

The MAK Collection for Occupational Health and Safety

Benzylalkohol – Methode zur Bestimmung von Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption

Luftanalysen-Methode

M. Tschickardt¹, W. Krämer², R. Schmitt², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

¹ Methodenentwicklung, Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Kaiser-Friedrich-Str. 7, 55118 Mainz

² Methodenprüfung, BASF SE, ESE/MA – Z 570, 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, 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: Benzylalkohol; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Thermodesorptions-Gaschromatographie; Flammenionisationsdetektion; Massenspektrometrie; TD-GC-FID/MS; Quarzfaserfilter

Citation Note: Tschickardt M, Krämer W, Schmitt R, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Benzylalkohol – Methode zur Bestimmung von Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption. Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf [Original-Ausgabe. Weinheim: Wiley-VCH; 2018 Okt;3(4):2098-2114]. Korrigierte Neuveröffentlichung ohne inhaltliche Bearbeitung. Düsseldorf: German Medical Science; 2025. https://doi.org/10.34865/am10051d0020_w

Neuveröffentlichung (Online): 12 Dez 2025

Vormals erschienen bei Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; <https://doi.org/10.1002/3527600418.am10051d0020>

Manuskript abgeschlossen: 01 Mrz 2018

Erstveröffentlichung (Online): 19 Okt 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.

Benzyl alcohol – Method for the determination of benzyl alcohol in workplace air using gas chromatography after thermodesorption

[Benzylalkohol – Methode zur Bestimmung von Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption]

Air Monitoring Methods in German Language

M. Tschickardt¹, W. Krämer², R. Schmitt², R. Hebisch^{3,*}, A. Hartwig^{4,*}, MAK Commission^{5,*}

DOI: 10.1002/3527600418.am10051d0020

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of benzyl alcohol [100-51-6] in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid MAK value of 22 mg/m³. With this method simultaneously airborne benzyl alcohol in the gaseous state as well as particles are collected. Sampling is performed by drawing a defined volume of air through a quartz fibre filter located in the sampling head with an adsorption tube filled with Tenax TA connected downstream using a suitable pump. The flow rate is set to 0.066 L/min with a recommended air sample volume of approx. 4 litres. The collected benzyl alcohol is thermally desorbed and then analysed by means of gas chromatography using two detectors, a FID for quantification and a MSD to recognise potential interferences. The quantitative determination is based on a calibration function obtained by means of a multi-point calibration. The limit of quantification is 0.24 mg/m³ based on an air sample of approx. 4 litres.

Keywords

Benzylalkohol; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Messverfahren; Quarzfaserfilter; Tenax TA; Gaschromatographie; GC-FID; GC-MSD; Thermodesorption; GGP-Mini

Author Information

¹ Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Kaiser-Friedrich-Str. 7, 55115 Mainz

² BASF SE, Abt. ESE/MA – Z 570, 67056 Ludwigshafen

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)

Benzylalkohol – Bestimmung von Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie nach Thermodesorption

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (Thermodesorption)
Abgeschlossen im	März 2018

Zusammenfassung

Mit dem hier beschriebenen Analysenverfahren kann Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz von einem Zehntel bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW bzw. MAK-Wertes von 22 mg/m^3 (5 ppm) bestimmt werden [1, 2]. Mit diesem Verfahren wird simultan gasförmig und partikulär vorkommender Benzylalkohol erfasst. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Tenax TA gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt, dem zur Abscheidung der Aerosolanteile ein mit einem Quarzfaserfilter bestückter Probenahmekopf vom Typ GGP-Mini vorgeschaltet ist.

Die Analytik erfolgt nach thermischer Desorption gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID). Parallel dazu wird ein massenselektiver Detektor (MSD) verwendet, der bei chromatographischen Interferenzen zur Identifikation und Quantifizierung herangezogen werden kann. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Mehrpunktkalibrierung durch Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Peakfläche von der Konzentration.

