

Dicarbonsäuren, kurzkettige – Bestimmung von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in der Luft am Arbeitsplatz mittels Ionenchromatographie (IC)

Luftanalysen-Methode

Keywords

Dicarbonsäure; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; IC; Glasfaserfilter; Leitfähigkeitsdetektor

U. Prött¹

R. Hebisch^{2,*}

D. Breuer³

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

¹ Methodenentwicklung, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

² 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

³ Methodenprüfung, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin

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)

Citation Note:

Prött U, Hebisch R, Breuer D, Hartwig A, MAK Commission. Dicarbonsäuren, kurzkettige – Bestimmung von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in der Luft am Arbeitsplatz mittels Ionenchromatographie (IC). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2022 Sep;7(3):Doc062. https://doi.org/10.34865/am14462d7_3or

Manuskript abgeschlossen:
02 Mrz 2022

Publikationsdatum:
30 Sep 2022

Lizenz: Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](#).



Abstract

The analytical method described here permits the determination of five linear chain aliphatic dicarboxylic acids with 2 to 6 carbon atoms and terminal carboxy groups occurring as inhalable particles in workplace air. The concentration range covers one tenth up to twice the currently valid Occupational Exposure Limit Value (OELV) in Germany, which is 1 mg/m³ for oxalic acid and 2 mg/m³ for succinic, glutaric and adipic acid (inhalable fraction). The peak limitation with an excursion factor of 2 can also be checked. At the moment, there is no OELV for malonic acid, so the same concentration range has been considered as for oxalic acid. Sampling is performed using a flow-regulated pump to draw a defined volume of air through a glass fibre filter, which is alkaline-impregnated with sodium carbonate and inserted in a GSP sampling system. The volumetric flow rate is 10 l/min. For sampling, 2 hours or 15 minutes can be used. The collected dicarboxylic acid deposited on the filter is extracted by means of an aqueous sodium carbonate/sodium hydroxide solution and analysed by means of ion chromatography using a conductivity detector. Quantitative determination is based on multiple-point calibrations with external standards. For an air sample volume of 1200 litres, the relative limit of quantification (LOQ) is in the range from 0.0002 mg/m³ for oxalic acid and 0.0009 mg/m³ for succinic acid. With LOQs less than 0.0076 mg/m³, the measurement of the short-term exposure limit (STEL) is also enabled with an air sample volume of 150 litres. The recoveries of the five dicarboxylic acids range from 96% to 110% and the expanded uncertainty is less than 29%.

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Ionenchromatographie (IC)

1 Kenndaten des Verfahrens

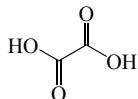
Wiederholpräzision:	Standardabweichung (rel.):
	Oxalsäure s = 1,4 %
	Malonsäure s = 0,68 %
	Bernsteinsäure s = 0,67 %
	Glutarsäure s = 0,59 %
	Adipinsäure s = 0,53 %
Erweiterte Messunsicherheit:	Im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2,0 mg/m ³ :
	Oxalsäure 21–29 %
	Malonsäure 20–21 %
	Im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4,0 mg/m ³ :
	Bernsteinsäure 20–22 %
	Glutarsäure 20–21 %
	Adipinsäure 20–22 %
Bestimmungsgrenze:	Bei einem Elutionsvolumen von 10 ml und einem Probeluftvolumen von 1,2 m ³ :
	Oxalsäure 0,0002 mg/m ³
	Malonsäure 0,0004 mg/m ³
	Bernsteinsäure 0,0009 mg/m ³
	Glutarsäure 0,0005 mg/m ³
	Adipinsäure 0,0007 mg/m ³
	Bei einem Elutionsvolumen von 10 ml und einem Probeluftvolumen von 0,15 m ³ :
	Oxalsäure 0,0020 mg/m ³
	Malonsäure 0,0032 mg/m ³
	Bernsteinsäure 0,0076 mg/m ³
	Glutarsäure 0,0040 mg/m ³
	Adipinsäure 0,0052 mg/m ³
Wiederfindung:	Oxalsäure 100–110 %
	Malonsäure 99–103 %
	Bernsteinsäure 96–102 %
	Glutarsäure 101–102 %
	Adipinsäure 100–103 %
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer 2 h
	Probeluftvolumen 1200 l
	Volumenstrom 10 l/min
	Für Kurzzeitmessungen 15 min; 150 l

2 Stoffbeschreibung

Bei den hier beschriebenen geradkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren handelt es sich um die homologe Reihe der C₂- bis C₆-Dicarbonsäuren mit jeweils endständigen Carboxylgruppen.

Mit Ausnahme von Malonsäure sind für die übrigen vier Dicarbonsäuren Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) in der TRGS 900 festgelegt.

Oxalsäure (wasserfrei) [144-62-7] bzw. Oxalsäuredihydrat [6153-56-6]



Synonyme: Ethandisäure, Kleesäure

Oxalsäure ist die einfachste Dicarbonsäure, die üblicherweise wasserfrei oder als Dihydrat vorliegt. Oxalsäure ist ein farb- und geruchsneutraler kristalliner Feststoff mit saurem Geschmack. Die starke Säure hat ausgeprägte reduzierende Eigenschaften. Die Molmasse der wasserfreien Oxalsäure beträgt 90,04 g/mol. Der Schmelzpunkt von Oxalsäuredihydrat liegt bei 101,5 °C und der Siedepunkt bei 150 °C. Wasserfreie Oxalsäure zersetzt sich beim Erhitzen bei Temperaturen oberhalb von 110 °C, 157 °C bzw. 189,5 °C (abhängig von der Quelle). Der Dampfdruck liegt bei 25 °C im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ Pa bis $3 \cdot 10^{-2}$ Pa (Cai et al. 2015; Henk 2005; Soonsin et al. 2010). Die Löslichkeit in Wasser beträgt 90 bis 100 g/l (20 °C) (IFA 2022). Die Salze heißen Oxalate.

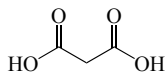
Natürliche Vorkommen für Oxalsäure sind z. B. Rhabarber, Sauerampfer, Sauerklee, Mangold, Spinat und Rügenblätter. Sie ist ein Stoffwechselprodukt von Aminosäuren und Ascorbinsäure und wird über den Urin ausgeschieden (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Oxalsäure kann technisch durch Alkalischmelze von Natriumformiat hergestellt werden (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Sie dient z. B. zur Entfernung von Rostflecken, als Bleichmittel, als Reduktionsmittel in der analytischen Chemie (Manganometrie), zur Herstellung von Tinten, Metallputzmitteln und Farbstoffen sowie zur elektrochemischen Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium und in Galvaniken (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Der AGW von Oxalsäure beträgt 1 mg/m^3 , gemessen in der einatembaren Staubfraktion. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 1 zugeordnet (AGS 2021).

Malonsäure [141-82-2]



Synonym: Propandisäure

Malonsäure ist ein farb- und geruchloser kristalliner Feststoff (Molmasse 104,06 g/mol, Schmelzpunkt 132–135 °C, Siedepunkt ab 140 °C unter Zersetzung). Sie ist leicht löslich in Wasser (1400 g/l bei 20 °C) und reagiert sauer. Der Dampfdruck liegt bei 25 °C im Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ Pa bis $3 \cdot 10^{-3}$ Pa (Cai et al. 2015; Henk 2005; O'Meara et al. 2014, supplementary information; Soonsin et al. 2010). Die Ester und Salze werden Malonate genannt.

