

Sampling and analysis of substances and substance mixtures which may occur simultaneously as vapours and particles in workplace air

[Probenahme und Analyse von Stoffen und Stoffgemischen, die gleichzeitig als Dampf und Partikel in der Luft am Arbeitsplatz vorkommen können]

Air Monitoring Methods in German language

D. Breuer¹, C.G. Dragan², R. Hebisch^{3,*}, R. Bartsch⁴, Y. Giesen¹, W. Krämer⁵, L. Nitschke⁶, G. Nitz², K.-H. Pannwitz⁷, M. Tschickardt⁸, A. Hartwig^{9,*}, MAK Commission^{10,*}

DOI: 10.1002/3527600418.amsampmixd0019

Abstract

Due to their physical properties semi-volatile substances can occur as particle/vapour mixtures in workplace air. Such mixtures are formed, e.g. as a result of mechanical processes such as the processing of metals or ceramics, during dipping processes in electroplating or during spraying processes. For that reason workplace air measurements must be carried out with a suitable sampling system for the collection of particles and vapours in workplace air. This report sets out the general principles of the physical behaviour of airborne aerosols and explains the different toxic effects of both phases by inhalation. Sampling strategies for collection of particle/vapour mixtures in workplace air using generally accepted combined sampling systems are described. In addition, several approved sampling heads and sampling systems such as GSP, GSP-Mini, GGP/GGP-U are presented. Influences on the measurement results such as temperature, humidity, sampling, transport and storage are discussed and the calculation of the expanded uncertainty when measuring these special kinds of substances is explained.

Keywords

Partikel/Dampf-Gemische; Partikel; Aerosole; Probenahme; kombinierte Probenahmesysteme, Kalibrierung; kondensierte Phase; Luftanalysen; Arbeitsplatzmessung; Analysenmethode; Gefahrstoffe; Messverfahren; Luftprobenahme

Author Information

¹ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin

² Helmholtz-Zentrum München, Abt. CMA, Ingolstädter Landstr. 1, 85764 Neuherberg

³ Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

⁴ Institut für Angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

⁵ BASF SE, ESE/MA – Z 570, 67056 Ludwigshafen

⁶ Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL Bayern), Dienstgebäude Pfarrstraße 3, 80538 München

⁷ Dräger Safety AG & Co. KGaA, Revalstr. 1, 23560 Lübeck

⁸ Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Kaiser-Friedrich-Str. 7, 55115 Mainz

⁹ Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

¹⁰ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* Email: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Probenahme und Analyse von Stoffen und Stoffgemischen, die gleichzeitig als Dampf und Partikel in der Luft am Arbeitsplatz vorkommen können

Bei einer Vielzahl von Tätigkeiten werden Stoffe verwendet, deren Dampfdrücke bei Raumtemperatur zwischen 100 Pa und 0,001 Pa (Siedepunkte zwischen ca. 180 °C und 350 °C) liegen. Charakteristisch für diese Stoffe ist, dass sie in der Luft an Arbeitsplätzen gleichzeitig als Dampf und als Tröpfchen (Partikel) auftreten können. Solche Partikel/Dampf-Gemische können gezielt z. B. durch Versprühen flüssiger Reinigungsmittel oder prozessbedingt entstehen.

Ein Kriterium der toxikologischen Bewertung eines Stoffes ist die Kenntnis darüber, ob ein Stoff hauptsächlich in der Dampf- oder in der Partikelphase vorkommt und wo er im Körper wirkt. Während Dämpfe deutlich tiefer in die Atemwege eindringen können als einatembare Partikel, ist die lokale Wirkung eines abgeschiedenen Tröpfchens im Atemtrakt in der Regel stärker als die von Dampf.

Das Verteilungsverhältnis eines Stoffes zwischen den einzelnen Phasen wird dabei von den Umgebungsbedingungen Luftdruck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst. In der Regel sind diese Bedingungen an Arbeitsplätzen räumlich und zeitlich nicht konstant, so dass das Verteilungsverhältnis ständigen Änderungen unterliegt. Dass diese Stoffe gleichzeitig in der dampfförmigen und in der kondensierten Phase (Partikel) vorkommen, ist bei der Ermittlung der inhalativen Exposition zu berücksichtigen. Für die Probenahme ergibt sich daraus die Notwendigkeit, beide Phasen gleichzeitig zu erfassen. Stoffe, die am Arbeitsplatz gleichzeitig als Dampf und Partikel vorkommen können, sind in der MAK- und BAT-Werte-Liste der DFG sowie der TRGS 900 (Arbeitsplatzgrenzwerte) entsprechend gekennzeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	321
2	Theoretische Grundlagen	323
2.1	Berechnungen zur Verdunstungsdynamik von Aerosolteilchen	324
2.2	Parameter, die das Partikel/Dampf-Verhältnis beeinflussen	328
2.2.1	Einfluss der Flüchtigkeit eines Stoffes	329
2.2.2	Einfluss der Temperatur	329
2.2.3	Variation der Partikelmasse bei unterschiedlichen Temperaturen	329
2.2.4	Einfluss des Partikeldurchmessers	330

2.2.5	Einfluss der Partikelanzahlkonzentration	332
2.3	Schlussfolgerungen	334
3	Wirkungen von Dampf und Partikeln bei Inhalation	334
3.1	Stoffe mit systemischer Wirkung	334
3.2	Stoffe mit lokaler Wirkung	334
3.3	Beispiele	335
4	Regelwerk	337
4.1	Normative Verweise	338
4.2	Technisches Regelwerk für Gefahrstoffe	338
5	Probenahme von Partikel/Dampf-Gemischen: Beispiele für Probenahmesysteme	339
5.1	Probenahmesysteme mit einer Sammelphase	339
5.1.1	Absorber B 70	339
5.1.2	Probenahmekopf GSP mit imprägniertem Filter	340
5.2	Probenahmesysteme mit mehreren Sammelphasen	341
5.2.1	Probenahmesystem GGP/GGP-U (E-Staub-/Gas-Probenahme)	342
5.2.2	Probenahmekopf GGP-Mini	343
5.2.3	Probenahmesysteme für Lackaerosole	343
6	Arbeitsplätze, an denen Partikel/Dampf-Gemische auftreten können: Beispiele und Anwendungen	345
7	Abschätzung der Messunsicherheit	347
7.1	Grundsätzliche Feststellungen	347
7.2	Durchführung von Versuchen mit Partikel/Dampf-Gemischen	349
7.3	Unsicherheit in Zusammenhang mit Probenahme, Transport und Lagerung	349
7.3.1	Probenahme	349
7.3.2	Unsicherheit in Zusammenhang mit Transport und Lagerung	350
7.4	Unsicherheit in Zusammenhang mit der Analytik	350
7.4.1	Wiederfindung	350
7.4.2	Einfluss der relativen Luftfeuchte	351
7.4.3	Einfluss der Temperatur	351
7.4.4	Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Präzision	351
7.5	Validierungsschema für Messverfahren zur Bestimmung von Partikel/Dampf-Gemischen	352
	Literatur	352

1 Einführung

Aerosole sind definiert als Zweiphasensysteme aus festen und/oder flüssigen Teilchen, die in einem Trägergas suspendiert sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Zusammensetzung eines Aerosols konstant. Ein wesentlicher Parameter bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bei vorgegebener Temperatur ist der Dampfdruck der kondensierten Phase. So haben feste Stoffe, wie z. B. Kupfer, einen sehr niedrigen Dampfdruck und befinden sich mit der Umgebung

im Gleichgewicht (siehe Tabelle 1). Flüssige Partikel (Tröpfchen) haben in der Regel deutlich höhere Dampfdrücke, so dass sich unter realen Bedingungen zwischen der kondensierten Phase und der Dampfphase kein Gleichgewicht einstellt. Eine Gleichgewichtseinstellung ist nur in geschlossenen Systemen unter idealen Bedingungen möglich.

Tab. 1 Beispiele für Dampfdrücke von festen und flüssigen Stoffen

Stoff	Aggregatzustand bei 20 °C	Siedepunkt bei Normaldruck [°C]	Dampfdruck [hPa] <small>Temperatur in °C</small>
Aceton	flüssig	56	233 ²⁰
Wasser	flüssig	100	23,4 ²⁰
Toluol	flüssig	111	29 ²⁰
Dimethylformamid	flüssig	153	5 ²⁰
Iod	fest	184	0,039 ³⁰
Naphthalin	fest	218	0,04 ²⁰
Diethylenglykol	flüssig	244	0,013 ²⁰
Di-n-butylphthalat	flüssig	340	0,00016 ²⁰
Kupfer	fest	2562	0,00000075 ⁸¹⁰

An Arbeitsplätzen sowie in der freien Natur herrschen keine konstanten Umgebungsbedingungen. Das bedeutet, dass Temperatur und Druck zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterliegen. Die Abkühlung von Aerosolen führt zur Kondensation von Dampf und damit zum Wachstum vorhandener Tröpfchen bzw. zur Bildung neuer Tröpfchen. Durch Erwärmen oder Verdünnen eines Aerosols (z. B. durch Luftbewegungen) tritt Verdunstung ein, die bis zum völligen Verschwinden eines Tröpfchens führen kann. Bei diesem Prozess findet zwischen den Tröpfchen und der Dampfphase ein kontinuierlicher Massenaustausch statt.

Hinsichtlich ihrer toxischen Wirkung unterscheiden sich Tröpfchen und Dämpfe deutlich, wobei die lokale Wirkung eines abgeschiedenen Tröpfchens in der Regel stärker als die von Dampf ist (siehe Abschnitte 3.1 und 3.2). Dies liegt darin begründet, dass die Masse bzw. Konzentration eines Stoffes in einer Flüssigkeit (bezogen auf die Fläche) höher ist als im Dampf. Andererseits können Dämpfe tiefer in die Atemwege eindringen als einatembare Partikel. Zur Beurteilung der Exposition gegenüber gesundheitsschädlichen Stoffen in der Luft in Arbeitsbereichen ist es daher unumgänglich zu wissen, in welchem Aggregatzustand ein Stoff in der Arbeitsplatzatmosphäre vorliegt; ob er sich also vorwiegend in der Tröpfchen- oder in der Dampfphase befindet.

An Arbeitsplätzen können in der Luft insbesondere organische Stoffe gleichzeitig als Dampf und Tröpfchen vorliegen. Bei leichtflüchtigen Stoffen (Volatile Organic Compounds – VOC), wie z. B. vielen Lösemitteln mit hohen Dampfdrücken, erfolgt eine relativ rasche Verdunstung. Bei solchen Stoffen ist der Tröpfchenanteil

zu vernachlässigen, da sich gezeigt hat, dass die meisten Lösemittel in der Luft in Arbeitsbereichen ausschließlich dampfförmig vorkommen. Um die Luftkonzentrationen von flüchtigen Stoffen zu bestimmen, werden in der Regel Messverfahren eingesetzt, deren Probenahme darin besteht, dass die Dämpfe durch Adsorptionsröhrchen gesaugt und dabei die Analyten an den Adsorbentien gesammelt werden. Nach erfolgter Desorption werden die Analyten anschließend analysiert [1].

Um die unerwünschte Freisetzung von organischen Stoffen in Arbeitsbereichen zu verringern, wurden in den letzten Jahren leichtflüchtige Stoffe zunehmend durch schwerer flüchtige Stoffe, sogenannte Semi-Volatile Organic Compounds (SVOC), ersetzt [2]. Diese haben bei Raumtemperatur geringere Dampfdrücke und verdampfen somit deutlich langsamer. Anders als bei leichtflüchtigen Stoffen, können nun Tröpfchen über einen längeren Zeitraum in der Luft in Arbeitsbereichen auftreten, so dass sie bei der Probenahme nicht mehr vernachlässigt werden dürfen [3]. Raynor [4] beschreibt das Vorkommen solcher Zweiphasensysteme sowohl in der Umwelt als auch am Arbeitsplatz. Die durchgeführten Messungen von SVOC-Aerosolen wiesen eine signifikante Verdunstung der Partikelphase auf, was zu einer deutlichen Unterschätzung der auf dem Filter gesammelten Partikelmasse führte.

Es hat sich gezeigt, dass Tröpfchen von Partikel/Dampf-Gemischen in der Luft an Arbeitsplätzen polydispers auftreten und sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Das bedeutet, dass Aerosole in einer realen Umgebung ständigen Änderungen unterliegen. Probenahmeverfahren, wie sie zur Messung von Gefahrstoffen in der Luft in Arbeitsbereichen eingesetzt werden, sind zumeist Verfahren, bei denen der zu untersuchende Stoff während der Probenahme auf einem Träger gesammelt wird. Das Verhältnis von Dampf zu Tröpfchen ist in Abhängigkeit von klimatischen und technischen Randbedingungen nicht konstant. Die Einflüsse sind dabei nur schwer vorhersehbar, weil sich im Verlauf der Messung z. B. die Raumtemperatur ändern kann. Ein Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung kann auch durch Randbedingungen bei der Materialbearbeitung erfolgen wie z. B. durch die Drehgeschwindigkeit von Metallbearbeitungsmaschinen oder die Blasenbildung an offenen Flüssigkeitsoberflächen.

