

Methansulfonsäure – Bestimmung von Methansulfonsäure in der Luft am Arbeitsplatz mittels Ionenchromatographie (IC)

Luftanalysen-Methode

C. Schuh¹

R. Hebisch^{2,*}

D. Breuer³

M. Blaskowitz³

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

Keywords

Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; IC; Quarzfaserfilter; Leitfähigkeitsdetektor

¹ *Methodenentwicklung, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, Prävention Zentrallabor, Dynamostraße 7–11, 68165 Mannheim*

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*

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

Citation Note:

Schuh C, Hebisch R, Breuer D, Blaskowitz M, Hartwig A, MAK Commission. Methansulfonsäure – Bestimmung von Methansulfonsäure in der Luft am Arbeitsplatz mittels Ionenchromatographie (IC). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2023 Mrz;8(1):Doc025. https://doi.org/10.34865/am7575d8_1or

Manuskript abgeschlossen:
28 Sep 2022

Publikationsdatum:
30 Mrz 2023

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



Abstract

The analytical method described here permits the determination of methanesulfonic acid [75-75-2] occurring as inhalable particles and vapour in workplace air. The concentration range covers one tenth up to twice the currently valid Occupational Exposure Limit Value (OELV) in Germany of 0.7 mg/m³ (inhalable fraction). The peak limit with an excursion factor of 1 for the inhalable fraction and vapour can also be checked. Sampling is performed using a flow-regulated pump to draw a defined volume of air through a quartz 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. Alternatively, an intake cone suitable for a flow rate of 3.5 l/min can also be used for a sampling duration of 2 hours. The collected methanesulfonic acid deposited on the filter is extracted by means of an aqueous sodium carbonate/sodium hydrogencarbonate 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 0.021 mg/m³. With LOQ less than 0.17 mg/m³, the measurement of the short-term exposure limit (STEL) is also enabled with an air sample volume of 150 litres. The recovery is 100% and the expanded uncertainty is 22% for a 2-hour sampling and 35% for a 15-minute sampling.

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Ionenchromatographie (IC)

1 Kenndaten des Verfahrens

Wiederholpräzision für Kontrolllösung:	Standardabweichung (rel.): $s = 1,8\%$ bei einer Konzentration von $94\ \mu\text{g/ml}$
Wiederholpräzision für Probelösung:	Standardabweichung (rel.): $s = 1,8\%$ bei einer Konzentration von $177\ \mu\text{g/ml}$
Vergleichspräzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 0,9\text{--}1,8\%$ bei einer Dotierung von $0,884\ \text{mg Methansulfonsäure/Filter}$ und $0,103\ \text{mg Methansulfonsäure/Filter}$
Wiederfindung:	$\eta = 100\%$
Bestimmungsgrenze:	$5\ \mu\text{g/ml}$ ($0,5\ \mu\text{g/ml}$ analytisch möglich) $0,021\ \text{mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von $1200\ \text{l}$, $5\ \text{ml}$ Extraktionsvolumen und einer Probenahmedauer von $2\ \text{h}$ $0,06\ \text{mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von $420\ \text{l}$ $0,17\ \text{mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von $150\ \text{l}$, $5\ \text{ml}$ Extraktionsvolumen und einer Probenahmedauer von $15\ \text{min}$
Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 21\text{--}22\%$ in einem Bereich von $0,07\text{--}1,4\ \text{mg/m}^3$
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: $2\ \text{h}$ Probeluftvolumen: $1200\ \text{l}$ bzw. $420\ \text{l}$ Volumenstrom: $10\ \text{l/min}$ bzw. $3,5\ \text{l}$ Für Kurzzeitmessungen: $15\ \text{min}$; $150\ \text{l}$

2 Stoffbeschreibung

Der Arbeitsplatzgrenzwert gemäß TRGS 900 beträgt $0,7\ \text{mg/m}^3$ gemessen in der einatembaren Fraktion. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 1 zugeordnet für die Summe aus Dampf und Aerosol (AGS 2022; DIN 2021 c).