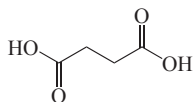
Malonsäure kommt in der Natur z. B. im Saft der Zuckerrübe vor. Sie hemmt die Succinat-Dehydrogenase (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Sie kann technisch durch Umsetzung von Chloressigsäure mit Natriumcyanid und folgender Hydrolyse hergestellt werden. Ferner entsteht sie bei der Oxidation von Äpfelsäure (Hydroxybernsteinsäure) (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Malonsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Synthese, insbesondere für die Herstellung von Barbitursäure und deren Derivate. Ferner dient sie als Ausgangsstoff für die Synthese von Malonsäurediethylester sowie von Heterocyclen. Malonsäurederivate sind Synthesebausteine bei der Knoevenagel-Kondensation oder bei der Malonester-synthese und dienen der Herstellung von Barbitursäure und deren Derivate (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Für Malonsäure gibt es derzeit keinen AGW und keine Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert). In Ermangelung eines Grenzwertes wurde der gleiche Messbereich wie für Oxalsäure betrachtet und validiert.

Bernsteinsäure [110-15-6]



Synonyme: Butandisäure, Succinylsäure, E363

Bernsteinsäure, eine wasserlösliche Dicarbonsäure (58 g/l bei 20 °C), ist ein farb- und geruchloser, stark sauer schmeckender kristalliner Feststoff (Molmasse 118,09 g/mol, Schmelzpunkt 185–190 °C, Siedepunkt 235 °C unter Bildung des Anhydrids). Der Dampfdruck liegt im Bereich von $6 \cdot 10^{-6}$ Pa bis $4 \cdot 10^{-3}$ Pa bei einer Temperatur von 25 °C (Cai et al. 2015; Chattopadhyay und Ziemann 2005; Henk 2005; O'Meara et al. 2014, supplementary information; Soonsin et al. 2010). Die Ester und Salze werden Succinate genannt.

Bernsteinsäure kommt im Bernstein, in Braunkohle, in vielen Früchten und in Gemüse sowie in Flechten und Pilzen vor. Sie entsteht im menschlichen Organismus als Zwischenprodukt im Citratzyklus. Bernsteinsäure ist ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

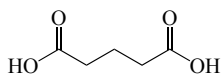
Bernsteinsäure wird technisch durch Hydrierung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid bzw. durch Oxidation von Butan-1,4-diol hergestellt. Biotechnologisch ist die Herstellung durch Fermentation aus Kohlenhydraten möglich (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Bernsteinsäure wird u. a. für die Herstellung von Polyester- und Alkydharzen, Farbstoffen und Pharmazeutika eingesetzt. Mit Polyolen veresterte Succinate können als Lösemittel und Weichmacher für Kunststoffe verwendet werden. Succinate können als Ausgangsmaterial für die Synthese von z. B. Äpfelsäure, Fumarsäure und Butan-1,4-diol dienen.

Bernsteinsäure ist darüber hinaus als Lebensmittelzusatzstoff E363 zugelassen und dient als Geschmacksverstärker und Säuerungsmittel.

Der AGW von Bernsteinsäure beträgt 2 mg/m³, gemessen in der einatembaren Staubfraktion. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 2 zugeordnet (AGS 2021). Der MAK-Wert liegt in gleicher Höhe wie der AGW (DFG 2021). Zur Toxizität von Bernsteinsäure siehe die MAK-Wert-Begründung (Hartwig und MAK Commission 2017 b).

Glutarsäure [110-94-1]



Synonyme: Pentandisäure, 1,5-Pentandisäure, Propan-1,3-dicarbonsäure, 1,3-Propandicarbonsäure

Glutarsäure ist ein farb- und geruchloser kristalliner Feststoff (Molmasse 132,12 g/mol, Schmelzpunkt 97,5–99 °C, Siedepunkt 302–304 °C). Sie ist lichtempfindlich und reagiert sauer. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 640 g/l (20 °C). Der Dampfdruck liegt im Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ Pa bis $3 \cdot 10^{-3}$ Pa bei 25 °C (Cai et al. 2015; Chattopadhyay und Ziemann 2005; Henk 2005; O'Meara et al. 2014, supplementary information; Soonsin et al. 2010). Die Ester und Salze heißen Glutarate.

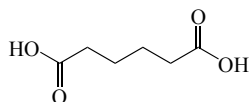
Glutarsäure ist z. B. im Rübensaft und im Waschwasser von roher Schafwolle enthalten (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Die Herstellung kann z. B. durch Oxidation von Cyclopentanone mit Salpetersäure und Vanadium(V)oxid erfolgen (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Glutarsäure ist bei organischen Synthesen ein Zwischenprodukt (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Der AGW von Glutarsäure beträgt 2 mg/m^3 , gemessen in der einatembaren Staubfraktion. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 2 zugeordnet (AGS 2021). Der MAK-Wert liegt in gleicher Höhe wie der AGW (DFG 2021). Zur Toxizität von Glutarsäure siehe die MAK-Wert Begründung (Hartwig und MAK Commission 2019).

Adipinsäure [124-04-9]



Synonyme: 1,6-Hexandisäure, 1,4-Butandicarbonsäure, 1,4-Dicarboxylbutan, E355, Acifloctin

Adipinsäure ist ein farb- und geruchloser kristalliner Feststoff mit saurem Geschmack. Die Molmasse beträgt $146,14 \text{ g/mol}$ und der Schmelzpunkt liegt bei 151 °C bis 152 °C . Die Löslichkeit ist mit 15 g/l (20 °C) in Wasser gering. Der Dampfdruck liegt im Bereich von $3 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ bei 25 °C (Chattopadhyay und Ziemann 2005; Hartwig und MAK Commission 2017 a; Henk 2005; O'Meara et al. 2014, supplementary information). Die Ester und Salze werden Adipate genannt.

Adipinsäure kommt in der Natur z.B. in Zuckerrüben und Rote Bete vor (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Technisch wird Adipinsäure bevorzugt durch oxidative Spaltung von Cyclohexan hergestellt (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Sie ist Ausgangsstoff für die Nylonherstellung und Vorprodukt für Polyesterpolyole für Polyurethansysteme und thermoplastische Polyurethane. Darüber hinaus wird sie als Lebensmittelzusatzstoff E355 eingesetzt (RÖMPP-Redaktion und Schmidt 2008).

Der AGW von Adipinsäure beträgt 2 mg/m^3 , gemessen in der einatembaren Staubfraktion. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 2 zugeordnet (AGS 2021). Der MAK-Wert für Adipinsäure liegt in gleicher Höhe wie der AGW (DFG 2021). Zur Toxizität von Adipinsäure siehe die MAK-Wert-Begründung (Hartwig und MAK Commission 2017 a).

3 Grundlage des Verfahrens

Mit diesem Analysenverfahren können die Dicarbonsäuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt werden. Der Konzentrationsbereich beträgt das 0,1- bis 2-Fache des derzeit gültigen AGW von

- $1 \text{ mg/m}^3 \text{ E}$ für Oxalsäure bzw.
- $2 \text{ mg/m}^3 \text{ E}$ für Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure.

Auch die Spitzenbegrenzung mit einem Überschreitungsfaktor von 1 für Oxalsäure sowie 2 für Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure kann überprüft werden (AGS 2021; DIN 2021).

Für Malonsäure liegt derzeit kein AGW und kein MAK-Wert vor. Der Konzentrationsbereich wurde daher analog dem für Oxalsäure angepasst.

