

Entwicklung eines miniaturisierten Probenahmesystems zur gleichzeitigen Erfassung von Dampf-Tröpfchen-Gemischen bei schwerflüchtigen Verbindungen

D. Breuer, C. Friedrich, C. Möhlmann, G. C. Dragan

Zusammenfassung Flüchtige organische Gefahrstoffe liegen in der Luft am Arbeitsplatz überwiegend als Dampf vor. Um Immissionen in Arbeitsbereiche zu verringern, wurden in den letzten Jahren zunehmend leichtflüchtige durch schwerer flüchtige Stoffe ersetzt. Tröpfchen dieser schwerer flüchtigen Stoffe können längere Zeit in der Luft auftreten und sind bei der Probenahme nicht mehr zu vernachlässigen. Das Regelwerk wurde inzwischen darauf angepasst. Berichtet wird hier über den im Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) entwickelten Probenahmekopf GGP-Mini, der die unterschiedlichen Anforderungen an die Partikelprobenahme von Partikeln und Dampf gut miteinander kombiniert. Er ist für Volumenströme im Bereich von 0,066 bis 0,5 l/min ausgelegt. Erste Versuche zeigen für die Summe aus Dampf und Tröpfchen eine Wiederfindung im Bereich von 100 %. Dabei streuen die Resultate der Sammlung von Tröpfchen bzw. Dampf allein sehr stark, nur deren Summe lässt sich reproduzierbar und mit guter Wiederholbarkeit bestimmen.

Development of a miniaturised sampling system for the simultaneous collection of vapour-droplet mixtures of semi-volatile compounds

Abstract Volatile organic hazardous substances in the workplace air mainly exist in vapour form. To prevent the ambient pollution of working areas, volatile substances have been increasingly replaced with less volatile ones in the last few years. The droplets of these less volatile substances can remain in the air for a relatively long time and can no longer be neglected during sampling. The rules and regulations have been accordingly modified in the meantime. The paper reports on the GGP Mini sampling head developed at the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) which effectively meets the differing needs of particle and vapour sampling. It is designed for flow rates ranging from 0.066 to 0.5 l/m. Initial tests have shown a recovery rate of around 100% for the sum of vapour and droplets. The collection results for droplets and vapour by themselves vary greatly and only their sum can be determined reproducibly and with good repeatability.

1 Einleitung

An Arbeitsplätzen können organische Gefahrstoffe als Dampf und als Aerosol vorliegen. Flüchtige Stoffe, wie z. B. viele Lösemittel, treten dabei überwiegend dampfförmig

auf. Um die Konzentration dieser leichtflüchtigen Stoffe an Arbeitsplätzen zu messen, werden in der Regel Verfahren eingesetzt, bei denen die Dämpfe durch Adsorptionsröhrchen geleitet werden, in denen sie sich an Adsorptionsmaterialien anreichern. Nach Desorption können diese Stoffe dann bestimmt werden [1]. Um die Immissionen von organischen Stoffen in Arbeitsbereichen zu verringern, wurden in den letzten Jahren zunehmend leichtflüchtige durch schwerer flüchtige Stoffe ersetzt [2]. Diese haben bei Raumtemperatur wesentlich geringere Dampfdrücke und verdampfen deutlich langsamer. Anders als bei leichtflüchtigen Stoffen können Tröpfchen über längere Zeit im Arbeitsbereich auftreten und dürfen bei der Probenahme nicht mehr vernachlässigt werden [3].

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Verhältnis von Dampf- zur Partikelphase konstant. An Arbeitsplätzen ist jedoch davon auszugehen, dass sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Hier kann es je nach den Randbedingungen zu Kondensationen und somit zur Tröpfchenbildung kommen oder die Tropfen verdampfen im Laufe der Zeit und der Dampfanteil einer Verbindung in der Luft steigt an. Kondensationen aus gesättigten Atmosphären treten dann auf, wenn Arbeitsverfahren bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Kühlt sich die Umgebung auf Raumtemperatur ab, bilden sich Nebel und Rauche. Bei Arbeitsverfahren mit Aerosolbildung, wie z. B. Sprühverfahren oder mechanischer Bearbeitung, bilden sich größere Tropfen, die je nach Flüchtigkeit der Flüssigkeit mehr oder weniger schnell verdampfen.

