahme ist möglichst bei einer mittleren Luftfeuchte durchzuführen, weil bei niedrigen und hohen Luftfeuchten eine veränderte Wiederfindung für Diethylenglykol ermittelt wurde (siehe Abschnitt 8.3).

3.2 Probenaufbereitung

Das Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und der Inhalt vollständig in das Schraubdeckelgläschen überführt, das bereits den belegten Glasfaserfilter enthält. Danach werden die beladenen Probenträger (Filter und Aktivkohle) mit 5 mL Dichlormethan/Methanol (7:3) überschichtet und 0,4 µL an 1-Hexanol (interner Standard) zudosiert. Das Schraubdeckelgläschen wird verschlossen und die Probeklösung für 10 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Unmittelbar danach wird der Probenextrakt durch einen Einmalfilter in ein separates Gläschen filtriert, um Filter und Aktivkohle von der Probeklösung abzutrennen. Ein Teil der Probeklösung wird zur Analyse in ein Autosamplervial mit Mikroinsert überführt.

4 Chromatographische Arbeitsbedingungen

| | | |
|---------------------------|---|--|
| Gerät: | PerkinElmer Gaschromatograph Clarus 500 mit Autosampler | |
| Säule: | Material: | Fused Silica |
| | Stationäre Phase: | StabilWax: (Crossbond polyethylene glycol) |
| | Länge: | 60 m |
| | Innerer Durchmesser (ID): | 0,25 mm |
| | Filmdicke: | 0,50 µm |
| Injektortemperatur: | 200 °C | |
| Detektor: | Flammenionisationsdetektor (FID) | |
| Detektortemperatur (FID): | 250 °C | |

| | |
|---------------------|--|
| Detektorgase: | Wasserstoff (45 mL/min), synthetische Luft (450 mL/min) |
| Temperaturprogramm: | 50 °C (5 min) $\xrightarrow{15\text{ °C/min}}$ 200 °C (15 min) |
| Trärgas: | Helium 5.0 (280 kPa) |
| Injektionsvolumen: | 2 μ L |

5 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung werden jeweils 2 μ L der nach Abschnitt 3.2 aufbereiteten Proben in den Gaschromatographen injiziert und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Bedingungen in einer Doppelbestimmung analysiert. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so sind geeignete Verdünnungen herzustellen und diese nochmals zu analysieren. Abbildung 2 zeigt ein Beispielchromatogramm mit den untersuchten Glykolen.

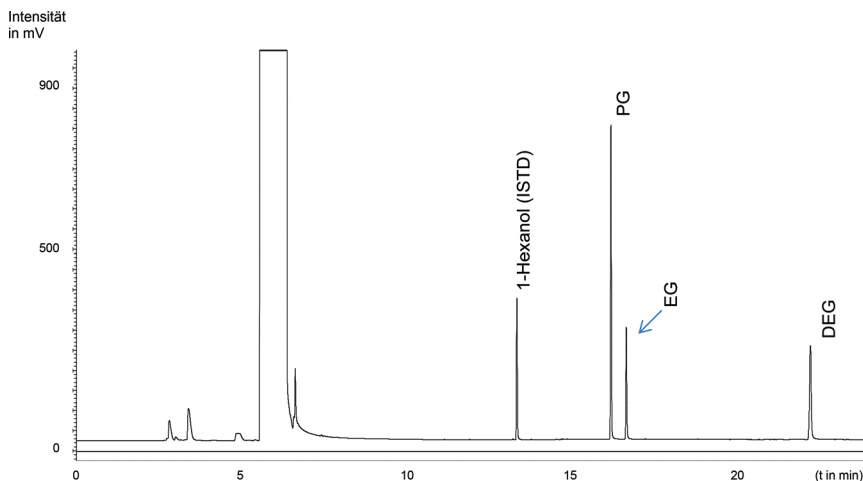


Abb. 2 Chromatogramm der untersuchten Glykole Ethylenglykol (EG), Diethylenglykol (DEG) und Propylenglykol (PG) (chromatographische Bedingungen vgl. Abschnitt 4)

