

Deckblatt zu Trialkyl- und Triarylphosphate

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
Abgeschlossen im	Januar 2012

Zusammenfassung

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von insgesamt 14 chlorierten und nicht chlorierten Trialkyl- und Triarylphosphaten – nachfolgend als phosphororganische Verbindungen (POV) bezeichnet – in der Luft am Arbeitsplatz. Mit diesem Verfahren werden sowohl gasförmige als auch partikulär auftretende POV erfasst. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen mit d_{27} -Tributylphosphat und d_{15} -Triphenylphosphat dotierten Quarzfilter mit nachgeschaltetem PUR-Schaum gesaugt. Nach Beendigung der Probenahme werden die adsorbierten POV mit Dichlormethan nach dem Soxhlet-Verfahren extrahiert. Nach Zugabe von Toluol als Keeper wird die Probe mittels Rotationsverdampfer und Stickstoff-Evaporator eingengt und anschließend in Toluol/Ethylacetat aufgenommen und gaschromatographisch mit Hilfe eines massenselektiven Detektors (GC-MS) analysiert. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand von Kalibrierfunktionen, wobei die Quotienten der Peakflächen der jeweiligen POV zu d_{27} -Tributylphosphat bzw. d_{15} -Triphenylphosphat gegen die entsprechenden POV-Konzentrationen der eingesetzten Vergleichsstandards aufgetragen werden.

Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 4,2\text{--}9,2\%$
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 17,8\text{--}29,0\%$
	für einen Konzentrationsbereich von 0,2 bis 5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und $n = 10$ Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	Triisobutylphosphat (TiBP)	0,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Tri-n-butylphosphat (TBP)	0,75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

D2 Deckblatt zu Trialkyl- und Triarylphosphate

Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)	0,80 µg/m ³
Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP)	0,96 µg/m ³
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat (TDCPP)	0,58 µg/m ³
Triphenylphosphat (TPP)	0,83 µg/m ³
Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	0,40 µg/m ³
Diphenyl(2-ethylhexyl)phosphat (DPEHP)	0,59 µg/m ³
Tris(ethylhexyl)phosphat (TEHP)	0,43 µg/m ³
Tri-o-kresylphosphat (ToCP)	0,70 µg/m ³
Trikresylphosphate (TCP) (4 m/p-Isomere)	0,48 µg/m ³

bei einem Probenahmevolumen von 480 L, 1 mL Probe-
lösung und einem Injektionsvolumen von 1 µL

Wiederfindung: 91–107 %

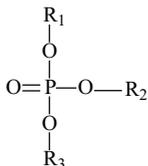
Probenahmeempfehlung: Probenahmedauer: 2 bis 8 h

Probeluftvolumen: 120 bis 960 L

Stoffbeschreibung

Trialkyl- und Triarylphosphate

Die hier beschriebenen Phosphorsäureester verfügen über ein breites Anwendungsspektrum, insbesondere als Flammenschutzmittel und Weichmacher. Eine Exposition von Beschäftigten ist dementsprechend beim Umgang mit POV nicht auszuschließen. Den ausgewählten POV liegt folgende allgemeine chemische Struktur zu Grunde.

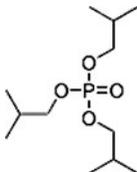


Strukturformel der Phosphorsäureester:

R = Aryl-, Alkylgruppe, halogenhaltige und halogenfreie Substituenten

Triisobutylphosphat (TiBP) [CAS-Nr. 126-71-6]

Synonyme: Phosphorsäuretriisobutylester, TiBP

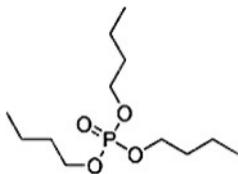


Triisobutylphosphat ist eine farblose Flüssigkeit (molare Masse 266,3 g/mol, Siedepunkt 272,5 °C bei 1013 hPa unter Zersetzung), die in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Alkoholen, Estern und Ketonen gut löslich ist. In Wasser ist die Löslichkeit von TiBP sehr gering (0,05 % bei 20 °C). Triisobutylphosphat wird als Entschäumer in verschiedenen wässrigen Systemen eingesetzt, wobei es sowohl schaumzerstörend als auch schaumverhindernd wirkt. Des Weiteren findet es Verwendung in Hydraulikflüssigkeiten, in der Bautechnik z. B. als Zusatzstoff in Abdichtungsmitteln sowie als Acryldispersionshärtner. Aufgrund seiner sehr starken, aprotischen Lösemittel-eigenschaften wird es zur Herstellung von Kunstharz- und Naturkautschuklösungen verwendet. In Kunststoffen auf Cellulosebasis und in Kunstharzen wird TiBP als Flammschutzmittel und Weichmacher eingesetzt. Wegen seiner nur wenig von der Temperatur abhängigen Viskosität dient es zudem als Komponente für die Herstellung von Hydraulikölen. Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von Triisobutylphosphat beträgt 50 mg/m³ [1].

In der MAK- und BAT-Werte-Liste ist TiBP dem Abschnitt II b zugeordnet und aufgrund seiner hautsensibilisierenden Wirkung mit Sh markiert [2]. Zur Toxizität von Triisobutylphosphat siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

Tri-n-butylphosphat (TBP) [CAS-Nr. 126-73-8]

Synonyme: Tributylphosphat, Butylphosphat, Phosphorsäuretri-n-butylester, TBP



Tri-n-butylphosphat ist eine farblose, niedrigviskose Flüssigkeit mit schwach stechendem Eigengeruch (molare Masse 266,3 g/mol, Siedepunkt ca. 130 °C bei 5 hPa; 177–178 °C bei 35 hPa; Zersetzung bei 289 °C und 1013 hPa). TBP ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Alkoholen, Estern und Ketonen gut löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering (0,04 % bei 20 °C). TBP ist ein polares, aprotisches Lösungsmittel und wird aufgrund dieser Eigenschaften zur Herstellung von Kunstharz- und Naturkautschuklösungen verwendet. In Kunstharzen und in Kunststoffen auf Cellulosebasis wird es als Flammschutzmittel und als Weichmacher sowie als Anteigungsmittel in Pigmentpasten eingesetzt. Darüber hinaus findet TBP als starkes Netzmittel in der Textil-

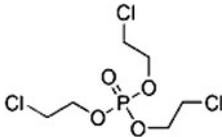
D4 Deckblatt zu Trialkyl- und Triarylphosphate

industrie und im Klebstoffbereich Anwendung und dient als Komponente für die Herstellung von Hydraulikölen, z. B. in Flugzeugen. Des Weiteren wird es auch als Entschäumer und aufgrund seines starken Absorptionsvermögens für Gase wie H₂S und NO in Verfahren zur Gasreinigung genutzt.

