

1,3-Dioxolan – Bestimmung von 1,3-Dioxolan in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie (GC-FID)

Luftanalysen-Methode

A. L. Klimach¹
R. Hebisch^{2,*}
R. Schmitt³

A. Hartwig^{4,*}
MAK Commission^{5,*}

Keywords

1,3-Dioxolan; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Gaschromatographie; GC-FID; Chromosorb 106; Thermodesorption

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, BASF SE, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen*

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)

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of 1,3-dioxolane [646-06-0] in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid Occupational Exposure Limit Value (OELV) in Germany of 150 mg/m³. For sampling a defined volume of air is drawn through a sorbent tube (for thermal desorption) filled with Chromosorb 106. The flow rate is set to 5 ml/min and sampling is performed over 2 hours (which corresponds to a sampling volume of 600 ml). The samples to which cyclooctane is added as internal standard are thermally desorbed. The quantitative determination is based on a calibration function, whereby the 1,3-dioxolane concentration of the calibration standard is plotted against the intensities, calculated over the internal cyclooctane standard. The limit of quantification is 12.9 mg/m³ based on an air sample volume of 600 ml. The mean recovery is 97% and the expanded uncertainty for the validation range of 16.3 to 293 mg/m³ is 11.5 to 12.1%.

Citation Note:

Klimach AL, Hebisch R, Schmitt R, Hartwig A, MAK Commission. 1,3-Dioxolan – Bestimmung von 1,3-Dioxolan in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie (GC-FID). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2022 Sep;7(3):Doc063. https://doi.org/10.34865/am64606d7_3or

Manuskript abgeschlossen:
12 Okt 2021

Publikationsdatum:
30 Sep 2022

Lizenz: Dieses Werk ist
lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).



Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie (GC-FID)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 1,4 - 1,8\%$
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 11,4 - 12,1\%$
	im Konzentrationsbereich von 16,3 bis 293 mg/m ³ und n = 6 Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	7,76 µg absolut	
	12,9 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 600 ml und einer Probenahmedauer von 2 h	
Wiederfindung:	$\eta = 0,96 - 0,98$	
Probenahmeempfehlung:	Probeluftvolumen:	600 ml
	Probenahmedauer	120 min
	Volumenstrom:	5 ml/min
	Kurzzeitmessungen:	15 min; 40 ml/min

2 Stoffbeschreibung

1,3-Dioxolan [646-06-0]

1,3-Dioxolan (auch: Glycolmethylenether, Glycolformal, 1,3-Dioxacyclopentan) ist eine mit Wasser mischbare leicht flüchtige, farblose Flüssigkeit. Sie wird unter anderem in Beschichtungsprodukten, Kleb- und Dichtstoffen, Reinigungsmitteln sowie in Lederbehandlungsprodukten verwendet (ECHA 2020 c). Es kommt weiterhin zur Herstellung modifizierter Polyoxymethylene und in Abbeizmitteln zum Einsatz. 1,3-Dioxolan ist ein aprotisches Lösungsmittel und wird in Formulierungen, Produktionsprozessen und als Reaktant eingesetzt. Es wird in Beschichtungsprozessen verwendet, da es durch seine geringe Molekülgröße in der Lage ist, polare Polymere wie Polyester, Epoxide und Urethane schnell zu lösen, und daher deren schnelle Auftragung erlaubt. Als Abbeizmittel wird 1,3-Dioxolan häufig in Kombination mit Dimethoxymethan [109-87-5] verwendet (AGS 2006).



Abb. 1 Strukturformel von 1,3-Dioxolan

Wegen Besorgnissen bzgl. Verbraucherverwendung, Exposition empfindlicher Bevölkerungsgruppen, hoher (aggregierter) Tonnage und weit verbreiteter Verwendung sowie möglicher Gefahren durch mutagene und reproduktionstoxische Eigenschaften wurde 1,3-Dioxolan 2016 von der EU in den fortlaufenden Aktionsplan der Gemeinschaft (CoRAP) aufgenommen. Es werden eine Neubewertung der Auswirkungen des Stoffes auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt und ggf. erforderliche Folgemaßnahmen eingeleitet (ECHA 2020 b).