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer durchflusstabilisierten Pumpe durch einen alkalisch imprägnierten Glasfaserfilter gesaugt, der in einem GSP-Probenahmesystem mit dem Erfassungskegel für 10 l/min lokalisiert ist. Die auf dem Filter abgeschiedenen partikelförmigen Dicarbonsäuren werden nach der Elution mittels Ionenchromatographie und Leitfähigkeitsdetektor gemessen. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand von externen Zehn-Punkt-Kalibrierungen.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, Förderleistung 10,0 l/min (z. B. SG10-2, GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Personengetragenes Gefahrstoff-Probenahmesystem (PGP) mit Probenahmekopf GSP für die einatembare Staubfraktion mit Ansaugkegel für 10 l/min (z. B. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Filterkassetten für das Probenahmesystem PGP mit Metallstützgitter (z. B. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Massendurchflussmesser 0–20 l/min (z. B. TSI 4146, Driesen+Kern GmbH, 24576 Bad Bramstedt)
- Glasfaserfilter, bindemittelfrei, Durchmesser 37 mm (z. B. MN85/90 BF, Ref: 4060037, Fa. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, 52355 Düren)

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Analysenwaage (z. B. XPE205 Delta Range®, Fa. Mettler Toledo, Columbus, Vereinigte Staaten)
- Edelstahlspatel
- Wägeschiffchen aus Glas
- Messkolben, 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml und 2000 ml (z. B. Fa. Brand GmbH + Co. KG, 97877 Wertheim)
- Variable Kolbenhubpipetten mit 10–100 µl, 100–1000 µl und 500–2500 µl Volumen (z. B. Reference® 2, Fa. Eppendorf AG, 22366 Hamburg)
- Edelstahlpinzette
- Braunglasflaschen, 10 ml mit Teflondichtung (z. B. Dichtscheibe G18, CS-Chromatographie Service GmbH, 52379 Langerwehe)
- Dispenser, 10 ml (z. B. Dispensette®, Fa. Brand GmbH + Co. KG, 97877 Wertheim)
- Laborschüttler (z. B. Schüttler KS 15 A Control, Fa. Edmund Bühler GmbH, 72379 Hechingen)
- Einmalspritzen aus Polyethylen, 10 ml (z. B. BD Discardit II, Fa. Becton Dickinson and Company, Rhode Island, USA)
- Einmalkanülen, 1,2 × 40 mm (z. B. BD Microlance 3, Fa. Becton Dickinson and Company, Rhode Island, USA)
- PTFE-Einmalfilter mit Luer-Ausgang, Durchmesser 25 mm, Porenweite 0,45 µm (z. B. Chromafil® Xtra H-PTFE-45/25, Ref: 729246, Fa. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, 52355 Düren)
- Autosamplergefäße aus Polyethylen, 2,5 ml mit perforiertem Stopfen (z. B. Art-Nr. 6.2743.040 und Art-Nr. 6.2743.077, Fa. Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 70794 Filderstadt)
- Ionenchromatograph mit Entgaser, Säulenofen, Autosampler, chemischer und CO₂-Suppression und Leitfähigkeitsdetektor (z. B. 930 Compact IC Flex, Fa. Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 70794 Filderstadt)
- Trennsäule Metrosep A Supp 16-250/4.0 mit Vorsäule Metrosep A Supp 16 Guard/4.0 (z. B. Art-Nr. 6.1031.430 und Art-Nr. 6.1031.500, Fa. Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 70794 Filderstadt)

4.2 Chemikalien

- Adipinsäure, BioXtra, $\geq 99,5\%$ (HPLC) (z. B. Art.-Nr. 09582-250G, Fa. Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH, 89555 Steinheim)
- Bernsteinsäure, p. a. ACS, $>99\%$ (z. B. Art.-Nr. 2725.1, Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe)
- Glutarsäure, z. S. (z. B. Art.-Nr. 8.00295.0250, Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Malonsäure, Reagent Grade, $99,5\%$ (z. B. Art.-Nr. 31715, Fa. Thermo-Fischer (Kandel) GmbH, 76870 Kandel)
- Oxalsäuredihydrat, p. a., $>99,5\%$ (z. B. Art.-Nr. 1.00495.0500, Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Natriumcarbonat, wasserfrei, p. a., $\geq 99,9\%$ (z. B. Art.-Nr. 1.06392.1000, Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- IC-Eluent-Konzentrat (20 \times) für Metrosep A Supp 16-Säulen (Natriumcarbonat/Natriumhydroxid-Konzentrat mit 150 mM Na₂CO₃ und 15 mM NaOH in Wasser) (z. B. Art.-Nr.: 38302-2.5L, Fa. Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH, 89555 Steinheim)
- Schwefelsäure, 2,5 mol/l (5N) in wässriger Lösung, AVS TITRINORM volumetrische Lösung, zur Suppressor-Regeneration (z. B. Art.-Nr. 30138293, Fa. VWR International, 94126 Fontenay-sous-Bois, Frankreich)
- Wasser für die Chromatographie, elektr. Leitfähigkeit $<0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$ (bei 25 °C)

4.3 Dotierlösungen zur Validierung

Eluent: 7,5 mmol Natriumcarbonat/l / 0,75 mmol Natriumhydroxid/l

In einen 2000-ml-Messkolben, in dem ca. 500 ml Wasser (für die Chromatographie) vorgelegt wurden, werden 100 ml des IC-Eluent-Konzentrates (20 \times) für Metrosep A Supp 16-Säulen zugegeben. Danach wird der Messkolben mit Wasser (für die Chromatographie) bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Imprägnierlösung zum Imprägnieren der Quarzfaserfilter, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,0 \text{ mol/l}$

10,6 g Natriumcarbonat werden in einen 100-ml-Messkolben eingewogen, in Reinstwasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

Dicarbonsäure-Stammlösungen 1 für die Kalibrierung:

Die Stammlösungen 1 für die Kalibrierung werden als Einzelstofflösungen angesetzt. Gemäß [Tabelle 1](#) wird in einen 100-ml-Messkolben eine definierte Masse einer Dicarbonsäure bestimmter Reinheit genau eingewogen. Danach wird der Messkolben mit Wasser (für die Chromatographie) bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Konzentrationen der Dicarbonsäurelösungen sind der [Tabelle 1](#) zu entnehmen und liegen in einem Bereich von 18 mmol/l für Malonsäure bis 28 mmol/l für Bernsteinsäure.

Tab. 1 Ansatz der Dicarbonsäure-Stammlösungen 1 für die Kalibrierung

Dicarbonsäure	Reinheit [%]	Einwaage [mg]	Volumen [ml]	Konzentration [mmol/l]	[g/l]
Oxalsäure $\times 2 \text{ H}_2\text{O}$	99,5	253,4	100	20	1,80 ^{a)}
Malonsäure	99,5	188,3	100	18	1,87
Bernsteinsäure	99	334,0	100	28	3,31
Glutarsäure	99	333,6	100	25	3,30
Adipinsäure	99,5	367,2	100	25	3,65

^{a)} bezogen auf wasserfreie Oxalsäure

Die Stammlösungen sind lichtgeschützt bei Raumtemperatur drei Monate haltbar.

Dicarbonsäure-Stammlösungen 2 für die Kontrollstandards:

Die Stammlösungen 2 der Kontrollstandards werden als Einzelstofflösungen angesetzt. Gemäß [Tabelle 2](#) wird in einen 50-ml-Messkolben eine definierte Masse einer Dicarbonsäure bestimmter Reinheit genau eingewogen. Danach wird der Messkolben mit Wasser (für die Chromatographie) bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Konzentrationen der Dicarbonsäurelösungen sind der [Tabelle 2](#) zu entnehmen und liegen in einem Bereich von 36 mmol/l für Malonsäure bis 56 mmol/l für Bernsteinsäure.