Tab. 3 Kalibrierlösungen für die Routinekalibrierung

| Nr. | Stammlösung [μL] | DEG [μg/5 mL] | EG [μg/5 mL] | PG [μg/5 mL] |
|-----|---------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 2 | 20,7 | 22,7 | 22,1 |
| 2 | 10 | 104 | 114 | 111 |
| 3 | 25 | – | – | 276 |
| 4 | 50 | 518 | 568 | 553 |
| 5 | 80 | – | – | 884 |
| 6 | 100 | – | 1136 | 1106 |
| 7 | 125 | 1295 | 1420 | – |
| 8 | 150 | 1554 | 1704 | – |
| 9 | 200 | – | – | – |
| 10 | 350 | 3626 | – | – |

6 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 2.3 hergestellten Kalibrierproben werden wie in den Abschnitten 4 und 5 beschrieben analysiert. Für die Routine-Kalibrierung werden dabei, ausgehend von der Stammlösung, die in Tabelle 3 angegebenen Volumina dosiert.

Zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen werden die ermittelten Flächenverhältnisse gegen die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse aufgetragen.

Die Kalibrierfunktionen sind im untersuchten Konzentrationsbereich linear und werden in der Routineanalytik regelmäßig überprüft. Zur Kontrolle ist zu jeder Analysenreihe eine Kontrollprobe mittlerer Konzentration zu analysieren.

7 Berechnung des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Konzentrationen an Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft in Arbeitsbereichen erfolgt mithilfe der von der Datenauswerteeinheit ermittelten Konzentrationen in der Messlösung. Aus den Konzentrationen in der Messlösung werden unter Berücksichtigung von Verdünnungen, der Wiederfindung und des gesammelten Luftvolumens die Konzentrationen der untersuchten Glykole Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft in Arbeitsbereichen nach Gleichung (1) wie folgt berechnet:

$$\rho = \frac{(A_Q - a)}{b \times V \times \eta} \times F \tag{1}$$

Es bedeuten:

ρ Massenkonzentration eines Glykols in der Raumluft in mg/m^3

A_Q Flächenquotient ($A_Q = \frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{IS}}}$)

a Ordinatenabschnitt

b Steigung des Graphen in L/mg

V Probeluftvolumen in m^3 (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer)

η Wiederfindung

F Umrechnungsfaktor von Masse auf Volumen der Messprobe (hier 0,005 L)

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden entsprechend der DIN EN 482 [10], DIN EN 1076 [11] und DIN EN 13936 [12] ermittelt. Die Bestimmungsgrenzen von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft in Arbeitsbereichen wurden aus den Ergebnissen der jeweiligen 10-Punkt-Kalibrierung gemäß DIN 32645 [13] berechnet. Für den Partikelanteil wurde zudem Anhang B 3.4.1 der DIN EN 13890 [14] berücksichtigt.

8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision wurden Messungen für die in Tabelle 4 aufgeführten Konzentrationen an Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in einer Sechsfachbestimmung durchgeführt. Die Dotierung der Filter mittels Mikroliter-spritzen erfolgte nach Verknüpfung des Probenahmekopfes mit dem nachgeschalteten Aktivkohleröhrchen bei laufender Pumpe. Dabei wurden 40 Liter saubere Luft mit einem Volumenstrom von 20 L/h bei Raumtemperatur durch die Probenahme-systeme gesaugt. Die Versuche wurden bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 40 bis 50 % durchgeführt. Die dotierten Probenträger wurden gemäß den Abschnitten 3.2, 4 und 5 aufbereitet und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dokumentiert.

Die erweiterten Messunsicherheiten der untersuchten Glykole wurden unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [10] ermittelt. Die erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Beträgen bei der Probenahme (z.B. Probeluftvolumen, Abweichung zur Probenahmekonvention) und der analytischen Bearbeitung (Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung bei der Überführung sowie der Reproduzierbarkeit). Die ermittelten Kenndaten wie relative Standardabweichung und erweiterte Messunsicherheit sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tab. 4 Standardabweichungen (rel.) und erweiterte Messunsicherheiten U für $n = 6$ Bestimmungen

| Glykol | Konzentration [mg/m ³] | Standardabweichung (rel.) [%] | Erweiterte Messunsicherheit U [%] |
|-----------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Ethylenglykol | 2,6 | 7,3 | 29 |
| | 27 | 3,0 | 29 |
| | 53 | 3,3 | 29 |
| Diethylenglykol | 4,4 | 6,1 | 38 |
| | 44 | 1,8 | 38 |
| | 88 | 3,8 | 38 |
| Propylenglykol | 5,0 | 8,3 | 27 |
| | 50 | 3,0 | 26 |
| | 100 | 3,0 | 26 |

