

Messverfahren zur Bestimmung von Kühlschmierstoffen und sonstigen komplexen Kohlenwasserstoffgemischen in der Luft

1 Grundlagen des Messverfahrens

Das hier beschriebene Verfahren ist zur Kontrolle der Einhaltung des Standes der Technik für Kühlschmierstoffe (KSS) und sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische (KKG) in der Luft am Arbeitsplatz in der einatembaren Fraktion (E-Fraktion) geeignet.

Mit diesem Verfahren wird der Gehalt an KSS und sonstigen KKG als Summe aus Dampf und Aerosol am Arbeitsplatz erfasst und danach analytisch bestimmt. Die Probenahme kann ortsfest oder personengetragen mittels eines speziell für KSS und sonstige KKG verwendeten Probenahmesystems (Gesamtstaub-/Gasprobenahmesystem – GGP) erfolgen. Die Nebel werden als einatembare Fraktion auf einem Glasfaserfilter abgeschieden und die Dämpfe auf einer XAD-2-Polymerharzmatrix adsorbiert.

Polymerharze sind als Sammelphase gut geeignet, wie auch Versuche der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle (DGMK) mit XAD-2 gezeigt haben. Organische Polymere wie XAD haben jedoch einen recht hohen Blindwert, der erst durch eine Vorbehandlung mit Ethanol und Tetrachlorethen beseitigt werden muss.

Eine absolute Nachweisgrenze bzw. Bestimmungsgrenze kann nicht ermittelt werden, da diese von der Empfindlichkeit/Zusammensetzung des verwendeten additivierten Kohlenwasserstoffgemisches abhängig ist. Nichtwassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische haben durch ihren höheren Mineralölanteil ein größeres Signal, sind somit empfindlicher und haben eine kleinere Nachweis- und Bestimmungsgrenze, als wassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische. Für nichtwassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische liegen die aus den Kalibrierungen ermittelten Nachweisgrenzen zwischen 0,001 und 0,003 mg/ml und die daraus ermittelten Bestimmungsgrenzen zwischen 0,003 und 0,011 mg/ml, was – bezogen auf ein Probenahmevolumen von 0,42 m³ – 0,07 bis 0,26 mg/m³ entspricht. Für wassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische liegen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aufgrund des geringeren Mineralölanteils höher. Die Methode für wassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische befindet sich zurzeit in der Ausarbeitung. Diese Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden mit der Fertigstellung nachgetragen.

2 Messprinzip

Das Messverfahren [1] beruht auf der infrarotspektroskopischen Bestimmung der CH-Valenzschwingungen von Kohlenwasserstoffverbindungen. Wie die Beispiele eines Mineralöls für die Spektroskopie und eines herkömmlichen wassermischbaren KSS (s. Abbildung 1) zeigen, haben Kohlenwasserstoffgemische in diesem Bereich vier Banden bei 2956 cm⁻¹, 2927 cm⁻¹, 2872 cm⁻¹ und 2857 cm⁻¹.

