

Abschlussbericht

„Entwicklung und Evaluierung eines automatisierten, praxisorientierten Messverfahrens zur Bestimmung der Permeation von Stoffgemischen und Produkten (Zubereitungen) durch persönliche Schutzausrüstung (PSA), wie Chemikalienschutzhandschuhe, -schuhe und -kleidung“

Projekt-Nr.: 617.0-FF0269

Laufzeit: 10/2006 - 12/2010

gefördert durch: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV)

Durchführung: BG BAU - Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft
Hildegardstr. 29/30
10715 Berlin

Projektleiter: Herr Dipl.-Ing Univ. B. Arenz

Bericht: 01/2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Permeation	5
2.1	offener Kreislauf	6
2.2	geschlossener Kreislauf	6
2.3	Anwendung	7
3	SPME	9
3.1	Prinzip	9
3.2	Probenahmedauer	10
3.3	SPME-Beschichtungen	11
3.4	Agitation	12
3.5	Salzeffekt	12
4	Anforderungen an das Messverfahren	13
5	Aufbau des Messsystems	15
5.1	räumliche Anordnung der Probenahme	15
5.2	Messzelle	16
5.3	Autosampler	18
5.4	Faserwechsler	20
5.5	GC/MS-System	21
5.5.1	Gaschromatograph	21
5.5.2	Massenspektrometer	21
6	Quantifizierung	24
6.1	Kalibrierung	24
6.2	Aktualisierung vorhandener Kalibrierungen	25
6.3	Faser-Abgleich	26
6.4	Arbeiten mit Korrekturfaktoren	26
6.5	Literaturdaten (Verwendung von Daten Dritter)	27
6.6	Ermittlung der Nachweisgrenze	28
7	Auswertung der Permeations-Messdaten	29
7.1	Flächenbestimmung	29
7.1.1	klassische Methode	29
7.1.2	variable Methode	29
7.1.3	gezielte Suche in komplexen Stoffgemischen	29
7.2	Darstellung der Messergebnisse	30
7.2.1	quantitative Darstellung	30
7.2.2	relative Darstellung	31
7.3	Anwendung der Bewertungskriterien	32
7.3.1	Permeationsrate	32
7.3.2	Erster Nachweis	32
7.3.3	Time-lag-Verfahren	32
8	Evaluierung	34
8.1	Probenahmedauer	34
8.2	Präzision	35
8.3	Vergleichsmessungen	36
8.3.1	Einzelstoff	36
8.3.2	Stoffgemisch	37
9	Anwendung des Messverfahrens	40
9.1	Abbeizer, Dichlormethan-haltig	41

9.2	Abbeizer, Dichlormethan-frei	43
9.3	Naturstoffe - Knoblauch	45
9.4	Kohlenwasserstoff-Gemisch - gezielte Stoffauswahl	47
9.5	Kohlenwasserstoff-Gemisch	48
9.6	Epoxidharze	50
9.7	PAK-haltige Beschichtungen	53
9.8	Sanitärdesinfektionsmittel	55
9.9	Desinfektionsmittel	58
9.10	Handschuhallergene	61
9.10.1	Direkte Identifikation	61
9.10.2	Indirekte Identifikation	62
9.10.3	Nachweis mittels SPME-GC/MS	62
9.10.4	Anwendung	62
9.10.5	Fazit	63
9.11	Erfahrungen aus den Praxisanwendungen	64
10	Permeationsuntersuchungen an Produkten - Arbeitsschritte	65
11	Standardisierung der Permeationsmessungen	68
11.1	Standardisierung der Analytik	69
11.1.1	allgemeine Festlegungen für die gaschromatographische Trennung.....	69
11.1.2	Temperaturprogramme	69
11.1.3	Injektor	70
11.1.4	Massenspektrometrische Detektion	70
11.2	Standardisierung der Probenahme	72
11.2.1	Sammelmedium	72
11.2.2	Probenahmedauer	72
11.2.3	Abfolge der Probenahme	73
12	Zusammenfassung	78
Anhang 1: Vorstellungen und Veröffentlichungen.....		87
Anhang 2: Eingesetzte Geräte.....		88
Anhang 3: Beispiel für eine Standardmethoden-Programmierung.....		90
Anhang 4: Beispiel für ein Chronos-Protokoll		91
Anhang 5: Stoffparameter.....		92
Anhang 6: untersuchte Handschuhallergene.....		100

1 Einleitung

In allen Berufszweigen wird eine Vielzahl von Produkten eingesetzt, deren Inhaltsstoffe nach technischen Gesichtspunkten ausgewählt wurden. Enthalten die Produkte Gefahrstoffe oder gefährliche Zubereitungen, so geht von diesen bei Hautkontakt eine Gefährdung für den Anwender aus. Um den direkten Hautkontakt zu unterbinden, werden persönliche Schutzausrüstungen (PSA) wie Chemikalienschutzhandschuhe, -schuhe und -schutzkleidung eingesetzt.

Für die Auswahl geeigneter Materialien ist es notwendig, die maximale Tragedauer und eine mögliche Wiederverwendbarkeit der PSA unter den auftretenden Arbeitsbedingungen zu kennen.

Ein wesentliches Kriterium ist die Permeation der Stoffe. In sog. Permeationsuntersuchungen werden die Durchbruchzeiten der Stoffe bestimmt, d. h. es wird die Zeitdauer ermittelt, bis die Stoffe von der Außenseite der PSA auf deren Innenseite gelangen. Für die Bestimmung des Durchbruchs werden Grenzwerte herangezogen, die anhand von vorgegebenen Kriterien und Normen festgelegt wurden. Diese Zeiten hängen sowohl von den eingesetzten Stoffen als auch vom PSA-Material, dessen Schichtdicke, der Temperatur und den Arbeitsbedingungen ab. Die üblicherweise eingesetzten Permeations-Messverfahren sind darauf ausgelegt, für Einzelstoffe (zumeist Lösemittel, Säuren und Laugen) unter Laborbedingungen die jeweiligen Durchbruchzeiten zu bestimmen. Die für die Prüfungen herangezogenen Normen sind dabei für den technischen Vergleich verschiedener Schutzhandschuh- (DIN EN 374-3 [1]) oder Schutzkleidungs-Produkte (EN ISO 6529 [2]) untereinander ausgelegt.

Die praxisgerechte Bestimmung der maximalen Tragedauer anhand der Einzelstoffdaten wird dadurch erschwert, dass in der Praxis nicht nur andere Temperaturen in der PSA als in den Normen definiert auftreten, sondern auch üblicherweise nicht Einzelstoffe sondern Produkte eingesetzt werden, die aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten bestehen können, deren Zusammensetzung und Interaktion, wie z. B. das Mitreißen von unlöslichen Stoffen durch leicht lösliche Stoffe (carry-over-effect), nicht bekannt sind und somit unberücksichtigt bleiben [3-5].

Zudem ist die Bestimmung von schwerflüchtigen Stoffen – zu diesen gehören viele krebserzeugende, reizende und sensibilisierende Stoffe - mit den etablierten Verfahren zumeist nicht möglich. Hier müssen – sofern überhaupt verfügbar – (kosten- und zeitintensive) Spezialverfahren angewendet werden, die speziell auf die Stoffe zugeschnitten sind (z. B. [6 - 11]).

Darüber hinaus ist derzeit eine Kontrolle der Schutzmaterialien selbst hinsichtlich der Inhaltsstoffe und der oftmals als kritisch anzusehenden Hilfsmittel nur eingeschränkt möglich, so dass sich ein Nachweis z. B. belasteter, oder ungenügend gereinigter PSA (Billigprodukte) oftmals schwierig gestaltet.

Für die Untersuchung der Permeation von Stoffgemischen und Produkten auf Membranen wurde vom Prüflabor der BG BAU ein auf der Anwendung der **SPME (solid phase microextraction)** [12, 13] und gaschromatographischer Trennung mit massenspektrometrischer Identifikation basierendes Messverfahren entwickelt, das im Rahmen des Forschungsvorhabens 617.0-FF0248 zur Untersuchung von Epoxidharzgemischen angewendet wurde [14].

Aufbauend auf diesen Erfahrungen und denen des IFA sollte im Rahmen des aktuellen Projektes das Verfahren vom derzeitigen wissenschaftlichen Niveau hin zur Praxisreife entwickelt und an geeigneten praktischen Beispielen verifiziert werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Automatisierung der Arbeitsschritte für Probenahme, Analytik und Auswertung gelegt.

2 Permeation

In Permeationsuntersuchungen wird ermittelt, welche Masse eines oder mehrerer Stoffe einen Prüfling (z. B. Membran, Schutzhandschuh-, Schutzkleidungs-Material) je Flächen- und Zeiteinheit durchdringen (sog. Permeationsrate).

Dazu wird der Prüfling in eine Messzelle eingesetzt, in der er zwei Kammern voneinander trennt. In der sog. Probenkammer wird die Außenseite des Prüflings den Stoffen ausgesetzt. Auf der der Innenseite des Prüflings zugewandten Seite befindet sich die sog. Sammelkammer, die mit einem Sammelmedium gefüllt ist, in dem sich die aus der Innenseite des Prüflings austretenden Stoffe lösen (siehe Abb. 1).

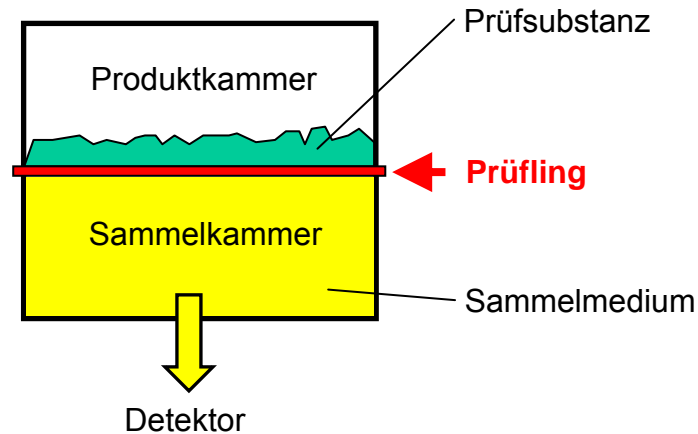


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Permeation-Messsystems

Mit Hilfe von direktanzeigenden Detektoren oder Probenahme-Analyseverfahren wird die Konzentration der Stoffe im Sammelmedium als Funktion der Zeit nach dem Auftragen der Stoffe auf der Außenseite bestimmt (siehe Abb. 2).

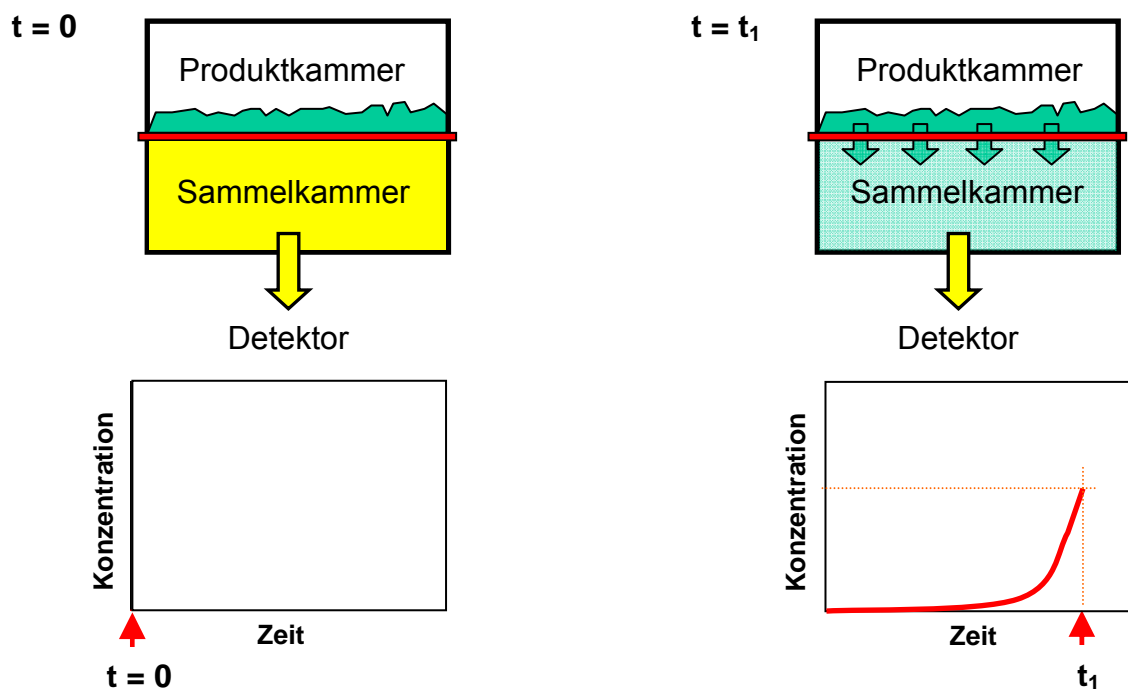


Abb. 2: Schematischer Ablauf einer Permeationsmessung

Es stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, die Konzentrationen in den Messzellen zu ermitteln und in die gesuchte Permeationsrate umzurechnen:

2.1 offener Kreislauf

Beim offenen Kreislauf (open loop) wird die Sammelkammer kontinuierlich mit dem Sammelmedium gespült und dieses anschließend in einen Detektor geleitet, der die Konzentrationen quasi kontinuierlich misst. Es erfolgt dabei keine Rückführung mehr in die Sammelkammer.

Dieses Verfahren wird üblicherweise verwendet, wenn PIDs (Photoionisationsdetektor) oder FIDs (Flammenionisationsdetektor) als Detektoren eingesetzt werden.

Die Permeationsrate P ist bei Anwendung des offenen Kreislaufes gemäß der folgenden Formel abhängig von der jeweils **aktuell gemessenen Konzentration C_i** , während die Membranfläche A und die Durchflussrate F vorgegeben werden [1].

$$\text{Gl. 1: } P = \frac{C_i * F}{A}$$

P : Permeationsrate [$\mu\text{g} * \text{cm}^2 * \text{min}^{-1}$]

C_i : gemessene Konzentration im Sammelmedium zum Zeitpunkt t_i

Flüssigkeiten: [$\mu\text{g}/\text{l}$]

Gase: [mg/m^3]

F : Durchflussrate des Sammelmediums [l/min]

A : exponierte Fläche der Membran [cm^2]

2.2 geschlossener Kreislauf

Beim **geschlossenen Kreislauf** (closed loop) wird der Sammelkammer der Messzelle während der Messungen

- kein Sammelmedium entnommen (z. B. in-situ Messung) oder
- die für die Messung entnommene Menge des Sammelmediums wieder zugeführt oder
- das Sammelmedium nach der Messung wieder in die Sammelkammer zurückgeleitet.

Dies entspricht in etwa den Verhältnissen, wie sie auch z. B. in einem Schutzhandschuh auftreten.

Die Permeationsrate wird bei Anwendung des geschlossenen Kreislaufes (in situ Messungen bzw. nur geringen Volumenänderungen) durch die **Änderung der Konzentrationen** zwischen zwei Messungen ($i-1$ und i) beschrieben, während das Volumen der Sammelkammer V und die Fläche der Membran A vorgegeben sind:

$$\text{Gl. 2: } P_i = \frac{(C_i - C_{i-1}) V}{(t_i - t_{i-1}) A}$$

i : Indexzahl, die jeder einzelnen Probe zugewiesen wird, beginnend mit $i = 1$ für die 1. Probe

t_i : Zeit, bei der die Probe i entnommen wurde [min]

2.3 Anwendung

Praktisch bedeutet dies, dass je nach angewendetem Verfahren in der Sammelkammer während einer Permeationsmessung ganz unterschiedliche Konzentrationen detektiert werden.

Um dies zu verdeutlichen, werden in den folgenden Berechnungen die Konzentrationen ermittelt, die sich bei einem konstanten Massefluss von $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ in den Sammelkammern bei Permeationsmessungen mit offenem und geschlossenem System in Abhängigkeit von der Zeit einstellen.

Für die Berechnung werden die Parameter der von uns verwendeten Messzellen zugrunde gelegt (Expositionsfläche der eingesetzten Membran: 13.3 cm^2 , Volumen der Sammelkammer: 0.045 l). Bei einer Permeationsrate von $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ würde also pro Minute die Masse von $13.3 \mu\text{g}$ durch die gesamte Membranfläche wandern.

Bei **offenem Kreislauf** stellt sich in der Sammelkammer folgende Konzentration ein [1]:

$$\text{Gl. 3: } C_i = \frac{P * A}{F}$$

Für die Berechnung wird neben den obigen Parametern ein fünffacher Wechsel des Sammelmediums berücksichtigt.

$$C_i = \frac{1 \mu\text{g} * \text{cm}^{-2} * \text{min}^{-1} * 13.3 \text{ cm}^2}{0.045 \text{ l} * 5 \text{ min}^{-1}}$$

$$\Rightarrow C_i = 59 \mu\text{g/l} \quad (\text{Flüssigkeit}) \\ = 59 \text{ mg/m}^3 \quad (\text{Gasphase})$$

C_i : aktuell gemessene Konzentration

F : 5-facher Wechsel des Sammelmediums in der Sammelkammer pro Minute = $0.045 \text{ l} * 5 = 0.225 \text{ l}$

Die Masse von $13.3 \mu\text{g}$ verteilt sich dabei aufgrund des fünffachen Wechsels des Sammelmediums innerhalb einer Minute auf insgesamt 225 ml , so dass sich eine Konzentration von 59 mg/m^3 ergibt.

Die eingestellte Konzentration ist dabei konstant, da sich ein Gleichgewicht zwischen dem Massefluss in die Sammelkammer und der kontinuierlichen Spülung des Sammelmediums einstellt.

Bei einem **geschlossenen Kreislauf** nimmt dagegen die Konzentration kontinuierlich mit der Zeit zu.

Im vorliegenden Fall wurde der Konzentrationsunterschied zwischen zwei Probenahmen berechnet, die im Abstand von einer Minute nacheinander erfolgen.

$$\text{Gl. 4: } (C_i - C_{i-1}) = \frac{(t_i - t_{i-1}) P A}{V}$$

$$(C_i - C_{i-1}) = \frac{1 \text{ min.} * 1 \mu\text{g} * \text{cm}^{-2} * \text{min}^{-1} * 13.3 \text{ cm}^2}{0.045 \text{ l}}$$

$$\Rightarrow \begin{aligned} C_i - C_{i-1} &= 296 \mu\text{g/l} && \text{(Flüssigkeit)} \\ &= 296 \text{ mg/m}^3 && \text{(Gasphase)} \end{aligned}$$

$(C_i - C_{i-1})$: Differenz der Konzentrationen zweier aufeinander folgender Probenahmen
 $(t_i - t_{i-1})$: Abstand zwischen zwei Probenahmen; hier: 1 Minute

Das bedeutet, dass sich mit jeder Minute die Konzentration in der Sammelkammer um den Wert von 296 mg/m^3 **erhöht**.

Der Faktor 5 ergibt sich durch das konstante Volumen des Sammelmediums von 45 ml gegenüber den 225 ml, die bei dem offenen Kreislauf durch die Sammelkammer strömen.

Der Unterschied wird um so größer, je größer die Intervalle zwischen den einzelnen Probenahmen sind.

Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Konzentrations-Einstellungen in der Sammelkammer bei offenem und bei geschlossenem Kreislauf bei konstantem Massefluss sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

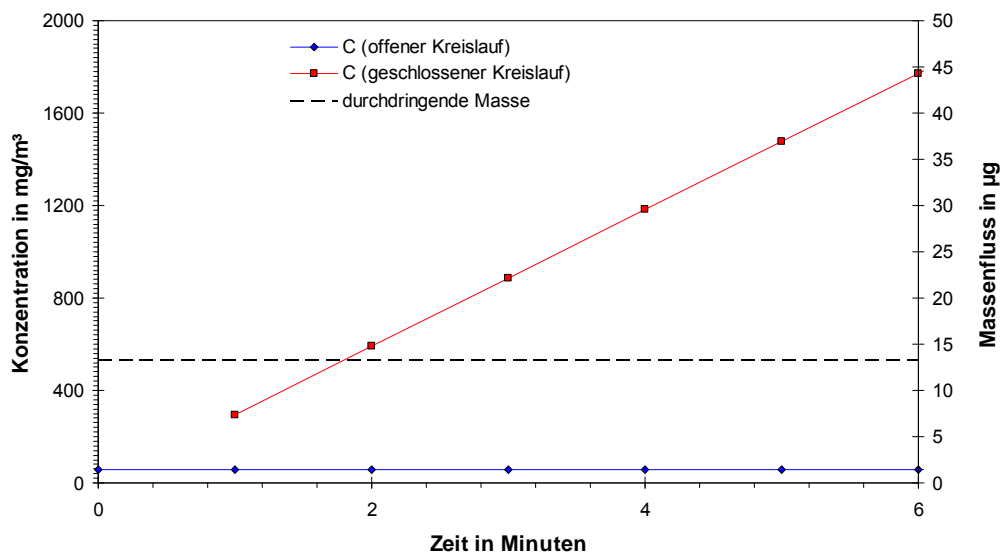


Abb. 3: Konzentrations-Zeit-Profile bei Messung mit offenem und geschlossenem Kreislauf.

Der zugrunde liegende Massefluss durch die Membran ist konstant (gestrichelte Linie)

3 SPME

Das im Rahmen des Projektes angewendete Verfahren zur Bestimmung von organischen Stoffgemischen basiert auf der Anwendung der SPME (solid-phase micro extraction = Festphasenmikroextraktion [12], einem Thermodesorptionssystem zur Sammlung der Stoffe aus der Sammelkammer einer Permeationsmesszelle. Die Detektion der Stoffe erfolgt im Anschluss mit Hilfe eines GC/MS-Systems.

3.1 Prinzip

Eine dünne Faser ist mit speziellen Polymeren beschichtet, in und an denen sich dampfförmige organische Stoffe aus wässrigen Lösungen oder aus der Luft sammeln. Diese Faser ist in der Kanüle eines Halters geführt, aus der der beschichtete Teil herausgeschoben werden kann. Die Menge der aufgenommenen Stoffe ist dabei proportional zur Konzentration der Stoffe und der Dauer der Probenahme: Je höher die Stoff-Konzentrationen sind und je länger die Faser exponiert wird, um so mehr Moleküle sammeln sich auf bzw. in der Faser („passive Probenahme“).

Die Extraktion ist dann abgeschlossen, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen Medium und Faserbeschichtung eingestellt hat. Dieses Gleichgewicht ist abhängig von der gewählten Substanz, der Konzentration, der Temperatur und dem Medium, aus dem gesammelt werden soll. Die SPME-Faser absorbiert/adsorbiert nur neutrale organische Moleküle. Gasförmige Stoffe (z. B. Luft), Wasser oder Ionen werden nicht bzw. nur in Spuren aufgenommen.

Da die Stoffe aus dem Medium ohne Beteiligung einer Probenahmepumpe zur Faser diffundieren, spricht man von passiver Probenahme.

Zur Analyse wird die Faser in den heißen Injektor eines Gaschromatographen eingeführt, in dem die Stoffe durch Erwärmung der Faser wieder desorbiert („Thermodesorption“) und anschließend analysiert werden. Dadurch wird die Faser von den Stoffen gereinigt und für eine erneute Probenahme wieder aktiviert.

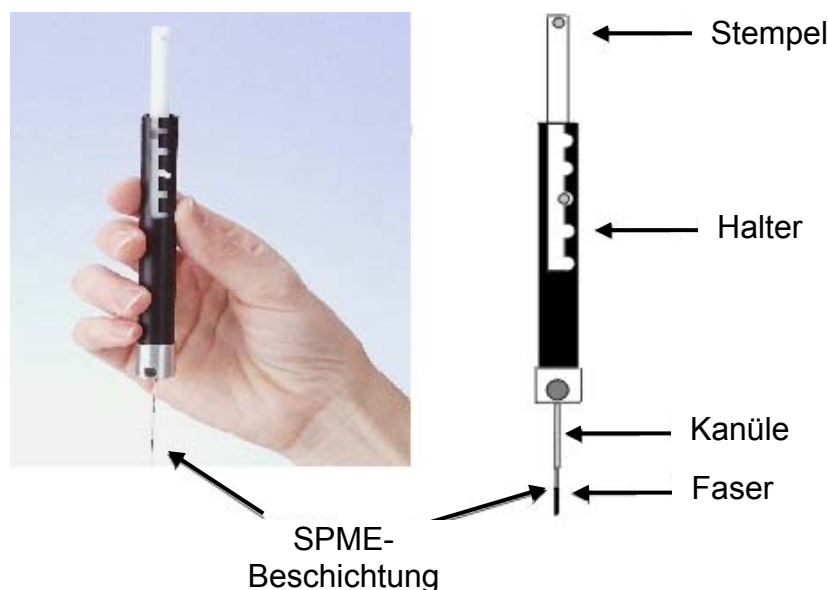


Abb. 4: SPME-Faser – Aufbau

Die SPME stellt eine Anreicherungstechnik dar: Die Analyten wandern aus der Umgebung zur Faser-Beschichtung und werden dort je nach Beschichtung ad- oder absorbiert. Diese Anreicherung findet so lange statt, bis das stoff- und beschichtungsspezifische Gleichgewicht erreicht ist.

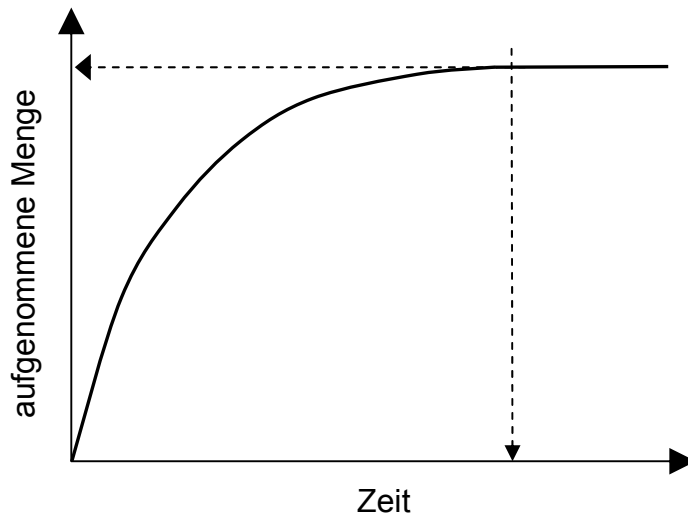


Abb. 5: zeitlicher Ablauf einer Probenahme mittels SPME
die gestrichelten Linien zeigen den Zeitpunkt und aufgenommene Stoffmenge bei Erreichen des Gleichgewichtszustands an

Der Verteilungskoeffizient K_{FS} dieses Zweiphasen-Gleichgewichts (d. h. das Verhältnis der Konzentrationen in der Beschichtung der SPME-Faser und dem Sammelmedium) liegt während der Probenahme auf Seiten der Beschichtung. So erreicht das Verhältnis der Konzentration in der SPME-Beschichtung zur Konzentration in der Gasphase oder wässrigen Lösung die Größenordnung von mehreren Hundert bis mehreren Hunderttausend [14].

Bei Erhitzen der SPME-Faser im heißen Injektor verschiebt sich das (temperaturabhängige) Gleichgewicht zur Seite der Umgebung, so dass die Stoffe wieder desorbiert werden.

Da bei der Verwendung der SPME auf jegliche Verdünnungsschritte und drastische thermische Beanspruchung verzichtet werden kann, eignet sich diese Technik sowohl für die Spurenanalytik als auch für Probenahme/Analyse von instabilen Stoffen ohne vorherige Derivatisierung.

3.2 Probenahmedauer

Die klassische Anwendung der SPME setzt eine Probenahme bis zum Erreichen des stationären Zustandes voraus, an dem die größte Menge der Stoffe auf/an der SPME-Faser gesammelt werden. Dies kann in Abhängigkeit vom Medium, aus dem gesammelt wird, den zu sammelnden Substanzen und deren Konzentration zwischen wenigen Sekunden (z. B. Leichtflüchter aus der Gasphase) und Stunden (z. B. Schwerflüchter wie Pestizide aus wässrigen Lösungen) dauern.

Dies würde jedoch bedeuten, dass die Probenahmedauer von der langsamsten Sammlung eines Stoffes in einem Gemisch bestimmt würde.

In der folgenden Abbildung ist die Aufnahme verschiedener Stoffe aus der Gasphase und wässriger Lösung dargestellt.

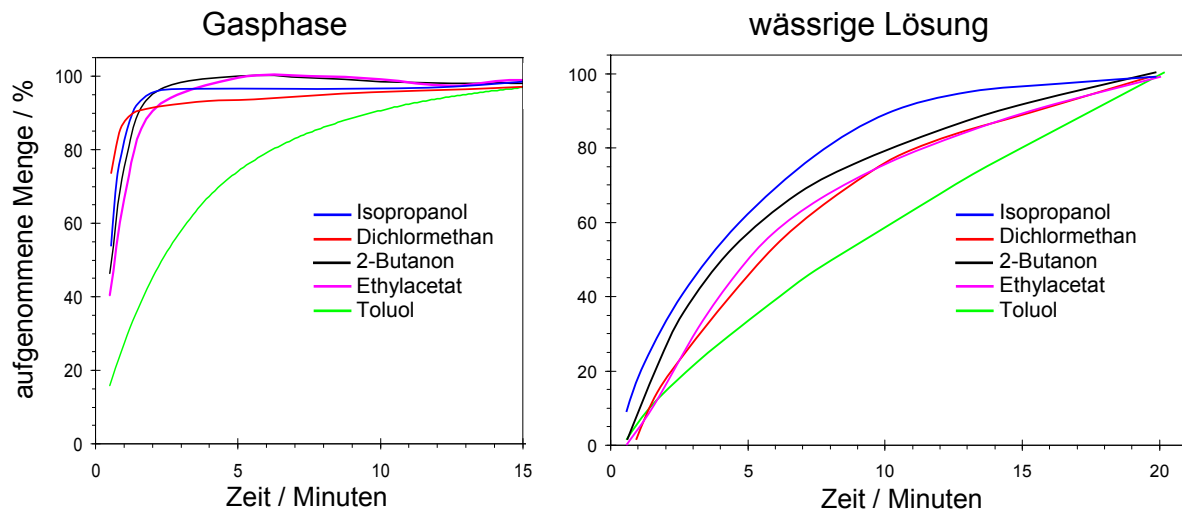


Abb. 6: zeitlicher Ablauf einer Aufnahme von Stoffen aus der Gasphase und aus wässriger Lösung

Im vorliegenden Fall macht man sich jedoch die Tatsache zunutze, dass auch im ansteigenden Ast – also bereits deutlich vor Erreichen des stationären Zustandes – eine Probenahme und Quantifizierung möglich ist [15].

Der damit einhergehende Empfindlichkeitsverlust ist angesichts der hohen Empfindlichkeit der SPME vertretbar (das Verfahren wird üblicherweise für die Spurenanalytik im ppb- und ppt-Bereich eingesetzt).

Diese Vorgehensweise stellt jedoch erhöht Anforderungen an die genaue Einhaltung der Probenahmedauer.

3.3 SPME-Beschichtungen

Es gibt eine Vielzahl von Beschichtungen, die für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt werden können: Häufiger Bestandteil der Beschichtungen ist PDMS (Polydimethylsiloxan), das insbesondere unpolare Stoffe, (wie Kohlenwasserstoffe, BTEX, PAH) zu sammeln vermag. Durch Zusatz von Molekularsieben können neben unpolaren auch polare Analyten in deren offenen Poren adsorbiert werden (kleinere Moleküle: Carboxen (CB), größere Moleküle: Divinylbenzol (DVB)). Polare Beschichtungen wie Carbowax oder Polyethylenglycol sammeln dagegen bevorzugt polare Stoffe.

Tab. 1: typische SPME-Beschichtungen

Beschichtung	Film-Dicke	Anwendung
PDMS (Polydimethylsiloxan)	7 µm	unpolar, hohes Molekulargewicht
	30 µm	unpolar, halbflüchtige Analyten
	100 µm	unpolar, flüchtige Analyten
Polyacrylat	85 µm	polare, halbflüchtige Analyten
Carboxen/PDMS	75 µm	Gase, kleines Molekulargewicht (unpolar – polar)
Divinylbenzol/PDMS	65 µm	flüchtige Analyten (unpolar – polar)
Carboxen/Divinylbenzol/PDMS (sog. Tripel-Faser)	30 µm	Aromastoffe, leicht- bis halbflüchtige Analyten
Carbowax/DVB*	65 µm	Alkohole, Amine, polare Analyten
Polyethylenglycol (PEG)	60 µm	Alkohole, Amine, polare Analyten

* ist nicht mehr erhältlich; Fasern dieses Typs werden von uns aber noch eingesetzt

3.4 Agitation

Die SPME ist ein Passivsammlersystem. Dies bedeutet, dass die Analyten zur Faser wandern müssen. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit (wie in der Gasphase) größer als die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle in/an die Faser wandern, herrscht um die Faser herum die gleiche Konzentration wie in größerem Abstand.

In Flüssigkeiten sind dagegen die Diffusionsgeschwindigkeiten der Moleküle um drei bis 5 Größenordnungen geringer als in der Gasphase. Sie sind damit in der Regel geringer als die Aufnahmegeschwindigkeit an/in die Faser. Dies bewirkt eine Verarmung der Lösung in direkter Umgebung der Faser. Aufgrund der abnehmenden Konzentration werden sog. Polarisierungsschichten aufgebaut, die eine weitere Aufnahme der Analyten in/auf die Faser behindern.

Um die Ausbildung von Polarisierungsschichten an der SPME-Faser - aber auch an der Innenseite der zu untersuchenden Membran - zu minimieren, wird das Sammelmedium in der Sammelkammer der Permeationsmesszelle mit einem Magnetrührer gerührt bzw. mit Hilfe eines Make-up-Gases oder -Flüssigkeit verwirbelt. Damit wird für eine Homogenisierung der Lösung gesorgt.

3.5 Salzeffekt

Für eine Extraktion von Stoffen mittels SPME aus wässriger Lösung müssen diese in ungeladener Form, d. h. als Moleküle vorliegen. Durch Zusatz von Salzen kann das Ionenprodukt der Lösung, das der Dissoziation der Analyten entgegen wirkt, erhöht werden. Dies bedeutet, dass durch Zusatz von Salzen (zumeist NaCl) die Ausbeute der Extraktion bei den meisten Stoffen erhöht werden kann. Im Allgemeinen steigt dieser Salzeffekt mit zunehmender Polarität des Analyten. Bereits bei Zusatz von ~ 15g/l NaCl verdoppelt sich die Extraktionsrate für viele Stoffe [16].

Dieser Effekt kann für die (teilweise) Nachbildung von künstlichem Schweiß genutzt werden, indem anorganische Bestandteile (Salz, ggfs. anorg. Puffer) der wässrigen Lösung zugesetzt werden (organische Bestandteile, wie Essigsäure oder Milchsäure würden von der Faser aufgenommen). Je nach Anwendung unterscheiden sich jedoch die Rezepte für künstlichen Schweiß in Zusammensetzung und Mengenverhältnissen erheblich, z. B. [17 - 19]. So schwanken z. B. Angaben allein für den NaCl-Gehalt zwischen 3g/l und 20 g/l.

4 Anforderungen an das Messverfahren

Das Messverfahren soll so variabel ausgelegt werden, dass die Anforderungen der verschiedenen Ansätze zur Interpretation und Bewertung der Messdaten herangezogen werden können:

Anwendung von Prüfnormen zur Festlegung von Bewertungskriterien

- Üblicherweise erfolgt in Deutschland die Permeationsprüfung gemäß der Prüfnorm DIN EN 374-3 [1]. Der dort definierte Durchbruch einer Chemikalie (oder eines Gemisches) wird als erreicht angesehen, wenn die Summe der Permeationsraten der Bestandteile eine Rate von $1\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ erreicht. Die Prüftemperatur beträgt 23°C .
- Für Schutzkleidung werden gemäß DIN EN ISO 6529 für Messungen im offenen System als Grenze Permeationsraten von $0.1\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ bzw. $1.0\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ und für Messungen im geschlossenen System Massen von $0.25\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. $2.5\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ vorgegeben [2]. Die Prüftemperatur beträgt $\geq 20^{\circ}\text{C}$.
- Die amerikanische Norm ASTM F739 setzt als Grenze eine Permeationsrate von $0.1\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ bei Messungen im offenen System, bzw. eine Masse von $0.25\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei Messungen im geschlossenen System bei einer Prüftemperatur von $\geq 21^{\circ}\text{C}$ [20] voraus.
- Für Zytostatika legt die amerikanische Norm ASTM D6978-05 als Grenze eine Permeationsrate von $0.01\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ bei einer Prüftemperatur von 35°C fest [21].

Zusätzliche Anforderungen im Rahmen des Projektes

Die Werte der jeweiligen Normen für die Grenzen der Materialflüsse und die Rahmenbedingungen für die Messung wurden aufgrund technischer, nicht jedoch aufgrund toxikologischer Vorgaben definiert und dienen dem Vergleich von Schutzhandschuh- und -kleidungsmaterialien untereinander. Für die Anwendung auf den Arbeitsschutz sind zusätzlich folgende Vorgaben zu berücksichtigen:

- In der Praxis werden in der Regel keine Einzelstoffe sondern Produkte eingesetzt, deren Inhaltsstoffe gemeinsam bewertet werden sollen.
- Für die Festlegung der maximalen Tragedauer für Chemikalienschutzhandschuhe wird gemäß TRGS 401 [22] eine Prüftemperatur von 33°C vorgegeben. Diese Temperatur entspricht eher den Temperaturen, die in Handschuhen bei Tätigkeiten herrschen [23].
- Für Stoffe mit irritativen bzw. sensibilisierenden Eigenschaften können die oben aufgeführten Grenzwerte als Abbruchkriterium für die Tragedauer nicht ohne weiteres angewendet werden. Da derzeit toxikologisch begründete, voraussichtlich niedrigere Schwellenwerte noch nicht festgelegt wurden, wurde als Arbeitsgrundlage eine worst-case-Betrachtung als zusätzliche Variante festgelegt: Für die Bewertung von irritativ wirkenden oder sensibilisierenden Stoffen wird der erste Nachweis als Abbruchkriterium für die Tragedauer zugrunde gelegt.

Dies bedeutet, dass das Messverfahren so gestaltet sein soll, dass Permeationsraten der Inhaltsstoffe zwischen $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ und $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelt werden können.

Zudem sollen Stoffe anhand ihres ersten Nachweises bewertet werden.

Die Permeationsuntersuchungen sollen bei einer wählbaren Arbeitstemperatur von 20°C bis 35°C erfolgen können.