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für 1,3-Dioxolan beträgt 150 mg/m³, der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 2 zugeordnet (AGS 2020). In der MAK- und BAT-Werte-Liste hat 1,3-Dioxolan einen MAK-Wert in gleicher Höhe wie der AGW (DFG 2020). Stoffdaten zu 1,3-Dioxolan können der [Tabelle 1](#) entnommen werden.

Tab. 1 Stoffdaten zu 1,3-Dioxolan (ECHA 2020 a)

Name	1,3-Dioxolan
CAS-Nr.	646-06-0
Molmasse [g/mol]	74,08
Aggregatzustand bei 20 °C	flüssig
Dichte bei 20 °C [g/cm ³]	1,06
Dampfdruck bei 20 °C [Pa]	105
Schmelzpunkt [°C]	-95
Siedepunkt bei 1013 hPa [°C]	76
Flammpunkt [°C]	2,5
Gefahrenklasse und -kategorie (gem. GHS)	Reproduktionstoxisch (Repr. 1B) entzündbare Flüssigkeit (Flam. Liq. 2) schwere Augenschädigung/Augenreizung (Eye Irrit. 2)
Toxikologische Wirkung	3000 mg/kg KG (LD50, Ratte, oral) 68,4 mg/l/4 h (LC50, Ratte, inhalativ: Dampf)
Beurteilungsmaßstäbe	
AGW, Deutschland (AGS 2020)	150 mg/m ³
MAK-Wert, Deutschland (DFG 2020)	150 mg/m ³

3 Grundlage des Verfahrens

Mit diesem Analysenverfahren kann 1,3-Dioxolan in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW von 150 mg/m³ (AGS 2020) bestimmt werden. Auch die Spitzenbegrenzung mit einem Überschreitungsfaktor von 2 (AGS 2020) kann überprüft werden (DIN 2015).

Zur Probenahme wird mit Hilfe einer Probenahmepumpe ein definiertes Luftvolumen aus dem Atembereich durch ein Adsorptionsröhrchen, gefüllt mit Chromosorb 106, gesaugt. Das Dioxolan wird dabei an der Sammelphase adsorbiert. Nach Thermodesorption und gaschromatographischer Trennung erfolgt eine Detektion mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Mehrpunktkalibrierung mit internem Standard.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl (6,3 mm × 90 mm, 5 mm ID), gefüllt mit 370 mg Chromosorb 106 (z. B. Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 5 ml/min und 40 ml/min (z. B. Modell LFS-113DC, Fa. Gilian Inc., Carlsbad, California, USA)
- Verschlusskappen (z. B. Swagelok mit PTFE-Dichtungen, PTFE)
- Probenahmekappen aus Aluminium mit einer Bohrung von 1 mm ID

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Gaschromatograph mit Thermodesorber, FID und Auswertesystem (z.B. Clarus 680 mit FID, Fa. Perkin Elmer LAS, 63110 Rodgau)
- Kapillarsäulen (z.B. DB-5 und DB-1701: 30 m, 1,0 µm Filmdicke, 0,32 mm ID, Fa. Agilent, 76337 Waldbronn)
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser (z.B. 4100 Series, TSI Inc., Shoreview, USA)
- Direktanzeigendes Messgerät, Photoionisationsdetektor (z.B. MultiRAE 3000, Fa. RAE Systems Inc., San José, Kalifornien, USA)
- Dynamische Prüfgasapparatur
- Spritzenpumpe (z.B. Titronic 110 plus, TA 01 mit 1 ml Spritze, Fa. SCHOTT, 40880 Ratingen)
- Analysenwaage (z.B. Modell AT250, Fa. Mettler GmbH, Greifensee, Schweiz)
- 10 ml Braunglasflaschen mit Mininertverschluss
- Mikroliterspritzen, 1000 µl, 2500 µl (z.B. Fa. Hamilton, 52379 Langerwehe)
- Dispensette (z.B. Dispensette Digital 2 – 10 ml, Fa. Brand, 97877 Wertheim)