Methansulfonsäure [75-75-2]

Methansulfonsäure (auch Methylsulfonsäure) ist die einfachste Sulfonsäure und eine farb- und geruchlose viskose Flüssigkeit. Sie ist eine starke Säure ($\text{pK}_s -1,9$) und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Sie kann selbst als Lösungsmittel dienen. Die Molmasse beträgt $96,11\ \text{g/mol}$, die Dichte $1,48\ \text{g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt liegt bei $19\ ^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $167\ ^\circ\text{C}$ bei $13\ \text{hPa}$. Der Dampfdruck beträgt $100\ \text{mPa}$ bei $23\ ^\circ\text{C}$. Die Salze heißen Methansulfonate oder Mesylate (IFA 2021). Die Strukturformel ist in [Abbildung 1](#) dargestellt.

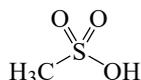


Abb. 1 Strukturformel von Methansulfonsäure

Methansulfonsäure kann zum Beispiel durch Oxidation von Methanthiol mit Salpetersäure hergestellt werden. Auch die Umsetzung von Methan mit Schwefeltrioxid ist zur großtechnischen Herstellung beschrieben. Methansulfonsäure dient als Lösungsmittel und Katalysator für verschiedenste organische Reaktionen wie Alkylierungen und Polymerisationen. Sie findet zunehmend Verwendung in Reinigern, sowie in Galvanisierungsbädern (RÖMPP-Redaktion und Jahn 2019).

3 Grundlage des Verfahrens

Mit diesem Analysenverfahren kann Methansulfonsäure in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW bestimmt sowie der Kurzzeitwert überprüft werden.

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer durchflusstabilisierten Pumpe durch einen alkalisch imprägnierten Quarzfaserfilter gesaugt, der in einem GSP-Probenahmesystem mit dem Erfassungskegel für 10 l/min lokalisiert ist. Alternativ kann zur Messung von Konzentrationen im Bereich des AGW auch der Erfassungskegel für 3,5 l/min verwendet werden. Die auf dem Filter abgeschiedene Methansulfonsäure wird nach der Elution mittels Ionenchromatographie und Leitfähigkeitsdetektor gemessen. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand zweier externer Kalibrierkurven bestehend aus 7 bzw. 5 Kalibrierpunkten.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, Förderleistung 10,0 l/min (z. B. SG10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Personengetragenes Gefahrstoff-Probenahmesystem (PGP) mit Probenahmekopf GSP für die einatembare Staubfraktion mit Ansaugkegel für 10 l/min und 3,5 l/min und geeigneter Filterkassette (z. B. Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Schwebekörperdurchflussmesser (z. B. Influx 1–13 Liter, Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm (z. B. T293, Fa. Sartorius AG, 37079 Göttingen)

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Messkolben aus Polypropylen, 10 ml, 100 ml und 1000 ml
- Plastikschraubgefäße, 30 ml (z. B. Probenbehälter aus Polypropylen mit Schraubverschluss, Fa. Buddeberg GmbH, 68219 Mannheim)
- Variable Verdrängerpipette von 5 µl bis 10 ml (z. B. Multipipette stream, Fa. Eppendorf SE, 22366 Hamburg)
- Spritzenvorsatzfilter (z. B. IC ACRODISC von PALL Ø 13 mm 0,45 µm Supor (PES) Membrane, Fa. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld)
- Autosamplergefäße 0,5 ml und 5 ml mit Deckel (z. B. GC 000044, Fa. Buddeberg, 68219 Mannheim und Fa. ThermoFisher Scientific GmbH, 633303 Dreieich)
- Ionenchromatograph mit Entgaser, Autosampler, Suppression und Leitfähigkeitsdetektor (z. B. ASSY Aquion DG mit AS-DV, Dionex ADRS 600 Suppressor 4 mm, Fa. ThermoFisher Scientific GmbH, 633303 Dreieich)
- Trennsäule (z. B. Dionex Ion Pac AS 22, Innendurchmesser (ID) 4 mm, Länge (L) 250 mm mit Vorsäule Dionex Ion Pac AG 22 Guard, ID 4 mm, L 50 mm, Fa. ThermoFisher Scientific GmbH, 633303 Dreieich)

4.2 Chemikalien

- Methansulfonsäure, 99,6 % (z. B. Art.-Nr. 59510, Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Methansulfonsäure, 99,69 % als Kontrollstandard (z. B. Art.-Nr. 471356, Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Natriumhydrogencarbonat, 99 % für HPLC (z. B. Art.-Nr. 446232500, Fa. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld)
- Natriumcarbonat, wasserfrei, 99,999 % (z. B. Art.-Nr. 1.06395.0050, Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Reinstwasser ($R > 18,2 \text{ M}\Omega$)
- Alternativ kann das IC-Eluentenkonzentrat AS 22 (Art.-Nr. 63965, Fa. ThermoFisher Scientific GmbH, 63303 Dreieich) eingesetzt werden.