Tab. 2 Ansatz der Dicarbonsäure-Stammlösungen 2 für die Kontrollstandards

Dicarbonsäure	Reinheit [%]	Einwaage [mg]	Volumen [ml]	Konzentration [mmol/l]	[g/l]
Oxalsäure × 2 H ₂ O	99,5	253,4	50	40	3,60 ^{a)}
Malonsäure	99,5	188,3	50	36	3,75
Bernsteinsäure	99	334,0	50	56	6,61
Glutarsäure	99	333,6	50	50	6,61
Adipinsäure	99,5	367,2	50	50	7,31

^{a)} bezogen auf wasserfreie Oxalsäure

4.4 Kalibrier- und Kontrollstandards

Kalibrierstandards:

Es werden Kalibrierstandards für die Erstellung der Kalibriergeraden hergestellt. Die Kalibrierstandards werden als Einzelstofflösungen angesetzt.

Aus Stammlösung 1 werden zehn Kalibrierlösungen wie folgt hergestellt:

In 25-ml-Messkolben, die als Vorlage jeweils ca. 5 ml Eluent enthalten, werden die in [Tabelle 3](#) aufgeführten Volumina (100 µl bis 1000 µl) an Stammlösung 1 (siehe [Tabelle 1](#)) zudosiert. Die Messkolben werden mit Eluent bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Konzentrationen der Kalibrierstandards sind in der [Tabelle 3](#) aufgeführt.

Tab. 3 Pipettierschema zur Herstellung der Kalibrierstandards

Kalibrierstandard	Stammlösung 1 [µl]	Oxalsäure [mg/l]	Malonsäure [mg/l]	Bernsteinsäure [mg/l]	Glutarsäure [mg/l]	Adipinsäure [mg/l]
I	100	7,20	7,49	13,2	13,2	14,6
II	200	14,4	15,0	26,5	26,4	29,2
III	300	21,6	22,5	39,7	39,6	43,8
IV	400	28,8	30,0	52,9	52,9	58,5
V	500	36,0	37,5	66,1	66,1	73,1
VI	600	43,2	45,0	79,4	79,3	87,7
VII	700	50,4	52,5	92,6	92,5	102
VIII	800	57,6	59,9	106	106	117
IX	900	64,8	67,4	119	119	132
X	1000	72,0	74,9	132	132	146

Die Kalibrierstandards überdecken bei 1,2 m³ Probeluftvolumen und 10 ml Eluatvolumen etwa 6 bis 60 % des jeweiligen AGW.

Kontrollstandards:

Für jede Dicarbonsäure wird ein Kontrollstandard als Einzelstofflösung angesetzt.

In 50-ml-Messkolben, die als Vorlage jeweils ca. 5 ml Eluent enthalten, werden 600 µl Stammlösung 2 zudosiert. Die Messkolben werden mit Eluent bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Konzentrationen der Kontrollstandards sind in der [Tabelle 4](#) aufgeführt.

Tab. 4 Pipettierschema zur Herstellung der Kontrollstandards

Kontrollstandard	Stammlösung 2 [µl]	Oxalsäure [mg/l]	Malonsäure [mg/l]	Bernsteinsäure [mg/l]	Glutarsäure [mg/l]	Adipinsäure [mg/l]
Kontrolle	600	43,2	45,0	79,4	79,3	87,7

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Vorbereitung der Probenträger

Der Glasfaserfilter wird vor der Probenahme imprägniert. Dazu werden 500 µl der Imprägnierlösung ([Abschnitt 4.3](#)) gleichmäßig auf den Filter gegeben. Der Filter sollte anschließend ca. sechs Stunden an der Luft trocknen. Zur Vorbereitung der Probenträger wird zunächst ein Stütznetz und darauf der getrocknete imprägnierte Filter gelegt. Die Filterkapsel bleibt bis zur Probenahme mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen. Die vorbereiteten Probenträger können für zwei Wochen verwendet werden.

5.2 Probenahme

Zur Probenahme wird die mit einem Stütznetz und einem imprägnierten Glasfaserfilter bestückte Filterkassette in den GSP-Probenahmekopf ([Riediger 2001](#)) eingesetzt und mit dem Ansaugkegel für 10 l/min ausgestattet. Als Probenahmedauer können 15 Minuten zur Überprüfung der Spitzenbegrenzung oder 2 Stunden zur Überprüfung des Schichtmittelwertes gewählt werden, woraus ein Probeluftvolumen von 150 Litern bzw. 1200 Litern resultiert. Die Probenahme kann personengetragen oder ortsfest erfolgen. Nach Beendigung der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer als $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Probe zu verwerfen ([DIN 2014](#)). Die Filterkassette mit dem beaufschlagten Filter wird mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und ins Labor transportiert.

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

5.3 Probenaufbereitung

Der Filter verbleibt bis einen Tag nach der Probenahme in der verschlossenen Filterkassette. Dann wird der Filter vorsichtig mit einer Pinzette aus der Filterkassette entnommen, in ein 10-ml-Braunglasfläschchen überführt, mittels Dispenser mit 10 ml IC-Eluent überschichtet und kurz manuell geschüttelt. Das verschlossene Fläschchen wird bis zur Analyse bei 2 bis 8 °C im Kühlschrank gelagert.

Zur Probenaufbereitung wird das Braunglasfläschchen mit dem beaufschlagten Filter aus dem Kühlschrank entnommen und auf Raumtemperatur akklimatisiert. Danach schließt sich eine Behandlung im Laborschüttler für 60 Minuten bei 300 Umdrehungen pro Minute an.

Von der Suspension werden ca. 4 ml Flüssigkeit mit einer Einmalspitze entnommen. Der erste halbe Milliliter, der durch einen Einmalfilter (0,45 µm Porenweite) filtriert wird, wird verworfen. Das nachfolgende Filtrat wird in einem

Autosamplervial aufgefangen. Das Probefläschchen mit der Restflüssigkeit wird verschlossen und als Rückstellmuster im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Blindprobe („Field Blank“) wird analog der Probe aufbereitet.

Zusätzlich werden zur Ermittlung des Reagenzienblindwertes einige Milliliter Eluent in ein Autosamplervial pipettiert und analysiert („Lab Blank“).

6 IC-Arbeitsbedingungen

Gerät:	Ionenchromatographiesystem (IC) mit Entgaser, Säulenofen, chemischer und CO ₂ -Suppression
Detektor:	Leitfähigkeitsdetektor
Trennsäule:	Metrosep A Supp 16-250/4.0 und Vorsäule Metrosep A Supp 16 Guard/4.0
Säulentemperatur:	45 °C
Mobile Phase:	7,5 mmol/l Natriumcarbonat / 0,75 mmol/l Natriumhydroxid isokratisch
Flussrate:	0,8 ml/min
Injektionsvolumen:	10 µl
Laufzeit:	50 min

7 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung werden jeweils 10 µl der nach [Abschnitt 5.3](#) aufbereiteten Proben in das Ionenchromatographiesystem injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert. In Abhängigkeit von der zu bestimmenden Dicarbonsäure wird zur Auswertung die entsprechende Kalibrierkurve herangezogen. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so sind geeignete Verdünnungen mit dem Eluent herzustellen und diese nochmals zu analysieren. Des Weiteren werden die aufbereitete Blindprobe (Field Blank) und der Reagenzienblindwert (Lab Blank) analog den Analysenproben analysiert.

8 Kalibrierung

Externe Kalibrierung:

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die unter [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierstandards entsprechend den [Abschnitten 6](#) und [7](#) analysiert.