4.2 Chemikalien

- 1,3-Dioxolan, Reinheit $\geq 99,9\%$ (z.B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt, Best.-Nr. 803553)
- Methylal, Reinheit $\geq 99,5\%$ (z.B. Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 806017)
- 2-Isopropoxyethanol, Reinheit $\geq 99\%$ (z.B. Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 107891)
- Cyclooctan, Reinheit $\geq 99\%$ (z.B. Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. C109401)
- Helium 5.0 (Trägergas)
- Stickstoff 5.0
- Wasserstoff 5.0
- synthetische Luft (Kohlenwasserstoff-frei)

4.3 Lösungen

Unter Verwendung der in [Abschnitt 4.2](#) aufgeführten Chemikalien wird folgende Stammlösung hergestellt:

Stammlösung: (489,23 g 1,3-Dioxolan/l in Methylal/2-Isopropoxyethanol)

In ein 10-ml-Braunglasfläschchen werden mittels Mikroliterspritzen 3 ml 1,3-Dioxolan mit 2,5 ml Methylal und 1 ml 2-Isopropoxyethanol dosiert. Das Fläschchen wird mit einem Mininertventil verschlossen und zum Durchmischen kurz geschüttelt. Über eine auf 10 µg genaue Waage, werden die Dosierungen kontrolliert, wobei die Abweichung unter 1% liegen soll.

Die Dichte der Stammlösung wird über die Summe der Einzelmassen und die Summe der Einzelvolumina berechnet. Eine evtl. vorliegende Volumenkontraktion wird nicht berücksichtigt. Aufgrund der geringen eingesetzten Mengen ist der Fehler der berechneten und der tatsächlichen Dichte vernachlässigbar.

Zur Herstellung der Stammlösung wurden verschiedene Lösemittel verwendet, um zum einen eine Verdünnung der Komponenten zu erreichen und zum anderen mögliche Störgrößen mit zu erfassen, die ggf. in der Matrix vorkommen könnten.

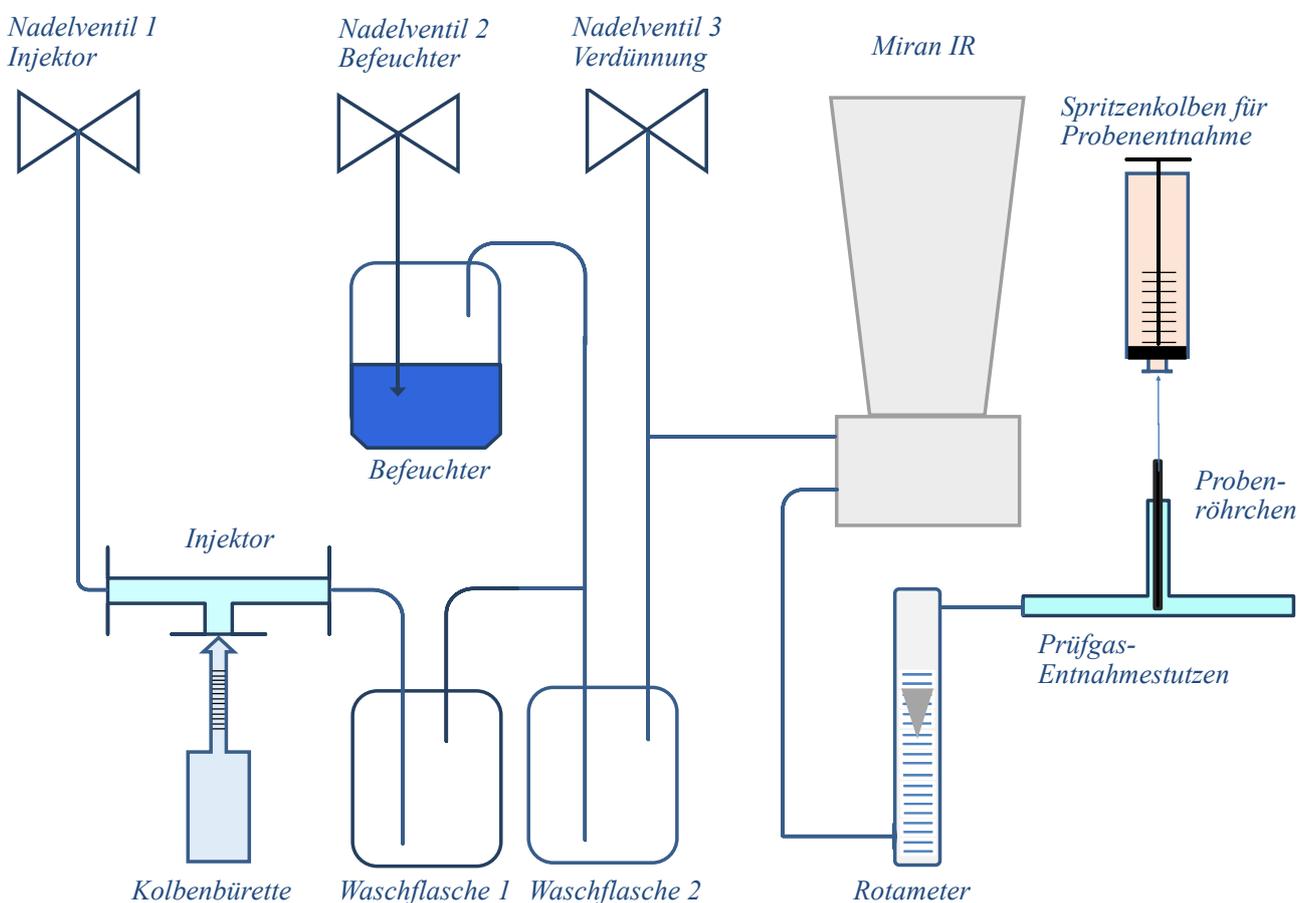
Tab. 2 Zusammensetzung der Stammlösung und im Prüfgas