4.3 Lösungen

Stammlösung Eluent: (450 mmol Natriumcarbonat/l und 140 mmol Natriumhydrogencarbonat/l):

4,77 g Natriumcarbonat und 1,18 g Natriumhydrogencarbonat werden eingewogen und in einen 100-ml-Messkolben überführt. Anschließend wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Eluent: (4,5 mmol Natriumcarbonat/l und 1,4 mmol Natriumhydrogencarbonat/l):

Ca. 900 ml Reinstwasser werden in einen 1000-ml-Messkolben vorgelegt, und 10 ml der Stammlösung Eluent zu pipetiert und der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Die Haltbarkeit des Elutionsmittels ist begrenzt, es sollte spätestens nach 5 Tagen erneuert werden.

Imprägnierlösung zum Imprägnieren der Quarzfaserfilter: (1,0 mol Natriumcarbonat/l):

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

4.4 Kalibrier- und Kontrollstandards

Kalibrierstammlösungen:

Kalibrierstammlösung 1: (14,74 mg Methansulfonsäure/ml):

In einen 10-ml-Messkolben wird Reinstwasser (ca. 7 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von 100 μl Methansulfonsäure (Dichte 1,48 g/ml) wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierstammlösung 2: (1,474 mg Methansulfonsäure/ml):

In einen 10-ml-Messkolben wird Reinstwasser (ca. 7 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von 1 ml Kalibrierstammlösung 1 wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierstammlösung 3: (0,1474 mg Methansulfonsäure/ml):

In einen 10-ml-Messkolben wird Reinstwasser (ca. 7 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von 1 ml Kalibrierstammlösung 2 wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Die Kalibrierstandards für den oberen Konzentrationsbereich werden entsprechend [Tabelle 1](#) in Plastikschraubgefäßen angesetzt.

Tab. 1 Ansatz der sieben Methansulfonsäurekalibrierstandards (K1 bis K7) für den oberen Konzentrationsbereich

	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
Zugabe Kalibrierstammlösung 2 in μl	40	80	150	300	500	750	1200
Zugabe Imprägnierlösung in μl	500	500	500	500	500	500	500
Zugabe Elutionsmittel in μl	4460	4420	4350	4200	4000	3750	3300
Konzentration Methansulfonsäure in $\mu\text{g/ml}$	11,79	23,58	44,22	88,44	147,4	221,1	353,8

Die Kalibrierstandards für den unteren Bereich werden entsprechend [Tabelle 2](#) angesetzt. Methansulfonsäurekonzentrationen bis 20 µg/ml werden mit der Kalibrierkurve im unteren Bereich ausgewertet.

Tab. 2 Ansatz der fünf Methansulfonsäurekalibrierstandards (K1 bis K5) für den unteren Konzentrationsbereich

	K1	K2	K3	K4	K5
Zugabe Kalibrierstammlösung 2 in µl	15	30	45	60	75
Zugabe Imprägnierlösung in µl	500	500	500	500	500
Zugabe Elutionsmittel in µl	4485	4470	4455	4440	4425
Konzentration Methansulfonsäure in µg/ml	4,42	8,84	13,27	17,69	22,11

Kontrollstammlösungen:

Kontrollstammlösung 1: (11,8 mg Methansulfonsäure/ml):

In einen 10-ml-Messkolben wird Reinstwasser (ca. 7 ml) vorgelegt, nach der Zugabe von 80 µl Methansulfonsäure wird mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Kontrollstandard 1: (94,4 µg Methansulfonsäure/ml):

In einen 10-ml-Messkolben wird Reinstwasser (ca. 7 ml) vorgelegt, nach der Zugabe von 80 µl Kontrollstammlösung 1 und 500 µl Imprägnierlösung wird mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Kontrollstandard 2: (9,4 µg Methansulfonsäure/ml):

In einen 10-ml-Messkolben wird Reinstwasser (ca. 7 ml) vorgelegt, nach der Zugabe von 1 ml Kontrollstandard 1 und 450 µl Imprägnierlösung wird mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Vorbereitung der Probenträger

Der Quarzfaserfilter wird vor der Probenahme imprägniert. Dazu werden 500 µl der Imprägnierlösung ([Abschnitt 4.3](#)) gleichmäßig auf den Filter gegeben. Der Filter sollte anschließend über Nacht 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 und wird bei Raumtemperatur gelagert. Die vorbereiteten Probenträger können für zwei Wochen verwendet werden.