Die Retentionszeiten von Bernsteinsäure, Malonsäure, Glutarsäure und Oxalsäure liegen bei den in [Abschnitt 6](#) aufgeführten chromatographischen Bedingungen sehr nahe zusammen. Da eine Basislinientrennung der Signale nicht möglich ist, wird für jede Dicarbonsäure eine Einzelstoffkalibrierung erstellt.

Die ermittelten Peakflächen werden gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktionen werden arbeitstäglich die unter [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kontrollstandards analysiert.

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Unter Berücksichtigung des Probeluftvolumens, des Eluatvolumens, der Verdünnung und der Wiederfindung wird die Konzentration der Dicarbonsäure in der Luft am Arbeitsplatz gemäß [Gleichung 1](#) berechnet. Wenn eine Wiederfindung von $100 \pm 5\%$ im Bereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des Grenzwertes ermittelt wurde, ist keine Korrektur in [Gleichung 1](#) vorzunehmen.

$$\rho = \frac{((C \times f_v) - C_{\text{Blind}}) \times V \times 100}{V_{\text{Luft}} \times Wf} \quad (1)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration an Dicarbonsäure in der Luftprobe in mg/m^3
C	Konzentration an Dicarbonsäure in der Messlösung in mg/l
C_{Blind}	Konzentration des Field Blanks (Mittelwert) in mg/l
f_v	Verdünnungsfaktor
V	Volumen des Eluats in Liter (hier 0,01 Liter)
V_{Luft}	Probeluftvolumen in Liter
Wf	Wiederfindung in %

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 (DIN 2021) und DIN 32645 (DIN 2008) ermittelt.

10.1 Wiederholpräzision

Zur Ermittlung der Wiederholpräzision wurde an sechs Tagen je eine Dicarbonsäure-Standardlösung im mittleren Bereich der Kalibrierung analysiert. Die Konzentrationen und die ermittelten relativen Standardabweichungen werden in der [Tabelle 5](#) aufgeführt.

Tab. 5 Wiederholpräzision

Dicarbonsäure	Konzentration [mg/l]	Relative Standardabweichung [%]
Oxalsäure	36,1	1,4
Malonsäure	45,6	0,68
Bernsteinsäure	79,7	0,67
Glutarsäure	79,5	0,59
Adipinsäure	87,8	0,53

10.2 Wiederfindung und Vergleichspräzision

Für die Ermittlung der Wiederfindung wurden je sechs imprägnierte Filter mit drei unterschiedlichen Gehalten an Dicarbonsäure durch Dotierung mit Dicarbonsäurelösungen belegt, wobei jeder Filter mit nur einer Dicarbonsäure belegt wurde.

Je Dicarbonsäure wurde die Dotierlösung 1 durch Einwaage von Dicarbonsäure in einen 100-ml-Messkolben, Auffüllen mit Wasser (für die Chromatographie) bis zur Marke gemäß [Tabelle 6](#) und nachfolgendem manuellen Schütteln her-

gestellt. Die Konzentrationen für Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure betragen 24 g/l, für Glutarsäure 48 g/l und für Adipinsäure 12 g/l.

Tab. 6 Herstellung der Dotierlösung 1 für die Filterbelegung

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
Dotierlösung 1					
Einwaage [mg]	3380 ^{a)}	2410	2420	4850	1210
Reinheit [%]	99,5	99,5	99	99	99,5
Volumen [ml]	100	100	100	100	100
Konzentration [mg/l]	24 000	24 000	24 000	48 000	12 000

^{a)} Einwaage als Oxalsäuredihydrat

Aus der Dotierlösung 1 wurden durch Verdünnen mit Wasser (für die Chromatographie) die Dotierlösungen 2 und 3 gemäß der [Tabelle 7](#) erstellt. Dort sind auch die Dicarbonsäure-Konzentrationen der Dotierlösungen aufgeführt. Die Verdünnungsfaktoren beziehen sich auf Dotierlösung 1.

Tab. 7 Herstellung der Dotierlösungen 2 und 3 für die Filterbelegung

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
Dotierlösung 2					
Verdünnungsfaktor	2	2	10	2	5
Volumen der Dotierlösung 1 [ml]	10	10	2	10	4
Volumen [ml]	20	20	20	20	20
Konzentration [mg/l]	12 000	12 000	2400	24 000	2400
Dotierlösung 3					
Verdünnungsfaktor	0	20	entfällt	20	entfällt
Volumen der Dotierlösung 1 [ml]	1,0	1,0	entfällt	1,0	entfällt
Volumen [ml]	20	20	entfällt	20	entfällt
Konzentration [mg/l]	1200	1200	entfällt	2400	entfällt

Die Filter wurden entsprechend den Konzentrationen für 0,1 AGW, 1 AGW bzw. 2 AGW bei einem Probeluftvolumen von 1,2 m³ gemäß [Tabelle 8](#) belegt.

In den meisten Fällen wurden die Filter mit exakt 100 µl Dotierlösung belegt und dann an der Luft getrocknet. Da die Bernsteinsäure- und die Adipinsäurelösungen aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit gering konzentriert sind, war ein größeres Dotiervolumen notwendig. Bei 200 µl bzw. 400 µl Dotiervolumen wurden jeweils 100 µl auf den Filter dotiert und nach dem Trocknen entsprechend weitere 100 µl hinzugefügt, bis das nötige Dotiervolumen erreicht wurde.

Tab. 8 Pipettierschema zur Herstellung der dotierten Filter und Wiederfindungsraten

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
Konzentration entsprechend 2 AGW^{a)}					
Dotierlösung	1	1	1	1	1
Volumen [µL]	100	100	200	100	400
Gehalt pro Filter [mg]	2,4	2,4	4,8	4,8	4,8
Wiederfindungsrate [%]	100,4	98,9	101,7	101,3	103,3

Tab. 8 (Fortsetzung)

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
Konzentration entsprechend 1 AGW^{a)}					
Dotierlösung	2	2	1	2	1
Volumen [μ L]	100	100	100	100	200
Gehalt pro Filter [mg]	1,2	1,2	2,4	2,4	2,4
Wiederfindungsrate [%]	101,9	100,1	100,2	102,2	100,2
Konzentration entsprechend 0,1 AGW^{a)}					
Dotierlösung	3	3	2	3	2
Volumen [μ L]	100	100	100	100	100
Gehalt pro Filter [mg]	0,12	0,12	0,24	0,24	0,24
Wiederfindungsrate [%]	109,6	103,4	95,9	101,9	100,9

^{a)} bei 10 ml Eluatvolumen und 1,2 m³ Probeluftvolumen

Nach dem Trocknen wurden 1,2 m³ saubere Luft mit einem Volumenstrom von 10 l/min bei 20 °C Raumtemperatur und 50 % relativer Feuchte durch die dotierten Filter gesaugt. Anschließend wurden die Filterkassetten mit Deckeln verschlossen. Am darauf folgenden Tag wurden die Filter gemäß [Abschnitt 5.3](#) aufbereitet.

Die Aufbereitung der Filter mit der mittleren Belegung (entsprechend 1 AGW) erforderte noch eine Verdünnung mit dem IC-Eluent auf das doppelte Volumen, damit die Konzentration innerhalb der Kalibrierung lag. Für die hohe Belegung (entsprechend 2 AGW) war eine Verdünnung auf das fünffache Volumen notwendig.

Die analytische Bestimmung wurde gemäß den [Abschnitten 6](#) und [7](#) durchgeführt.

Die Wiederfindungsraten sind in [Tabelle 8](#) dargestellt.