5 Aufbau des Messsystems

Entsprechend den Anforderungen wurde ein Messsystem konzipiert, das eine automatisierte Probenahme mittels SPME und Analyse mittels GC/MS-System ermöglicht. Die genauen Geräte-Angaben sind in Anhang 2 aufgelistet:

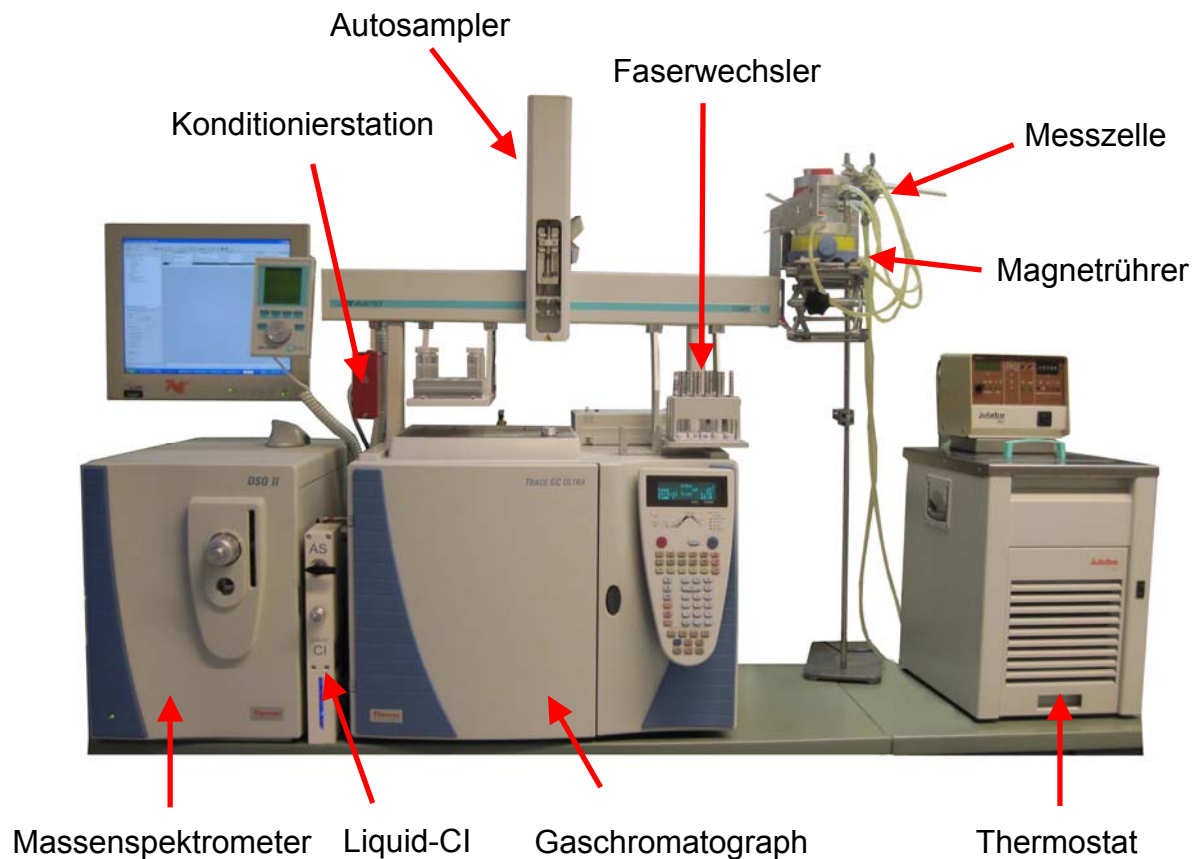


Abb. 7: Permeationsmesssystem

5.1 räumliche Anordnung der Probenahme

Die Anordnung der Messzelle und SPME-Faser wurde so gewählt, dass eine direkte Probenahme durch horizontales Einführen der SPME-Faser in die Sammelkammer der horizontal ausgerichteten Messzelle erfolgt.

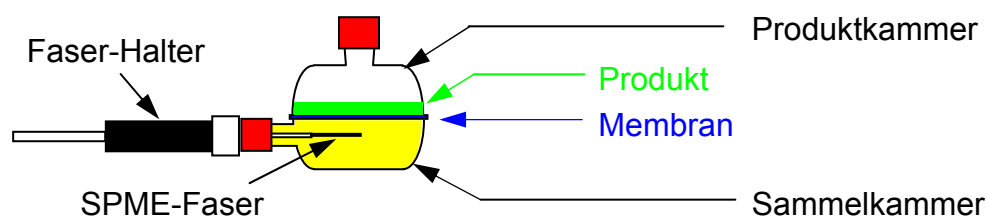


Abb. 8: Anordnung der Probenahme

Durch die horizontale Ausrichtung der Membran wird gewährleistet, dass zum einen mit kleinen Produktmengen gearbeitet werden kann, die die Membran benetzen. Dies ist insbesondere bei Untersuchungen von irritativen und sensibilisierenden Substanzen im Hinblick auf die eingesetzten Mengen und deren Entsorgung von Bedeutung. Zum anderen wird hiermit erreicht, dass auch feste und pastöse Produkte aufgetragen werden können.

Durch die parallel zur Membran angeordnete SPME-Faser während der Probenahme wird der insbesondere bei Schwerflüchtern und reaktiven Verbindungen zum Tragen kommende Einfluss von Wandeffekten [13, 14, 26] minimiert, da hier auf ein Leitungssystem verzichtet werden kann.

Ein weiterer Vorteil ist in der Anreicherungstechnik der SPME begründet: Insbesondere bei schwerlöslichen Stoffen liegt nach Durchwandern der Membran das Gleichgewicht für den Übergang von der Membran-Innenseite in die wässrige Lösung auf Seiten der Membran, so dass nur geringe Stoffmengen gelöst werden, bis die maximale Löslichkeit in der Lösung erreicht ist (gesättigte Lösung). Mit Exposition der SPME-Faser bildet sich nun ein Dreiphasen-Gleichgewicht aus. Da die Stoffe von der SPME-Faser aus der Lösung „gesaugt“ werden, werden vermehrt Moleküle von der Membran-Oberfläche „nachgeliefert“. Dies hat zur Folge, dass im Vergleich zur Probenahme aus einem Aliquot der Lösung in/an der SPME-Faser eine größere Menge der Analyten gesammelt wird.

Die Anordnung erlaubt auch manuelle Probenahmen mit geeigneten Faserhaltern (sog. SPME portable field sampler) im Labor (z. B. bei besonders kritischen Substanzen im Abzug), in den Betrieben (z. B. für Praxismessungen vor Ort) und Permeationsmessungen aus Messzellen verschiedenster Form (z. B. auch unter dem Handschuh).

Die Anwendung einer horizontalen Probenahme setzt jedoch eine aufwendige Anpassung des Autosamplers voraus.

5.2 Messzelle

Die verwendeten Messzellen entsprechen grundsätzlich dem Design der in den Standardverfahren eingesetzten Messzellen, bei dem zwei Halbschalen unter Druck die zu untersuchende Membran umschließen. Die Messzellen sind sowohl für die Probenahme aus der Gasphase als auch aus wässrigen Lösungen geeignet und ermöglichen die Probenahme im offenen System und im geschlossenen System für kumulative Messungen.

Die Halbzellen sind jeweils doppelwandig ausgelegt, so dass die Messzelle mit Hilfe eines angeschlossenen Thermostaten auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann.

Die Sammelkammer ist mit einem Anschluss für die Probenahme mit Hilfe der SPME-Faser versehen; die Abdichtung erfolgt mittels GC-Septum.

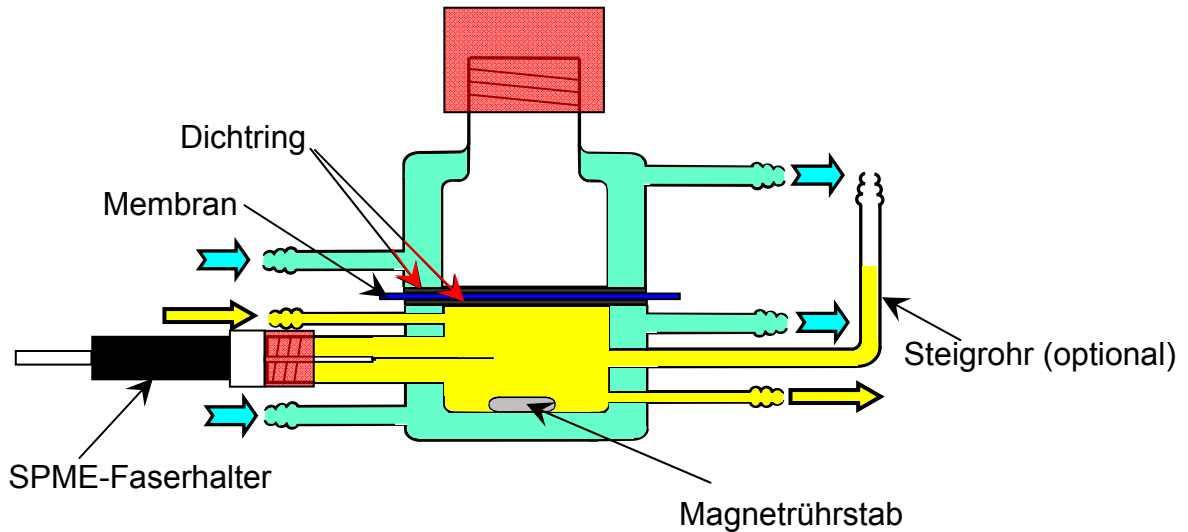
Je nach Arbeiten im geschlossenen oder offenen System werden unterschiedliche Sammelkammern verwendet:

Mit Hilfe eines optionalen „Steigrohrs“, das die Höhe der Membran überragt, kann bei Probenahme aus wässrigen Lösungen die Sammelkammer so befüllt werden, dass ein geringer hydrostatischer Druck eine optimale Benetzung der Membran auf der Membran-Innenseite auch beim intensiven Rühren der wässrigen Lösung gewährleistet.

Die Anschlüsse zur Beschickung und Entnahme des Sammelmediums zum Arbeiten im offenen System werden bei Arbeiten im geschlossenen System verschlossen. Für Probenahmen aus der Gasphase im geschlossenen System werden auch

Sammelkammern verwendet, die auf die Anschlüsse zur Sammelmedium-Spülung verzichten.

Der Faserhalter wird seitlich in die Sammelkammer eingeführt, so dass die Faser parallel zur Membran angeordnet ist. Die Faser wird dabei nicht zentral in die Mitte der Messzelle gebracht, sondern verbleibt im äußeren Drittel, da dort eine Durchmischung des Sammelmediums mit Hilfe des Magnetrührers besser gewährleistet ist.



- Sammelmedium
- Anschluss an den Thermostaten
- Zufuhr von Sammelmedium (optional)

Abb. 9: Schematischer Aufbau einer im Projekt eingesetzten Messzelle

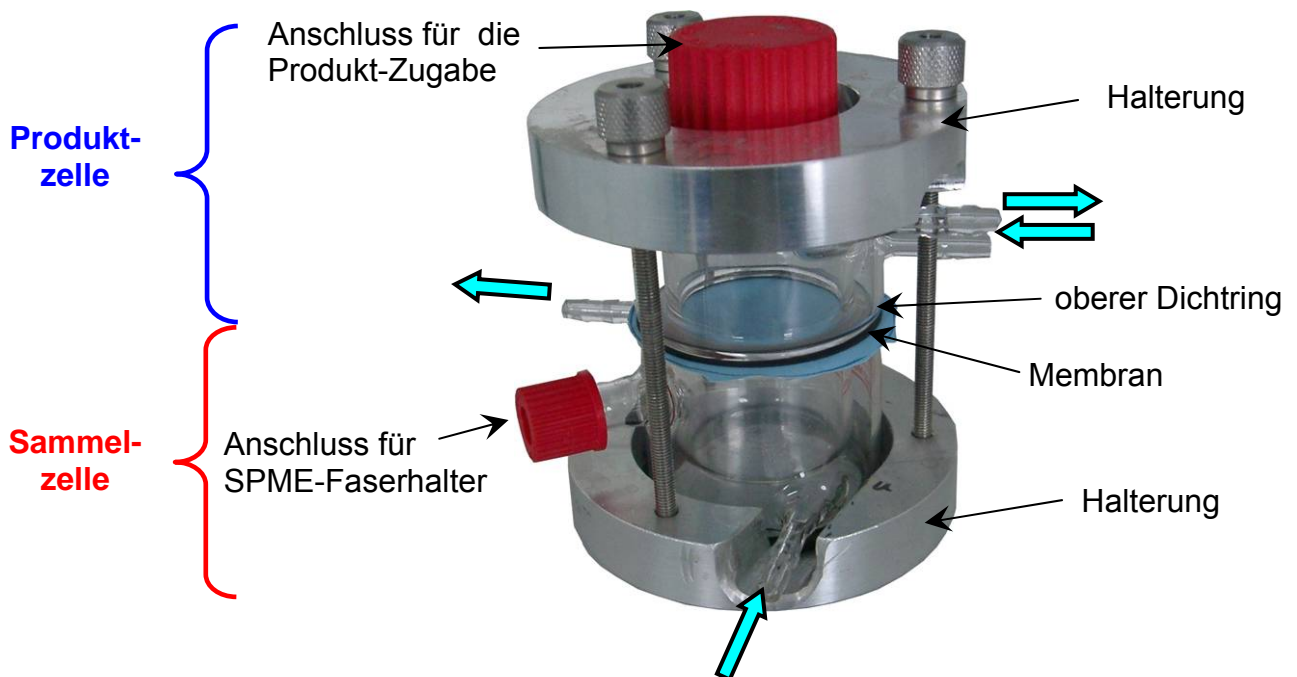


Abb. 10: Permeationsmesszelle (Variante ohne Spülung der Sammelkammer)

Für die Abdichtung werden Dichtringe aus verschiedenen Materialien eingesetzt, die aus Handschuhmaterial (z. B. Viton, Butyl etc.) bestehen. Hiermit wird bewirkt, dass auch bei strukturiertem Material eine adäquate Abdichtung erreicht wird.

Zur Gewährleistung der Agitation des Sammelmediums wird ein Magnetrührer eingesetzt sowohl bei Messungen im geschlossenen wie auch im offenen System. In der Sammelkammer wird das Sammelmedium durch einen Magnetrührstab gerührt. Beim Einsatz als offenes System wird die Homogenisierung des Sammelmediums insbesondere durch das Strömen des Sammelmediums durch die Sammelkammer erreicht.

Für den Einsatz im offenen System wird das eingesetzte Gas (Stickstoff, synthetische Luft) in einem Temperiergefäß auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt.

5.3 Autosampler

Wie bereits oben beschrieben, ist der Einsatz eines Autosamplers im Hinblick auf eine Automatisierung der Probenahme sowie für die genaue Festlegung der Probenahmedauer notwendig.

Hierzu wurde ein Autosampler mit einer Halterung für SPME-Fasern und einer Konditionierungsstation zur Reinigung der Fasern versehen. Der Autosampler wurde so modifiziert, dass neben den vertikalen Probenahmen (Bewegung des Armes in x,y-Richtung) auch horizontale Probenahmen (z-Richtung) erfolgen können.

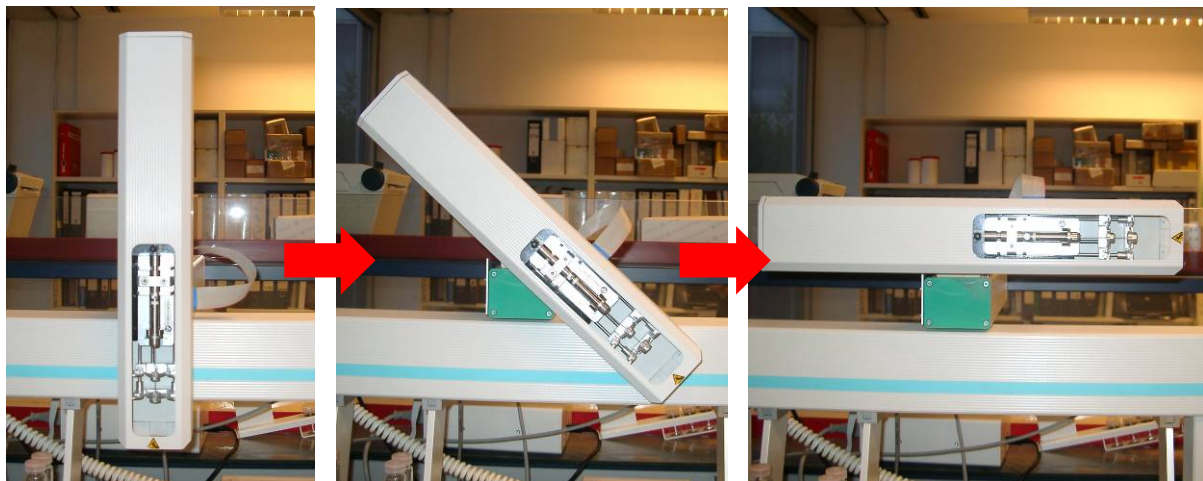


Abb. 11: Drehung des Autosampler-Armes
Wechsel von der vertikalen Position in die Horizontale zur Durchführung der Probenahme aus der Permeationsmesszelle

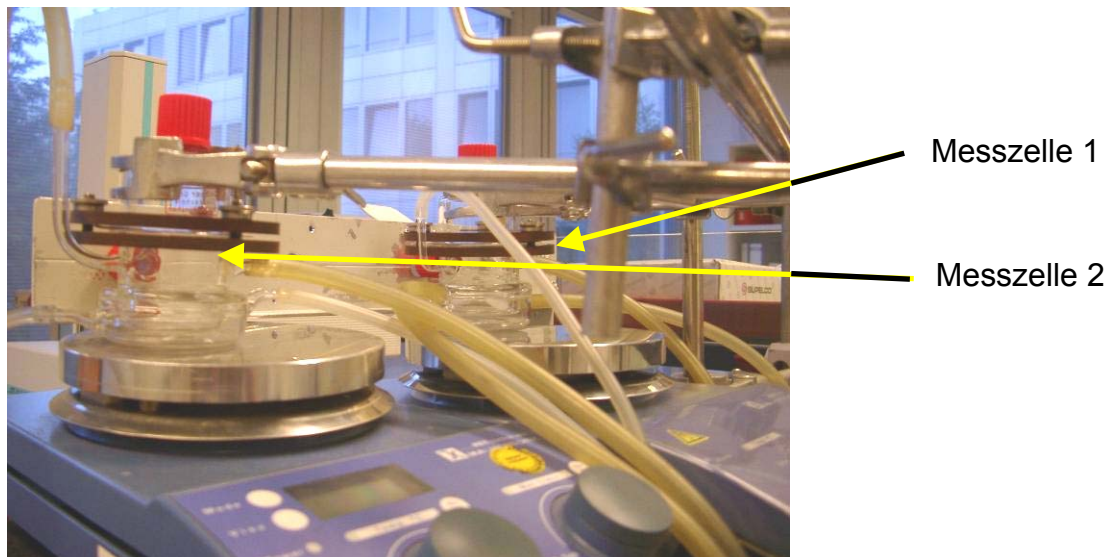
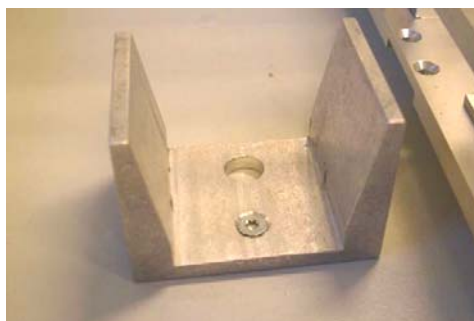


Abb. 12: horizontale Anschlussports mit zwei angeschlossenen Messzellen alter Bauweise

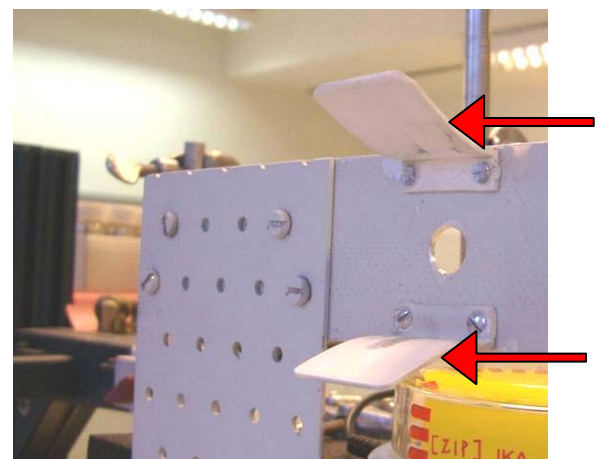
Durch die Einführung der zusätzlichen Drehachse besaß der Autosampller nicht mehr die Präzision, um die SPME-Faser reproduzierbar in den Injektor einzuführen. Die saubere Ausrichtung des Autosampller-Arms wurde durch zusätzliche Führungen am Injektor und an der Messzelle sowie durch Anpassung der Autosampllersteuerung erreicht.



Injektorführung



Führung des Autosampller-Arms



Führungen am Probenahme-Port

Abb. 13: ergänzende Führungen für Probenahme und Injektion

5.4 Faserwechsler

Für den Einsatz mehrerer SPME-Beschichtungen bzw. mehrerer SPME-Fasern gleicher Beschichtung in einer Permeationsuntersuchung wurde ein Faserwechsler eingebaut.

Der Faserwechsler ermöglicht einen automatischen Austausch der verwendeten SPME-Faser. Voraussetzung sind spezielle Faser-Halter, in die die SPME-Fasern eingesetzt werden oder der Einsatz sog. FFAs (Fast Fiber Assembly), bei denen die SPME-Fasern in einem entsprechenden Halter bereits integriert sind.

Dies eröffnet zum einen die Möglichkeit, durch Einsatz verschiedener Beschichtungen das Spektrum der erfassbaren Stoffe zu erhöhen. Zum anderen können Probenahmen in einem zeitlich engeren Raster genommen werden, als es üblicherweise die Probenahme mit einer SPME-Faser und direkt nachfolgender GC/MS-Analyse ermöglicht.

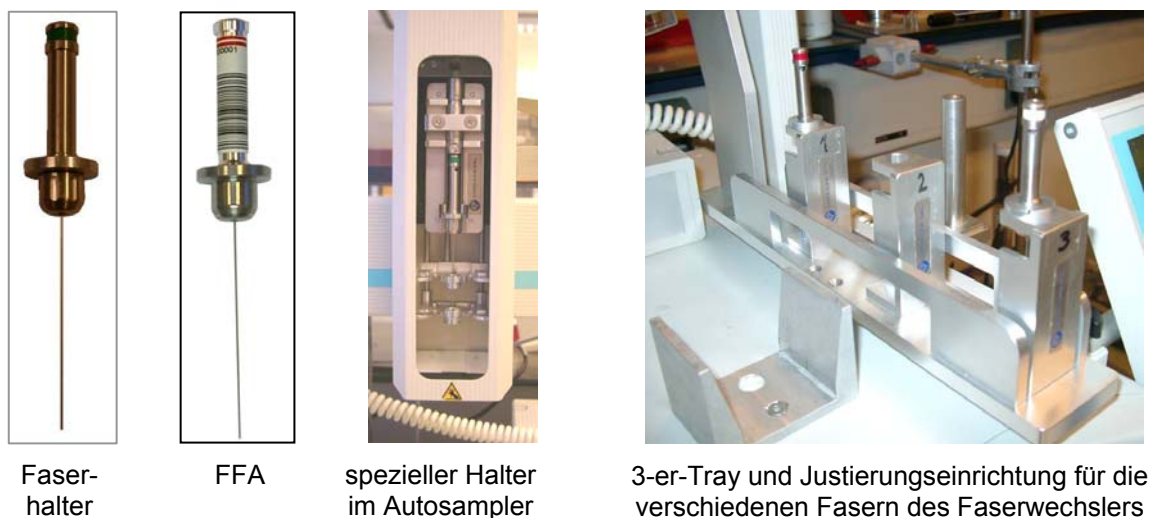


Abb. 14: Faserhalter-Typen und Faserwechsler für drei Fasern

Für komplexere Arbeitsweisen wurde ein 25-fach-Faserwechsler so umgebaut, dass dieser den räumlichen Anforderungen entspricht, die der Drehmechanismus des Autosamplers erfordert. Es können im System nun maximal 15 SPME-Fasern benutzt werden.

Die Faserspitzen werden durch gefederte, konische PTFE-Kappen abgedichtet

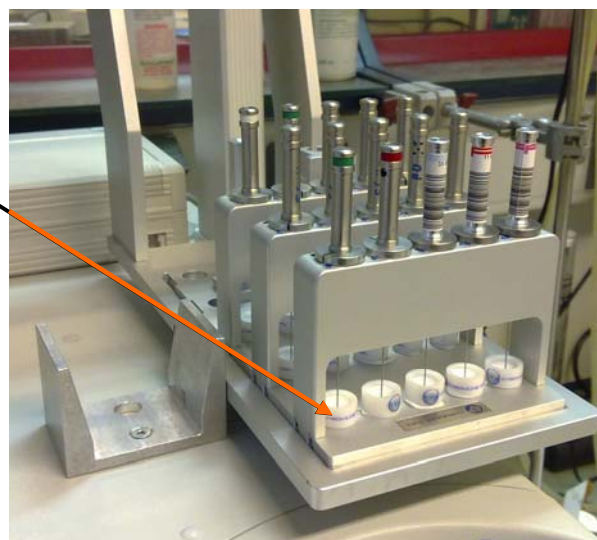


Abb. 15: Faserwechsler für 15 Fasern

5.5 GC/MS-System

Als Detektor für das Messsystem wird ein GC/MS-System eingesetzt, das sowohl eine Auftrennung der Stoffe als auch deren Identifikation ermöglichen kann.

5.5.1 Gaschromatograph

Im Gaschromatographen ist ein PTV (programmed temperature vaporizer) eingebaut, mit dessen Hilfe eine kontrollierte Erwärmung der SPME-Faser im Injektor möglich ist. Dies bewirkt, dass auch thermisch instabile Stoffe (z. B. Aldehyde, Amine, Isocyanate) ohne Zersetzung aus der Faser freigesetzt und auf die GC-Säule gegeben werden können.

Durch die Verwendung eines septumlosen Injektorkopfes wird verhindert, dass Reste von üblicherweise eingesetzten Septen in den Liner gelangen. Dies ist ein häufiges Problem, da die Kanülen der SPME-Faser regelrechte Löcher in das Septum stanzen. Da die Septen aus ähnlichen Polymeren wie die SPME-Beschichtung bestehen, würden Septum-Reste zu unkontrollierten Adsorptions- und Desorptionseffekten führen.

Als Liner werden sog. SPME-Liner verwendet, die sich durch einen besonders kleinen Innendurchmesser auszeichnen, um einer Peakverbreiterung bei großem Volumen der Standardliner entgegen zu wirken. Dies ist möglich, da der sonst bei klassischen Lösemittel-Extrakten entstehende Druckstoß aufgrund der Freisetzung der Lösemitteldämpfe entfällt. Durch die spezielle Passivierung der Liner können auch wandaktive und reaktive Stoffe (z. B. Aldehyde, Isocyanate) verdampft werden. Die chromatographische Trennung der Stoffe erfolgt an einer schwach polaren, ebenfalls besonders passivierten GC-Säule. Mit dieser Säule können sowohl basische als auch saure Verbindungen ohne Auflösung der Passivierung getrennt werden.

5.5.2 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer dient als empfindlicher Detektor für die Permeationsuntersuchungen. Zudem wird es genutzt, um die bei der Untersuchung von Produkten notwendige Identifikation der Inhaltsstoffe durchzuführen.

Das Massenspektrometer ist insbesondere dann von Vorteil, wenn eine vollständige Trennung der Stoffe im Gaschromatographen nicht möglich bzw. aufgrund der dann notwendigen langen Chromatographiezeiten nicht sinnvoll ist. In diesem Fall können Stoffe mit unterschiedlichen Massenspektren häufig anhand ihrer spezifischen Ionen doch voneinander getrennt werden. Weiterhin ergibt sich hierdurch die Möglichkeit, bestimmte, nur in Spuren auftretende Stoffe im „Rauschen“ großer Mengen anderer Stoffe zu identifizieren und zu bestimmen.

Als Detektor wird ein Quadrupol eingesetzt, der auch für große Massen (m/z bis 1000) verwendet werden kann.

Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Detektionsverfahren:

Die Detektion großer Massenbereiche, z. B. m/z : 45 – 450 ermöglicht ein Screening über viele Stoffe, da hier alle Massenspektren im o. g. Bereich einzeln abgebildet werden und so die Stoffe anhand ihrer spezifischen Massenspektren identifiziert werden können. Dem Vorteil, dass auch im Nachhinein nach Stoffen gesucht werden kann, steht die im Vergleich zum SIM-Modus (s. u.) geringere Empfindlichkeit gegenüber.

Im Gegensatz hierzu beschränkt man sich im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) auf bestimmte charakteristische Massenspektren von Stoffen, die mit hoher

Empfindlichkeit detektiert werden können. Ein Screening auf andere Stoffe ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich.

Auch hier stellen reaktive und thermisch instabile Stoffe höhere Anforderungen an die Methodik, da sie unter den rigiden Bedingungen der üblicherweise angewendeten Elektronenstoßionisation ("EI") in eine Vielzahl von Bruchstücken zerfallen. Hierdurch wird eine Identifikation besonders der chemisch ähnlichen Stoffe erschwert. Da sich das Detektorsignal auf viele, für die Quantifizierung nicht geeigneten Fragmente verteilt, ist zudem die erreichbare Nachweisgrenze relativ hoch.

Werden die Stoffe dagegen durch andere angeregte Moleküle durch Stoß angeregt (sog. chemische Ionisation, „CI“), so entstehen nur wenige Fragmente, die erheblich besser zur Quantifizierung der Stoffe herangezogen werden können.

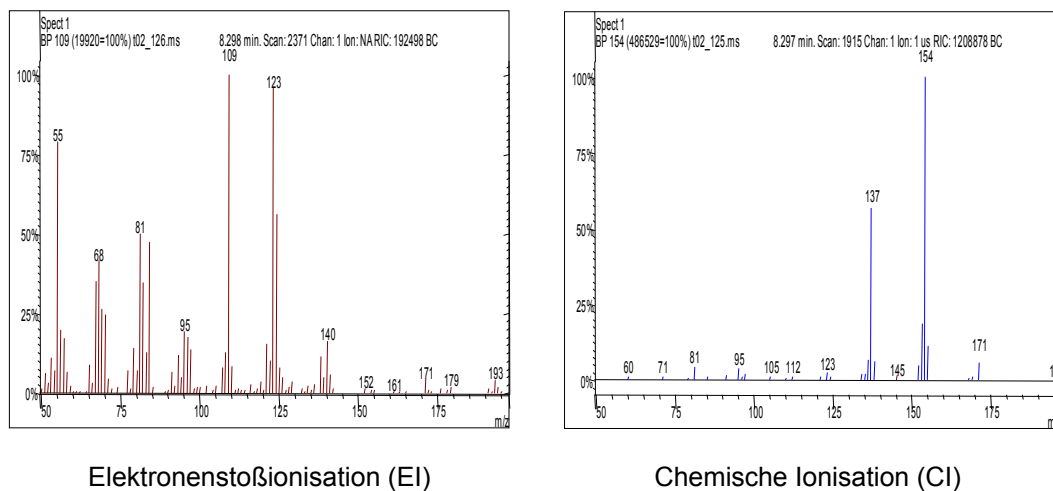


Abb. 16: MS-Spektren von Isophorondiamin in Abhängigkeit von der Ionisierungstechnik

Als Ionisierungsreagenz werden Methan (gaseous CI) bzw. Wasser (liquid CI) [27] verwendet.

Für den Einsatz mit Wasser als Reagenz wurde die Standard-Liquid-CI-Einrichtung des Herstellers so optimiert (Temperierung des Vorratsgefäßes, Passivierung und Beheizung der Zuleitungen), dass eine stabile Dosierung von Wasser als CI-Gas möglich ist.

Die Identifikation und Auswertung der Stoffe erfolgt mit Hilfe einer MS-Methode, in der festgelegt ist, in welchem Zeitfenster welche Ionen der jeweiligen Massenspektren der Substanzen ausgewertet werden sollen. Je mehr Substanzen in der Methode hinterlegt sind, desto mehr Stoffe können nachgewiesen und deren Peakfläche am Massenspektrometer selektiv anhand ausgewählter Massenspuren bestimmt werden. Ggfs. darüber hinaus auftretende Stoffe werden bei diesem Verfahren nicht berücksichtigt.

Während dieses Verfahren für bekannte Inhaltsstoffe bzw. für die Suche nach ausgewählten Stoffen und wiederholte Anwendungen gut durchführbar ist, stellt die Untersuchung von unbekanntem Stoffgemischen eine besondere Herausforderung dar: Hier muss anstelle von einzelnen Massenspuren ein großer Massenbereich zur Detektion herangezogen werden (sog. Screening-Methode). Jeder einzelne Peak im

Chromatogramm (im Totalionenstrom, "TIC") muss dabei ggfs. manuell untersucht werden.

Für die Darstellung der Chromatogramme werden üblicherweise die pro Zeit- und Masseneinheit ermittelten Zählraten (counts) gegen die Retentionszeit aufgetragen. Bei Auftragung der Absolutwerte wird die jeweilige "Response" aufgetragen. Häufig werden jedoch die Zählraten auf den größten Peak im betrachteten Zeitfenster normiert, erkennbar an den Prozentangaben der "Relative Abundance". Der Höhe des größten Peaks werden dabei 100% zugeordnet. Diese Relativ-Darstellung wird auch für die Auftragung der Massenspuren in MS-Spektren verwendet (siehe z. B. Abb. 16).

Die Identifikation der Stoffe erfolgt anhand des Vergleichs mit Massenspektren von Referenzsubstanzen bzw. mit den in Spektrenbibliotheken (z. B. NIST[®] bzw. Stoffgruppen-spezifische Bibliotheken) hinterlegten Massenspektren.

Da die Auswertung der Massenspektren allein eher selten die Gewähr dafür bietet, dass eine sinnvolle Zuordnung nur zu einer Substanz gegeben ist, werden zusätzliche Angaben herangezogen.

So bietet der in den Bibliotheken häufig angegebene Retentionsindex (nach Kovats bzw. Van den Dool & Kratz) die Möglichkeit einer Abschätzung, ob die von der Spektrenbibliothek vorgeschlagene Substanz in einem ähnlichen Zeitfenster im Chromatogramm detektiert werden könnte wie die gesuchte Substanz.

Dazu werden die Retentionszeiten einer Reihe von unverzweigten Aliphaten, z. B. von n-Hexan bis n-Eicosan am eigenen GC/MS-System ermittelt. Da deren Retentionsindices bekannt sind, kann aus dem in der Spektrenbibliothek angegebenen Retentionsindex eine Retentionszeit errechnet werden.

6 Quantifizierung

Für quantitative Aussagen werden die ermittelten GC/MS-Daten mit den Daten von Prüfgasen (bei Probenahme aus der Gasphase) bzw. mit denen von Prüflösungen (bei Probenahme aus wässrigen Lösungen) verglichen.

Die Anwendung dieser Prüfgase und -lösungen unterliegt den gleichen Vorgaben wie sie bei der Durchführung der Permeationsuntersuchungen Anwendung finden. Dies bedeutet, dass die Probenahmen aus den Prüfgasen/-lösungen und die anschließende Analytik mit den gleichen Parametern wie bei den Permeationsuntersuchungen erfolgen müssen.

6.1 Kalibrierung

Die Anforderungen an die Auflösung der Kalibrierung richten sich nach den Vorgaben der Bewertung:

Sollen beispielsweise die Messungen gemäß den Vorgaben der DIN EN 374-3 im offenen System erfolgen, so legen die vorgegebene Permeationsrate von $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ beim Durchbruch, die Messzellengröße und die Wechselrate die Konzentrationen für die Prüfgase fest. Unter diesen Bedingungen und bei Verwendung der Messzellen der BG BAU entspricht der Durchbruch einer Konzentration in der Sammelhalbzelle von etwa $50 - 60 \text{ mg/m}^3$.

Für die Erzeugung von dynamischen **Prüfgasen** im Bereich kleiner 1 mg/m^3 bis zur Größenordnung von mehreren 100 mg/m^3 wurde ein Prüfgasgenerator eingesetzt. Dessen Aufbau ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

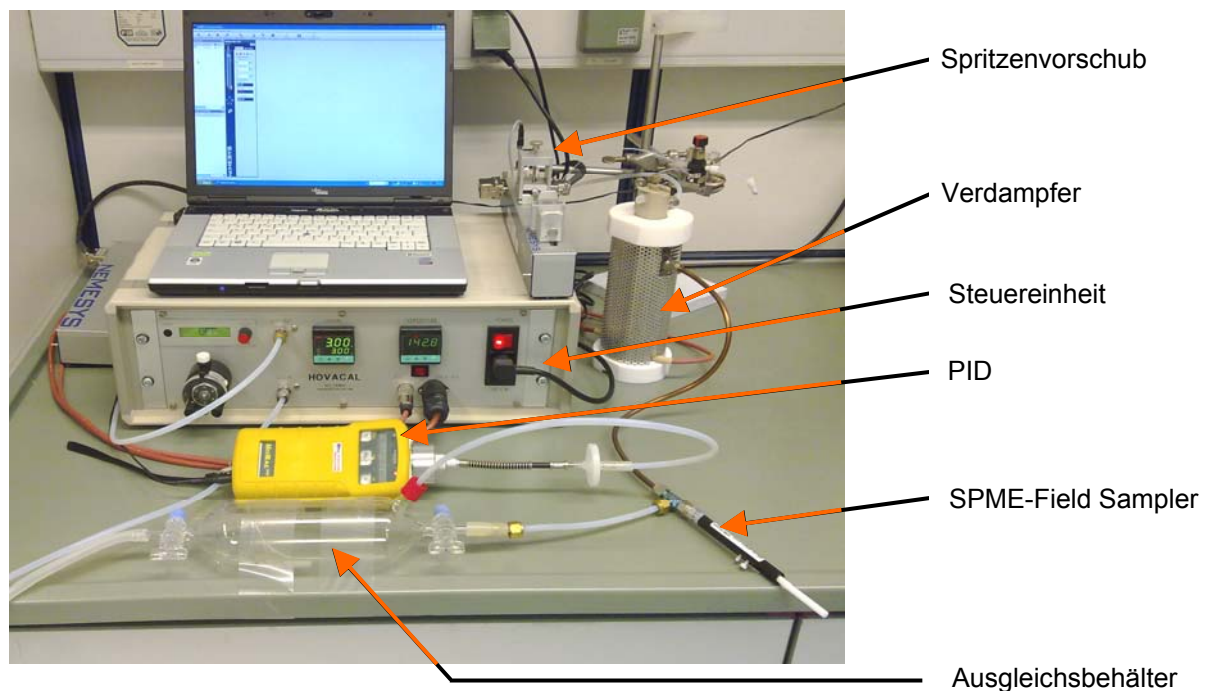


Abb. 17: Prüfgasgenerator mit Kontrolle über einen PID

Für die Erzeugung hoher Prüfgas-Konzentrationen werden Gemische der Stoffe im Prüfgasgenerator direkt verdampft.

Für niedrige Konzentrationen werden methanolische Lösungen der Stoffe verwendet, um einen genügend großen Flüssigkeitstransport zum Verdampfer des Prüfgasgenerators gewährleisten zu können. Hiermit wird eine unerwünschte, unkontrollierte Verdampfung der Stoffe noch im Leitungssystem unterbunden. Methanol selbst wird von den meisten SPME-Beschichtungen nur in geringem Maß aufgenommen, so dass auch hohe Konzentrationen keinen Einfluss auf die Aufnahme der gesuchten Stoffe haben.

Mit der Verwendung von methanolischen Lösungen vereinfacht sich zudem die Prüfgaserzeugung: Bei Verdampfung von Methanol als Hauptbestandteil der Lösung gehen auch die darin gelösten Stoffe in die Gasphase über. Die Einstellungen des Prüfgasgenerators für Verdampfung von Methanol können somit auch für die darin gelösten Stoffe angewendet werden.

Weiterhin ermöglicht die Verwendung von Methanol eine online-Kontrolle der Prüfgaserzeugung mittels PID, der bei Verwendung einer 10.6eV-Lampe Methanol nicht detektiert, sondern nur die gesuchten Stoffe als Summenwert anzeigt.

Zur Erzeugung von **Kalibrierlösungen** werden die Stoffe entweder direkt in aqua bidest. gelöst bzw. vorab in Methanol oder Ethanol und anschließend in aqua bidest. gelöst. Dabei ist insbesondere für wandaktive Stoffe der Einsatz von speziell passivierten Probengläschen erforderlich.

6.2 Aktualisierung vorhandener Kalibrierungen

Wird gezielt nach bestimmten Stoffen gesucht, so ist eine aktuelle Kalibrierung aller Stoffe mit den entsprechenden Prüfgasen und Prüflösungen sicherlich die genaueste - wenn auch zeitaufwendigste - Variante, um eine Quantifizierung durchzuführen.

Es bietet sich jedoch an, für einen schnellen Überblick - unter Inkaufnahme einer höheren Messunsicherheit im Vergleich zur direkten Anwendung von Prüfgasen/-lösungen bei der Quantifizierung - auf bereits ermittelte Kalibrierungen zurück zu greifen.