Die eingesetzte Charge an Quarzfaserfiltern ist auf einen möglichen Blindwert zu prüfen.

5.2 Probenahme

Zur Probenahme wird die mit einem Stütznetz und einem imprägnierten Quarzfaserfilter bestückte Filterkassette in den GSP-Probenahmekopf (Riediger 2001) eingesetzt und mit dem Ansaugkegel für 10 l/min oder 3,5 l/min (bei 2 Stunden Probenahmedauer) ausgestattet. Zur Messung des Schichtmittelwertes wird über 2 Stunden Probe genommen und es resultieren 1200 Liter bzw. 420 Liter Probeluftvolumen. Zur Messung des Kurzzeitwertes wird eine Probenahmedauer von 15 Minuten gewählt, woraus ein Probeluftvolumen von 150 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 ± 5 %, wird empfohlen, die Probe zu verwerfen (DIN 2021 b). Die Filterkassette mit dem beaufschlagten Filter wird mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und ins Labor transportiert.

Es wird empfohlen, zu jeder Probenserie 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

Die beaufschlagten Filter werden aus der Filterkassette entnommen und in ein Plastiksraubgefäß gelegt. Die Filter werden mit je 5 ml Elutionslösung versetzt und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend verbleiben die Probelösungen zum Abkühlen ca. 15 Minuten bei Raumtemperatur. Ein aliquoter Teil der Probelösung wird mit einer Einmalspritze über einen Spritzenvorsatzfilter in ein Autosamplergläschen filtriert. Die restliche Probelösung verbleibt als Rückstellprobe und wird bei Raumtemperatur gelagert.

Es wird empfohlen, zusätzlich einen Reagenzienblindwert („Lab Blank“) anzusetzen und zu analysieren. Dazu werden 500 µl Imprägnierlösung und 4,5 ml Elutionsmittel in ein Schraubgefäß pipettiert, dieses geschüttelt und mit einer Pasteurpipette ein Aliquot in ein Autosamplergläschen gefüllt.

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät:	Ionenchromatograph mit Entgaser und Autosampler
Detektor:	Leitfähigkeitsdetektor
Detektortemperatur:	35 °C
Vorsäule:	Dionex Ion Pac AG 22 Guard, ID 4 mm, L 50 mm
Trennsäule:	Dionex Ion Pac AS 22, ID 4 mm, L 250 mm
Mobile Phase:	4,5 mM Natriumcarbonat und 1,4 mM Natriumhydrogencarbonat isokratisch
Flussrate:	1,2 ml/min
Injektionsvolumen:	10 µl
Suppressor:	Dionex ADRS 600 4 mm; 31 mA
Laufzeit:	6 min

7 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung werden jeweils 10 µl der nach [Abschnitt 5.3](#) aufbereiteten Proben in den Ionenchromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert. In Abhängigkeit von der zu bestimmenden Methansulfonsäurekonzentration wird zur Auswertung die entsprechende Kalibrierkurve herangezogen. Konzentrationen oberhalb von 20 µg/ml werden mit der Kurve im oberen Bereich ausgewertet. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, sind geeignete Verdünnungen mit dem Eluent herzustellen und diese nochmals zu analysieren.

8 Kalibrierung

Externe Kalibrierung:

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

Die Retentionszeit für Methansulfonsäure liegt bei 3,6 Minuten.

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 Methansulfonsäure in der Luft am Arbeitsplatz gemäß [Gleichung 1](#) berechnet.

$$\rho = \frac{((c \times f_v) - c_{Blind}) \times V \times 100}{V_{Luft} \times \eta} \quad (1)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration an Methansulfonsäure in der Luftprobe in mg/m ³
c	Konzentration an Methansulfonsäure in der Probelösung in µg/ml
c_{Blind}	Konzentration des Field Blanks in µg/ml
f_v	Verdünnungsfaktor
V	Volumen des Eluats in ml (hier 5 ml)
V_{Luft}	Probeluftvolumen in Liter
η	Wiederfindung in %

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 (DIN 2021 a), DIN EN ISO 23861 (DIN 2021 c), DIN EN ISO 21832 (DIN 2020) sowie DIN 32645 (DIN 2008) ermittelt.