Die mittleren Wiederfindungsraten betragen:

- Oxalsäure 104 %
- Malonsäure 101 %
- Bernsteinsäure 99 %
- Glutarsäure 102 %
- Adipinsäure 102 %

Längere Probenahmedauer:

Versuche mit drei dotierten Filtern entsprechend 1 AGW gemäß [Tabelle 8](#) und 2,4 m³ Probeluftvolumen entsprechend einer vierstündigen Probenahmedauer bei 10 l/min Luftvolumenstrom zeigten Wiederfindungsraten in gleicher Höhe (siehe [Tabelle 9](#)).

Tab. 9 Wiederfindungsraten mit doppeltem Probeluftvolumen (2,4 m³)

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
Gehalt pro Filter [mg]	1,2	1,2	2,4	2,4	2,4
Wiederfindungsrate [%]	101,9	103,1	100,8	101,9	101,9

Einfluss der Luftfeuchte:

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde zusätzlich bei 35 % und 80 % relativer Feuchte und 20 °C Lufttemperatur geprüft. Die Wiederfindungsraten der Dicarbonsäuren weisen in diesem Bereich keine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte auf.

Korrektur der Analysenergebnisse:

Die Wiederfindung und die relative Feuchte müssen bei der Berechnung der Analysenergebnisse nicht berücksichtigt werden.

10.3 Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Zur Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit wurden jeweils sechs Glasfaserfilter mit unterschiedlichen Massen einzelner Dicarbonsäuren wie in [Abschnitt 10.2](#) beschrieben dotiert, getrocknet und allen Schritten der Probenvorbereitung und Analytik gemäß den [Abschnitten 5.3, 6 und 7](#) unterworfen. Die Filterbelegung entsprach damit den Konzentrationen von 0,1 AGW, 1 AGW und 2 AGW bei 1,2 m³ Probeluftvolumen.

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Sie umfasst zwei wesentliche Schritte – die Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse. Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für einatembare Stäube nach Anhang C der Norm EN ISO 21832 ([DIN 2020](#)) bestimmt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu den konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten. Durch Multiplikation mit dem Wahrscheinlichkeitsfaktor $k=2$ (für 95 % Sicherheit) werden die entsprechenden erweiterten Messunsicherheiten erhalten, die die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens darstellen.

[Tabelle 10](#) fasst alle ermittelten Unsicherheitsbeiträge zusammen, wobei zwischen geringer, mittlerer und hoher Filterbelegung bei 1,2 m³ Probeluftvolumen unterschieden wird. Geringe, mittlere und hohe Konzentration entsprechen den Konzentrationen für 0,1 AGW, 1 AGW bzw. 2 AGW. Die Messunsicherheit wurde für die Probenahmedauern von 15 Minuten und 120 Minuten berechnet.

Tab. 10 Bestimmung der Messunsicherheit; Angaben in %

Unsicherheit	15 Minuten Probenahmedauer	120 Minuten Probenahmedauer
Oxalsäure		
u Probenahme, Transport, Lagerung	9,7	9,3
u Wiederfindung geringe Konzentration	9,8	9,8
u Wiederfindung mittlere Konzentration	2,4	2,4
u Wiederfindung hohe Konzentration	1,3	1,3
u analytische Variabilität	4,0	4,2
U erweitert geringe Konzentration	29	28
U erweitert mittlere Konzentration	22	21
U erweitert hohe Konzentration	21	21
Malonsäure		
u Probenahme, Transport, Lagerung	9,6	9,2
u Wiederfindung geringe Konzentration	3,8	3,8
u Wiederfindung mittlere Konzentration	1,5	1,5
u Wiederfindung hohe Konzentration	1,7	1,7
u analytische Variabilität	2,8	2,8

Tab. 10 (Fortsetzung)

Unsicherheit	15 Minuten Probenahmedauer	120 Minuten Probenahmedauer
U erweitert geringe Konzentration	21	21
U erweitert mittlere Konzentration	20	20
U erweitert hohe Konzentration	20	20
Bernsteinsäure		
u Probenahme, Transport, Lagerung	9,6	9,2
u Wiederfindung geringe Konzentration	4,4	4,4
u Wiederfindung mittlere Konzentration	1,3	1,3
u Wiederfindung hohe Konzentration	2,2	2,2
u analytische Variabilität	2,7	2,8
U erweitert geringe Konzentration	22	21
U erweitert mittlere Konzentration	20	20
U erweitert hohe Konzentration	21	20
Glutarsäure		
u Probenahme, Transport, Lagerung	9,7	9,3
u Wiederfindung geringe Konzentration	2,5	2,5
u Wiederfindung mittlere Konzentration	2,7	2,7
u Wiederfindung hohe Konzentration	1,8	1,8
u analytische Variabilität	2,7	2,7
U erweitert geringe Konzentration	21	20
U erweitert mittlere Konzentration	21	20
U erweitert hohe Konzentration	20	20
Adipinsäure		
u Probenahme, Transport, Lagerung	9,8	9,4
u Wiederfindung geringe Konzentration	1,8	1,8
u Wiederfindung mittlere Konzentration	1,4	1,4
u Wiederfindung hohe Konzentration	3,8	3,8
u analytische Variabilität	2,6	2,7
U erweitert geringe Konzentration	21	20
U erweitert mittlere Konzentration	20	20
U erweitert hohe Konzentration	22	21

Für das beschriebene Messverfahren ergaben sich mit einer Ausnahme erweiterte Messunsicherheiten von 20 % bis 22 % für den Messbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des Grenzwertes bei einer 120 Minuten dauernden Probenahme. Für Oxalsäure wurde im geringen Konzentrationsbereich (entsprechend 0,1 AGW) eine erweiterte Messunsicherheit von 29 % berechnet.

10.4 Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen der Dicarbonsäuren erfolgte aus je einer äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung gemäß DIN 32645 (DIN 2008).

Die 10-Punkt-Kalibrierung wurde durch Einwaage von Dicarbonsäure und mehrfacher Verdünnung wie folgt hergestellt:

In je einen 100-ml-Messkolben wurden die in [Tabelle 11](#) angegebenen Mengen an Dicarbonsäure einzeln eingewogen. Mit Wasser (für die Chromatographie) wurde bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Aus dieser Lösung 1 wurde durch Verdünnen gemäß [Tabelle 11](#) mit Wasser (für die Chromatographie) die Lösung 2 hergestellt.

Tab. 11 Herstellung der Standardlösungen für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
Lösung 1					
Einwaage [mg]	254,1 ^{a)}	190,8	335,3	334,5	367,5
Reinheit [%]	99,5	99,5	99	99	99,5
Volumen [ml]	100	100	100	100	100
Konzentration [mg/l]	1810	1900	3320	3310	3660
Lösung 2					
Verdünnung Standard 1	ca. 1:75 ^{b)}	1:50	1:25	1:50	1:40
Konzentration [mg/l]	23,8	38,0	133	66,2	91,4

a) Einwaage als Oxalsäuredihydrat

b) 660 µl Lösung 1 auf 50 ml Wasser

Pro Dicarbonsäure wurden zehn 10-ml-Messkolben vorgelegt, die jeweils 5 ml Eluent enthielten. Hierzu wurden Volumina der Lösung 2 aus [Tabelle 11](#) gemäß [Tabelle 12](#) hinzugegeben. Anschließend wurde mit Eluent bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. [Tabelle 12](#) enthält die Konzentrationen der zehn Kalibrierstandards.