In den folgenden Abschnitten soll anhand von Beispielen aufgezeigt werden, welche Besonderheiten bei der Messung von Partikel/Dampf-Gemischen zu beachten und welche Probenahmesysteme nach heutigem Stand der Technik geeignet sind. Darüber hinaus werden Zusammenhänge hinsichtlich klimatischer Randbedingungen, wie z. B. Temperatur, Luftdruck und relativer Luftfeuchte erörtert. Ein Abschnitt informiert über toxische Wirkungen von Partikel/Dampf-Gemischen und befasst sich außerdem mit möglichen Gesundheitsgefahren, die von derartigen Gemischen ausgehen können.

2 Theoretische Grundlagen

Bei einem Aerosol handelt es sich um ein Zweiphasensystem aus festen und/oder flüssigen in einem Gas suspendierten Partikeln. In der Regel sind Aerosole von SVOC zeitlich instabil. Das betrifft z. B.

- die Konzentration,
- den Anteil eines Stoffes in der Partikel- oder Gasphase,
- die Partikelgrößenverteilung bei Gemischen sowie
- bei Mehrstoffsystemen die chemische Zusammensetzung des Aerosols.

Die Aerosolkonzentration kann räumlich und zeitlich variieren. Am Emissionsort besitzt die Konzentration eines luftgetragenen Stoffes den höchsten Wert. Dieser Wert kann sich z. B. verringern durch

- Verdünnung mit der Umgebungsluft,
- Sedimentation von Partikeln sowie
- Sorption von Gasen an Oberflächen.

Abhängig vom Prozess der Aerosolentstehung können z. B. Dämpfe durch Kondensation neue Tröpfchen bilden oder bereits vorhandene luftgetragene Partikel als Kondensationskeime wirken und durch Ummantelung mit kondensierten Dämpfen weiter wachsen. Andererseits können luftgetragene Tröpfchen verdunsten, wobei eine zeitabhängige Verkleinerung der Tröpfchen zu beobachten ist. Falls Partikel miteinander kollidieren, kann es zu einer Änderung der Partikelgrößenverteilung kommen. Dabei wird zumeist die Anzahl der Partikel verringert mit dem Ergebnis, dass sich die durchschnittliche Größe der Partikel erhöht, die gesamte Partikelmasse jedoch konstant bleibt.

Die Messung der Partikel/Dampf-Zusammensetzung von SVOC-Aerosolen hängt wesentlich von den Probenahmebedingungen ab. Die exakten Anteile der Tröpfchen- bzw. Dampfphase eines Stoffes von SVOC sind oft nur schwer zu bestimmen. Zu dieser Thematik wurden in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen zur Dynamik und Probenahme von SVOC-Aerosolen durchgeführt [5–11].

In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss verschiedener Parameter wie Dampfdruck, Temperatur, Partikelgrößenverteilung, Partikelanzahl und relative Luftfeuchte auf die Partikel/Dampf-Zusammensetzung im Detail beschrieben.

2.1 Berechnungen zur Verdunstungsdynamik von Aerosolteilchen

Da sich aus SVOC gebildete Aerosole dynamisch verhalten, ist es sinnvoll, die beeinflussenden Faktoren der Verdunstung von Tröpfchen und der Kondensation von Dämpfen anhand von Modellen darzustellen. Die Modellrechnung dient zum besseren Verständnis des Verhaltens luftgetragener Partikel/Dampf-Gemische am Arbeitsplatz und zur Risikobewertung bei der Messung.

In einem geschlossenen System streben die beiden Fraktionen aus Flüssigkeit und Dampf eines Stoffes stets nach einem Gleichgewicht. Dabei variiert das Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewicht mit der Temperatur und dem Druck des Systems. Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Temperaturabhängigkeit des Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts von n-Hexadecan bei 1013 hPa. Es zeigt sich, dass im geschlossenen System der Dampfanteil mit Erhöhung der Temperatur zunimmt. Die flüssige Partikelphase verdunstet unterhalb der Sättigungsgrenze mit der Zeit, während ober-

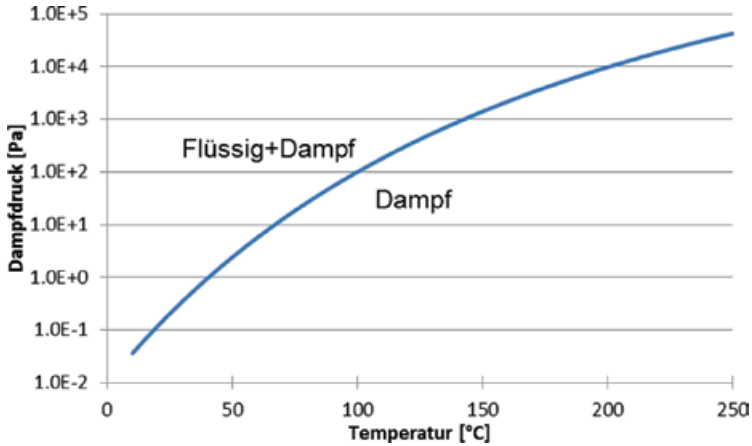


Abb. 1 Dampfdruckkurve für n-Hexadecan in Abhängigkeit von der Temperatur [12]

halb der Sättigungsgrenze die Partikel- und die Gasphase in einem dynamischen Gleichgewicht koexistieren.

Befinden sich die Aerosole nicht im Gleichgewichtszustand, dann findet ein Stoffaustausch zwischen der Partikel- und der Gas/Dampfphase statt. Der Massenfluss zwischen beiden Phasen kann unter Berücksichtigung der Maxwell'schen Gleichungen [13] entsprechend Gleichung (1) beschrieben werden:

$$\phi_p = \frac{\partial m}{\partial t} = 2 \pi \cdot d_p \cdot D_j \cdot (c_p - c_i) \quad (1)$$

Es bedeuten:

Φ_p zeitlicher Verdunstungsmassenfluss eines Partikels in $\mu\text{g/s}$

m Partikelmasse (Tröpfchenmasse) in μg

t Zeit in s

d_p Partikeldurchmesser (Tröpfchendurchmesser) in μm

D_j Diffusionskoeffizient des Stoffes j in der Umgebungsluft in cm^2/s

c_p Dampfkonzentration an der Partikeloberfläche (Tröpfchenoberfläche) in mg/m^3

c_i Dampfkonzentration in der Umgebungsluft in mg/m^3

$\partial m/\partial t$ zeitliche Änderung der Partikelmasse (Tröpfchenmasse) in $\mu\text{g/s}$

Für die Lebensdauer τ_p eines Tröpfchens kann bei konstanten Bedingungen (z. B. Tröpfchendurchmesser $d_{p,0}$ zum Zeitpunkt $t = 0$) mittels Gleichung (1) durch Integration über die Zeit eine exakte Lösung nach Gleichung (2) bestimmt werden.

$$\tau_p = \frac{\rho_p \cdot d_{p,0}^2}{8 D_j \cdot (c_p - c_i)} \quad (2)$$

326 Air Monitoring Methods

Es bedeuten:

- $d_{p,0}$ Tröpfchendurchmesser zum Zeitpunkt $t = 0$ in μm
- τ_p Lebensdauer eines Tröpfchens in s
- ρ_p Dichte der Partikelflüssigkeit in kg/m^3

Der Mischungsprozess mit der Umgebungsluft wird als Eintritt vom gesättigten Aerosol mit der Dampfkonzentration $c_{l,0}$, der Partikelanzahlkonzentration $C_{n,0}$ und der Partikelgröße $d_{p,0}$ in partikelfreie Luft mit dem Verdünnungsfaktor f nach Gleichung (3) modelliert (zum Zeitpunkt $t = 1$).

$$f \cdot \left(c_{l,0} + C_{n,0} \cdot \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} d_{p,0}^3 \right) = c_{l,1} + C_{n,1} \cdot \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} d_{p,1}^3 \quad (3)$$

Es bedeuten:

- f Verdünnungsfaktor (dimensionslos)
- $c_{l,0}$ Dampfkonzentration in der Umgebungsluft zum Zeitpunkt $t = 0$ in mg/m^3
- $C_{n,0}$ Partikelanzahlkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ in $1/\text{cm}^3$
- $c_{l,1}$ Dampfkonzentration in der Umgebungsluft zum Zeitpunkt $t = 1$ in mg/m^3
- $C_{n,1}$ Partikelanzahlkonzentration zum Zeitpunkt $t = 1$ in $1/\text{cm}^3$
- $d_{p,1}$ Tröpfchendurchmesser zum Zeitpunkt $t = 1$ in μm

Aus Gleichung (3) lässt sich diejenige Partikelgrenzanzahlkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ $C_{n,0}$ berechnen, bei der alle Partikel zum Zeitpunkt $t = 1$ gerade eben verdunstet sind ($d_{p,1} = 0$) und die Stoffkonzentration in der Luft $c_{l,1}$ der Sättigungskonzentration der Gasphase $c_{l,\text{sat}}$ Gleichung (4) entspricht.

$$C_{n,0} = c_{l,\text{sat}} \frac{6}{\pi \cdot \rho_p \cdot d_{p,0}^3} \quad (4)$$

Die Dynamik der Tröpfchenverdunstung wird aufgrund der Massenerhaltung durch die Erhöhung der Dampfkonzentration entsprechend Gleichung (5) ausgedrückt:

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = C_n \cdot \phi_p \quad (5)$$

Es bedeuten:

- $c_{l,\text{sat}}$ Dampfkonzentration in der Luft bei Dampfsättigung in mg/m^3
- C_n Partikelanzahlkonzentration in $1/\text{cm}^3$
- $\partial c_l / \partial t$ zeitliche Änderung der Dampfkonzentration in der Luft in $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

Anhand der Modellrechnung können zwei grundlegende Szenarien simuliert werden.

In Szenario 1 bleibt die Dampfkonzentration in der Luft c_l vom Verdunstungsmassenfluss Φ_p unbeeinflusst (ein Einzeltröpfchen in einem unendlichen Luftvolumen). In Szenario 2 bleibt die Aerosolkonzentration insgesamt konstant, jedoch erhöht Φ_p die Dampfkonzentration (eine Tröpfchenwolke in einem abgeschlossenen endlichen

Luftvolumen). Im ersten Fall wird die Verdunstungsdynamik eines Einzeltröpfchens ohne Rückkopplung mit der Umgebung berechnet, während im letzteren Fall die Dampfkonzentration nicht allein von der Umgebungstemperatur abhängt, sondern zusätzlich von der Anzahl, der Größe und der Verdunstungsrate der Tröpfchen.

Bestehen die Tröpfchen nicht aus einem einzigen Stoff, sondern aus einem Stoffgemisch, so ändert sich die Dampfkonzentration $c_{p,j}$ eines Einzelstoffes j über der Tröpfchenoberfläche mit dem molaren Mischungsverhältnis. Der Sättigungsdampfdruck eines Stoffes j wird bei idealen Gemischen durch das Gesetz von Raoult bestimmt. Danach vermindert sich die Dampfkonzentration des Stoffes j an der Tröpfchenoberfläche eines Gemisches ($c_{p,j}$) aus i Komponenten um einen Faktor R (siehe Gleichung (6)).

$$R = \frac{n_j}{\sum_{i=1}^j n_i} = \frac{c_{p,j}}{c_{p,j,sat}} \quad (6)$$

Es bedeuten:

- R Faktor nach Raoult'schem Gesetz (dimensionslos)
- $c_{p,j}$ Dampfkonzentration des Stoffes j an der Oberfläche eines Tröpfchens aus i Komponenten in mg/m^3
- $c_{p,j,sat}$ Dampfkonzentration an der Oberfläche eines Tröpfchens bestehend aus dem Einzelstoff j in mg/m^3
- $n_j/\sum n_i$ molarer Mischungsanteil des Stoffes j in einem Gemisch mit i Komponenten (dimensionslos)

Verdunstet ein flüchtiger Stoff von einer Partikeloberfläche, so wird die dafür notwendige Wärmeenergie zunächst dem Tröpfchen entzogen. Die Verdunstungswärme eines Tröpfchens hat daher einen erheblichen Einfluss auf die Verdunstungsrate, da durch diesen Vorgang die Tröpfchentemperatur reduziert wird. Durch die sinkende Temperatur im Tröpfchen wird Wärme aus der Umgebung zur Tröpfchenoberfläche transportiert. Dieser Wärmetransport kann ähnlich wie in Gleichung (1) beschrieben werden (siehe Gleichung (7)).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 2 \pi \cdot d_p \cdot \kappa_l \cdot (T_p - T_l) \quad (7)$$

Es bedeuten:

- $\partial q/\partial t$ zeitliche Änderung des Wärmehalts (q) des Tröpfchens in W
- κ_l Wärmeleitfähigkeit der Luft in $W/(m \cdot K)$
- T_p Tröpfchentemperatur an der Oberfläche in K
- T_l Umgebungstemperatur in K

Der Wärme- und Dampftransport sind wie folgt miteinander verknüpft (siehe Gleichung (8)).

$$\frac{\partial q}{\partial t} + H \frac{\partial m}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

Es bedeuten:

H Spezifische Verdunstungswärme der Partikelflüssigkeit in kJ/kg
 $\partial m/\partial t$ zeitliche Änderung der Partikelmasse (Tröpfchenmasse) in $\mu\text{g/s}$

Im stationären Fall kann für diese Gleichung eine Lösung nach Gleichung (9) wie folgt ermittelt werden:

$$\kappa_l(T_p - T_l) = H \cdot D_j(c_p - c_l) \quad (9)$$

Wenn die Tröpfchen deutlich kleiner sind als $1 \mu\text{m}$, ist eine Korrektur für den Dampf- und Wärmetransport erforderlich. Dafür wird die Fuchs-Korrektur (f_F) gemäß Gleichung (10) nach Davies [14] verwendet, wobei Kn nach Gleichung (11) ermittelt wird.

$$f_F = \frac{1 + Kn}{1 + 1,71 Kn + 1,333 Kn^2} \quad (10)$$

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (11)$$

Es bedeuten:

f_F Fuchs-Korrekturfaktor (dimensionslos)
 Kn Knudsen-Zahl (dimensionslos)
 λ Mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle in μm

Eine zweite Korrektur, die Kelvin-Korrektur, ist notwendig, um die Krümmung der Tröpfchenoberfläche zu berücksichtigen (siehe Gleichung (12)). Der Dampfdruck an der Tröpfchenoberfläche erhöht sich dadurch um den Faktor f_K .

$$f_K = \exp\left(\frac{4\sigma_p \cdot M_p}{R \cdot T \cdot \rho_p \cdot d_p}\right) \quad (12)$$

Es bedeuten:

f_K Kelvin-Korrekturfaktor (dimensionslos)
 σ_p Oberflächenspannung der Partikelflüssigkeit in kg/s^2
 M_p Molekulargewicht der Partikelflüssigkeit in g/mol
 R allgemeine Gaskonstante = $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 T absolute Temperatur in K

2.2 Parameter, die das Partikel/Dampf-Verhältnis beeinflussen

Die Parameter, die das Partikel/Dampf-Verhältnis beeinflussen, werden im Folgenden auf Basis der Arbeiten von Dragan und Karg [6, 11] exemplarisch dargestellt.

2.2.1 Einfluss der Flüchtigkeit eines Stoffes

In Abhängigkeit von der stoffspezifischen Flüchtigkeit (Dampfdruck) eines Stoffes sind die Lebensdauern von Einzelpartikeln mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ (z. B. für n-Alkane wie n-Dodecan mit einem Siedepunkt von $216\ ^\circ\text{C}$ bis Eicosan mit einem Siedepunkt von $343\ ^\circ\text{C}$) von 0,01 bis 100 Sekunden möglich. Die in Abbildung 2 dargestellte Simulation zeigt, dass mit Erhöhung der Kettenlänge um zwei Kohlenstoffatome, die Lebensdauer eines Partikels ungefähr um den Faktor 10 verlängert wird. Das bedeutet, dass Aerosole aus schwerer flüchtigen Stoffen erheblich länger im kondensierten Zustand verweilen können.

2.2.2 Einfluss der Temperatur

Der Dampfdruck eines Stoffes oder Stoffgemisches wird erheblich von der Umgebungstemperatur beeinflusst. Dies führt bei steigender Temperatur zu einer höheren Sättigungskonzentration. Beispielsweise verdoppelt sich der Dampfdruck von n-Hexadecan bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf $26,5\ ^\circ\text{C}$. Damit ergeben sich unterschiedliche Verdunstungszeiten für dieselben Aerosolteilchen, wie in Abbildung 3 dargestellt ist.

2.2.3 Variation der Partikelmasse bei unterschiedlichen Temperaturen

Das Partikel/Dampf-Verhältnis eines Aerosols kann in Abhängigkeit von der Temperatur stark variieren. So konnte mittels Versuchen gezeigt werden, dass je nied-

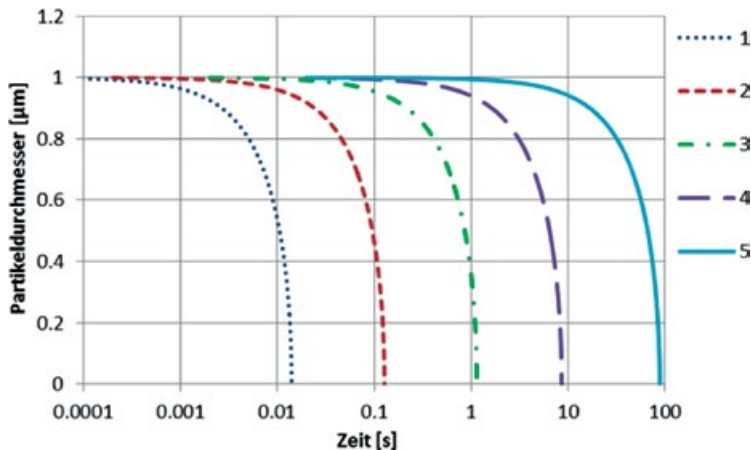


Abb. 2 Modellrechnung zur Verdunstung verschiedener n-Alkan-Partikel mit $1\ \mu\text{m}$ Anfangsdurchmesser bei $25\ ^\circ\text{C}$ und ungesättigter Gasphase (1: Dodecan, 2: Tetradecan, 3: Hexadecan, 4: Octadecan, 5: Eicosan)

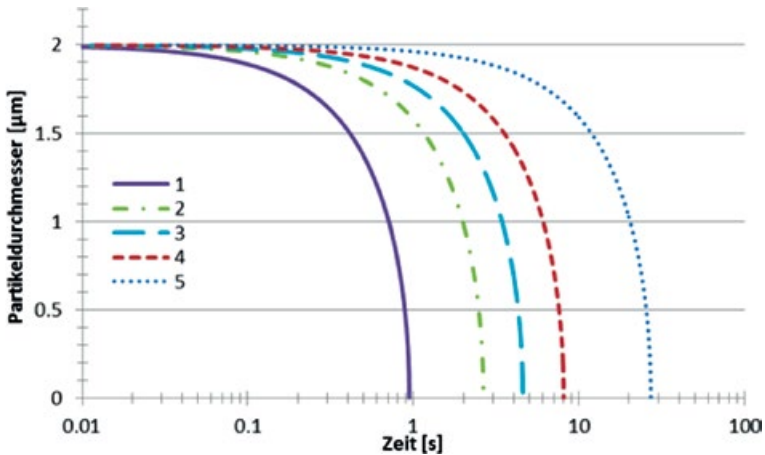


Abb. 3 Modellrechnung zum Verdunstungsverlauf von n-Hexadecan-Partikeln mit einem Anfangsdurchmesser von 2 µm bei Temperaturen von 10 bis 40 °C (Verdunstung bei: 1: 40 °C; 2: 30 °C; 3: 25 °C; 4: 20 °C; 5: 10 °C)

riger die Temperatur, desto geringer ist auch der Dampfanteil und umgekehrt. In einer Versuchsreihe wurde ein frisch generiertes Aerosol von n-Hexadecan mit einer Gesamtkonzentration von ca. 19 mg/m³ in einem Flugrohr unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt. Abbildung 4 zeigt das Ergebnis der Veränderung der Partikelmassenkonzentration (schwarze Linie) im Flugrohr zu Beginn und nach drei Sekunden Aufenthalt (schwarze gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur (graue Linie). Nach einer Flugzeit von drei Sekunden bei einer Temperatur von 11 °C beträgt der Dampfanteil ca. 10 %. Durch Steigerung der Temperatur von 11 °C auf ca. 35 °C erhöht sich der Dampfanteil auf 80 %, wohingegen der Partikelanteil sich von 90 % auf 20 % verringert. In Bezug auf die nach drei Sekunden verdunstete Partikelmassenkonzentration bedeutet dies, dass die Dampfkonzentration bei einer Temperatur von 15 °C ca. 2 mg/m³ beträgt und bei weiterer Erhöhung der Temperatur deutlich ansteigt; bei 25 °C beträgt die Dampfkonzentration ca. 5 mg/m³ und bei 30 °C ca. 7 mg/m³.

2.2.4 Einfluss des Partikeldurchmessers

Bei einem vorgegebenen Gesamtpartikelvolumen haben kleine Partikel eine höhere Gesamtoberfläche als größere. Da der Verdunstungsfluss pro Flächeneinheit konstant bleibt, während der Quotient aus Oberfläche und Volumen mit fallender Partikelgröße zunimmt, verdunsten selbst bei einer anfänglich identischen Partikelmassenkonzentration kleinere Partikel wesentlich schneller. In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit der Partikelverdunstung von der Teilchengröße dargestellt.

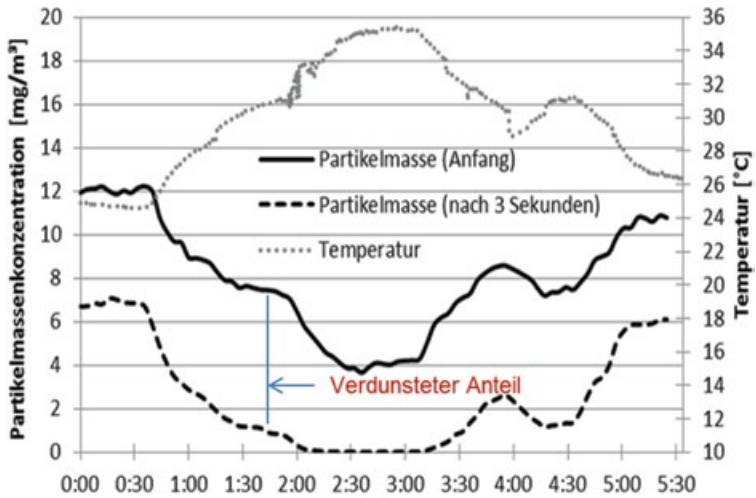
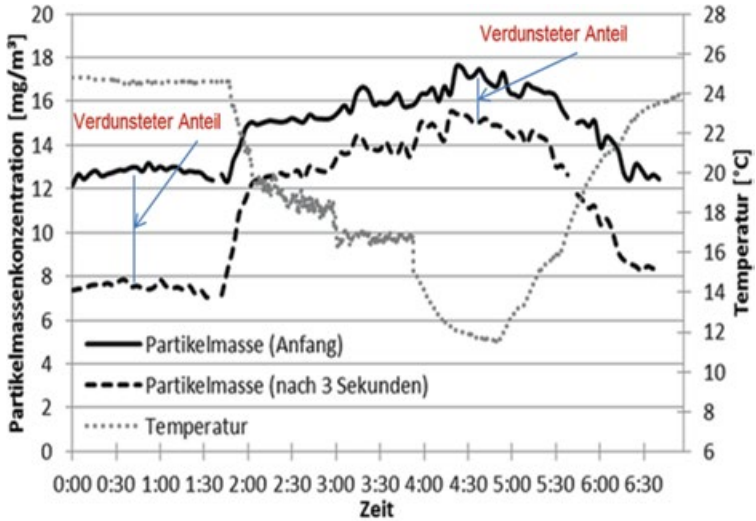


Abb. 4 Verhalten der Partikelmassenkonzentration eines n-Hexadecan-Aerosols in Abhängigkeit von der Temperatur

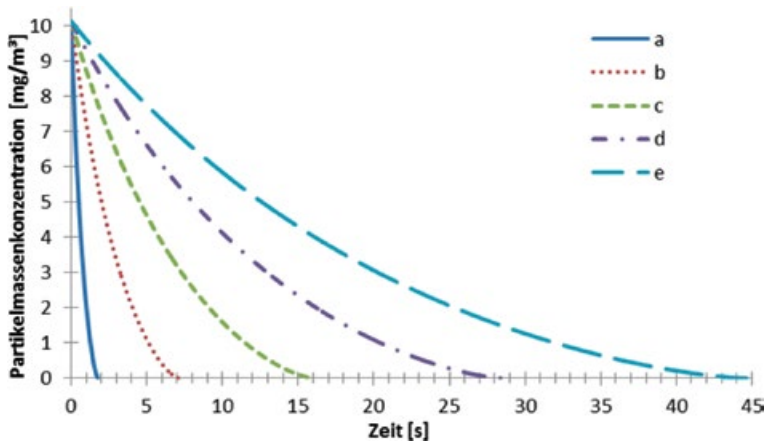


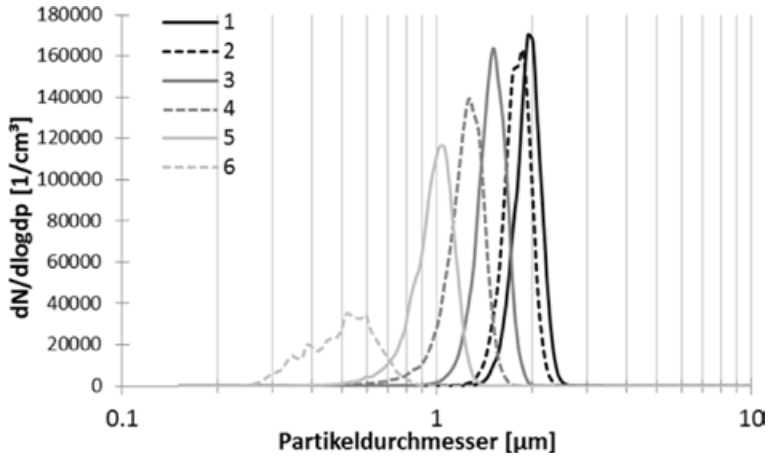
Abb. 5 Modellrechnung zum dynamischen Verdunstungsverlauf eines n-Hexadecan-Aerosols mit identischer Anfangskonzentration bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern (a: 1 µm; b: 2 µm; c: 3 µm; d: 4 µm; e: 5 µm) bei 25 °C

Dieser Effekt konnte auch hinsichtlich der Verteilung der Partikelgrößen experimentell ermittelt werden. Abbildung 6 zeigt, dass nach einem Aufenthalt von drei Sekunden in einem Flugrohr [11] die 1 µm-Partikeln deutlich schneller schrumpfen als solche mit einem Durchmesser von 2 µm (Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Durchmessern).