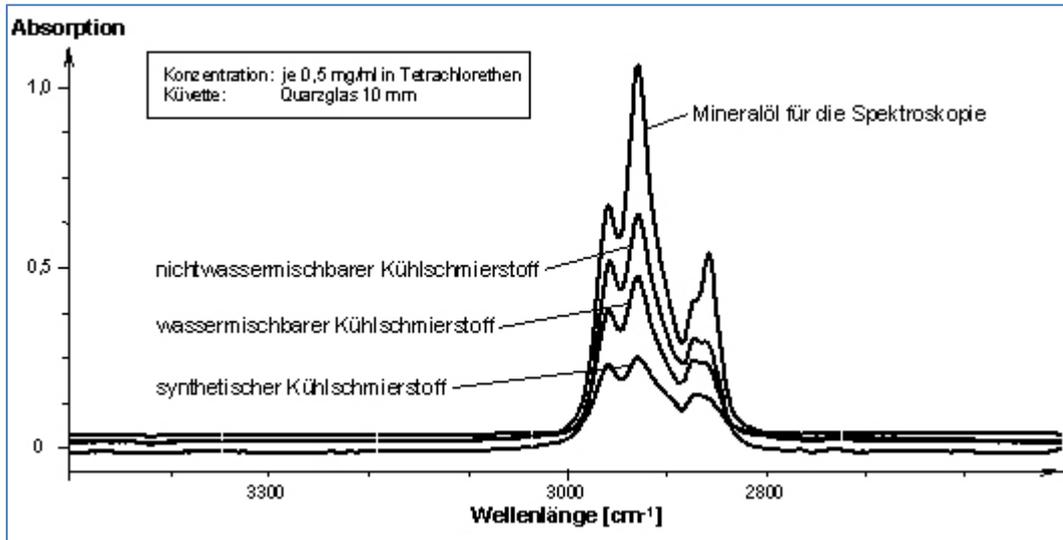


Abbildung 1: Infrarotspektren ausgewählter KSS und eines Mineralöls für die Spektroskopie

Die Lage der Banden ist charakteristisch für alle Verbindungen, die über CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen verfügen. Somit ist die hier beschriebene Methode nicht spezifisch für KSS und sonstige KKG; alle organischen Stoffe, die über CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen verfügen, werden miterfasst. Im Rahmen der Probenahme ist daher sicherzustellen, dass keine Beeinflussungen durch andere organische Stoffe wie z. B. kühlenschmierstofffremde Mineralöle oder Lösemittel vorliegen. Im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung an Arbeitsplätzen an denen Tätigkeiten mit KSS und sonstigen KKG durchgeführt werden, muss stets eine intensive Ermittlung möglicher Beeinflussungen durch Fremdquellen (siehe Messstrategie) erfolgen. Hierfür muss zu jeder Messung auf additierte Kohlenwasserstoffgemische ein Aktivkohleröhrchen zur Ermittlung von Querbeeinflussungen mitgezogen werden. Ohne dieses ist eine Querbeeinflussung durch andere Kohlenwasserstoffverbindungen nicht auszuschließen und das Ergebnis wird als aliphatische Kohlenwasserstoffe ausgewiesen.

3 Geräte

3.1 Geräte und Hilfsmittel für die Probenahme

Nähere Informationen zu den bei der Probenahme einzusetzenden Geräten enthält die IFA-Arbeitsmappe „Messung von Gefahrstoffen“ (Sachgruppe 6).

- geeignete Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger [2]
- Probenahmesystem GGP mit zylindrischem Rohr aus Kunststoff mit einem Innendurchmesser von 1,5 cm und einer Länge von 7 cm (gefüllt mit 3 g XAD-2-Polymerharz, verschlossen mit Metallsieben und Polyethylenkappen)
- Glasfaserfilter 37 mm in Filterkapsel
- Polyethylenbeutel

3.2 Geräte für Probenvorbereitung und Bestimmung

Die in dieser Liste genannten Glasgeräte werden in der Spülmaschine sowie mit destilliertem Wasser gereinigt und ggf. im Trockenschrank getrocknet

- Gewinde-Schraubgläser, 30 ml, Schraubkappen mit PTFE-kaschierten Septen
- Kolbenhubpipetten, Volumenbereich 30 bis 300 µl, 100 bis 1000 µl und 1 bis 5 ml
- Dispenser 1 bis 10 ml
- Erlenmeyerkolben mit Schliff, Nennvolumen 100 und 1000 ml
- Messkolben, Nennvolumen 5 ml, 10 ml, 20 ml und 100 ml
- Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer mit Datenauswertesystem
- 10-mm-Quarzglasküvetten
- 10-ml-Glasspritze mit Luer-Anschluss
- Laborsieb, Maschenweite 0,5 mm
- Nutsche
- Saugflasche 1000 ml
- Rundfilter und Faltenfilter
- Glaspulvertrichter

4 Chemikalien

- Tetrachlorethen (PER) Emplura (reinst) zur Aufarbeitung des XAD-2
- Tetrachlorethen (PER) Uvasol zur Elution des XAD-2 und der Glasfaserfilter
- Amberlite XAD-2, Korngröße 0,2 bis 0,9 mm
- Ethanol zur Beseitigung des Blindwertes vom XAD-2
- Natriumsulfat p. A. zum Trocknen von Kalibrierlösungen von wassermischbaren KSS

5 Probenahmeverfahren und -bedingungen

Das Probenahmeverfahren für KSS und sonstige KKG basiert auf dem IFA-Probenahmesystem für Konzentrationsmessungen im Atembereich der Beschäftigten (Personengetragenes Gefahrstoff-Probenahmesystem – PGP). Bei dem für KSS verwendeten Probenahmesystem GGP (Gesamtstaub-Gasprobenahme) als eine Variante des PGP werden die Dämpfe und Aerosole durch einen Probenahmekopf für einatembare Stäube erfasst.