Tab. 12 Pipettierschema zur Herstellung der zehn Kalibrier-Standardlösungen pro Dicarbonsäure für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Kalibrierstandard	Lösung 2 [µl]	Oxalsäure [mg/l]	Malonsäure [mg/l]	Bernsteinsäure [mg/l]	Glutarsäure [mg/l]	Adipinsäure [mg/l]
I	10	0,024	0,038	0,133	0,066	0,091
II	20	0,048	0,076	0,266	0,132	0,183
III	30	0,072	0,114	0,398	0,199	0,274
IV	40	0,095	0,152	0,531	0,265	0,366
V	50	0,119	0,190	0,664	0,331	0,457
VI	60	0,143	0,228	0,797	0,397	0,548
VII	70	0,167	0,266	0,929	0,464	0,640
VIII	80	0,191	0,304	1,06	0,530	0,731
IX	90	0,215	0,342	1,20	0,596	0,823
X	100	0,238	0,380	1,33	0,662	0,914

Die relativen Bestimmungsgrenzen der fünf Dicarbonsäuren sind in der [Tabelle 13](#) aufgeführt. Sie beziehen sich auf ein Eluatvolumen von 10 ml, ein Probeluftvolumen von 1,2 m³ für den Schichtmittelwert bzw. 0,15 m³ für den Kurzzeitwert und einen Vertrauensbereich von 95 %.

Tab. 13 Bestimmungsgrenzen (BG)

Dicarbonsäure	BG absolut [mg]	BG relativ 0,15 m ³ Probeluftvolumen [mg/m ³]	BG relativ 1,2 m ³ Probeluftvolumen [mg/m ³]
Oxalsäure	0,00029	0,0020	0,0002
Malonsäure	0,00047	0,0032	0,0004
Bernsteinsäure	0,00114	0,0076	0,0009
Glutarsäure	0,00060	0,0040	0,0005
Adipinsäure	0,00078	0,0052	0,0007

10.5 Lagerfähigkeit

Analog der Wiederfindung gemäß [Abschnitt 10.2](#) wurden je 15 Filter pro Dicarbonsäure entsprechend 0,1 AGW, 1 AGW und 2 AGW, wie in [Tabelle 8](#) aufgeführt, dotiert.

Nach Trocknung an der Luft wurden 1,2 m³ saubere Luft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durch die Filter gesaugt und anschließend die Filterkassetten mit Deckeln verschlossen. Am folgenden Tag wurden die Filter mit der Pinzette entnommen, in 10-ml-Braunglasfläschchen überführt und mittels Dispenser mit 10 ml IC-Eluent überschichtet und verschlossen. Nach kurzem Schütteln wurden die Braunglasfläschchen im Kühlschrank bei +5 °C aufbewahrt. Am Analysetag wurden die Fläschchen aus dem Kühlschrank entnommen, akklimatisiert und gemäß [Abschnitt 5.3](#) aufbereitet.

Je drei Filter pro Konzentration wurden am Tag der Herstellung (ohne Aufbewahrung im Kühlschrank), nach einer Woche, nach zwei Wochen, nach drei Wochen und nach vier Wochen gemäß [Abschnitt 5.3](#) aufbereitet und am selben Tag gemessen.

Die Wiederfindungsraten sind in [Tabelle 14](#) wiedergegeben.

Tab. 14 Wiederfindungsraten, Lagerversuche über vier Wochen

	Gehalt pro Filter [mg]	Entspricht AGW ^{a)}	Wiederfindungsrate [%]
Oxalsäure	0,12	0,1	107–109
	1,2	1	102–105
	2,4	2	102–103
Malonsäure	0,12	0,1	102–105
	1,2	1	99–103
	2,4	2	100–101
Bernsteinsäure	0,24	0,1	99–101
	2,4	1	100–101
	4,8	2	101–103
Glutarsäure	0,24	0,1	101–103
	2,4	1	101–103
	4,8	2	101–103
Adipinsäure	0,24	0,1	100–103
	2,4	1	99–102
	4,8	2	100–102

^{a)} bei 10 ml Eluatvolumen und 1,2 m³ Probeluftvolumen

Die mittleren Wiederfindungsraten betragen:

- Oxalsäure 105 %
- Malonsäure 102 %
- Bernsteinsäure 101 %
- Glutarsäure 102 %
- Adipinsäure 101 %

Die Lagerfähigkeit der beaufschlagten Glasfaserfilter ist für 4 Wochen gewährleistet.

10.6 Selektivität

Zwischen den Dicarbonsäuren und ihren Salzen (z. B. Alkalisalzen) kann nicht unterschieden werden.

Die Anionen Fluorid, Bromid, Chlorid und Nitrit stören die Analyse nicht. Bei hohen Nitrat-Konzentrationen kann die Analyse von Bernsteinsäure aufgrund einer Peaküberlagerung ggf. beeinträchtigt werden.

Stoffe, die unter den vorgegebenen Bedingungen mit den einzelnen Dicarbonsäuren koeluieren, können ein falsch positives Signal liefern. Dies trifft z. B. auf Weinsäure und Tartrate zu, die eine nur geringfügig kürzere Retentionszeit als Bernsteinsäure aufweisen. Eine Trennung ist bei den hier gewählten chromatographischen Bedingungen nicht möglich.

Bei Abwesenheit von Malonsäure können Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in einer Analyse bestimmt werden (siehe [Abbildung 1](#)).

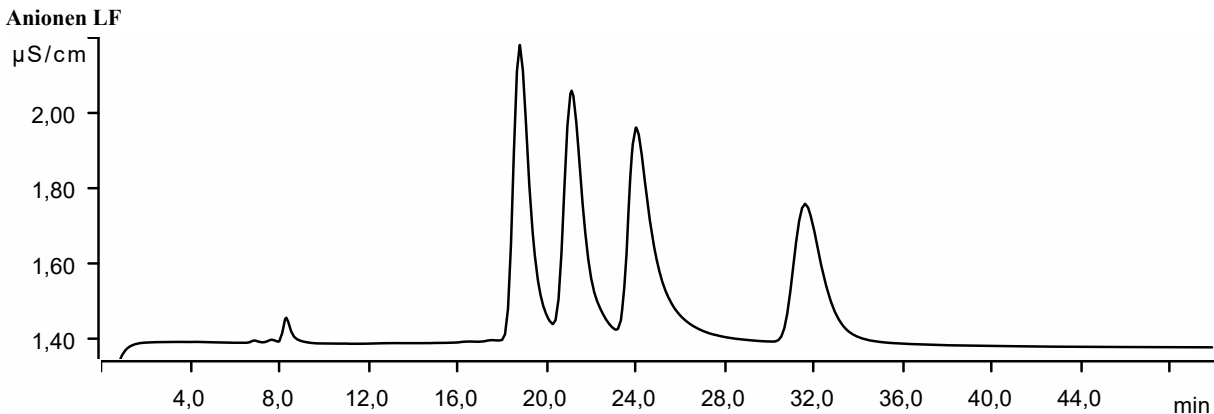


Abb. 1 IC-Chromatogramm der untersuchten Dicarbonsäuren: Bernsteinsäure (18,8 min), Glutarsäure (21,1 min), Oxalsäure (24,0 min), Adipinsäure (31,6 min). Konzentration je Komponente ca. 12 bis 24 mg/l

Bei Vorhandensein weiterer Stoffe können ggf. folgende Störungen auftreten:

- Äpfelsäure eluiert vor Bernsteinsäure und kann ggf. die Analyse von Bernsteinsäure einschränken.
- Sulfat und insbesondere Phosphat stören die Analyse von Oxalsäure im Leitfähigkeitsdetektor. Da Sulfat und Phosphat im UV-Bereich nicht aktiv sind, kann für Oxalsäure ggf. auf den UV-Detektor zurückgegriffen werden.
- Sulfat eluiert direkt nach Glutarsäure und stört die Analyse von Glutarsäure im Leitfähigkeitsdetektor.