Hierzu wird eine aktuell durchgeführte Kalibrierung für eine oder mehrere Referenzsubstanzen (wie z. B. Toluol) mit deren bestehenden Kalibrierungen verglichen und die ermittelten Umrechnungsfaktoren auf die anderen Substanz-Kalibrierungen angewendet.

Dies ermöglicht auch die Verwendung käuflich erhältlicher Prüfgasgemische und Lösungen zur Qualitätssicherung.

Wurden die Kalibrierungen mit einem anderen vergleichbaren Messsystem unter den gleichen Randbedingungen ermittelt, so ist auch eine Übertragung dieser Daten mit Hilfe der selbst durchzuführenden Referenzkalibrierungen möglich.

6.3 Faser-Abgleich

Um die Möglichkeiten der Anwendung zu erweitern und um den Probenahmetakt (Zeitraum zwischen zwei Probenahmen) zu verringern, wird häufig mit mehreren SPME-Fasern parallel gearbeitet. Deren Sammelfähigkeit kann sich in Abhängigkeit von der Herstellungstoleranz der Beschichtungsdicke und ggfs. in Abhängigkeit von deren Alter unterscheiden.

Zum Abgleich werden mit den einzusetzenden SPME-Fasern Probenahmen aus einem Prüfgas bzw. Prüflösung durchgeführt und anschließend analysiert. Die individuellen Unterschiede werden dann in den Auswertungen der Permeationsuntersuchungen berücksichtigt.

In der folgenden Abbildung ist zu erkennen, dass die Streuung bei "stabilen" Stoffen (Beispiel links) deutlich geringer ist als bei empfindlichen, reaktiven Stoffen (Beispiel rechts).

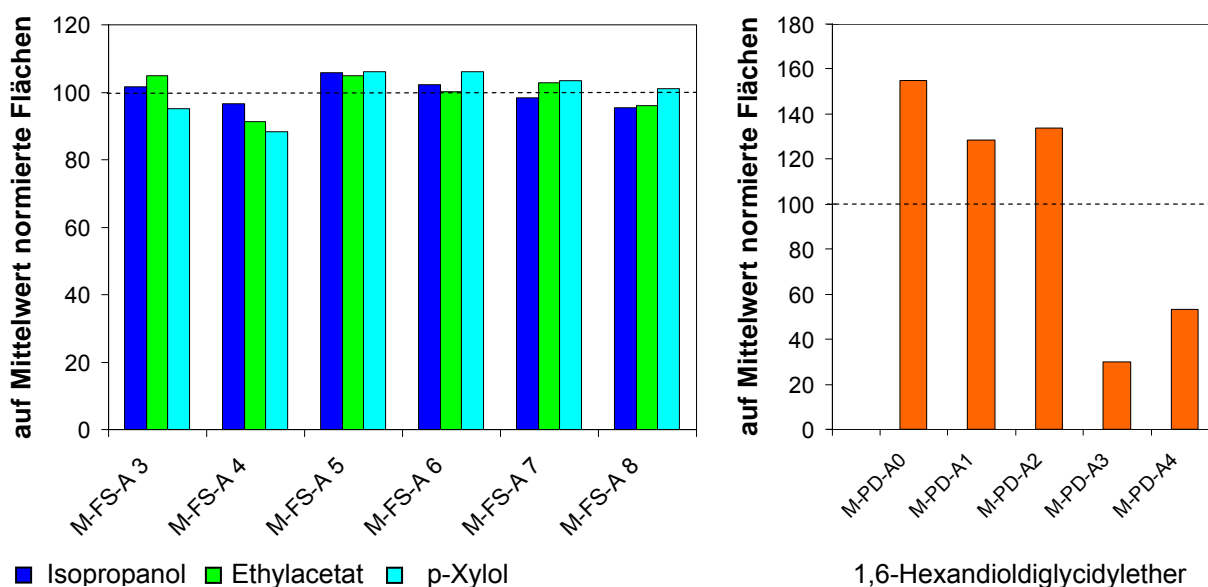


Abb. 18: Faser-Abgleich

Ermittelte Peakflächen für verschiedene SPME-Fasern gleicher Beschichtung (links: Carboxen/PDMS, rechts: PDMS/DVB)

6.4 Arbeiten mit Korrekturfaktoren

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von vorab ermittelten Korrekturfaktoren im Vergleich zu einer Referenzsubstanz, gegen die aktuell kalibriert wird. Dieses standardmäßig bei PIDs und FIDs eingesetzte Verfahren (Info z. B. [28, 29]) lässt sich auch für das SPME-GC/MS-Verfahren anwenden.

In Anlehnung an Auswertungen von Innenraumluftverunreinigungen [27] kann zum Beispiel Toluol als Referenzgas für die aktuelle Kalibrierung herangezogen werden. Mit dessen Hilfe können anhand der mit einem Prüfgas ermittelten Korrekturfaktoren die jeweiligen Konzentrationen der Stoffe näherungsweise berechnet werden.

Der Vorteil besteht in der Vereinfachung der Kalibrierung mit einem Ein-Stoff-Prüfgas anstelle eines Prüfgases, das alle zu untersuchenden Stoffe enthält.

In der folgenden Abbildung sind die "Toluol-Äquivalente" eines Stoffgemisches aufgetragen, die mit zwei SPME-Fasern gleicher Beschichtung (Carboxen/PDMS), jedoch unterschiedlicher Charge und Alter gesammelt wurden.

Bei direktem Abgleich der Fasern mit Toluol als Referenz-Gas beträgt die Abweichung bis zu $\pm 40\%$.

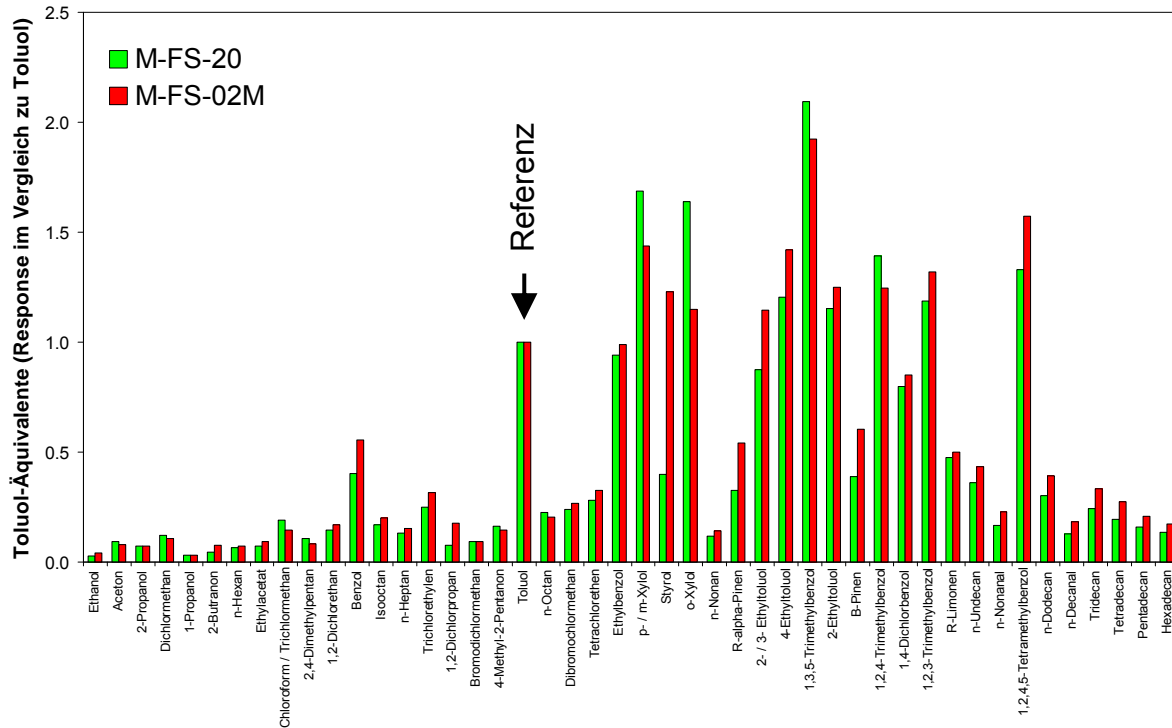


Abb. 19: Ermittlung von Korrekturfaktoren

Ermittelte Peakflächen für verschiedene SPME-Fasern gleicher Beschichtung (Carboxen/PDMS) bei Probenahmen aus einem Referenz-Prüfgas; die jeweils ermittelten Flächen wurden auf die Referenz-Fläche von Toluol normiert

6.5 Literaturdaten (Verwendung von Daten Dritter)

Für direktanzeigende Messgeräte, wie PIDs und FIDs, werden bereits von den Herstellern die jeweiligen Empfindlichkeiten gegenüber vielen Substanzen im Vergleich zu Referenzsubstanzen in Form von Korrekturfaktoren zur Verfügung gestellt. Dies ermöglicht eine Kalibrierung mit Prüfgasen der Referenzstoffe und eine direkte Umrechnung der Messwerte (mit Hilfe dieser Korrekturfaktoren) in die Konzentrationen der gesuchten Stoffe.

Auch für die Anwendung der SPME sind entsprechende Response-Listen veröffentlicht. Die angegebene Response setzt sich jedoch anders als bei den direktanzeigenden Messgeräten aus der Probenahme **und** der Analytik zusammen. Beide Schritte und die jeweils geltenden Parameter haben einen Einfluss auf die (Gesamt-)Response des Messsystems.

Die veröffentlichten Daten beziehen sich auf eine Probenahme bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichtes und auf ein bestimmtes Analyse-System (z. B. GC/FID, GC/MS, HPLC), die sich nicht direkt mit den Bedingungen der Probenahme und Analyse des Permeationsmesssystems vergleichen lassen.

Daher lassen sich diese veröffentlichten Daten nur für eine erste Orientierung heranziehen.

6.6 Ermittlung der Nachweisgrenze

Die Ermittlung der Nachweisgrenze dient zur Kontrolle, ob ein Stoff mit der ausreichenden Empfindlichkeit im Vergleich zum anzuwendenden Bewertungskriterium detektiert wird (siehe S. 13, Kap. 4). Die Anforderungen an die Empfindlichkeit des Messverfahrens schwanken z. B. je nach Norm erheblich (Schutzhandschuhe: kleiner als die der Permeationsrate von $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ entsprechenden Konzentration in der Sammelzelle [1], Schutzkleidung: $10^{-7}\%$ [2]).

In allen Fällen ist die Bestimmung der Nachweisgrenze jedoch unter den gleichen Bedingungen durchzuführen, wie sie auch bei den Permeationsuntersuchungen herrschen.

Idealerweise erfolgen die Probenahmen aus der mit Prüfgas / Prüflösung gefüllten Sammelzelle mit den gleichen Probenahme-Einstellungen (Sammelmedium, Flußrate des Sammelmediums, Rührgeschwindigkeit, Temperatur) und gleichen chromatographischen Einstellungen (Temperaturprogramm, Massenbereich, split etc.).

Für die aktuellen Anwendungen wurden für die Bestimmung der Nachweisgrenze ein zehnfaches Signal-zu-Rausch-Verhältnis zugrunde gelegt. Es wurden jeweils Prüfgase und Prüflösungen unterschiedlicher Konzentrationen verwendet. Zum Teil kamen konfektionierte Standardlösungen zum Einsatz, die im Prüfgasgenerator verdampft wurden.

Die in Anlage 5 für einige Stoffe angegebenen Nachweisgrenzen beziehen sich auf Screening-Läufe unter EI mit dem Massenbereich m/z 45 - 450 und TIC-Auswertung. Auf die Angabe von Nachweisgrenzen kleiner als 1 mg/m^3 bzw. $1 \mu\text{g/l}$ wurde verzichtet.

Bei optimierter Analytik für ausgewählte Stoffe, z. B. mittels SIM-Analysen mit der Beschränkung auf ausgewählte Massenspuren, verlängerten Probenahmezeiten, oder Derivatisierungen sind ggfs. deutlich geringere Nachweisgrenzen erreichbar. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Anforderungen an die Prüfgaserzeugung und Erstellung der Lösungen insbesondere bei reaktiven, wandaktiven Stoffen ggfs. deutlich steigen [26]. Zudem sind dann auch die Permeationsuntersuchungen unter diesen geänderten Bedingungen durchzuführen

Eine Abschätzung der Nachweisgrenze anhand ermittelter Korrekturfaktoren (siehe Kap. 6.4) ist nicht sinnvoll, da diese üblicherweise bei größeren Konzentrationen ermittelt werden: Bei der Verringerung der Konzentrationen können verschiedene Faktoren zu einem "Einbruch" der Empfindlichkeit gegenüber dem gesuchten Stoff führen, die ggfs. zu einer höheren Nachweisgrenze führen können, als anhand des Korrekturfaktors zu erwarten ist.

7 Auswertung der Permeations-Messdaten

Die während einer Permeationsuntersuchung erhaltenen Chromatogramme beschreiben die Konzentrationsverhältnisse in der Sammelkammer zum jeweiligen Zeitpunkt der Probenahme. Somit erhält man für jede Untersuchung einen Satz von Chromatogrammen. Je nach Zielsetzung werden nun unterschiedliche Vorgehensweisen zu deren Auswertung herangezogen.

7.1 Flächenbestimmung

7.1.1 klassische Methode

Sind die zu untersuchenden Stoffe bereits bekannt und sollen nur diese betrachtet werden, so erfolgt eine klassische Auswertung, bei der eine feste Methode zur Integration der Peakflächen in den bekannten Retentionszeitfenstern einmalig erstellt und anschließend auf alle Chromatogramme angewendet wird. Diese Methode findet für alle Datensätze für die verschiedenen Materialien (Schutzhandschuhe, -kleidung etc.) Anwendung. Je nach Qualität der Trennleistung erfolgt die Auswertung anhand des Totalionenstrom (TIC) oder nach charakteristischen Massen (SIM).

7.1.2 variable Methode

Die für die Untersuchung von Produkten weitaus häufigere Variante besteht in der Erstellung einer eigenen Auswertemethode für jede Permeationsmessung. Dies bedeutet, dass für jeden Datensatz eine eigene Methode abgeleitet werden muss. Hiermit wird berücksichtigt, dass neben den Produktinhaltsstoffen auch Reaktions- und Zersetzungsprodukte sowie herausgelöste Inhaltsstoffe der zu untersuchenden Membran auftreten können.

Für die Erstellung der Methode wird ein Chromatogramm zum Ende der Permeationsuntersuchung herangezogen und alle Peaks unabhängig von deren Größe berücksichtigt. Ggfs. ist eine zusätzliche Auswertung anhand eines Chromatogramms zu Beginn der Permeation erforderlich, wenn mit einer Zersetzung relevanter Stoffe zu rechnen ist, die dann zum Ende der Messung nicht mehr nachzuweisen sind (z. B. Naturstoffe).

Für die Identifikation und Erstellung der Auswertemethode wird ein angepasstes Modul der verwendeten Xcalibur®-Auswerte-Software eingesetzt. Die erhaltene Methode wird anschließend je nach Trennleistung bzw. gewünschtem Auswerteverfahren (TIC, SIM) manuell angepasst.

Die Auswertung der Peakflächen erfolgt anschließend automatisch für den gesamten Satz an Chromatogrammen. Im Rahmen der automatischen Auswertung werden alle Peakflächen geordnet und unter Angabe der zugrunde liegenden Datenfiles in einem Excel-Datensheet zusammengetragen.

7.1.3 gezielte Suche in komplexen Stoffgemischen

Lassen sich die Stoffe mit der gewünschten Chromatographiemethode nicht ausreichend trennen (siehe z. B. Kapitel 9.4 und 9.5), so findet ggfs. eine Deconvolution-Software (IFD 4[®]) Anwendung, bei der coeluiierende Stoffe anhand ihrer Retentionszeiten und ihrer Fingerprints identifiziert und ausgewertet werden können (z. B. [30]). Diese Fingerprints und Retentionszeiten werden vorab ermittelt und in das Programm eingespeist. Während der Auswertung vergleicht die Software

nun die Verhältnisse der verschiedenen, zum Fingerprint zugehörigen Massen zueinander und vermag so auch Stoffe im Grundrauschen nachzuweisen. Diese eigentlich für die Produktsicherung entwickelten Methoden können auch auf die Suche von schwer zu bestimmenden Stoffen, wie PCBs, PAH, chlorierte Pestizide (z. B. [31]) - oder auch Handschuhallergene angewendet werden.

Die oben beschriebenen Auswertungen werden ebenso auf die Chromatogramme der Probenahmen, die vor Beginn der Messung erfolgten, angewendet. Diese dienen zur Berücksichtigung eines etwaigen Grundrauschens und zur Kontrolle auf Störkomponenten.

7.2 Darstellung der Messergebnisse

Den Datenfiles werden dann anhand des Chronos-Protokolls, in dem alle Arbeitsschritte des Messsystems protokolliert sind, die jeweiligen Probenahmezeiten zugeordnet.

Zur Aus- und Bewertung werden die Messdaten in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt aufgetragen. Dabei wird jeweils der **Startzeitpunkt** der Probenahme verwendet, unabhängig davon, dass die Probenahme ggfs. mehrere Minuten gedauert hat.

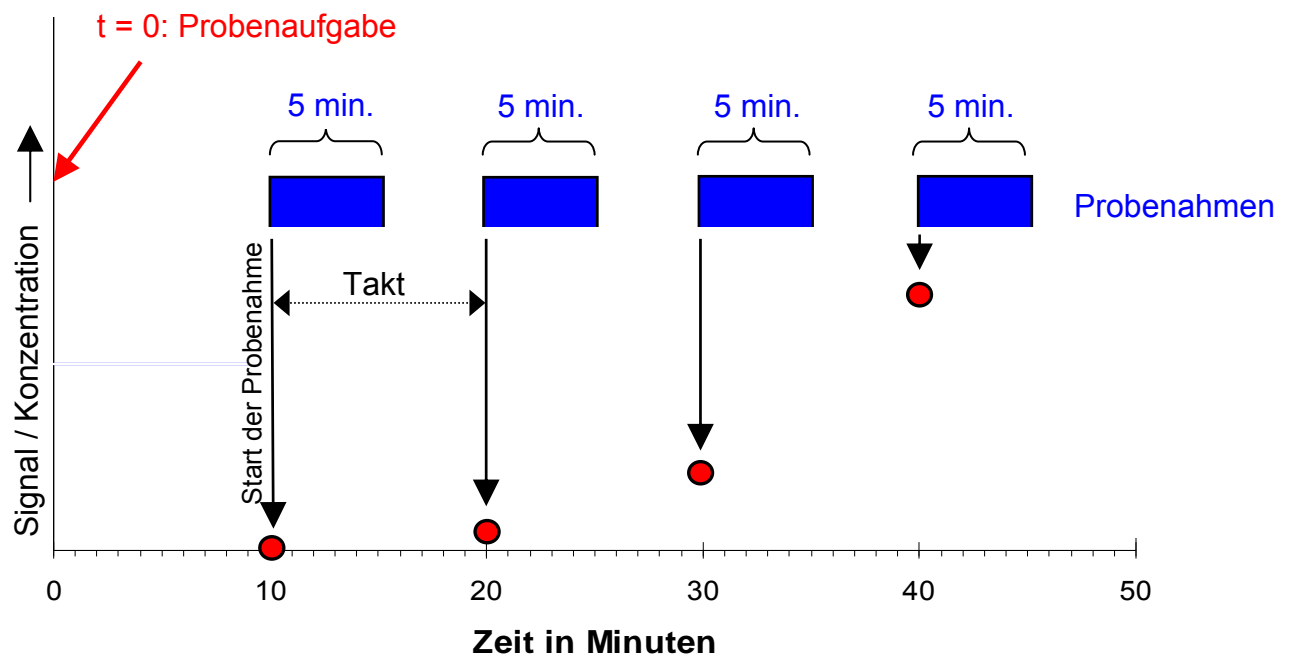


Abb. 20: Zusammenhang zwischen den Probenahmen und der grafischen Darstellung der Messergebnisse beim jeweiligen Start der Probenahmen (angenommen: Probenahmedauer: 5 Min., Probenahmetakt: 10 Min.)

7.2.1 quantitative Darstellung

Soll für ausgewählte Stoffe eine Bewertung im Vergleich zu einem vorgegebenen Bewertungskriterium (z. B. einer DIN-Norm) erfolgen, so werden die ermittelten Konzentrationen (siehe Kapitel 6), berechneten Permeationsraten (siehe Kapitel 2.1 und 2.2) in Zeitprofilen dargestellt.

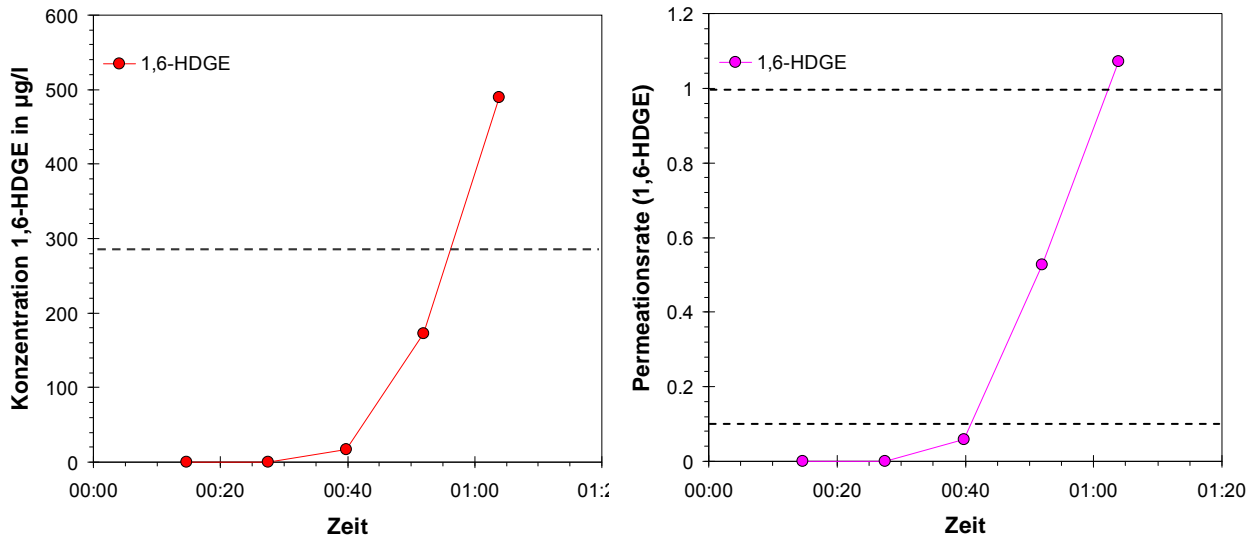


Abb. 21: Zeitprofile einer Permeationsuntersuchung (Beispiel 1,6-HDGE)

- a) Auftragung der Konzentrationen
- b) Auftragung der Permeationsraten

7.2.2 relative Darstellung

Für eine erste Betrachtung der Stoffe, bzw. für die Stoffe, für die keine Kalibrierung vorliegt, werden die ermittelten Peakflächen gegen die Zeit aufgetragen. Da die Response der Stoffe gegenüber dem Messsystem sehr unterschiedlich sein kann, besteht bei direkter Verwendung der Peakflächen die Gefahr, Stoffe mit geringer Response zu vernachlässigen.

Daher werden die ermittelten Peakflächen normiert. Als Maßstab wird hierzu die Peakfläche herangezogen, die im Permeationsexperiment maximal erreicht wurde.

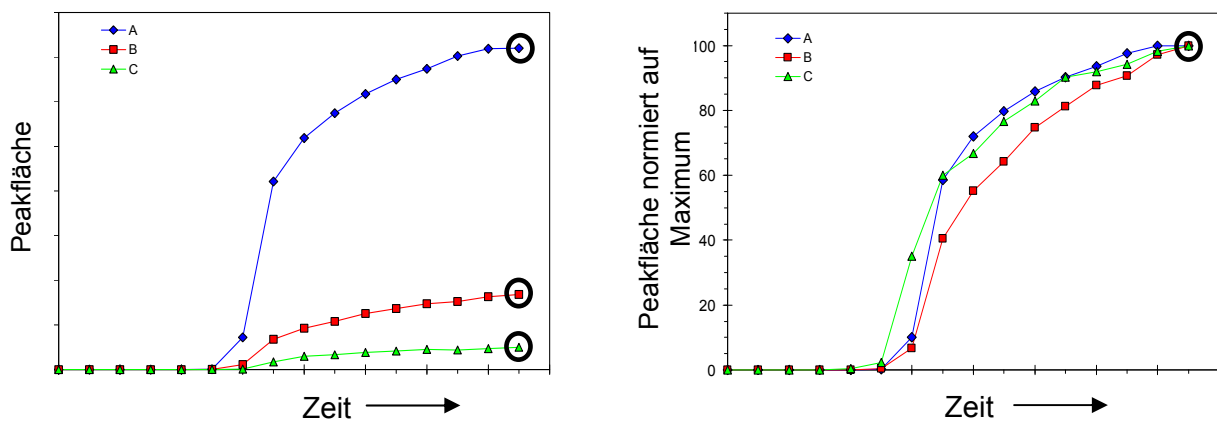


Abb. 22: Relative Zeitprofile einer Permeationsuntersuchung

- a) direkte Auftragung der Peakflächen
- b) Auftragung der normierten Peakflächen

7.3 Anwendung der Bewertungskriterien

Für die Ermittlung der maximalen Tragedauer von PSA müssen nun die Messdaten so aufbereitet werden, dass die vorgegebenen Bewertungskriterien angewendet werden können.

7.3.1 Permeationsrate

Wird ein maximal zu erreichender Fluss der zu bewertenden Stoffe durch die Membran zugrunde gelegt, sind die Messdaten in Permeationsraten umzurechnen und gegen die Probenahmezeit aufzutragen. Der Zeitpunkt, an dem die Permeationsrate den vorgegebenen Wert überschreitet, wird für die Festlegung der Tragedauer neben weiteren Kriterien, wie z. B. mechanische und thermische Stabilität oder Ergonomische Faktoren, herangezogen.

Dieser Weg wird üblicherweise bei der Anwendung der verschiedenen Normen bei Messungen im offenen System beschränkt.

Im Gegensatz zu den direktanzeigenden Sensoren werden mit dem angewendeten Verfahren jedoch nur diskrete Zeitabschnitte beschrieben (diskontinuierliche Probenahme). Um Aussagen auch über die Verhältnisse zwischen den einzelnen Probenahmen machen zu können, werden hierzu die Daten für die Zwischenräume interpoliert. Dies geschieht entweder durch lineare Interpolationen zwischen den einzelnen Messpunkten (siehe z. B. S. 31, Abb. 21) oder durch Interpolation über den gesamten Zeitraum (Abbildung des Kurvenverlaufs mit Hilfe einer Funktion); siehe z. B. S. 37-38, Abb. 28, 29.

7.3.2 Erster Nachweis

Der erste Durchbruch der Stoffe durch die zu untersuchende Membran führt zu einem Anstieg der Konzentration der Stoffe im Sammelmedium. Ist die Nachweisgrenze des Messsystems überschritten, so werden die Stoffe detektiert.

Es wird nun anhand der Peakflächen und den Probenahmezeiten ermittelt, zu welchem Zeitpunkt die gesuchten Stoffe zum ersten Mal nachgewiesen wurden.

Für die Bewertung wird dann der Zeitpunkt der letzten vorangegangenen Probenahme ohne Nachweis der Stoffe (Nullwert) herangezogen. Hiermit wird berücksichtigt, dass aufgrund der diskontinuierlichen Probenahmen nicht ersichtlich ist, zu welchem genauen Zeitpunkt zwischen den Probenahmen die Stoffe in das Sammelmedium übergegangen sind. Diese Vorgehensweise setzt somit die Kenntnis der Nachweisgrenze des Verfahrens voraus.

7.3.3 Time-lag-Verfahren

Bei einem weiteren Ansatz wird der erste Durchbruch mit Hilfe einer Tangente ermittelt, die an die beginnende Steigung der aufgetragene Stofffluss [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] gelegt wird. Der Schnittpunkt mit der Zeitachse legt die Durchbruchzeit fest (time-lag-Verfahren) [24]. Da die Peakflächen bzw. Konzentrationen in der Sammelkammer direkt proportional zum Stofffluss sind, können auch diese zur Auftragung verwendet werden. Die Ableitung ist in der folgenden Abbildung dargestellt

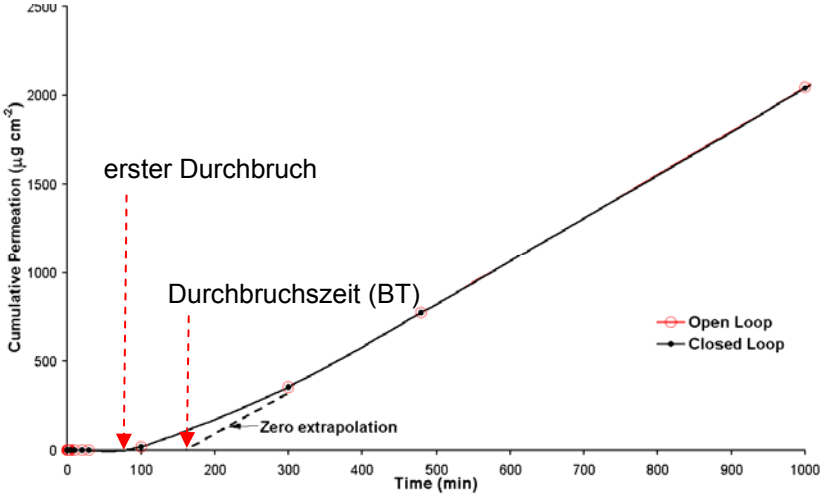


Abb. 23: Bestimmung des ersten Durchbruchs und der Durchbruchzeit mit Hilfe des time-lag-Verfahrens [25]

8 Evaluierung

8.1 Probenahmedauer

Werden die Stoffe mit der SPME-Faser aus dem Sammelmedium gesammelt, so wird nach einer Stoff- und Medium-abhängigen Zeit ein Maximum erreicht. Die Zeitprofile mehrerer Stoffe wurden in den folgenden Abbildungen aufgetragen. Bereits nach wenigen Minuten ist bei leichtflüchtigen Stoffen das Maximum bei Probenahme aus der Gasphase erreicht.

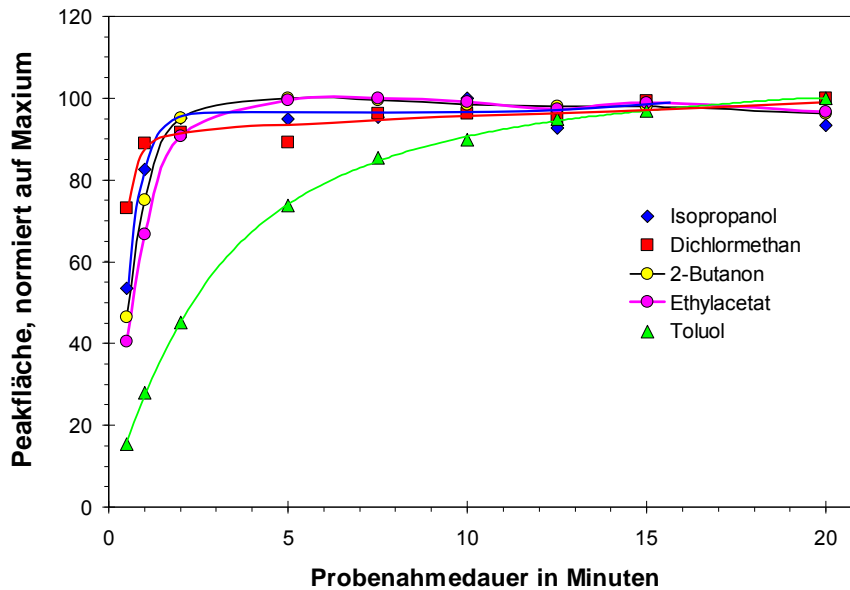


Abb. 24: Zeitprofile bei SPME-Probenahme aus der Gasphase (Beschichtung: DVB/PDMS, Konzentration: je 1 mg/m³)

Bei Probenahme aus der wässrigen Lösung in der Messzelle dauert die Einstellung des dynamischen Gleichgewichtes erheblich länger.

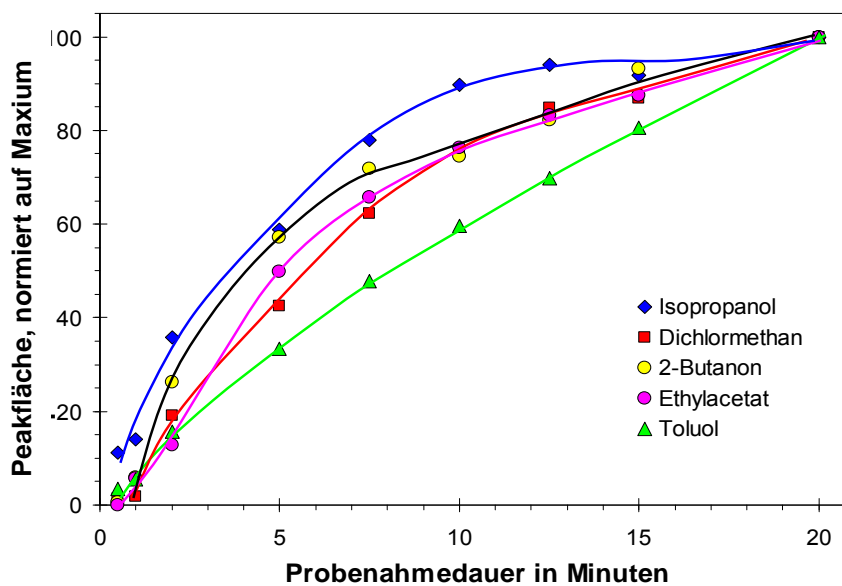


Abb. 25: Zeitprofile bei SPME-Probenahme aus der wässrigen Lösung (Beschichtung: DVB/PDMS, Konzentration: je 1 µg/L)

8.2 Präzision

Mit Hilfe der Präzision kann überprüft werden, welcher Streuung eine Quantifizierung unterliegt. Die zugrunde liegenden Konzentrationen der Stoffe betragen 1 mg/m^3 in der Gasphase, bzw. $1 \text{ }\mu\text{g/l}$ in der wässrigen Lösung.

Wie bereits beschrieben, ist die Probenahmedauer bei den Permeationsexperimenten üblicherweise kürzer, als es zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichtes nötig wäre. Zur Ermittlung der daraus resultierenden größeren Streuung wurde die Präzision für das oben beschriebene Gemisch bei Probenahmedauern von 1 Minute, 5 Minuten und 10 Minuten ermittelt.

Für den direkten Vergleich der beiden folgenden Abbildungen wurde die gleiche Höhe der Y-Achse verwendet.

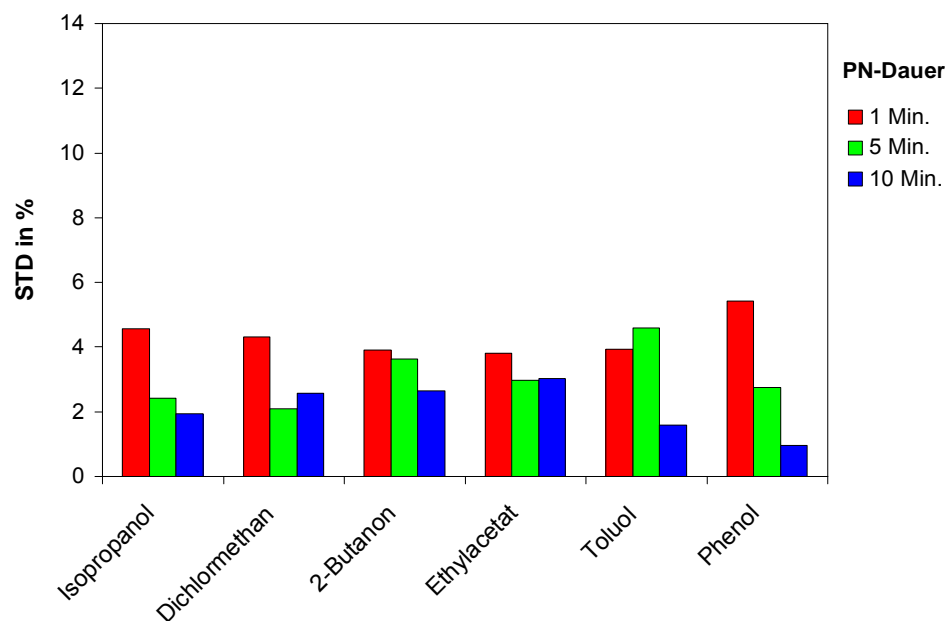


Abb. 26: Präzision in Abhängigkeit von der Probenahmedauer (Gasphase)
(Relative Standardabweichung (STD) bei $n = 10$ Probenahmen in der Messzelle, Konzentration: je 1 mg/m^3 , Beschichtung: PDMS/DVB)

Erwartungsgemäß ist die Streuung bei einminütigen Probenahmen etwas höher als bei Erreichen des dynamischen Gleichgewichtes. Berücksichtigt man aber, dass die ermittelte Präzision die Streuung sowohl der Extraktion als auch der Anreicherung der Stoffe und der GC/MS-Analytik beinhaltet, kann man von einer guten bis sehr guten Reproduzierbarkeit sprechen.

Werden die Probenahmen aus der **wässrigen Lösung** durchgeführt, so sind die Streuungen erwartungsgemäß deutlich höher. So liegt die Präzision bei einer fünfminütigen Probenahme in der gleichen Größenordnung wie bei einer einminütigen Probenahme aus der Gasphase.

Dies ist der Situation geschuldet, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der Stoffe in wässrigen Lösungen erheblich geringer sind als in der Gasphase und somit das dynamische Gleichgewicht erst nach deutlich längeren Probenahmezeiten erreicht wird (geringere Empfindlichkeit, siehe Kapitel 3.2). Die Probenahme erfolgt zudem nicht in ideal gerührten, kleinen Probenahmegefäßen, sondern in der relativ großen

Messzelle. Hier sind die erreichbaren Rührgeschwindigkeiten bei vollständigem Kontakt mit der Membran notgedrungen kleiner.

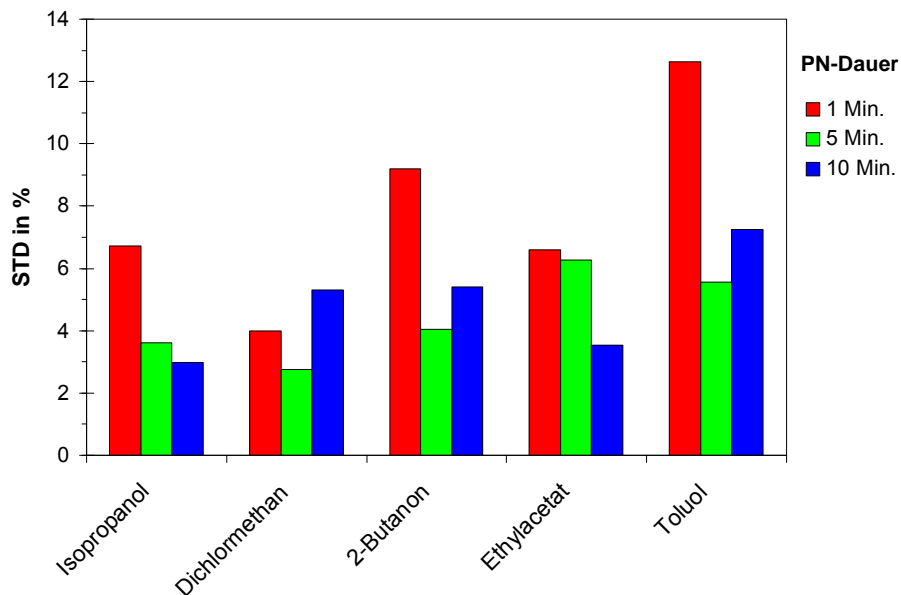


Abb. 27: Präzision in Abhängigkeit von der Probenahmedauer (wässrige Lösung) (Angabe der relativen Standardabweichung (STD) bei $n = 10$ Probenahmen in der Messzelle, Konzentration: je $1 \mu\text{g/L}$, Beschichtung: PDMS/DVB)

8.3 Vergleichsmessungen

Um zu prüfen, ob das Messverfahren der BG BAU vergleichbare Ergebnisse wie z. B. Standardmessverfahren liefert, wurden Vergleichsmessungen mit Einzelstoffen (gemäß DIN EN-374-3) und mit einem Stoffgemisch durchgeführt.