Der derzeit gültige MAK-Wert beträgt 11 mg/m³ (1 mL/m³) [1]. Der Kurzzeitwert von TBP ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit einem Überschreitungsfaktor von 4 zugeordnet. Weiterhin ist TBP als krebserzeugender Stoff der Kategorie 4 sowie in die Schwangerschafts-Gruppe C eingestuft [1]. Zur Toxizität von Tri-*n*-butylphosphat siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [4].

Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) [CAS-Nr. 115-96-8]

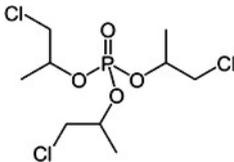
Synonyme: Phosphorsäure-tris-(2-chlorethyl)ester, TCEP



Tris(2-chlorethyl)phosphat ist eine farblose Flüssigkeit (molare Masse 285,5 g/mol, Schmelzpunkt -60 °C, Siedepunkt >160 °C (bei 1013 hPa; Zersetzung); 180 °C bei 5 hPa; 210–220 °C bei 27 hPa), die nur sehr gering in Wasser löslich ist (ca. 5 g/L bei 20 °C). TCEP ist gut löslich in Alkoholen, Estern, Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen, aber praktisch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Es wird hauptsächlich als Weichmacher und Viskositätsregulator mit flammhemmenden Eigenschaften in Beschichtungen, Schallschutzdecken, Glasfasertapeten und Montageschaum verwendet.

Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP) [CAS-Nr. 13674-84-5]

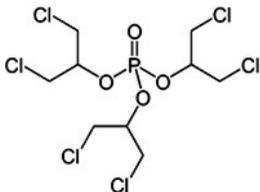
Synonyme: Tris(2-chlorisopropyl)phosphat, TCPP



Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit (molare Masse 327,6 g/mol, Schmelzpunkt -52 °C, Siedepunkt 244 °C Zersetzung bei 1013 hPa), die sehr schlecht in Wasser löslich ist (ca. 0,9 g/L bei 20 °C). TCEP löst sich gut in Alkoholen, Estern, Ketonen sowie aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen. Es wird eingesetzt als Flammenschutzmittel in PU-Dämmschäumen, Montage- und Weichschäumen (Sitze, Matratzen) sowie in Textilrückenbeschichtungen und als Gehäusewerkstoff.

Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat (TDCPP) [CAS-Nr. 13674-87-8]

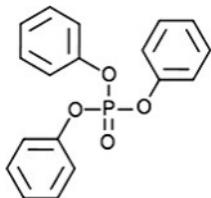
Synonyme: Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat, TDCPP



Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit (molare Masse 430,9 g/mol, Siedepunkt 236 °C bei 7 hPa; 200 °C bei 533 Pa), die sehr schlecht in Wasser löslich ist (ca. 0,1 g/L bei 30 °C), sich jedoch gut in Alkoholen, Ketonen (z. B. Aceton) und chlorierten Kohlenwasserstoffen löst. Bei Temperaturen ab 250 °C zersetzt sich die Verbindung unter Freisetzung von Phosphor- und Kohlenstoffoxiden sowie Chlorverbindungen. TDCPP wird als Flammenschutzmittel verwendet, wie z. B. für PU-Schäume, Polyisocyanuratschäume und Styrol-Butadien-Gummimischungen.

Triphenylphosphat (TPP) [CAS-Nr. 115-86-8]

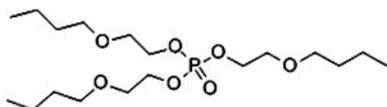
Synonyme: Phosphorsäuretriphenylester, TPP



Triphenylphosphat ist ein farb- und geruchloser Feststoff (molare Masse 326,3 g/mol, Schmelzpunkt 49,4 °C, Siedepunkt 370 °C bei 1013 hPa und 247 °C bei 15 hPa), der praktisch unlöslich in Wasser ist (ca. 5 mg/L bei 20 °C). Gut löslich ist TPP demgegenüber in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Ethanol, Benzol, Diethylether, Chloroform und Aceton. TPP wird verwendet als Flammenschutzmittel in elektrischen und Automobil-Bauteilen. Außerdem wird es als Weichmacher für Celluloseacetat-Kunststoffe eingesetzt und ist Bestandteil von Hydraulikölen und Schmiermitteln.

Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) [CAS-Nr. 78-51-3]

Synonym: Tributoxyethylphosphat

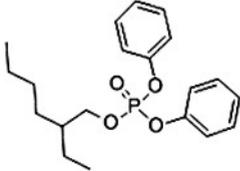


Tris(2-butoxyethyl)phosphat ist eine farblose Flüssigkeit (molare Masse 398,5 g/mol, Schmelzbereich ca. -70 °C, Siedebereich 222 °C bei 4 hPa; Zersetzungstemperatur ~250 °C bei 1013 hPa), die nur gering in Wasser löslich ist (ca. 1 g/L bei 20 °C). TBEP wird verwendet als Weichmacher und Flammenschutzmittel in Bodenpflegemitteln und

D6 Deckblatt zu Trialkyl- und Triarylphosphate

Bohnerwachs, als Lösemittel für Harze, Additiv in Elastomeren, Antischaummittel sowie als Zusatz für Plastik, synthetisches Gummi und Lacke.

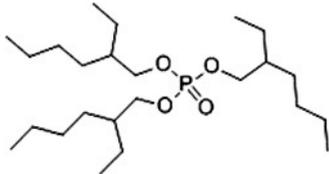
Diphenyl(2-ethylhexyl)phosphat (DPEHP) [CAS-Nr. 1241-94-7]



Diphenyl(2-ethylhexyl)phosphat ist eine klare fast farblose Flüssigkeit (molare Masse 362,4 g/mol, Siedepunkt bei ca. 225 °C unter Zersetzung der Verbindung). DPEHP wird als kälte- und witterungsbeständiger Phosphatweichmacher mit speziellen Flamm- schutzzeigenschaften insbesondere für PVC, PUR und Celluloseacetat eingesetzt.

