

Benzoessäure – Bestimmung von Benzoessäure in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-DAD)

Luftanalysen-Methode

Keywords

Benzoessäure; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; Diodenarray-Detektion; HPLC-DAD; Quarzfaserfilter; Silicagel

G. Dragan¹

R. Hebisch^{2,*}

A. Frenzen³

L. Nitschke³

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, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Deutsche Forschungsgemeinschaft, Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund*
- ³ *Methodenprüfung, Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), Pfarrstraße 3, 80538 München*
- 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

The working group “Air Analyses” of the German Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area (MAK Commission) developed and verified the presented analytical method. This analytical method permits the determination of benzoic acid [65-85-0] 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 0.5 mg/m³. Sampling is performed using a flow-regulated pump to draw a defined volume of air through a binder-free quartz fibre filter followed by a sorbent tube filled with silica gel. The volumetric flow rate is 1 l/min and the sampling duration is 2 hours (which corresponds to a sampling volume of 120 l). The collected benzoic acid is extracted with methanol and subsequently analysed by means of high-performance liquid chromatography using diode array detection. Quantitative determination is based on a multiple-point calibration function. For an air sample volume of 120 litres, the relative limit of quantification (LOQ) is 0.0023 mg/m³. The mean recovery is 96.3% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.05 to 1 mg/m³ is 18%.

Citation Note:

Dragan G, Hebisch R, Frenzen A, Nitschke L, Hartwig A, MAK Commission. Benzoessäure – Bestimmung von Benzoessäure in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-DAD). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2024 Jun;9(2):Doc040. https://doi.org/10.34865/am6585d9_2or

Manuskript abgeschlossen:
01 Apr 2022

Publikationsdatum:
28 Jun 2024

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	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektion (HPLC-DAD)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 1,0\text{--}1,8\%$ Erweiterte Messunsicherheit: $U = 18\%$ in einem Bereich von $0,05\text{--}1\text{ mg/m}^3$ und $n = 6$
Bestimmungsgrenze:	28 ng/ml absolut $0,0023\text{ mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von 120 l und einer Probenahmedauer von 2 h
Wiederfindung:	$\eta = 98\text{--}103\%$
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 2 h Probeluftvolumen: 120 l Volumenstrom: 1 l/min Für Kurzzeitmessungen: 15 min; 1 l/min

2 Stoffbeschreibung

Benzoesäure [65-85-0]

Benzoesäure (siehe [Abbildung 1](#)) ist ein farbloser Feststoff mit charakteristischem Geruch (Molmasse $122,1\text{ g/mol}$, Schmelzpunkt $122\text{ }^\circ\text{C}$, Siedepunkt $249\text{ }^\circ\text{C}$, Dichte $1,32\text{ g/cm}^3$). Benzoesäure wird industriell als Biozid, als Konservierungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie (E 210) und als Weichmacher verwendet (ECHA 2022).

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von Benzoesäure [65-85-0] beträgt $0,5\text{ mg/m}^3$ mit der Spitzenbegrenzungskategorie II und Überschreitungsfaktor 4 (AGS 2023). Der MAK-Wert liegt bei $2,0\text{ mg/m}^3$ für die einatembare Fraktion (E-Staub) und $0,5\text{ mg/m}^3$ für die alveolengängige Fraktion (A-Staub) (DFG 2023). Der Kurzzeitwert ist in der MAK- und BAT-Werte-Liste für den E-Staub mit der Spitzenbegrenzungskategorie I und dem Überschreitungsfaktor 2 und für den A-Staub mit Spitzenbegrenzungskategorie II und dem Überschreitungsfaktor 4 angegeben (DFG 2023). Benzoesäure ist in der TRGS 900 und der MAK- und BAT-Werte-Liste als Dampf-Partikel-Gemisch vermerkt, d. h. sie kann sowohl partikulär als auch dampfförmig in der Luft am Arbeitsplatz vorliegen. Bei der Probenahme muss ein Probenahmegerät eingesetzt werden, das sowohl die einatembare Staubfraktion als auch die Dämpfe simultan erfasst (AGS 2023; DFG 2023). Wenn die Benzoesäurekonzentration im E-Staub größer als 1 mg/m^3 ist oder der MAK-Wert von 2 mg/m^3 für die Bewertung der E-Staub-Fraktion herangezogen werden soll, muss die Probe verdünnt werden, damit die Analyse im validierten Konzentrationsbereich liegt (siehe [Abschnitt 7](#)).