8.3.1 Einzelstoff

Es wurde der vom IFA durchgeführte Ringversuch „Interlaboratory Trial Permeation 2007/2008 of VG5 (Notified Bodies on Protective Clothing and Gloves)“ aufgegriffen und die beiden auf organische Lösemittel bezogenen Testreihen vom IFA und von der BG BAU mittels SPME-GC/MS durchgeführt.

Folgende Systeme waren vorgegeben:

System	Material	Substanz	CAS-Nr.
A	Hypalone	n-Hexan	110-54-3
B	Viton	Toluol	108-88-3

Gemäß DIN-EN 374-3 wurde die Temperatur von $(23 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ vorgegeben.

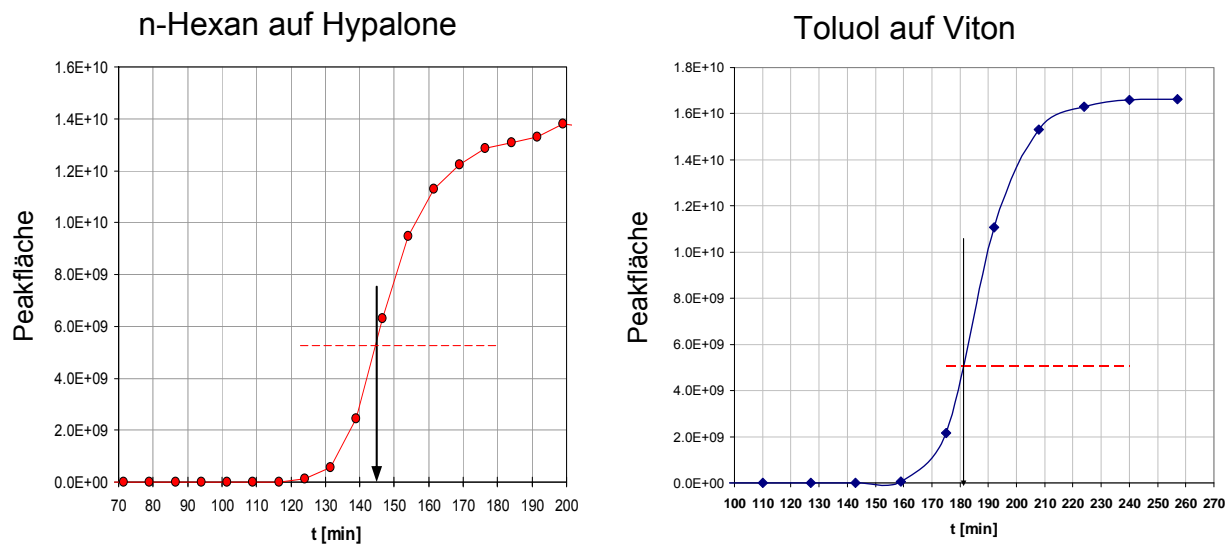


Abb. 28: Ringversuch: Zeitprofile für n-Hexan auf Hypalone und Toluol auf Viton
($T = 23^{\circ}\text{C}$; SPME-GC/MS, Beschichtung Carboxen/PDMS, offener Kreislauf)

In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Durchbruchzeiten im Vergleich zum Ringversuch-Ergebnis aufgelistet.

Tab. 2: Ringversuch Einstoff-Systeme: Durchbruchzeiten ermittelt mittels Standardmessverfahren und SPME-GC/MS

Labor	Verfahren	n-Hexan (Hypalone)		Toluol (Viton)	
		Mittelwert	SD	Mittelwert	SD
Ringversuch*	Summenpar.	139.3	13.22	183.5	29.20
BG BAU**	SPME-GC/MS	133.0	18.4	189.0	22.5
IFA**	SPME-GC/MS			210.3	25.7

* Mittelwert aus den Ergebnissen von 13 Labors

** Mittelwert aus 3 Messungen

Die mit dem SPME-GC/MS-Verfahren ermittelten Durchbruchzeiten stehen im Einklang mit den Daten, die im Rahmen des Ringversuches mit Standard-Verfahren ermittelt wurden.

8.3.2 Stoffgemisch

Es wurden Vergleichsuntersuchungen an einem Mehrstoff-System durchgeführt, deren Rahmenbedingungen in der Analytik-Gruppe des begleitenden Beirates festgelegt wurden: Stoffauswahl und Rahmenbedingungen für die Messungen sollten so gestaltet sein, dass die mit dem SPME-GC/MS-Verfahren ermittelten Ergebnisse direkt mit den Ergebnissen verglichen werden können, die mit Standardmessverfahren ermittelt wurden:

- Das Stoffgemisch bestand aus Isopropanol (25%), Ethylacetat (50%) und Xylol (25%), die eine genügende Flüchtigkeit besitzen, um auch direkte Messungen mit FID oder PID zu ermöglichen

- Messtemperatur: 23°C
- Beurteilungsmaßstab: Es sollten für jeden Einzelstoff der Zeitpunkt des Erreichens der Permeationsrate von $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ angegeben werden
- Die Chemikalien-Schutzhandschuhe (Nitril) wurden allen Teilnehmern zur Verfügung gestellt

Die stoffselektive Auswertung ergab, dass Ethylacetat am schnellsten permeiert, gefolgt von Isopropanol und Xylol. In der folgenden Abbildung sind die Permeationsraten der einzelnen Stoffe gegen die Zeit aufgetragen:

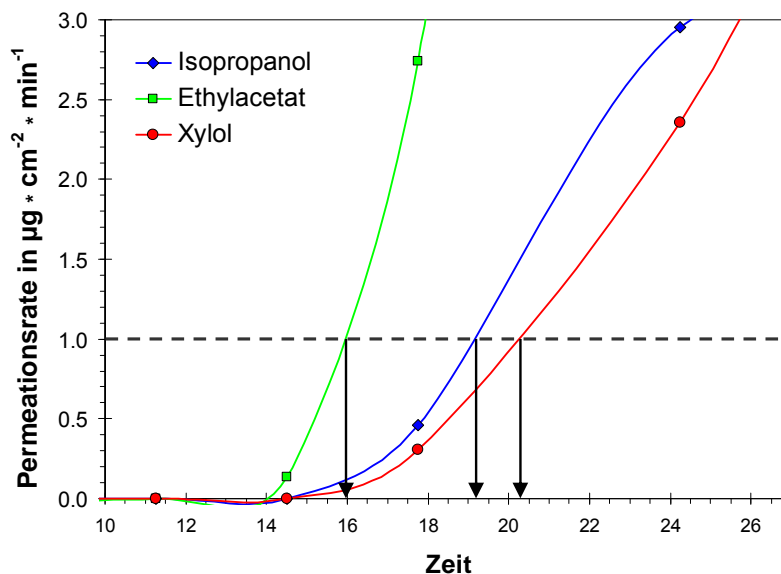


Abb. 29: interner Laborvergleich Stoffgemisch, Beispiel für die Ermittlung der Zeit bei Erreichen einer Permeationsrate von $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

Die für die Anwendung einer Funktion als Verbindung der einzelnen Messpunkte berücksichtigten zusätzlichen Messpunkte (siehe Kap. 7.3) sind im obigen Ausschnitt nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen getragen

Tab. 3: Ergebnisse Auswertungen Mehrstoff-Gemisch, Durchführung mittels SPME-GC/MS

	Isopropanol	Ethylacetat	Xylol
BG BAU 1	25.0	22.6	28.8
BG BAU 2	30.0	25.0	30.4
BG BAU 3	20.6	16.5	21.4
BG BAU 4	19.2	16.0	20.3
BG BAU 5	19.2	16.5	20.8
BG BAU 6	20.0	17.6	22.2
Mittelwert	22.3 ± 4.0	19.0 ± 3.5	24.0 ± 4.0
IFA	27.0	20.0	26.0

Die Ergebnisse des IFA reihen sich nahtlos in die der BG BAU ein. Die Streuung der Ergebnisse ist angesichts des Probenahmetakts von ca. 6 Minuten eher gering.

Für den Vergleich mit ebenfalls durchgeführten Untersuchungen mittels Standard-Messverfahren (FID) wurden die Einzelstoff-Konzentrationen aus den SPME-GC/MS-Messungen in Äquivalente der Einzelstoffe umgerechnet. Dabei wurde zugrunde gelegt, dass der FID das Stoffgemisch als die Substanz "interpretiert", auf die er kalibriert wurde.

Damit wurde berücksichtigt, dass Isopropanol am FID ein geringeres Signal liefert als die gleiche Menge an Xylol.

Für die Umrechnung der Einzelstoff-Daten auf einen Summenwert wurden die relativen Response-Faktoren des FIDs des IFA verwendet:

Isopropanol: 1.0
 Ethylacetat: 0.87
 Xylol: 3.90

Tab. 4: Vergleich der aus den Einzelstoff-Messdaten der SPME-GC/MS-Permeationsmessungen errechneten Summenwerte im Vergleich zu den Summenparametermessungen

	Summe interpretiert als Isopropanol	Summe interpretiert als Ethylacetat	Summe interpretiert als Xylol
BG BAU (SPME-GC/MS)	18.4	18.3	20.6
IFA (SPME-GC/MS)	20.0	19.8	22.4
IFA (FID)	19.5	19.2	21.5
Labor (aus Beirat) (FID)	22.0	22.0	22.0

Auch hier konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Fazit

Die mit dem SPME-GC/MS-Verfahren ermittelten Messdaten und deren Auswertung liefern vergleichbare Resultate wie die Standardverfahren. Voraussetzung hierfür ist die genaue Kontrolle der Probenahmezeit bzw. der Einsatz eines geeigneten Autosamplers.

9 Anwendung des Messverfahrens

Es wurden im Verlauf des Projektes verschiedene Fragestellungen aus dem Arbeitsschutz aufgegriffen, die mit Hilfe des Messverfahrens untersucht wurden. Dabei sollte überprüft werden, in wieweit und unter welchen Voraussetzungen die ermittelten Daten zur Beantwortung der Fragen beitragen können und eine Standardisierung der Arbeitsweise möglich ist.

Dabei sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Arbeitsschritte und Kontrollen sind dazu notwendig?
- Kann eine allgemein gültige Vorgehensweise für die Untersuchungen von Stoffgemischen und Produkten abgeleitet werden?
- Welche allgemeinen Vorgaben gibt es für eine standardisierte Probenahme (Faserauswahl, Probenahmedauer, -takt)?
- Welche allgemeinen Vorgaben gibt es für eine standardisierte Analytik (z. B. Injektor, GC-Säule, notwendige Trennung der Stoffe)?
- Welche Einschränkungen des Messverfahrens sind erkennbar?
- Welche Aussagen im Hinblick auf die Anwendungen können anhand der ermittelten Ergebnisse abgeleitet werden?

Für alle Untersuchungen wurde als Arbeitsgrundlage die Suche nach dem ersten Nachweis der Stoffe und in Anlehnung an die TRGS 401 [22] eine Untersuchungstemperatur von 33°C festgelegt.

Die hier dargestellten Ergebnisse stellen jeweils den Entwicklungsstand des Projektes im Hinblick auf die Durchführung und Bewertung dar.

9.1 Abbeizer, Dichlormethan-haltig

Es wurde ein Abbeizer (GISCODE M-AB-30) untersucht, der gemäß dem Sicherheitsdatenblatt neben Dichlormethan (CAS: 79-09-2) als Hauptbestandteil auch Isopropanol (CAS: 67-63-0), 1-Methoxy-2-Propanol (CAS: 107-92-2), 2-Methoxy-1-Propanol (CAS: 78-83-1) und Ammoniak (CAS: 1336-21-6) enthalten soll.

Dichlormethan als Hauptbestandteil ist laut MAK-Kommission als krebserzeugend, Kat. 3a eingestuft.

Im Identifikationslauf wurden Isopropanol ■, Dichlormethan ■, 2-Methyl-1-Propanol ■ und 1-Methoxy-2-Propanol ■ nachgewiesen und konnten über ihre Massenspuren getrennt werden. Ammoniak ist mit diesem Verfahren analytisch nicht zugänglich. Weitere Stoffe wurden nicht nachgewiesen.

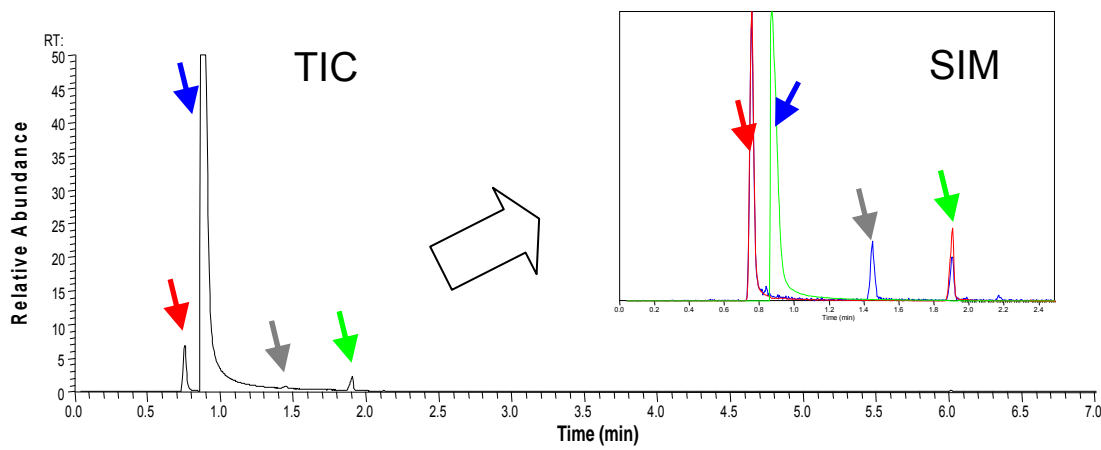


Abb. 30: Chromatogramm Identifikation Abbeizer GISCODE M-AB-30 (PDMS/DVB, Gasphase)

Es wurden Handschuhprodukte aus drei unterschiedlichen Materialien (Polyvinylalkohol (PVA), Butylkautschuk (Butyl), Fluorkautschuk, (FKM)) ausgewählt.

In der folgenden Abbildung ist beispielhaft das Zeitprofil für den Abbeizer auf PVA dargestellt:

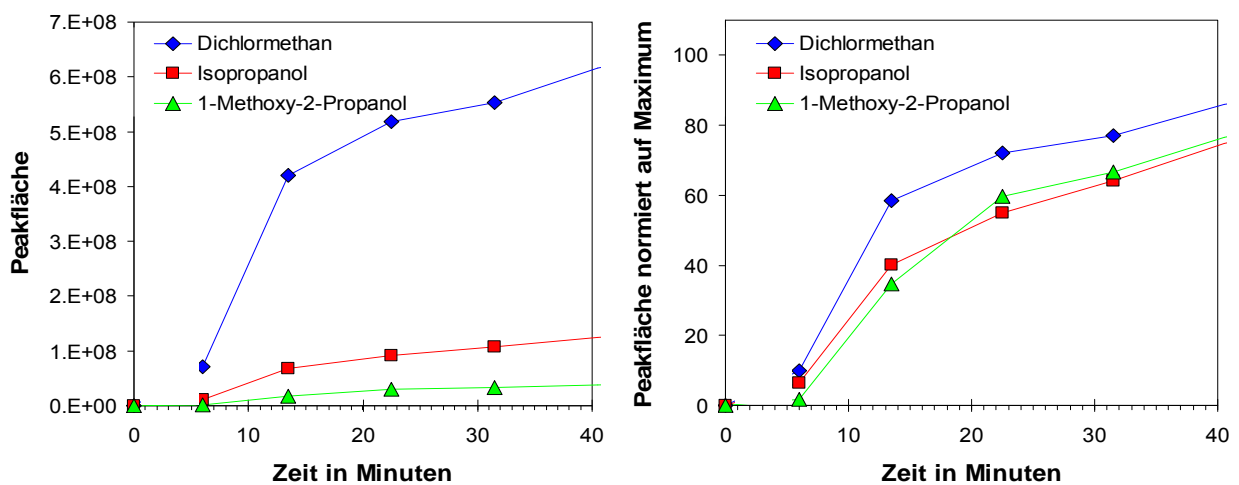


Abb. 31: Zeitprofile von Dichlormethan-haltigem Abbeizer auf PVA (T= 33°C; PN-Dauer: 1 Minute, Probenahme aus der Gasphase, kumulativ, Faser: Carboxen/PDMS)

Bei allen Handschuhmaterialien wurde in den Permeationsuntersuchungen Dichlormethan als Hauptkomponente nachgewiesen. In der folgenden Tabelle sind jeweils die Zeiten des frühesten Nachweises angegeben.

Tab. 5: Dichlormethan-haltiger Abbeizer: Erster Nachweis der Inhaltsstoffe bei Untersuchung verschiedener Schutzhandschuhmaterialien

Material	Probenahme [Minuten]	Stoffname	frühester Nachweis [Minuten]
Polyvinylalkohol (PVA)	0/6/13.5/22.5 /31.5/...	Isopropanol	6
		Dichlormethan	6
		1-Methoxy-2-Propanol	6
Butylkautschuk (Butyl)	0/5/12.5/20/27.5/ 35/42.5/50....	Isopropanol	27.5
		Dichlormethan	20
		1-Methoxy-2-Propanol	35
Fluorkautschuk (FKM)	0/8/16/24/32/40/48/ 56	Isopropanol	16*
		Dichlormethan	16*
		1-Methoxy-2-Propanol	48

* jeweils Spuren zu erkennen; Anstieg erst nach 48 Minuten

Ergänzende Messungen mit einem Standard-Messfahren (FID-Messung) bei 33°C bestätigten die Ergebnisse. In der folgenden Abbildung sind die mittels FID ermittelten Permeationsraten aufgetragen. Dabei wurde das aus den Anteilen der Inhaltsstoffe zusammengesetzte FID-Signal als Dichlormethan interpretiert.

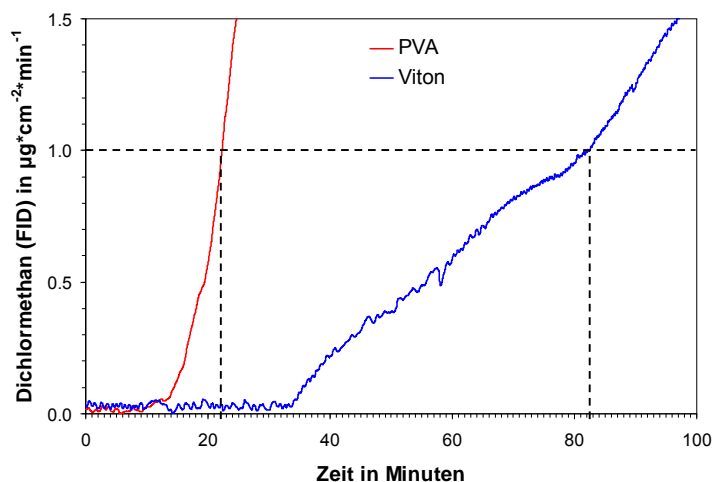


Abb. 32: Zeitprofile des Abbeizers auf PVA und auf Viton, Messung mittels FID

Fazit

Die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen bestätigen, dass die Verarbeitung von Dichlormethan-haltigen Abbeizern nicht nur wegen der toxischen Wirkung von Dichlormethan beim Einatmen, sondern auch wegen der Probleme, einen geeigneten Hautschutz gewährleisten zu können, mittlerweile drastisch eingeschränkt wird [32, 33].

9.2 Abbeizer, Dichlormethan-frei

Es wurde die Permeation eines handelsüblichen, lösemittelhaltigen, Dichlormethan-freien Abbeizers (GISCODE M-AB-20) auf vier Schutzhandschuhprodukte untersucht (Material: Polyvinylalkohol, Fluorkautschuk, Butylkautschuk, Polyvinylchlorid). Deren Auswahl erfolgte aus der Handschuhdatenbank von GISBAU sowie aus der Praxis auf den Baustellen.

Im Identifikationslauf wurden neben den im Sicherheitsdatenblatt angegebenen Stoffen (Ameisensäure (1), N-Ethyl-2-Pyrrolidon (4)) die zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht kennzeichnungspflichtigen Dibasenerster Dimethylsuccinat (3), Dimethylglutarat (5), Dimethyladipat (6) sowie geringe Mengen an Methylformiat nachgewiesen (2).

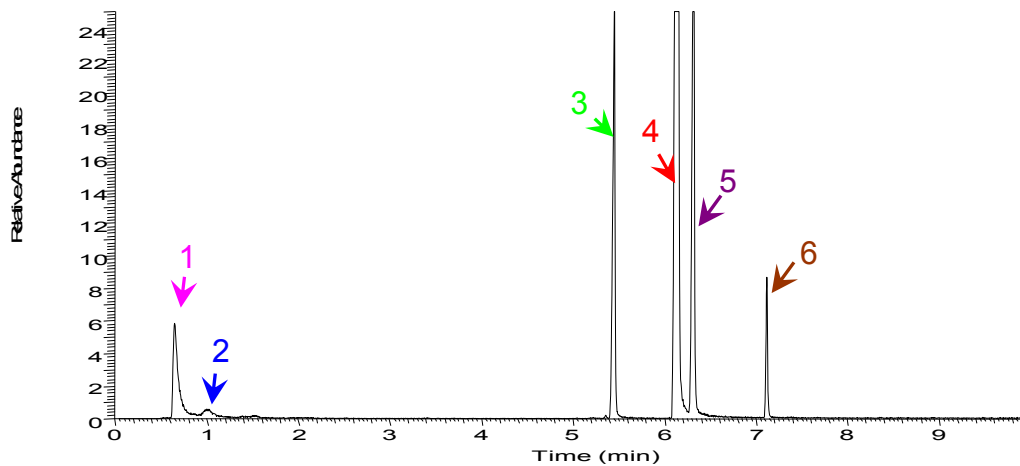


Abb. 33: Chromatogramm Identifikation Abbeizer GISCODE M-AB-20
Probenahme aus der Gasphase über dem Abbeizer, Massenspuren (SIM),
SPME-Faser: PDMS/Carboxen/Divinylbenzol)

Ein beispielhaftes Zeitprofil der Permeation durch einen Schutzhandschuh aus PVA ist in den folgenden Abbildungen dargestellt:

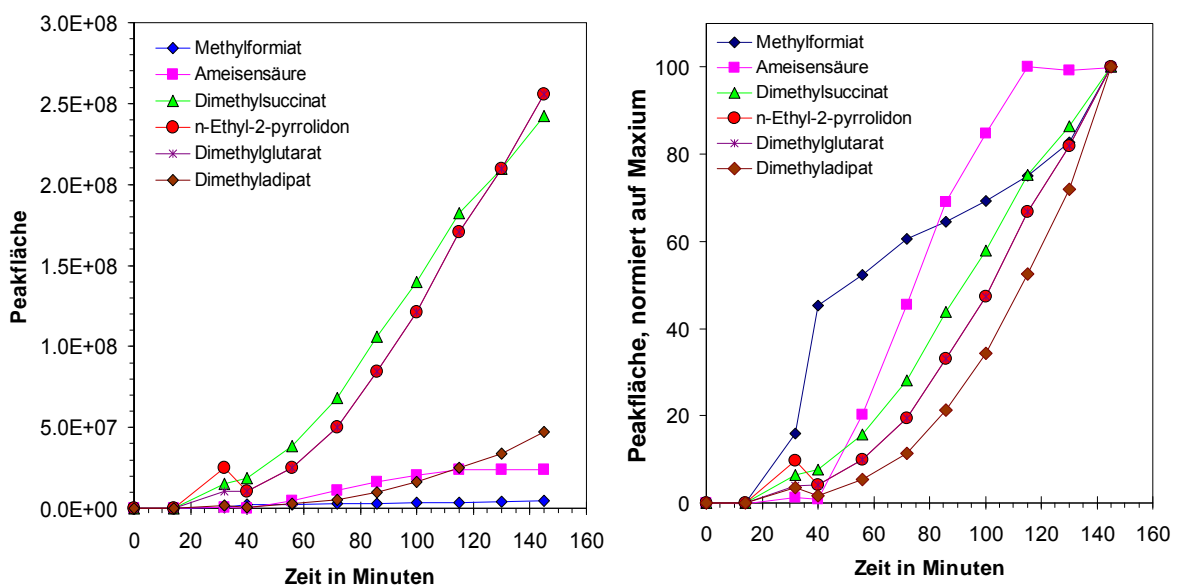


Abb. 34: Zeitprofile Permeation von Abbeizer M-AB-20 auf PVA
(Probenahme aus der Gasphase, kumulativ, Faser: Carboxen/PDMS)

Zusammenfassung der nachgewiesenen Stoffe und deren erster Nachweis

Tab. 6: Dichlormethan-freier Abbeizer: Erster Nachweis der Inhaltsstoffe bei Untersuchung verschiedener Schutzhandschuhmaterialien

Material	PVA	PVC	FKM	Butyl
mittlere Dicke [mm]	0.9	1.1 (0.5)*	0.7	0.7
erster Nachweis:				
Ameisensäure CAS: 64-18-6	30	20	92	120
N-Ethyl-2-Pyrrolidon CAS: 2687-91-4	30	40	92	> 400
Methylformiat CAS: 107-31-3	30	20	92	120
Dimethylsuccinat CAS: 106-65-0	30	40	92	> 400
Dimethyladipat CAS: 627-93-0	30	40	92	> 400
Dimethylglutarat CAS: 1119-40-0	30	40	92	> 400

* Gesamtdicke des Materials, Beschichtung lt. Hersteller: 0.5 mm

Fazit

Das Heranziehen von Sicherheitsdatenblättern für die Vorauswahl der zu untersuchenden Stoffe führt nur dann zum Erfolg, wenn dort alle Stoffe aufgelistet sind. Im vorliegenden Fall waren die für die Wirkung des Abbeizers wesentlichen Dibasenester nicht aufgeführt (AGWs für diese Stoffe wurden erst zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht [34]). Eine eigene Kontrolle der Inhaltsstoffe ist daher bei jedem Produkt dringend erforderlich.

9.3 Naturstoffe - Knoblauch

Als Beispiel für die Untersuchung von Naturstoffen wurde die Einwirkung von Knoblauch auf verschiedene Handschuhprodukte untersucht. Knoblauch enthält eine Vielzahl insbesondere schwefelorganischer Verbindungen, von denen folgende Stoffe als sensibilisierend erkannt wurden:

Allylisothiocyanat (CAS: 57-06-7), Diallylsulfid (CAS: 592-88-1), Allylpropyldisulfid (CAS: 2179-59-1), S2-Propenyl-2-Cysteinsulfoxid (CAS: 17795-27-6).

Für die Identifikation der Inhaltsstoffe von Knoblauch wurde eine frische Zehe geschnitten, deren Saft ausgepresst und in Wasser bzw. in CS₂ überführt.

Ein Aliquot der CS₂-Lösung wurde direkt in den Injektor des GC/MS-Systems injiziert. Die Probenahme aus der wässrigen Lösung erfolgte mittels SPME-Faser (Carboxen/PDMS-Beschichtung) aus dem löslichen Anteil der gesättigten Lösung bei beständigem Rühren.

Anschließend wurden die Chromatogramme beider Matrices verglichen. Es zeigte sich dabei, dass bei Probenahme mittels SPME mehr Substanz-Peaks zu sehen waren als direkter Injektion der CS₂-Lösung.

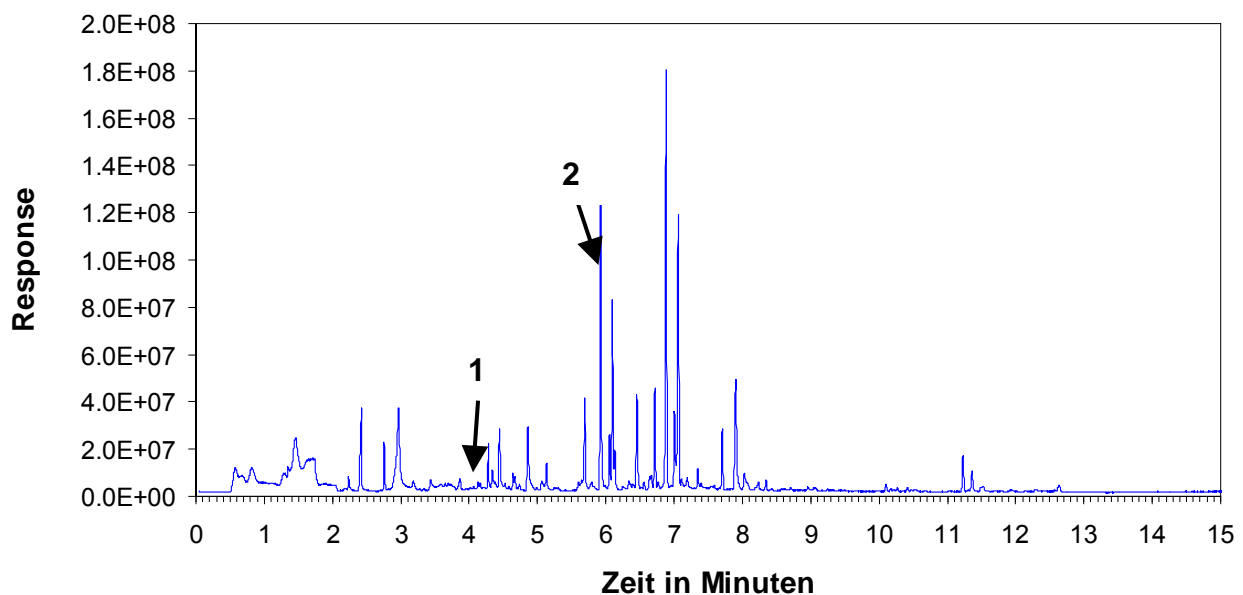


Abb. 35: Chromatogramm Identifikation von frisch gepresstem Knoblauch (Probenahme aus wässriger Lösung, Carboxen/PDMS, GC/MS-CI (CH₄))

Die zwei käuflich erhältlichen Allergene, Allylisothiocyanat (1) und Diallylsulfid (2) wurden für die Permeationsversuche dem frischen Knoblauch zugesetzt, da diese in den verwendeten Proben nicht immer nachzuweisen waren, bzw. die wässrigen Lösungen dieser Stoffe untersucht.

Es wurden 12 verschiedene Handschuhprodukte untersucht. Hier zeigte sich, dass je nach Handschuhprodukt in den Permeationsuntersuchungen bis zu 80 verschiedene Peaks nachgewiesen werden konnten.

Bei jedem der Handschuhprodukte wurde mindestens eines der beiden Allergene innerhalb weniger Minuten nachgewiesen.

Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit vom untersuchten Handschuh neben klassischen Permeationszeitprofilen (ansteigende Konzentration) auch gegenläufige Profile (abnehmende Konzentration) anzutreffen waren. Letztere sind voraussichtlich darauf zurückzuführen, dass Anhaftungen am Handschuh freigesetzt wurden, oder aber dass Knoblauch-Inhaltsstoffe in der wässrigen Lösung der Messzelle weiter reagieren.

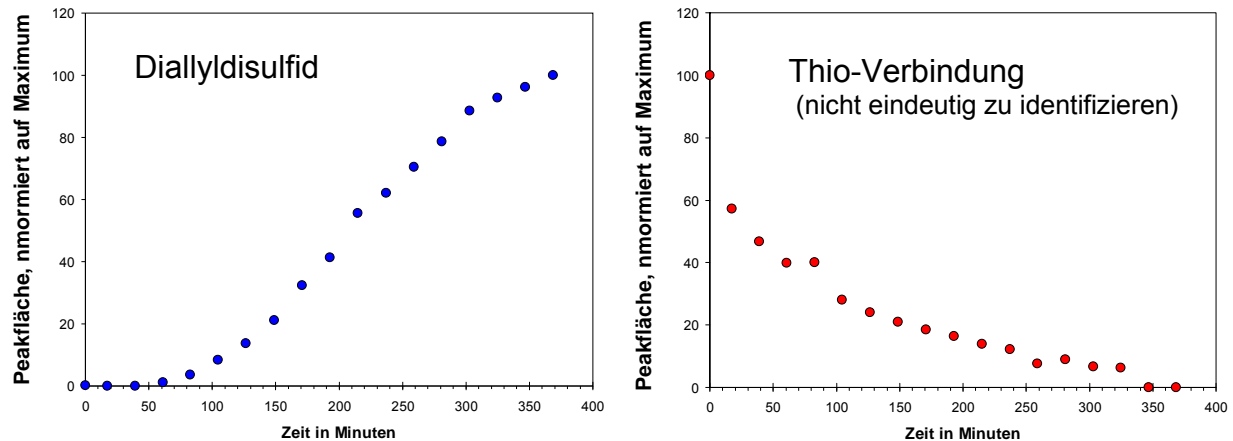


Abb. 36: Beispiele für Zeitprofile Knoblauch auf Nitril-Einmalhandschuh (Werte normiert auf Maximum)

Fazit

Angesichts der Vielzahl chemisch sehr ähnlicher Verbindungen ist die Verwendung eines Massenspektrometers und der direkte Vergleich mit Vergleichschemikalien zur sicheren Identifikation notwendig. Die große Anzahl der Inhaltsstoffe erhöht den Aufwand für die Analytik und Auswertung. Hier ist eine gezielte Suche nach ausgewählten Inhaltsstoffen einer allgemeinen Untersuchung aller Stoffe vorzuziehen.

Die Variabilität der Zusammensetzung und der Mengenverhältnisse der Inhaltsstoffe von Naturstoffen stellt hohe Anforderungen an die Planung und Festlegung der Parameter für die Messungen. So müssen z. B. die Konzentrationen der gesuchten Stoffe im Naturprodukt ggfs. vorab festgelegt, kontrolliert und eingestellt werden, um die gewünschte Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander gewährleisten zu können.

Im vorliegenden Fall konnte aufgrund der Ergebnisse der Permeationsmessungen keiner der untersuchten Handschuhe für eine weitergehende Betrachtung im Hinblick auf die Anwendung als Schutzhandschuh empfohlen werden.

9.4 Kohlenwasserstoff-Gemisch - gezielte Stoffauswahl

Es wurde ein Lack untersucht, der neben dem zu bewertenden Stoff, 2-Butanon-oxim (CAS: 96-29-7), vor allen Dingen aus Kohlenwasserstoffgemischen (CAS: 64742-48-9, CAS: 64742-95-6) sowie aus geringen Mengen von (2-Methoxy-methyl-ethoxy)-Propanol (CAS: 34590-94-8) und eines Kobalt-Borat-Decansäure-Komplexes (CAS: 68457-13-6) besteht.

Im Identifikationslauf wird ersichtlich, dass die Kohlenwasserstoffe ohne weitere Optimierungen (u. a. längere GC-Säule) nicht zu trennen sind. 2-Butanonoxim ist jedoch anhand seiner Massenspuren sauber zu trennen.

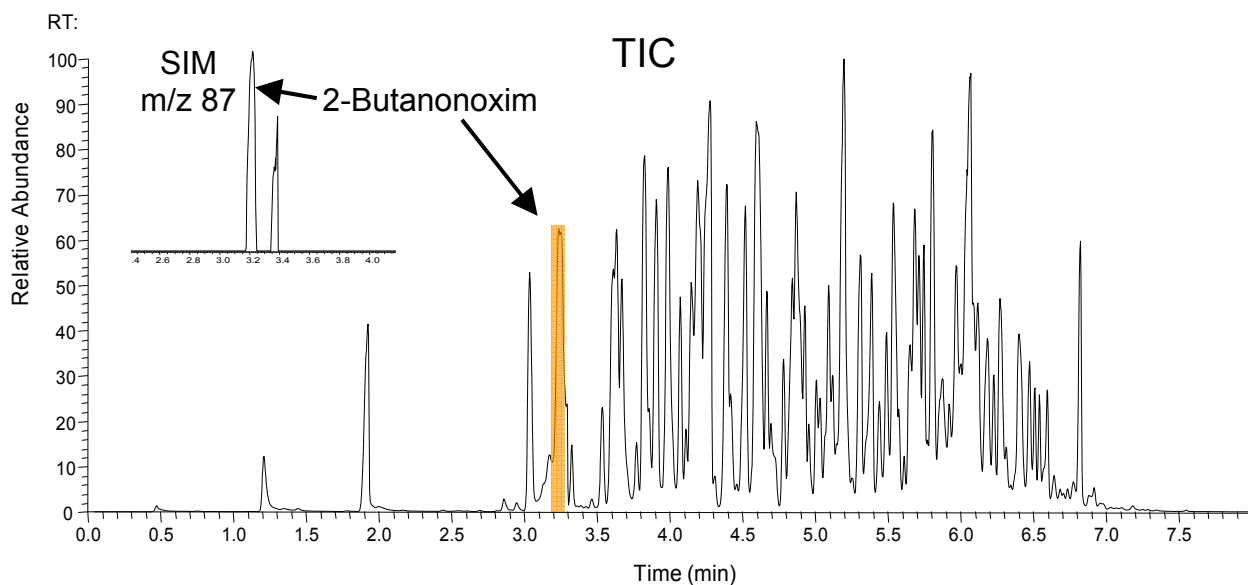


Abb. 37: Chromatogramm Identifikation Lack, GISCODE: M-LL-01
(Probenahme aus der Gasphase über dem Lack, Totalionenstrom (TIC),
SPME-Faser: PDMS/Carboxen/Divinylbenzol)

Es wurden zwei Schutzhandschuhe exemplarisch über einen Zeitraum von neun Stunden (540 Minuten) untersucht (Nitrilkautschuk, 0.5 mm Dicke, Fluorkautschuk, 0.7 mm Dicke).

Bei beiden Schutzhandschuhmaterialien konnten auch nach 540 Minuten nur geringe Spuren von Kohlenwasserstoffen, wie Undecan und Dodecan in der Sammelkammer nachgewiesen werden. Insbesondere 2-Butanonoxim wurde nicht detektiert. Auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet.

Fazit

Die gezielte Beurteilung einzelner Stoffe im Stoffgemisch ist dann möglich, wenn diese ausreichend chromatographisch getrennt werden können.

Die Tragezeitempfehlungen der Hersteller werden von den im Rahmen des Projektes durchgeführten Permeationsmessungen trotz des hier angewendeten, vergleichsweise scharfen Bewertungskriteriums des ersten Nachweises gestützt.

9.5 Kohlenwasserstoff-Gemisch

Zur Reinigung von Oberflächen werden in metallverarbeitenden Betrieben Kohlenwasserstoff-Gemische eingesetzt. Diese werden mit Vliesen händisch aufgetragen. Laut Betriebsanweisung sollen die Handschuhe alle 10 min gewechselt werden (dies entspricht in etwa einem Arbeitszyklus).

Im Identifikationslauf des Kohlenwasserstoff-Gemisches ist zu erkennen, dass die einzelnen Stoffe nicht getrennt sind.