Tris(ethylhexyl)phosphat (TEHP) [CAS-Nr. 78-42-2]

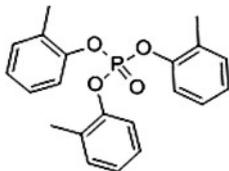
Synonyme: Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Trioctylphosphat, Tris(isooctyl)phosphat



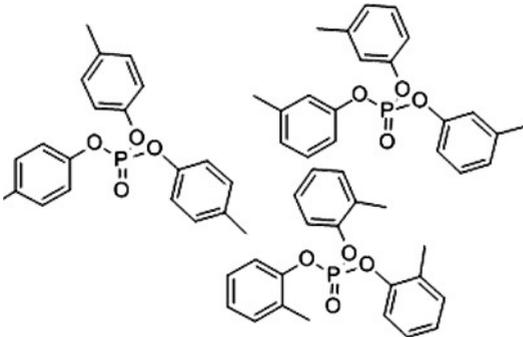
Tris(ethylhexyl)phosphat ist eine farblose, schwach stechend riechende Flüssigkeit (molare Masse 434,6 g/mol, Schmelzpunkt -74 °C, Siedepunkt 220 °C bei 7 hPa; bei ca. 280 °C Zersetzung der Verbindung). TEHP ist praktisch unlöslich in Wasser; löst sich aber gut in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton und Diethylether. Es wird vorwiegend als Weichmacher mit guter Kälteflexibilität und Flamm- schutzzeigenschaften in Polymeren wie z. B. PVC, PUR und NBR eingesetzt.

Tri-*o*-kresylphosphat (ToCP) [CAS-Nr. 78-30-8]

Synonym: *o,o,o*-Tri-kresylphosphat



Das TKP-Isomer Tri-*o*-kresylphosphat (s. Tri-kresylphosphat) ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit (molare Masse 368,4 g/mol, Schmelzpunkt 11 °C, Siedepunkt 410 °C bei 1013 hPa).

Trikresylphosphat (TCP) [CAS-Nr. 1330-78-5]

Trikresylphosphat ist ein Isomerengemisch aus Phosphorsäureestern der Kresole. Es ist eine geruch- und farblose ölige Flüssigkeit (molare Masse 368,4 g/mol, Schmelzpunkt $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$). Trikresylphosphate wurden als Flammschutzmittel und Weichmacher in PVC, Nitrocellulose und Acrylate eingesetzt. Weiterhin dienten sie als Zusatz in Schmierstoffen, Hydraulikflüssigkeiten und anderen technischen Ölen. Wegen ihrer Giftigkeit werden sie hierfür jedoch nicht mehr eingesetzt. Eine Ausnahme ist ihre Verwendung als Zusatz in Ölen (bis zu einem Anteil von 5 %) für Flugmotoren, wo sie auch heute noch im Einsatz sind, sowie als Kühl- und Lösungsmittel.

Autoren: *W. Rosenberger, M. Bader*

Prüfer: *D. Breuer*

Trialkyl- und Triarylphosphate

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
Abgeschlossen im	Januar 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen
2.1	Geräte
2.2	Chemikalien
2.3	Lösungen
3	Probenahme und Probenaufbereitung
3.1	Vorbereitung der Probenträger
3.2	Probenahme
3.3	Probenaufbereitung
4	Instrumentelle Arbeitsbedingungen
5	Analytische Bestimmung
6	Kalibrierung
7	Berechnung des Analysenergebnisses
8	Beurteilung des Verfahrens
8.1	Präzision und erweiterte Messunsicherheit
8.2	Wiederfindung
8.3	Bestimmungsgrenze
8.4	Lagerfähigkeit
8.5	Störeinflüsse
9	Diskussion

Literatur

2 Trialkyl- und Triarylphosphate

1 Grundlage des Verfahrens

Das Verfahren ist geeignet, um die Konzentrationen von 14 ausgewählten Trialkyl- und Triarylphosphaten – im Folgenden als phosphororganische Verbindungen (POV) bezeichnet – in der Luft am Arbeitsplatz zu bestimmen. Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen mit d_{27} -Tributylphosphat und d_{15} -Triphenylphosphat dotierten Quarzfilter mit nachgeschaltetem PUR-Schaum gesaugt. Die adsorbierten POV werden mit Dichlormethan nach dem Soxhlet-Verfahren extrahiert, nach Zugabe von Toluol als Keeper unter Zuhilfenahme eines Rotationsverdampfers und eines Stickstoff-Evaporators eingeengt, in Toluol/Ethylacetat aufgenommen und anschließend gaschromatographisch mit Hilfe eines massenselektiven Detektors (GC-MS) bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand von Kalibrierfunktionen, wobei die Quotienten der Peakflächen der jeweiligen POV zu d_{27} -Tributylphosphat bzw. d_{15} -Triphenylphosphat gegen die entsprechenden POV-Konzentrationen der eingesetzten Vergleichsstandards aufgetragen werden.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Pumpe zur personenbezogenen Probenahme, Förderleistung mind. 120 L/h
- Gasmengenzähler
- Quarzfilter (\varnothing 25 mm) – Polyurethan (PUR)-Schaum (Länge = 100 mm, \varnothing = 22 mm)-Kombination (z. B. ORBO™ 1000 Polyurethane Foam Cartridge mit Filter Cartridge Assembly, Supelco)
- 30-mL-Soxhlet-Extraktionsapparatur
- 100-mL-Rundkolben
- Rotationsverdampfer
- Wasserbad
- Stickstoff-Evaporator
- Zentrifuge
- 20- und 100-mL-Messkolben
- Kolbenhubpipetten (10 μ L – 5 mL)
- Rollrandgläschen verschließbar, Nennvolumen ca. 25 mL
- Verschlusskappen aus Aluminium mit teflonkaschierten Butylgummisepten
- Probengläschen verschließbar, Nennvolumen 2 mL mit Mikroeinsatz
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD) (z. B. Agilent 6890 und 5973, Agilent, Waldbronn)
- Kapillarsäule: 30 m, ID 0,25 mm, 0,25 μ m Filmdicke (z. B. Optima 1 MS accent, Macherey-Nagel, 52355 Düren)