5.1 Probenträgerherstellung

Es gibt mittlerweile eine Bezugsquelle für gereinigtes XAD-2-Adsorberharz. Bei Reinigung im eigenen Labor ist folgendermaßen zu verfahren:

Von neuem XAD-2-Adsorberharz, das eine Korngröße von 0,2 bis 0,9 mm besitzt, müssen die Feinanteile vorab abgetrennt werden. Das Harz wird bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend werden die Anteile < 0,5 mm über ein Laborsieb abgetrennt. Es wird anschließend zweimal für je eine Stunde mit jeweils frischem Ethanol absolut p. a. in einem 1-l-Erlenmeyerkolben im Ultraschallbad behandelt (40 °C, 60 % Beschallung). Durch zahlreiche Versuche wurde ermittelt, dass Ethanol p. a. sich als bestes Extraktionsmittel eignet. Die einzelnen Ergebnisse wurden dokumentiert.

Zur Trocknung wird das gereinigte XAD-2 über Nacht stehen gelassen und anschließend 24 Stunden bei 60 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Danach werden ca. 200 g XAD-2 in einem 1-l-Schliffenmeyerkolben mit ca. 600 ml PER überschichtet und eine Stunde in ein Ultraschallbad bei 50 °C zur Reinigung gestellt. Danach wird das XAD-2 über einen 125-mm-Rundfilter (Blauband) abgesaugt. Dieser Vorgang wird viermal wiederholt. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Übergangsstück (mit Olive) verschlossen. Der Hahn sollte geöffnet sein, um einen Überdruck zu vermeiden. Die Dämpfe sind in den Abzug zu leiten.

Anschließend wird das gereinigte XAD-2 im Abzug über Nacht stehengelassen und danach bei 60 °C im Umlufttrockenschrank für mindestens fünf Tage getrocknet.

Gebrauchtes XAD-2 wird wie neues XAD-2 behandelt, nur der Vorgang des Beschallens im Ultraschallbad mit Ethanol entfällt.

Vor der Verwendung ist der Blindwert der Charge zu überprüfen.

5.2 Standard-Probenahmebedingungen

Tabelle 1 enthält bindende Vorgaben für die Probenahme bei Luftmessungen auf KSS und sonstige KKG.

Tabelle 1: Probenahmebedingungen für personenbezogene und ortsfeste Messung

Probenahmebedingungen	
Probenahmesystem	GGP
Probenträgercodierung	549
Mindestprobenahmedauer	2 Stunden
Luftvolumenstrom	3,5 l/min
Probenträger	Filterkapsel mit Glasfaserfilter (37 mm Ø) 3 g XAD-2 in Kunststoff- oder Glaskartusche
Lagerung	vor der Probenahme: 4 Wochen nach der Probenahme: 10 Tage

5.3 Vorbereitung der Probenträger

Das Glasfaserfilter wird in die Filterkapsel eingesetzt und mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen. 3 g XAD-2 werden in die Kunststoffkartuschen gefüllt und mit den Spezialsieben verschlossen.

Anschließend werden die XAD-2-Kartuschen mit Polyethylenkappen verschlossen und gemeinsam mit den Filterkapseln in einen Polyethylenbeutel, der mit Codenummern versehen ist, zum Versand bereitgestellt. Die so hergestellten Probenträger sind vier Wochen haltbar.

5.4 Durchführung der Probenahme

Vor einer Messung auf KSS bzw. sonstige KKG sollte eine Messstrategie erarbeitet werden. Hierbei können die Dokumente „[Messstrategie](#)“ und „[Hilfen für die Expositionsbeurteilung](#)“ helfen.

Die Filterkapsel und die Kunststoffkartusche werden geöffnet, in den Probenhalter GGP eingesetzt und mit der durchflussstabilisierten Pumpe verbunden. Pumpe und Probenhalter werden während der Messung an der Person oder ortsfest verwendet.