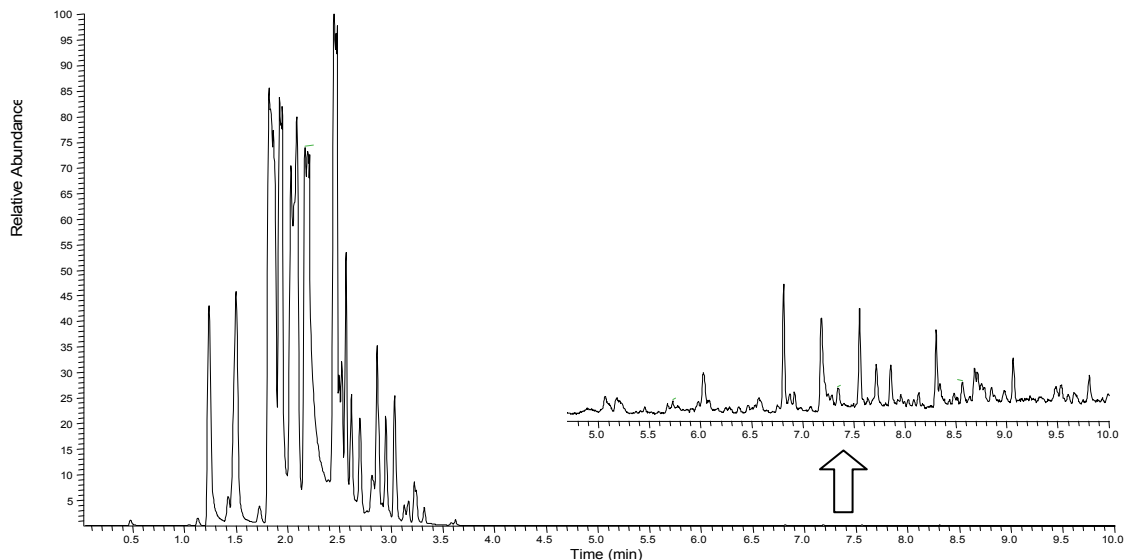


Abb. 38: Chromatogramm Identifikation KW-Gemisch

Der besseren Reinigungswirkung wegen wurden im Betrieb dem KW-Gemisch zusätzlich 20% Ethanol zugesetzt.

Erste Untersuchungen dieser Mischung mit einem Standard-Messverfahren (FID) an den eingesetzten Schutzhandschuhprodukten wiesen auf sehr kurze Durchbruchzeiten von 5 Minuten hin.

SPME-GC/MS-Untersuchungen sollten zur Bestätigung und Differenzierung (Ethanol - KW-Gemisch) herangezogen werden.

Für die Auswertung wurden Peakflächen der Kohlenwasserstoffe als Summe zusammengefasst:

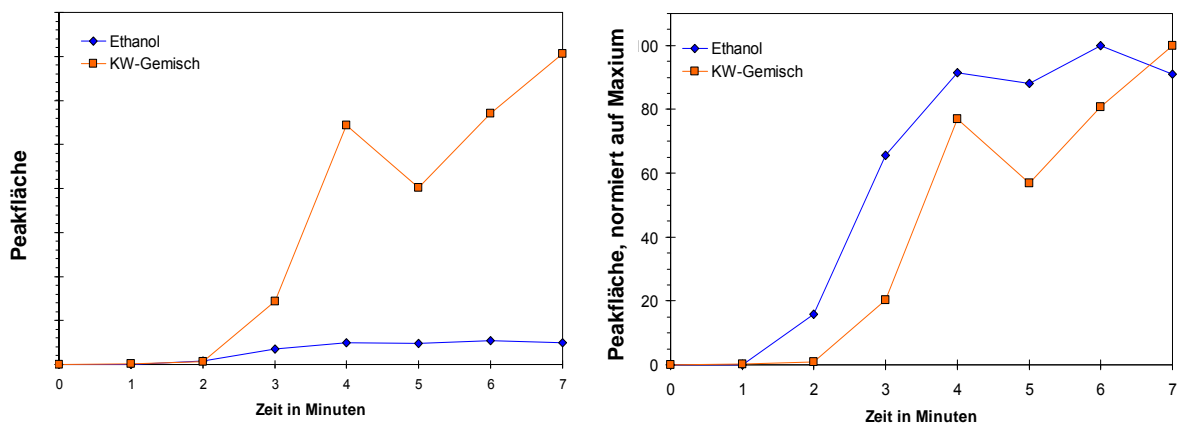


Abb. 39: Zeitprofil Permeation KW-Gemisch/Ethanol (80:20) auf einen Nitrilschutzhandschuh (Gasphase, kumulativ, SPME:Carboxen/PDMS, TIC-Auswertung)

Da der zu untersuchende Zeitraum für eine automatisierte Probenahme zu kurz war, wurden in diesem Fall die Probenahmen mit mehreren SPME-Fasern nacheinander händisch durchgeführt. Hiermit wurde ein Probenahme-Takt von 1 Minute (bei Verkürzung der Probenahme-Dauer auf 50 sec.) erreicht.

Zum Vergleich wurden zusätzlich Permeationsuntersuchungen mit reinem Kohlenwasserstoff-Gemisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung zusammen mit den Werten des Ethanol-Gemisches aufgetragen.

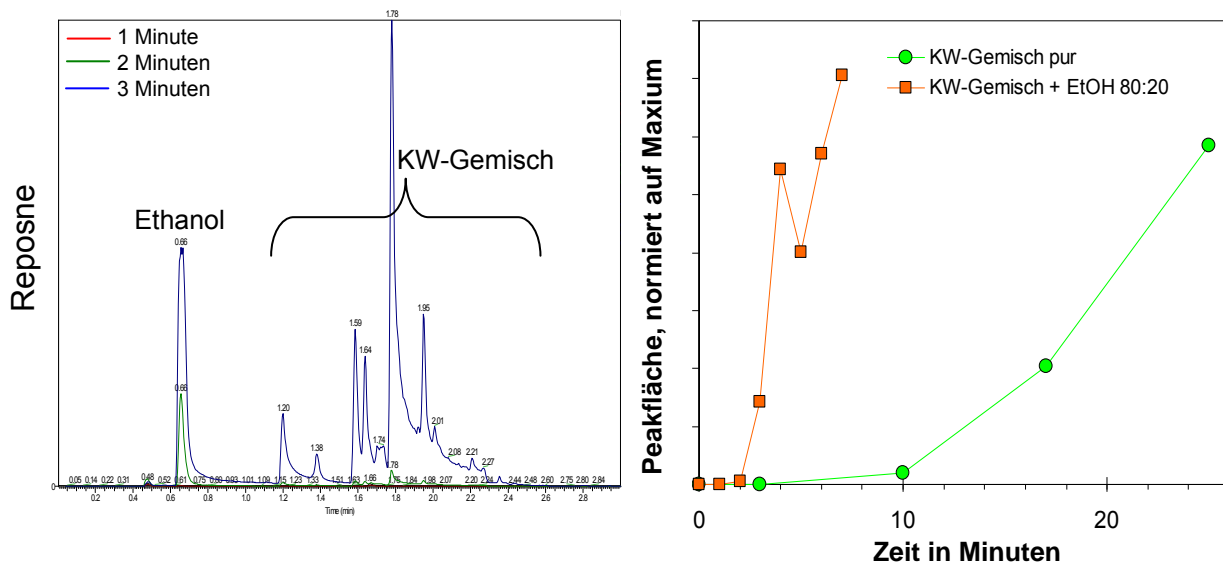


Abb. 40: Chromatogramme und Zeitprofile Permeation KW-Gemisch und KW-Gemisch/Ethanol (80:20) auf einen Nitrilschutzhandschuh (manuelle bzw. automatische Probenahme aus der Gasphase, kumulativ, SPME:Carboxen/PDMS, TIC-Auswertung)

Die Untersuchungsergebnisse bestätigen zum einen die Ergebnisse der FID-Messungen. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass Ethanol zwar zuerst auf der Handschuhinnenseite nachgewiesen werden kann, die aliphatischen Kohlenwasserstoffe aber bereits kurz darauf in großen Mengen durch die Membran permeieren (carry-over-Effekt).

Fazit

Die Zumischung von Ethanol zum KW-Gemisch verringert die Tragezeitdauer der eingesetzten Schutzhandschuhe so dramatisch, dass deren Einsatz nicht mehr empfohlen werden kann.

Eine Summenparameter-Auswertung chemisch ähnlicher Stoffe ist auch mit dem SPME-GC/MS-Verfahren möglich. In diesem Fall liefert das angewendete Verfahren vergleichbare Resultate wie ein Standard-Messverfahren.

Sollen sehr kurze Taktzeiten realisiert werden, ist im Einzelfall auch eine händische Probenahme sinnvoll.

9.6 Epoxidharze

Für die kurzzeitige Anwendung von Epoxidharzen sollte gemäß den Anforderungen von INQA Chemie getestet werden, ob Einwegchemikalienschutzhandschuhe einen zeitlich begrenzten Schutz darstellen können. Die bisher empfohlenen Schutzhandschuhe aus Nitril- oder Butylkautschuk [35, 36] sind zwar für eine achtstündige Anwendung geeignet, aber aufgrund ihrer Dicke für Arbeiten, die gesteigerte Anforderungen an den Tastsinn erfordern und für kurzzeitige Arbeiten von wenigen Minuten aufgrund ihres Preises "überdimensioniert".

In den Identifikationsläufen der beiden EP-Harz-Komponenten eines handelsüblichen Epoxidharzes auf Aminbasis und mit Reaktivbeschleunigern konnten von dem im Sicherheitsdatenblatt angegebenen Stoffen Benzylalkohol (CAS: 100-51-6), 1,6-Hexandiolglycidylether (CAS: 16096-31-4), Isophorondiamin (CAS: 2855-13-2), 2,4,6-Tri-(Dimethylaminomethyl)phenol (CAS: 90-72-2) sowie verschiedene langkettige Kohlenwasserstoffe (als Teile des Lösemittelnaphthas, CAS: 64742-95-6) nachgewiesen werden. Die hochmolekularen Bisphenol-A- und F-Harze (CAS: 25068-38-6, 9003-36-5) konnten selbst nicht nachgewiesen werden. Daher wurde ihr kurzkettiger Vertreter 1,6-Hexandiolglycidylether als Leitkomponente herangezogen.

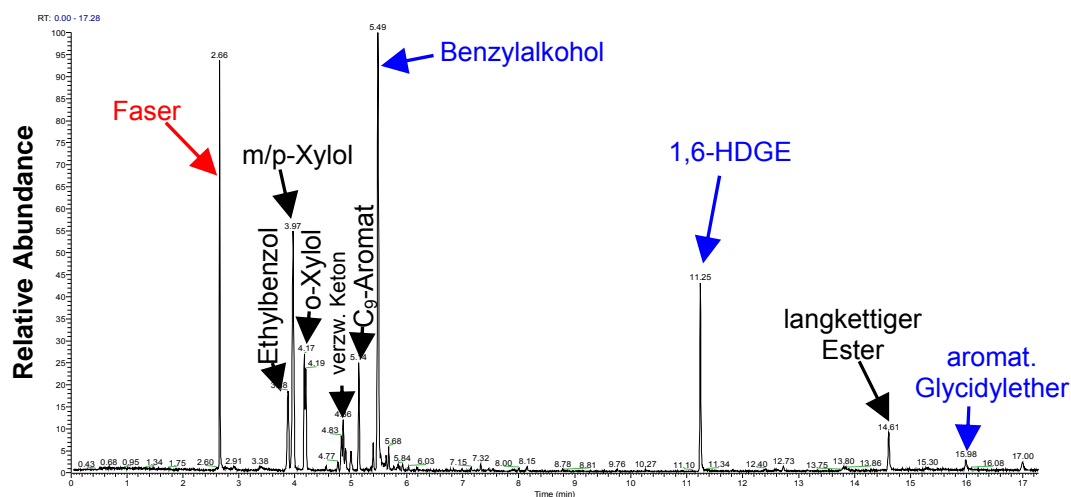


Abb. 41: Chromatogramm Identifikation Harzkomponente eines EP-Harzes

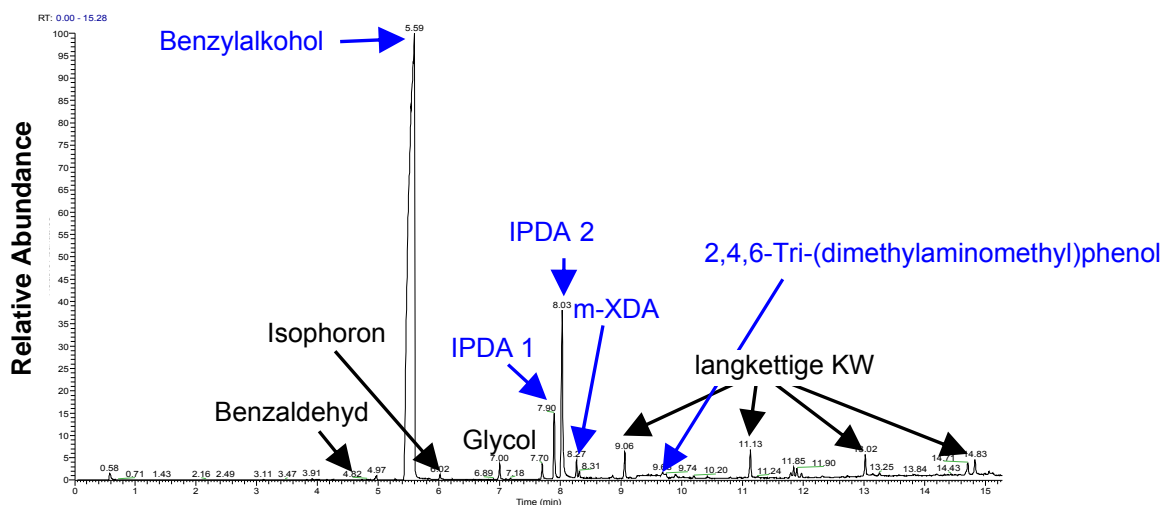


Abb. 42: Chromatogramm Identifikation Härterkomponente eines EP-Harzes

Für die Durchführungen wurden worst-case-Bedingungen (dauerhafter Kontakt mit nicht-stöchiometrischem EP-Harz bzw. mit der Härter- oder Harzkomponente) vorgegeben. Daher wurde die Einwirkung von Harz- und Härter-Komponente getrennt untersucht.

In den folgenden Abbildungen sind beispielhaft Zeitprofile für Harz- und Härter-Komponente dargestellt. Hierbei steht Benzylalkohol stellvertretend für die anderen Lösemittel, die zeitgleich nachgewiesen wurden.

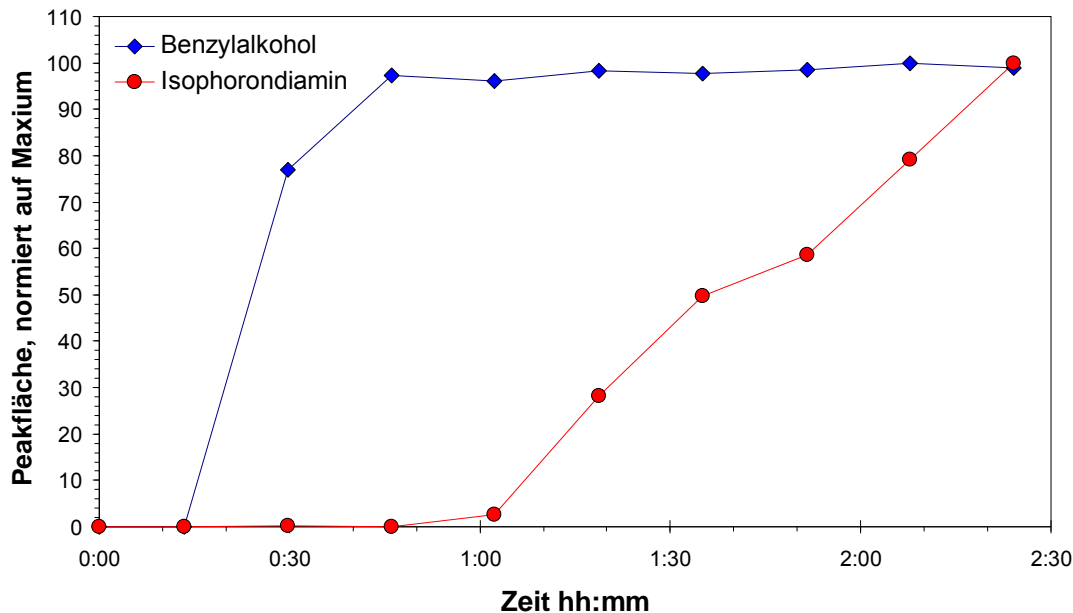


Abb. 43: Zeitprofile Permeation Härter-Komponente auf einen Einwegchemikalienschutzhandschuh (Nitril)

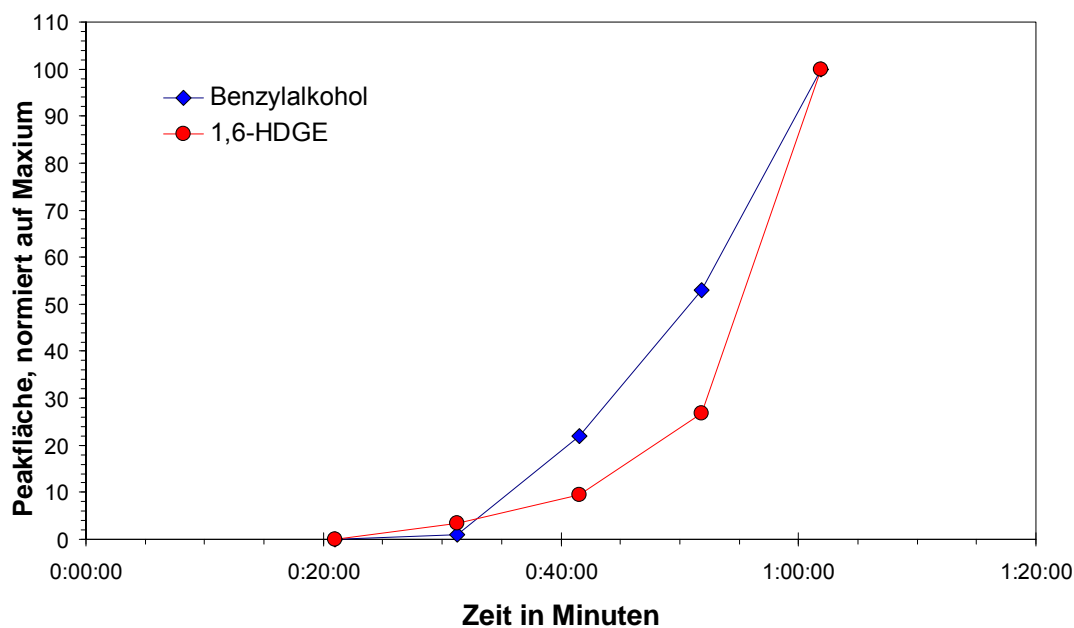


Abb. 44: Zeitprofile Permeation Harz-Komponente auf einen Einwegchemikalienschutzhandschuh (Nitril)

Es zeigte sich, dass die Diamine in der Regel deutlich später als die Lösemittel in der Sammelkammer nachgewiesen werden. Dagegen permeieren Diglycidylether nach einer vergleichbaren Zeit durch die Membran wie die Lösemittel.

Fazit

Für kurzzeitige Tätigkeiten mit Epoxidharzen bzw. als Spritzschutz können einige Einwegchemikalienschutzhandschuhe auf Nitril-Basis eingesetzt werden. Hierbei ist jedoch nicht nur die Dicke des Nitrils sondern auch dessen Qualität von Bedeutung. Die Ergebnisse und Empfehlungen werden von INQA Chemie veröffentlicht.

9.7 PAK-haltige Beschichtungen

PAK-haltige Beschichtungen werden häufig mittels Sandstrahl-Verfahren und durch Auftragen von Abbeizern entfernt. Im ersten Fall wird die Schutzkleidung vom abprallenden Strahlgut und der abgelösten Beschichtung getroffen. Im zweiten Fall wird die angelöste Beschichtung manuell abgekratzt. Es sollte geklärt werden, ob die in der Beschichtung enthaltenen PAK durch die Schutzkleidung permeieren.

In der Identifikation der Inhaltsstoffe der zur Verfügung gestellten Beschichtung konnten nur die leichter flüchtigen PAK Naphthalin (1), Acenaphthen (2), Phenanthren (3), Anthracen (4), Fluoranthren (5) und Pyren (6) nachgewiesen werden.

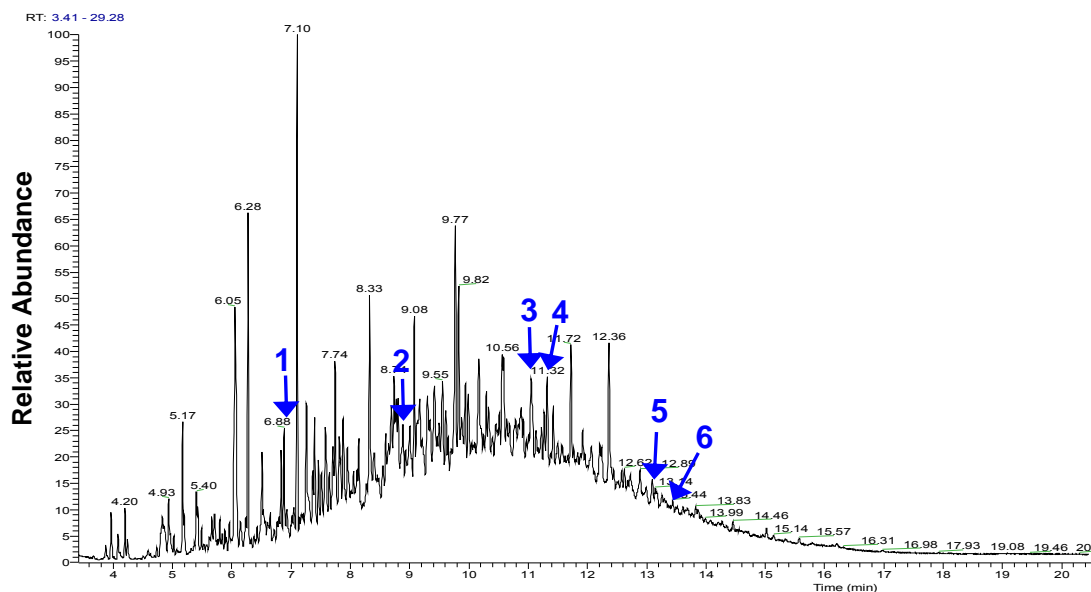


Abb. 45: Chromatogramm Identifikation PAK-haltige Beschichtung (TIC)

Die Permeationsuntersuchungen wurden mit trockener, zerkleinerter und mit angefeuchteter Beschichtung durchgeführt. Der Probenahmen erfolgten aus wässriger Lösung.

Es zeigte sich, dass die o. g. PAK bei 5-minütigen Probenahmen nicht nachgewiesen werden konnten. Dies gelang erst bei der Durchführung von 30-minütigen Langzeitprobenahmen zumindest für Naphthalin und Phenanthren nach 3 Stunden, bzw. Acenaphthen.

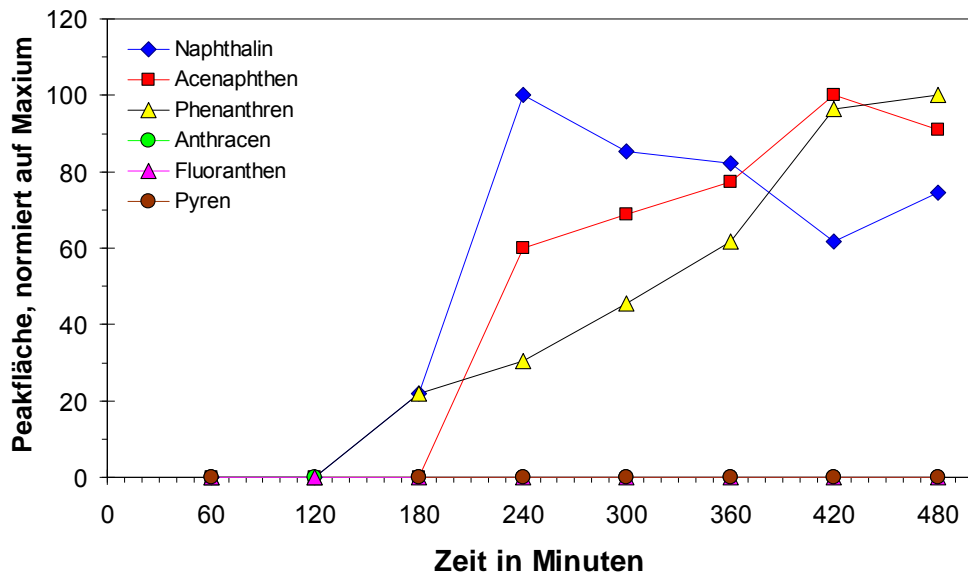


Abb. 46: Zeitprofile Permeation PAK-haltige Beschichtung auf Strahleranzug (Probennahmedauer: 30 Minuten), Beschichtung: PDMS/DVB

Bei Zugaben von (dichlormethanfreiem) Abbeizer auf die PAK-haltige Beschichtung konnten die o. g. PAK bereits nach wenigen Minuten nachgewiesen werden. Die Probenahmedauer betrug hier jeweils 5 Minuten.

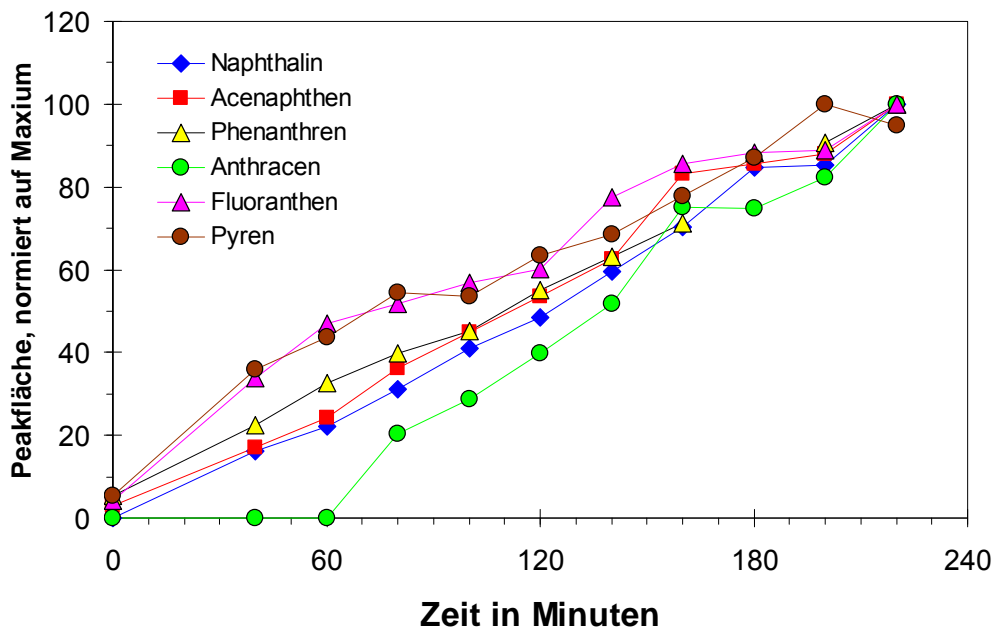


Abb. 47: Zeitprofile Permeation PAK-haltige Beschichtung/Dichlormethan-freier Abbeizer auf Strahlerschutzanzug (Probennahmedauer: 5 Minuten), Beschichtung: PDMS/DVB

Fazit

Während der untersuchte Strahlerschutzanzug gegenüber der trockenen Beschichtung eine Barriere darstellt, permeieren die PAK bei Verwendung von Abbeizer durch das Schutzkleidungsmaterial. Aufgrund der starken mechanischen Belastung des Materials beim Sandstrahlen ist jedoch ein Eindringen durch makroskopische Löcher nicht auszuschließen.

9.8 Sanitärdesinfektionsmittel

Sanitärdesinfektionsmittel enthalten häufig Peroxyessigsäure (PES) und Wasserstoffperoxid als wirksame Komponenten, deren Permeation für die Auswahl geeigneter Chemikalienschutzhandschuhe zu überprüfen ist.

Eine direkte Messung der Peroxyessigsäure mit Hilfe der SPME und chemischer Ionisation ist nur theoretisch möglich. Eingedenk der geringen Empfindlichkeit und der schlechten Trennung schließt sich hier jedoch eine Anwendung des Messverfahrens aus.

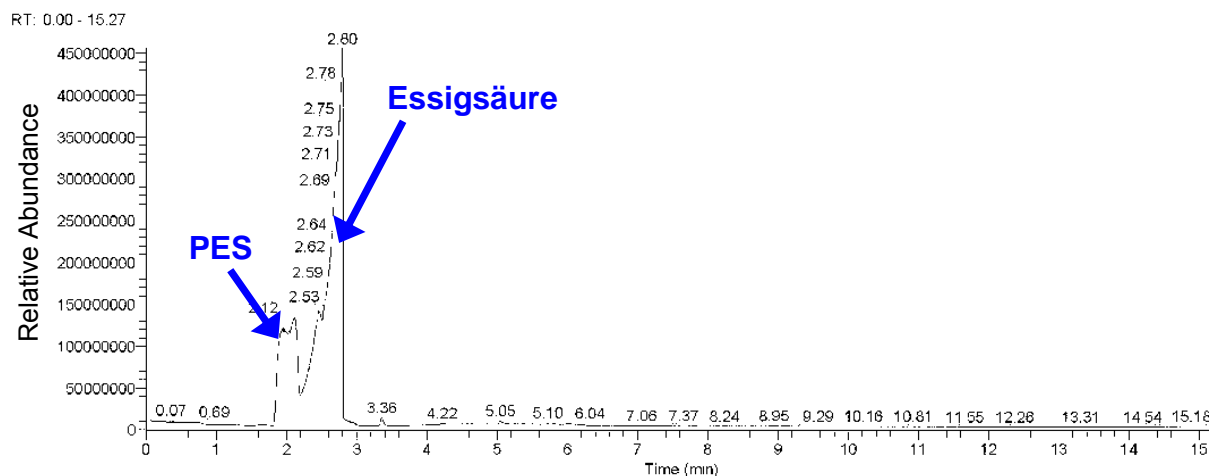


Abb. 48: Chromatogramm Identifikation Sanitärdesinfektionsmittel, SPME (Carboxen/PDMS), chemische Ionisation.

Es wurden daher kombinierte Messungen mit der SPME und paralleler Probenahmen nach dem Messverfahren der BG N (direkte Flüssigkeitsprobenahme mit unmittelbarer Derivatisierung und anschließender Analytik mittels HPLC [37]) durchgeführt. Die Permeationsmessungen erfolgten im geschlossenen Verfahren.

Die Nachweisgrenze des HPLC-Messverfahrens für die Peroxyessigsäure beträgt 0.125 mg/l, für Wasserstoffperoxid 0.175 mg/l. Die für das BG N-Verfahren entnommene Flüssigkeit wurde jeweils wieder ersetzt. Für diese Tests wurden manuelle SPME-Probenahmen durchgeführt.

Für die Versuche wurden Lösungen des Desinfektionsmittels in der Anwenderkonzentration von 2000 ppm verwendet.

Es wurden ein Einwegchemikalienschutzhandschuh (Nitril) und ein einfacher Einweghandschuh (Vinyl) untersucht.

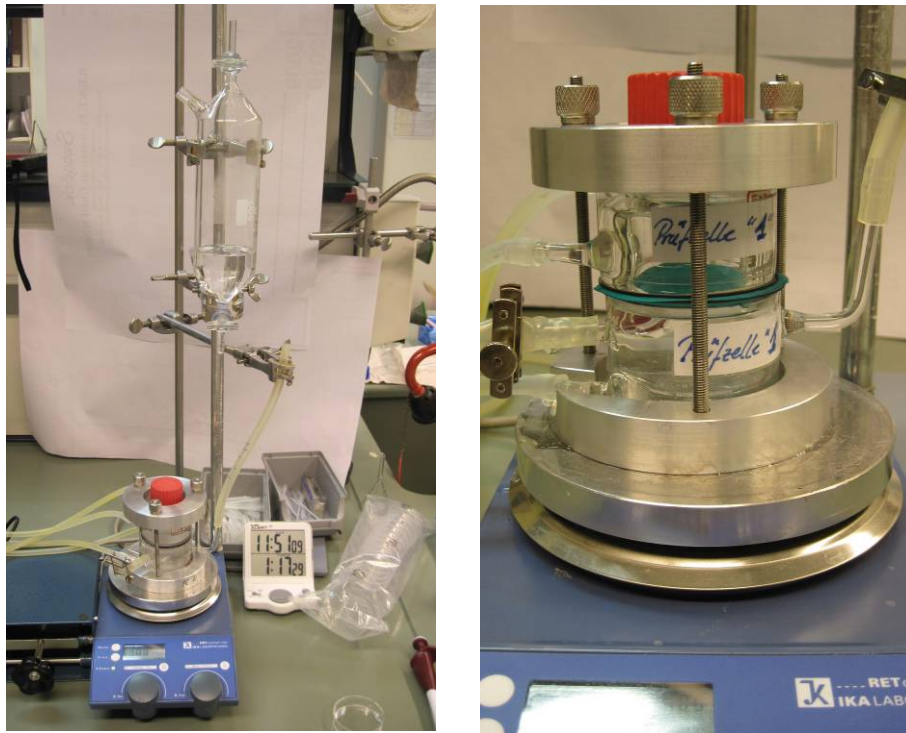


Abb. 49: Durchführung der Probenahmen für das BGN-Verfahren unter Anwendung der Permeationsmesszelle des Messsystems

Es zeigte sich, dass bei der Untersuchung des Einwegchemikalienschutzhandschuhes keines der beiden Verfahren einen Anstieg der Peroxyessigsäure registrierten. H_2O_2 konnte mit dem HPLC-Verfahren erstmals nach 110 Minuten nachgewiesen werden.

Beim Vinyl-Einweghandschuh konnten mit dem HPLC-Verfahren dagegen die Anstiege der PES- und H_2O_2 -Konzentrationen ermittelt werden:

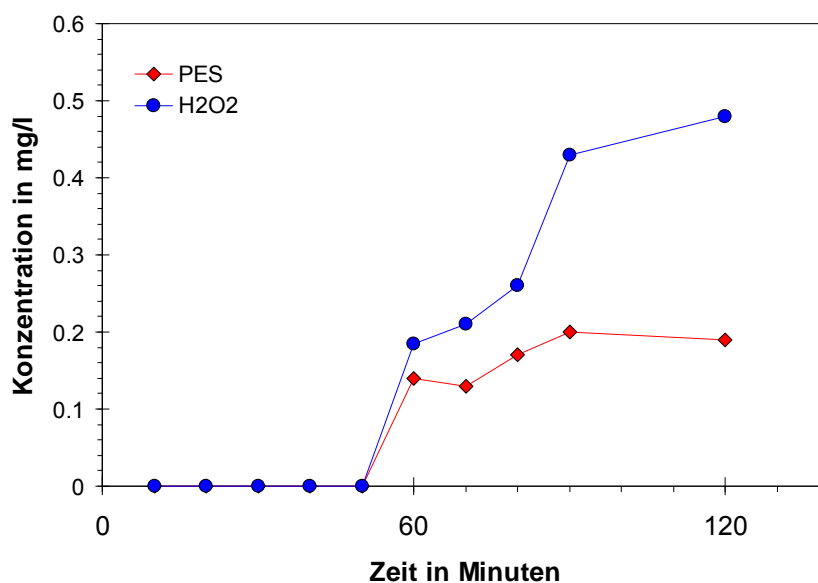


Abb. 50: Zeitprofile für PES, H_2O_2 mit dem Analysen-Verfahren der BGN

Auch in diesem Fall konnte mittels SPME kein Anstieg der PES nachgewiesen werden.

Fazit

Der Einsatz der SPME für Permeationsmessungen von Peressigsäure ist aufgrund der geringen Empfindlichkeit nicht geeignet. Die Kombination mit einem anderen Messverfahren ist jedoch möglich und eröffnet die Möglichkeit, der gezielten Suche nach Peroxyessigsäure und H_2O_2 ein Screening auf andere Inhaltsstoffe zur Seite zu stellen.

Eine weitere Möglichkeit besteht z. B. in der Verwendung der SPME und der Reaktion der Peroxyessigsäure mit MTS (Methyl-p-tolyl-sulfid) zu MTSO (Methyl-p-tolyl-sulfoxid) [38]. Aufgrund des Einsatzes von MTS müsste jedoch für das normale Screening eine parallel Probenahme/Analyse mit einer weiteren SPME-Faser erfolgen, um auch die anderen Inhaltsstoffe bestimmen zu können.

9.9 Desinfektionsmittel

Desinfektionsmittel enthalten je nach Einsatzzweck neben verschiedenen desinfizierende Stoffen (z. B. Aldehyde, QUATs) Alkohole, Tenside und Duftstoffe. Es wurden nun mehrere Desinfektionsmittel untersucht, die unter anderem Benzalkoniumchlorid (Benzyl-C12-18-alkyldimethyl-ammoniumchlorid) oder Glyoxal und Glutaraldehyd als desinfizierende Komponenten enthielten.

Bei der Identifikation der Produktinhaltsstoffe zeigte sich, dass die Vielzahl der Stoffe nicht aus einem Sammelmedium zu erfassen sind. Daher mussten Probenahmen sowohl aus der Gasphase als auch aus wässriger Lösungen erfolgen.