2.2 Chemikalien

- d_{27} -Tributylphosphat (d_{27} -TBP), 99–99 %, (z. B. Cambridge Isotope Laboratories)
- d_{15} -Triphenylphosphat (d_{15} -TPP), 98 %, (z. B. Cambridge Isotope Laboratories)
- Tri-*i*-butylphosphat (TiBP), zur Synthese, ≥ 99 %, (z. B. Merck, Darmstadt)
- Tri-*n*-butylphosphat (TBP), p. a., ≥ 99 %, (z. B. Fluka) von Sigma Aldrich, Taufkirchen
- Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), 97 %, (z. B. Sigma-Aldrich)
- Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP), > 95 %, (z. B. Akzo Nobel)
- Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat (TDCPP), > 95 %, (z. B. Akzo Nobel)
- Triphenylphosphat (TPP), > 99 %, (z. B. Sigma-Aldrich)
- Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), 94 %, (z. B. Sigma-Aldrich)
- Diphenyl(2-ethylhexyl)phosphat (DPEHP), techn. 92 %, (z. B. Fluka)
- Tris(ethylhexyl)phosphat (TEHP), purum, $\geq 98,0$ %, (z. B. Fluka)
- Tri-*o*-kresylphosphat (ToCP), > 96 %, (z. B. TCI, Tokyo)
- Trikresylphosphat (TCP, GC: 4 m/p-Isomere), techn., (z. B. Fluka)
- Trixylylphosphat (TXP), purum, ≥ 98 %, (z. B. Fluka)
- Dichlormethan, p. a., (z. B. Merck)
- Ethylacetat, p. a., (z. B. Merck)
- Toluol, p. a., (z. B. Merck)
- Stickstoff 5.0
- Helium 5.0 für die Gaschromatographie

2.3 Lösungen

Einzelstandardlösungen: Interne Standards (IS-1a und IS-1b):

In 20-mL-Messkolben werden jeweils ca. 200 mg der deuterierten Standards (d_{27} -TBP und d_{15} -TPP) genau eingewogen, in Ethylacetat gelöst und die Messkolben anschließend bei 20 °C bis zur Marke aufgefüllt.

Die Einzelstandardlösungen enthalten jeweils 10 mg/mL d_{27} -TBP (IS-1a) und d_{15} -TPP (IS-1b).

Stammlösung: Interner Standard (IS-2):

In einen 100-mL-Messkolben, in den ca. 50 mL Ethylacetat vorgelegt wurden, werden je 1000 μ L der Lösung IS-1a und IS-1b pipettiert. Anschließend wird der Messkolben mit Ethylacetat bei 20 °C bis zur Marke aufgefüllt.

Die Stammlösung enthält jeweils 100 μ g/mL d_{27} -TBP und d_{15} -TPP.

POV-Einzelstandardlösungen (POV-1):

In zwölf 20-mL-Messkolben werden jeweils ca. 200 mg der POV genau eingewogen (vgl. Tabelle 1), in Ethylacetat gelöst und die Messkolben anschließend bei 20 °C bis zur Marke aufgefüllt

Die Einzelstandardlösungen enthalten jeweils 10 mg/mL POV.

POV-Stammlösung (POV-2):

In einen 100-mL-Messkolben, in den ca. 50 mL Toluol/Ethylacetat (1:1) vorgelegt wurden, werden je 1000 μ L der zwölf POV-1-Lösungen pipettiert. Anschließend wird der

4 Trialkyl- und Triarylphosphate

Messkolben mit Toluol/Ethylacetat (1:1) bei 20 °C bis zur Marke aufgefüllt. Die Stammlösung enthält 100 µg/mL je POV.

POV-Kalibrierlösungen:

In sechs 20-mL-Messkolben, in die jeweils 10 mL Toluol/Ethylacetat (1:1) vorgelegt wurden, werden gemäß dem in Tabelle 2 aufgeführten Pipettierschema definierte Volu-

Tab. 1. Pipettierschema zur Herstellung der POV-Standardlösungen (Einwaagebeispiel)

Substanz (Abk.)	Einwaage [mg/20 mL]	Einzelstandardlösung POV-1 [mg/mL]	Stammlösung POV-2 [µg/mL]
TiBP	201,6	10,08	100,8
TBP	201,1	10,06	100,6
TCEP	209,5	10,48	100,5
TCPP	208,4	10,42	104,2
TDCPP	212,6	10,63	106,3
TPP	206,1	10,31	103,1
TBEP	202,1	10,11	101,1
DPEHP	204,0	10,20	102,0
TEHP	200,3	10,02	100,2
ToCP	201,7	10,09	100,9
TCP (4 <i>m/p</i> -Isomere)	209,3	10,47	104,7
TXP	208,9	10,45	104,5

Tab. 2. Pipettierschema zur Herstellung der POV-Kalibrierlösungen (Beispiel)

Substanz	Leerwert	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4	Standard 5	Standard 6
	200 µLIS-2	200 µL IS-2					
		20 µL	50 µL	100 µL	150 µL	250 µL	500 µL
		POV-2	POV-2	POV-2	POV-2	POV-2	POV-2
(Abk.)	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]	[µg/mL]
TiBP	0	0,10	0,25	0,50	0,76	1,26	2,52
TBP	0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,26	2,51
TCEP	0	0,10	0,26	0,52	0,79	1,31	2,62
TCPP	0	0,10	0,26	0,52	0,78	1,30	2,61
TDCPP	0	0,10	0,27	0,53	0,80	1,33	2,66
TPP	0	0,10	0,26	0,52	0,77	1,29	2,58
TBEP	0	0,10	0,25	0,51	0,76	1,26	2,53
DPEHP	0	0,10	0,26	0,51	0,77	1,28	2,55
TEHP	0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,25	2,50
ToCP	0	0,10	0,25	0,50	0,76	1,26	2,52
TCP (<i>m/p</i>)	0	0,10	0,26	0,52	0,79	1,31	2,62
TXP	0	0,10	0,26	0,52	0,78	1,31	2,61

mina (20 – 500 µL) der POV-Stammlösung (POV-2) mit geeigneten Kolbenhubpipetten pipettiert. Anschließend werden zu jeder Kalibrierlösung 200 µL der Internen Standardlösung (IS-2) zudosiert (dies entspricht einer Konzentration von je 1 µg/mL an d_{27} -TBP und d_{15} -TPP) und die Messkolben mit Toluol/Ethylacetat (1:1) bei 20 °C bis zur Marke aufgefüllt. Des Weiteren wird eine Leerwertprobe angesetzt, die 200 µL der Internen Standardlösung (IS-2) aber keine POV-Stammlösung (POV-2) enthält (vgl. Tabelle 2). Die messbereiten Kalibrierlösungen werden zur Aufbewahrung in 25-mL-Rollrandgläsern überführt und fest verschlossen. Alle beschriebenen Lösungen sind bei –18 °C mindestens 12 Monate haltbar.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

3.1 Vorbereitung der Probenträger

Zur Vermeidung von Blindwerten werden die bei der Bestimmung der POV verwendeten Glasgeräte nach Reinigung in einer laborüblichen Spülmaschine mit Dichlormethan nachgespült. Anschließend werden die Glasgeräte – mit Ausnahme der Messkolben – bei 250 °C im Trockenschrank (am besten über Nacht) ausgeheizt. Filter und PUR-Schäume werden vor ihrem Einsatz bei der Probenahme mit Dichlormethan in einem 30-mL-Soxhlet-Extraktor über mindestens 60 Zyklen gereinigt und danach getrocknet. Anschließend werden Filter und PUR-Schaum in die entsprechenden Halterungen eingesetzt. Der Filter wird unter Zuhilfenahme einer Pipette mit 10 µL der Internen Standardlösung IS-2 dotiert. Das Lösemittel (Ethylacetat) kann bei Raumtemperatur unter kontaminationsfreien Bedingungen abdampfen. Die so vorbereiteten Adsorptionsröhrchen werden mit Kunststoffkappen verschlossen und bis zur Probenahme kühl (4 °C) gelagert.