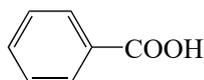


Abb. 1 Strukturformel von Benzoesäure

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung des Gehaltes an Benzoesäure in der Luft am Arbeitsplatz in der einatembaren Staubfraktion im Bereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des AGW von $0,5 \text{ mg/m}^3$ (AGS 2023).

Zur Probennahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein kombiniertes Probenahmesystem gesaugt, das aus einem bindemittelfreien Quarzfaserfilter und einem Sorptionsröhrchen (Silicagel) besteht. Der mit Benzoesäure beaufschlagte Quarzfaserfilter und der Inhalt des Silicagelröhrchens, sowie ggf. das Verbindungsschlauchstück werden zusammen in ein Braunglasgefäß überführt, mit Methanol überschichtet und geschüttelt. Die Bestimmung erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Diodenarray-Detektion (DAD). Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden.

Die Methode ist ebenfalls für die Bestimmung von Benzoaten in der Luft am Arbeitsplatz geeignet. Eine analytische Unterscheidung verschiedener Benzoate und von Benzoesäure ist jedoch nicht möglich.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe zur personengetragenen und stationären Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 1 l/min (z. B. GilAir Plus, Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Personengetragenes Gefahrstoff-Probenahmesystem (PGP) für die einatembare Fraktion (GSP) (z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- PGP-Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm (z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Quarzfaserfilter (bindemittelfrei), $\text{Ø } 37 \text{ mm}$ (z. B. MN QF-10, Fa. Macherey-Nagel GmbH, 52355 Düren oder vergleichbare Qualität)
- Sorptionsröhrchen gefüllt mit Silicagel (z. B. Supelco ORBO 506 Activated Silica Gel (45/60) 300/150 mg, $8 \times 75 \text{ mm}$, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Durchflussmesser (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen)

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Reinstwasseranlage (z. B. Millipore-Q-Gradient mit Elix 3UV, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Variable Kolbenhubpipetten, $10\text{--}100 \text{ }\mu\text{l}$ und $100\text{--}1000 \text{ }\mu\text{l}$ (z. B. Reference 2, Fa. Eppendorf SE, 22366 Hamburg)
- Flaschenaufsatz-Dispenser, $1\text{--}10 \text{ ml}$ (z. B. Dispensette S analog, Fa. Brand GmbH + CO KG, 97877 Wertheim)
- Glasschneider (z. B. Supelco, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- 10-ml -Braunglasgefäße mit Schraubdeckel (z. B. Fa. CS-Chromatographie GmbH, 52379 Langerwehe)
- Labor-Kompaktschüttler (z. B. Kompaktschüttler KS 14 A control, Fa. Edmund Bühler GmbH, 72411 Bodelshausen)
- Messkolben, 50 ml , Glas mit Glasstopfen (z. B. Fa. Brand GmbH +CO KG, 97877 Wertheim)
- Spritzenvorsatzfilter, Porengröße $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{Ø } 25 \text{ mm}$ (z. B. Chromafil RC, Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe)
- Einmalspritzen, 5 ml , aus Polyethylen
- Analysenwaage (z. B. XPE-20S Delta Range, Fa. Mettler-Toledo GmbH, 35396 Gießen)
- Pinzette (z. B. Fa. Plano GmbH, 35578 Wetzlar)

- Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit Diodenarray-Detektor (z. B. HPLC 20 Nexera XR mit SPD-M20A prominence diode array detector, Fa. Shimadzu Deutschland GmbH, 47269 Duisburg)
- Automatischer Probengeber (z. B. SIL-20AC XR, Fa. Shimadzu Deutschland GmbH, 47269 Duisburg)
- C18-Säule, Länge: 250 mm; Innendurchmesser: 2,1 mm; Partikelgröße: 5 µm (z. B. MZ-PAH 5 µm 250 × 2,1 mm, MZ-Analysentechnik GmbH, 55129 Mainz)
- Mikroliterspritze, 50 µl (z. B. Hamilton Bonaduz AG, Bonaduz, Schweiz)

4.2 Chemikalien

- Benzoesäure, 99 % (z. B. Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Salicylsäure, 99 % (z. B. Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe)
- Phosphorsäure, 85 % (z. B. Fa. Merck KGaA, 64271 Darmstadt)
- Methanol, ≥ 99,9 % (z. B. Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Acetonitril (ACN), HPLC ultra gradient grade (z. B. Rotisolv, Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe)
- Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C)

4.3 Lösungen

Unter Verwendung der in [Abschnitt 4.2](#) aufgeführten Chemikalien werden folgende im Kühlschrank bei +4 °C für mindestens 3 Monate haltbare Lösungen hergestellt:

Stammlösung 1: (3,0 mg Benzoesäure/ml in Methanol)

150 mg Benzoesäure werden eingewogen und in einen 50-ml-Messkolben überführt. Anschließend wird der Kolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Durch Verdünnungen der Stammlösung 1 werden die folgenden Arbeitslösungen gewonnen:

Arbeitslösung 1: 10:1 Verdünnung der Stammlösung 1 (300 µg Benzoesäure/ml in Methanol)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml Methanol vorgelegt. Anschließend werden 5 ml der Stammlösung 1 hinzugeben und mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt.

Arbeitslösung 2: 10:1 Verdünnung der Arbeitslösung 1 (30 µg Benzoesäure/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml Acetonitril (ACN) vorgelegt. Anschließend werden 5 ml der Arbeitslösung 1 hinzugeben und mit ACN auf 50 ml aufgefüllt.

Arbeitslösung 3: 10:1 Verdünnung der Arbeitslösung 2 (3,0 µg Benzoesäure/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml ACN vorgelegt. Anschließend werden 5 ml der Arbeitslösung 2 hinzugeben und mit ACN auf 50 ml aufgefüllt.

Arbeitslösung 4: 10:1 Verdünnung der Arbeitslösung 3 (0,30 µg Benzoesäure/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml ACN vorgelegt. Anschließend werden 5 ml der Arbeitslösung 3 hinzugeben und mit ACN auf 50 ml aufgefüllt.

4.4 Kalibrierstandards

Kalibrierstandards werden durch Verdünnungen der Arbeitslösungen in ACN entsprechend dem in [Tabelle 1](#) aufgeführten Pipettierschema in 2-ml-Gläschen hergestellt.

Tab. 1 Pipettierschema zur Herstellung und resultierende Konzentrationen der Kalibrierstandards

Arbeitslösung	Konzentration Arbeitslösung [µg BAc/ml]	Volumen Arbeitslösung [µl]	Volumen ACN [µl]	Konzentration Kalibrierstandard [µg BAc/ml]	Masse pro 5 µl Injektion [ng BAc]
4	0,30	500	500	0,15	0,75
4	0,30	1000	0	0,30	1,5
3	3,0	200	800	0,60	3,0
3	3,0	333	667	1,0	5,0
3	3,0	467	533	1,4	7,0
3	3,0	667	333	2,0	10
3	3,0	1000	0	3,0	15
2	30	133	867	4,0	20
2	30	200	800	6,0	30
2	30	280	720	8,4	42
2	30	400	600	12	60

BAc: Benzoesäure

4.5 Kontrolllösungen

Qualitätskontrollproben werden als Vergleichsstandards durch Verdünnung der Stammlösung 1 und der Arbeitslösung 1 hergestellt und regelmäßig im Analysenlauf überprüft. Mit Hilfe eines Autosamplers werden 5 µl der aufgearbeiteten Probe in den Hochleistungsflüssigkeitschromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert. Die Qualitätskontrollproben werden wie folgt hergestellt:

Kontrolllösung 1: für 0,1 AGW (6,0 µg Benzoesäure in 10 ml Extraktionslösung bzw. 3,0 ng pro Injektion)

In ein 10-ml-Gefäß aus Braunglas werden mit einer Dispensette 10 ml Methanol dosiert, im Anschluss mit einer Mikroliterspritze 20 µl der Arbeitslösung 1 dotiert und geschüttelt.

Kontrolllösung 2: für 1 AGW (60 µg Benzoesäure in 10 ml Extraktionslösung bzw. 6,0 ng pro Injektion)

In ein 10-ml-Gefäß aus Braunglas werden mit einer Dispensette 10 ml Methanol dosiert, im Anschluss mit einer Mikroliterspritze 20 µl der Stammlösung 1 dotiert und geschüttelt.

Kontrolllösung 3: für 2 AGW (120 µg Benzoesäure in 10 ml Extraktionslösung bzw. 60 ng pro Injektion)

In ein 10-ml-Gefäß aus Braunglas werden mit einer Dispensette 10 ml Methanol dosiert, im Anschluss mit einer Mikroliterspritze 40 µl der Stammlösung 1 dotiert und geschüttelt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist.

Der bindemittelfreie Quarzfaserfilter wird in den GSP-Sammelkopf eingesetzt, ein Adsorptionsröhrchen (Silicagel) wird auf einer Seite mit dem GSP-Sammelkopf mittels eines Schlauchstücks und auf der anderen Seite mit einer Pumpe verbunden. Das Adsorptionsröhrchen muss abstandslos mit dem GSP-Sammelkopf verbunden werden. Dies ist nötig, um Verluste durch Sorption an dem Schlauchstück zu vermeiden. Ist eine abstandslose Verbindung nicht möglich, muss der Verbindungsschlauch mit analysiert werden. Mit Hilfe der durchflusstabilisierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 1 l/min durch das kombinierte Probenahmesystem (GSP/Silicagelröhrchen)

gesaugt. Bei zwei Stunden Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 120 l. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Nach 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 2023 a). Der beaufschlagte Quarzfaserfilter wird mit einer Pinzette in ein 10-ml-Braunglasgefäß überführt. Die Silicagelröhrchen werden aufgebrochen und der Inhalt der Röhrchen (inklusive Kontrollschicht) ebenfalls in ein 10-ml-Braunglasgefäß überführt. Gegebenenfalls sollte auch das Schlauchstück zwischen GSP-Sammelkopf und Silicagelröhrchen in ein 10-ml-Braunglasgefäß überführt werden. Danach werden alle Gefäße (Filter und Silicagel, ggf. Schlauchstück) mit jeweils 10 ml Methanol befüllt. Die luftdicht verschlossenen Gefäße werden bei Raumtemperatur 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.

5.2 Probenaufbereitung

Im Labor werden die Gefäße mit den Sammelmedien und ggf. dem Schlauchstück für mindestens 1 Stunde bei 200 rpm geschüttelt. Die Extrakte werden filtriert und ein Aliquot in 2-ml-Gläschen überführt. Die Gläschen werden in einem Autosampler platziert; die Extrakte werden der HPLC-Analyse zugeführt.

Die Blindprobe („Field Blank“) wird analog zu dem gesammelten Proben aufbereitet und analysiert.

Es wird empfohlen, zusätzlich einen Reagenzienblindwert („Lab Blank“) zu bestimmen.