Bei Messungen an der Person ist der Probenhalter im Atembereich anzubringen. Der Volumenstrom während der Probenahme beträgt 210 l/h für eine Probenahmedauer von zwei Stunden.

Nach der Probenahme werden die Filterkapsel und die Kartusche aus dem Probenhalter entnommen, mit den dafür vorgesehenen Kappen verschlossen und dem IFA zugesandt.

6 Analytische Bestimmung

Die analytische Bestimmung erfolgt nach den Arbeitsbedingungen in Tabelle 2.

Tabelle 2: Arbeitsbedingungen Gaschromatograph

Arbeitsbedingungen	
Küvette	10-mm-Quarzglasküvette
Spektren-Addition	16-fach
Probenvolumen	10 ml
Messbereich der integralen Extinktion	3000 bis 2800 cm^{-1}
Auflösung	4 cm^{-1}
Aufnahmemessbereich	4000 bis 2200 cm^{-1}

6.1 Probenaufarbeitung

Filter und XAD-2-Adsorberharz werden getrennt in 30-ml-Schraubdeckelgläser gegeben (s. Abbildung 2) mit jeweils 10 ml Tetrachlorethen (Uvasol) überschichtet und verschlossen (s. Abbildung 3). Zur Extraktion werden die Proben im Kühlschrank gelagert. Nach mindestens 16 Stunden wird die Probelösung auf Raumtemperatur gebracht und abschließend geschüttelt. Mit einer 10-ml-Spritze wird die Lösung aus dem Glas aufgezogen und – bei Bedarf über einen Vorsteckfilter – direkt in die IR-Küvette überführt und vermessen (s. Abbildung 4).



Abbildung 3: Probengläschen



Abbildung 4: Überschichten mit 10 ml Tetrachlorethen



Abbildung 5: Umfüllen in die IR-Küvette

6.2 Kalibrierung

Da in der Praxis eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffgemischen mit unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt wird, ist mit dem am jeweiligen Arbeitsplatz verwendeten Kohlenwasserstoffgemisch zu kalibrieren. Als Kalibrierstandard wird das Kohlenwasserstoffkonzentrat verwendet. Bei wassermischbaren additivierten Kohlenwasserstoffgemischen ist darauf zu achten, dass das Konzentrat verwendet wird und nicht die am Arbeitsplatz verwendete Emulsion oder Lösung. Für die Dokumentation ist es erforderlich, das zugehörige Sicherheitsdatenblatt mitzuschicken.

Wassermischbare Kohlenwasserstoffgemische sind in der Regel nicht vollständig in Tetrachlorethen löslich. Zur Kalibrierung wird dann der in Tetrachlorethen lösliche Anteil verwendet. Sollte das wassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemisch nicht in Tetrachlorethen löslich sein, wird keine Analyse und somit auch keine Kalibrierung vorgenommen. In diesem Fall ist eine Beurteilung anhand der enthaltenen Additive in Erwägung zu ziehen, um eine Beurteilung der Exposition vornehmen zu können. Um zu klären, ob das verwendete Kohlenwasserstoffgemisch löslich in Tetrachlorethen ist, kann eine Probe des Kohlenwasserstoffgemisches vorab ins Labor geschickt werden.

Bei nichtwassermischbaren Kohlenwasserstoffgemischen treten keine Probleme auf, sie lösen sich vollständig in Tetrachlorethen. Hier kann bei gegebener Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffgemisches die repräsentative Kalibrierung für nichtwassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische verwendet werden.

Ist es nicht möglich, eine Kalibrierprobe zu entnehmen oder das Konzentrat zu erhalten, kann zur Auswertung der Proben eine repräsentative Kalibrierung für wassermischbare additivierte sowie nichtwassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische verwendet werden.

Im IFA liegen mehr als 2000 Kalibrierungen für alle Kühlschmierstofftypen vor. Aus jeweils ca. 120 aktuellen Kalibrierungen für wassermischbare und nichtwassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische wurden zwei repräsentative Kalibrierungen berechnet. Diese können verwendet werden, falls es nicht möglich ist, ein Konzentrat des verwendeten Kohlenwasserstoffgemisches zu besorgen. Diese repräsentativen Kalibrierungen werden stetig kontrolliert, erweitert und ggf. angepasst.