3.2 Probenahme

Zu Beginn der Probenahme wird das Probenahmesystem, bestehend aus einem Glasrohr mit PU-Schaum und vorgeschaltetem Filterhalter (Quarzfilter) an die Pumpe angeschlossen, der gewünschte Volumenstrom von ca. 2 L/min eingestellt und dieser mittels eines Gasmengenzählers kontrolliert. Je nach Fragestellung und zu erwartenden Konzentrationen kann die Probenahmezeit zwischen 2 und 8 h gewählt werden. Dies entspricht einem Probeluftvolumen von 120 bis 960 Litern. Die für die Bestimmung der POV-Konzentrationen in der Luft wichtigen Parameter (Probenvolumen, Temperatur, Luftdruck, relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll dokumentiert. Nach der Probenahme wird der Volumenstrom noch einmal überprüft und das Probenahmesystem mit den dafür vorgesehenen Verschlusskappen verschlossen. Die Proben sind bis zu ihrer Aufarbeitung kühl (z. B. im Kühlschrank bei 4 °C) zu lagern.

6 Trialkyl- und Triarylphosphate

3.3 Probenaufbereitung

Zur Probenaufbereitung werden Filter und PUR-Schaum gemeinsam in einer 30-mL-Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Dichlormethan über mindestens 60 Zyklen extrahiert. Anschließend wird der Extrakt am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40 °C und einem Unterdruck von 800 hPa auf ca. 0,5 mL eingengt und unter zweimaligem Nachspülen mit jeweils 500 µL Dichlormethan in ein 2 mL GC-Probengläschen überführt. Als Keeper werden 50 µL Toluol zudosiert und danach wird das Dichlormethan im schwachen Stickstoffstrom abgeblasen. Anschließend wird die Lösung mit 950 µL Toluol/Ethylacetat (1:1) verdünnt. Vorhandene Partikel werden gegebenenfalls in einer Zentrifuge bei $2000 \times g$ abzentrifugiert. Von der überstehenden klaren Probelösung werden 200 µL in ein GC-Mikrovial überführt und umgehend analysiert. Sollte eine sofortige Analyse der Messlösung nicht möglich sein, wird diese bei 4 °C im Kühlschrank bis zur GC Messung gelagert.

Über die gesamte Probenahmedauer wird ein Feldblindwert mitgeführt, der ebenfalls analysiert wird.

4 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät: Gaschromatograph mit Autosampler (z. B. Agilent 6890) und massenselektivem Detektor (MSD) (z. B. Agilent 5973)

Gaschromatographische Arbeitsbedingungen:

Säule:	Material:	Fused Silica
	Stationäre Phase:	z. B. Optima 1 MS accent
	Länge:	30 m
	Innerer Durchmesser:	0,25 mm
	Filmdicke:	0,25 µm
Injektor:	Split/Splitless-Injektor:	280 °C (isotherm)
	Splitverhältnis:	splitless (2 min)
Trägergas:	Helium 5.0	1,1 mL/min
Temperaturen:	Säule: 100 °C (2 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 320 °C (11 min)	
	Transfer Line:	300 °C

Massenspektrometrische Arbeitsbedingungen:

Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (EI)	
Ionisierungsenergie:	70 eV	
Messzeit pro Ion:	50 bis 75 ms	
Temperaturen:	Quadrupol:	150 °C
	Ionenquelle:	230 °C
SIM-Modus:	ausgewählte Massen (siehe Tabelle 3)	
Lösemittelausblendung:	8 min	
Injektionsvolumen:	1 µL	

In Abbildung 1 ist beispielhaft das Totalionenchromatogramm (TIC) einer Standardlösung dargestellt.

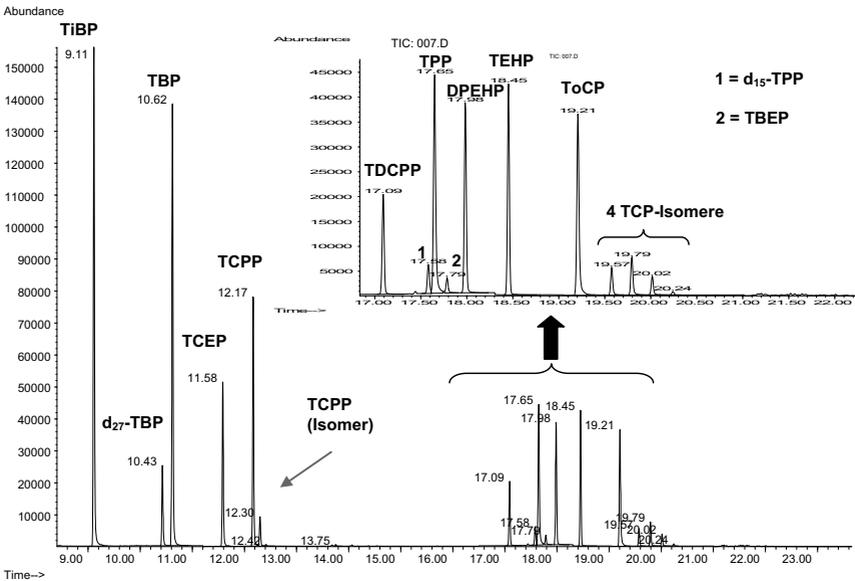


Abb. 1. Gaschromatogramm (TIC) einer Standardlösung von POV ($c = 2,5 \mu\text{g/mL}$)

5 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung der nach Abschnitt 3.3 aufgearbeiteten Proben wird jeweils 1 µL der Probelösung in den Gaschromatographen injiziert und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Arbeitsbedingungen analysiert. Liegen die ermittelten Konzent-

8 Trialkyl- und Triarylphosphate

Tab. 3. Retentionszeiten und SIM-Massen der untersuchten POV

Substanz (Abk.)	Retentionszeit [min]	Quantifier [amu]	Qualifier [amu]
TiBP	9,11	99	155
TBP	10,62	99	155
TCEP	11,58	249	205
TCPP	12,17	125	99
TDCPP	17,09	191	381
TPP	17,65	326	215
TBEP	17,79	299	199
DPEHP	17,98	251	249
TEHP	18,45	99	113
ToCP	19,21	165	368
TmCP	19,57	368	165
TmmpCP	19,79	368	165
TmppCP	20,02	368	165
TpCP	20,24	368	165
TXP	>22	410	193
d ₂₇ -TBP	10,43	103	231
d ₁₅ -TPP	17,58	341	243

rationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so ist von der Messlösung eine geeignete Verdünnung herzustellen und diese nochmals zu analysieren.