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät:	HPLC-Anlage mit DAD und automatischem Probengeber, z. B. HPLC 20 Nexera XR, Shimadzu Deutschland GmbH
Trennsäule:	C18, MZ-PAH, ID 2,1 mm, L 250 mm, Partikelgröße 5 μm
Säulentemperatur:	25 °C
Detektor:	Diodenarray-Detektor
Lampe:	D ₂
Wellenlänge:	230 nm
Mobile Phase:	30 Vol.-% Acetonitril, 70 Vol.-% Reinstwasser, zzgl. 2 g Phosphorsäure (85 %) pro Liter
Flussrate:	0,15 ml/min
Injektionsvolumen:	5 μl
Laufzeit:	15 min

Unter den angegebenen Bedingungen hat Benzoesäure eine Retentionszeit von ca. 9,6 Minuten.

7 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung werden jeweils 5 μl der nach [Abschnitt 5.2](#) aufbereiteten Proben in den Hochleistungsflüssigkeitschromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert. Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so sind geeignete Verdünnungen in Methanol

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

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die unter [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierstandards entsprechend den [Abschnitten 6](#) und [7](#) analysiert und die ermittelten Peakflächen gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen. Die Kalibrierfunktion ist im untersuchten Konzentrationsbereich in der Regel linear.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion sind arbeitstäglich Kontrollproben zu analysieren. Haben sich die analytischen Bedingungen geändert oder die Qualitätskontrolle gibt Anlass dazu, ist eine neue Kalibrierung zu erstellen.

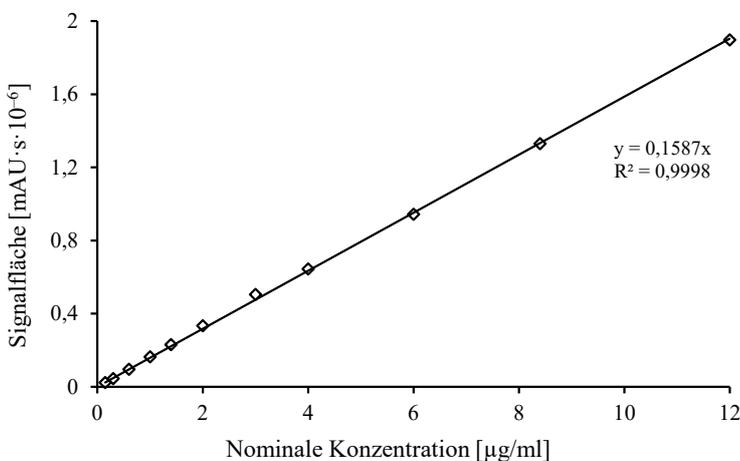


Abb. 2 Kalibrierfunktion von Benzoesäure

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentration an Substanzname in der Luft in Arbeitsbereichen erfolgt mithilfe der von der Datenauswerteinheit ermittelten Konzentration in der Messlösung. Aus den Konzentrationen in der Messlösung werden unter Berücksichtigung der Wiederfindung und des gesammelten Luftvolumens die Konzentrationen der untersuchten Benzoesäure in der Luft in Arbeitsbereichen nach [Gleichung 1](#) wie folgt berechnet:

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

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration von Benzoesäure in der Luftprobe in mg/m³
- c Konzentration an Benzoesäure in der Messlösung in µg/ml
- c_{Blind} Konzentration des Blindwertes in µg/ml
- V Volumen der Probelösung in l
- V_{Luft} Probeluftvolumen in m³ (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer, hier 120 l)
- η Wiederfindung

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 (DIN 2021), DIN EN ISO 23861 (DIN 2023 b) und DIN 32645 (DIN 2008) ermittelt.

10.1 Präzision, Wiederfindung und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision und der erweiterten Messunsicherheit wurden jeweils sechs Quarzfaserfilter mit unterschiedlichen Massen an Benzoesäure dotiert (6 µg, 60 µg, 120 µg). Mit der Stammlösung 1 (3,0 mg/ml) wurden sechs Filter mit jeweils 20 µl (entspricht einem Gehalt von 60 µg) sowie sechs weitere Filter mit jeweils 40 µl (entspricht einem Gehalt von 120 µg) dotiert. Mit der Arbeitslösung 1 (0,30 mg/ml) wurden sechs Filter mit jeweils 20 µl (entspricht einem Gehalt von 6,0 µg) dotiert. Bei einem Probeluftvolumen von 120 l entsprechen diese Belegungen Luftkonzentrationen an Benzoesäure von 0,05 mg/m³, 0,5 mg/m³ und 1 mg/m³.