2.2.5 Einfluss der Partikelanzahlkonzentration

Die Verdunstung von Aerosolpartikeln kann zu einer erheblichen Masseübertragung von Partikeln in die Dampfphase führen, wodurch die Dampfphase zunehmend gesättigt wird. Mit steigender Dampfkonzentration in der Luft verringert sich der Verdunstungsfluss, wobei die Lebensdauer der Partikel verlängert wird. Ist jedoch die Sättigungskonzentration in der Dampfphase erreicht, dann hat sich der Gleichgewichtszustand eingestellt und die Partikelgröße bleibt konstant.

Die Lebensdauer eines Partikels verlängert sich deutlich, wenn ein nennenswerter Masseanteil in Partikelform hinzugefügt wird. In Abbildung 7 ist der Einfluss einer erhöhten Partikelanzahl auf die Verdunstungsdynamik in einem begrenzten Luftvolumen dargestellt. In diesem Beispiel beträgt die Lebensdauer eines einzelnen Hexadecan-Tröpfchens mit einem Durchmesser von 1 µm etwa eine Sekunde. Bis zu einer Konzentration von 45 000 Partikeln pro cm^3 steigt die Lebensdauer auf ca. 7 Sekunden an. Bei einer noch höheren Konzentration (>50 000 Partikel pro cm^3) wird die Sättigungsdampfdruckkonzentration erreicht, was bedeutet, dass die Partikel nicht mehr weiter verdampfen können und als geschrumpfte Tröpfchen in der Luft verbleiben.



- 1 2 µm-Partikel nach 1 Sekunde
- 2 2 µm-Partikel nach 4 Sekunden
- 3 1,5 µm-Partikel nach 1 Sekunde
- 4 1,5 µm-Partikel nach 4 Sekunden
- 5 1 µm-Partikel nach 1 Sekunde
- 6 1 µm-Partikel nach 4 Sekunden

Abb. 6 Partikelgrößenverteilung bei der Verdunstung von n-Hexadecan-Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern und Verweilzeiten bei 25 °C

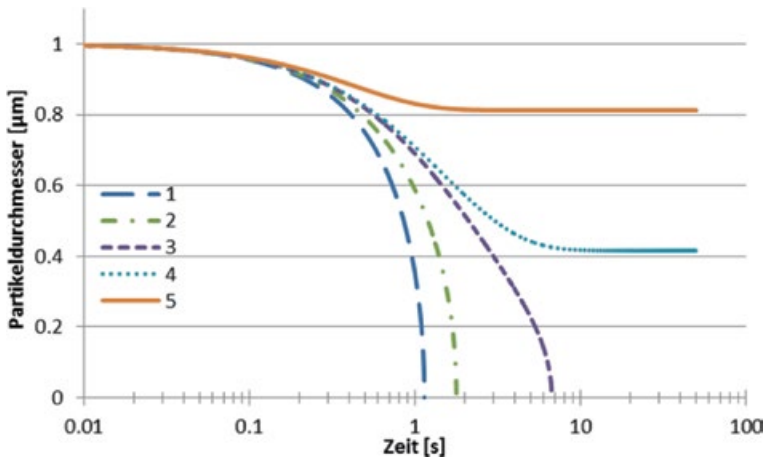


Abb. 7 Modellrechnung zur Verdunstung von n-Hexadecan-Partikeln in Abhängigkeit der Partikelanzahlkonzentration in [Partikel/cm³] (1: 1; 2: 25 000; 3: 45 000; 4: 50 000; 5: 100 000)

2.3 Schlussfolgerungen

Modellrechnungen und Messungen mit monodispersen Tröpfchenaerosolen zeigen, dass Stoffe mit Siedepunkten im Bereich von ca. 180 bis 350 °C je nach Tröpfchengröße unterschiedlich schnell verdunsten und die Verweildauer der Tröpfchen in der Luft nur wenige Sekunden bis zu mehreren Minuten betragen kann. Die Phasenzusammensetzung eines Aerosols verändert sich dabei mit der Verweildauer im Probenraum, d. h. das Massenverhältnis von Dampf zu Partikel bleibt nicht konstant. Das bedeutet, dass bei der Probenahme nur eine gemeinsame Sammlung von Dampfphase und Partikelphase gewährleistet, ob die Arbeitsplatzkonzentration eines derartigen Stoffes korrekt erfasst wird. Es ist somit nicht möglich, die Konzentration eines Stoffes mit den oben beschriebenen Eigenschaften am Arbeitsplatz durch eine getrennte Erfassung von Partikel- und Dampfphase zu bestimmen.

3 Wirkungen von Dampf und Partikeln bei Inhalation

Bei Stoffen, die gleichzeitig als Dampf und Partikel auftreten können, weisen die Partikel in der Regel ein höheres lokales toxisches Potential auf als die Dämpfe. Gründe dafür können eine höhere Deposition und Retention im Atemtrakt sein sowie eine hohe lokale Konzentration um die deponierten Partikel.

3.1 Stoffe mit systemischer Wirkung

Stoffe mit systemischer Wirkung sind in der MAK- und BAT-Werte-Liste [15] mit der Kurzzeitwertkategorie II gekennzeichnet. Falls für die Festlegung eines MAK-Wertes systemische Wirkungen als kritisch angesehen werden, ist es gerechtfertigt, von einer gleichen Wirkstärke von Dampf und Partikel auszugehen, wobei allerdings mögliche Unterschiede bei der Deposition und der Retention im Atemtrakt von Dampf und Partikel vernachlässigt werden. Der MAK-Wert gilt dann für die Summe aus Dampf und Partikel (einatembare Fraktion).

3.2 Stoffe mit lokaler Wirkung

Stoffe mit lokaler Wirkung sind in der MAK- und BAT-Werte-Liste [15] mit der Kurzzeitwertkategorie I gekennzeichnet. Falls für die Festlegung eines MAK-Wertes lokale Wirkungen als kritisch angesehen werden, ist die Situation schwieriger. In toxikologischen Inhalationsstudien bei der Prüfung von Aerosolen (Stäube oder Nebel), die nach OECD-Prüfrichtlinien durchgeführt werden, wird eine alveolengängige Fraktion verwendet, um sicherzustellen, dass der Stoff auch die Lunge als potenzielles Zielorgan erreicht. Falls sich die Lunge tatsächlich als Zielorgan erwiesen hat, wird der MAK-Wert für die alveolengängige Fraktion ausgewiesen. Für den Fall, dass jedoch nicht die Lunge sondern der obere Atemtrakt das Zielorgan darstellt, wird der MAK-Wert für die einatembare Fraktion festgelegt.

Bei manchen Stoffen folgt aus Ergebnissen von Tierstudien, dass Partikel eine stärkere Wirkung hervorrufen als Dampf. Es kann daher angenommen werden, dass Partikel – im Gegensatz zu Dampf – nach Impaktierung an den Geweben des Respirationstraktes nicht mehr abgeatmet werden. Während sich der Dampf relativ gleichmäßig auf den Epithelien verteilt, kann es bei Partikeln zu hohen lokalen Konzentrationen kommen. In solchen Fällen kann ein MAK-Wert nur für die Dampfphase festgelegt werden oder es werden für die Partikel- und Dampfphase getrennte Grenzwerte abgeleitet (siehe nachfolgende Beispiele). Das ausgeprägt dynamische Verhalten von Partikel/Dampf-Gemischen macht eine gesonderte Betrachtung jedoch schwierig.

3.3 Beispiele

N-Ethyl-2-pyrrolidon [16, 17]

Aufgrund des Dampfdrucks von 18 Pa für *N*-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) bei 20 °C ergibt sich eine Dampfsättigungskonzentration von ca. 840 mg/m³. Für NEP wurde ein MAK-Wert von 5 mL/m³ (ppm) bzw. 23 mg/m³ (bezogen auf die lokale Wirkung) nur für die Dampfphase festgelegt, da aus Daten aus Tierstudien abzuleiten ist, dass Tröpfchen eine stärkere lokale Wirkung auf die Nasenschleimhaut hervorrufen als der Dampf.

Der MAK-Wert wurde aus Ergebnissen einer 90-Tage-Studie an Ratten abgeleitet, in der Konzentrationen an NEP von 30, 60 und 200 mg/m³ eingesetzt wurden. NEP lag dabei ausschließlich als Dampf vor; Partikel waren messtechnisch nicht nachweisbar. Dagegen konnte bei Konzentrationen von 80, 200 und 400 mg/m³ in einer vorgeschalteten 28-Tage-Studie ein geringer Partikelanteil nachgewiesen werden. Die Ableitung des MAK-Wertes erfolgte für den Dampf ausgehend von der No-Effect-Konzentration von 60 mg/m³. Bei der nur geringfügig höheren Konzentration von 80 mg/m³ in der 28-Tage-Studie waren trotz kürzerer Expositionsdauer noch Effekte an der Nasenschleimhaut der Tiere nachweisbar. Bei einer Konzentration von 200 mg/m³ waren in der 28-Tage-Studie klinische Reizwirkungen bei den Tieren sichtbar, nicht dagegen bei 200 mg/m³ in der 90-Tage-Studie. Als Grund für diese diskrepanten Ergebnisse ist anzunehmen, dass der Partikelanteil für die lokalen Wirkungen verantwortlich ist.

Ein MAK-Wert für den Partikelanteil konnte nicht abgeleitet werden. Im Fall von NEP ist daher die Messung der Summe aus Dampf und Partikel aus toxikologischer Sicht eigentlich nicht zielführend, da in der Summenkonzentration von 23 mg/m³ Partikel enthalten sein können und somit nicht sicher ist, dass bei Einhaltung dieser Konzentration lokale Effekte ausgeschlossen sind. Da die adversen Effekte bei 80 mg/m³ auftraten, aber mit abnehmender Konzentration in der Luft das Verhältnis zwischen Dampf und Partikel noch weiter zum Dampf hin verschoben wird, ist bei Konzentrationen in Höhe des MAK-Wertes das Auftreten von Aerosolen im Gleichgewicht geringer und dementsprechend auch die Gefahr einer gesundheitlich adversen Wirkung nicht gegeben. Aus diesem Grund erscheint eine Messung der Summe aus Dampf und Partikel hinreichend.

Di-n-butylphthalat [18]

Für Di-n-butylphthalat (DnBP) wurde der MAK-Wert anhand der Dampfsättigungskonzentration von 1 mg/m^3 (aus dem Dampfdruck von $9,7 \times 10^{-5} \text{ hPa}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet) auf $0,05 \text{ mL/m}^3$ (ppm) bzw. $0,58 \text{ mg/m}^3$ festgesetzt. Es ist zu vermuten, dass der entscheidende adverse Effekt durch die Impaktierung von Partikeln am Larynx und der Nase zustande kommt. Mit der Festlegung des MAK-Wertes auf $0,58 \text{ mg/m}^3$ sollte sichergestellt sein, dass keine Partikel bzw. Tröpfchen am Arbeitsplatz auftreten. Der MAK-Wert liegt jedoch nur geringfügig unter der niedrigsten eingesetzten und als LOAEC (Lowest Observable Adverse Effect Concentration) bewerteten Aerosol-Konzentration von $1,18 \text{ mg/m}^3$. Die Einhaltung des Grenzwertes als Summe aus Dampf und Partikel für DnBP kann damit negative gesundheitliche Effekte nicht sicher ausschließen, weil der eigentlich kritische Partikelanteil bei Ermittlung der Summe nicht bekannt ist.