6 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die unter Abschnitt 2.3 beschriebenen Kalibrierlösungen (vgl. Tabelle 2) verwendet. Von den Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µL in den Gaschromatographen injiziert und wie die Probelösungen analysiert. Die ermittelten Quotienten der Peakflächen der einzelnen POV zu d₂₇-Tributylphosphat bzw. d₁₅-Triphenylphosphat werden gegen die jeweiligen POV-Konzentrationen aufgetragen. Die Kalibrierfunktionen sind im untersuchten Konzentrationsbereich typischerweise nicht linear. Aus diesem Grund ist eine quadratische Anpassung erforderlich. In Abbildung 2 ist beispielhaft der Graph der Kalibrierfunktion für Triisobutylphosphat (TiBP) dargestellt. Zur Überprüfung der Kalibrierfunktionen sollte arbeitstäglich eine Kontrollprobe analysiert werden.

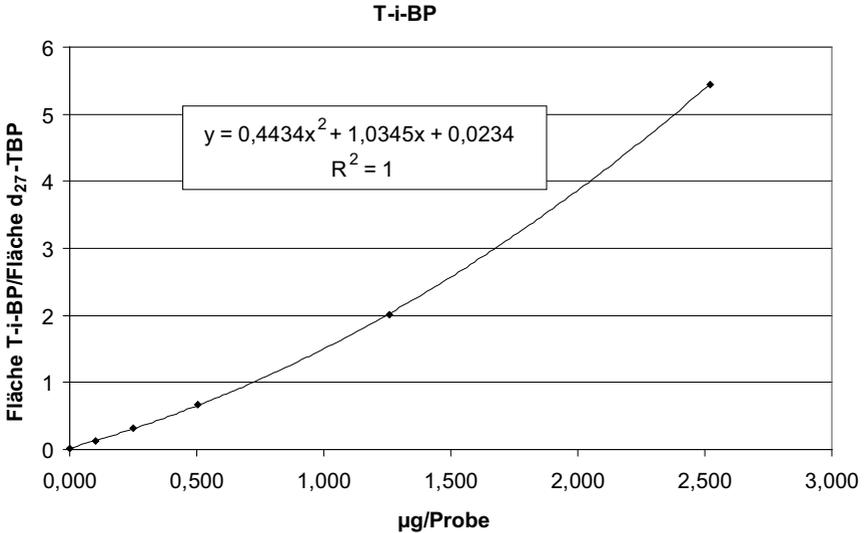


Abb. 2. Kalibrierkurve von Triisobutylphosphat (TiBP).

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentrationen der ausgewählten POV in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt auf der Basis von Kalibrierfunktionen. Aus den mittels linearer Regression ermittelten Kalibrierfunktionen ergibt sich der in Gleichung (1) dargestellte Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der Konzentration einer POV.

$$F_Q = m \times x_{\text{POV}} + b \quad (1)$$

Es bedeuten:

F_Q	Quotient der Peakfläche der jeweiligen POV zum Internen Standard d_{27} -Triisobutylphosphat bzw. d_{15} -Triphenylphosphat
m	Steigung der Geraden der Kalibrierfunktion
x_{POV}	Konzentration der jeweiligen POV in $\mu\text{g}/\text{Probe}$
b	Schnittpunkt mit der y-Achse

Durch Umstellung ergibt sich Gleichung (2) wie folgt:

$$x_{\text{POV}} = \frac{F_Q - b}{m} \quad (2)$$

Die Auswertung der Proben erfolgt mittels der Auswertesoftware des Analysengerätes oder durch ein anderes geeignetes Datenauswerteprogramm.

10 Trialkyl- und Triarylphosphate

Unter Einbeziehung des Probevolumens errechnen sich die Konzentrationen ausgewählter POV in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemäß Gleichung (3).

$$\rho_{\text{POV}} = \frac{x_{\text{POV}}}{V} \quad (3)$$

Für die Berechnung der Konzentration an POV in der Luft am Arbeitsplatz ergibt sich unter Berücksichtigung der Standardbedingungen (20 °C und 1013 hPa) Gleichung (4) wie folgt:

$$\rho_{0\text{POV}} = \rho_{\text{POV}} \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{P_a} \quad (4)$$

Es bedeuten:

ρ_{POV}	Massenkonzentration der jeweiligen POV in der Raumluft bezogen auf t_a und P_a in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\rho_{0\text{POV}}$	Massenkonzentration der jeweiligen POV in der Raumluft bezogen auf 20 °C und 1013 hPa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
V	Probeluftvolumen (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer) in L
t_a	Temperatur bei der Probenahme in °C
P_a	Luftdruck am Probenahmeort bei der Probenahme in hPa

Im Rahmen der Methodenentwicklung hat sich gezeigt, dass die Messwerte der untersuchten POV besser durch eine Kalibrierfunktion 2. Ordnung repräsentiert werden. Aus diesem Grund ist bei der Berechnung der Massenkonzentrationen eine quadratische Anpassung vorzunehmen.

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 482 [5], DIN EN 1076 [6], DIN EN 13890 [7] und der DIN 32645 [8] aus den Kalibrierfunktionen der jeweiligen POV im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (entsprechend 0,2–5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 480 L) ermittelt.

8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision des Gesamtverfahrens wurden dotierte Filter und PUR-Schäume unter Einbeziehung der Probenahme analysiert. Dazu wurden bei der Bestimmung der Präzision in der Serie 10 Messungen und bei der Bestimmung der Präzision von Tag zu Tag 12 Messungen mit Konzentrationen an POV von jeweils ca. 1,75 $\mu\text{g}/\text{mL}$ je POV durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 (Präzision in der Serie) und Tabelle 5 (Präzision von Tag zu Tag) dokumentiert.

