

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 EINLEITUNG, ZIELSETZUNG UND AUFBAU DER ARBEIT .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 ZIELSETZUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 AUFBAU DER ARBEIT .....</b>	<b>3</b>
<b>2 THEORETISCHE EINFÜHRUNG IN DIE KÜHLSCHMIER-STOFF-PROBLEMATIK UND ARBEITSPLATZ-ANALYTIK .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 KÜHLSCHMIERSTOFFE (KSS) .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1 Einteilung und Verwendung von KSS .....</b>	<b>5</b>
2.1.1.1 Benennung von KSS .....	5
2.1.1.2 Arten der Metallbearbeitung und Ansprüche an die Kühlschmierung .....	5
2.1.1.3 Nwmb KSS .....	7
2.1.1.4 Wmb KSS.....	7
2.1.1.5 Dampf- und Aerosolbildung beim Einsatz von KSS .....	8
<b>2.1.2 Inhaltsstoffe von KSS.....</b>	<b>11</b>
2.1.2.1 Basisöle .....	11
2.1.2.2 Emulgatoren .....	12
2.1.2.3 Korrosionsinhibitoren/Metalldesaktivatoren .....	12
2.1.2.4 Biozide (Konservierungsmittel) .....	13
2.1.2.5 Oxidationsinhibitoren .....	16
2.1.2.6 Viskositätsindexverbesserer .....	17
2.1.2.7 Entschäumer und Antinebelzusätze .....	17
2.1.2.8 Polare Wirkstoffe (Schneidaktive Substanzen) .....	17
2.1.2.9 Freßschutzzusätze (Extrem Pressure) .....	17
2.1.2.10 Verschleißschutzzusätze (Anti-Wear).....	18
2.1.2.11 Begleitstoffe .....	18
2.1.2.12 Sekundäre KSS-Inhaltsstoffe .....	18
<b>2.1.3 Gesundheitsgefahren beim Umgang mit KSS.....</b>	<b>19</b>
2.1.3.1 Krebsgefahren durch KSS.....	19
2.1.3.2 Hauterkrankungen .....	20
2.1.3.3 Erkrankungen der Atemwege .....	23
<b>2.1.4 Toxische Wirkung ausgewählter KSS-Additive .....</b>	<b>23</b>
2.1.4.1 Alkoxyether.....	24
2.1.4.2 Phenole .....	24
2.1.4.3 Isothiazolone .....	25
2.1.4.4 Heterozyklen.....	26

2.1.4.5 Alkanolamine .....	27
2.1.4.6 Basische Formaldehydabspalter .....	28
<b>2.2 GESUNDHEITSSCHUTZ UND ARBEITSPLATZANALYTIK..</b>	<b>29</b>
<b>2.2.1 Gefahrstoffe und Ermittlungspflicht des Arbeitgebers .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2.2 Grenzwerte .....</b>	<b>29</b>
2.2.2.1 Deutsche Grenzwerte .....	30
2.2.2.2 Internationale Grenzwerte .....	33
<b>2.2.3 Arbeitsmedizinische Bewertung von KSS.....</b>	<b>33</b>
2.2.3.1 Schwierigkeiten bei der arbeitsmedizinischen Bewertung von KSS.	33
2.2.3.2 Gesetze und Regeln im Zusammenhang mit KSS.....	35
<b>2.2.4 Luftanalytische Methoden .....</b>	<b>36</b>
2.2.4.1 Probenahme an Arbeitsplätzen .....	36
2.2.4.2 Probenaufarbeitung und instrumentelle Analytik.....	39
2.2.4.3 Methodensammlungen.....	40
<b>2.2.5 Statistische Verfahrenskenngrößen analytischer Methoden.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3 EMPFOHLENE MEßVERFAHREN BEIM KSS-Einsatz .....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.1 Generell empfohlene Meßverfahren beim Umgang mit KSS.....</b>	<b>43</b>
2.3.1.1 Meßverfahren zur Kontrolle der flüssigen KSS .....	43
2.3.1.2 Meßverfahren für KSS-bedingte Gefahrstoffe in Arbeitsplatzluft....	45
2.3.1.3 Infrarotspektroskopie als klassische Methode der Schmierstoffanalytik .....	45
2.3.1.4 Getrennte Erfassung von Aerosol und Dampf durch das GGP-Probenahmesystem.....	46
2.3.1.5 Probenahme, Aufarbeitung und instrumentelle Analytik .....	47
2.3.1.6 Beurteilung des Verfahrens .....	48
<b>3 OPTIMIERUNG EINER FTIR-BASIERTEN SCREENING-METHODE ZUR BESTIMMUNG VON KSS-AEROSOLEN UND DÄMPFEN.....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 ERWEITERUNG DES ANALYTISCH ZUGÄNGLICHEN BEREICHS .....</b>	<b>50</b>
3.1.1 Entwurf einer Natrium-Chlorid Küvette (NACL-KÜVETTE) ...	51
3.1.2 Wahl des Lösemittels.....	54
<b>3.2 ALDEHYD-QUANTIFIZIERUNG MIT DER ERWEITERTEN SCREENING-METHODE .....</b>	<b>55</b>
3.2.1 Wahl des analytischen Fensters .....	55
3.2.2 Auswahl und Optimierung des Integrationsverfahrens .....	57
3.2.2.1 Integration mit Originalspektren:.....	57
3.2.2.2 Integration mit Differenzspektren.....	58