Substanz	Dichte [g/ml]	Volumen [ml]	Stammlösung [g/l]	Prüfgas [mg/m ³]
1,3-Dioxolan	1,06	3	489,23	489,23
Methylal	0,86	2,5	330,77	330,77
2-Isopropoxyethanol	0,90	1	138,46	138,46

4.4 Prüfgas und Vergleichsstandards

Bei Thermodesorptionsverfahren empfiehlt es sich, mit Prüfgasen zu kalibrieren. Zur Herstellung von Prüfgasen gibt es unterschiedliche Verfahren (Flammenkamp und Risse 1994). Zudem ist die Dotierung mit jeweils 1 µl methanolischer Kalibrierlösungen möglich. Die Verfahrenskenndaten wurden überprüft und sind vergleichbar.

Eine Möglichkeit der Prüfgasherstellung ist die kontinuierliche Injektion (Abbildung 2).

**Abb. 2** Schematische Darstellung der dynamischen Prüfgasapparatur

Die Stammlösung (Abschnitt 4.3, Tabelle 2) bzw. der interne Standard (ISTD) werden in einer dynamischen Prüfgasapparatur mit 150 µl/h in einen mit 250 ml/min fließenden Injektorstickstoffstrom kontinuierlich injiziert. Durch Verdünnung mit einem Stickstoffstrom von 2250 ml/min ergibt sich in dem resultierenden Gesamtprüfgasstrom von 2500 ml/min die berechnete Konzentration der Einzelkomponenten. Die Konzentration der Stammlösung im Prüfgas beträgt 1 µl/l.

Mit Chromosorb 106 gefüllte Adsorptionsröhrchen werden saugseitig an einen Spritzenkolben angeschlossen und Aliquote im Bereich von 15 bis 370 ml dieser Kalibriergasatmosphäre auf 20 Probenröhrchen gesaugt (Doppelbestimmung, 10-Punktkalibrierung). In [Tabelle 3](#) sind die entsprechenden Massen der einzelnen Kalibrierpunkte aufgeführt. Die angegebene Dosierung und die Volumenströme am Injektor haben sich zum Herstellen von Prüfgasen in der Apparatur als am stabilsten ohne Schwankungen erwiesen.