Tab. 4. Präzision in der Serie, Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit U für $n = 10$ Bestimmungen

Substanz (Abk.)	Soll-Konzentration [$\mu\text{g/mL}$]	Standardabweichung (rel.) [%]	Erweiterte Messunsicherheit U [%]
TiBP*	1,76	5,7	21,2
TBP*	1,76	5,4	20,5
TCEP	1,83	9,2	29,0
TCPP	1,82	5,2	20,1
TDCPP	1,86	4,2	17,8
TPP	1,80	6,7	23,4
TBEP	1,77	5,6	21,0
DPEHP	1,78	5,6	21,0
TEHP	1,75	7,0	24,1
ToCP	1,76	6,4	22,8
TCP (4 <i>m/p</i> -Isomere)	1,83	6,5	23,9

* Auswertung gegen d_{27} -TBP, alle anderen POV werden gegen d_{15} -TPP ausgewertet.

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [5] abgeschätzt. Die Ergebnisse der ermittelten Messunsicherheiten sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet.

Tab. 5. Präzision von Tag zu Tag: Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit U für $n = 12$ Bestimmungen

Substanz (Abk.)	Soll-Konzentration [mg/mL]	Standardabweichung (rel.) [%]	Erweiterte Messunsicherheit U [%]
TiBP*	1,76	5,3	20,1
TBP*	1,76	7,2	24,2
TCEP	1,83	4,8	19,0
TCPP	1,82	5,1	19,6
TDCPP	1,86	5,2	19,8
TPP	1,80	5,4	20,3
TBEP	1,77	5,7	20,9
DPEHP	1,78	5,3	20,1
TEHP	1,75	5,7	20,9
ToCP	1,76	6,7	23,1
TCP (4 <i>m/p</i> -Isomere)	1,83	4,7	18,7

* Auswertung gegen d_{27} -TBP, alle anderen POV werden gegen d_{15} -TPP ausgewertet.

12 Trialkyl- und Triarylphosphate

8.2 Wiederfindung

Bei den empfohlenen maximalen Probenahmebedingungen (Probenahmedauer 8 h, Volumenstrom 2 L/min) ist eine quantitative Anreicherung der untersuchten POV auf diesem kombinierten Probenahmesystem gewährleistet. Zur Bestimmung der Wiederfindung der einzelnen POV über das Gesamtverfahren wurden 10 Probenahmesysteme mit POV (je POV ca. 1,75 µg/mL) beaufschlagt und wie unter Abschnitt 3.3 beschrieben aufbereitet. Die Internen Standards wurden nach Entfernen des Dichlormethan (durch Abblasen mittels Stickstoff) zugegeben. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefasst.

Tab. 6. Wiederfindungsrate der POV für $n = 10$ Bestimmungen

Substanz (Abk.)	Soll-Konzentration [µg/mL]	Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung (rel.) [%]
TiBP*	1,76	96	7,6
TBP*	1,76	100	3,4
TCEP	1,83	107	12,4
T CPP	1,82	106	5,0
TDCPP	1,86	100	5,4
TPP	1,80	94	5,4
TBEP	1,77	91	4,4
DPEHP	1,78	97	3,1
TEHP	1,75	101	7,9
ToCP	1,76	98	5,9
TCP (4 <i>m/p</i> -Isomere)	1,83	96	7,9

* Mögliche Verluste an TiBP und TBP während der Aufbereitung werden durch die Auswertung gegen d_{27} -TBP kompensiert. Die anderen POV werden gegen d_{15} -TPP ausgewertet.

8.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen der einzelnen POV wurden gemäß DIN 32645 aus einer 10-Punkt-Kalibrierung für ein Probeluftvolumen von 480 Liter, 1 mL Probelösung und einem Injektionsvolumen von 1 µL ermittelt [8]. Hierbei wurden die Kalibrierreihen von 0,1 bis 2,5 µg POV pro Liter untersucht. Die analytischen Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tab. 7. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der untersuchten POV

Substanz (Abk.)	Gemäß DIN 32645 [8]		bei 480 L Probevolumen
	Nachweisgrenze [$\mu\text{g/mL}$]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/mL}$]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/m}^3$]
TiBP	0,10	0,34	0,71
TBP	0,11	0,36	0,75
TCEP	0,11	0,39	0,80
TCPP	0,14	0,46	0,96
TDCPP	0,08	0,28	0,58
TPP	0,12	0,40	0,83
TBEP	0,05	0,19	0,40
DPEHP	0,08	0,29	0,59
TEHP	0,06	0,21	0,43
ToCP	0,10	0,34	0,70
TCP (4 <i>m/p</i> -Isomere)	0,07	0,23	0,48

8.4 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden 6 Probenträger (Glasfaserfilter/PU-Schäume) mit Standardlösung dotiert und anschließend für 4 Stunden Luft mit einem Volumenstrom von 2 L/min durchgesaugt. Die Probenträger wurden mit den dafür vorgesehenen Kunststoffkappen verschlossen und 14 Tage lang bei 4 °C im Kühlschrank gelagert und anschließend gemäß den Abschnitten 3.3, 4 und 5 aufgearbeitet und analy-

Tab. 8. Lagerstabilität der untersuchten POV nach 14 Tagen ($n = 10$ Bestimmungen)

Substanz (Abk.)	Sollwert [$\mu\text{g/Probe}$]	Mittelwert [$\mu\text{g/Probe}$]	Standard- abweichung [$\mu\text{g/Probe}$]	Standard- abweichung (rel.) [%]	Wieder- findungsrate [%]
TiBP	1,78	1,72	0,06	3,49	97
TBP	1,75	1,77	0,06	3,39	101
TCEP	1,83	1,93	0,07	3,63	105
TCPP	1,82	1,75	0,07	4,00	96
TDCPP	1,86	1,93	0,11	5,70	104
TPP	1,86	1,79	0,10	5,59	96
TBEP	1,77	1,68	0,10	5,95	95
DPEHP	1,79	1,78	0,08	4,49	100
TEHP	1,75	1,73	0,07	4,05	99
ToCP	1,81	1,77	0,09	5,08	98
TCP (4 <i>m/p</i> -Isomere)	1,83	1,82	0,10	5,49	99

14 Trialkyl- und Triarylphosphate

siert. Die Wiederfindungsrate über diesen Zeitraum lag für alle POV im Bereich von 95 % bis 105 % (vgl. Tabelle 8).