Kenndaten des Verfahrens

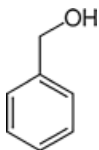
Präzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 0,8 - 1,2 \%$
	Erweiterte Messunsicherheit: $U = 26,3 - 26,4 \%$
	im Konzentrationsbereich der Bestimmungsgrenze bis zum 2-fachen Grenzwert und $n = 6$ Bestimmungen

2100 Air Monitoring Methods

Bestimmungsgrenze:	0,24 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 4 L
Wiederfindung:	$\eta > 0,95$ (> 95 %)
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 60 min
	Probeluftvolumen: 4 L
	Volumenstrom: 4 L/h

Stoffbeschreibung

Benzylalkohol [100-51-6]



Synonyma: Phenylmethanol, Phenylcarbinol, E 1519

Benzylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von ölarziger Konsistenz (Molmasse 108,14 g/mol, Siedepunkt 206 °C bei 1013 hPa, Schmelzpunkt –15 °C, Dampfdruck 2,7 Pa bei 20 °C, Dichte 1,04 g/cm³). Es hat einen schwach aromatisch mandelartigen Geruch. In Wasser ist Benzylalkohol mäßig löslich (39 g/L bei 20 °C), löst sich aber gut in den meisten organischen Lösemitteln. Es kommt zu ca. 6 % in Jasminblütenöl vor und ist darüber hinaus natürlicher Bestandteil in Nelken- und Goldlacköl. Benzylalkohol ist licht- und luftempfindlich; in Gegenwart von Luftsauerstoff findet eine Autoxidation zu Benzaldehyd statt.

Benzylalkohol findet Verwendung als Lösemittel in wasserbasierten Lacken und als Lackentferner. Des Weiteren ist er Ausgangsstoff bei der Herstellung zahlreicher Ester und wird als Konservierungsmittel in Kosmetikprodukten und Arzneimitteln eingesetzt. Als Lebensmittelzusatzstoff darf Benzylalkohol unter der Kennnummer E 1519 für die Herstellung von Aromen verwendet werden. Die mit Benzylalkohol hergestellten Aromen dürfen in begrenzten Mengen (max. 100 mg/L) in Likören, aromatisierten Getränken und Cocktails eingesetzt werden. Für Schokolade, Kekse, Kuchen und andere Süßigkeiten gelten Zusätze von bis max. 250 mg/kg.

Der AGW sowie der MAK-Wert von Benzylalkohol beträgt 22 mg/m³ (5 ppm) [1, 2]. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 2 zugeordnet. Zudem besitzt Benzylalkohol die Fußnote: „*kann gleichzeitig als Dampf und Aerosol vorliegen*“. Zur Toxizität von Benzylalkohol siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3, 4].

$$1 \text{ mL/m}^3 (\text{ppm}) \triangleq 4,497 \text{ mg/m}^3 \quad 1 \text{ mg/m}^3 \triangleq 0,222 \text{ mL/m}^3 (\text{ppm})$$

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens	2101
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen	2102
2.1	Geräte	2102
2.2	Chemikalien	2102
2.3	Vorbehandlung des Probenahmesystems	2103
2.3.1	Adsorptionsröhrchen	2103
2.3.2	Quarzfaserfilter	2104
2.4	Lösungen	2104
2.5	Vergleichsstandards	2104
3	Probenahme und Probenaufbereitung	2105
4	Chromatographische Arbeitsbedingungen	2106
5	Analytische Bestimmung	2107
6	Kalibrierung	2107
7	Berechnung des Analysenergebnisses	2108
8	Beurteilung des Verfahrens	2108
8.1	Präzision und erweiterte Messunsicherheit	2109
8.2	Wiederfindung und Einfluss der Luftfeuchte	2109
8.3	Einfluss der Temperatur	2109
8.4	Bestimmungsgrenze	2110
8.5	Kapazität des Probenahmesystems	2110
8.6	Lagerfähigkeit	2110
8.7	Störeinflüsse	2111
9	Diskussion	2111
	Literatur	2112
	Anhang	2113

1 Grundlage des Verfahrens

Mit dem hier beschriebenen Analysenverfahren kann Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz von einem Zehntel bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW bzw. MAK-Wertes von 22 mg/m^3 (5 ppm) bestimmt werden [1, 2]. Mit diesem Verfahren wird simultan gasförmig und partikulär vorkommender Benzylalkohol erfasst. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein Probenahmesystem, bestehend aus einem mit Quarzfaserfilter bestückten Probenahmekopf (GGP-Mini) und einem nachgeschalteten, mit Tenax TA gefüllten, Adsorptionsröhrchen gesaugt. Dabei werden vorkommende Tröpfchen auf dem Filter abgeschieden und gasförmige Anteile an Tenax TA adsorbiert. Abgeschiedene Tröpfchen, die während der Probenahme vom Filter verdampfen, werden auf dem nachgeschalteten Tenaxröhrchen gesammelt.