Zur Erzeugung eines Prüfgesetzes mit 80 % rel. Luftfeuchte wird aus dem Befeuchter über das entsprechende Nadelventil ein Volumenstrom von 2000 ml/min (mit 100 % rel. Luftfeuchte) zudosiert. Der Verdünnungsstickstoffstrom wird dann auf 250 ml/min abgesenkt, um den Gesamtprüfgasstrom von 2500 ml/min zu erhalten.

Tab. 3 Prüfgasvolumina und Kalibriermassen

Prüfgas [ml]	1,3-Dioxolan [µg]	Methylal [µg]	2-Isopropoxyethanol [µg]	ISTD-Gas Cyclooctan	
				[ml]	[µg]
15	7,34	4,96	2,08	30	25
50	24,46	16,54	6,92	30	25
90	44,03	29,77	12,46	30	25
130	63,60	43,00	18,00	30	25
170	83,17	56,23	23,54	30	25
210	102,7	69,46	29,08	30	25
250	122,3	82,69	34,62	30	25
290	141,9	95,92	40,15	30	25
330	161,4	109,2	45,69	30	25
370	181,0	122,4	51,23	30	25

Jede Probe, die über die Prüfgasstrecke mit der Stammlösung belegt wird, wird anschließend über die Prüfgasstrecke mit 30 ml ISTD-Atmosphäre (mit einer Konzentration von $1 \mu\text{l/l} \approx 0,834 \mu\text{g/ml}$) belegt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen

Vor der Verwendung werden die Adsorptionsröhrchen für ca. 15 Minuten im Thermodesorber bei 170 °C im Inertgasstrom (z. B. Helium) ausgeheizt und auf Blindwerte geprüft. Die Röhrchen werden danach mit Swagelok-Kappen mit Teflondichtung dicht verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert.

5.2 Probenahme

Für die Probenahme werden die vorbehandelten Adsorptionsröhrchen ([Abschnitt 5.1](#)) eingesetzt. Zur Probenahme werden die Verschlusskappen entfernt und das Adsorptionsröhrchen mit der Probenahmepumpe verbunden. Um eine zusätzliche Stoffaufnahme durch Diffusion zu minimieren, wird auf der Eingangsseite der Röhrchen eine Verschlusskappe aus Aluminium mit 1-mm-Loch aufgesetzt.

Damit die Messwerte der Probenahme nicht außerhalb des Kalibrierbereichs liegen, ist ein Probenahmenvolumen von 600 ml anzustreben. Dies ist durch Anpassung von Volumenstrom und Probenahmedauer zu erreichen. Für eine zweistündige Probenahme ist dazu ein Pumpenvolumenstrom von 5 ml/min zu wählen. Bei Kurzzeitmessungen von 15 min ist ein Pumpenvolumenstrom von 40 ml/min einzustellen. Der Volumenstrom ist vor und nach der Probenahme zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu

wiederholen (DIN 2014). Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll festgehalten.

Die Probenahme erfolgt im Atembereich und kann sowohl personengetragen als auch ortsfest durchgeführt werden, wobei die Öffnung des Adsorptionsröhrchens nicht verdeckt werden darf. Nach Beenden der Probenahme wird das beladene Adsorptionsröhrchen mit Swagelok-Kappen mit PTFE-Dichtungen verschlossen. Der Probentransport und die Lagerung erfolgen bei Raumtemperatur.

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gaschromatograph

Gerät:	Gaschromatograph Clarus 680 mit FID, PerkinElmer LAS
Säule:	Material: Quarzkapillare Stationäre Phase: DB-5 und DB-1701 Länge jeweils: 30 m (hintereinander) Innerer Durchmesser (ID): 0,32 mm Filmdicke: 1,00 µm
Detektor:	FID
Detektortemperatur:	300 °C
Detektorgase:	Wasserstoff (40 ml/min), synthetische Luft (400 ml/min)
Temperaturprogramm:	5 min bei 30 °C, mit 40 °C/min auf 200 °C, 3 min