6.3 Herstellung der Kalibrierlösungen

Für die Kalibrierungen wird eine Stammlösung des am Arbeitsplatz verwendeten Kohlenwasserstoffgemisches verwendet. Die Soll-Konzentration beträgt 1 mg/ml. Hierfür werden in einen 100-ml-Messkolben 100 ± 5 mg eingewogen und mit Tetrachlorethen (Uvasol) aufgefüllt. Zur weiteren Verwendung wird die Lösung in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff überführt.

Bei wassermischbaren, additivierten Kohlenwasserstoffgemischen kann durch enthaltenes Wasser eine Trübung entstehen. Diese Trübung lässt sich durch die Behandlung mit drei bis vier Löffeln Natriumsulfat und anschließende Filtration beseitigen.

In Tabelle 3 sind die Volumina für die Kalibrierungen dargestellt. Es wurde eine 10-Punkt-Kalibrierung im niedrigen Bereich angesetzt (Kalibrierung 1). Diese dient zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten. Zusätzlich wurde eine zweite 10-Punkt-Kalibrierung im hohen Konzentrationsbereich angesetzt (Kalibrierung 2). Hier muss ggf. der Konzentrationsbereich angepasst werden, wenn die Extinktion einen Wert von 2 überschreitet. In der Routine wird eine 5-Punkt-Kalibrierung verwendet (s. Tabelle 4).

Die Kalibrierlösungen werden in den 30-ml-Schraubgefäßen angesetzt. Dafür werden die entsprechenden Volumina von Tetrachlorethen (Uvasol) und der angesetzten Stammlösung jeweils auf Filter bzw. XAD gegeben. Es wird also immer eine Kalibrierung bezogen auf den Filter und auf das XAD angesetzt.

Tabelle 3: Übersicht über die zu erstellenden Kalibrierlösungen

Nr.	Kalibrierung 1			Kalibrierung 2		
	V _{Stammlösung} [ml]	V _{PER} [ml]	β (KSS) [mg/ml]	V _{Stammlösung} [ml]	V _{PER} [ml]	β (KSS) [mg/ml]
1	0,1	9,9	0,01	1	9	0,01
2	0,2	9,8	0,02	2	8	0,02
3	0,3	9,7	0,03	3	7	0,03
4	0,4	9,6	0,04	4	6	0,04
5	0,5	9,5	0,05	5	5	0,05
6	0,6	9,4	0,06	6	4	0,06
7	0,7	9,3	0,07	7	3	0,07
8	0,8	9,2	0,08	8	2	0,08
9	0,9	9,1	0,09	9	1	0,09
10	1,0	9,0	1	10	0	1

Tabelle 4 : Übersicht über die zu erstellenden Kalibrierlösungen für Routinemessungen

Nr.	V _{Stammlösung} [ml]	V _{PER} [ml]	β (KSS) [mg/ml]
1	0,2	9,8	0,02
2	1,5	8,5	0,1
3	2,5	7,5	0,3
4	3,5	6,5	0,4
5	5	5	0,5

6.4 Durchführung der Kalibrierung

Die Volumina von PER und Stammlösung werden jeweils auf 3 g XAD-2-Adsorberharz und auf ein Glasfaserfilter gegeben und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Die Lösung wird mit einer Spritze aufgezogen und in die IR-Küvette zur Messung überführt.

7 Messung

Die Proben werden wie die Kalibrierstandards unter den genannten Bedingungen (s. Tabelle 2) gemessen. Proben müssen verdünnt werden, wenn die Extinktion einen Wert von 2 überschreitet. Die Ausarbeitung der Methode hat gezeigt, dass die Kalibrierungen bei Extinktionen unter 2 linear sind.

Typische Verdünnungen in 5-ml-, 10-ml- oder 20-ml-Messkolben sind 1:10, 1:20 oder 1:40. Für diese Verdünnungen werden immer 500 µl der zu verdünnenden Probe in die zuvor genannten Messkolben pipettiert und mit Tetrachlorethen (Uvasol) aufgefüllt.