Umfangreiche Untersuchungen mit längererkettigen Alkanen (C₁₀ bis C₂₀) als Mustersubstanzen wurden in den vergangenen Jahren von *Dragan* et al. in einem Flow-Tube-Reaktor durchgeführt [4; 5]. Alkane eignen sich besonders für diese Untersuchungen, weil sie eine kontinuierliche Reihe hinsichtlich der Flüchtigkeit bilden. *Dragan* legte den Schwerpunkt auf die Verdampfungsgeschwindigkeiten von Tröpfchen verschiedener Größe und Flüchtigkeit. Die Ergebnisse mit monodispersen Tröpfchenaerosolen belegen, dass Substanzen mit Siedepunkten im Bereich von ca. 200 bis ca. 300 °C je nach Tröpfchengröße unterschiedlich schnell verdampfen und die Verweilzeit der Tröpfchen in der Luft zwischen wenigen Sekunden bis hin zu mehreren Minuten beträgt. Für schwerflüchtige Alkane ab Octadecan sind noch längere Verweilzeiten möglich, bis sie vollständig verdampft sind. Die Zusammensetzung eines Aerosols verändert sich darüber hinaus je nach der Verweildauer im Probenraum, d. h. das Verhältnis von Dampf zu Aerosol ist nicht konstant.

An Arbeitsplätzen treten Aerosole jedoch polydispers auf, und da sie dort nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind, ist davon auszugehen, dass sich das Aerosol ständig verändert. Probenahmeverfahren, wie sie zur Messung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen eingesetzt werden, sind in der Regel Methoden, bei denen der zu untersuchende Stoff

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Claudia Friedrich,
Dipl.-Phys. Carsten Möhlmann,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Prof. Dr. George C. Dragan,
Helmholtz-Zentrum München – Deutsches
Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt,
Neuherberg.

Tabelle 1. Liste der Stoffe, die in der TRGS 900 [7] mit der Bemerkung 11 versehen sind.

Bezeichnung	EG-Nr.	CAS.-Nr.
Anilin	200-539-3	62-53-3
2-Aminoethanol	205-483-3	141-43-5
2-Amino-2-methylpropanol (AMP)	204-709-8	124-68-5
1-Aminopropan-2-ol (MIPA)	201-162-7	78-96-6
Butan-1,4-diol	203-786-5	110-63-4
But-2-in-1,4-diol	203-788-6	110-65-6
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	203-961-6	112-34-5
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	204-685-9	124-17-4
2-Butoxyethyl-acetat	203-933-3	112-07-2
4-tert-Butylphenol	202-679-0	98-54-4
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol	204-881-4	128-37-0
tert-Butyl-4-methoxyphenol	246-563-8	25013-16-5
ϵ -Caprolactam	203-313-2	105-60-2
Chloralkane, C14-17 (Chlorierte Paraffine C14-17)	287-477-0	85535-85-9
Chloressigsäure	201-178-4	79-11-8
Cyanamid	206-992-3	420-04-2
Dibutylphthalat	201-557-4	84-74-2
Dicyclohexylamin	202-980-7	101-83-7
1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin)	203-585-2	108-46-3
Dimethyladipat	211-020-6	627-93-0
Dimethylglutarat	214-277-2	1119-40-0
Dimethylsuccinat	203-419-9	106-65-0
Diphenylether (Dampf)	202-981-2	101-84-8
Dodecan-1-ol (Langkettige Alkohole)	203-982-0	112-53-8
Ethandiol	203-473-3	107-21-1
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	203-919-7	111-90-0
2,2'-(Ethylendioxy)diethanol (Triethylenglykol)	203-953-2	112-27-6
2-Ethylhexan-1-ol	203-234-3	104-76-7
2-Ethylhexylacrylat	203-080-7	103-11-7
Furfurylalkohol	202-626-1	98-00-0
Glykoldinitrat	211-063-0	628-96-6
Hexachlorcyclopentadien	201-029-3	77-47-4
Hexachlorethan	200-666-4	67-72-1
Hexadecan-1-ol (Langkettige Alkohole)	253-149-0	36653-82-4
Hexamethylen-1,6-diisocyanat	212-485-8	822-06-0
1-Hexanol (Langkettige Alkohole)	203-852-3	111-27-3
2-(2-(2-Hydroxyethoxy)-ethyl)-2-aza-bicyclo[2.2.1]heptan	407-360-1	116230-20-7
3-Isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat	223-861-6	4098-71-9
o-(p-Isocyanatobenzyl)phenylisocyanat	227-534-9	5873-54-1
Isotridecan-1-ol (Langkettige Alkohole)	248-469-2	27458-92-0
Maleinsäureanhydrid	203-571-6	108-31-6
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	203-906-6	111-77-3
2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethanol	203-962-1	112-35-6
(2-Methoxymethylethoxy)propanol (Isomerenmischung)	252-104-2	34590-94-8
2,2'-Methylendiphenyldiisocyanat	219-799-4	2536-05-2
4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat	202-966-0	101-68-8
4-Methyl-m-phenylendiisocyanat	209-544-5	584-84-9
2-Methyl-m-phenylendiisocyanat	202-039-0	91-08-7
N-Methyl-2-pyrrolidon (Dampf)	212-828-1	872-50-4
Mevinphos (ISO)	232-095-1	7786-34-7
Naphthalin	202-049-5	91-20-3
1-Naphthylamin	205-138-7	134-32-7
1,5-Naphthylendiisocyanat	221-641-4	3173-72-6
Nikotin	200-193-3	54-11-5
Octan-1-ol (Langkettige Alkohole)	203-917-6	111-87-5
2,2'-Oxydiethanol	203-872-2	111-46-6
Oxydiopropanol (Dipropylenglykol)	246-770-3	25265-71-8