Anmerkung:

Untersuchungen zum Partikel/Dampf-Verhältnis von DnBP-Aerosolen in einem Flugrohr zeigten, dass bei einer Konzentration von ca. $1,2 \text{ mg/m}^3$ (zweifacher MAK-Wert) bei Raumtemperatur nur ein geringer Anteil an Dampf vorlag, während bei Erhöhung der Temperatur ($35 \text{ }^\circ\text{C}$) der Dampfanteil auf ca. 30 % anstieg (siehe Methode 3 zu „Phthalaten“ 2017)

Mit Wasserstoff behandelte leichte Erdöldestillate [19]

Für „mit Wasserstoff behandelte leichte Erdöldestillate“ (Sdp. $150 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_9\text{-C}_{16}$) wurden getrennte MAK-Werte für die Dampf- und Partikelfraktion festgelegt. Der MAK-Wert für die Dampfphase wurde zur Vermeidung von ZNS-Wirkungen auf 50 mL/m^3 (ppm) bzw. 350 mg/m^3 festgesetzt. In Tierstudien mit dem Militär-Treibstoff JP-8 (Jet Propellant 8) ($\text{C}_9\text{-C}_{16}$) wurden bei Dampfkonzentrationen bis 1000 mg/m^3 keine lokalen Wirkungen an der Lunge von Ratten festgestellt, während mit aerosolisiertem JP-8 (Sdp. $150 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$) bereits bei deutlich niedrigeren Konzentrationen erste Hinweise auf Schäden an der Lunge von Mäusen und Ratten beobachtet werden konnten. Ein MAK-Wert konnte jedoch aus diesen Daten nicht abgeleitet werden. Da sich für die Partikelphase mit der Lunge ein anderes Zielorgan zeigte als für Dämpfe, wurde der MAK-Wert für die Partikelfraktion für „mit Wasserstoff behandelte leichte Erdöldestillate“ auf 5 mg/m^3 A festgesetzt; analog zum pharmazeutischen Weißöl (Zielorgan ist hier die Lunge) [20]. Der MAK-Wert für Weißöl wurde anhand einer, mit einem Mineralöl-Aerosol ($\text{C}_{25}\text{-C}_{30}$) durchgeführten, Studie festgelegt und auf die Partikelfraktion für „mit Wasserstoff behandelte leichte Erdöldestillate“ übertragen, da die Lunge als Zielorgan von Kohlenwasserstoffen in der Partikelphase plausibel ist. Die Gründe für die unterschiedliche Toxizität der Dampf- und Partikelphase von langkettigen Kohlenwasserstoffen an der Lunge sind nicht bekannt. In Mineralölen ist die Anzahl an Kohlenstoffatomen der einzelnen Inhaltsstoffe > 16 . Des Weiteren verfügen sie über einen geringen Dampfdruck, so dass der Partikelanteil der Aerosole im Vergleich zu den Aerosolen von „mit Wasserstoff behandelten leichten Erdöldestillaten“ verlustfrei gemessen werden kann. Es hat sich gezeigt, dass in der Partikelphase von aerosolisiertem JP8 (ca. 1600 mg/m^3) nur

Aliphaten mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen von $C > 12$ nachweisbar sind [21]. Daher ist anzunehmen, dass die Toxizität der Aerosole von Treibstoff JP8 von Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von C_{12} - C_{16} herrührt. Diese reichern sich in der Partikelphase an, während gleichzeitig ihre Konzentration in der Dampfphase abnimmt [22]. Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks der C_{12} - C_{16} -Kohlenwasserstoffe kann deren Partikelanteil derzeit nicht zuverlässig gemessen werden. Diese Problematik spielt jedoch nur an Arbeitsplätzen eine Rolle, an denen es zu Expositionen gegenüber aerosolisierten Kohlenwasserstoffen kommt. An solchen Arbeitsplätzen könnte die Summe aus Dampf und Partikeln gemessen werden mit der Maßgabe, dass die Summenkonzentration nicht größer als 50 mg/m^3 sein darf, da bei aerosolisiertem Jet Fuel S8 (Sdp. $127 - 288 \text{ }^\circ\text{C}$) und JP-8 der Partikelanteil etwa 10 % (5 – 16 %) betrug [21, 23]. Die Teilchen waren dabei alveolengängig.

Anmerkung:

Die o. g. Beispiele implizieren, dass das Ziel einer Messung von Stoffen, die in der Luft am Arbeitsplatz gleichzeitig als Dampf und Partikel vorliegen können, eine genaue Erfassung von Dampf- und Partikelanteil beinhalten sollte. Dies ist jedoch wegen der speziellen physikalischen Eigenschaften solcher Stoffe messtechnisch nicht möglich.

- Aufgrund des dynamischen Verhaltens ist nur die Messung der Summe aus Dampf- und Partikelanteil zuverlässig durchführbar, wenn der Partikelanteil in seiner Gesamtheit als einatembare Fraktion erfasst wird.
- Für Stoffe, die gleichzeitig als Dampf und Partikel auftreten können, sind Grenzwerte, die für ausschließlich eine Phase (Dampf oder Partikel) aufgestellt wurden, messtechnisch nicht abbildbar.
- Für Stoffe, die gleichzeitig als Dampf und Partikel auftreten können, sind Grenzwerte, die für eine bestimmte Partikelfraktion (thorakal oder alveolengängig) aufgestellt wurden, die nur einen Teil der gesamten Partikelfraktion darstellt, messtechnisch nicht abbildbar.

4 Regelwerk

Für die Bestimmung von Partikel/Dampf-Gemischen sind sowohl normative als auch im Technischen Regelwerk befindliche Vorgaben einzuhalten. Dies gilt für alle Stoffe, die sowohl in der MAK- und BAT-Werte-Liste [15] als auch in der TRGS 900 [24] mit dem Zusatz versehen sind, dass der Stoff gleichzeitig als Dampf und Partikel vorliegen kann. Dieser Zusatz wurde bei allen Stoffen mit einem Dampfdruck im Bereich von 100 bis $0,001 \text{ Pa}$ bzw. mit einem Siedepunkt im Bereich von ca. 180 bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgenommen. Die Partikelphase ist dabei grundsätzlich als einatembare Staubfraktion gemäß DIN EN 481 [25] zu erfassen.

Im Technischen Regelwerk wird bei Stoffen – die gleichzeitig in der Dampf- und Partikelphase auftreten können – verlangt, dass die Summe aus diesen beiden Phasen zu bestimmen ist und mit dem entsprechenden AGW oder einem anderen heranzuziehenden Beurteilungsmaßstab zu bewerten ist.

Anmerkung:

Bei der Ableitung geeigneter Schutzmaßnahmen kann es hilfreich sein, beide Phasen getrennt zu bestimmen.

4.1 Normative Verweise

Werden Arbeitsplatzmessungen zur Ermittlung der Exposition gegenüber Stoffen durchgeführt, die als Partikel/Dampf-Gemische auftreten, so müssen die eingesetzten Verfahren die Leistungsanforderungen entsprechend DIN EN 13936 [26] erfüllen. Daneben gelten ebenso die Anforderungen an die Probenahmevorrichtung und Sammelmedien zur Erfassung der Dampf- und Partikelphase, die in den entsprechenden Kapiteln dieser Methodensammlung beschrieben sind [27].

Darüber hinaus muss die Wiederfindung des Messverfahrens, die aus den kombinierten Ergebnissen des Sammelsubstrats für luftgetragene Partikel und des Sammelsubstrats für Dampf ermittelt wurde, mindestens 90 % betragen.

Für die erweiterte Messunsicherheit des gesamten Messverfahrens, einschließlich der Messung von luftgetragenen Partikeln und Dampf, müssen die Anforderungen nach DIN EN 482 Tabelle 1 [28] erfüllt sein. Werden die Arbeitsplatzmessungen in explosionsgefährdeten Bereichen durchgeführt, müssen die in der DIN EN 50014 [29] festgelegten Anforderungen erfüllt sein.

4.2 Technisches Regelwerk für Gefahrstoffe

Die Probenahme von Partikel/Dampf-Gemischen kann sowohl personengetragen als auch ortsfest erfolgen. Es ist jedoch entsprechend der TRGS 402 [30] eine personengetragene Probenahme zu bevorzugen.

Um auch für Partikel/Dampf-Gemische eine möglichst umfassende und repräsentative Beurteilung einer Expositionssituation zu gewährleisten, sind die in der TRGS 402 [30] sowie der DIN EN 689 [31] beschriebenen Anforderungen und Vorgehensweisen einzuhalten. Dadurch wird sichergestellt, dass eine objektive Beurteilung der Tätigkeiten durch den Vergleich der ermittelten Konzentrationen an Partikel/Dampf-Gemischen und den entsprechenden Beurteilungsmaßstäben erfolgt. Messstrategisch können Arbeitsplatzmessungen von Partikel/Dampf-Gemischen verschiedenen Zielstellungen dienen, wie z. B.:

- Expositionsmessungen (Schichtmittel-, Kurzzeit-, Kontrollmessungen)
- Messungen im ungünstigsten Fall (worst case-Messungen)
- Messungen an der Emissionsquelle
- sonstige Messungen

Bei der Planung einer Messung ist besonders darauf zu achten, dass sich tätigkeitsbedingt (siehe Abschnitt 6) Änderungen bezüglich der zeitlichen und räumlichen Verteilung von Stoffen zwischen der Dampf- und Partikelphase ergeben, die die Beurteilung der Exposition zusätzlich erschweren können. Dementsprechend ist eine umfangreiche Dokumentation der Probenahmebedingungen und der durch-

geführten Tätigkeiten zwingend erforderlich. Dazu gehört insbesondere die Berücksichtigung, dass

- sich die Beschäftigten während der Probenahme an unterschiedlichen Orten aufhalten, wodurch sich unterschiedliche Expositionsmuster bezüglich der Partikel/Dampf-Gemische deutlicher bemerkbar machen können, als dies bei einer Exposition gegenüber nur Dämpfen oder Partikeln der Fall sein kann.
- die Konzentration und die Verteilung zwischen den Phasen signifikant vom Abstand zur Emissionsquelle abhängt.
- die lokale Konzentration der Dampf- und der Partikelphase in unterschiedlichem Maße durch Luftströmungen beeinflusst wird.

5 Probenahme von Partikel/Dampf-Gemischen: Beispiele für Probenahmesysteme

Für die Probenahme von Stoffen, die in der Luft am Arbeitsplatz gleichzeitig als Dampf und Tröpfchen oder als Dampf und Feststoff auftreten können, werden aktive Sammelverfahren eingesetzt. Dabei werden Probenahmesysteme eingesetzt, die eine simultane Erfassung der einatembaren Fraktion nach DIN EN 481 [25] und der Dämpfe gewährleisten. In diesen Probenahmesystemen werden in der Regel zunächst die Partikel abgeschieden und im Anschluss daran die Dämpfe adsorbiert.

Die Anforderungen an Probenahmesysteme zur Erfassung von Partikel/Dampf-Gemischen sind in der DIN EN 13936 [26] definiert. Unabhängig davon muss das Messverfahren die Anforderungen nach DIN EN 482 erfüllen sowie – sofern zutreffend – ebenso den Normen DIN EN 1076 [32], DIN EN 13205-1 [33] und DIN EN 13890 [34] entsprechen. Die für die aktive Probenahme eingesetzten Pumpen haben die Anforderungen nach DIN EN ISO 13137 [35] zu erfüllen. Dabei ist zu beachten, dass durch die serielle Anordnung der Sammelphasen ein erhöhter Gegendruck auftreten kann. Im Folgenden werden Probenahmesysteme vorgestellt und beschrieben, die für Messungen an der Person konstruiert wurden (personengetragene Probenahme). In Tabelle 2 sind Beispiele für Probenahmesysteme für die Sammlung von Partikel/Dampf-Gemischen aufgeführt.

5.1 Probenahmesysteme mit einer Sammelphase

Probenahmesysteme mit einer Sammelphase basieren in der Regel auf chemischen Reaktionen. Dämpfe und Partikel werden hier gemeinsam auf einer Sammelphase abgeschieden. Geeignet sind z. B. Waschflaschen mit einer Absorptionslösung oder imprägnierte Filter.