Nach der Probenahme wird der Filter dem Probenahmekopf entnommen und von der zum Probenahmekopf hin gerichteten Seite in das Adsorptionsröhrchen geschoben. Die Probenaufbereitung erfolgt mittels Thermodesorption, wobei die thermische Desorption in umgekehrter Flussrichtung zur Probenahme stattfindet. Nach

thermischer Desorption wird Benzylalkohol gaschromatographisch mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) bestimmt. Parallel dazu wird ein massenselektiver Detektor (MSD) verwendet, der bei chromatographischen Interferenzen zur Identifikation und Quantifizierung herangezogen werden kann. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Mehrpunktkalibrierung durch Vergleich mit Kalibrierproben bekannter Konzentration. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Peakfläche von der Konzentration.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 66 mL/min, z. B. Pocket Pump, Analyt-MTC Messtechnik GmbH, 79379 Müllheim
- Aerosol-Monitor zur Erfassung der einatembaren Aerosole, z. B. Probenahme-kopf Typ GGP-Mini mit Erfassungskegel für 0,066 L/min (z. B. Analyt-MTC Messtechnik GmbH)
- Quarzfaserfilter, Munktell MK 360, Ø = 37 mm (z. B. Binzer & Munktell Filter GmbH, 35088 Battenberg)
- Filterstanze Ø = 13 mm
- Muffelofen
- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm × 90 mm, 5 mm ID), z. B. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau
- Siebeinsetzwerkzeug (z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. L4070023)
- Metallsieb für Edelstahlröhrchen (z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. L4071034)
- Rückhaltefeder für Metallsieb (z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. L4071123)
- Gaschromatograph mit Thermodesorber, Flammenionisationsdetektor (FID), massenselektivem Detektor (MSD) und Auswertesystem
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE)
- Kapillarsäule z. B. DB-624: 30 m, 1,4 µm Filmdicke, 0,25 mm ID, z. B. Agilent, 76337 Waldbronn
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser
- Analysenwaage
- Messkolben, Nennvolumen 100 mL
- Direktverdrängerpipette, Typ Microman, 1 – 10 µL, Gilson, 65555 Limburg
- Pinzette

2.2 Chemikalien

- Benzylalkohol, zur Analyse, Reinheit ≥ 99,5 %, z. B. Merck, 64293 Darmstadt
- Methanol, zur Analyse, Reinheit ≥ 99,5 %, z. B. Merck
- Tenax TA® (35 – 60 mesh), z. B. Agilent Technologies, 64289 Darmstadt

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen/Thermodesorbers

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

2.3 Vorbehandlung des Probenahmesystems

Das Probenahmesystem – bestehend aus Filter und nachgeschaltetem Adsorptionsröhrchen – wird vor seinem Einsatz wie folgt vorbereitet:

Die mit Tenax TA gefüllten Adsorptionsröhrchen (75 mg Tenax TA 35 – 60 mesh) sind kommerziell nicht erhältlich und müssen selbst hergestellt und konditioniert werden. Die Quarzfaserfilter werden vor der Probenahme für vier Stunden bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Muffelofen konditioniert.

2.3.1 Adsorptionsröhrchen

Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl werden mit 75 mg Tenax TA® (35 – 60 mesh) befüllt und das Adsorbens durch Klopfen leicht verdichtet. Dabei ist darauf zu achten, dass das Adsorbens nicht zu stark komprimiert wird. Die gefüllten Röhrchen werden in das Siebeinsetzwerkzeug eingespannt und ein Metallsieb wird vorsichtig bis an das Ende der Adsorbenschicht geschoben. Anschließend wird eine Feder bis an das Sieb geschoben um zu verhindern, dass das Sieb aus dem Röhrchen fallen kann (vgl. Abbildung 1). Bevor ein Adsorptionsröhrchen zum ersten Mal verwendet wird, ist sein Strömungswiderstand zu überprüfen. Dieser sollte bei einem Volumstrom von 1 L/min nicht mehr als 30 hPa betragen.

Vor der ersten Benutzung werden die mit Tenax TA gefüllten Adsorptionsröhrchen für ca. 20 Minuten im Thermodesorber bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ konditioniert und anschließend auf Blindwerte geprüft. Zur Lagerung werden sie mit geeigneten Kappen verschlossen. Die Röhrchen sind nach erfolgter Analyse wiederverwendbar.