Bezeichnung	EG-Nr.	CAS.-Nr.
Phenol	203-632-7	108-95-2
2-Phenoxyethanol	204-589-7	122-99-6
p-Phenylendiamin	203-404-7	106-50-3
Phosphorpentachlorid	233-060-3	10026-13-8
Piperazin	203-808-3	110-85-0
Propan-1,2-diyldinitrat	229-180-0	6423-43-4
(2-Propoxy)ethylacetat		20706-25-6
Sulfotep (ISO)	222-995-2	3689-24-5
TEPP (ISO)	203-495-3	107-49-3
Tetradecanol (Langkettige Alkohole)	204-000-3	112-72-1
Tributylphosphat	204-800-2	126-73-8
Triisobutylphosphat	204-798-3	126-71-6
3,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon	201-126-0	78-59-1
N-Vinyl-2-pyrrolidon		88-12-0
Warfarin	201-377-6	81-81-2

über einen vorgegebenen Zeitraum angereichert wird. Das Verhältnis von Dampf zu Tröpfchen ist in diesem Zeitraum, abhängig von den klimatischen und technischen Randbedingungen, nicht konstant. Die Einflüsse sind dabei nur schwer vorherzusehen – so kann sich z. B. im Verlaufe der Messung die Raumtemperatur ändern. Einen noch größeren Einfluss können die Bearbeitungsbedingungen, wie Drehgeschwindigkeiten oder verarbeitete Mengen, auf die Aerosolzusammensetzung haben.

Die unmittelbare Schlussfolgerung daraus ist, dass es nicht möglich ist, die Konzentration eines schwerflüchtigen Stoffes am Arbeitsplatz durch eine getrennte Erfassung der Partikelphase und der Dampfphase zu bestimmen. Bei der Sammlung der Tröpfchen sind Kondensation oder Verdampfung während einer Probenahme möglich und Sammelsysteme für Dämpfe erfassen in jedem Falle auch Anteile der Partikelphase. Für die Berechnung der Konzentration eines Stoffes müssten diese Ergebnisse addiert werden, was in Anbetracht der möglichen und vor allem nicht bekannten Beeinflussungen zu falschen Ergebnissen führt.

Einzig die Probenahme in einem seriell angeordneten Probenahmesystem, das über einen Probenahmekopf zunächst die Partikelphase sammelt und die flüchtigen Anteile unmittelbar im Anschluss erfasst, kann die Gesamtkonzentration aus Dampf und Partikelphase eines Stoffes richtig bestimmen.

2 Regelwerk

Die Ergebnisse der Arbeiten von *Dragan et al.* und die zu diesem Zeitpunkt als Entwurf vorliegende DIN EN 15936 [6] wurden Anfang 2013 sowohl dem Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) als auch der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission) als zuständigen Gremien zur Festlegung von Arbeitsplatzgrenzwerten vorgestellt. Beide Gremien haben daraufhin in das Regelwerk einen zusätzlichen Abschnitt zu Stoffen aufgenommen, die gleichzeitig als Dampf und Partikel vorliegen können [7; 8]. Demnach sind diese Stoffe als Summe aus Dampf und Aerosol zu bewerten, wobei die einatembaren Aerosole zu erfassen sind.