10.1 Wiederholpräzision

Zur Ermittlung der Wiederholpräzision wurde an sechs Tagen eine aufgearbeitete Probelösung und eine Standardlösung im mittleren Bereich der Kalibrierung des oberen Bereichs analysiert. Die Konzentrationen und die ermittelten relativen Standardabweichungen sind in der [Tabelle 3](#) aufgeführt.

Tab. 3 Wiederholpräzision über 6 Tage

	Konzentration [µg/ml]	Relative Standardabweichung [%]
Probelösung	177	1,8
Standard	94	1,8

Zusätzlich wurde die Wiederholpräzision eines Standards in niedriger Konzentration aus einer 6-fach-Bestimmung an einem Tag ermittelt. Diese beträgt bei einer Konzentration von 23,6 µg/ml 1%.

10.2 Wiederfindung und Vergleichspräzision

Für die Ermittlung der Wiederfindung wurden sechs imprägnierte Filter mit je 60 µl der Kalibrierstammlösung 1 dotiert. Nach Trocknung der Filter über Nacht wurde 2 Stunden saubere Luft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durch die Filter gesaugt. Die Proben wurden gemäß [Abschnitt 5.3](#) aufgearbeitet und gemäß den [Abschnitten 6 und 7](#) analysiert.

Entsprechend wurden sechs Referenzlösungen angesetzt. Dazu wurden je 4,44 ml Eluent, 500 µl Imprägnierlösung und 60 µl Kalibrierstammlösung 1 in ein Schraubgefäß pipettiert. Nach Durchmischen der Lösungen wurden diese ebenfalls gemäß den [Abschnitten 6 und 7](#) analysiert.

Die Wiederfindung bezogen auf den Mittelwert der Referenzlösungen beträgt 100,8%. Die beiden Messreihen unterscheiden sich nicht statistisch signifikant. Daher beträgt die Wiederfindung 100%. Die Vergleichspräzision liegt bei 0,9%.

Für die Ermittlung der Wiederfindung bei Belegung mit niedriger Methansulfonsäurekonzentration wurden sechs imprägnierte Filter mit je 70 µl der Kalibrierstammlösung 2 dotiert. Nach Trocknung der Filter über Nacht wurde 15 Minuten saubere Luft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durch die Filter gesaugt. Die Proben wurden gemäß [Abschnitt 5.3](#) aufgearbeitet und gemäß den [Abschnitten 6 und 7](#) analysiert.

Entsprechend wurden sechs Referenzlösungen angesetzt. Dazu wurden je 4,43 ml Eluent, 500 µl Imprägnierlösung und 70 µl Kalibrierstammlösung 2 in ein Schraubgefäß pipettiert. Nach Durchmischen der Lösungen wurden diese ebenfalls gemäß den [Abschnitten 6 und 7](#) analysiert.

Die Wiederfindung bezogen auf den Mittelwert der Referenzlösungen beträgt ebenfalls 100,8%. Die beiden Messreihen unterscheiden sich nicht statistisch signifikant. Daher beträgt die Wiederfindung 100%. Die Vergleichspräzision liegt bei 1,8%. Die Ergebnisse sind in [Tabelle 4](#) zusammengefasst.

Tab. 4 Wiederfindung und Vergleichspräzision des Gesamtverfahrens bezogen auf die Referenzlösungen bei 2 h und 15 min Probenahme

	Dotiermenge [mg]	Luftkonzentration [mg/m ³]	Wiederfindung [%]	Vergleichspräzision [%]
Methansulfonsäure	0,884	0,74	100,8	0,9
	0,103	0,69	100,8	1,8

10.3 Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Die Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt (DIN 2020). 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 Probenahmegerät und -wirkungsgrad für einatembare Stäube gemäß DIN EN ISO 21382 Anhang C3.4.1.2 bestimmt (DIN 2020).

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 5](#) fasst alle ermittelten Unsicherheitsbeiträge zusammen, wobei zwischen hoher, mittlerer 1 und 2 und niedriger Luftkonzentration unterschieden wird und einer Probenahmedauer von 2 Stunden und 15 Minuten.