Abb. 1 Schematische Darstellung der verwendeten Adsorptionsröhrchen

- 1 Anschluss an Pumpe
- 2 Adsorbensrückhaltesieb
- 3 Adsorbens Tenax TA
- 4 Feder zur Fixierung
- 5 Probenahmeöffnung

2.3.2 Quarzfaserfilter

Die Quarzfaserfilter werden für vier Stunden im Muffelofen bei 500 °C konditioniert wodurch der Untergrund an thermisch desorbierbaren Stoffen auf ein Minimum reduziert wird.

2.4 Lösungen

Stammlösung: Benzylalkohol (51,6 g/L)

In einen 100-mL-Messkolben werden 5,0 mL Benzylalkohol pipettiert und ausgewogen. Danach wird der Messkolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen:

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wird die Stammlösung im Verhältnis 1:10 (Kalibrierlösung I) bzw. 1:100 (Kalibrierlösung II) mit Methanol verdünnt (Tabelle 1).

Tab. 1 Konzentration der Stammlösung und Kalibrierlösungen

Stoff	Stammlösung	Kalibrierlösung I	Kalibrierlösung II
	[g/L]	[µg/µL]	[µg/µL]
Benzylalkohol	51,6	5,16	0,516

Die angesetzten Lösungen sind im Kühlschrank bei ca. 4 °C mindestens 6 Monate haltbar. Das Herstellungsdatum ist auf dem Gefäß zu vermerken.

2.5 Vergleichsstandards

Zur Kalibrierung werden Aliquote von 1 bis 10 µL der Kalibrierlösungen (vgl. Tabelle 1) auf mit Tenax TA gefüllte Adsorptionsröhrchen gegeben. Anschließend wird für 10 Minuten saubere Luft oder Stickstoff mit einem Volumenstrom von 30 mL/min durch die Adsorptionsröhrchen gesaugt, um das überschüssige Lösemittel Methanol zu entfernen. Es ergeben sich für die dotierten Adsorptionsröhrchen die in Tabelle 2 aufgeführten Kalibriermassen.

Tab. 2 Kalibrierproben

Lösung	Dosiertvolumen [μL]	Dotierte Masse [μg]	Konzentration bei 4 L Probeluft [mg/m³]
Kalibrierlösung II	1	0,516	0,129
	5	2,58	0,645
	10	5,16	1,29
Kalibrierlösung I	2,5	12,9	3,22
	5	25,8	6,45
	7,5	38,7	9,67
	10	51,6	12,9
Stammlösung	2,5	129	32,2
	5	258	64,5

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Der Probenahmekopf GGP-Mini wird mit einem vorbereiteten Quarzfaserfilter be­ stückt und mit einem – dem Volumenstrom entsprechenden – Erfassungskegel für 0,066 L/min ausgestattet. Ein mit Tenax TA gefülltes Adsorptionsröhrchen wird mit dem Schlauchanschluss des Probenahmekopfes und der Probenahmepumpe ver­ bunden [5]. Die Verbindung zwischen Probenahmekopf und Adsorptionsröhrchen wird mit einem kurzen Stück Viton®-Schlauch hergestellt.

Mit dieser Probenahmeverrichtung wird die Definition des einatembaren Staubes eingehalten [6, 7]. In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau des Probenahme­ systems dargestellt.

Zur Probenahme werden Pumpe und Probenahmesystem von einer Person wäh­ rend der Tätigkeit getragen oder ortsfest eingesetzt. Die Probenahme erfolgt im Atembereich. Die Öffnung des Adsorptionsröhrchens sollte frei zugänglich sein. Bei einem vorgewählten Volumenstrom von 0,066 L/min wird bei einer Probenahme­ dauer von 60 Minuten ein Probeluftvolumen von 4 Litern gesammelt. Die für die zur Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probekvolumen, Tempera­ tur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Nach der Probenahme wird der Filter aus dem Probenahmekopf entnommen, mit einer Pinzette gefaltet und auf der zum Probenahmekopf befindlichen Seite des Ad­ sorptionsröhrchens hineingeschoben. Danach wird das Röhrchen bis zur Analyse beidseitig mit Swagelok-Kappen mit PTFE-Dichtungen verschlossen.