Malonsäure kann in einer Analyse mit Oxalsäure und Adipinsäure bestimmt werden (siehe [Abbildung 2](#)). Die Signale von Bernsteinsäure und Glutarsäure überlagern das Signal von Malonsäure teilweise und beeinträchtigen die Bestimmung von Malonsäure erheblich. Äpfelsäure, Sulfat und Phosphat stören die Analyse von Malonsäure nicht.

Die Dicarbonsäuren sind – wie im Übrigen auch Äpfelsäure und Weinsäure – im UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 205 nm mit geringer Intensität optisch aktiv und können im Bereich der Kalibrierung gemessen werden. Dies kann als zusätzliches qualitatives Identifizierungsmerkmal genutzt werden. Oxalsäure ist im UV-Detektor empfindlicher als die anderen vier Dicarbonsäuren.

Blindwerte werden durch die parallel zur Probenaufbereitung hergestellten Field Blanks berücksichtigt, konnten allerdings nicht nachgewiesen werden. Die Glasfaserfilter und der Eluent wiesen keine Blindwerte auf.

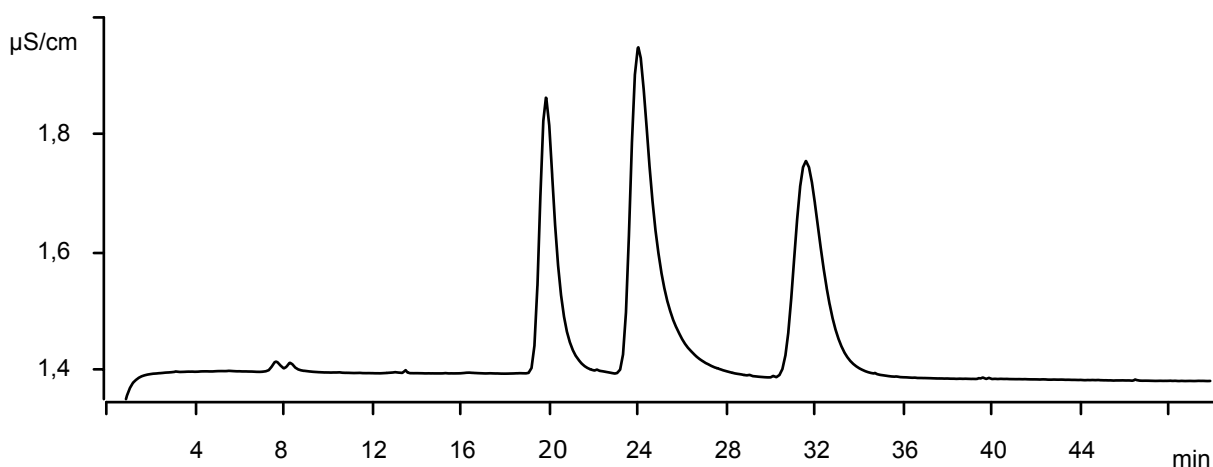


Abb. 2 IC-Chromatogramm der untersuchten Dicarbonsäuren: Malonsäure (19,9 min), Oxalsäure (24,0 min), Adipinsäure (31,6 min). Konzentration je Komponente ca. 12 bis 24 mg/l

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von $1 \text{ mg/m}^3 \text{ E}$ für Oxalsäure bzw. $2 \text{ mg/m}^3 \text{ E}$ für die anderen drei Dicarbonsäuren. Das Messverfahren ist auch geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Für Malonsäure liegen derzeit kein AGW und kein MAK-Wert vor. Der Konzentrationsbereich wurde an den von Oxalsäure angepasst.

Die Methode ist für die Bestimmung von Einzelstoffen geeignet. Sofern mehrere Dicarbonsäuren gleichzeitig am Arbeitsplatz vorkommen, ist [Abschnitt 10.6](#) zu beachten.

Das Messverfahren wurde für einen Volumenstrom von 10 l/min bei der Probenahme validiert. Bei den derzeit gültigen Beurteilungsmaßstäben, der hier beschriebenen Probenaufbereitung sowie dem eingesetzten Analysenverfahren ist auch eine Probenahme mit einem Volumenstrom von $3,5 \text{ l/min}$ möglich. Das Verfahren muss dann für diesen Volumenstrom validiert werden.

Anmerkungen

Interessenkonflikte

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

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2021) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=18, abgerufen am 31 Mrz 2021
- Cai C, Stewart DJ, Reid JP, Zhang Y, Ohm P, Dutcher CS, Clegg SL (2015) Organic component vapor pressures and hygroscopicities of aqueous aerosol measured by optical tweezers. *J Phys Chem A* 119(4): 704–18. <https://doi.org/10.1021/jp510525r>
- Chattopadhyay S, Ziemann PJ (2005) Vapor pressures of substituted and unsubstituted monocarboxylic and dicarboxylic acids measured using an improved thermal desorption particle beam mass spectrometry method. *Aerosol Sci Technol* 39(11): 1085–1100. <https://doi.org/10.1080/02786820500421547>
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2021) MAK- und BAT-Werte-Liste 2021. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 57. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2021_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2014) DIN EN ISO 13137:2014-03. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/2024922>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2020) DIN EN ISO 21832:2020-08. Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren (ISO 21832:2018); Deutsche Fassung EN ISO 21832:2020. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3157765>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021) DIN EN 482:2021-05. Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 482:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- Hartwig A, MAK Commission (2017 a) Adipinsäure. MAK Value Documentation in German language. *MAK Collect Occup Health Saf* 2(1): 42–58. <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb12404kskd0062>
- Hartwig A, MAK Commission (2017 b) Bernsteinsäure. MAK Value Documentation in German language. *MAK Collect Occup Health Saf* 3(2): 846–859. <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb11015d0062>
- Hartwig A, MAK Commission (2019) Glutarsäure. MAK Value Documentation in German language. *MAK Collect Occup Health Saf* 4(2): 722–734. <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb11094d0067>
- Henk H (2005) Thermodynamik, Hygroskopizität und Oberflächenreaktivität organisch-anorganischer Misch aerosole. Dissertation. Köln: Universität zu Köln. <https://kups.ub.uni-koeln.de/1425/1/main.pdf>, abgerufen am 05 Mai 2022
- IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (2022) Oxalsäure. GESTIS-Stoffdatenbank. <https://gestis.dguv.de/data?name=017910>, abgerufen am 19 Apr 2022
- O’Meara S, Booth AM, Barley MH, Topping D, McFiggans G (2014) An assessment of vapour pressure estimation methods. *Phys Chem Chem Phys* (36): 19453–19469. <https://doi.org/10.1039/C4CP00857J>
- Riediger G (2001) Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub). IFA-Arbeitsmappe – Sachgruppe 6 – IFA-Probenahmegeräte und Probenahmeverfahren (3010). DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung), Hrsg. Berlin: Erich Schmidt-Verlag. https://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/IFA-AM_3010, abgerufen am 08 Okt 2020
- RÖMPP-Redaktion, Schmidt A (2008) Dicarbonsäuren. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-01218>, abgerufen am 29 Jul 2022
- Soonsin V, Zardini AA, Marcolli C, Zuend A, Krieger UK (2010) The vapor pressures and activities of dicarboxylic acids reconsidered: the impact of the physical state of the aerosol. *Atmos Chem Phys* 10(23): 11753–11767. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11753-2010>