5.1.1 Absorber B 70

Der Absorber B 70 [36, 37] ist eine Waschflasche, die bei einem Volumenstrom von 70 L/h Gase und Dämpfe sowie die E-Staub-Fraktion von Tröpfchenaerosolen und

340 Air Monitoring Methods

Tab. 2 Typen von Probenahmesystemen für die Sammlung von Partikel/Dampf-Gemischen

Probenahmekopf	Volumenstrom [L/min]	Volumenstrom [L/h]	DFG-Methode
GSP [36]	0,5; 1; 2; 3,5; 10	30; 60; 120; 210; 600	Methode 2 zu „Lackaerosolen“ 2003
GSP mit imprägniertem Filter	1,0	60	Methode 1 zu „Alkanolaminen“ 2000
AMS	3,5	210	Methode 3 zu „Lackaerosolen“ 2003
GGP [37, 38]	3,5	210	Methode „Kühlschmierstoffe und komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische, nichtwassermischbar – Aerosole und Dämpfe“ 2014
GGP [38]	1,0	60	Methode 3 zu „Phthalaten“ 2017
GGP-U [37]	0,5; 1	30; 60	Methode „Butylhydroxytoluol“ 2009
GGP-Mini [9, 37]	0,066; 0,333; 0,5	4; 20; 30	Benzylalkohol Meth.-Nr. 1 (<i>im Druck</i>) 2-Phenoxyethanol Meth.-Nr. 1 (<i>im Druck</i>) Glykole Meth.-Nr. 1 (<i>im Druck</i>) Glykolester und -ether Meth.-Nr. 1 (<i>im Druck</i>)
GSP-Kopf mit Adsorptionsröhrchen Absorber B 70 [36, 37]	2,0	120	Methode 3 zu „Chlorierte Biphenyle (PCB)“ 2014
SILPP: Filterkassette und Passivsammler vom Typ „ATD“	2,5 ¹⁾	150	Methode 1 zu „Lackaerosolen“ 2000

1) Abhängig vom Öffnungsdurchmesser der verwendeten Kassette

Stäuben sammelt (siehe Abbildung 8). Die Absorptionsflüssigkeit ist auf die zu erfassenden Stoffe und Stoffgemische anzupassen.

5.1.2 Probenahmekopf GSP mit imprägniertem Filter

Zur Erfassung von einatembaren Aerosolen wurde der Probenahmekopf GSP entwickelt [36]. In Abbildung 9 ist der schematische Aufbau des GSP-Kopfes dargestellt. Zur Probenahme von Dampf/Partikel-Gemischen kann in die Filterkassette ein imprägnierter Filter eingesetzt werden. Die Imprägnierung ist den zu erfassenden Stoffen und Stoffgemischen anzupassen.



Abb. 8 Absorber B 70



Abb. 9 Schematischer Aufbau des GSP Probenahmekopfes

5.2 Probenahmesysteme mit mehreren Sammelphasen

Probenahmesysteme mit mehreren Sammelphasen basieren in der Regel auf Filtration und Adsorption. Dabei werden die Dämpfe und Partikel auf zwei oder mehreren Sammelphasen abgeschieden. Geeignet sind z. B. serielle Anordnungen aus Filter und Adsorptionsröhrchen. So werden Partikel auf dem Filter abgeschieden, während Dämpfe an dem nachgeschalteten Adsorbens adsorbiert werden.

Im weiteren Verlauf der Probenahme können die gesammelten Partikel – in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck – teilweise oder sogar vollständig verdampfen.

Die Dämpfe werden dann ebenfalls an dem nachgeschalteten Adsorbens abgeschieden. Die nach Beendigung der Probenahme analytisch bestimmten Partikel- und Dampfanteile spiegeln in der Regel nicht die am Arbeitsplatz vorhandenen Verteilungen wieder. Aus diesem Grund kann die Bewertung am Arbeitsplatz ausschließlich auf Basis der Summenkonzentration aus Dampf und Partikel erfolgen.

5.2.1 Probenahmesystem GGP/GGP-U (E-Staub-/Gas-Probenahme)

Das Probenahmesystem GGP ist geeignet für den personengetragenen Einsatz zur Messung von luftgetragenen Stoffen am Arbeitsplatz, die sowohl partikulär als auch dampfförmig auftreten (z. B. Mineralöle, Lackaerosole und Kühlschmiermittel). Hinter dem Erfassungskegel ist eine Filterkassette positioniert, die als Staub-erfassungselement mit geeignetem Filtermaterial (37-mm-Filter) ausgestattet ist. Es folgt eine Kartusche, die mit einem geeigneten Adsorptionsmittel gefüllt ist. Das GGP-System ist standardmäßig für einen Volumenstrom von 3,5 L/min ausgelegt. Andere Volumenströme sind unter Berücksichtigung der Strömungswiderstände des Gesamtsystems mit geeigneten Erfassungskegeln möglich (siehe Tabelle 2). Bei der Probenahme werden partikulär und dampfförmig vorkommende Stoffe gleichzeitig entsprechend der Gesamtstaubdefinition erfasst und zunächst auf dem Filter abgeschieden. Vom Filter können die Partikel mit der Zeit vollständig oder teilweise verdunsten, so dass sie in der nachgeschalteten Kartusche am Adsorbens adsorbiert werden. Dabei ist das Adsorbens dem jeweiligen Analyten anzupassen. In Abbildung 10 ist das GGP-System schematisch dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Probenahmekopf GSP zu verwenden und diesen mit einem geeigneten Schlauchmaterial mit handelsüblichen – bereits



Abb. 10 Schematischer Aufbau des GGP-Systems mit Glas- oder Kunststoffkartusche zur Aufnahme von Adsorbens [38]



Abb. 11 Schematischer Aufbau des PGP-Systems (Personenbezogenes Gefahrstoff-Probenahmesystem) – GGP-U für E-Staub und Gas-Probenahme [37]

gefüllten – Glas- oder Stahlröhrchen zu verbinden. Hierbei ist bei der Wahl des Volumenstromes der Öffnungsdurchmesser des eingesetzten Erfassungskegels zu berücksichtigen.

Für geringere Probeluftvolumenströme ist das Probenahmesystem GGP-U ausgelegt. In Abhängigkeit vom Öffnungsdurchmesser des Erfassungskegels können beim GGP-U-System Luftproben mit Volumenströmen von 0,5 oder 1,0 L/min gezogen werden. In einem nachgeschalteten Zylinder, der anstelle der Kartusche existiert, können bis zu drei parallel geschaltete handelsübliche Typen von Adsorptionsröhrchen verwendet werden (siehe Abbildung 11). Dabei ist das Adsorbens dem jeweiligen Analyten anzupassen.

5.2.2 Probenahmekopf GGP-Mini

Das Probenahmesystem GGP-Mini wurde basierend auf Kenntnissen des GSP-Probenahmekopfes (Abbildung 9) entwickelt (siehe Abbildung 12). Für seinen Einsatz stehen drei unterschiedliche Erfassungskegel für Volumenströme von 0,066; 0,333 und 0,5 L/min zur Verfügung. Die Partikeln werden dabei auf 13-mm-Filtern abgeschieden, während die Dampfphase auf handelsüblichen Adsorptionsröhrchen gesammelt wird.

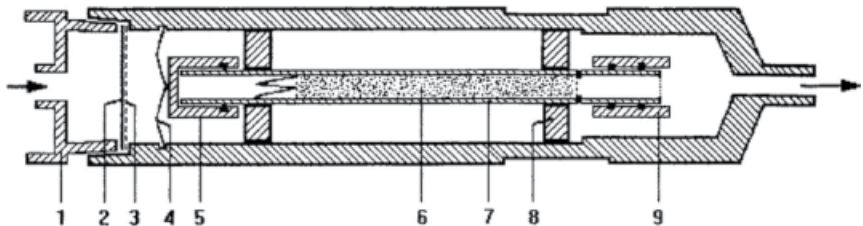
5.2.3 Probenahmesysteme für Lackaerosole

Lackaerosole sind Mehrstoffsysteme, bestehend aus Lacktröpfchen, festen Lackpartikeln sowie dampfförmigen Lösemitteln. Sie entstehen verfahrensbedingt bei

344 Air Monitoring Methods



Abb. 12 Schematische Darstellung des Probenahmesystems GGP-Mini [37]



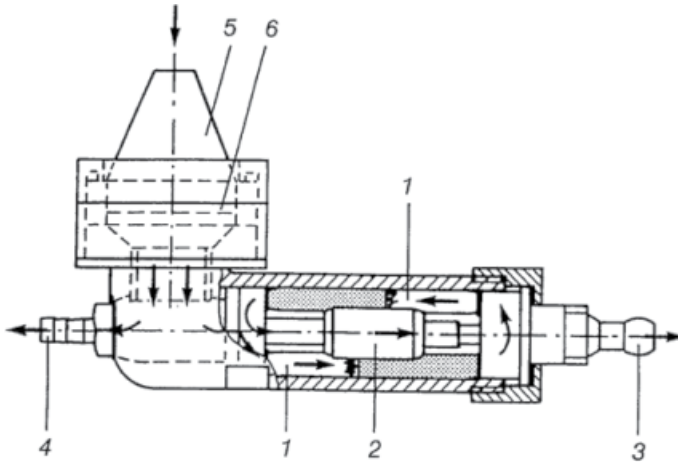
- | | | | |
|---|-----------------|---|---------------------------|
| 1 | Probenahmekopf | 6 | Adsorbens |
| 2 | Glasfaserfilter | 7 | Thermodesorptionsröhrchen |
| 3 | Filterträger | 8 | sternförmige Halterungen |
| 4 | Spannfeder | 9 | Diffusionskappe |
| 5 | Verschlusskappe | | |

Abb. 13 Probenahmesystem für simultane Lösemittel/Partikelprobenahme (SILPP) (<http://www.patent-de.com/pdf/DE29707940U1.pdf>)

Spritzlackierarbeiten und treten je nach Art des eingesetzten Lacksystems und den Verarbeitungsbedingungen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz auf.

Probenahmesysteme zur Messung von Lackaerosolen müssen in der Lage sein, sowohl feste und flüssige Partikel als auch Lösemitteldämpfe in einem Arbeitsschritt zu sammeln. Um diese Forderung umzusetzen, wurde das Probenahmesystem „SILPP“ (Simultane Lösemittel- und Partikel-Probenahme) entwickelt (siehe Abbildung 13).

Zur Probenahme wird ein konditionierter Filter und ein ausgeheiztes Adsorptionsröhrchen vom Typ „ATD“ in den Probenahmekopf eingesetzt und arretiert. Das Adsorptionsröhrchen ist mit einer Passivsammelkappe bestückt. Während der Probenahme wird die zu untersuchende Luft durch das Probenahmesystem gesaugt, wobei luftgetragene Partikel auf dem Filter abgeschieden werden. Die partikulären Bestandteile des Lackaerosols werden dabei als einatembare Fraktion gemäß der DIN EN 481 [25] gesammelt. Nach Beendigung der Probenahme wird für ca. 5 Mi-



- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | Sammleröhrchen (Typ NIOSH 6 x 70 mm, Aktivkohle: 100/50 mg) | 2 | Adaptergehäuse für Sammleröhrchen in Serie |
| 3 | Pumpenanschluss für Adsorber, Volumenstrom: 0,5 L/min | 4 | Pumpenanschluss, Volumenstrom: 3 L/min |
| 5 | Erfassungskegel für 3,5 L/min | 6 | Universalaufnahme für Filterkassette |

Abb. 14 Schematische Darstellung des Messsystems AMS für Lackaerosole

nuten saubere Luft durch das Probenahmesystem gesaugt, damit das Lösemittel, das den abgeschiedenen Partikeln anhaftet vollständig verdunstet und durch Diffusion auf das nachgeschaltete Adsorptionsröhrchen gelangt, um dort gesammelt zu werden (Passivsammlung).

Ein weiteres Probenahmesystem zur simultanen Erfassung der Bestandteile von Lackaerosolen ist das Messsystems AMS für Lackaerosole (siehe Abbildung 14).