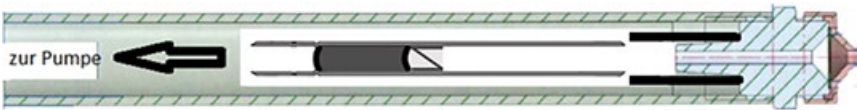


Abb. 2 Schematische Darstellung des Probenahmesystems bestehend aus dem Probenahme­ kopf GGP-Mini und nachgeschaltetem Adsorptionsröhrchen

4 Chromatographische Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Clarus 600 mit Flammenionisationsdetektor (FID) und massenselektivem Detektor (MSD) Clarus 600T, PerkinElmer LAS	
Säule:	Material:	Fused Silica
	Stationäre Phase:	DB-624 (6 % Cyanopropylphenyl- und 94 % Dimethylpolysiloxan)
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser (ID):	0,25 mm
	Filmdicke (FD):	1,4 µm
Eluatstromteiler:	Graphpack-3D/2-Eluatstromteiler, Best.Nr. GC 08194-40, Gerstel, Mülheim an der Ruhr	
	Teilungsverhältnis:	1:1 (FID/MSD)
Detektoren:	Flammenionisationsdetektor (FID) und massenselektiver Detektor (MSD)	
Detektortemperatur (FID):	320 °C	
Detektorgase:	Wasserstoff (45 mL/min), synthetische Luft (450 mL/min)	
Temperaturprogramm:	10 min bei 35 °C, mit 10 °C/min auf 240 °C, 10 min	

MS-Arbeitsbedingungen

Temperaturen:	Ionenquelle:	180 °C
	Transferleitung:	200 °C
Art der Ionisierung:	Elektronenstoß (EI)	
Druck in der Ionenquelle:	3×10^{-6} kPa	
Ionisierungsenergie:	70 eV	
Massenbereich:	35 – 520 amu	

Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die Retentionszeit für Benzylalkohol 23,6 Minuten (siehe Tabelle 7 im Anhang).

5 Analytische Bestimmung

Die Adsorptionsröhrchen werden im Thermodesorber in umgekehrter Probenahme-richtung erhitzt. Der dabei desorbierte Benzylalkohol wird mittels Trägergas in eine mit Tenax TA gefüllte Kühlfalle überführt. Nach vollständiger Desorption wird die Kühlfalle erhitzt, so dass der Analyt als schmaler Substanzpfropf auf die Trennsäule gelangt.

Am Thermodesorber werden folgende apparativen Bedingungen eingestellt:

Thermodesorptions-Bedingungen

Gerät:	Turbomatrix 650 (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	280 °C
Desorptionszeit:	20 min
Ventiltemperatur:	220 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Überführungsleitung:	1,5 m desaktivierte unbelegte Kapillare, ID 0,32 mm
Kühlfalle (Adsorption):	−30 °C
Kühlfalle (Injektion):	280 °C
Kühlfallenfüllung:	20 mg Tenax TA
Heizrate:	40 °C/s
Trägergas:	Helium
Trägergasfluss:	1,7 mL/min
Split (vor der Kühlfalle):	200 mL/min (Input Split)
Fluss über die Kühlfalle:	10 mL/min (Desorb Flow)
Split (nach der Kühlfalle):	20 mL/min (Output Split)
Trockenspülphase:	1 min bei Raumtemperatur mit 50 L/min

Nach Vorbereitung des Thermodesorbers und Gaschromatographen werden die Kalibrier- und Analysenproben gemessen. Bei Verwendung anderer Thermodesorptionsgeräte sind die apparativen Bedingungen entsprechend anzupassen.

6 Kalibrierung

Die entsprechend Abschnitt 2.5 hergestellten Kalibrierproben werden wie in den Abschnitten 4 und 5 beschrieben analysiert. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die ermittelten Peakflächen gegen die jeweilige Belegungsmasse aufgetragen (vgl. Tabelle 2).

Die Kalibrierfunktion ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Dazu ist bei jeder Analysenreihe eine Kalibrierprobe bekannter Konzentration zu analysieren.