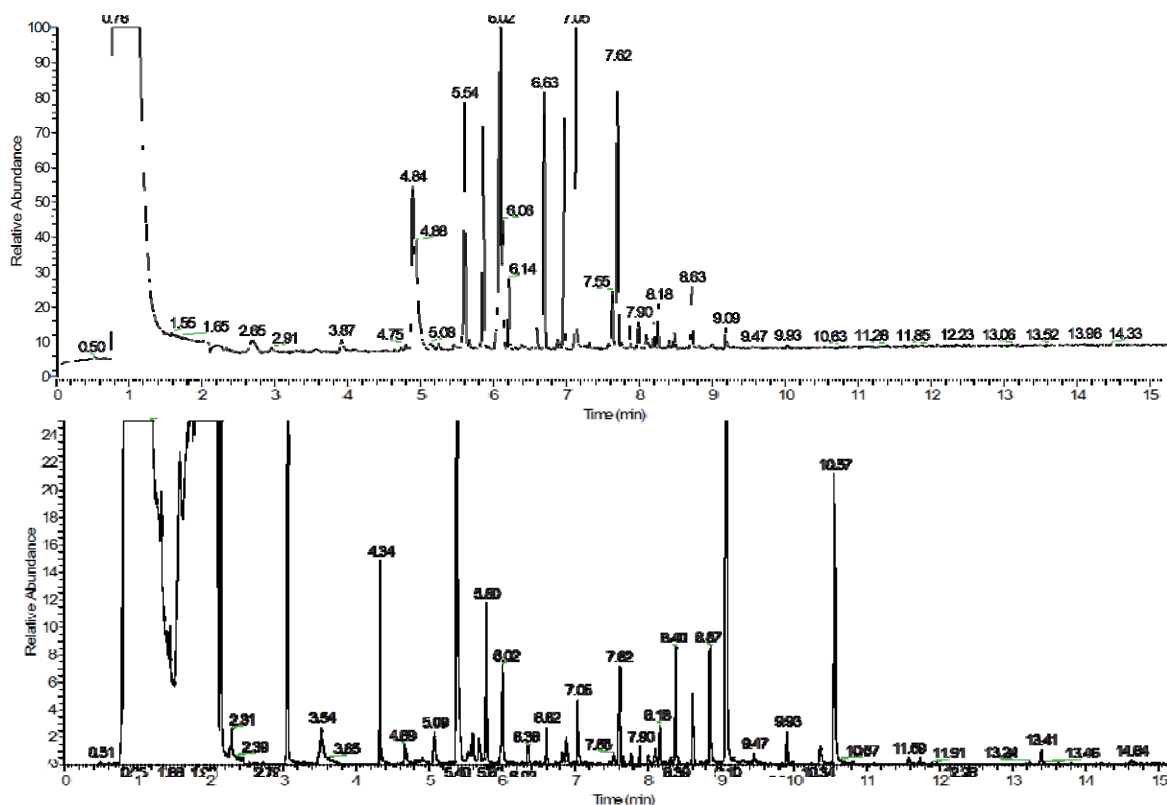


Abb. 51: Chromatogramm Identifikation Benzalkoniumchlorid-haltiges Desinfektionsmittel (TIC), oben: Probenahme aus der Gasphase, unten: Probenahme aus wässriger Lösung

Trotz der großen Anzahl an nachgewiesenen Stoffe konnten nicht alle Stoffe eindeutig nachgewiesen werden: So zerfallen die Ethoxylate im GC/MS zu unspezifischen Bruchstücken, die eine Bestimmung der Nachweisgrenze bzw. Quantifizierung erschweren. Abhilfe würde hier bei Bedarf eine on-fibre-Derivatisierung zur Stabilisierung der Moleküle schaffen, z. B. [39]

Während bei den Permeationsuntersuchungen mit der üblicherweise eingesetzten 0.5%-igen Verdünnung auf einen Einwegschutzhandschuh (Nitril) lediglich Isopropanol, jedoch keine Benzalkoniumchlorid-Bestandteile nachgewiesen wurden, konnten bei Einsatz des konzentrierten Produktes auch bei einem

Chemikalienschutzhandschuh neben Isopropanol (als Hauptbestandteil) auch verschiedene Bestandteile von Benzalkoniumchlorid nachgewiesen werden:

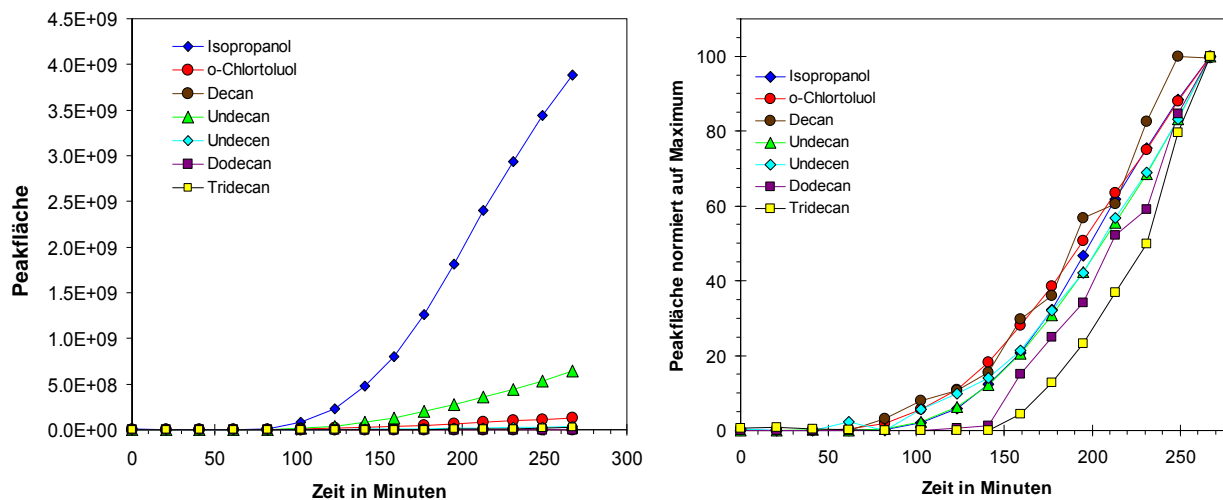


Abb. 52: Zeitprofile Permeation Benzalkoniumchlorid-haltiges Desinfektionsmittel (unverdünnt) auf einen Chemikalienschutzhandschuh (Nitril), Probenahme aus der Gasphase Beschichtung: Carboxen/PDMS

Bei der Untersuchung von Aldehyd-haltigen Desinfektionsmitteln konnte neben vielen weiteren Inhaltsstoffen zwar Glutaraldehyd (RT: 4.12 min.) direkt nachgewiesen werden, Glyoxal jedoch nicht.

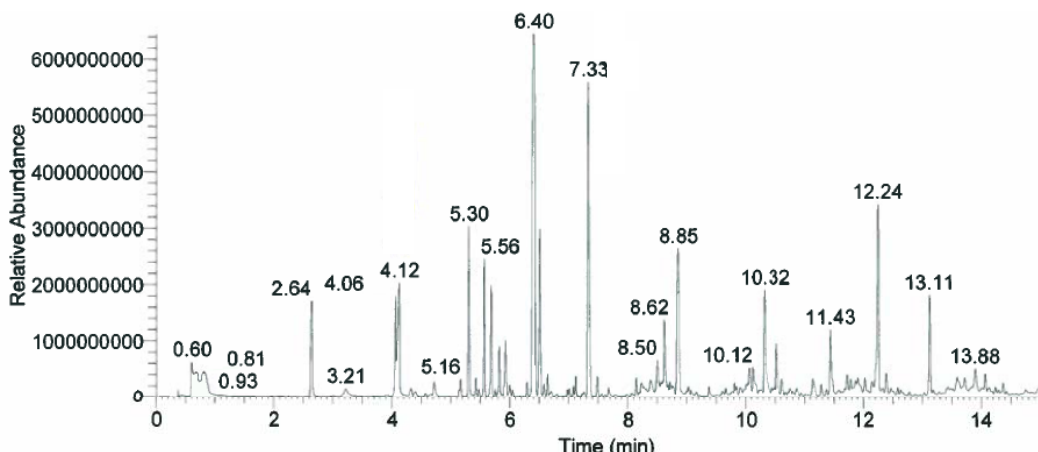


Abb. 53: Chromatogramm Identifikation Aldehyd-haltiges Desinfektionsmittel (TIC), Probenahme aus wässriger Lösung

Es wurde eine klassische Probenahme auf Probenträger (Waters Sep-Pak XPoSure™) im offenen System und anschließender HPLC-Analytik [40] in Kombination mit der Probenahme/Analytik mittels SPME-GC/MS durchgeführt, um neben den Aldehyden auch die weiteren Inhaltsstoffe nachweisen zu können.

In den Permeationsexperimenten konnten mit beiden Verfahren keine Aldehyde nachgewiesen werden. Dagegen wurden Bestandteile der Duftstoffe detektiert:

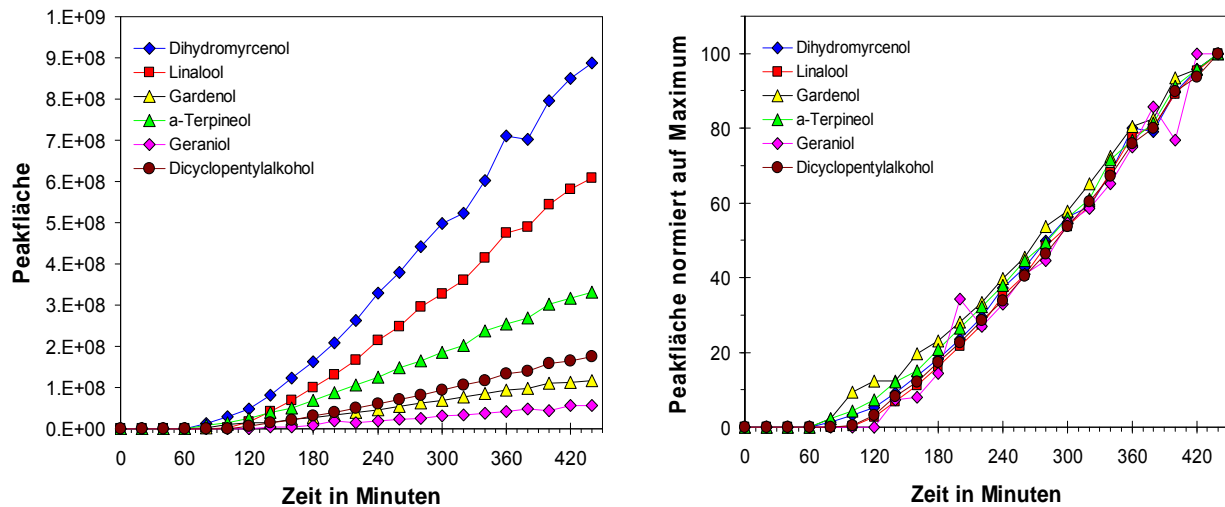


Abb. 54: Zeitprofile Permeation Aldehyd-haltiges Desinfektionsmittel (5%-ige Lösung) auf einen Schutzhandschuh (Latex, Dicke: 0.9 mm), Probenahme aus der Gasphase, Beschichtung: Carboxen/PDMS

Fazit

Bei Einsatz der gebrauchsfertigen Verdünnungen der Desinfektionsmittel auf die untersuchten Einwegchemikalienschutzhandschuhe wurden Benzalkoniumchlorid und Aldehyde (Glyoxal, Glutaraldehyd) nicht nachgewiesen.

Der Einsatz der SPME-GC/MS-Methode ist für Permeationsmessungen zum direkten Nachweis ist nicht für alle Aldehyde und Ethoxylate geeignet. Angesichts der guten Verfügbarkeit und Absicherung ist eine Kombination mit vorhandenen Probenahme/Analyseverfahren zur gezielten Bestimmung dieser Stoffe sinnvoll.

Auch hier besteht auch die Möglichkeit der Derivatisierung mittels PFBHA [41], die jedoch den Einsatz mehrerer Fasern (Aldehyde, Screening) bedingt.

Die häufig enthaltenen Duftstoffe bestehen aus z. T. komplexen Stoffgemischen, so die Duftstoffe nicht als Gesamtes bewertet werden können, sondern nur die nachgewiesenen Inhaltsstoffe [42]. Aufgrund deren Flüchtigkeit werden erhöhte Anforderungen an die Befüllung und Abdichtung der Messzelle gestellt, um einer Kontamination während der Transportwege der Fasern von der Messzelle zum Injektor vorzubeugen.

9.10 Handschuhallergene

Neben der Suche nach Inhaltsstoffen aus Produkten sollte das Verfahren auch für den Nachweis von Handschuh-Allergenen angewendet werden. Hierzu wurden verschiedene Allergene gemäß den Angaben von GISBAU [43] und den Hersteller-Angaben im Handel bezogen oder wurden von den Herstellern zur Verfügung gestellt.

Es wurde geprüft, ob und unter welchen Bedingungen diese Stoffe mittels SPME gesammelt und am GC/MS nachgewiesen werden können. Die Ergebnisse sind im Anhang 6 aufgelistet.

Folgende Handschuh-Allergene wurden untersucht:

Tetramethylthiurammonosulfid (TMTM)
Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD)
Tetraethylthiuramdisulfid (Disulfiram)
1,3-Dibutyl-2-thioharnstoff (DBTU)
1,3-Diethyl-2-thioharnstoff (DETU)
N,N'-Diphenylthioharnstoff (DPTU)
N-N'-Dibutylthioharnstoff (Thiate U)
N,N'-Ethylthioharnstoff (ETU)
2-Mercaptobenzothiazol (MBT)
2-(Morpholinothio) benzothiazol (MBS)
Natrium-2-mercaptobenzothiazol (NaMBT)
2,2'-Dithiobisbenzothiazol (MBTS)
Zink-2-Mercaptobenzothiazol (ZMBT)
N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (CBS)
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD)
N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD)
Hexamethylentetramin (HEXA)
Zink-bis(diethyldithio-carbamat) (ZDEC)
Zink-Dibutyldithiocarbamat (ZDBC)
Zink-Dimethyldithiocarbamat (ZDMC)
N-N'-Diphenylguanidin (DPG)
2-Mercaptobenzimidazol (MBI)

9.10.1 Direkte Identifikation

Die Stoffe wurden zur Identifikation in Methanol, Aceton oder in einem ternären Gemisch aus Dichlormethan, CS₂, Methanol (60:35:5) gelöst und ein Aliquot mit Hilfe des GC/MS analysiert. Ein direktes Lösen der Stoffe in Wasser war trotz z. T. dokumentierter hoher Löslichkeit häufig nicht möglich.

Ein Großteil der o. g. Stoffe konnte detektiert werden. Die Dithiocarbamate, ZDBC, ZDMC, die Benzothiazole NaMBT, MBTS und TMTD konnten jedoch auf dem direkten Weg nicht nachgewiesen werden. Allein ZDEC konnte über seine Massen direkt identifiziert werden.

9.10.2 Indirekte Identifikation

Da die Thiocarbamate und Thiuramdisulfide analytisch schwer direkt zu bestimmen sind, werden sie häufig über deren Schwefelkohlenstoff-Abspaltung unter saurer Hydrolyse mit verschiedensten Detektionsverfahren nachgewiesen [44, 45].

In Analogie wurden CS₂-freie Lösungen der Analyten mit SnCl₂-Lösung versetzt und der entstehende Schwefelkohlenstoff mittels SPME-Faser aus dem Gasraum gesammelt und am GC/MS analysiert. Die Empfindlichkeit der SPME in Kombination mit der GC/MS ermöglicht die Detektion von CS₂ in Konzentrationen deutlich kleiner als 0.1 mg/m³.

Es wurden Versuche mit folgenden Stoffen durchgeführt:

- Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD)
- Tetraethylthiuramdisulfid (Disulfiram)
- Zink-bis(diethyldithio-carbamat) (ZDEC)
- Zink-Dibutyldithiocarbamat (ZDBC)
- Zink-Dimethyldithiocarbamat (ZDMC)

Von diesen konnten TMTD, ZDBC und ZDMC über die CS₂-Abspaltung nachgewiesen werden.

Der Nachteil des Verfahrens besteht in der fehlenden Selektivität, da es nur das Vorhandensein der Stoffe anzeigt, diese aber nicht eindeutig identifiziert. Zudem ist eine Kontrolle der eingesetzten Lösungen und Produkte auf bereits vorhandenes CS₂ erforderlich.

9.10.3 Nachweis mittels SPME-GC/MS

Es wurde nun geprüft, ob die Stoffe nach Permeation durch die Membran auch in eine wässrige Lösung übergehen können, aus der sie mittels SPME-Faser gesammelt und der GC/MS-Analyse zugeführt werden können.

Lösungen der Allergene wurden dazu auf einem PTFE-Filter aufgebracht, die Lösemittel bei Raumtemperatur abgedampft und der Filter mit Wasser überschichtet. In dieser wässrigen Lösung wurde dann eine Probenahme mittels SPME-Faser (Beschichtung: DVB/PDMS) durchgeführt. Der Nachweis erfolgte wiederum im GC/MS-System.

Es zeigte sich, dass die Stoffe, die direkt aus einer lösemittelhaltigen Lösung nachgewiesen werden konnten (siehe Kap. 8.1), auch mittels SPME-Probenahme aus der wässrigen Lösung und anschließender GC/MS-Analyse nachgewiesen werden konnten.

9.10.4 Anwendung

Bei Permeationsuntersuchungen von Ameisensäure-haltigen Produkten wurde bei einem Schutzhandschuhmaterial reproduzierbar Schwefelkohlenstoff nachgewiesen, der weder im Produkt noch im Handschuh selbst enthalten war. Eine Rückfrage beim Hersteller bestätigte die Vermutung, dass das CS₂ voraussichtlich durch die Zersetzung von Vulkanisationsbeschleunigern freigesetzt wurde.

9.10.5 Fazit

Es wurde gezeigt, dass einige Handschuhallergene prinzipiell auch mittels SPME-GC/MS nachgewiesen werden können. Der Nachweis in einem Permeationsexperiment liefert einen Hinweis für notwendige Überprüfungen des Schutzhandschuhmaterials. Eine direkte Überprüfung der Anforderungen an die Schutzhandschuhe ist derzeit aber nicht möglich:

Derzeit ist der Nachweis von Handschuhallergenen kein Bestandteil der Baumusterprüfungen. Dem entsprechend gibt es keine Verfahren oder Grenzwerte.

Die üblicherweise herangezogenen Anforderungen an den Nachweis der Handschuhallergene beziehen sich auf eine direkte Untersuchung der Schutzhandschuhe. So erfolgt in den gängigen Messverfahren zumeist eine mehrstündige Extraktion von Teilen der Schutzhandschuhmaterialien in einem Lösemittel, das dann im Anschluss auf die gelösten Allergene hin untersucht wird. Die ermittelten Gehalte an (extrahierbaren) Handschuhallergenen werden dann z. B. bezogen auf das Schutzhandschuh- bzw. -kleidungsmaterial angegeben ([46] Empfehlungswerte des BfR).

9.11 Erfahrungen aus den Praxisanwendungen

Es wurde die Permeation unterschiedlicher Produkte untersucht, die sich aus einem breiten Spektrum leichtflüchtiger und schwerflüchtiger bzw. schwerlöslicher polarer und unpolare Stoffe zusammen setzten. Auch wenn üblicherweise die Aufgabenstellungen so formuliert waren, dass gezielt nach bestimmten Stoffen gesucht werden sollte, wurden im Rahmen dieses Projektes alle nachgewiesenen Stoffe unabhängig von ihrer Toxizität und sensibilisierenden Potential gleichermaßen untersucht.

Es zeigte sich, dass bei der Untersuchung der Produkte auf ihre Inhaltsstoffe in den meisten Fällen deutlich mehr Stoffe nachgewiesen wurden, als im Sicherheitsdatenblatt angegeben waren.

Es wurden jedoch auch während der Permeationsuntersuchungen wiederholt Stoffe nachgewiesen, die erst während der Versuche auftraten (Zersetzung- und Reaktionsprodukte). Daraus folgt, dass eine Vorabfestlegung der zu untersuchenden Stoffe anhand der Identifikation des eingesetzten Produktes nicht ausreichend ist. Vielmehr ist eine Kontrolle des Stoffspektrums während der Permeationsmessungen notwendig.

Ein Nachweis von Handschuhallergenen direkt oder indirekt über abgespaltenen Schwefelkohlenstoff aus den Permeationsexperimenten heraus sollte als Hinweis für eine genauere Überprüfung des betroffenen Handschuhmaterials gewertet werden. Angesichts der unterschiedlichen Empfindlichkeit des Messverfahrens für die verschiedenen Allergene ist eine gezielte Untersuchung, z. B. zum Ende der ermittelten Tragedauer mit einer Langzeitprobenahme vorzuziehen.

Da bei einer Reihe von Stoffen Neuland betreten wurde, wurde jeweils kontrolliert, ob die Stoffe nach Permeation durch die Membran auch in das jeweilige Sammelmedium übergeht: Sobald ein Stoff bei den Permeationsversuchen nicht nachgewiesen wurde, erfolgten Kontrollmessungen an besonders dünnwandigem Material (Latex, Vinyl), um den Negativbefund abzusichern.

Mit der klassischen Vorgehensweise (direkter Nachweis der Stoffe bei Elektronenstoßionisation) aus der Gasphase und wässriger Lösung konnten viele, jedoch nicht alle Stoffe detektiert werden. Mit Hilfe der Variation der chromatischen Trennbedingungen konnte je nach Anwendung der Probenahmetakt verkürzt oder die Trennleistung erhöht werden. Diese Optimierungen mussten jedoch bei jedem Produkt neu durchgeführt werden, so dass die Verwendung einer Standard-Einstellung vorzuziehen ist. Mit der Verwendung mehrerer SPME-Fasern (Einsatz des Faserwechslers) ist eine hohe Zeitauflösung für ein auszuwählendes Zeitfenster realisierbar.

Es wurden auch andere Varianten, wie z. B. Nachweis der Stoffe bei chemischer Ionisation mit verschiedenen CI-Gasen (NH_3 , H_2O), gezielte Detektion von ausgewählten Massenspuren, und Derivatisierung der Stoffe (z. B. Aldehyde mittels PFBHA [47], SPME-Methodensammlungen siehe [48 - 50]) angewendet. Diese setzten jedoch gezielte, an das Produkt angepasste Optimierungen vor, die einer standardisierten Permeationsmessung entgegen standen.

In gleicher Weise wurden auch Kombinationen des SPME-GC/MS-Verfahrens mit anderen Messmethoden, die weitere Stoffe analytisch zugänglich machten, erfolgreich getestet.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurden mehrere Standardanwendungen für die Arbeiten vor und während der Permeationsuntersuchungen an Produkten zusammen gestellt, die im folgenden Kapitel beschrieben sind.

10 Permeationsuntersuchungen an Produkten - Arbeitsschritte

Die Durchführung von Permeationsexperimenten an Stoffgemischen bzw. Produkten setzt **unabhängig vom Messverfahren** eine Reihe von Vorarbeiten und Evaluierungen voraus, die einen erheblichen Einfluss auf den Arbeitsablauf haben.

- Identifikation der Inhaltsstoffe

Während die Stoffe bei Einzelstoff-Untersuchungen direkt vorgegeben sind, müssen die Inhaltsstoffe aus Produkten vor Beginn der Permeationsuntersuchungen ermittelt werden.

Ein Zugriff auf die genaue Rezeptur ist üblicherweise nicht möglich und die Verwendung der Angaben des Sicherheitsdatenblattes ist nicht ausreichend, da hier nur die kennzeichnungspflichtigen Bestandteile aufgeführt werden. Daher ist eine Analytik des Produktes, z. B. mittels GC/MS, HPLC oder anderer Analyseverfahren im Vorfeld erforderlich.

Dieser Arbeitsschritt ist für jedes Produkt neu durchzuführen.

- Überprüfung der Detektion der Stoffe mit dem gewählten Messverfahren

Nun ist zu überprüfen, ob die bei der Identifikation ermittelten Stoffe mit dem Messverfahren in ausreichender Empfindlichkeit detektiert werden können. Dies kann mit Hilfe von entsprechenden Testreihen geschehen, bei denen die Stoffe in verschiedenen Konzentrationen unter den Messbedingungen detektiert werden müssen.

Diese Arbeit ist für jeden Stoff und Messverfahren einmalig durchzuführen. Die Ergebnisse können für weitere Untersuchungen dieser Stoffe herangezogen werden.

- Festlegung der zu untersuchenden Stoffe

In der Regel werden mit der Aufgabenstellung bereits die zu untersuchenden Stoffe mit vorgegeben oder anhand der nachgewiesenen Inhaltsstoffe des Produktes festgelegt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich eine Vorauswahl der Stoffe anhand ihres Massenanteils im Produkt ausschließt. Denn aufgrund der unterschiedlichen Permeationseigenschaften der Stoffe können auch Stoffe mit geringem Massenanteil im Produkt, aber schnellerer Permeation, die Zusammensetzung des entstehenden Gemischs in der Sammelkammer maßgeblich beeinflussen.

Eine Kontrolle der Auswahl erfolgt im Anschluss an die Permeationsuntersuchungen, bei denen die dort ggfs. zusätzlich nachgewiesenen Stoffe bewertet werden.

Dieser Arbeitsschritt ist für jede Aufgabenstellung neu durchzuführen.

- Auswahl des Sammelmediums

Je nach Flüchtigkeit bzw. Löslichkeit der zu untersuchenden Stoffe ist vorab abzuklären, aus welchem Sammelmedium (Luft, wässrige Lösung) gesammelt werden soll. Hierbei ist auch eine etwaige Wechselwirkung der Produktinhaltsstoffe untereinander, die den Übertritt in das Sammelmedium beeinträchtigen kann, zu überprüfen.

Diese Fragestellung ist für jedes Produkt neu zu überprüfen.

- Kalibrierung / Bestimmung der Response

Für eine Quantifizierung ist eine Kalibrierung notwendig, bei der die Detektion der gesammelten Stoffe in Abhängigkeit von verschiedenen Konzentrationen ermittelt wird.

Eine direkte Kalibrierung gegenüber den gesuchten Stoffen erfolgt mit entsprechenden Prüfgasen oder -lösungen.

Dieser Arbeitsschritt ist für jede Messung durchzuführen.

Ist die Response aus früheren Kalibrierungen bekannt, so kann die Kalibrierung auch mit Hilfe der Prüfgase/-Lösungen der Referenzsubstanz erfolgen. In erster Näherung können auch Daten anderer Labors, die mit dem gleichen Messsystem arbeiten (z. B. des IFA) herangezogen werden.

- Nachweisgrenze

Die Ermittlung der Nachweisgrenze des Messsystems dient zur Überprüfung, ob die Stoffe auch mit der Empfindlichkeit detektiert werden, die von den herangezogenen Beurteilungsmaßstäben und Normen gefordert werden. Die Ermittlung erfolgt mittels Prüfgasen/-lösungen und kann im Rahmen der Response-Ermittlung und Kalibrierung erfolgen.

Diese Arbeit ist üblicherweise für jeden Stoff und jedes Messverfahren einmalig durchzuführen.

Die Ergebnisse können für weitere Untersuchungen dieser Stoffe herangezogen werden. In Abhängigkeit von den Produkten kann ggfs. eine Wiederholung notwendig sein.

- Berechnungen / Interpretation

Die mit Hilfe der Permeationsmessungen ermittelten Messdaten sind in Konzentrationsangaben und Permeationsraten umzurechnen.

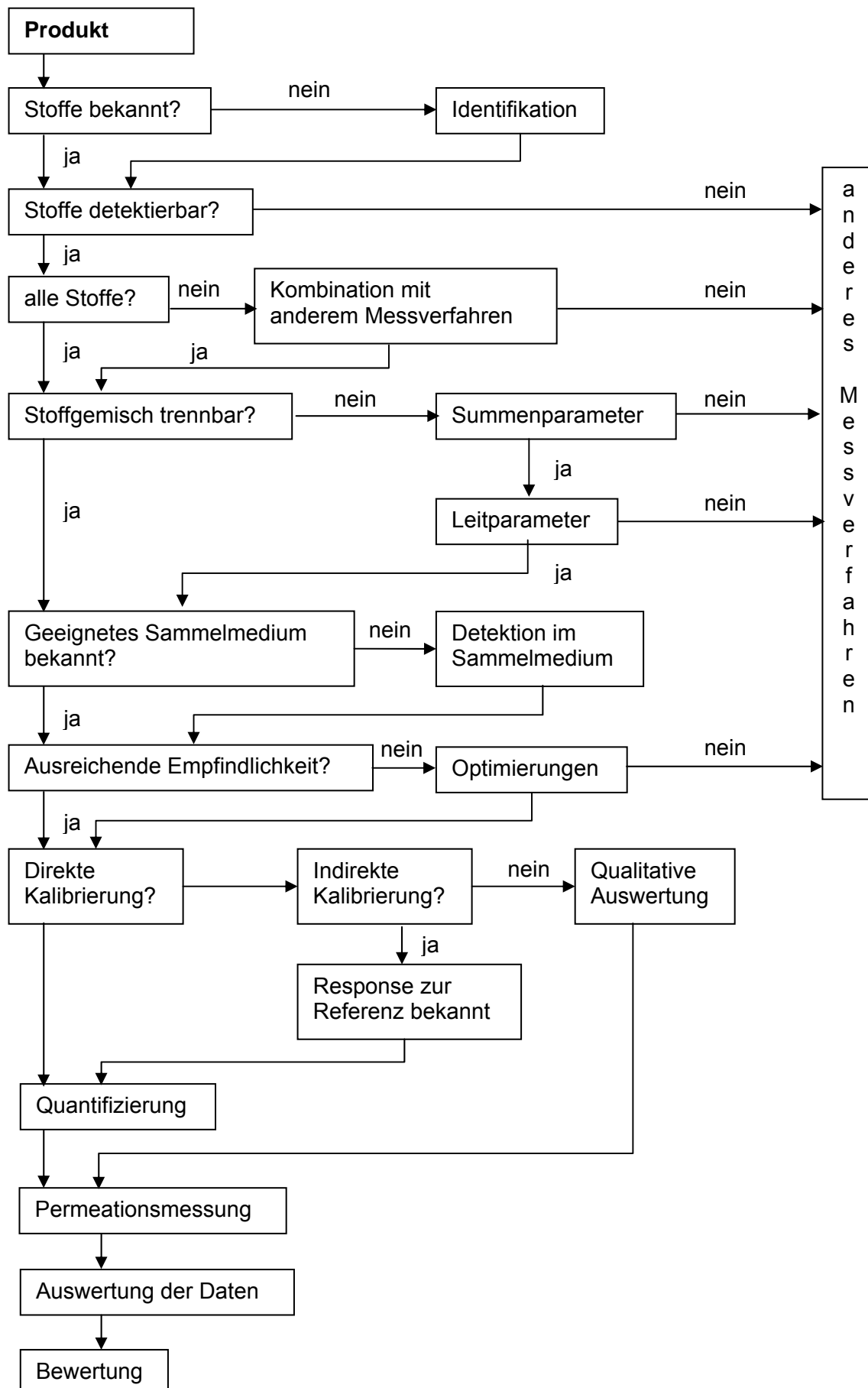
Werden die Stoffe bei Produktmessungen parallel erfasst (SPME), ist eine Angabe der Permeationsraten sowohl für die einzelnen Stoffe als auch die resultierende Permeationsrate des Gemisches, die sich aus den einzelnen Stoffen zusammensetzt, möglich.

- Berichterstellung

Im internen Analysenbericht werden die für die Untersuchung relevanten Parameter (z. B. eingesetzte Materialien, Dicke der Membran, Temperatur, Dauer, Probenahmetakt, Nachweisgrenzen, etc.) und Beurteilungsmaßstäbe ebenso aufgelistet wie die ermittelten Konzentrationen/Permeationsraten und deren Zeitprofile.

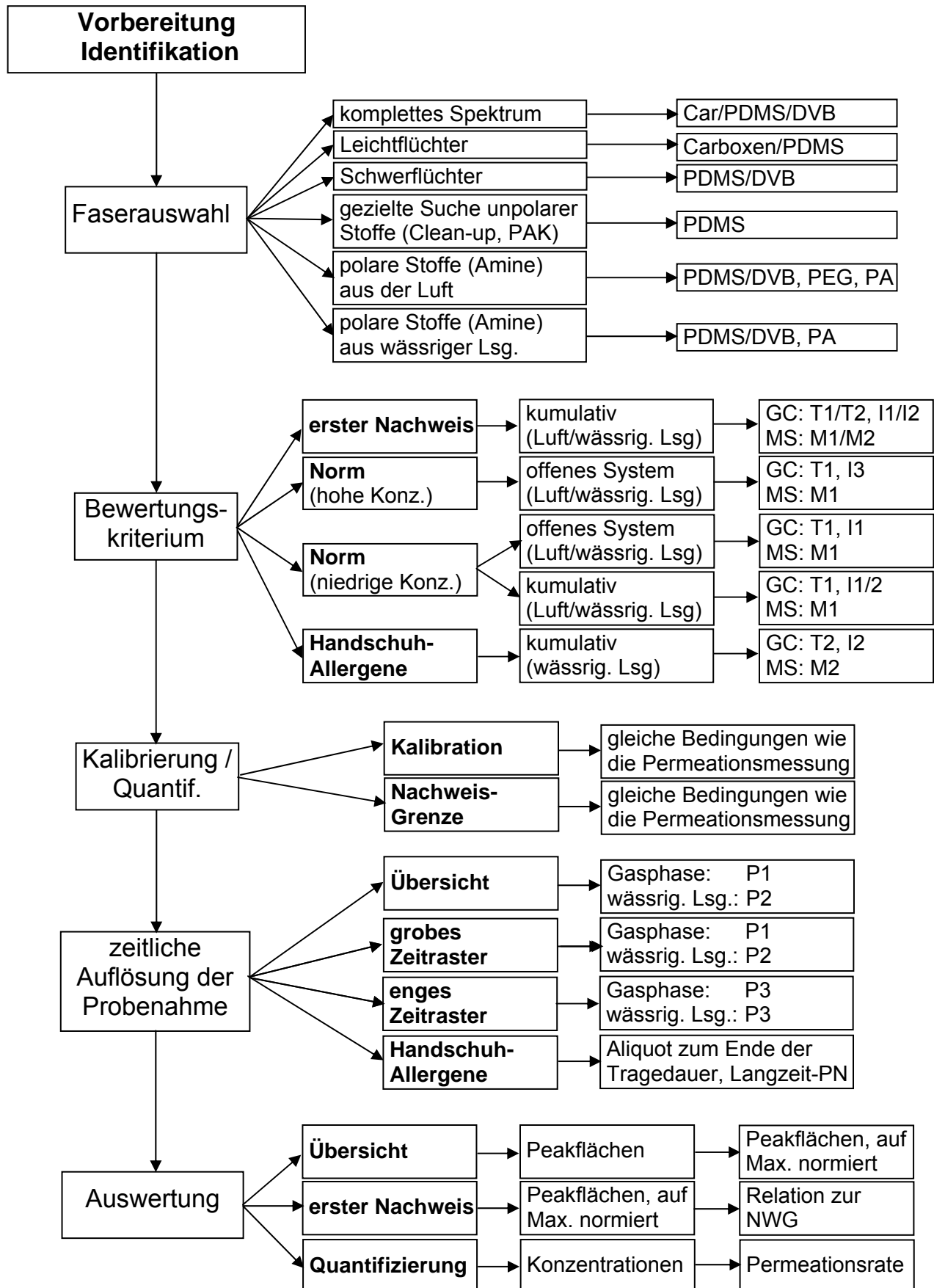
Die Inhalte des Prüfberichtes für den Auftraggeber können je nach Fragestellung und zu berücksichtigendem Datenschutz vom internen Analysenbericht abweichen.

Die im Rahmen der Untersuchung von Produkten anfallenden Arbeitsschritte vor Beginn der Permeationsuntersuchungen sind im folgenden Ablaufdiagramm dargestellt:



11 Standardisierung der Permeationsmessungen

Für die Durchführung der Permeationsmessungen wurden verschiedene Standardbedingungen erarbeitet, die in der folgenden Abbildung in Abhängigkeit von der Anwendung aufgelistet sind. Diese sind im Anschluss einzeln aufgeführt.



11.1 Standardisierung der Analytik

Für die Vereinfachung der Durchführung werden Standard-Bedingungen abgeleitet, die einen Kompromiss zwischen höchster Empfindlichkeit, Identifikation und Trennung einerseits und bester zeitlicher Auflösung und Minimierung des Arbeitsaufwandes andererseits darstellen.

11.1.1 allgemeine Festlegungen für die gaschromatographische Trennung

Für die Trennung wird eine schwach polare, stark passivierte GC-Säule verwendet, die für reaktive basische oder saure Komponenten gleichermaßen geeignet ist:

GC-Säule: Rxi 5 Sil ms, 15m, 0.25 ID, 1µm Film (Restek®)
Trärgas: Helium 5.0, Vordruck 49.4 kPa

Unter Anwendung einer Standard-GC-Methode ist in Kombination mit einem Massenspektrometer eine ausreichende Trennung eines breiten Stoff-Spektrums möglich, ohne dass weitere Optimierungen notwendig sind.

11.1.2 Temperaturprogramme

Standard T1: Screening-Methode

Bei Anwendung dieser Methode können die weitaus meisten Stoffe ausreichend getrennt werden.

Start-Temp. °C	Ende-Temp. °C	Rate °C/Min.	Zeit Min.
45	45	0	1.50
45	160	20.0	5.75
160	280	15.0	8.00

Standard T2: Bestimmung von besonders schwerflüchtigen Stoffen

Diese Methode unterscheidet sich lediglich durch eine längere Laufzeit bei sonst gleichen Rampen und wird z. B. für die Bestimmung von PAK und für Handschuhallergene herangezogen.

Start-Temp. °C	Ende-Temp. °C	Rate °C/Min.	Zeit Min.
45	45	0	1.50
45	160	20.0	5.75
160	280	15.0	8.00
280	280	0	12.00

Abkühlphase: Unter den gegebenen Bedingungen ist ein Start einer weiteren GC/MS-Analyse nach 2 Minuten möglich.

11.1.3 Injektor

Standard I 1: Injektor isotherm

Start-Temp. °C	End-Temp. °C	Rate °C/Min.	split ml/min	Zeit Min.
250	250	0	0	1.0
250	250	0	30	14.0

Standard I 2: Reaktive/thermisch instabile Verbindungen: PTV

Start-Temp. °C	End-Temp. °C	Rate °C/Min.	split ml/min	Zeit Min.
50	200	300	0	0.5
200	212.5	25	0	0.5
212.5	250	25	30	1.5
250	250	0	30	12.0

Standard I 3: Analyse großer Stoffmengen

Bei großen Stoffmengen (z. B. bei der Bestimmung von Permeationsraten nach Norm) ist eine zusätzliche Verdünnung (split) notwendig:

Start-Temp. °C	End-Temp. °C	Rate °C/Min.	split ml/min	Zeit Min.
250	250	0	30	15.0

11.1.4 Massenspektrometrische Detektion

Üblicherweise wird eine Screening-Methode verwendet, die eine Identifikation der Stoffe über ihr charakteristisches Spektrum über einen großen Stoffbereich (m/z 45 - 450) ermöglicht.

Von diesen Methoden wird nur abgewichen, wenn die Detektion der Stoffe nicht ausreichend empfindlich ist, oder wichtige, charakteristische Fragmente außerhalb des oben angegebenen Bereiches liegen.

In diesem Fall kann auf stoffspezifische Anpassungen, bzw. auf empfindlichere SIM-Methoden ausgewichen werden, bei der nur die charakteristischen Massen mit höherer Empfindlichkeit detektiert werden. Eine Absicherung/Kontrolle gegenüber Störkomponenten ist in diesem Fall jedoch nicht mehr möglich.

Standard M1: Screening-Methode EI (Elektronenstoßionisation)

Segment 1	Massen	45 - 450
	Dauer	15 Min.
	delay	20 s

Standard M2: Screening-Methode EI besonders schwerflüchtige Stoffe

Segment 1	Massen	45 - 450
	Dauer	27 Min.
	delay	20 s

Standard M3: Screening-Methode CI (chemische Ionisation)

Diese Methode wird dann eingesetzt, wenn wichtige Komponenten unter EI nicht empfindlich genug detektiert werden können, bzw. wenn mehrere Komponenten mit ähnlichem EI-Spektrum nicht ausreichend getrennt werden können und sich deren CI-Spektren dagegen unterscheiden. Als Reaktantgase werden entweder Methan oder Wasser eingesetzt, die restlichen Parameter bleiben gleich.

Die Einstellungen für die CI müssen an die jeweilig gesuchten Stoffe angepasst und optimiert werden. Auf entsprechende Vorgaben wird hier daher verzichtet. Es werden jedoch die gleichen Massenbereiche wie unter EI verwendet.

Segment 1	Massen	45 - 450
	Dauer	15 Min.
	delay	20 s

Standard M4: Screening-Methode CI besonders schwerflüchtige Stoffe

Segment 1	Massen	45 - 450
	Dauer	27 Min.
	delay	20 s

11.2 Standardisierung der Probenahme

Die Abfolge der Probenahmen wird sowohl vom Sammelmedium als auch von der Dauer der Analytik beeinflusst. Es wurden dazu mehrere Standardmethoden abgeleitet, die die verschiedenen Vorgaben der Anwendungen berücksichtigen, ohne dass weitere Stoff- oder Produkt-spezifische Anpassungen notwendig sind.

Die den im folgenden beschriebenen Varianten der Probenahmen und Analysen zugrunde liegenden Parameter und Steuerungsprogrammierungen sind in Anhang 2 ausgeführt und beschreiben Möglichkeiten, wie mit Standardmethoden ein Großteil der Permeationsuntersuchungen ohne spezielle Stoff- oder Produktbezogene Anpassungen des Messsystems durchgeführt werden kann.

Diese Methoden können natürlich für Spezialanwendungen angepasst bzw. weiter optimiert werden.

11.2.1 Sammelmedium

Für die Probenahmen aus der Gasphase wird bei geschlossenem System Luft als Sammelmedium verwendet. Sollten bei der Vorabkontrolle Verunreinigungen nachgewiesen werden, so erfolgt eine Spülung mit Stickstoff 5.0. Bei offenem System erfolgt die Spülung mit Stickstoff 5.0 oder Pressluft.

Für die Probenahmen aus Wasser als Sammelmedium wird aqua bidest. (z. B. aqua injectabilia™) verwendet, dem 15g/l NaCl zugesetzt wurde.

11.2.2 Probenahmedauer

Für die Probenahme wird in Abhängigkeit vom Sammelmedium eine unterschiedliche Dauer festgelegt:

- Probenahmedauer (Gasphase): **1 Minute**
- Probenahmedauer (wässrige Lösung): **5 Minuten**

Obgleich zu diesem Zeitpunkt für viele Stoffe das dynamische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, werden die meisten Stoffe empfindlich genug und mit ausreichender Präzision detektiert (siehe Kapitel 8 Evaluierung).