8.5 Störeinflüsse

Das Analysenverfahren mittels GC-MS ist unter den angegebenen Arbeitsbedingungen spezifisch und robust. Im Rahmen der Methodenentwicklung hat sich gezeigt, dass Injektionstemperaturen $>300\text{ °C}$ in allen untersuchten Konzentrationsbereichen zu Verlusten von POV führen.

Bei der Untersuchung der beiden Tributylphosphate TiBP und TBP zeigte sich, dass bei deren Einengung ohne Anwesenheit eines Keepers (hier Toluol) Verluste von etwa 20 % auftraten. Alle anderen untersuchten POV zeigten diesen Effekt nicht.

Bei Messungen von POV an Arbeitsplätzen im Lufttransportbereich wurde hinsichtlich der Komponente Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) eine Störung der Qualifiermasse (m/z 199) durch eine koeluiierende Verbindung festgestellt, was die Identitätsprüfung erschwert. In derartigen Fällen kann der Einsatz der Massenspur m/z 227 als Qualifier sinnvoll sein.

9 Diskussion

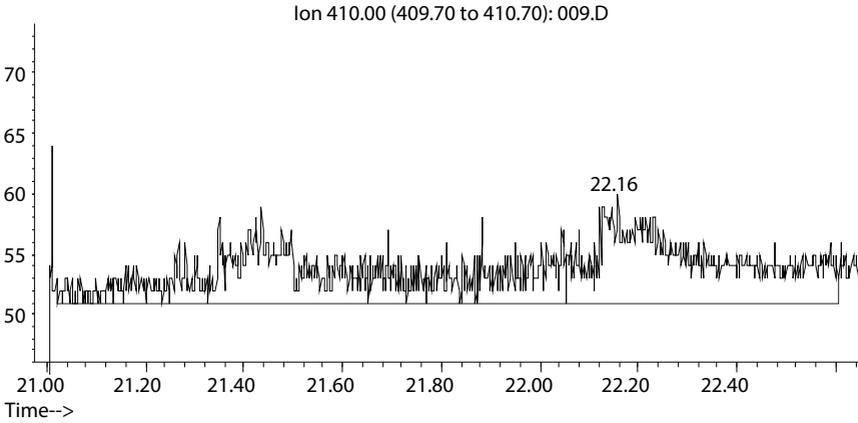
Mit dem hier vorgestellten Verfahren lassen sich die Konzentrationen ausgewählter Trialkyl- und Triarylphosphate (hier POV genannt) in der Luft am Arbeitsplatz selektiv und empfindlich bestimmen. Der Einsatz isotoopenmarkierter interner Standards zur Filterdotierung vor der Probenahme kompensiert probenahme- und aufarbeitungsbedingte Einflüsse. Durch Einengen der Probenextrakte auf Volumina von 100 μL oder 50 μL kann die Empfindlichkeit des Verfahrens weiter verbessert werden.

Das Verfahren ist auch geeignet, die Komponente Tri-*o*-kresylphosphat bis zum 2-fachen des derzeit gültigen internationalen Grenzwertes (0,1 mg/m^3) zu bestimmen [9]. Hierzu ist die Dotierung des Probenahmesystems mit ISTD-Lösung IS-2 mit 200 μL vorzunehmen. Nach Extraktion der Proben sind die Extrakte mit Toluol/Ethylacetat (1:1) in 20-mL-Messkolben bis zur Marke aufzufüllen.

Die analytischen Kenndaten für die Trikresylphosphate (Isomerenmischung) [CAS-Nr. 1330-78-5] wurden durch Zusammenfassen der Isomerenpeaks bestimmt.

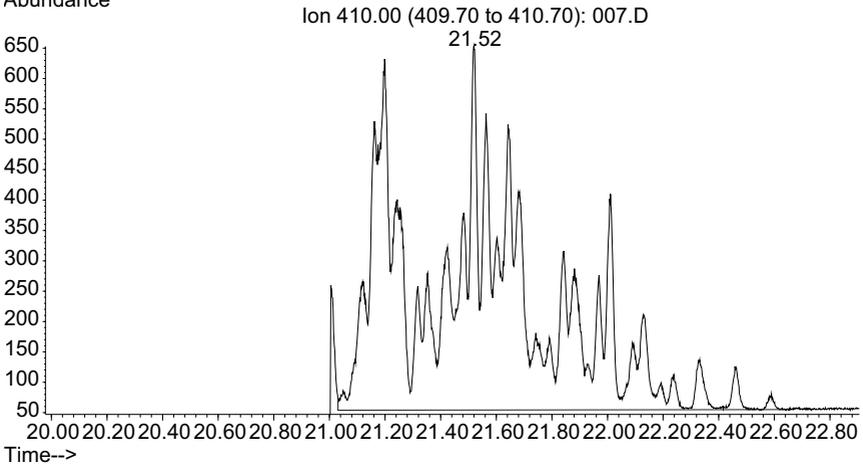
Beim Trixylylphosphat (TXP) handelt es sich um ein – unter den hier beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen – nicht sauber zu trennendes Isomerenmischung. Durch Aufsummieren der Peakflächen mit der Masse 410 amu in dem entsprechenden Retentionsbereich ist zwar eine Kalibrierung möglich, so dass auch eine quantitative Bestimmung erfolgen kann (vgl. Abbildungen 3a und 3b), jedoch ist hier eine weitere methodische Verbesserung anzustreben. Daten zur Präzision wurden für diese Substanzgruppe im Rahmen der Methodenentwicklung nicht ermittelt.

Abundance



a) Filterblindwert bei m/z 410

Abundance



b) 2,5 $\mu\text{g/mL}$ TXP bei m/z 410

Abb. 3. Chromatogramm eines Filterblindwertes (Abb. 3a oben) und einem Standard von Trixylylphosphat (TXP) (Abb. 3b unten) bei der Masse m/z 410

16 Trialkyl- und Triarylphosphate

Literatur

- [1] TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. Zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2012S. 11 [Nr. 1] 12.01.2012. www.baua.de
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2012) MAK- und BAT-Werte-Liste 2012. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 48. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527666027>
- [3] Greim H (Hrsg.) (2002) Triisobutylphosphat. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 35. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>
- [4] Greim H (Hrsg.) (2002) Tri-n-butylphosphat. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 34. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>
- [5] DIN EN 482 (2012) Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Beuth Verlag, Berlin
- [6] DIN EN 1076 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [7] DIN EN 13890 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [8] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [9] IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/limit_values/index.jsp

Autoren: *W. Rosenberger, M. Bader*

Prüfer: *D. Breuer*