Tab. 5 Bestimmung der Messunsicherheit; Angaben in %

Unsicherheit	2 Stunden Probenahmedauer	Luftkonzentration [mg/m ³]	15 Minuten Probenahmedauer	Luftkonzentration [mg/m ³]
<i>u</i> Probenahme (Probeluftvolumen, Probenahmegerät)	8,9		9,1	
<i>u</i> Extraktion	0,4		0,4	
<i>u</i> Wiederfindung und Lagerung	4,8		4,8	
<i>u</i> Messwert hohe Konz.	3,0		7,5	
<i>u</i> Messwert mittlere Konz. 1	3,4		14,5	
<i>u</i> Messwert mittlere Konz. 2	4,5			
<i>u</i> Messwert niedrige Konz.	3,0		4,3	
<i>u</i> kombiniert hohe Konz.	10,5		12,7	
<i>u</i> kombiniert mittlere Konz. 1	10,7		17,7	
<i>u</i> kombiniert mittlere Konz. 2	11,0			
<i>u</i> kombiniert niedrige Konz.	10,5		11,1	
<i>U</i> erweitert hohe Konz.	21	$c = 1,4 \text{ mg/m}^3$	25	$c = 1,4 \text{ mg/m}^3$
<i>U</i> erweitert mittlere Konz. 1	21	$c = 0,7 \text{ mg/m}^3$	35	$c = 0,67 \text{ mg/m}^3$
<i>U</i> erweitert mittlere Konz. 2	22	$c = 0,35 \text{ mg/m}^3$		
<i>U</i> erweitert niedrige Konz.	21	$c = 0,071 \text{ mg/m}^3$	22	$c = 0,33 \text{ mg/m}^3$

Für das beschriebene Messverfahren ergaben sich erweiterte Messunsicherheiten von 21 bis 22 % für den Messbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des Grenzwertes bei einer 2 Stunden dauernden Probenahme. Die erweiterten Messunsicherheiten für den Messbereich der Hälfte bis zum Doppelten des Kurzzeitwertes bei einer 15 Minuten dauernden Probenahme liegen zwischen 22 und 35 %.

10.4 Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze erfolgte aus einer äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung gemäß DIN 32645 (DIN 2008) im Bereich von 1,2 bis 6,5 µg/ml.

Die ermittelte absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,5 µg/ml. Da diese sehr niedrig und für das Verfahren zur Überprüfung des AGW nicht erforderlich ist, wird diese auf 5 µg/ml festgelegt. Unter Berücksichtigung des Extraktionsvolumens von 5 ml ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze für den Schichtmittelwert bei einem Probeluftvolumen von 1200 Litern von 0,021 mg/m³ bzw. 0,06 mg/m³ bei 420 Litern und für den Kurzzeitwert bei einem Probeluftvolumen von 150 Litern von 0,17 mg/m³.

10.5 Lagerfähigkeit

Die Lagerstabilität der beaufschlagten imprägnierten Quarzfaserfilter ist bei Raumtemperatur bei einer Dotiermenge von 884 µg (vgl. Tabelle 4) für 2 Wochen gewährleistet, die aufgearbeiteten Probelösungen und Standards sind bei Raumtemperatur 2 Wochen stabil.

10.6 Selektivität

Anionen wie Fluorid, Bromid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat stören die Analyse nicht. Die Methansulfonsäure lässt sich chromatographisch gut trennen (Abbildung 2).