11.2.3 Abfolge der Probenahme

Je nach Aufgabenstellung werden unterschiedliche Anforderungen an die Abbildung des zeitlichen Verlaufs der Permeation gestellt. Während die ersten beiden Methoden unter Inkaufnahme eines längeren Takts für einen allgemeinen Überblick geeignet sind, stellt die dritte Methode den (zuvor grob zu ermittelnden) Zeitabschnitt, in dem die Permeation der gesuchten Stoffe stattfindet, mit der höchstmöglichen Auflösung dar.

In den Methoden P 4 und P 5 werden die (selteneren) Vorgehensweisen beschrieben, wenn mit mehreren Messzellen bzw. SPME-Fasern unterschiedlicher Beschichtung gearbeitet werden soll.

Standard P 1: Sequentielles Abarbeiten aller Arbeitsschritte

An die Probenahmen schließen sich die Analysen direkt an (sequentielles Arbeiten). Diese Methode wird insbesondere für Übersichtsmessungen und Probenahme aus der Gasphase eingesetzt.

Die Anwendung der Standardparameter führt dazu, dass die Taktzeit (Zeitintervall zwischen dem Beginn einer Probenahme bis zu dem Beginn der nächsten Probenahme [1]) bestimmt wird durch:

- die Dauer der Probenahme
- die Dauer für die Wege des Autosamplers
- die Dauer der Analyse
- die Dauer, bis der Gaschromatograph für die nächste Analyse bereit ist
- die Dauer einer ggfs. notwendigen Konditionierung der SPME-Faser

Dies bedeutet für die Taktzeit:

	PN a. d. Gasphase	PN a. d. wässrig. Lsg.
Dauer der Probenahme :	1 Min.	5 Min.
Wege des Autosamplers:	1 Min.	1 Min.
Dauer der Analyse:	15 Min.	15 Min.
GC-Bereitschaft:	2-3 Min.	2 - 3 Min.
ggfs. Konditionierung:	2 Min.	2 Min.
Summe = Taktzeit:	19 - 22 Min.	23 - 26 Min.

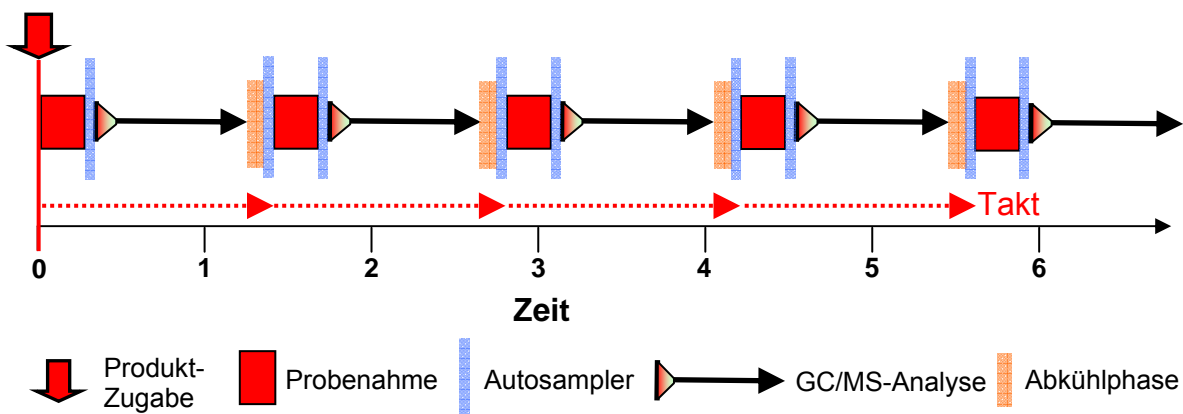


Abb. 55: Standard P 1: Sequentielles Arbeiten, Probenahme und Analyse erfolgen direkt nacheinander

Diese Vorgehensweise kann mit jeder Standard-GC/MS-Steuerungssoftware, die auch den Autosampler ansteuert, durchgeführt werden (im vorliegenden Fall *Xcalibur* von Thermo ®).

Standard P 2: Sequentielles Arbeiten; die Probenahme erfolgt während der Analyse

Übergibt man die Steuerung des GC/MS und des Autosamplers an eine unabhängige Software, so können die Arbeitsschritte des Autosamplers für die Probenahme und Konditionierung zeitlich so geschachtelt werden, dass sie bereits während der GC/MS-Analyse erfolgen.

Diese Methode ist insbesondere für Probenahme aus wässrigen Lösungen aufgrund deren längerer Probenahmedauer interessant.

Die Taktzeit verringert sich daher wie folgt:

	PN a. d. Gasphase	PN a. d. wässrig. Lsg.
Dauer der Probenahme :	1 Min.	5 Min.
Wege des Autosamplers:	1 Min.	1 Min.
Dauer der Analyse:	15 Min.	15 Min.
GC-Bereitschaft:	2-3 Min.	2 - 3 Min.
ggfs. Konditionierung:	2 Min.	2 Min.
Summe = Taktzeit:	17 - 18 Min.	17 - 18 Min.

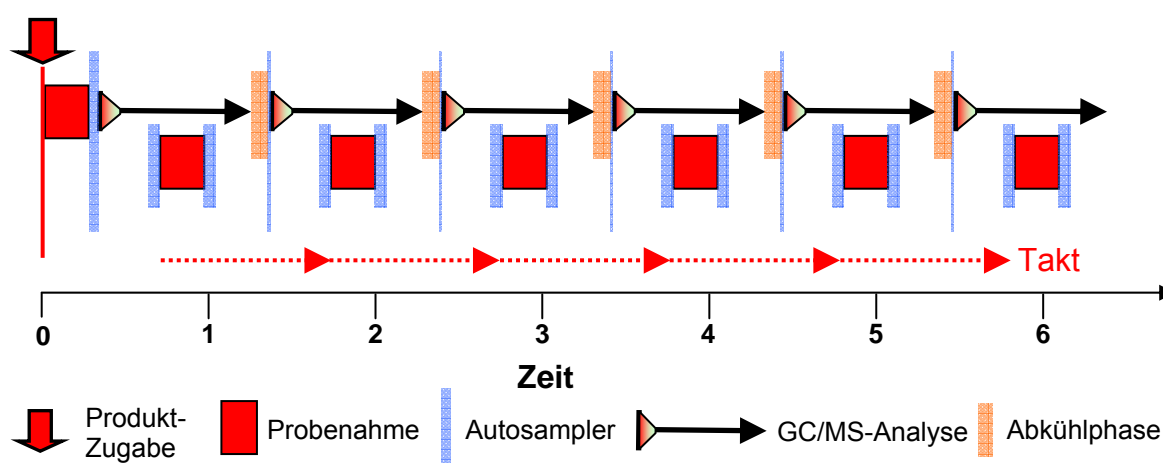


Abb. 56: Standard P 2, Sequentielles Arbeiten, die Probenahme erfolgt während der Analyse

Die verwendete Ansteuerungssoftware (*Chronos* von Axel Semrau ®) steuert GC/MS und Autosampler unabhängig voneinander und dokumentiert die Zeiten der Arbeitsschritte (z. B. der Probenahmen).

Standard P 3: Trennung von Probenahme und Analyse

Diese Methode wird immer dann eingesetzt, wenn der Probenahmetakt auf ein Minimum begrenzt werden soll, um den Anstieg der Permeation möglichst empfindlich beschreiben zu können.

Wie bereits beschrieben, legt bei den bisherigen Verfahren die Dauer der GC/MS-Analyse maßgeblich die Taktzeit der Untersuchungen fest.

Um nun die höchstmögliche zeitliche Auflösung der Permeationsuntersuchungen erreichen zu können, ist der Einsatz mehrerer SPME-Fasern erforderlich, die nacheinander für die Probenahme verwendet werden, ohne dass zwischenzeitlich eine Analyse erfolgt. Nach Abarbeiten der Probenahme erfolgen die GC/MS-Analysen der einzelnen Fasern im Anschluss.

Der zu untersuchende Zeitraum der Permeation wird durch die Anzahl der SPME-Fasern im Faserwechsler begrenzt.

Voraussetzung für die Methode ist der vorherige Response-Abgleich der eingesetzten SPME-Fasern mit Hilfe von Prüfgas oder Prüflösung.

Die Taktzeit verringert sich wie folgt:

	PN a. d. Gasphase	PN a. d. wässrig. Lsg.
Dauer der Probenahme :	1 Min.	5 Min.
Wege des Autosamplers:	2 Min.	2 Min.
Dauer der Analyse:	15 Min.	15 Min.
GC-Bereitschaft:	2-3 Min.	2 - 3 Min.
ggfs. Konditionierung:	2 Min.	2 Min.
Summe = Taktzeit:	3 Min.	7 Min.

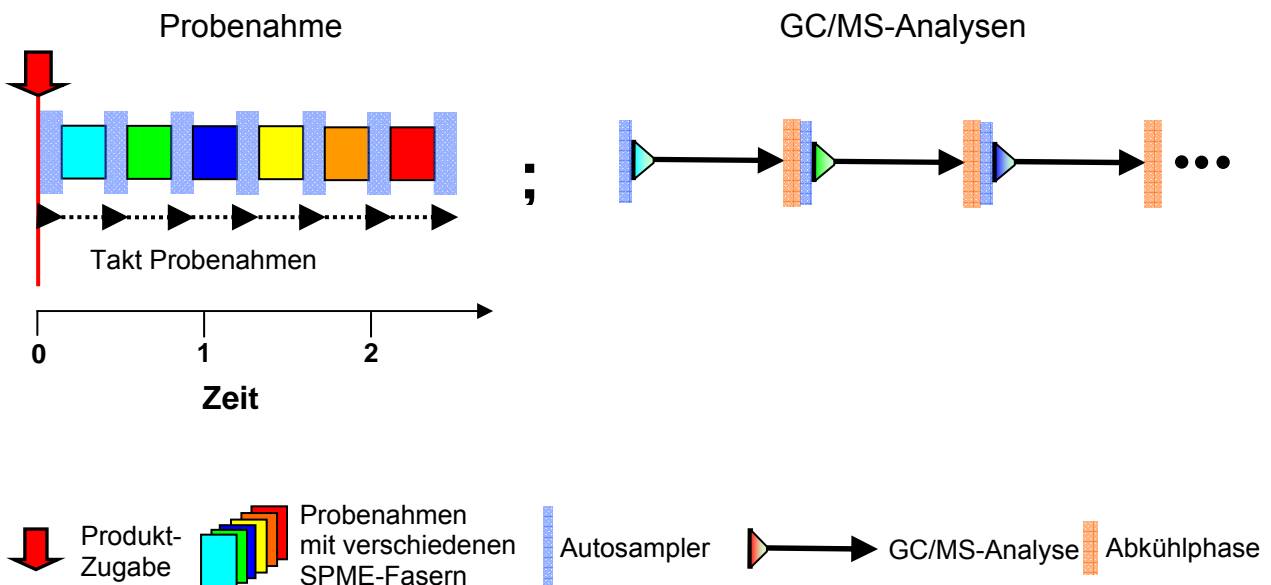


Abb. 57: Standard P 3: Zeitliche Trennung von Probenahme und GC/MS-Analyse

Durch Wahl des Startpunktes der Probenahmen kann gezielt der Zeitraum untersucht werden, in dem die Stoffe aus der Membran in das Sammelmedium übergehen.

Mit dem eingesetzten Faserwechsler können maximal 15 aufeinander folgende Probenahmen (=Anzahl der SPME-Fasern) erfolgen. Dies entspricht z. B. einem Zeitfenster von 42 Min. bei einem Takt von 3 Min. (Probenahme aus der Gasphase). Bei Anwendung von Chronos können auch beliebig längere Taktzeiten verwendet werden.

Standard P 4: Sequentielles Arbeiten mit mehreren SPME-Fasern

Je nach Stoffinventar ist es hilfreich, mit mehreren SPME-Fasern unterschiedlicher Beschichtungen zu arbeiten, die für eine optimierte Response auch sehr verschiedener Stoffgruppen (z. B. kleine Moleküle neben großen Molekülen), bzw. für ein gezieltes Clean-up (z. B. PAK neben polaren Stoffen) herangezogen werden können.

Diese Art der Bearbeitung hat zur Folge, dass die gesuchten Stoffe/-klassen jeweils mit längerer Taktdauer (bei 2 Fasern doppelter Takt, bei 3 Fasern dreifacher Takt) und zu einer um einen Takt verschoben gesammelt und analysiert werden können.

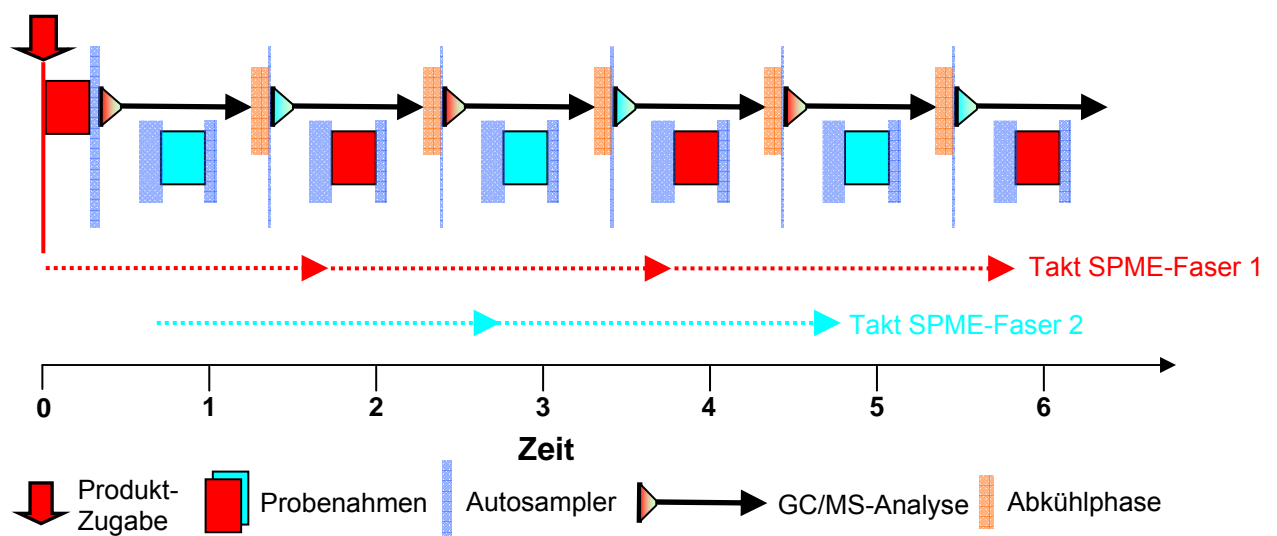


Abb. 58: Standard P 4, Sequentielles Arbeiten mit mehreren SPME-Fasern unterschiedlicher Beschichtung

Standard P 5: Paralleles Arbeiten mit mehreren Messzellen

In gleicher Weise kann dieses Verfahren auch verwendet werden, um trotz Langzeituntersuchungen mehrere Permeationsuntersuchungen an einem Tag durchführen zu können.

Dazu erfolgen die Probenahmen alternierend in zwei Messzellen - wiederum mit der Folge, dass sich die Taktzeit pro Untersuchung verdoppelt.

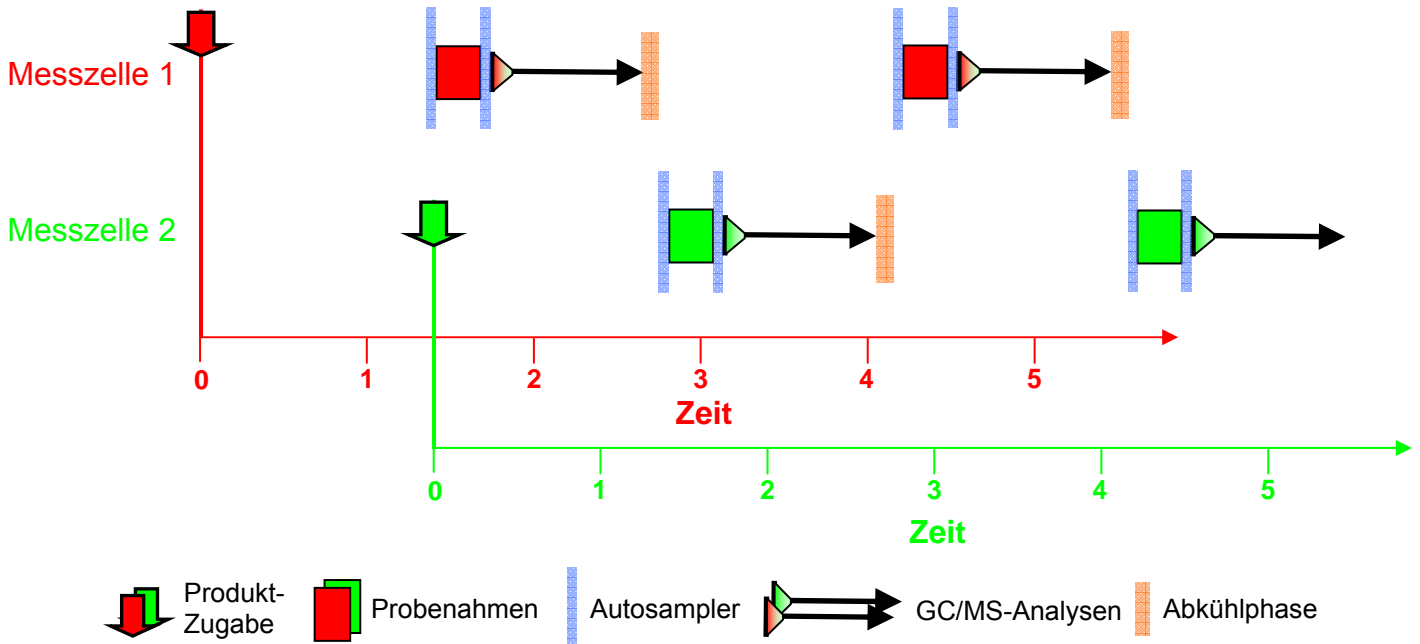


Abb. 59: Standard P 5: Arbeiten mit mehreren Messzellen

12 Zusammenfassung

Es wurde ein Messverfahren und Messsystem entwickelt, mit dem die Permeation von einem breiten Spektrum organischer Stoffe in Mischungen und Produkten, die oft aus komplexen Gemischen bestehen, untersucht werden kann.

Im Rahmen des Projektes konnte bestätigt werden, dass mit Hilfe der dem Messverfahren zugrunde liegenden SPME (solid-phase microextraction, siehe Kap. Kap 3, S. 9 ff.) sowohl leichtflüchtige Stoffe als auch schwerflüchtige und reaktive Stoffe gesammelt und mit einem GC/MS ohne weitere Arbeitsschritte direkt detektiert und identifiziert werden können.

Die Sammlung der Stoffe kann mit dem SPME-GC/MS-Verfahren sowohl aus der Gasphase als auch aus wässrigen Lösungen erfolgen. Somit können auch schwerflüchtige Stoffe, wie PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) und verschiedene Handschuhallergene, die kaum in die Gasphase übergehen, erfasst werden.

In Anhang 5 ist eine Liste der von uns prinzipiell mit der SPME nachgewiesenen Stoffe aufgelistet. Gemäß Untersuchungen des IFA wird diese Liste um ausgewählte Chlorbenzole und polychlorierte Biphenyle (PCBs) ergänzt, deren Permeation mit einem baugleichen Messsystem untersucht wurde [51].

Es konnte gezeigt werden, dass bereits bei einer Probenahmedauer von einer Minute aus der Gasphase und fünf Minuten aus wässriger Lösung reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden können (siehe Kap. 8, S. 34 ff.).

Das Ziel, die Durchführung der Permeationsmessungen weitestgehend zu automatisieren, wurde realisiert. Mit den notwendigen Optimierungen ging die Entwicklung und Anpassung geeigneter Geräte und Software einher, die zu einer Einheit verschmolzen wurden. Dabei wurde erreicht, dass die Geräteeinheit für die relevanten Arbeitsschritte der Permeationsmessung

- Identifikation der Produktinhaltsstoffe
- Durchführung der Permeationsmessung
- Quantifizierung
- Nachweis von Reaktionsprodukten
- Nachweis von Handschuhallergenen

gleichermaßen verwendet werden kann.

Es wurden die notwendigen Arbeitsschritte und Entscheidungen für Produktmessungen benannt und zu einem Ablauf- und Auswahl-schema zusammengefasst (siehe Kap 10, S. 65 ff.).

Um den Aufwand für stoffspezifische Messungen, sowie deren Anpassungen und Optimierungen zu minimieren, wurden folgende Parameter und Arbeitsschritte standardisiert:

- Chromatographischen Trennung und Analyse (siehe Kap. 11.1, S. 69 ff.)
- Abläufe bei der Probenahme (siehe Kap. 11.2 S. 72 ff.)
- Abläufe der Kalibrierung (siehe Kap. 6.1, S. 24)

Für die Auswahl der für die aufgeworfene Fragestellung geeigneten Parameter und Varianten wurde ein Ablaufdiagramm erarbeitet (siehe Kap 11, S. 68).

Für Inhaltsstoffe, die mit den standardisierten Verfahren nicht direkt zugänglich sind, wurden Alternativmethoden (z. B. Überführung der Stoffe in eine GC-fähige Form) und Kombinationen des SPME-GC/MS-Verfahrens mit anderen Probenahme- und Analyse-Verfahren dargestellt und exemplarisch getestet (siehe z. B. Kap. 9.8 , S. 55 ff. und Kap. 9.9 , S. 58 ff.).

Im Rahmen der Evaluierung konnte gezeigt werden, dass das SPME-GC/MS-Messverfahren auch für Prüfungen gemäß den verschiedenen Normen und ihren Bewertungskriterien (siehe Kap. 4, [1, 2, 20]) für viele organische Stoffe angewendet werden kann, wobei dabei sowohl die Einzelstoffe als auch deren Gemische gleichermaßen untersucht werden können (siehe Kap. 8.3, S. 36 ff.).

Voraussetzung für die Durchführung der Permeationsuntersuchungen ist die Vorgabe der Rahmenbedingungen, unter denen sie erfolgen sollen:

- Sollen bestimmte Stoffe gezielt untersucht werden?
- Ist ein Screening über alle detektierbaren Stoffe erwünscht?
- Sollen Permeationsraten (z. B. entsprechend den Vorgaben von Normen) als Bewertungskriterien herangezogen werden?
- Welche zeitliche Auflösung der Untersuchungen soll gewählt werden?
- Sollen andere Bewertungskriterien, wie der erste Nachweis angewendet werden?
- Bei welcher Temperatur sollen die Untersuchungen erfolgen?
- Welche sonstigen Parameter sind zu berücksichtigen?

In den bisher aufgegriffenen Fragestellungen aus der Praxis wurden jeweils die für die Bewertung heranzuziehenden Stoffe vorgegeben, wobei der erste Nachweis sensibilisierender Stoffe als Bewertungskriterium verwendet wurde (siehe Kap. 9, S. 40 ff). Diese Festlegung wurde ursprünglich im Rahmen des Projektes als Arbeitshypothese festgelegt, fand jedoch mittlerweile im Rahmen von INQA Chemie auch Anwendung für branchenspezifische Bewertungen [52].

Ausblick

Eine einheitliche Vorgabe für die Bewertung der Permeation von Stoffgemischen gibt es derzeit nicht. Dies ergibt sich auch daraus, dass viele Stoffe, die z. B. von den Normen geforderte gute Löslichkeit bzw. gute Flüchtigkeit nicht besitzen, so dass die als Bewertungskriterium festgelegten Permeationsraten nicht erreicht werden können.

Dies gilt insbesondere für viele sensibilisierende Stoffe. Es ist daher zu erwarten, dass eine Anwendung der Möglichkeiten des Messverfahrens vor allem für abgegrenzte, branchenspezifische Fragestellungen des Arbeitsschutzes erfolgen kann.

Auf der anderen Seite bietet die Anwendung dieses Verfahrens die Möglichkeit, die Datenbasis auch im Hinblick auf eine Ableitung von allgemeinen Bewertungskriterien von Produkten zu erweitern.

Aufbauend auf den gesammelten Erfahrungen bietet sich zunehmend die Möglichkeit, bei aktuellen Fragestellungen einen schnellen Überblick über die Eignung z. B. eines Chemikalienschutzhandschuhes im Hinblick auf seine Permeationseigenschaften für Tätigkeiten mit bestimmten Produkten zu liefern.

Das Verfahren kann auch dazu genutzt werden, die Interpretation von Summenparametermessungen von Produkten zu ergänzen, bzw. abzusichern.

Die Untersuchung der Permeation liefert jedoch nur einen - wenn auch wichtigen - Teil der notwendigen Aussagen, die für die Feststellung der Eignung bzw. für die Ableitung einer maximalen Tragedauer der persönlichen Schutzausrüstung notwendig sind. So sind die Arbeitsbedingungen, unter denen die PSA eingesetzt werden soll, von entscheidender Bedeutung, da diese z. B. die Anforderungen an die erforderliche physikalische und thermische Stabilität sowie an die Ergonomie festlegen [53]. Für deren Prüfung sind wiederum verschiedene Normen heranzuziehen [54 - 57].

Der große apparative Aufwand des Messsystems (SPME-GC/MS mit Probenroboter) relativiert sich durch das breite untersuchbare Stoffspektrum und die große Anwendungsbreite. Trotz der mit der Standardisierung der Messparameter einhergehenden Kompromisse an Messempfindlichkeit und Trennung der Stoffe kann bei Routine-Untersuchungen eine Vielzahl von Stoffen insbesondere bei Messungen im geschlossenen System sehr empfindlich nachgewiesen werden. Für die gezielte Untersuchung bestimmter Stoffe (Target-Analyse) können auf diese Stoffe ausgerichtete Optimierungen für eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit des Verfahrens herangezogen werden.

Angesichts der erheblich größeren Anzahl von Stoffen, die gleichzeitig untersucht werden können bzw. müssen, ist der Zeitaufwand der Untersuchungen weniger durch die eigentliche Messdurchführung als durch die vorausgehenden Identifikationen und anschließende Auswertung der erhaltenen Daten bedingt.

Insgesamt bietet das Verfahren die Chance, besonders im Fokus stehende Stoffe, wie z. B. sensibilisierende Stoffe, bereits frühzeitig nach Permeation durch das PSA-Material empfindlich und reproduzierbar zu detektieren.

Im Rahmen dieses Projektes stand vor allem die die automatisierte Sammlung der Stoffe in der Sammelkammer einer Permeationsmesszelle und deren anschließender standardisierter Trennung, Detektion, Identifikation der Stoffe sowie der Auswertung der Daten.

Mit der Anwendung der SPME als intermediärem, anreicherndem Sammelkörper sind jedoch auch Probenahmen aus anderen Objekten möglich, wie die direkte Probenahme aus Chemikalienschutzhandschuhen und -schuhen, auf denen die zu untersuchenden Stoffe aufgetragen werden. Die Anwendung des Verfahrens auf Messungen der Permeation bei bzw. unter Nachstellung der Arbeitsprozesse wird weiter verfolgt.

Danksagung

Wir danken dem Institut für Arbeitsschutz der deutschen gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Fachbereich 3, Referat 3.3 "Persönliche Schutzausrüstung gegen chemische und biologische Einwirkung" für die Begleitung und Unterstützung bei der Konzipierung und Durchführung des Projektes.

Wir danken dem Zentrallabor der Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe für die unterstützenden Messungen der Peroxyessigsäure und H₂O₂.

Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 374: Schutzhandschuhe gegen Chemikalien und Mikroorganismen, Teil 3 Bestimmung des Widerstandes gegen Permeation von Chemikalien, Berlin: Beuth 2003
- [2] EN ISO 6529:2001: Schutzkleidung, Schutz gegen Chemikalien Bestimmung des Widerstands von Schutzkleidungsmaterialien gegen die Permeation von Flüssigkeiten und Gasen (ISO 6529:2001)
- [3] Geerßen, H.; Gräf, R.; Schantz, A.; Schneider, I.: Spezielle Aspekte der Chemikalienbeständigkeit von Schutzhandschuhen, Teil 1: Einfluss der Handschuhschichtdicke und der Permeentgröße auf die Durchbruchzeit; Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft (2008), 209 - 212
- [4] Geerßen, H.; Gräf, R.; Schantz, A.; Schneider, I.: Spezielle Aspekte der Chemikalienbeständigkeit von Schutzhandschuhen, Teil 2: Permeation von Stoffgemischen/Zubereitungen; Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft (2008), 419 - 422
- [5] Klingner, T. D.; Boeniger, M. F.: A Critique of assumptions about selecting chemical-resistant gloves: A case for workplace evaluation of glove efficacy; Applied Occupational and Environmental Hygiene 17 (2002), 360-367
- [6] Oppl, R.; Prüfmethode für Handschuhe zum Schutz gegen PAK bei Sanierungen; Schriftenreihe der BAuA 2003
- [7] Abschlussbericht DGUV-Projekt-Nr.: 617.0-FF106 „Chemikalienschutzhandschuhe - Entwicklung, Erprobung eines praxisgerechten und kostengünstigen Verfahrens zur Ermittlung der Durchlässigkeit (Permeation) von Schutzhandschuhen für gefährliche Zubereitungen“, 2009
- [8] Vo, E.; Berardinelli, S. P.; Boeniger, M. F.: The use of 3M porous polymer extraction disks in assessing protective clothing chemical protection; Applied Occupational and Environmental Hygiene 16 (2001); 729-735
- [9] Melzer, A.; Systematische Permeationsuntersuchungen von Schutzhandschuhen gegenüber Cytostatika; Projektbericht BMWA 267/03 (2004) www.stfi.de/de/projekte/nr267_bmwa.htm
- [10] Frasch, H. F.; Barbero, A. N.: Application of solid-phase microextraction to in vitro skin permeation experiments: example using diethyl phthalate: Toxicology in vitro 19 (2005), 253 – 259
- [11] Mäkelä, E. A.; Vainiotalo, S.; Peltonen, K.: The Permeability of Surgical Gloves to Seven Commonly used in Hospitals; Ann. Occup. Hyg. **47** (2003); 313-323
- [12] Arthur, C., Pawliszyn, J.: Solid Phase Micro Extraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers: J. Anal. Chem. 62 (1990), 2145
- [13] Koziel, J. A.; Pawliszyn, J.: Air Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds with Solid Phase Microextraction; Air & Waste Manage. Assoc. 51 (2001); 173-184

- [14] Abschlussbericht DGUV-Projekt-Nr.: 617.0-FF0248 „Entwicklung und Evaluierung eines Messverfahrens zur Bestimmung der Permeation von Epoxidharz(EP)-Inhaltsstoffen durch Chemikalienschutzhandschuhe (CSH)“, 2007
- [15] Pawlyszin, J.: Solid Phase Microextraction Theory and Practice; Wiley-VCH, New York, 1997
- [16] Grote, C.: Entwicklung und Validierung eines automatisierten Systems zur quasi-kontinuierlichen Analyse organischer Wasser-Inhaltsstoffe mittels Festphasenmikroextraktion (SPME); Dissertation Uni Hannover 1999; 168-169
- [17] Crychton, T.: How to do Artificial Sweat Test, Forumbeitrag <http://www.finishing.com/310/79.shtml>
- [18] DIN EN 1811: 2011: Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickel-lässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen
- [19] ISO 3160-2:2003-02: Uhrgehäuse und Zubehör - Goldauflagen - Teil 2: Bestimmung des Feingehaltes, der Auflagendicke, Korrosionsbeständigkeit und Adhäsion
- [20] ASTM F739-96: American Society for Testing and Materials, Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases under Conditions of Continuous Contact, Philadelphia, PA 1996
- [21] ASTM D6978-05: American Society for Testing and Materials, Assessment of Resistance of Medical Gloves to Permeation by Chemotherapy Drugs, 2005,
- [22] TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“, Ausgabe Juni 2008
- [23] Polanz, O.; Paszkiewicz, P.: Praxisnahe Auswahl von Chemikalienschutzhandschuhen – ein neuer Ansatz; Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 63 (2003); 410 – 412
- [24] DIN EN 374: Schutzhandschuhe gegen Chemikalien und Mikroorganismen, Teil 3 Bestimmung des Widerstandes gegen Permeation von Chemikalien, Berlin: Beuth 1998
- [25] Bromwich, D.W.: The Validation of a Permeation Cell for Testing Chemical Protective Clothing. Am Ind Hyg Assoc J 59 (1998), 842-851.
- [26] Abschlussbericht DGUV-Projekt-Nr.: 617.0-FF0236 „Entwicklung und Evaluierung eines Messverfahrens zur Bestimmung von Aminhärtern in der Luft am Arbeitsplatz bei der Verarbeitung von Epoxidharzen“
- [27] Landrock, A.; Richter, H.: Water Cl⁺ a new selective and highly sensitive method for the detection of environmental components using ion trap mass spectrometers, Fresenius J. Anal. Chem. 351 (1995), 536 – 543
- [28] Ansyco; Technische Information TI-PID001KK04: Technische Information Ionisierungs-Potentiale und typische Korrektur-Faktoren für die Messung mit Photoionisationsdetektoren (PIDs),
Teil 1: <http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=56>
Teil 2: <http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=119>

- [29] DIN EN 16000-6 2006-6: Teil 6: Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mittels MS/FID, Berlin, Beuth-Verlag
- [30] Ion Signature Quantitative Deconvolution Software
<http://www.ionsigtech.com/index.php>
- [31] Gankin, Y.; Gorshteyn, A.; Smarason, S.; Robbat, A.: Rapid Analysis of Chlorinated Pesticides, Chlorinated Biphenyls and PAH's1;
http://www.ionsigtech.com/applications/applications_notes.php
- [32] TRGS 612 "Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für dichlormethanhaltige Abbeizmittel", Ausgabe Februar 2006, geändert: Februar 2007
- [33] Entscheidung 455/2009/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Mai 2009 zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG, ABI. L137 vom 03.06.2009, S. 3-6, (<http://eu-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:137:0003:0006:DE:pdf>)
- [34] TRGS 900 "Arbeitsplatzgrenzwerte", Ausgabe Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2001 S. 193-194 [Nr. 10]
- [35] GISBAU-Handschuhdatenbank
<http://wingisonline.de/handschuhe/frmMain.aspx>
- [36] Pors, J.; Oppl. R.: Prüfbericht Schutzwirkung von acht Chemikalienschutzhandschuhen gegenüber EP-Beschichtungen Version C (2003);
<http://www.gisbau.de/service/epoxi/Bericht.pdf>
- [37] Schuh, C.; Hebisch R. (2012); Peroxide (Peroxyessigsäure und Wasserstoffperoxid), Methode Nr. 1: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Band 1 "Luftanalysen", 17. Lieferung, Wiley-VCH, Weinheim, im Druck
- [38] Pacenti, M.; Dugheri, S.; Boccalon, P.; Arcangeli, G.; Dolara, P.; Cupelli, V.: Air Monitoring and Assessment of Occupational Exposure to Peracetic Acid in a Hospital Environment, *Industrial Health* 48 (2010), 217–221
- [39] Klontza, E.; Koukouraki, E.; Diamadopoulou, E.: Determination of Nonylphenol Polyethoxylates wastewater samples with SPME/GC-MS, *Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology, Chania* (2009)
- [40] Assenmacher-Maiworm, H.; Hahn, J.: Kennzahl 6045 Aldehyde, IFA-Arbeitsmappe, 43. Lieferung XI/2009, Erich Schmidt Verlag
- [41] Cancho, B.; Ventura, F.; Galceran, T.: Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A*, 943 (2001) 1–13
- [42] Lynam, K.: Potential of Allergens in Aromatherapy Oils by GC/MS; *Separation Science* 2 issue 12; <http://www.sepscience.com/food>
bzw.: Applications note: Potential Allergens in Aromatherapy Oils by GC/MS Using an Agilent J&W DB-XLB Capillary Column; www.kromat.hu/.../5990-5293EN_DB_XLB_allergens_in_flavours.pdf

- [43] GISBAU: Handschuhallergene (Allergenliste)
<http://www.gisbau.de/service/sonstiges/allergene/Allergene.html>
- [44] DIN EN 12396-1: Fettarme Lebensmittel - Bestimmung von Dithiocarbamat- und Thiuramdisulfid-Rückständen - Teil 1: Spektralphotometrisches Verfahren
- [45] DIN EN 12396-2: 1998-12 Fettarme Lebensmittel - Bestimmung von Dithiocarbamat- und Thiuramdisulfid-Rückständen - Teil 2: Gaschromatographisches Verfahren
- [46] Empfehlung XXI der vorläufigen Kunststoffkommission am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR (Stand: 01.04.2004)
- [47] Ham, J. E.; Proper, S. P.; Wells, J. R.: Gas-phase chemistry of citronellol with ozone and OH radical: Rate constants and products; Atmospheric Environment 40 (2006), 726 - 735
- [48] www.science.uwaterloo.ca/chemistry/pawliszyn
- [49] www.sigma-aldrich.com (Bereich Supelco)
- [50] Pawlyszin, J.: Solid Phase Microextraction Theory and Practice; Wiley-VCH, New York, 1997
- [51] Röckel-Schütze, G.: Permeation von PCB-haltigem Trafoöl durch Handschuhmaterialien - Ein Zwischenergebnis, Fachgespräch Gefahrstoffe (2011)
- [52] Ziegler, C.; Kersting, K.: Tätigkeiten mit Epoxidharzen - Handschuhempfehlungen und Sensibilisierungspotential, Sicherheitsingenieur (2012), zur Veröffentlichung
- [53] Sticher, S.; Kleesz, P.; Waldinger, C.: Auswahl von Chemikalienschutzhandschuhen, Bauportal 4 (2011), 31-35
- [54] DIN EN 374: Schutzhandschuhe gegen Chemikalien und Mikroorganismen, Teil 1 Terminologie und Leistungsanforderungen, Berlin: Beuth 2003
- [55] DIN EN 374: Schutzhandschuhe gegen Chemikalien und Mikroorganismen, Teil 2 Bestimmung des Widerstandes gegen Penetration, Berlin: Beuth 2003
- [56] DIN EN 388: Schutzhandschuhe gegen mechanische Risiken, Berlin: Beuth 2003
- [57] DIN EN 420: Schutzhandschuhe - Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren, Berlin: Beuth 2003

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Schematischer Aufbau eines Permeation-Messsystems	5
Abb. 2:	Schematischer Ablauf einer Permeationsmessung	5
Abb. 3:	Konzentrations-Zeit-Profile bei Messung mit offenem und geschlossenem Kreislauf.	8
Abb. 4:	SPME-Faser – Aufbau	9
Abb. 5:	zeitlicher Ablauf einer Probenahme mittels SPME	10
Abb. 6:	zeitlicher Ablauf einer Aufnahme von Stoffen aus der Gasphase und aus wässriger Lösung	11
Abb. 7:	Permeationsmesssystem	15
Abb. 8:	Anordnung der Probenahme	15
Abb. 9:	Schematischer Aufbau einer im Projekt eingesetzten Messzelle	17
Abb. 10:	Permeationsmesszelle (Variante ohne Spülung der Sammelkammer)	17
Abb. 11:	Drehung des Autosampler-Armes	18
Abb. 12:	horizontale Anschlussports mit zwei angeschlossenen Messzellen alter Bauweise	19
Abb. 13:	ergänzende Führungen für Probenahme und Injektion	19
Abb. 14:	Faserhalter-Typen und Faserwechsler für drei Fasern	20
Abb. 15:	Faserwechsler für 15 Fasern	20
Abb. 16:	MS-Spektren von Isophorondiamin in Abhängigkeit von der Ionisierungstechnik	22
Abb. 17:	Prüfgasgenerator mit Kontrolle über einen PID	24
Abb. 18:	Faser-Abgleich	26
Abb. 19:	Ermittlung von Korrekturfaktoren	27
Abb. 20:	Zusammenhang zwischen den Probenahmen und der grafischen Darstellung der Messergebnisse beim jeweiligen Start der Probenahmen	30
Abb. 21:	Zeitprofile einer Permeationsuntersuchung (Beispiel 1,6-HDGE)	31
Abb. 22:	Relative Zeitprofile einer Permeationsuntersuchung	31
Abb. 23:	Bestimmung des ersten Durchbruchs und der Durchbruchzeit mit Hilfe des time-lag-Verfahrens [25]	33
Abb. 24:	Zeitprofile bei SPME-Probenahme aus der Gasphase	34
Abb. 25:	Zeitprofile bei SPME-Probenahme aus der wässrigen Lösung	34
Abb. 26:	Präzision in Abhängigkeit von der Probenahmedauer (Gasphase)	35
Abb. 27:	Präzision in Abhängigkeit von der Probenahmedauer (wässrige Lösung)	36
Abb. 28:	Ringversuch: Zeitprofile für n-Hexan auf Hypalone und Toluol auf Viton	37
Abb. 29:	interner Laborvergleich Stoffgemisch, Beispiel für die Ermittlung der Zeit bei Erreichen einer Permeationsrate von $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	38
Abb. 30:	Chromatogramm Identifikation Abbeizer GISCODE M-AB-30	41
Abb. 31:	Zeitprofile von Dichlormethan-haltigem Abbeizer auf PVA	41
Abb. 32:	Zeitprofile des Abbeizers auf PVA und auf Viton, Messung mittels FID	42
Abb. 33:	Chromatogramm Identifikation Abbeizer GISCODE M-AB-20	43
Abb. 34:	Zeitprofile Permeation von Abbeizer M-AB-20 auf PVA	43
Abb. 35:	Chromatogramm Identifikation von frisch gepresstem Knoblauch	45
Abb. 36:	Beispiele für Zeitprofile Knoblauch auf Nitril-Einmalhandschuh	46
Abb. 37:	Chromatogramm Identifikation Lack, GISCODE: M-LL-01	47
Abb. 38:	Chromatogramm Identifikation KW-Gemisch	48
Abb. 39:	Zeitprofil Permeation KW-Gemisch/Ethanol (80:20) auf einen Nitrilschutzhandschuh	48
Abb. 40:	Chromatogramme und Zeitprofile Permeation KW-Gemisch und KW-Gemisch/Ethanol (80:20) auf einen Nitrilschutzhandschuh	49