Thermodesorber

Gerät:	Turbomatrix 650 (PerkinElmer LAS)
Desorptionstemperatur:	170 °C
Desorptionszeit:	15 min
Konditionierfluss:	50 ml/min
Ventiltemperatur:	200 °C
Temperatur der Überführungsleitung:	200 °C
Überführungsleitung:	1,5 m deaktivierte, unbelegte Kapillare (ID 0,32 mm)
Kühlfalle (Adsorption):	5 °C
Kühlfalle (Injektion):	250 °C
Kühlfallenfüllung:	Air Toxics
Heizrate:	99 °C/s
Trärgas / Säulenfluss:	Helium / 2,2 ml/min konstanter Fluss
Split (vor der Kühlfalle):	80 ml/min (Input Split)
Fluss über die Kühlfalle:	10 ml/min (Desorb Flow)
Split (nach der Kühlfalle):	20 ml/min (Output Split = Recollect)
Trockenspülphase:	1 min bei Raumtemperatur mit 50 ml/min

Bei Verwendung anderer Thermodesorptionsgeräte sind die apparativen Bedingungen entsprechend anzupassen.

Unter den angegebenen Bedingungen liegt die Retentionszeit für 1,3-Dioxolan bei 8,90 Minuten.

7 Analytische Bestimmung

Die belegten Adsorptionsröhrchen werden jeweils im Thermodesorber erhitzt, wobei die Substanzen mittels Trägergas in eine mit Air Toxics gepackte Kühlfalle überführt werden. Nach vollständiger Desorption vom Adsorptionsröhrchen wird die Kühlfalle schnell erhitzt, so dass das Stoffgemisch als schmaler Substanzpfropf auf die Trennsäule gelangt. Bei Einhaltung des Probenahmevolumen von 600 ml ist der Messbereich von einem Zehntel bis zum doppeltem Grenzwert abgedeckt.

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden die in [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierproben verwendet. Die Proben werden unter den in [Abschnitt 6](#) und [7](#) beschriebenen Arbeitsbedingungen analysiert und die ermittelten Peakflächen gegen die jeweiligen Kalibriermassen unter Einbeziehung des internen Standards aufgetragen.

Die Kalibrierfunktionen im untersuchten Konzentrationsbereich sind linear und sollten in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Die Kalibrierung ist neu zu erstellen, wenn die analytischen Bedingungen sich ändern oder die Qualitätskontrolle dazu Anlass gibt.

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der Peakflächen wird aus der Kalibrierfunktion 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](#):

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

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration der Substanz in der Luftprobe in mg/m^3 bezogen auf t_a und ρ_a
ρ_0	Massenkonzentration der Substanz in mg/m^3 bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
X	Masse der Substanz in der Analysenprobe in μg
V	Probeluftvolumen in l (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer, hier 0,6 l)
η	Wiederfindung
t_a	Temperatur während der Probenahme in °C
ρ_a	Luftdruck während der Probenahme in hPa

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 (DIN 2015), DIN EN ISO 22065 (DIN 2021) und DIN 32645 (DIN 2008) ermittelt. Es wurde eine vollständige Methodvalidierung durchgeführt. Dazu wurden an der dynamischen Prüfgasstrecke Prüfgasgemische in den Konzentrationen 0,1-, 1- und 2-facher AGW bei relativen Luftfeuchten von 0 und 80 % hergestellt.

10.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision wurden Versuchsreihen mit drei Konzentrationen von 1,3-Dioxolan im Bereich von einem Zehntel bis zum zweifachen AGW durchgeführt. Dazu wurden die Adsorptionsröhrchen, wie in [Abschnitt 4.4](#) beschrieben, mit den entsprechenden Konzentrationen belegt. Es wurden je Konzentration 6 Röhrchen belegt. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die erste lief unter Ausschluss von Luftfeuchte für alle drei Konzentrationen; die zweite bei 80 % rel. Luftfeuchte für ein Zehntel und den zweifachen AGW (je 5 belegte Röhrchen). Die Analytik wurde gemäß den [Abschnitten 6](#) und [7](#) durchgeführt.

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 (DIN 2015) und DIN EN ISO 22065 (DIN 2021) abgeschätzt und mit Hilfe des IFA-Excel-Sheets (IFA o.J.) zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit berechnet. Sie liegt für 1,3-Dioxolan zwischen 11,4 und 12,1%. Die Ergebnisse sind in [Tabelle 4](#) zusammengefasst.