8 Berechnung des Analyseergebnisses

Wichtig: Von der aktuellen XAD-Charge muss das Blindwert-Spektrum aufgenommen werden und von den unverdünnten Proben subtrahiert werden.

Bei der infrarotspektroskopischen Bestimmung der Dampf- und Aerosolkonzentration des Kohlenwasserstoffgemisches in der Luft in Arbeitsbereichen sind von der integralen Extinktion der Probe die Blindwerte des Lösemittels und des Adsorbens abzuziehen.

Für den Dampfanteil erhält man folgende Berechnungsformel:

$$\Delta E = E - E_{bl1} - E_{bl2}$$

Dabei bedeuten:

ΔE gemessene Extinktion, vermindert um die Blindwerte für Lösemittel und XAD-2
 E_{bl1} Blindwert für Lösemittel
 E_{bl2} Blindwert für XAD-2

Da die binderfreien Glasfaserfilter zu keinem Blindwert führen, reduziert sich die Berechnungsformel beim Aerosolgehalt zu:

$$\Delta E = E - E_{bl1}$$

Bei computergesteuerten FTIR-Spektrometern erfolgt die Subtraktion der integralen Extinktion über die Subtraktion der Spektren des Lösemittels und des XAD-2-Probenspektrums.

Die Berechnung der Massenkonzentration ρ erfolgt mithilfe der Kalibrierfunktion bezogen auf das verwendete Kohlenwasserstoffgemisch:

$$\rho = \frac{(\Delta E - b)}{k_l * V_z} * V$$

mit

ρ Massenkonzentration von KSS in der Raumluft in mg/m³
 b Ordinatenabschnitt aus der Kalibrierfunktion
 k_l spezifischer, kohlenwasserstoffabhängiger Responsefaktor in ml/mg
 V Lösemittelvolumen in ml
 V_z Probeluftvolumen in m³

9 Ergebnisangabe

Das Ergebnis wird mit einer Nachkommastelle, aber mit maximal zwei signifikanten Ziffern angegeben. In Tabelle 5 sind Beispiele zur Erläuterung der Vorgehensweise aufgeführt.

Tabelle 5: Beispiele für die Ergebnisabgabe

Analysenergebnis β (KSS)/(mg/ml)	Ergebnisangabe β (KSS)/(mg/ml)
0,118	0,12
1,543	1,5
21,73	22

Bei Analysenergebnissen unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens erfolgt die Ergebnisangabe für den Aerosolanteil sowie die Summe aus Dampf und Aerosol folgendermaßen:

$$\beta(\text{KSS}) < 0,5 \text{ mg/m}^3$$

Für die Festlegung von Schutzmaßnahmen kann häufig eine Unterscheidung nach Dämpfen und Aerosolen hilfreich sein. Ist der Anteil an Aerosolen im Summenwert vergleichsweise hoch, so kann dies auf eine nicht ausreichende Erfassung der Emissionen hindeuten. Überwiegt dagegen der Dampfanteil, so kann dies ein Hinweis auf zu hohe Nachverdampfungen im gesamten Arbeitsbereich sein oder es werden über die Abscheideranlage Dämpfe in den Arbeitsbereich zurückgeführt. Im Rahmen der Arbeitsbereichsanalyse ist daher der Aerosolanteil von Bedeutung, er sollte in der Ergebnisübersicht immer enthalten sein.

10 Verfahrenskenndaten

Aufgrund der Vielzahl der verwendeten Kohlenwasserstoffgemische ist es nicht möglich, für jedes einzelne Kohlenwasserstoffgemisch Verfahrenskenndaten zu ermitteln. Daher wurden vier nichtwassermischbare additivierte Kohlenwasserstoffgemische mit unterschiedlichem Mineralölanteil zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten verwendet. Sobald die Ausarbeitung für wassermischbare Kohlenwasserstoffgemische fertiggestellt ist, werden diese nachgetragen.

10.1 Verfahrenskenndaten der Grundkalibrierungen

Es wurden zwei 10-Punkt-Kalibrierungen im Arbeitsbereich von 0,01 bis 0,1 mg/ml und 0,1 bis 1,0 mg/ml durchgeführt. Die Auswertung der Kalibrierung ergab lineare Kalibrierfunktionen mit den folgend genannten Kenngrößen. Die Ermittlung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze erfolgt nach DIN 32645 [3]. Die Berechnung erfolgt für einen relativen Vertrauensbereich von 25 % mit 99 %-iger statistischer Sicherheit. Die Zahlenwerte wurden auf der Grundlage einer 10-Punkt-Kalibrierung im Bereich 0,01 bis 0,1 mg/ml berechnet.