Abb. 41:	Chromatogramm Identifikation Harzkomponente eines EP-Harzes	50
Abb. 42:	Chromatogramm Identifikation Härterkomponente eines EP-Harzes	50
Abb. 43:	Zeitprofile Permeation Härter-Komponente auf einen Einweg- chemikalienschutzhandschuh (Nitril)	51
Abb. 44:	Zeitprofile Permeation Harz-Komponente auf einen Einweg- chemikalienschutzhandschuh (Nitril)	51
Abb. 45:	Chromatogramm Identifikation PAK-haltige Beschichtung (TIC)	53
Abb. 46:	Zeitprofile Permeation PAK-haltige Beschichtung auf Strahleranzug (Probennahmedauer: 30 Minuten), Beschichtung: PDMS/DVB	54
Abb. 47:	Zeitprofile Permeation PAK-haltige Beschichtung/Dichlormethan-freier Abbeizer auf Strahlerschutzanzug	54
Abb. 48:	Chromatogramm Identifikation Sanitärdesinfektionsmittel, SPME (Carboxen/PDMS), chemische Ionisation.	55
Abb. 49:	Durchführung der Probenahmen für das BGN-Verfahren unter Anwendung der Permeationsmesszelle des Messsystems	56
Abb. 50:	Zeitprofile für PES, H ₂ O ₂ mit dem Analysen-Verfahren der BGN	56
Abb. 51:	Chromatogramm Identifikation Benzalkoniumchlorid-haltiges Desinfek- tionsmittel (TIC), oben: Probenahme aus der Gasphase, unten: Probenahme aus wässriger Lösung	58
Abb. 52:	Zeitprofile Permeation Benzalkoniumchlorid-haltiges Desinfektions- mittel (unverdünnt) auf einen Chemikalienschutzhandschuh (Nitril), Probenahme aus der Gasphase Beschichtung: Carboxen/PDMS	59
Abb. 53:	Chromatogramm Identifikation Aldehyd-haltiges Desinfektionsmittel (TIC), Probenahme aus wässriger Lösung	59
Abb. 54:	Zeitprofile Permeation Aldehyd-haltiges Desinfektionsmittel (5%-ige Lösung) auf einen Schutzhandschuh (Latex, Dicke: 0.9 mm), Probenahme aus der Gasphase, Beschichtung: Carboxen/PDMS	60
Abb. 55:	Standard P 1: Sequentielles Arbeiten, Probenahme und Analyse erfolgen direkt nacheinander	73
Abb. 56:	Standard P 2, Sequentielles Arbeiten, die Probenahme erfolgt während der Analyse	74
Abb. 57:	Standard P 3: Zeitliche Trennung von Probenahme und GC/MS- Analyse	75
Abb. 58:	Standard P 4, Sequentielles Arbeiten mit mehreren SPME-Fasern unterschiedlicher Beschichtung	76
Abb. 59:	Standard P 5: Arbeiten mit mehreren Messzellen	77

Anhang 1: Vorstellungen und Veröffentlichungen

- Emmel, C.: Permeationsuntersuchungen an organischen Stoffen - Vorstellung eines neuen Messverfahrens; Fachgespräch Gefahrstoffe 2006
- Emmel, C.: Permeationsuntersuchungen an organischen Stoffen - Vorstellung eines neuen Messverfahrens; FA PSA, SG Schutzkleidung (2006); FA PSA SG Fußschutz (2007)
- Emmel, C.: Automatisierte Permeationsuntersuchungen unter Anwendung der SPME - auf zu neuen Dimensionen; Supelco-SPME-Anwendertreffen (2007)
- Emmel, C., Reim C.: Ein neuer Ansatz zu automatisierten Permeationsuntersuchungen mittels SPME; Axel Semrau-Usertreffen (2007)
- Emmel, C.; Reim, C.: Permeation measurements of mixtures and products using automated solid-phase microextraction; (SPME)Airmon 2008 - Sixth International Symposium on Modern Principles of Air Monitoring and Biomonitoring
- Emmel, C.: Permeationsmessungen bei Einwirken von Stoffgemischen und Produkten auf PSA Vorstellung eines neuen Messverfahrens der BG BAU für organische Stoffe; 9. Alpines Kolloquium (2008)
- Emmel, C.: Permeationsmessungen bei Einwirken von Stoffgemischen und Produkten auf PSA - aktueller Stand; 10. Alpines Kolloquium (2009)
- Emmel, C.; Reim, C.: Permeationsmessungen an Stoffgemischen und Produkten mittels automatisierter Festphasenmikroextraktion (SPME); Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 70 (2010); 25 - 30
- Emmel, C.: Ein neuer Ansatz für die Verwendung von Chemikalienschutzhandschuhen bei der Verarbeitung von Epoxidharzen; Fachgespräch Gefahrstoffe 2011

Anhang 2: Eingesetzte Geräte**GC/MS-System:**

Hersteller: Thermo
Typ: TraceDSQ II
Detektor: Quadrupol
Ionisierung: EI
CI (gas, liquid)
Injektor: PTV mit High-pressure Merlin Microseal TM
GC-Säule: Restek GmbH
Rxi 5 Sil ms, 15m, 0.25 ID, 1µm Film
eingesetztes Gas : Helium 5.0
Software: XCalibur 2.07
Umbauten: Liquid-CI
Axel Semrau GmbH & Co.KG

Autosampler:

Hersteller: CTC
Typ: CombiPAL
SPME : Faserhalter
Reinigungsstation
Umbauten: Axel Semrau GmbH & Co.KG
horizontale Probenahme
Ansteuerung

Steuerungs-Software:

Hersteller: Axel Semrau GmbH & Co.KG
Typ: Chronos Version 1, 2, 3.1 ff.

Auswerte-Software (Deconvolution):

Hersteller: Ion Signature Technology, Inc.
Typ: IFD 4

Faser-Wechsler:

Hersteller: Chromline
Typ: 3-fach-Wechsler
15-fach-Wechsler
Umbauten: spezielle Führungen
Ansteuerung
Axel Semrau GmbH & Co.KG

SPME-Fasern:

Hersteller: Supelco/Sigma Aldrich
Typ: verschiedene Beschichtungen und Ausführungen

Messzellen:

Hersteller: Gaßner Glastechnik GmbH
Typ: Spezialanfertigungen nach Vorgaben

Thermostat:

Hersteller: Julabo
Typ: F-30HC

Prüfgas-Generator:

Hersteller: IAS GmbH
Typ: Hovacal basic
Verdampfer und Steuerungseinheit

Spritzenvorschub:

Hersteller: cetoni GmbH
Typ: NeMESYS V2

Dicken-Messgerät:

Hersteller: Elastocon AB Boras (S)
Typ: EV01 B

Anhang 3: Beispiel für eine Standardmethoden-Programmierung

Parameter und Software-Eingaben zur Durchführung der Permeationsuntersuchungen mit Hilfe des Autosamplers CTC CombiPAL

- Beispiel: Methode I: sequentielles Arbeiten mit einer Faser

Das Beispiel beschreibt die Probenahme aus wässriger Lösung (Probenahmedauer: 5 Minuten) erfolgt jeweils direkt vor der Analyse. Vor Aufgabe des Produktes erfolgt ein Kontroll-Lauf ("vorher")

Start	Duration	Task	Action
00:00:00	00:00:01	Acquisition	Acquisition-service: Xcalibur - Method: RTX_screening.meth - Sample name: vorher
00:00:01	00:00:01	WaitForStartSignal	Start signal: Start
00:00:02	00:00:12	Turn	Turn event: TTL-Out2, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 3000 ms, Wait-time: 3000 ms
00:00:14	00:00:08	FiberExposure	To: Perm 1,1
00:00:22	00:05:00	Wait	300 s
00:05:22	00:00:03	FiberAspiration	From: Perm 1,1
00:05:25	00:00:28	Turn	Turn event: TTL-Out1, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 0 ms, Wait-time: 3000 ms - Adjust position: Adjust,1
00:05:53	00:00:11	FiberExposure	To: GC Inj1
00:06:04	00:08:20	Wait	500 s
00:14:24	00:00:03	FiberAspiration	From: GC Inj1
00:14:27	00:00:06	MoveToObject	Move to: Tray1,25
00:14:33	00:14:19	Wait	859 s
00:28:52	00:00:01	Acquisition	Acquisition-service: Xcalibur - Method: RTX_screening.meth - Sample name: 0
00:28:53	00:00:01	WaitForStartSignal	Start signal: Start
00:28:54	00:00:12	Turn	Turn event: TTL-Out2, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 3000 ms, Wait-time: 3000 ms
00:29:06	00:00:08	FiberExposure	To: Perm 1,1
00:29:14	00:05:00	Wait	300 s
00:34:14	00:00:03	FiberAspiration	From: Perm 1,1
00:34:17	00:00:28	Turn	Turn event: TTL-Out1, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 0 ms, Wait-time: 3000 ms - Adjust position: Adjust,1
00:34:45	00:00:11	FiberExposure	To: GC Inj1
00:34:56	00:08:20	Wait	500 s
00:43:16	00:00:03	FiberAspiration	From: GC Inj1
00:43:19	00:00:06	MoveToObject	Move to: Tray1,25
00:43:25	00:14:19	Wait	859 s
00:57:44	00:00:01	Acquisition	Acquisition-service: Xcalibur - Method: RTX_screening.meth - Sample name: 30
....			

Die darauf folgenden Probenahmen erfolgen nach dem gleichen Muster (erkennbar an dem Kasten).

Die entsprechenden Methoden und Makros für die Programmierung unter XCalibur und Chronos werden von der BG BAU bei Bedarf gern zur Verfügung gestellt..

Anhang 4: Beispiel für ein Chronos-Protokoll

Im folgenden Beispiel sind die von Chronos protokollierten Arbeitsschritte von zwei sequentiellen Probenahmen mit unmittelbarer Analyse nach Standardmethode 1 aufgelistet. Die Produkt-Aufgabe in die Messzelle erfolgte um 12:02:07 Uhr, die erste Probenahme um 12:05:24, d. h. 3:17 Minuten nach Versuchsbeginn (Probenahmedauer: 1 Minute = 60s)

4/8/2011 12:04:36 PM	00:00:00	Acquisition	Acquisition-service: Xcalibur - Method: RTX_screening_45-200-10.meth	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:04:39 PM	00:00:02	WaitForStartSignal	Start signal: Start - Injected signal:	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:04:59 PM	00:00:22	Turn	Turn event: TTL-Out2, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 3000 ms, Wait-time: 3000 ms	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:05:13 PM	00:00:34	FiberExposure	To: Perm 1,1	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:05:24 PM	00:00:43	Wait	60 s	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:06:19 PM	00:01:43	FiberAspiration	From: Perm 1,1	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:06:22 PM	00:01:45	Turn	Turn event: TTL-Out1, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 0 ms, Wait-time: 3000 ms - Adjust position: Adjust	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:06:56 PM	00:02:13	FiberExposure	To: GC Inj1	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:07:11 PM	00:02:27	Wait	500 s	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:15:24 PM	00:10:47	FiberAspiration	From: GC Inj1	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:15:26 PM	00:10:49	MoveToObject	Move to: Tray1,25	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:15:33 PM	00:10:56	Wait	319 s	1	X	vorher	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-01
4/8/2011 12:20:52 PM	00:16:15	Acquisition	Acquisition-service: Xcalibur - Method: RTX_screening_45-200-10.meth	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:20:53 PM	00:16:15	WaitForStartSignal	Start signal: Start - Injected signal:	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:21:25 PM	00:16:47	Turn	Turn event: TTL-Out2, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 3000 ms, Wait-time: 3000 ms	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:21:41 PM	00:17:03	FiberExposure	To: Perm 1,1	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:21:49 PM	00:17:10	Wait	60 s	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:22:46 PM	00:18:10	FiberAspiration	From: Perm 1,1	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:22:49 PM	00:18:12	Turn	Turn event: TTL-Out1, First pulse time: 0 ms, Second pulse time: 0 ms, Wait-time: 3000 ms - Adjust position: Adjust	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:23:20 PM	00:18:40	FiberExposure	To: GC Inj1	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:23:32 PM	00:18:52	Wait	500 s	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:31:49 PM	00:27:12	FiberAspiration	From: GC Inj1	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02
4/8/2011 12:31:51 PM	00:27:14	MoveToObject	Move to: Tray1,25	2	X	0	Perm 1	1	60	500	870	Y	Z	D1-perm138-02

Platzhalter "X": steht für "E:\Chronos\Methoden\SPME Methoden - mit Xcalibur Acq\SPME-perm_ohneNdl.cam"

Platzhalter "Y": steht für E:\Xcalibur\methods\M45_Methoden\RTX_screening_45-200-10.meth

Platzhalter "Z": steht für E:\Xcalibur\data\Messung_Permeation\D1-perm-138-Einweghandschuh_SemperguardXtraLite-McDur

Anhang 5: Stoffparameter

Nachgewiesene Stoffe

Die folgenden Stoffe wurden mit Hilfe von SPME-GC/MS nachgewiesen. Die angegebenen Retentionszeiten beziehen sich auf eine Analyse unter den Standard-Analysebedingungen (s. S. 63, Kap 11). Die GC/MS-Analyse erfolgte unter Anwendung der EI-Screening-Methode, splitlos.

Je nach Alter der GC-Säule und individuellen Einstellungen am GC können die Retentionszeiten etwas schwanken.

Bei einigen Stoffen wurden Nachweisgrenzen ermittelt: Diese beziehen sich auf eine Probenahmedauer von einer Minute bei der Probenahme aus der Gasphase, bzw. von fünf Minuten bei einer Probenahme aus der wässrigen Lösung.

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
Ameisensäure, 46, RI: 540	0.65	< 1	
2-Methylpropen, 56, RI: 403	0.76		
Methylformiat, 60, RI: 407	0.77	< 1	
Ethanol, 46, RI: 432	0.82	< 1	
Acetonitril, 41, RI: 446	0.84		
Aceton, 58, RI: 462	0.87	< 1	
Dichlormethan, 84, RI: 507	0.89		
iso-Propanol, 60, RI: 477	0.90	< 1	
Acrylnitril, 53, RI: 492	0.93		
Isopren, 68, RI: 502	0.95		
Dimethylsulfid, 62, RI: 504	0.96		
1.1-Dichlorethen, 96, RI: 504	0.96		
Diethylether, 74, RI: 504	0.96		
Methylacetat 74, RI: 510	0.98		
Schwefelkohlenstoff, 76, RI: 516	1.01		
n-Propanol, 60, RI: 527	1.06		
Propionitril, 55, RI: 533	1.09		
Methacrolein, 70, RI: 539	1.12		
trans-1.2-Dichlorethen, 96, RI:542	1.13		
1.1-Dichlorethan, 98, RI: 547	1.15		
tert-Butyl-methylether, 88, RI: 553	1.18		
n-Butanal, 72, RI: 560	1.21		
2-Butanon, 72, RI: 568	1.24	< 1	
Essigsäure, 60, RI: 574	1.27		
2-Butanol, 74, RI: 568	1.28		
1.1-Dimethoxyethan, 90, RI: 577	1.28		
cis-1.2-Dichlorethen, 96, RI:586	1.32		
2-Methylfuran, 82, RI: 587	1.33		
Methylacrylat, 86, RI: 595	1.36	< 1	

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
Ethylmethylsulfid, 76, RI: 596	1.37		
Ethylacetat, 88, RI: 598	1.37	< 1	
Chloroform, 118, RI: 598	1.38	< 1	
2.2-Dichlorpropan, 112, RI: 599	1.38		
n-Hexan, 86, RI:600	1.38	< 1	
3-Methylfuran, 82, RI: 601	1.39		
2,4-Dimethylpentan, 100, RI: 630	1.40	< 1	
Tetrahydrofuran, 72, RI: 612	1.48		
2-Methylpropanol, 74, RI: 614	1.49		
2-Methoxyethanol, 76, RI: 619	1.53		
1.2-Dichlorethan, 98, RI: 621	1.55	< 1	
1.1.1-Trichlorethan, 132, RI: 630	1.62		
Butyronitril, 69, RI: 632	1.64		
1.1-Dichlorpropen-1, 110, RI: 638	1.68		
n-Butanol, 74, RI: 644	1.73	< 1	
Ethylacrylat, 100, RI: 678	1.73	< 1	
Benzol, 78, RI: 645	1.74	< 1	
Thiophen, 84, RI: 648	1.76		
Tetrachlormethan, 152, RI: 650	1.78		
Cyclohexan, 84, RI: 654	1.80		
Fluorbenzen, 96, RI: 657	1.83		
1-Methoxy-2-propanol, 90, RI: 659	1.84		
Diisopropylether, 102, RI: 660	1.86		
Formamid, 45, RI: 660	1.86		
n-Pentanal, 86, RI: 670	1.93		
Cyclohexen, 82, RI: 671	1.94		
1.2-Ethylenglycol, 62, RI: 672	1.95		
2-Pentanon, 86, RI: 673	1.95		
Isooctan, 114, RI: 690	1.98	< 1	
Bromodichlormethan, 162, RI: 681	2.02		
2+3-Pentanol, 88, RI: 682	2.02		
Diethylsulfid, 90, RI: 682	2.02		
1.4-Dioxan, 88, RI: 683	2.03		
Trichlorethen, 130, RI: 685	2.04	< 1	
1,2-Dichlorpropan, 112, RI: 670	2.11	< 1	
2.5-Dimethylfuran, 96, RI: 695	2.12		
Methymethacrylat, 100, RI: 696	2.12		
2-Ethoxyethanol, 90, RI: 699	2.15		
n-Heptan, 100, RI: 700	2.16		
Bromdichlormethan, 162, RI: 699	2.23	< 1	
1.2-Propandiol, 76, RI: 718	2.33		
iso-Pentanol, 88, RI: 721	2.35		

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
4-Methyl-2-pentanon, 100, RI: 721, Methylisobutylketon MIBK	2.36	< 1	
Dimethyldisulfid, 94, RI: 725	2.39		
Pyridin, 79, RI: 726	2.40		
Pyrrol, 67, RI: 733	2.46		
Valeronitril, 83, RI: 741	2.54		
1.1.2-Trichlorethan, 132, RI: 745	2.57		
2-Isopropoxyethanol, 104, RI: 751	2.63		
N,N-Dimethylformamid, 73, RI:753	2.65		
Toluol, 92, RI: 755	2.67	< 1	< 5
2-Methylthiophen, 98, RI: 757	2.69		
Cyclopentanon, 84, RI: 760	2.71		
iso-Butylacetat, 116, RI: 760	2.72		
3-Methylthiophen, 98, RI: 765	2.75		
Cyclopentanol, RI: 766	2.76		
Methyl-3-methylbutyrat, 116, RI: 766	2.77		
3-Hexanon, 100, RI: 767	2.78		
2-Hexanon, 100, RI: 770	2.81		
4-Methyl-3-penten-2-on, 98, RI: 779	2.89		
n-Hexanal, 100, RI: 780	2.89		
1.2-Dibromoethan, 186, RI: 783	2.92		
2-Ethyl-1-butanol, RI: 786	2.95		
Tetrahydrothiophen, 88, RI: 789	2.98		
Dimethylsulfoxid, 78, RI: 798	3.06		
n-Octan, 114, RI: 800	3.08	< 1	
n-Butylacetat, 116, RI: 802	3.10		
Methylpyrazin, 94, RI: 803	3.11		
Furfural, 96, RI: 803	3.11		
Dibromchlormethan, 206, RI: 766	3.19	< 1	
Tetrachlorethen, 164, RI: 805	3.13	< 1	
2-Butanonoxim, 87, RI 751 (est.)	3.24	< 1	
1-Hexanol, 102, RI: 825	3.33		
cyclo-Trisiloxan, 222, RI: 826	3.35		
2-Hexanol, 102, RI: 830	3.38		
Acrylamid, 71, RI: 831	3.39		
N,N-Dimethylacetamid, 87, RI: 831	3.39		
Chlorbenzol, 112, RI: 834	3.42		
2-Furfurylalkohol, 98, RI: 834	3.42		
Ethylbenzol, 106, RI: 853	3.62	< 1	< 5
4-Heptanon, 114, RI: 856	3.65		
m/p-Xylol, 106, RI: 862	3.71	< 1	< 5
2.6-Dimethylpyridin, 107, RI: 865	3.74		

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
Cyclohexanon, 98, RI: 867	3.76		
3-Heptanon, 114, RI: 868	3.77		
2-Heptanon, 114, RI: 871	3.80		
Diallylsulfid, 114, RI: 848	3.83		< 5 µg/l
Styrol, 104, RI: 879	3.88	< 1	
n-Heptanal, 114, RI: 881	3.90		
o-Xylol, 106, RI: 883	3.92	< 1	
2-Butoxyethanol, 118, RI: 890	3.99		
Methoxybenzol, 108, RI: 896	4.05		
n-Nonan, 128, RI: 900	4.09		
Allylisothiocyanat, 99, RI 887	4.12		< 5 µg/l
Valerolacton, 100, RI: 906	4.15		
Brombenzol, 156, RI: 915	4.24		
iso-Propylbenzol, 120, RI: 915	4.24		
2-Methylcyclohexanon, 112, RI: 924	4.32		
3-Methylcyclohexanon, 112, RI: 930	4.38		
Allylbenzol, 118, RI: 934	4.41		
Glutaraldehyd, 100, RI: 895 (est.)	4.41		
alpha-Pinen, 136, RI: 936	4.43	< 1	
Benzaldehyd, 106, RI: 936	4.43		
Cyanamid *, 42	4.45		
2-Ethylhexanal, 128, RI: 939	4.46		
2-Chlortoluol, 126, RI: 939	4.46		
n-Propylbenzol, 120, RI: 945	4.52		
Anilin, 93, RI: 949	4.55		
Campher, 136, RI: 950	4.56		
Benzonitril, 103, RI: 952	4.58		
3-Ethyltoluol, 120, RI: 953	4.59		
(3)+4-Ethyltoluol, 120, RI: 955	4.61		
1-Heptanol, 116, RI: 955	4.61		
Phenol, 94, RI: 958	4.64		
1.3.5-Trimethylbenzol, 120, RI: 960	4.66	< 1	
Dimethyltrisulfid, 126, RI: 965	4.70		
6-Methyl-5-hepten-2-on, 126, RI: 965	4.71		
1-Octen-3-ol, 128, RI: 965	4.71		
3-Octanon, 128, RI: 967	4.73		
2/3-Ethyltoluol, 120, RI: 970	4.75	< 1	
2-Octanon, 128, RI: 972	4.77		
2-Chlorphenol, 128, RI: 974	4.79		
beta-Pinen, 136, RI: 977	4.82	< 1	
n-Octanal, 128, RI: 981	4.86		
Benzofuran, 118, RI: 982	4.87		

* (Cyanamid): anderer Massenbereich: 40 - 450

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
2-n-Pentylfuran, 138, RI: 983	4.87		
tert.-Butylbenzol, 134, RI: 984	4.89		
4-Methylstyrol, 118, RI:985	4.89		
1.2.4-Trimethylbenzol, 120, RI: 985	4.89	< 1	
4-Methylcyclohexanon, 112, RI: 985	4.90		
1.3-Dichlorbenzol, 146, RI: 991	4.95		
1.4-Dichlorbenzol, 146, RI: 996	4.99	< 1	
n-Decan, 142, RI: 1000	5.04		
Cyclo-tetrasiloxan, 296, RI: 1000	5.04		
iso-Butylbenzol, 134, RI: 1002	5.05		
1-Methyl-2-pyrrolidon, 99, RI: 1004	5.07		
Benzylalkohol, 108, RI: 1008	5.11	< 1	< 20
alpha-Terpinen, 136, RI: 1010	5.13		
1.2.3-Trimethylbenzol, 120, RI: 1011	5.14	< 1	
2-Ethyl-1-hexanol, 130, RI: 1015	5.17		
1.2-Dichlorbenzol, 146, RI: 1020	5.21		
2-Ethyl-3-methylpyrazin, 122, RI: 1016	5.25	< 1	
Limonen, 136, RI: 1027	5.28	< 1	
1.8-Cineol (Eucalyptol), 154, RI: 1027	5.28		
Inden, 116, RI: 1032	5.32		
2-Caren, 136, RI: 1033	5.33		
2-Methylphenol, 108, RI: 1035	5.34		
Acetophenon, 120, RI: 1041	5.40		
2-Methylbenzonnitril, 117, RI: 1041	5.40		
2+3-Methylbenzaldehyd, 120, RI: 1044	5.43		
Dimethylsuccinat, 146, RI: 1034	5.45		
n-Butylbenzol, 135, RI: 1049	5.47		
4-Methylphenol, 108, RI: 1051	5.49		
1-Octanol, 130, RI: 1055	5.52		
4-Methyl-benzaldehyd, 120, RI: 1058	5.55		
Nitrobenzol, 123, RI: 1059	5.56		
Fenchon, 152, RI: 1081	5.76		
2-Methoxyphenol, 124, RI: 1074	5.76		
n-Nonanal, 142, RI: 1084	5.79		
Linalool, 154, RI: 1087	5.82		
2-Phenylethanol, 122, RI: 1090	5.84		
2-Methylbenzofuran, 132, RI: 1097	5.90		
Cyclooctanon, 126, RI: 1098	5.91		
Diallyldisulfid, 146	5.92		< 5 µg/l
Isophoron, 138, RI: 1099	5.92		
n-Undecan, 156, RI: 1100	5.93	< 1	
cis-Decahydronaphthalin, 138, RI:1104	5.96		
n-Nonanal, 142, RI: 1103	6.01	< 1	

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
1.2.4.5-Tetramethylbenzol,134, RI:1110	6.02		
Isophoron, 138, RI: 1118	6.02		
N-Ethyl-2-pyrrolidon, 119, RI: 1020 (est.)	6.04	< 1	
Dimethylglutarat, 160, RI: 1140	6.15		
2.4-Dimethylphenol, 122, RI: 1130	6.19		
Campher, 152, RI: 1132	6.21		
2-Nitrotoluol, RI: 1136	6.24		
Tetrahydronaphthalin, 132, RI: 1154	6.40		
1-Nonanol, 144, RI: 1156	6.41		
2.4-Dichlorphenol, 162, RI: 1157	6.43		
alpha-Terpineol, 154, RI: 1162	6.47		
Propiophenon, 134, RI: 1164	6.49		
1.2.3.5-Tetramethylbenzol,134, RI:1164	6.49		
1.2.4-Trichlorbenzol, 180, RI: 1168	6.52		
3-Nitrotoluol, 137, RI: 1174	6.58		
beta-Citrollelol, 156, RI: 1175	6.59		
trans-4-Decenal, 154, RI: 1176	6.59		
Benzothiophen, 134, RI: 1179	6.62		
n-Decanal, 156, RI: 1187	6.69		
4-Nitrotoluol, 137, RI: 1190	6.71		
2-Phenoxyethanol, 138, RI: 1193	6.74		
n-Dodecan, 170, RI:1200	6.80		
1.2.3-Trichlorbenzol, 180, RI: 1200	6.81		
Benzothiazol, 135, RI: 1203	6.83		
Naphthalin, 128, RI: 1173	6.88		
Chinolin, 129, RI: 1220	6.97		
Anisaldehyd, 136, RI: 1223	6.99		
2.6-Dichloranilin, 161, RI:1224	7.01		
Dimethyladipat, 174, RI: 1376	7.12		
3-Phenyl-2-propenal, 132, RI:1241	7.14		
Hexamethylenetetramin, 140, RI: 1216	7.17		
1-Dekanol, 158, RI: 1256	7.28		
Hydrochinon, 116, RI: 1220	7.34		
Nonansäure, 158, RI: 1277	7.40	< 1	
2-Methylbenzothiazol, 150, RI: 1283	7.51		
2-Methylnaphthalin, 142, RI: 1287	7.54		
n-Undecanal, 170, RI: 1290	7.57		
n-Tridecan, 184, RI: 1300	7.66	< 1	
1-Methylnaphthalin, 142, RI: 1304	7.69		
Isophorondiamin (1), 170, RI: 1322	7.84	< 3	
1.2.3.5-Tetrachlorbenzol, 214, RI:1326	7.87		
Nicotin, 162, RI: 1337	7.96		
m-Xylylendiamin, 136, RI: 1328	8.10	< 5	

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
Toluylendiisocyanat (TDI), 174, RI: 1337	7.96		
Isophorondiamin (2), 170, RI: 1337	7.96	< 3	
2.4.6-Trichlorphenol, 196, RI: 1351	8.08		
2-Chlornaphthalin, 162, RI: 1370	8.24		
1.2.3.4-Tetrachlorbenzol, 214, RI: 1373	8.26		
2-Ethyl-naphthalin, 156, RI: 1389	8.40		
n-Dodecanal, 184, RI: 1393	8.44		
n-Tetradecan, 198, RI: 1400	8.50	< 1	
2.6-Dinitrotoluol, 182, RI: 1415	8.62		
Dimethylphthalat, 194, RI: 1421	8.67		
1,3-Diethyl-2-thioharnstoff, 104, RI: 103 (est.)	8.87		
Acenaphthylen, 152, RI: 1444	9.11		
2.4-Dinitrotoluol, 182, RI: 1494	9.28		
n-Pentadecan, 212, RI: 1500	9.34		
Acenaphthen, 154, RI: 1480	9.42		
Dibenzofuran, 168, RI: 1513	9.45		
Pentachlorbenzol, 248, RI: 1526	9.55		
Imidazolin-2-thion, 102, RI: 1199 (est.)	9.66		
Diethylphthalat, 222, RI: 1562	9.86		
Diphenylamin, 169, RI: 1599	10.18		
n-Hexadecan, 226, RI: 1600	10.19		
Benzophenon, 182, RI: 1610	10.28		
2.4.6-Trinitrotoluol, 227, RI: 1645	10.57		
n-Heptadecan, 240, RI: 1700	11.04		
Fluoren, 166, RI: 1581	10.43		
1,6-Hexandioldiglycidylether, 230	11.25		< 20**
Dibenzothiophen, 184, RI: 1756	11.52		
1,3-Dibutyl-2-thioharnstoff, 188, RI: 1699	11.70		
n-Octadecan, 254, RI: 1800	11.91		
N,N'-Diphenylthioharnstoff, 228, RI: 2250 (est)	11.92		
Di-iso-butylphthalat, 278, RI: 1836	12.23		
Phenanthren, 178, RI: 1784	12.43		
Anthracen, 178, RI: 1794	12.54		
2-Mercaptobenzothiazol, 150, RI: 1565 (est.)	12.71		
n-Nonadecan, 268, RI: 1900	12.78		
Tetramethylthiurammonosulfid, 208, RI: 1739 (est.)	13.00		
Di-n-butylphthalat, 278, RI: 1929	13.04		
2-(Morpholiniothio)-benzothiazol, 252	13.05		
4,4-Dihydroxybiphenyl, 186	13.09		
N,N'-Diphenylguanidin, 211	13.30		
Tetraethylthiuramdisulfid, 297	13.32		
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 226	13.57		
n-Eicosan, 282, RI: 2000	13.65		

Substanz	RT	NWG mg/m³	NWG µg/l
Butylbenzylphthalat, 312, RI: 2234	14.87		
Bis-(2ethylhexyl)adipat, 371	15.01		
Fluoranthen, 202, RI: 2076	15.15		
Pyren, 202, RI: 2132	15.67		
Bis (2-ethylhexyl) phthalat, 390, RI: 2385	15.89		
N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, 260, RI: 2451 (est.)	17.38		
2-Ethylhexylphthalat, 390, RI: 2529	18.49		
Chrysen, 228, RI:2494	18.55		
Benzo(a)anthracen, 228, RI: 2358	18.67		
Zink-bis(diethyldithio-carbamat), 360	18.80		
Benzo(k)fluoranthen, 252, RI: 2629	20.97		
Benzo(b)fluoranthen, 252, RI: 2763	21.02		
Benzo(a)pyren / Benzo(e)pyren, 252, RI: 2717	21.68		
Indeno(1,2,3-cd)pyren, 276, RI: 2958	24.86		
Dibenz(a,h)anthracen, 278, RI: 2968	24.98		
Benzo(ghi)perylen, 276, RI: 3039	25.77		

**:(1,6-HDGE) Die Bestimmung erfolgte anhand der Massenspuren

Anhang 6: untersuchte Handschuhallergene

Name grün: Nachweis mit SPME blau: indirekter Nachweis über CS ₂ (SPME) rot: kein Nachweis mit GC/MS	Alias	CAS	Molmasse	Löslichkeit (Gestis)	RT	charakt. Massen	Detektion SPME
Tetramethylthiurammonosulfid	TMTM	97-74-5	208	unlöslich	13.00	73, 88, 208	ja (schlecht, nur über SIM)
1,3-Dibuthyl-2-thioharnstoff	1,3-Dibuthyl-2-thiourea ,DBTU	109-46-6	188	2290 mg/l	11.70	55,72, 111,188	ja
1,3-Diethyl-2-thioharnstoff	Diethylthioharnstoff, N,N'- Diethylthioharnstoff,N,N'- Diethylthiourea; DETU	105-55-5	132	38 g/l (20°C), 769 mg/l (37°C)	8.87	55,60, 132	ja
N,N'-Diphenylthioharnstoff	1,3-Diphenylthioharnstoff, Thiocarbanilid, DPTU	102-08-9	228	56 mg/l (25°C)	11.92 (nur über SIM)	77, 135, 93, 119, 194	ja (nur über SIM)
Imidazolidin-2-thion	2-Imidazolidinthion, 2-Thioxoimidazolidin, N,N'-Ethylenthioharnstoff, ETU	96-45-7	102	19 g/l	9.66	73,102	ja (schlecht, nur über SIM 102)
2-(Morpholinthio) benzothiazol	MBS, MOR, 2-Benzothiazolyl-N-morphinosulfid, 4-(2-Benzothiazolylthio)-2-morpholin, Morpholinbenzothiazyl-sulfenamid	102-77-2	252	ca. 10 mg/l (25°C)	13.05	69, 108, 135, 163, 189, 220	ja
N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid	N-Cyclohexyl-2- benzothiazolsulfenamid; CBS	95-33-0	264	< 1 ppm (25°C)	nein		

Name grün: Nachweis mit SPME blau: indirekter Nachweis über CS ₂ (SPME) rot: kein Nachweis mit GC/MS	Alias	CAS	Molmasse	Löslichkeit (Gestis)	RT	charakt. Massen	Detektion SPME
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	4-Isopropylaminodiphenyl-amin, IPPD	101-72-4	226	600 mg/l (20°C) 54,6 mg/l (25°C)	13.57	105, 183, 211, 226	ja
N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin	N,N'-Diphenyl-1,4-phenylendiamin, DPPD, sym.-Diphenyl-1,4-phenylendiamin	74-31-7	260	7,35 mg/l (25°C)	17.38	260, 183, 167, 261	ja
Zink-bis(diethylthio-carbamat)	ZDC, ZDEC, Zinkdiethylthiocarbamat	14324-55-1	360	praktisch unlöslich	18.80	116, 88, 148, 360, 362, 364	nur über SIM 350-370
2-Mercaptobenzothiazol	MBT	149-30-4	167	117 mg/l, löslich in Aceton, Ether	12.71	167	ja
Zink-2-mercaptobenzothiazol, (enthält 6% MBT)	ZMBT	155-04-4	397.88	praktisch unlöslich	nein		
Tetramethylthiuramdisulfid	Thiram, TMTD	137-26-8	240	16.5 mg/l		indirekt über CS ₂	ja (CS ₂)
Zink-dibutyldithiocarbamat	ZDBC, ZBC	136-23-2	472	praktisch unlöslich		indirekt über CS ₂	ja (CS ₂)
Natrium-2-mercaptobenzothiazol	NaMBT	2492-26-4	189.23	wasserlöslich	nein		
2,2'-Dithiobisbenzothiazol	Di(benzothiazol-2-yl)disulfid; Dibenzothiazylsulfid; MBTS	120-78-5	332	40 mg/l	nein		

Name grün: Nachweis mit SPME blau: indirekter Nachweis über CS ₂ (SPME) rot: kein Nachweis mit GC/MS	Alias	CAS	Molmasse	Löslichkeit (Gestis)	RT	charakt. Massen	Detektion SPME
Zink-dimethyldithiocarbamat	Ziram; ZDMC	137-30-4	305.82	65 mg/l praktisch unlöslich		88, 120, 184, 304 indirekt über CS ₂	ja (CS ₂)
N-N'-Diphenylguanidin	1,3-Diphenylguanidin, DPG	102-06-7	211.27	217 mg/l	13.30	93, 77, 211	ja
N-N'-Dibutylthioharnstoff	Thiate U, Pennzone B	109-46-6	188.33	wenig löslich	10.97	188,72,57,90	ja
Tetraethylthiuramdisulfid	Disulfiram, Tetraethylthioperoxycarbonsäureamid, TETD	97-77-8	296.55	200 mg/l	13.22	116, 88, 60, (148)	ja
Hexamethylenetetramin	Methenamin, Urotropin	100-97-0	140.19	490 g/l	7.17	140, 69, 71, 85, 112	ja
Mercaptobenzimidazol	2-Mercaptobenzimidazol, Benzimidazol-2-thiol, MBI	583-39-1	150.2	350 mg/l	12.50	150, 106, 118, 75, 151	ja
Hydrochinon	1,4-Benzendiol, p-Dihydroxybenzol, HQ	123-31-9	110.11	72 g/l	7.34	39; 55; 81; 110	ja
4,4-Dihydroxybiphenyl	Dihydroxydiphenyl; Biphenyl-4,4'-diol; DHB;PPDP	92-88-6	186.21	schwer löslich	13.09	128, 131, 157, 186	ja
Bis (2-ethylhexyl) phthalat	DEHP; DOP; Diethylhexylphthalat; Di-sec-octylphthalat; Phthalsäure-bis-2-ethylhexylester	117-81-7	390.56	< 1 mg/l	15.89	57, 71, 113, 149, 167, 279	ja
Bis-(2ethylhexyl)adipat	DEHA; Adipinsäuredi-2-ethylhexylester Hexandisäurebis(2-ethylhexylester) Di(2-ethylhexyl)adipat	103-23-1	370.64	schlecht in Wasser 0,8ml/l	15.01	57; 71; 112; 129; 147; 241, 259	ja