Zusätzlich wurden zahlreiche Stoffe mit der Bemerkung „Summe aus Dampf und Aerosolen“ – Bemerkung 11 in der

Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900 – versehen. Bei der Auswahl der Stoffe wurden die in DIN EN 15936 Anhang B genannten physikalischen Eigenschaften berücksichtigt. Demnach ist bei Stoffen mit einem Dampfdruck im Bereich von 100 bis 0,001 Pa bei Raumtemperatur (Siedepunktsbereich ca. 180 bis ca. 350 °C) ein gleichzeitiges Auftreten als Dampf und Partikel wahrscheinlich. Die aktuelle TRGS 900 enthält nun 72 Stoffe mit der Bemerkung 11 (Tabelle 1).

3 Entwicklung eines Probenahmekopfes

Bisher gab es nur für wenige Stoffe Verfahren, die für eine gleichzeitige Probenahme von Aerosolen und Dämpfen ausgelegt sind. Die bekanntesten Beispiele sind sicherlich die Methoden für Kühlschmierstoffe [9], polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe [10] oder Lackaerosole [11]. Bei den beschriebenen Methoden wurde die Dampfsammeltechnik an einen vorhandenen Probenahmekopf für einatembare Partikel angepasst. Beispielsweise beruht das Messverfahren für Kühlschmierstoffe auf der Sammlung der Aerosole mit dem Probenahmekopf GSP [12] und einer nachgeschalteten XAD-2-Adsorberharzschicht. Dafür wird der modifizierte Sammler GGP [13] eingesetzt, in dem der bekannte GSP-Probenahmekopf unmittelbar mit einem Kartuschenhalter kombiniert ist. Die Probenahme erfolgt mit dem für einatembare Aerosole geprüften Volumenstrom des GSP von 3,5 l/min.

Anders stellt sich die Situation bei den zahlreichen Methoden für schwerflüchtige organische Stoffe dar, die als Folge der neuen Regelungen auf eine Partikel/Dampf-Probenahme umgestellt werden müssen. Bisher sind die Methoden in der Regel auf eine Probenahme der Dämpfe ausgelegt, d. h. die Stoffe werden auf einem handelsüblichen Adsorptionsröhrchen abgeschieden. Diese Röhrchen werden mit wesentlich geringeren Volumenströmen beaufschlagt, je nach Röhrchentyp im Bereich von 0,066 bis 0,5 l/min. Eine Anpassung dieser Probenahmeverfahren auf die bisher angewendete Probenahme für einatembare Aerosole wäre nur mit sehr großem Aufwand möglich.

Für schwerflüchtige organische Stoffe erschien es sinnvoller, die Aerosolprobenahme an die Dampfprobenahme anzupassen. Basierend auf den Kenntnissen zum GSP wurde ein Partikelprobenahmekopf entwickelt, der bei wesentlich

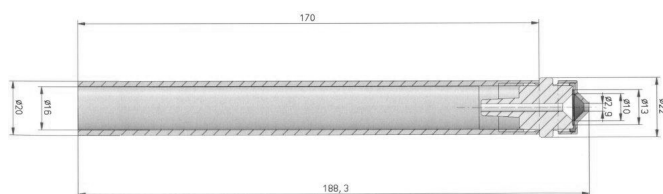


Bild 1. Konstruktionszeichnung des Systems GGP-Mini.



Bild 2. GGP-Mini: Einzelteile.

geringeren Durchflussraten verwendet werden kann. Die ersten Prototypen des miniaturisierten GSP-Probenahme-kopfes wurden für einen Volumenstrom von 0,333 l/min ausgelegt, weil dies die im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) für die Probenahme organischer Stoffe häufigste Ansaugrate ist. Der Probenahme-kopf GGP-Mini ist flexibel ausgelegt, sodass durch einfachen Austausch des Ansaugkegels auch die Probenahme für flüchtige organische Komponenten bei 0,066 l/min möglich ist.

Der Probenahme-kopf ist aus Edelstahl (X8CrNiS 18-9; 1.4305) gefertigt, mit einem Durchmesser von 22 mm und einer Gesamtlänge von 40 mm. Die Ansaugöffnung für den Volumenstrom von 0,333 l/min hat einen Durchmesser von 2,4 mm. Der in **Bild 1** dargestellte Kegel mit einer Öffnung von 2,9 mm eignet sich für Probenahmen bei einem Volumenstrom von 0,5 l/min. Zusätzlich zum eigentlichen Probenahme-kopf gibt es eine 170 mm lange Kunststoffhülse zur Aufnahme des jeweiligen Sammelröhrchens (**Bild 1**).