10.2 Präzision im Mindestmessbereich

Zur Überprüfung der Präzision wurden Lösungen mit definierten Kühlschmierstoffmengen hergestellt und auf die Filter dotiert. Nachdem über einen Zeitraum von zwei Stunden 0,42 m³ Luft über den Probeträger gezogen worden war, wurden diese wie beschrieben aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind den Tabellen zu den Verfahrenskenndaten zu entnehmen (Tabellen 6 bis 9).

Tabelle 6: Verfahrenskennndaten KSS mit Flammpunkt ca. 130 °C

Kenndaten	Filter	XAD
Kalibrierfunktionstyp	linear	linear
Arbeitsbereich	0,01 bis 0,1 mg/ml	0,01 bis 0,1 mg/ml
Nachweisgrenze	0,002 mg/ml	0,003 mg/ml
Erfassungsgrenze	0,003 mg/ml	0,006 mg/ml
Bestimmungsgrenze	0,006 mg/ml entspricht 0,14 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)	0,011 mg/ml entspricht 0,26 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)
Verfahrensvariationskoeffizient (der Kalibrierung 0,01 bis 0,1 mg/l)	1,0 %	1,9 %
Ermittelt als Summe von Filter und XAD:		
Präzision im Mindestmessbereich (0,1 bis 2 GW)	$V_x = 3,4 \%$ bei $\beta = 1 \text{ mg/m}^3$ $V_x = 0,86 \%$ bei $\beta = 10 \text{ mg/m}^3$ $V_x = 1,7 \%$ bei $\beta = 20 \text{ mg/m}^3$	
Wiederfindung	100,4 %	
Lagerfähigkeit	14 Tage bei Raumtemperatur ohne Konzentrationsverlust	
BG-Gesamtverfahren	0,5 mg/m ³ (Filter und XAD)	

Tabelle 7: Verfahrenskennndaten KSS mit Flammpunkt > 195 °C

Kenndaten	Filter	XAD
Kalibrierfunktionstyp	linear	linear
Arbeitsbereich	0,01 bis 0,1 mg/ml	0,01 bis 0,1 mg/ml
Nachweisgrenze	0,001 mg/ml	0,002 mg/ml
Erfassungsgrenze	0,002 mg/ml	0,005 mg/ml
Bestimmungsgrenze	0,004 mg/ml entspricht 0,10 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)	0,008 mg/ml entspricht 0,19 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)
Verfahrensvariationskoeffizient (der Kalibrierung 0,01 bis 0,1 mg/l)	0,6 %	1,5 %
Ermittelt als Summe von Filter und XAD:		
Präzision im Mindestmessbereich (0,1 bis 2 GW)	$V_x = 4,1 \%$ bei $\beta = 0,5 \text{ mg/m}^3$ $V_x = 1,7 \%$ bei $\beta = 1 \text{ mg/m}^3$ $V_x = 1,9 \%$ bei $\beta = 10 \text{ mg/m}^3$ $V_x = 2,4 \%$ bei $\beta = 20 \text{ mg/m}^3$	
Wiederfindung	100,0 %	
Lagerfähigkeit	14 Tage bei Raumtemperatur ohne Konzentrationsverlust	
BG-Gesamtverfahren	0,5 mg/m ³ (Filter und XAD)	

Tabelle 8: Verfahrenskennndaten „Sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische“ (KKG Teil 4 – Gruppe B)
 → jetzt KSS