Hinter dem belegten Quarzfaserfilter wurde jeweils ein Sorptionsröhrchen gefüllt mit Silicagel angeordnet und dann für zwei Stunden Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min durch das kombinierte Probenahmesystem gesaugt. Anschließend wurden die Quarzfaserfilter und Sorptionsröhrchen gefüllt mit Silicagel getrennt voneinander allen Schritten der Aufbereitung und Analytik, wie in den Abschnitten 5, 6 und 7 beschrieben, unterworfen.

Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in Tabelle 2 aufgeführt sind. Die Präzisions- und Wiederfindungsdaten beziehen sich auf die Summe von Benzoesäure auf Filter und Silicagelröhrchen und ggf. dem Verbindungsschlauch. Die Verteilung von Benzoesäure zwischen Filter und Sammelröhrchen (Partikel- und Dampfphase) kann mit der untersuchten Konzentration variieren.

Tab. 2 Wiederfindung, Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit *U* für n=6 Bestimmungen

Dotierte Masse [µg]	Konzentration ^{a)} [mg/m ³]	Wiederfindung [%]	St. Abw. (rel.) [%]	Erw. Messunsicherheit <i>U</i> [%]
6	0,05	103,1	1,0	18
60	0,5	98,2	1,2	18
120	1	98,1	1,8	18

^{a)} die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 1 l/min

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Beiträge, die Unsicherheitskomponenten der Probenahme und die 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 ISO 21832 (DIN 2020) bestimmt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ erhält man die in Tabelle 2 angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren.

10.2 Einfluss der Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde bei Konzentrationen vom 0,1- und 2-Fachen des derzeit gültigen AGW bei relativen Luftfeuchten von ca. 40 und 75 % untersucht. Dabei konnte kein Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Summe von Benzoesäure auf Filter und Sammelröhrchen nachgewiesen werden. Die festgestellten Abweichungen auf die Wiederfindung (Summe von Partikel und Dämpfe) lagen deutlich unter 5 %.

10.3 Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze erfolgte gemäß DIN 32645 (DIN 2008) anhand einer 11-Punkt-Kalibrierung im niedrigen Konzentrationsbereich von 30–300 ng/ml und einem Injektionsvolumen von 5 µl. Die ermittelte absolute Bestimmungsgrenze beträgt 28 ng/ml oder 0,0023 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 120 Litern (1 l/min und 2 h Probenahmedauer).

10.4 Kapazität des Probenahmesystems

Zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens des eingesetzten Probenahmesystems wurden Benzoesäure-Konzentrationen entsprechend dem zweifachen AGW dotiert. Danach wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur Luft mit einer relativen Luftfeuchte von ca. 75 % durch das Probenahmesystem gesaugt. Es wurde für eine Flussrate von 1 l/min auch nach 3 h kein Durchbruch nachgewiesen. Die Wiederfindung (Summe aus Filter und Sammelröhrchen) lag bei 94,6 %.

10.5 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden je sechs Quarzfaserverfilter mit Benzoesäure-Konzentrationen entsprechend dem 0,1-, 1- und 2-fachen des AGW dotiert. Danach wurde für 2 Stunden Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min durch das Probenahmesystem gesaugt. Die Filter und die Inhalte der Sorptionsröhrchen wurden in 10-ml-Braunglasgefäße überführt, mit 10 ml Methanol überschichtet und diese für 4 Wochen lang verschlossen im Kühlschrank gelagert. Anschließend wurden die Extrakte gemäß den Abschnitten 5, 6 und 7 aufgearbeitet und analysiert.

Die mittlere Wiederfindung für die Summe aus Filter und Sammelröhrchen nach 4 Wochen Lagerung im Kühlschrank betrug 100,4 % (0,1 AGW), 99,9 % (1 AGW) und 98,8 % (2 AGW).