Die Aerosole werden auf einem 13-mm-Filter abgeschieden, der mit einem Edelstahlsieb unterlegt ist, das verhindern soll, dass der Filter während der Probenahme reißt. Die Verbindung zum Adsorptionsröhrchen kann einfach durch ein kurzes Schlauchstück hergestellt werden (siehe **Bild 2**).

4 Versuche zur Eignung des Probenahme-kopfes

Die Eignung des neuen Probenahme-kopfes für die Sammlung organischer Stoffe wird in drei Schritten überprüft. Zunächst wurden Laborversuche durchgeführt, bei denen eine Reihe von infrage kommenden Substanzen unmittelbar auf den Filter aufdosiert und anschließend Luft durchgesaugt wurde. Der zweite Schritt waren erste Versuche am Flow-Tube-Reaktor des Helmholtz-Zentrums in München. Als dritter Schritt ist die Prüfung zum Abscheideverhalten im Staubkanal des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) vorgesehen.

4.1 Laborversuche zur Eignung des Probenahme-kopfes

Für die Laborversuche wurden acht Stoffe (**Tabelle 2**) ausgewählt. Zur Bestimmung der Verteilung auf Filter und Röhrchen wurden die Stoffe bei eingeschalteter Probenahme-pumpe mittels einer Mikroliterspritze unmittelbar auf den 15-mm-Glasfaserfilter aufgegeben. Die frei werdenden Dämpfe wurden mit einem Aktivkohleröhrchen Typ B aufgefangen. Nach zwei Stunden wurde die Pumpe abgeschaltet und Filter und Röhrchen wurden getrennt untersucht. Diese Versuche wurden jeweils sechsmal wiederholt. Anschließend wurden Filter und Aktivkohleröhrchen getrennt extrahiert und gaschromatographisch mit den Standardverfahren des IFA [1] untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Summe aus Dampf und Aerosol stets eine gute Wiederfindung ergibt. Weiterhin ist die Streuung der Summenwerte deutlich niedriger als bei den teilweise sehr stark streuenden Werten der Einzelwerte für die Filter und für die Aktivkohleröhrchen. Besonders augenfällig wird dies bei den Stoffen, die sich in nennenswerten Mengen sowohl auf dem Filter als auch auf dem Röhrchen finden lassen, wie Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykol und n-Hexadecan. Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass selbst geringfügige Einflüsse eine starke Auswirkung auf die Einzelergebnisse haben und dass letztendlich nur die Summe aus den Einzelergebnissen vergleichbar ist.

Für Hexadecan wurden weiterhin bei der Konzentration von 202 mg/m⁵ Proben beaufschlagt, mit denen die Lagerfähigkeit, insbesondere der beaufschlagten Filter, untersucht werden sollte. Für GGP-Mini wurden spezielle Kunststoffkappen beschafft, die sicherstellen sollen, dass beim Transport beaufschlagter Proben-träger kein Verlust an Analyt auftritt. Nach der Beaufschlagung wurden die Systeme mit diesen Kappen verschlossen. Die Aktivkohleröhrchen wurden ebenfalls mit den dafür vorgesehenen Kunststoffkappen verschlossen und bei Raumtemperatur für drei Wochen gelagert. Die Ergebnisse zeigen, dass im Verlauf der Lagerung keine Verluste vom Filter auftreten; die Wiederfindung der Summe aus Dampf und Aerosol lag nach drei Wochen bei 107 %.

Die Versuchsserie am Flow-Tube-Reaktor diente zur Absicherung der Laborergebnisse. Bei einem Flow-Tube-Reaktor handelt es sich um ein ca. 150 cm langes Glasrohr, in das mittels eines Sinclair-La-Mer-Aerosolgenerators ein Tröpfchenaerosol definierter Größe in einen Primärgasstrom eingeleitet wird. Die Eigenschaften des Aerosols können an mehreren Stellen des Reaktors, abhängig von der Flugzeit der Tröpfchen, untersucht werden [4]. Zur Online-Bestimmung des Aerosolanteils wurde ein Welas digital 3000 der Fa. Palas, Deutschland eingesetzt, die Summe aus Dampf und Aerosol wurde mit einem Flammenionisationsdetektor vom Typ JUM 109A FID der Fa. JUM Engineering, Deutschland, bestimmt. Der Dampfanteil errechnet sich aus der Differenz dieser beiden Werte. Die Versuchsdauer betrug vier Stunden, über diese Zeit waren die Bedingungen konstant und in der Online-Kontrolle wurden keine Änderungen festgestellt.