10.2 Wiederfindung

Die Wiederfindungsraten von 1,3-Dioxolan wurden unter Ausschluss von Luftfeuchte für den 0,1-, 1- und 2-fachen AGW ermittelt. Hierzu wurden Adsorptionsröhrchen mit den entsprechenden Konzentrationen an 1,3-Dioxolan belegt. Je Konzentration wurden 6 Röhrchen belegt. Die durchschnittlichen Wiederfindungen betragen 95,6–98,0%. Um den Einfluss der Luftfeuchte zu überprüfen, wurden ebenfalls Röhrchen mit 0,1- und 2-fachem AGW bei einer Luftfeuchte von 80 % belegt (n = 5). Die durchschnittliche Wiederfindung für die niedrige Konzentration betrug 98,4% und für die hohe Konzentration 100,0%. Der apparative Aufbau, die Arbeitsbedingungen und die Analytik sind in den [Abschnitten 4.4](#), [6](#) und [7](#) beschrieben. Die Ergebnisse sind in der [Tabelle 4](#) aufgelistet. Es konnte kein Einfluss der Luftfeuchte auf die Wiederfindung festgestellt werden.

Tab. 4 Wiederfindungen, rel. Standardabweichung und erweiterte Messunsicherheiten

Konzentration [mg/m ³]	Wiederfindung bei 0% Luftfeuchte [%]	Rel. Standardabweichung [%]	Erweiterte Messunsicherheit U [%]	Wiederfindung bei 80% rel. Luftfeuchte [%]
16,31	95,6	1,64	12,1	98,4
146,7	96,6	1,79	11,7	–
293,5	98,0	1,45	11,4	100,0

10.3 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze gemäß der DIN 32645 (DIN 2008) nach der Kalibriergeradenmethode mit einer statistischen Sicherheit von P = 95 % und k = 3 ermittelt. Diese beträgt absolut 7,76 µg 1,3-Dioxolan.

Für ein Probeluftvolumen von 600 ml (entspricht einer 2-stündigen Probenahme bei einem Volumenstrom von 5 ml/min) beträgt die relative Bestimmungsgrenze 12,9 mg/m³.

10.4 Kapazität des Probenträgers

Zur Überprüfung der Kapazität des Probenträgers wurden Sammelröhrchen beim 2,4-fachen AGW (353 mg/m³) bei einem Volumenstrom von 46 ml/min (knapp dem 10-Fachen des Volumenstroms, der bei der Probenahme verwendet werden sollte) über 2 h belegt. Mit einem direktanzeigenden Messgerät, welches über einen Schlauch am Ausgang des Röhrchens angebracht wurde, wurde in Echtzeit überprüft, ob es zu einem Durchbruch kommt. Über einen Zeitraum von 120 Minuten konnte kein Durchbruch festgestellt werden. Analog dazu wurden Versuche mit 80 % rel. Luftfeuchte durchgeführt, auch hier konnte kein Durchbruch nach 120 min durchgängiger Belegung beobachtet werden.

10.5 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerstabilität wurden je 12 Adsorptionsröhrchen, wie in [Abschnitt 4.4](#) beschrieben, über die Prüfgasstrecke mit 1,3-Dioxolankonzentrationen von 16,31 mg/m³, 146,7 mg/m³ und 293,5 mg/m³ belegt. Die Proben-träger wurden mit Swagelok-Kappen verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Nach 1, 2, 3 und 4 Wochen wurden die Proben, wie in [Abschnitt 6](#) und [7](#) beschrieben, analysiert. Die Ergebnisse können der [Tabelle 5](#) entnommen werden. Die Lagerstabilität der Adsorptionsröhrchen ist über einen Zeitraum von 4 Wochen überprüft und gegeben.