6 Arbeitsplätze, an denen Partikel/Dampf-Gemische auftreten können: Beispiele und Anwendungen

Bei einer Vielzahl von Tätigkeiten können Partikel/Dampf-Gemische auftreten. Dabei wird unterschieden, ob ein Stoff gleichzeitig als Dampf und Partikeln bzw. Tröpfchen vorliegt oder ob in den beiden Phasen unterschiedliche Stoffe auftreten. In Tabelle 3 sind Beispiele für derartige Tätigkeiten und entsprechende Arbeitsplätze aufgelistet. Die Freisetzung von Partikel/Dampf-Gemischen kann dabei gezielt (z. B. durch Versprühen) oder aber prozessbedingt durch Gasentwicklung und damit verbundenem Austreten von Stoffen geschehen (z. B. beim Aufladen von Bleiakku-

346 Air Monitoring Methods

Tab. 3 Beispiele für Tätigkeiten, bei denen Partikel/Dampf-Gemische am Arbeitsplatz auftreten können

Tätigkeiten	Beispiele	Stoffe	Branchen/Gewerke/Berufsgruppen
Reinigungsarbeiten	Oberflächenreinigung durch Wischen und Versprühen	Flüssige Reinigungsmittel, Tenside	Gesundheitswesen, Reinigungsgewerbe
	Abstrahlen von Oberflächen	Strahlmittel und Oberflächenbestandteile	Baugewerbe, Metallbearbeitung
Versprühen	Schädlingsbekämpfung	Insektizide	Schädlingsbekämpfer
	Pflanzenschutz	Pflanzenschutzmittel	Landwirtschaft, Gärtnereien
	Tierhaltung	Desinfektionsmittel z. B. Cyanamid, Dicyandiamid	Landwirtschaft, Tierzucht
Schaumanwendungen	Schädlingsbekämpfung	Rodentizide	Schädlingsbekämpfer
	Desinfektion	Desinfektionsmittel	Lebensmittelindustrie
Oberflächenbeschichtung	Galvanik	Anorganische Säuren, Metalle und ihre Verbindungen	Galvanikindustrie
	Spritzlackieren	Feste Pigmente, Lösemittel unterschiedlicher Flüchtigkeit	Maler, Lackierwerkstätten, Tischlerei, Möbelindustrie, Kfz-Produktion und Instandhaltung
	Aufrollen, Aufgießen	Bitumen	Straßenbau, Dachdeckerhandwerk, Bauwesen
	Streichen, Rollen	Farben, Lacke	Malerhandwerk
	Imprägnierung von Bekleidung		Textilindustrie, Lederwarenindustrie
Holzschutz	Imprägnierung Tauchen, Einstellen	PAH, Metalle (z. B. Cu-, Cr-haltige Holzschutzmittel)	Imprägnierbetriebe für Bahnschwellen, Heiß-Kalt-Einstellung
	Streichen, Rollen, Sprühen von Antifoulingmitteln	Cu- und Sn-Verbindungen	Werften, Schiffbauer
	Holzbehandlung nach Befall (im Bestand)	z. B. Permethrin, quaternäre Ammoniumverbindungen	Schädlingsbekämpfer

Tab. 3 (Fortsetzung)

Tätigkeiten	Beispiele	Stoffe	Branchen/Gewerke/Berufsgruppen
Desinfektionsarbeiten	Flächendesinfektion durch Wischen, Ausprühen	Aldehyde (z. B. Glutaraldehyd)	Gesundheitswesen
	Desinfektion von Behältnissen für Lebensmittel		Lebensmittelindustrie
Mechanische Bearbeitung	Bohren, Drehen, Schleifen, Läppen, Honen	Kühlschmierstoffe, Ölnebel, Metallstäube	Metallverarbeitende und bearbeitende Industrie
Gewinnung von Bodenschätzen	Bohren	Ölnebel	Mineralölindustrie (z. B. Ölbohrtürme)
Zusammenfügen von Materialien	Klebearbeiten	Isocyanate	Kfz-Handwerk, Tischlerei, Möbelindustrie
Produktion	Herstellung von Schleifscheiben	Naphthalin	Keramische Industrie
Vernebeln	Pflanzenschutz	Pflanzenschutzmittel	Landwirtschaft, Gärtnereien
	Konzerte, Theatervorstellungen	Glykole/Wasser	Unterhaltungsbranche, Theater
	Schädlingsbekämpfung	Insektizide	Schädlingsbekämpfer
	Desinfektion	Desinfektionsmittel	Desinfektoren, Schädlingsbekämpfer

latoren). Desgleichen ist durch die Ausführung einer Tätigkeit das Freisetzen von Aerosolen infolge der Energiezufuhr bei der Tätigkeit möglich, wie dies z. B. beim Auftragen von Farbe mit einer Rolle geschieht.

Zudem kann dies auch für Stoffe der Fall sein, die nicht über diese Hinweise verfügen. Unterstützung dahingehend, ob bei bestimmten Branchen/Gewerken oder Tätigkeiten möglicherweise Partikel/Dampf-Gemische auftreten, wird in Tabelle 3 aufgezeigt.

7 Abschätzung der Messunsicherheit

7.1 Grundsätzliche Feststellungen

Grundlage der folgenden Ausführungen zur Abschätzung der Messunsicherheit von Messverfahren, die zur Bestimmung von Partikel/Dampf-Gemischen eingesetzt werden, ist die DIN EN 13936 [26]. Diese Norm verweist bezüglich der einzelnen Unsicherheitsbeiträge auf die entsprechenden Festlegungen in den Normen DIN

EN 1076 [32] für Dämpfe und DIN EN 13890 [34] für Partikel. So gesehen ist die Abschätzung der Messunsicherheit für Partikel/Dampf-Gemische aus Beiträgen der Messunsicherheitsbetrachtungen für Dämpfe und Partikel zusammengesetzt.

Für die Abschätzung der Messunsicherheit sind die folgenden drei Fälle zu unterscheiden:

Fall A

Bei der Probenahme wird ein Volumenstrom durch ein – z. B. imprägniertes Sammelmedium – gesaugt, wobei Partikel und Dämpfe gemeinsam gesammelt und anschließend analysiert werden.

Fall B

Bei der Probenahme wird ein Volumenstrom durch zwei hintereinander angeordnete Sammelmedien gesaugt, wobei die beiden Fraktionen (Dampf und Partikel) getrennt gesammelt aber anschließend gemeinsam analysiert werden.

Die Fälle A und B können in gleicher Weise behandelt werden. Die Messunsicherheit bezüglich der Probenahme wird dabei gemäß DIN EN 13890 [34] für die einatembare Fraktion berechnet. Alle weiteren Unsicherheitsbeiträge werden entsprechend DIN EN 1076 [32] ermittelt.

Fall C

Bei der Probenahme wird ein Volumenstrom durch zwei hintereinander angeordnete Sammelmedien gesaugt, wobei die beiden Fraktionen (Dampf und Partikel) getrennt gesammelt und auch getrennt analysiert werden. Abschließend wird die Summe aus den für die verschiedenen Fraktionen ermittelten Messwerten gebildet.

Auch in diesem Fall wird die Unsicherheit der Probenahme nach DIN EN 13890 [34] für die einatembare Fraktion berechnet. Alle weiteren Unsicherheitsbeiträge beziehen sich auf die analytischen Schritte und können für organische Stoffe sowohl für die auf dem Filter abgeschiedenen Stoffe als auch für die Dampf-Fraktion nach DIN EN 1076 [32] berechnet werden; sie sind allerdings gesondert zu berücksichtigen.

Die erweiterte Messunsicherheit U berechnet sich nach Gleichung (13) wie folgt:

$$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2} \quad \text{alternativ} \quad U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i (y_i, x_i)^2} \quad (13)$$

Es bedeuten:

U Erweiterte Messunsicherheit

u_c kombinierte Messunsicherheit

u_i Beitrag des Verfahrensschrittes i zur Messunsicherheit

In Kapitel 13 dieser Methodensammlung (siehe Band 1, Teil II „Spezielle Vorbemerkungen“, Kapitel 13 „Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen“ 2013) sind in Abschnitt 4 Beispiele für die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit U von Partikel/Dampf-Gemischen aufgeführt.

7.2 Durchführung von Versuchen mit Partikel/Dampf-Gemischen

Die Durchführung der Versuche ist für die unter Abschnitt 7.1 beschriebenen Fälle A, B und C identisch.

Bevorzugt sollte für die Probenahme ein dynamisches System wie z. B. ein Flugrohr (siehe Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4) eingesetzt werden, bei dem ein Partikel/Dampf-Gemisch bekannter Zusammensetzung vorliegt. Steht ein solches System nicht zur Verfügung, wird folgende Vorgehensweise für alle Versuche empfohlen:

Der Probenträger wird mit einer geeigneten durchflussstabilisierten Pumpe verbunden. Nach dem Einschalten der Pumpe wird der Analyt auf den Aerosolprobenträger – in der Regel ein Filter – aufgegeben. Entsprechend den empfohlenen Probenahmebedingungen (Volumenstrom und Probenahmedauer) wird anschließend gereinigte und konditionierte Luft (Luftfeuchte, Temperatur) durch das Probenahmesystem gesaugt.

7.3 Unsicherheit in Zusammenhang mit Probenahme, Transport und Lagerung

7.3.1 Probenahme

Die Betrachtung der Unsicherheit in Zusammenhang mit der Probenahme ist in den Fällen A, B und C gleich zu behandeln. Zu berücksichtigen ist jedoch die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen, die von folgenden Unsicherheitsbeiträgen abhängt:

- Pumpendurchfluss
- Kalibrierung der Durchflussrate
- Anzeige des Volumenstrommessgeräts
- Probenahmedauer

Die weiterhin zu berücksichtigende Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probenahmewirkungsgrad hängt vom verwendeten Probenahmesystem ab. Als Unsicherheitsbeiträge müssen zudem berücksichtigt werden:

- die Kalibrierung des Prüfsystems des Probenahmegerätes,
- die Abschätzung der beprobten Konzentration und
- die systematische Abweichung von der Probenahmekonvention.

Da Partikel/Dampf-Gemische mit einem Probenahmesystem zur Erfassung der einatembaren Teilchenfraktion gesammelt werden, können die vorgegebenen Schätzwerte gemäß DIN EN 13890 [34] für die Berechnung verwendet werden. Die Abschätzung der Messunsicherheit für die genannten Einflussgrößen ist in der Methodensammlung, Band 1, Teil II, „Spezielle Vorbemerkungen“, Kapitel 13 „Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen“ 2013 beschrieben. In Tabelle 4 sind die Abschnitte aus besagtem Kapitel aufgeführt, in denen die Berechnungen beispielhaft dargestellt sind.

Tab. 4 Beispiele, in denen die Ermittlung der Messunsicherheit dargestellt wird

Unsicherheit in Zusammenhang mit dem:	Kapitel 13 „Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen“ 2013
Probeluftvolumen	Abschnitt 13.2.1.1.1
Kalibrierung der Durchflussrate	Pumpenbetriebene Probenahme
Anzeige des Volumenstrommessgeräts	
Pumpendurchfluss	
Probenahmedauer	
Probenahmewirkungsgrad	Abschnitt 13.2.1.3.2
Kalibrierung des Prüfsystems des Probenahmegerätes	Partikel-Probenahmegeräte – Abschätzungen der Messunsicherheit:
Abschätzung der beprobten Konzentration	Abschnitt „Einatembare Partikel“
systematische Abweichung von der Probenahmekonvention	

7.3.2 Unsicherheit in Zusammenhang mit Transport und Lagerung

Der Einfluss von Transport und Lagerung auf das Messergebnis muss bei Dämpfen immer geprüft werden, während bei Partikeln eine Empfehlung gegeben wird.

Bei Stoffen, die in der Luft als Partikel/Dampf-Gemische vorliegen, ist die Lagerung mit besonderer Sorgfalt zu prüfen. Insbesondere können die auf dem Filter abgeschiedenen Partikel eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen. Für Transport und Lagerung muss ausgeschlossen sein, dass es zu Verlusten an Analyt kommt. So können Verluste während des Transports und der Lagerung vermieden werden, wenn die beaufschlagten Sammelmedien fest verschlossen sind. Darüber hinaus ist zu prüfen ob

- Transport und Lagerung ggf. unter Kühlung erfolgen müssen oder
- für Transport und Lagerung eine Stabilisierung der Proben unmittelbar nach Beendigung der Probenahme in einer geeigneten Extraktionslösung notwendig ist.

Ist sichergestellt, dass durch eine der vorher genannten Maßnahmen kein Verlust an Analyt auftritt, kann die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Transport der Proben vernachlässigt werden. Der Einfluss der Lagerung auf die Wiederfindung wird in einem Lagerversuch entsprechend DIN EN 1076 [32] untersucht.

7.4 Unsicherheit in Zusammenhang mit der Analytik

7.4.1 Wiederfindung

Die Unsicherheit in Zusammenhang mit der Wiederfindung kann durch die Analyse von dotierten Probenträgern ermittelt werden.

Dazu werden Dotierungen bei drei verschiedenen Konzentrationen im Mindestmessbereich (0,1 bis 2-facher Grenzwert) mit jeweils mindestens sechs Wiederholungen vorgenommen. Die Durchführung sollte bei „normalen“ Temperaturen

und Luftfeuchten (ca. 20 °C, F_{rel} ca. 50 %) erfolgen. Danach werden die Probenträger entsprechend den Analysenproben aufbereitet und analysiert, wobei aus den Ergebnissen die Wiederfindungen ermittelt werden.

Zur Berechnung der Unsicherheit in Zusammenhang mit der Wiederfindung ist die Unsicherheit der Konzentration zu berücksichtigen. Dazu werden alle zufälligen und nicht zufälligen Abweichungen der zur Herstellung der Lösungen verwendeten Volumensmessgeräte als relative Standardabweichungen aufsummiert. Auch die Reinheit eines Stoffes, der zur Herstellung von Lösungen eingesetzt wird, ist bei dieser Unsicherheitskomponente zu berücksichtigen. Wiederfindungen, die deutlich ($> \pm 5\%$) von 100 % abweichen, weisen auf eine systematische Abweichung hin und müssen bei Berechnung des Messergebnisses mit berücksichtigt werden.