7 Berechnung des Analysenergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakflächen wird aus der jeweiligen Kalibrierkurve die zugehörige Masse X in μg je Probe ermittelt. Die zugehörige Massenkonzentration (ρ) errechnet sich nach Gleichung (1) wie folgt:

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

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

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

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration von Benzylalkohol in der Raumluft in mg/m^3 bezogen auf t_a und p_a
- ρ_0 Massenkonzentration von Benzylalkohol in mg/m^3 bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
- X Masse von Benzylalkohol in der Analysenprobe in μg
- V Probeluftvolumen in L (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer)
- η Wiederfindung
- t_a Temperatur am Probenahmeort während der Probenahme in °C
- p_a Luftdruck am Probenahmeort während der Probenahme in hPa

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 [8], DIN EN 1076 [9], DIN EN 13936 [6] und DIN 32645 [10] ermittelt. Die Ermittlung der Präzisionsdaten und des Einflusses der Luftfeuchte erfolgten jeweils aus einer Probenserie von sechs Messungen.

Die Proben wurden durch Dotieren der Filter mit Lösungen (vgl. Abschnitt 2.4; Tabelle 1) hergestellt. Anschließend erfolgte umgehend das Bestücken des Probenahmekopfes mit dem dotierten Filter. Nach dem Aufschrauben des Erfassungskegels wurde der Probenahmekopf mit dem Adsorptionsröhrchen verbunden und angefeuchtete Luft durch das Probenahmesystem gesaugt. Nach der Probenahme wurde der Filter mit Hilfe einer Pinzette gefaltet, von der Rückseite her in das Adsorptionsröhrchen geschoben und die Proben gemäß den Abschnitten 4 und 5 ana-

lysiert. Für die Bestimmung der Lagerfähigkeit erfolgte die Dotierung direkt auf das Adsorptionsröhrchen.

8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision wurden drei Versuchsreihen mit Konzentrationen an Benzylalkohol im Bereich von einem Zehntel bis zum zweifachen MAK-Wert von 22 mg/m³ durchgeführt. Nach Dotierung der Filter und Verknüpfung mit den nachgeschalteten Adsoptionsröhrchen wurden 4 Liter Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 80 % bei Raumtemperatur (23 °C) durch die Probenahmesysteme gesaugt.

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [6] ermittelt und nach [11] abgeschätzt. 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 3 aufgeführt.

Tab. 3 Standardabweichung (rel.), erweiterte Messunsicherheit *U* und Wiederfindung für *n* = 6 Bestimmungen

Dotierte Masse an Benzylalkohol	Konzentration an Benzylal- kohol bei V = 4 L Luft	Standardabwei- chung (rel.)	Erweiterte Messunsi- cherheit <i>U</i>	Wieder- findung
[µg]	[mg/m ³]	[%]	[%]	[%]
10,3	2,6	1,2	26,4	96
103	25,8	0,8	26,3	96
258	64,5	1,2	26,4	94

8.2 Wiederfindung und Einfluss der Luftfeuchte

Die Wiederfindungen wurden aus den Präzisionsversuchen (siehe Abschnitt 8.1 und Tabelle 3) berechnet. Die mittlere Wiederfindung betrug 95 %.

8.3 Einfluss der Temperatur

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur während der Probenahme wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Nach Dotierung der Filter mit 5 µL an Stamm-
lösung (siehe Abschnitt 2.4) entsprechend 258 µg Benzylalkohol und anschließen-
der Verknüpfung von Filter mit nachgeschaltetem Adsoptionsröhrchen wurden bei
5 °C und 40 °C jeweils 4 Liter Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 50 % durch die
Probenahmesysteme gesaugt.

Ein Einfluss der Temperatur konnte nicht nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 4).

Tab. 4 Standardabweichung (rel.) und Wiederfindung für $n = 3$ Bestimmungen

Dotierte Masse an Benzylalkohol	Temperatur	Konzentration an Benzylalkohol bei $V = 4$ L Luft	Standardabweichung (rel.)	Wiederfindung
[μg]	[$^{\circ}\text{C}$]	[mg/m^3]	[%]	[%]
258	5	64,5	0,1	96
258	40	64,5	1,9	97

8.4 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde analog der DIN 32645 [10] nach der Kalibriergeradenmethode mit einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ und $k = 3$ berechnet.

Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze wurden Aliquote von 1 bis 10 μL der Kalibrierlösung II (vgl. Abschnitt 2.4; Tabelle 1) auf Filter gegeben und die Filter mit einer Pinzette von der Rückseite her in das Adsorptionsröhrchen geschoben. Anschließend wurde für 10 Minuten Stickstoff mit einem Volumenstrom von 30 mL/min durch die Adsorptionsröhrchen gesaugt, um das überschüssige Methanol zu entfernen. Dabei waren die Adsorptionsröhrchen mit der Rückseite an den Stickstoffanschluss verbunden. Bezogen auf ein Probeluftvolumen von 4 Litern beträgt die Bestimmungsgrenze für Benzylalkohol 0,24 mg/m^3 (0,97 μg absolut) nach der Kalibriergeradenmethode ($P = 95\%$, $k = 3$).

8.5 Kapazität des Probenahmesystems

Zur Bestimmung der Kapazität des Probenahmesystems wurden 5 μL der Stammlösung (siehe Abschnitt 2.4) entsprechend 258 μg Benzylalkohol auf Adsorptionsröhrchen dotiert. Danach wurde ein zweites Adsorptionsröhrchen dahinter angeschlossen und 12 Liter Luft mit relativer Luftfeuchte von 80 % bei Raumtemperatur (23 $^{\circ}\text{C}$) durch die Röhrchenkombination gesaugt. Es wurde kein Durchbruch festgestellt.

8.6 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenahmesysteme wurden über einen Zeitraum von zwei und vier Wochen durchgeführt. Dazu wurden Versuchsreihen mit 2,58 und 181 μg Benzylalkohol – entsprechend 0,645 und 45,1 mg Benzylalkohol pro m^3 bezogen auf ein Probeluftvolumen von 4 L – angesetzt.

Zur Probenaufgabe wurden Aliquote im μL -Bereich direkt auf das Adsorbens Tenax TA in den Adsorptionsröhrchen aufgebracht und danach 4 Liter Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 80 % durch die Röhrchen gesaugt. Die Röhrchen wurden mit Swagelok-Kappen verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert.

Nach einem Tag sowie nach zwei und vier Wochen wurden jeweils drei Adsorptionsröhrchen gemäß den Abschnitten 4 und 5 aufbereitet und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt. Über einen Zeitraum von vier Wochen konnten keine Verluste nachgewiesen werden, so dass eine Lagerstabilität von vier Wochen gewährleistet ist.

Tab. 5 Wiederfindungen an Benzylalkohol nach einer Lagerdauer von 2 und 4 Wochen bei Raumtemperatur

Dotierte Masse an Benzylalkohol [µg]	Gefundene Masse [µg] nach einer Lagerdauer von		
	1 Tag	2 Wochen	4 Wochen
2,58	2,25	2,35	2,29
181	180	181	183

8.7 Störeinflüsse

Aufgrund der geringen Spezifität von Flammenionisationsdetektoren sind prinzipiell Störungen durch Komponenten gleicher Retentionszeit möglich. Zur Absicherung des Analyseergebnisses können die Ergebnisse des massenselektiven Detektors herangezogen werden.

9 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Benzylalkohol in der Luft am Arbeitsplatz im Konzentrationsbereichen vom 0,1- bis zum 2-fachen des derzeit gültigen MAK-Wertes. Das Messverfahren ist zudem geeignet, um die Einhaltung der Spitzenbegrenzung zu überprüfen.

Die Prüfung des beschriebenen Messverfahrens erfolgte mit zwei verschiedenen Konzentrationen. Dazu wurden jeweils sechs Probenträger im Labor des Entwicklers (LfU – Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz) und des Prüfers (BASF SE Umweltanalytik) mit 25,59 µg bzw. 51,17 µg an Benzylalkohol dotiert. Anschließend wurden vier Liter Raumluft bei einer Luftfeuchte von ca. 55 % durch die Probenträger gesaugt. Die Probenträger wurden verschlossen und untereinander getauscht, sodass in jedem der beiden Laboratorien drei eigendotierte und drei fremddotierte Proben analysiert wurden. Die Analysen erfolgten entsprechend den Abschnitten 4 und 5 zeitgleich nach fünf Tagen. Es wurden Wiederfindungen von 90 bis 96 % ermittelt. Die genauen Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Die Probenahme mit dem GGP-Mini-Probenahmesystem gewährleistet, dass der luftgetragene Aerosolanteil immer vollständig erfasst wird [12].