Tab. 5 Ergebnisse zur Wiederfindung bei 0 % Luftfeuchte nach 1, 2, 3 und 4 Wochen

Konzentration [mg/m ³]	1 Tag [%]	1 Woche [%]	2 Wochen [%]	3 Wochen [%]	4 Wochen [%]
16,31	95,6	101	100	102	98,3
146,7	96,6	92,0	91,3	92,5	91,6
293,5	98,0	96,4	95,0	95,5	94,3

Zusätzlich wurde der Einfluss von Luftfeuchte auf die Lagerstabilität getestet. Hierzu wurden erneut je 10 Adsorptionsröhrchen mit 1,3-Dioxolankonzentrationen von 16,31 mg/m³ (0,1 AGW) und 293,5 mg/m³ (2 AGW) bei 0 % und 80 % rel. Luftfeuchte belegt und jeweils 5 Proben nach einem Tag und 3 Wochen analysiert. Der apparative Aufbau, die Arbeitsbedingungen und die Analytik sind in den [Abschnitten 4.4, 6 und 7](#) beschrieben. Die Proben wurden 3 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Die Ergebnisse sind der [Tabelle 6](#) zu entnehmen. Es kann kein negativer Einfluss der Luftfeuchte auf die Lagerstabilität festgestellt werden.

Tab. 6 Lagerstabilität über 3 Wochen bei 0 % und 80 % Luftfeuchte im Vergleich

Konzentration [mg/m ³]	0 % rel. Luftfeuchte		80 % rel. Luftfeuchte	
	1 Tag [%]	3 Wochen [%]	1 Tag [%]	3 Wochen [%]
16,31	95,6	98,5	98,4	101
293,5	99,8	94,1	100	97,1

10.6 Störeinflüsse

Das Analysenverfahren mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektion ist unter den angegebenen Arbeitsbedingungen spezifisch und robust. Störeinflüsse durch andere Lösemittel, wie Methylal, welches in Abbeizmitteln häufig zusammen mit 1,3-Dioxolan eingesetzt wird, konnten nicht nachgewiesen werden.

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von 1,3-Dioxolan in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von 150 mg/m³. Das Verfahren ist für die Überwachung des Kurzzeitwertes geeignet. Es konnten keine negativen Einflüsse der Luftfeuchte (von bis zu 80 % rel.) auf die Messergebnisse und die Lagerstabilität nachgewiesen 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) (2006) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 612). Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für dichlormethanhaltige Abbeizmittel. Dortmund: BAuA. https://www.arbeitsschutz-schulen-nds.de/fileadmin/Dateien/Berufsbezogene_Themen/Farbtechnik_und_Raumgestaltung/Dokumente/TRGS-612.pdf, abgerufen am 25 Jul 2022
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2020) 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 11 Nov 2020
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2020) MAK- und BAT-Werte-Liste 2020. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 56. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2020_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 (2015) DIN EN 482:2015-12. Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/2312926>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021) DIN EN ISO 22065:2021-02. Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen (ISO 22065:2020); Deutsche Fassung EN ISO 22065:2020. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3048469>
- ECHA (2020 a) 1,3-Dioxolane (CAS Number 646-06-0). Registration dossier. Joint submission, first publication 17 Feb 2011, last modification 27 Mar 2020. <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/15807>, abgerufen am 14 Jan 2021
- ECHA (2020 b) 1,3-Dioxolane (CAS Number 646-06-0). Stoffbewertung - CoRAP, last modification 24 Mar 2020. <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table/-/dislist/details/0b0236e180b89577>, abgerufen am 07 Jan 2021
- ECHA (2020 c) 1,3-Dioxolane (CAS Number 646-06-0). Substance infocard, last modification 09 Nov 2020. <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.010.422>, abgerufen am 07 Jan 2021
- Flammenkamp E, Risse U (1994) Spezielle Vorbemerkungen. Herstellungsverfahren für Prüfgase. In: Ketrup A, Angerer J, Greim H, Hrsg. Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1: Luftanalysen. 9. Lieferung. Weinheim: VCH. S. 38–68. Auch erhältlich unter <https://doi.org/10.1002/3527600418.amtestgasd0009>
- IFA (Institut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (o.J.) Software: Berechnung der erweiterten Messunsicherheit. Version Gase und Dämpfe_3 Konzentrationen 6. <https://www.dguv.de/medien/ifa/de/prg/ghf/ghf-gefahrstoffe/gase-und-daempfe.xlsm>, abgerufen am 17 Okt 2019