Kenndaten	Filter	XAD
Kalibrierfunktionstyp	linear	linear
Arbeitsbereich	0,01 bis 0,1 mg/ml	0,01 bis 0,1 mg/ml
Nachweisgrenze	0,001 mg/ml	0,001 mg/ml
Erfassungsgrenze	0,003 mg/ml	0,002 mg/ml
Bestimmungsgrenze	0,006 mg/ml entspricht 0,14 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)	0,003 mg/ml entspricht 0,07 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)
Verfahrensvariationskoeffizient (der Kalibrierung 0,01 bis 0,1 mg/l)	0,9 %	0,5 %
Ermittelt als Summe von Filter und XAD:		
Präzision im Mindestmessbereich (0,1 bis 2 GW)	V _x = 1,7 % bei β = 1 mg/m ³ V _x = 2,4 % bei β = 10 mg/m ³ V _x = 1,3 % bei β = 20 mg/m ³ V _x = 1,7 % bei β = 40 mg/m ³	
Wiederfindung	101,0 %	
Lagerfähigkeit	14 Tage bei Raumtemperatur ohne Konzentrationsverlust	
BG-Gesamtverfahren	0,5 mg/m ³ (Filter und XAD)	

Tabelle 9: Verfahrenskennndaten „Sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische“ (KKG Teil 4 – Gruppe A)

Kenndaten	Filter	XAD
Kalibrierfunktionstyp	linear	linear
Arbeitsbereich	0,01 bis 0,1 mg/ml	0,01 bis 0,1 mg/ml
Nachweisgrenze	0,002 mg/ml	0,001 mg/ml
Erfassungsgrenze	0,004 mg/ml	0,002 mg/ml
Bestimmungsgrenze	0,007 mg/ml entspricht 0,17 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)	0,005 mg/ml entspricht 0,12 mg/m ³ (bei 2 h; 0,42 m ³)
Verfahrensvariationskoeffizient (der Kalibrierung 0,01 bis 0,1 mg/l)	1,1 %	0,8 %
Ermittelt als Summe von Filter und XAD:		
Präzision im Mindestmessbereich (0,1 bis 2 GW)	V _x = 1,1 % bei β = 10 mg/m ³ V _x = 0,88 % bei β = 125 mg/m ³	
Wiederfindung	101,0 %	
Lagerfähigkeit	14 Tage bei Raumtemperatur ohne Konzentrationsverlust	
BG-Gesamtverfahren	0,5 mg/m ³ (Filter und XAD)	

10.3 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsraten wurden im Zuge der Ermittlung der Präzision im Mindestmessbereich mit berechnet (s. Tabellen 6 bis 9).

10.4 Lagerung

Vor der Probenahme sind die versiegelten Probenträger vier Wochen haltbar. Nach der Beaufschlagung sollten die Proben innerhalb von zehn Tagen dem IFA zugesandt werden, damit sie mit PER beaufschlagt werden können.

10.5 Messunsicherheit der Methode

Die Messunsicherheit der Methode wurde nach DIN EN 482 [4] berechnet. Die Berechnungsformel für erweiterte Messunsicherheit nach EN 482 gilt für Gase, Dämpfe und einatembare Aerosole. Zunächst wurden die Einzelbeträge für die Dampf- und die Aerosolprobenahme berechnet und abschließend die Messunsicherheit über beide Teilprobenträger berechnet (s. Tabelle 10).

$$u_c = \sqrt{\sum_n^1 u_n^2}$$

mit

u_c kombinierte Standardmessunsicherheit (combined standard uncertainty)
 u_n Einzelkomponenten der Messunsicherheit

und

$$U = 2 * u_c$$

wobei U für die erweiterte Messunsicherheit (expanded uncertainty) steht.

Tabelle 10: Erweiterte Messunsicherheit

Konzentration in mg/m ³	Erweiterte Messunsicherheit ¹⁾ [%]
0,12	30,6
1,20	28,5
10,00	27,3

¹⁾ Die Berechnung erfolgte in Anlehnung an das im Projektreport BC/CEN/ENTR/000/2002-16 „Analytical methods for chemical agents“ beschriebene Verfahren.

11 Literatur

- [1] Messverfahren für Gefahrstoffe: Kühlschmierstoffe (Kennzahl 7750). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 19. Lfg. XI/97. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 2011 – Losebl.-Ausg., www.ifa-arbeitsmappedigital.de
- [2] Anforderungen an Pumpen für die Probenahme von Gefahrstoffen an Arbeitsplätzen (Kennzahl 0260). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 27. Lfg. X/01. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 2011 – Losebl.-Ausg.
- [3] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe (06.12). Beuth, Berlin 2012
- [4] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (11.08), Beuth, Berlin 2008