7.4.2 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Ob die relative Luftfeuchte einen Einfluss auf die Wiederfindung hat, wird an den Grenzen im Mindestmessbereich bei ca. 20 und ca. 80 % relativer Luftfeuchte mit jeweils mindestens sechs Wiederholungen untersucht. Weichen dabei die ermittelten Wiederfindungen signifikant von denen bei mittlerer Luftfeuchte gemessenen ab, muss der Einfluss als Unsicherheitsbeitrag mit in die Berechnung aufgenommen werden.

7.4.3 Einfluss der Temperatur

Es ist sicherzustellen, dass keine Verluste auftreten – insbesondere an gesammelten Partikeln. Der Temperatureinfluss ist in jedem Fall zu prüfen, wenn der Filter getrennt vom Dampfsammelmedium transportiert und gelagert wird und nicht bereits unmittelbar nach der Probenahme stabilisiert wurde.

Ist ein Einfluss der Temperatur nicht auszuschließen, werden Versuche zur Probenahme im Bereich der oberen Konzentrationsgrenze im Mindestmessbereich bei relativen Luftfeuchten von ca. 50 % durchgeführt. Die Temperaturen, bei denen geprüft wird, sollen sich an den Temperaturen orientieren, die in der praktischen Anwendung des Messverfahrens zu erwartenden sind (z. B. 10 und 40 °C). Die Probenahmeversuche finden z. B. in einem Klimaschrank bei bekannter Temperatur und Luftfeuchte statt (siehe Abschnitt 7.3.1).

Wird ein Einfluss der Temperatur nachgewiesen, sind weitere Versuche im Grenzbereich des oberen und unteren Mindestmessbereiches bei geringer und hoher Luftfeuchte durchzuführen. Für den Fall, dass die ermittelten Wiederfindungen signifikant von denen bei „normaler“ Temperatur abweichen, muss der Einfluss als Unsicherheitsbeitrag in die Berechnung aufgenommen werden.

7.4.4 Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Präzision

Die Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Präzision setzt sich aus folgenden Unsicherheitsbeiträgen zusammen:

- Unsicherheit der Konzentration der Kalibrierlösungen,

- Unsicherheit der Kalibrierfunktion und
- Unsicherheit der Messgerätedrift.

Für die Unsicherheitsbetrachtung bezüglich der Kalibrierkonzentrationen gilt das unter Abschnitt 7.4.1 beschriebene für die Dotierkonzentrationen.

Der Unsicherheitsbeitrag der Kalibrierfunktion wird zahlenmäßig durch den Verfahrensvariationskoeffizient ausgedrückt. Unter der Unsicherheit der Messgerätedrift ist die geduldete Abweichung des Gehalts einer arbeitstäglich analysierten Kontrollprobe von deren Sollwert zu verstehen. Das Ausmaß der zulässigen Abweichung wird vom Anwender des Verfahrens festgelegt. Werden die Sammelphasen getrennt analysiert, so sind die Unsicherheitsbeträge bei der Aufbereitung und Analyse getrennt zu berücksichtigen.

7.5 Validierungsschema für Messverfahren zur Bestimmung von Partikel/Dampf-Gemischen

Das in Kapitel 13, Abschnitt 3.2.4 beschriebene Validierungsschema für Gase und Dämpfe (siehe Band 1, Teil II „Spezielle Vorbemerkungen“, Kapitel 13 „Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen“ 2013) gilt prinzipiell auch für Partikel/Dampf-Gemische. Abweichend von der Beaufschlagung an einer dynamischen Prüfgasstrecke, werden die Probenträger in der Weise dotiert, dass bei laufender Probenahmepumpe ein definiertes Volumen einer Lösung bekannten Gehalts der interessierenden Stoffe auf den Probenträger gegeben wird. Anschließend wird ein den Standardprobenahmebedingungen entsprechendes Luftvolumen durch den Probenträger gesaugt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Wiederfindung ist in jedem Fall zu untersuchen (siehe Abschnitt 7.4).

Literatur

- 1 IFA Arbeitsmappe (2016) Sachgruppe 9 – Messverfahren für Gefahrstoffe (Analyseverfahren) Hrsg. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Erich Schmidt Verlag, Berlin, <http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/sg/9/inhalt.html>
- 2 Zschesche W, Behrens T, Brüning T, Giesen Y, van Gelder R, Breuer D (2014) Volatile organic compound reference materials suitable for practical use: Database analysis for the selection of hazardous substances. Poster zur Airmon 2014, The 8th International Symposium on Modern Principles for Air Monitoring and Biomonitoring. 15. – 19.6.2014. Marseille, Frankreich
- 3 Breuer D (1999) Measurement of vapour – aerosol mixtures. J. Environ. Monit., Vol. 1(4), pp. 299–305, <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1999/em/a902081k/unauth>
- 4 Raynor P und Leith D (1999) Evaporation of accumulated multicomponent liquids from fibrous filters. Ann. Occup. Hyg., Vol. 43(3), pp. 181–192, <http://annhyg.oxfordjournals.org/content/43/3/181.full.pdf>

- 5 Sutter B, Bémer D, Appert-Collin J-C, Thomas D, Midoux N (2010) Evaporation of liquid semi-volatile aerosols collected on fibrous filters. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 44(5), pp. 395–404, <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786821003674244>
- 6 Dragan GC, Karg E, Nordsieck H, Schnelle-Kreis J, Breuer D, Arteaga-Salas JM, Ferron GA, Zimmermann R (2014) Short-term evaporation of semi-volatile n-alkane aerosol particles: experimental and computational approach. *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 13(7), pp. 1775–1785, https://www.researchgate.net/profile/Dietmar_Breuer/publication/292394754_Dynamic_behaviour_of_aerosols_from_semi_volatile_organic_compounds/links/56bafee508ae3af6847d9648.pdf
- 7 Dragan GC, Breuer D, Blaskowitz M, Karg E, Schnelle-Kreis J, Arteaga-Salas JM, Nordsieck H, Zimmermann R (2015) An evaluation of the “GGP” personal samplers under semi-volatile aerosols: sampling losses and their implication on occupational risk assessment. *Environ. Science: Processes & Impacts*, Vol. 17(2), pp. 270–277, <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/em/c4em00468j?page=search>
- 8 Breuer D, Dragan GC, Friedrich C, Möhlmann C, Zimmermann R (2015) Development and field testing of a miniaturized sampling system for simultaneous sampling of vapours and droplets. *Environ. Science: Processes & Impacts*, Vol. 17(2), pp. 278–287, <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/EM/C4EM00602#!divAbstract>
- 9 Breuer D, Friedrich C, Möhlmann C, Dragan GC (2015) Das miniaturisierte Probenahme-system GGP-Mini zur gleichzeitigen Erfassung von Dampf-Tröpfchen-Gemischen schwerflüchtiger Verbindungen – Ergebnisse von Labor- und Praxismessungen. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, Vol. 75(10), pp. 390–394, http://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2015_175.pdf
- 10 Kohlmeier V, Dragan GC, Karg E, Schnelle-Kreis J, Breuer D, Forbes PBC, Rohwer ER, Zimmermann R (2015) Die Eignung von Multichannel-PDMS-Denudern zur Gas-Partikel-Trennung von SVOC. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, Vol. 75(10), pp. 383–389, http://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2015_174.pdf
- 11 Karg E, Dragan GC, Ferron GA, Nordsieck H, Blaskowitz M, Friedrich C, Kohlmeier V, Möhlmann C, Schnelle-Kreis J, Stanglmaier S, Zimmermann R, Breuer D (2015) Dynamisches Verhalten von Aerosolen aus semivolatilen Komponenten. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, Vol. 75(7/8), pp. 265–274, http://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2015_135.pdf
- 12 Ambrose D, Walton J (1989) Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 61(8), pp. 1395–1403, <http://www.iupac.org/publications/pac-2007/1989/pdf/6108x1395.pdf>
- 13 Maxwell JC (1890) *The scientific papers of James Clerk Maxwell*. Cambridge University Press, London, <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511698095>
- 14 Davies CN (1978) Evaporation of airborne droplets. In: Shaw DT (Hrsg) *Fundamentals of aerosol science*. John Wiley & Sons, New York, pp. 135–164
- 15 DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2017) MAK- und BAT-Werte-Liste 2017. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 53. Wiley-VCH, Weinheim, <https://doi.org/10.1002/9783527812110>

354 Air Monitoring Methods

- 16 Hartwig A (Hrsg) (2014) N-Ethyl-2-pyrrolidon. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 56. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <https://doi.org/10.1002/3527600418.mbe268791d0056>
- 17 Hartwig A und MAK Commission (2016) N-Ethyl-2-pyrrolidon (Dampf). The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 1, No. 1, pp. 221–230, <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb268791d0060>
- 18 Hartwig A (Hrsg) (2010) Di-n-butylphthalat. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 48. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb8474yold0048>
- 19 Hartwig A (Hrsg) (2012) Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte leichte. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 52. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim, <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb6474247yold0052>
- 20 Hartwig A und MAK Commission (2016) Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte leichte - Nachtrag. The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 1, No. 2, Wiley-VCH, Weinheim, <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb6474247yold0060>
- 21 Dietzel KD, Campbell JL, Bartlett MG, Witten ML, Fisher JW (2005) Validation of a gas chromatography/mass spectrometry method for the quantification of aerosolized Jet Propellant 8. *J Chromatogr A*, Vol. 1093(1-2), pp. 11–20, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967305015487>
- 22 Gregg SD, Campbell JL, Fisher JW, Bartlett MG (2007) Methods for the characterization of Jet Propellant-8: vapor and aerosol. *Biomed Chromatography*, Vol. 21(5), pp. 463–472, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bmc.776/pdf>
- 23 Wong SS, Thomas A, Barbaris B, Lantz RC, Witten ML (2009) Pulmonary evaluation of permissible exposure limit of syntroleum S-8 synthetic jet fuel in mice. *Toxicol. Sci.*, Vol. 109(5), pp. 312–320, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19357071>
- 24 TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. BArBl. Heft 1/2006 S. 41–55; zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2017 S. 368–370 [Nr. 20] (v. 8.6.2017) <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>
- 25 DIN EN 481 (1993) Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel; Deutsche Fassung EN 481:1993. Beuth Verlag, Berlin
- 26 DIN EN 13936 (2014) Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 13936:2014. Beuth Verlag, Berlin
- 27 Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1 Luftanalysen. Bearbeitet von der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft. Wiley-VCH, Weinheim, <https://doi.org/10.1002/3527600418>
- 28 DIN EN 482 (2015) Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015. Beuth Verlag, Berlin

- 29 DIN EN 50014 (1997) Elektrische Betriebsmittel für explosionsgefährdete Bereiche - Allgemeine Bestimmungen; Deutsche Fassung EN 50014:1997 + Corrigendum:1998 + A1:1999 + A2:1999,
<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-50014/15289853>
- 30 TRGS 402 (2010) Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. GMBI 2010 S. 231-253 v. 25.2.2010 [Nr. 12]. Zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2016 S. 843-846 v. 21.10.2016 [Nr. 43],
<http://www.baua.de/cae/servlet/contentblob/666082/publicationFile/56815/TRGS-402.pdf>
- 31 DIN EN 689 (2016) Exposition am Arbeitsplatz – Messung der Exposition durch Einatmung chemischer Arbeitsstoffe – Strategie zur Überprüfung der Einhaltung von Arbeitsplatzgrenzwerten; Deutsche und Englische Fassung prEN 689:2016, Beuth Verlag, Berlin
- 32 DIN EN 1076 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 1076:2009. Beuth Verlag, Berlin
- 33 DIN EN 13205-1 (2014) Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 1: Allgemeine Anforderungen; Deutsche Fassung EN 13205-1:2014, Beuth Verlag, Berlin
- 34 DIN EN 13890 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 13890:2009, Beuth Verlag, Berlin
- 35 DIN EN ISO 13137 (2014) Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013
- 36 IFA Arbeitsmappe (2016) Kennzahl 3010: Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub). Erich Schmidt Verlag, Berlin,
<http://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/did/00301000/redirect/301/inhalt.html>
- 37 IFA Arbeitsmappe (2015) Kennzahl 3040: Geräte zur Probenahme von Stoffen, die gleichzeitig partikel- und dampfförmig vorliegen. Erich Schmidt Verlag, Berlin,
<http://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/did/00304000/redirect/301/inhalt.html>
- 38 IFA Arbeitsmappe (2015) Kennzahl 30514/5: Messstrategie für Kühlschmierstoffe und komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische. Erich Schmidt Verlag, Berlin,
<http://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/q/0514%7C5/truncation/0/suche.html>