Tab. 5 Mittlere Wiederfindungen für $n = 6$ Bestimmungen

| Glykol | Validierter Arbeitsbereich [mg/m ³] | Mittlere Wiederfindung [%] |
|-----------------|--|-------------------------------|
| Ethylenglykol | 0,5 bis 53 | 84 |
| Diethylenglykol | 0,5 bis 88 | 79 |
| Propylenglykol | 0,5 bis 100 | 91 |

8.2 Wiederfindung

Die Wiederfindungen der Konzentrationen an Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft in Arbeitsbereichen wurden aus den Präzisionsversuchen berechnet. Die mittleren Wiederfindungen sind im untersuchten Konzentrationsbereich bei mittleren relativen Luftfeuchten konstant (siehe Tabelle 5). Es zeigte sich, dass die Summe der Konzentrationen aus Dampf und Tröpfchen unabhängig von der Temperatur (siehe Abschnitt 8.4), jedoch teilweise abhängig von der relativen Luftfeuchte (siehe Abschnitt 8.3) ist.

8.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde bei Konzentrationen vom 0,1-fachen und 2-fachen AGW von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol bei relativen Luftfeuchten von ca. 30, 45 und 80 % untersucht. Dabei konnte für Ethylenglykol und Propylenglykol kein Einfluss der relativen Luftfeuchte nachgewiesen werden. Für Diethylenglykol traten sowohl bei niedrigen Luftfeuchten ($\leq 30\%$) als auch bei hohen Luftfeuchten ($\geq 70\%$) Änderungen in der Wiederfindung auf, so dass die Durchführung der Probenahme bei relativen Luftfeuchten im mittleren Bereich empfohlen wird.

Tab. 6 Verfahrensvariationskoeffizienten für $n = 6$ Bestimmungen und Bestimmungsgrenzen

| Glykol | Validierter Arbeitsbereich [mg/m ³] | Verfahrensvariations- koeffizient [%] | Bestimmungsgrenze [mg/m ³]* |
|-----------------|--|--|--|
| Ethylenglykol | 0,5 bis 53 | 2,9 | 0,5 |
| Diethylenglykol | 0,5 bis 88 | 3,9 | 0,5 |
| Propylenglykol | 0,5 bis 100 | 3,9 | 0,5 |

* für ein Probeluftvolumen von 40 L

8.4 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde bei Konzentrationen vom 0,1-fachen und 2-fachen AGW von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol bei einer Temperatur von 3 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 80 % untersucht. Es konnte kein Einfluss der Temperatur auf die Wiederfindung nachgewiesen werden.

8.5 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen für Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol wurden analog der DIN 32645 [13] nach der Kalibriergeradenmethode mit einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ und $k = 3$ berechnet.

Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 40 Litern beträgt die Bestimmungsgrenze für die drei Glykole jeweils 0,5 mg/m³. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

8.6 Kapazität des Probenahmesystems

Zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens der o.g. Glykole in Kombination mit dem eingesetzten Probenahmesystem wurde zunächst ein zweites Aktivkohleröhrchen hinter das Probenahmesystem angeschlossen (Kombination aus zwei hintereinander geschalteten Aktivkohleröhrchen), die Pumpe eingeschaltet und ein Volumenstrom von 20 L/h eingestellt. Anschließend wurde der Filter mit Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol mit Konzentrationen vom 2-fachen AGW bzw. MAK-Wert dotiert und für drei Stunden Luft mit einer relativen Luftfeuchte von ca. 80 % bei Raumtemperatur durch diese Probenträgeranordnung gesaugt. Es wurde kein Durchbruch nachgewiesen.

8.7 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger wurden über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden Versuchsreihen mit Konzentrationen vom 0,1- und 2-fachen AGW bzw. MAK-Wert untersucht. Die Dotierung der Probenträger erfolgte bei Raumtemperatur und ca. 80 % relativer

Luftfeuchte. Die anschließende Lagerung der Probenträger erfolgte bei Raumtemperatur.