10.6 Selektivität

Das Analysenverfahren mittels HPLC ist unter den angegebenen Arbeitsbedingungen spezifisch und robust. Es konnten keine Störungen beobachtet werden. Eine chromatographische Unterscheidung zwischen Benzoesäure und Salicylsäure ist gewährleistet (Abbildung 3).

Eine analytische Unterscheidung zwischen Benzoesäure und weiteren Benzoaten (z.B. Natriumbenzoat) ist nicht möglich. Beide Stoffe/Stoffgruppen bilden in wässriger Lösung das Benzoat-Anion durch Dissoziation. Dadurch ist eine Unterscheidung unmöglich.

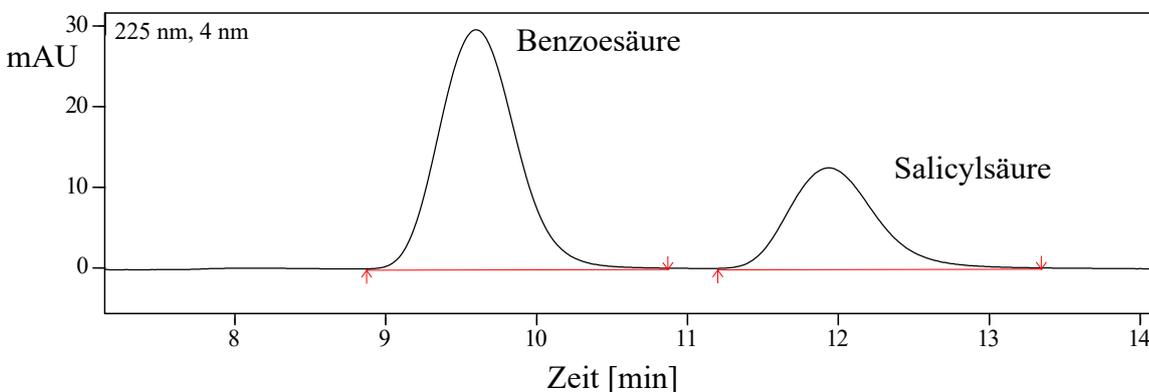


Abb. 3 Beispielchromatogramm für die Trennung von Benzoesäure und Salicylsäure mittels HPLC

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Benzoesäure in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des derzeit gültigen AGW von 0,5 mg/m³. Das Messverfahren ist auch geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen. Die Methode ist ebenfalls für die Bestimmung von Benzoaten in der Luft am Arbeitsplatz geeignet. Eine analytische Unterscheidung verschiedener Benzoate und von Benzoesäure ist jedoch nicht möglich.

Für eine Messung von Benzoesäure an Arbeitsplätzen ist ein kombiniertes Probenahmesystem für Dampf-Partikel-Gemische erforderlich. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass Benzoesäure während der Probenahme von Filtern verdampfen kann. Nach 2 Stunden Probenahme wurden ca. 60 % der abgeschiedenen Benzoesäure (bei 2 AGW; 1 mg/m³) auf den Sorptionsröhrchen gefüllt mit Silicagel wiedergefunden.

Grundsätzlich sind alle Arbeitsbedingungen, insbesondere Probenaufbereitung und Analysebedingungen, an das jeweils verwendete HPLC-Messgerät anzupassen.

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) (2023) 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=3, abgerufen am 23 Nov 2023
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2023) MAK- und BAT-Werte-Liste 2023. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 59. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2023_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: DIN Media. <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: DIN Media. <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: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2023 a) DIN EN ISO 13137:2023-01. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2022); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2022. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3365024>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2023 b) DIN EN ISO 23861:2023-02. 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 23861:2022. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3369591>
- ECHA (2022) Benzoic acid (CAS Number 65-85-0). Substance infocard, last updated 18 Nov 2022. <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.000.562>, abgerufen am 02 Jun 2023