Parallel wurden zweimal jeweils drei GGP-Mini-Sammler mit der Flow-Tube verbunden und zwei Stunden beaufschlagt. Nach Probenahme wurden die Proben mit den dafür vorgesehenen Kappen verschlossen und in der darauffolgenden Woche im IFA untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** aufgeführt.

Tabelle 2. Vorversuche im Labor bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) durch unmittelbare Aufgabe der Stoffe auf den 13-mm-Filter des Probenahmekopfes.

s_{rel} = relative Standardabweichung

Stoff	Siedepunkt in °C	Konzentration in mg/m ³	Wiederfindung Filter in %	Streuung der Einzelergebnisse (<i>s_{rel}</i> in %)	Wiederfindung Röhrchen in %	Streuung der Einzelergebnisse (<i>s_{rel}</i> in %)	Wiederfindung Summe Filter und Röhrchen in %	Streuung der Einzelergebnisse (<i>s_{rel}</i> in %)	Verteilung	
									Anteil Dampf in %	Anteil Aerosol in %
Propylenglykol	188	2,6	4,0	109,6	95,1	2,1	99,0	4,9	96	4
		25	3,4	38,3	103,0	4,0	106,4	3,0	97	3
		52	6,1	117,3	88,6	9,4	94,7	2,2	94	6
Diethylenglycolmonomethylether	193	5,1	0,0	0,0	86,4	5,1	86,4	5,1	100	0
		26	1,6	2,3	88,6	1,6	90,2	1,6	98	2
		103	0,0	0,0	83,3	1,0	83,3	1,0	100	0
Ethylenglykol	197	2,6	0,0	0,0	76,9	4,5	76,9	4,5	100	0
		25	5,0	50,0	88,0	6,4	93,0	3,6	95	5
Diethylenglycolmonoethylether	202	3,5	1,0	244,9	73,8	1,7	74,8	4,2	99	1
		25	2,2	4,2	88,5	1,6	90,7	1,6	98	2
		69	0,2	244,9	86,3	10,3	86,5	10,0	100	0
Diethylenglycolmonobutylether	231	6,6	0,0	0,0	89,6	2,6	89,6	2,6	100	0
		25	6,9	109,1	79,7	9,2	86,6	1,1	92	8
		134	34,1	17,6	53,4	9,7	87,5	3,9	61	39
Diethylenglykol	244	4,5	35,9	56,2	62,6	22,9	98,5	6,4	64	36
		25	52,3	20,7	30,1	29,3	82,4	4,4	37	63
		87	77,7	23,5	6,2	25,0	83,9	23,3	7	93
n-Hexadecan	287	10	55,3	39,1	48,0	42,7	103,3	13,2	46	54
		26	40,2	17,7	45,1	13,6	85,3	4,4	53	47
		202	101,1	9,6	4,7	57,2	105,8	7,6	4	96
n-Octadecan	317	10	85,0	4,8	4,0	17,8	89,0	5,1	5	95
		25	98,2	4,5	6,1	7,2	104,4	4,0	6	94

Die Vergleichsversuche mit einem Flüssigaerosol zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten aus dem Labor. Auch bei diesen Versuchen ist die Streuung der Ergebnisse für den Aerosol- oder Dampfanteil allein deutlich größer als die Streuung der Resultate der Summe aus Dampf und Aerosol. Die Resultate belegen wiederum, dass nur die Summe aus Dampf und Aerosol übereinstimmende Ergebnisse liefert.