Über einen Zeitraum von drei Wochen konnten keine Verluste nachgewiesen werden, so dass eine Lagerstabilität von 21 Tagen gewährleistet ist.

8.8 Störeinflüsse

Aufgrund der geringen Spezifität von Flammenionisationsdetektoren sind prinzipiell Störungen durch Komponenten gleicher Retentionszeit möglich. Störungen durch eventuell auftretende Blindwerte für Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol aus dem Desorptionsmittel, den Originalsubstanzen oder dem internen Standard sind im Vorfeld auszuschließen.

9 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol in der Luft am Arbeitsplatz in Konzentrationsbereichen vom 0,1- bis zum 2-fachen der derzeit gültigen AGW bzw. MAK-Werte. Das Messverfahren ist zudem geeignet, die Einhaltung der Spitzenbegrenzungen (Kurzzeitwerte) zu überprüfen.

Die Probenahme mit dem GGP-Mini-Probenahmesystem gewährleistet, dass der luftgetragene Aerosolanteil immer vollständig erfasst wird [15].

Die Prüfung des beschriebenen Messverfahrens erfolgte, indem fünf Probenträger im Labor des Prüfers (BGN – Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe) mit definierten, aber dem Labor des Entwicklers (IFA – Institut für Arbeitsschutz) unbekannten Massen an Glykolen dotiert wurden. Anschließend wurden die Proben im Labor des Entwicklers entsprechend den Abschnitten 3.2, 4 und 5 aufbereitet und analysiert. Ein sechster Probenträger diente dabei als Feldblindwert. Bei Belegung der Probenträger mit Dotiermassen vom 0,5- bis zum 0,7-fachen Arbeitsplatzgrenzwert wurden Wiederfindungen von 102 % für Propylenglykol und 110 % für Ethylenglykol und Diethylenglykol ermittelt. Die genauen Ergebnisse sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tatsächliche Vergleichsmessungen konnten nicht durchgeführt werden, weil kein Vergleichslabor zur Verfügung stand.

Tab. 7 Ergebnisse der Überprüfung des Messverfahrens

| Glykol | SOLL [µg] | IST [µg] | Wiederfindung [%] |
|-----------------|--------------|-------------|----------------------|
| Ethylenglykol | 583 | 642 | 110 |
| Diethylenglykol | 1229 | 1355 | 110 |
| Propylenglykol | 889 | 906 | 102 |

Literatur

- [1] TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. Ausgabe: Januar 2006, BArBl Heft 1/2006 S. 41-55, zuletzt geändert und ergänzt: GMBL 2017 S. 919-922 vom 30.11.2017 [Nr. 50], http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile
- [2] DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2017) MAK- und BAT-Werte-Liste 2017. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 53, Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527812110>
- [3] Greim H (Hrsg.) (2000) Ethylenglykol [Nachtrag]. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 30. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb10721d0030/pdf>
- [4] Henschler D (Hrsg.) (1991) Ethylenglykol. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 17. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb10721d0017/pdf>
- [5] Greim H (Hrsg.) (2012) Diethylenglykol [Nachtrag]. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 52. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb11146d0052/pdf>
- [6] Greim H (Hrsg.) (1995) Diethylenglykol. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 21. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb11146d0021/pdf>
- [7] Greim H (Hrsg.) (2007) Propylenglykol. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 42. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb5755kskd0042/pdf>
- [8] IFA Arbeitsmappe (2015) Kennzahl 3040: Geräte zur Probenahme von Stoffen, die gleichzeitig partikel- und dampfförmig vorliegen. Erich Schmidt Verlag, Berlin, <http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/did/00304000/redirect/301/inhalt.html>
- [9] DIN EN ISO 13137 (2014) Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013). Beuth Verlag, Berlin
- [10] 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
- [11] 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
- [12] DIN EN 13936 (2014) Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [13] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin

- [14] DIN EN 13890 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 13890:2009. Beuth Verlag, Berlin
- [15] Breuer D, Friedrich C, Möhlmann C, Dragan GC (2015) Das miniaturisierte Probenahmesystem GGP-Mini zur gleichzeitigen Erfassung von Dampf/Tröpfchen-Gemischen schwerflüchtiger Verbindungen – Ergebnisse von Labor- und Praxismessungen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft Vol. 75(10), S. 390-294,
http://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2015_175.pdf