Tab. 6 Ergebnisse der Überprüfung des Messverfahrens für Benzylalkohol

	Labor 1 (LFU)			Labor 2 (BASF)	
	Konzentration Sollwert	Konzentra- tion gefunden	Wieder- findung	Konzentra- tion gefunden	Wieder- findung
	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[%]	[mg/m ³]	[%]
Versuchsreihe 1	6,40	5,91	92	5,74	90
Versuchsreihe 2	12,8	12,1	95	12,3	96

Literatur

- [1] TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. BARbI Heft 1/2006 S. 41–55 zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2018 S. 542-545 [Nr. 28] (v.07.06.2018), <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>
- [2] DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2018) MAK- und BAT-Werte-Liste 2018. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 54, Wiley-VCH, Weinheim, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527818396>
- [3] Hartwig A und MAK Commission (2017) Benzylalkohol. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 2, No. 2. Wiley-VCH, Weinheim, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.mb10051kskd0063>
- [4] Greim (Hrsg.) (2006) Benzylalkohol. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 40. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb10051d0040/pdf>
- [5] DIN EN ISO 16017–1 (2001) Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie – Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe. Beuth Verlag, Berlin
- [6] 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
- [7] DIN EN 481 (1993) Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, Beuth Verlag, Berlin
- [8] 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
- [9] DIN EN 1076 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [10] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin

- [11] Heckmann P, Breuer D (2017) Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA, <https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/praxishilfen-gefahrstoffe/index.jsp>
- [12] 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

Anhang

Tab. 7 Retentionszeiten ausgewählter Lösemittel (Trennsäule 30 m DB-624, Analysenbedingungen siehe Abschnitt 4)

Retentionszeit [min]	Stoff	CAS Nummer
3,26	Methanol	[67-56-1]
4,48	Ethanol	[64-17-5]
5,22	Aceton	[67-64-1]
5,63	2-Propanol	[67-63-0]
6,03	Methylacetat	[79-20-9]
6,66	tert-Butanol	[75-65-0]
7,86	n-Hexan	[110-54-3]
8,91	1-Propanol	[71-23-8]
10,49	2-Butanon	[78-93-3]
10,85	Ethylacetat	[141-78-6]
11,27	Tetrahydrofuran	[109-99-9]
11,37	2-Butanol	[78-92-2]
12,03	Cyclohexan	[110-82-7]
12,98	iso-Butanol	[78-83-1]
13,26	iso-Propylacetat	[108-21-4]
13,64	n-Heptan	[142-82-5]
14,33	1-Methoxypropanol-2	[107-98-2]
14,42	1-Butanol	[71-36-3]
14,69	Methylcyclohexan	[108-87-2]
15,26	Propylacetat	[109-60-4]
16,46	4-Methylpentan-2-on	[108-10-1]
16,72	Toluol	[108-88-3]

2114 Air Monitoring Methods

Tab. 7 (Fortsetzung)

Retentionszeit [min]	Stoff	CAS Nummer
17,01	n-Octan	[111-65-9]
17,06	iso-Butylacetat	[110-19-0]
17,86	2-Hexanon	[591-78-6]
18,10	1-Butylacetat	[123-86-4]
18,18	Cyclopentanon	[120-92-3]
18,92	2-Methoxyethylacetat	[110-49-6]
19,20	Ethylbenzol	[100-41-4]
19,38	m+p-Xylol	[108-38-3]; [106-42-3]
19,46	n-Nonan	[111-84-2]
19,51	1-Methoxypropylacetat-2	[108-65-6]
19,98	o-Xylol	[95-47-6]
20,16	2-Ethoxyethylacetat	[111-15-9]
20,33	Cyclohexanol	[108-93-0]
20,56	iso-Propylbenzol	[98-82-8]
20,61	2-Butoxyethanol	[111-76-2]
20,67	Cyclohexanon	[108-94-1]
21,17	n-Propylbenzol	[103-65-1]
21,44	1,3,5-Trimethylbenzol	[108-67-8]
21,47	n-Decan	[124-18-5]
21,64	2,6-Dimethylheptan-2-on	[108-83-8]
21,99	1,2,4-Trimethylbenzol	[95-63-6]
22,62	1,2,3-Trimethylbenzol	[526-73-8]
23,58	Benzylalkohol	[100-51-6]
23,61	2-Butoxyethylacetat	[112-07-2]
24,48	Nitrobenzol	[98-95-3]
25,20	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	[119-64-2]
26,58	2-Phenoxyethanol	[122-99-6]