5 Ausblick

Die Versuche mit infrage kommenden Stoffen müssen weiter vervollständigt werden; insbesondere Einflüsse von Luftfeuchte und Veränderungen während der Lagerung müssen noch eingehender bestimmt werden. Am Flow-Tube-Reaktor sollen zusätzliche Substanzen untersucht werden. Außerdem sind für den Sammler GGP-Mini die Versuche am

Tabelle 3. Vorversuche in einer Prüfkammer bei 24,7 °C durch unmittelbare Aufgabe der Stoffe auf den 13-mm-Filter des Probenahmekopfes. HMGU: Helmholtz-Zentrum München – Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

Stoff	Partikelanzahl in P/cm ³ / Partikelgröße in µm		Aerosol			Dampf			Summe Dampf plus Aerosol		
			Konzentration in mg/m ³ (HMGU)	Konzentration in mg/m ³ (IFA)	Streuung der Einzelergebnisse <i>s_{rel}</i> in % (IFA)	Konzentration in % (HMGU)	Konzentration in mg/m ³ (IFA)	Streuung der Einzelergebnisse <i>s_{rel}</i> in % (IFA)	Konzentration in mg/m ³ (HMGU)	Konzentration in mg/m ³ (IFA)	Streuung der Einzelergebnisse <i>s_{rel}</i> in % (IFA)
n-Hexadecan	6248	1,2	4,1	0,3	245	6,1	9,2	2,9	10,2	9,5	2,8
	4442	2,0	13,0	8,5	4,7	11,7	16,7	4,4	24,2	25,2	4,3
	6718	2,0	19,4	12,0	68	18,2	18,2	43	37,6	30,2	2,4
	1277	3,0	13,1	2,4	63	6,3	18,1	11	19,4	20,5	2,5
n-Octadecan	5059	1,0	1,9	1,0	7,5	< BG	1,2	6,6	1,9	2,4	5,8
	5359	1,6	9,1	9,7	4,2	3,0	0,9	5,4	12,1	10,8	4,3

Staubkanal des IFA durchzuführen. Nach erfolgreicher Laboruntersuchung ist eine Serie von Praxisversuchen vorgesehen, um die Praxistauglichkeit des Probenahmesystems zu testen. Für die zweite Jahreshälfte 2014 ist geplant, das

System GGP-Mini als Standardprobenahmesystem für schwerflüchtige Flüssigkeiten im MGU einzuführen. Abschließend soll das Probenahmesystem kommerziell verfügbar gemacht werden.

Literatur

- [1] Messverfahren für Gefahrstoffe (Sachgruppe 9). In: IFA Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de
- [2] *Giesen, Y.; Van Gelder, R.; Breuer, D.*: Volatile organic compound reference materials suitable for practical use: Database analysis for the selection hazardous substances. Airmon, Marseille 2014 (Vortrag, in Vorbereitung).
- [3] *Breuer, D.*: Measurement of vapour-aerosol mixtures. *J. Environ. Monit.* 1 (1999) Nr. 4, S. 299-305.
- [4] *Dragan, G. C.; Karg, E.; Nordsieck, H.; Schnelle-Kreis, J.; Zimmermann, R.*: Design of a simulation facility for workplace relevant aerosols of semi-volatile organic hydrocarbons: Set-up and first results. Vortrag, European Aerosol Conference, Granada, Spanien, 2.-7. September 2012.
- [5] *Dragan, G. C.; Karg, E.; Breuer, D.; Blaskowitz, M.; Nordsieck, H.; Schnelle-Kreis, J.; Zimmermann, R.*: A study on SVOC aerosol evaporation and its possible implications on workplace sampling. Vortrag, European Aerosol Conference, Prag, Tschechische Republik, 1.-6. September 2013.
- [6] DIN EN 13936: Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth: Berlin 2014.
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). Ausg. Januar 2006, zul. geänd. GMBL. (2013) Nr. 47, S. 943-947.
- [8] MAK- und BAK-Werte-Liste 2013. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2010.
- [9] *Breuer, D.; Blaskowitz, M.*: Kühlschmierstoffe und sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische, nicht wasserlöslich (Kennzahl 7750-1). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 50. Lfg. XI/2012. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/7750.1
- [10] *Hahn, J. U.*: Benzo[a]pyren (Kennzahl 6272). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 24. Lfg. III/2000. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/6272
- [11] *Friedrich, C.; Hennig, M.; Lichtenstein, N.*: Lackaerosole (Verfahren Nr. 2). In: The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Air Monitoring Methods, 2003. Published Online: 31 JAN 2012, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am0lackaerd0013a/abstract>
- [12] Geräte zu Probenahme der einatembaren Staubfraktion. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen (Kennzahl 3010). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). 27. Lfg., X/2001. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/3010
- [13] *Buchwald, K.*: Geräte zu Probenahme von Stoffen, die gleichzeitig partikel- und dampfförmig vorliegen (Kennzahl 3040). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/2005. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/3040