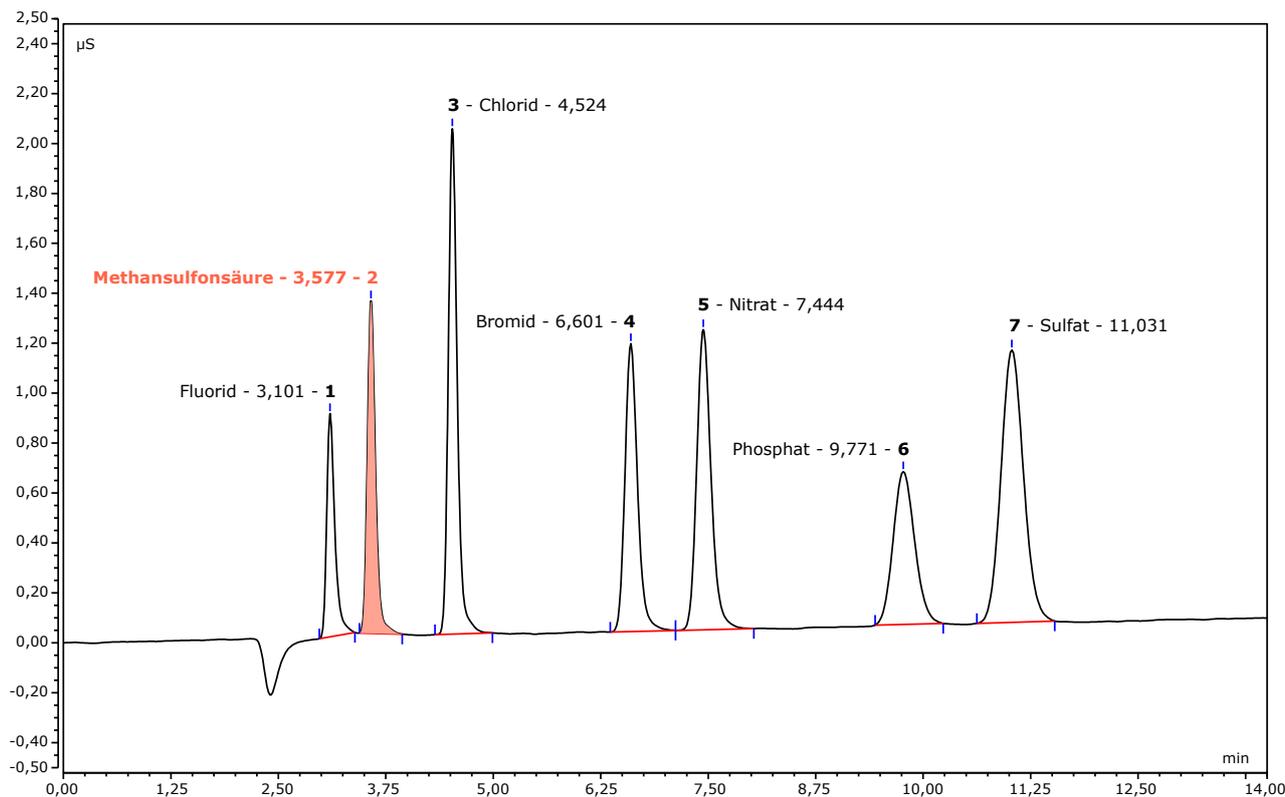


Abb. 2 Beispielchromatogramm für die chromatographische Trennung von Methansulfonsäure (11,8 ppm), Fluorid (1,5 ppm), Chlorid (5 ppm), Bromid (10 ppm), Nitrat (10 ppm), Phosphat (15 ppm) und Sulfat (10 ppm)

Blindwerte werden durch die parallel zur Probenaufbereitung hergestellten Field Blanks berücksichtigt. Die Blindwerte in Filtern bzw. Eluenten lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Methansulfonsäure in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von $0,7 \text{ mg/m}^3$. Durch Verwendung eines imprägnierten Filters sollte sowohl die als Aerosol als auch als Dampf vorliegende Methansulfonsäure am Filter gebunden werden. Das Messverfahren ist auch geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde nicht untersucht, alle Versuche wurden bei Raumtemperatur und ca. 40 % Luftfeuchte durchgeführt. Bei deutlich davon abweichenden Bedingungen wird empfohlen, den Einfluss der Luftfeuchte zu prüfen.

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) (2022) 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=4, abgerufen am 13 Okt 2022
- 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 (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 a) 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>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 b) DIN EN ISO 13137:2021-07 – Entwurf. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO/DIS 13137:2021); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 13137:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3264917>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 c) DIN EN ISO 23861:2021-10 – Entwurf. Luft am Arbeitsplatz – Als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegender chemischer Arbeitsstoff – Anforderungen an die Bewertung von Messverfahren mit Sammlern (ISO/DIS 23861:2021); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 23861:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3281633>
- IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (2021) Methansulfonsäure. GESTIS-Stoffdatenbank. <https://gestis.dguv.de/data?name=036430>, abgerufen am 03 Nov 2022
- Riediger G (2001) Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub). IFA-Arbeitsmappe – Sachgruppe 6 – IFA-Probenahmeverfahren (3010). DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung), Hrsg. Berlin: Erich Schmidt-Verlag. https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/IFA-AM_3010, abgerufen am 08 Okt 2020
- RÖMPP-Redaktion, Jahn U (2019) Methansulfonsäure. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-13-01671>, abgerufen am 24 Jan 2023