<b>3.2.3 Trennschärfe der analytischen Fenster / Querempfindlichkeit der Methode.....</b>	<b>59</b>
<b>3.2.4 Gruppenkalibrierung von Aldehyden .....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.5 Bestimmung der Aldehydkonzentration In Nwmb KSS.....</b>	<b>63</b>
3.2.5.1 Abschätzung des Aldehydgehalts in realen KSS-Proben.....	63
3.2.5.2 Verbesserung der (Semi-)Quantifizierung durch die Eliminierung von Matrixeffekten .....	66
<b>3.2.6 IR-Screening als luftanalytische Methode zur Quantifizierung mittelflüchtiger Aldehyde.....</b>	<b>71</b>
3.2.6.1 Bestimmung der Desorptionsraten leichtflüchtiger Aldehyden .....	71
3.2.6.2 Evaluierung der IR-Screening-Methode für luftgetragene Aldehyde am Beispiel Nonanal.....	73
<b>3.3 UNTERSUCHUNG VON 70 KSS ALS KAPILLARFILM, KALIBRIERLÖSUNGEN UND NACH LUFTPROBENAHME MIT DER IR-SCREENING-METHODE .....</b>	<b>76</b>
3.3.1 Methodisches Vorgehen und Versuchsaufbau.....	77
3.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen von 20 Nwmb und 50 Wmb KSS.....	78
3.3.2.1 Unterschiede der Erscheinungsform von wmb und nwmb KSS.....	79
3.3.2.2 Der Anreicherungsgrad flüchtiger Kohlenwasserstoffe in den Purge& Trap-Proben als Identitätshinweis .....	83
3.3.2.3 Die An- und Abreicherung unterschiedlicher Carbonylverbindun- gen im Luftraum als Hinweis auf die Zersetzung von KSS .....	85
<b>3.4 ERGEBNISSE EINER ARBEITSPLATZMESSUNG IM ZUGE DER ANZEIGE EINER BERUFSKRANKHEIT .....</b>	<b>87</b>
3.4.1 Beschreibung von Arbeitsbereich und Probenahme.....	87
3.4.2 Ergebnisse der Arbeitsplatzmessungen .....	88
<b>3.5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE ZUR IR-ANALYTIK LUFTGETRAGENER KSS.....</b>	<b>89</b>
<b>4 ENTWICKLUNG ANALYTISCHER VERFAHREN ZUR QUANTIFIZIERUNG TOXIKOLOGISCH RELEVANTER KSS- ADDITIVE IN ARBEITSPLATZLUFT UND GEBRAUCHSLÖSUNG.....</b>	<b>90</b>
<b>4.1 ALLGEMEINE EXPERIMENTE.....</b>	<b>91</b>
4.1.1 Design eines eigenen KSS .....	91
4.1.1.1 Rezeptur.....	91
4.1.2 Erstellung eines MS-Katalogs für KSS-Komponenten.....	92
4.1.3 Vorversuche zu GC-Analytik und Desorption .....	92
4.1.3.1 Gaschromatographische Trennungen.....	92

4.1.3.2	Vorversuche zu Anreicherung und Desorption der Analyten .....	98
4.1.4	<b>Anlage simulierter Luftprobenahmen als gekreuzte Matrix-Experimente .....</b>	<b>100</b>
4.1.4.1	Anreicherung auf festen Adsorbentien .....	101
4.1.4.2	Impingerprobenahmen .....	101
4.2	<b>GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYTIK VON KSS-KOMPONENTEN.....</b>	<b>103</b>
4.2.1	<b>Sterisch gehinderte Phenole.....</b>	<b>103</b>
4.2.1.1	Wahl der Analyten und Konzentrationsbereiche .....	103
4.2.1.2	Kalibrierung und instrumentelle Reproduzierbarkeit .....	103
4.2.1.3	Simulierte Luftprobenahmen .....	105
4.2.1.4	Probenaufarbeitung .....	106
4.2.1.5	Selektivität und Spezifität.....	107
4.2.1.6	Präzision des Verfahrens .....	107
4.2.1.7	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen .....	108
4.2.1.8	Wiederfindungsraten .....	109
4.2.1.9	Lagerfähigkeit der Proben .....	111
4.2.1.10	Einfluß der Luftfeuchtigkeit.....	113
4.2.1.11	Vorversuche zu einer Clean-up-Prozedur .....	114
4.2.1.12	Headspace-GC-MS-Studie .....	115
4.2.1.13	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	118
4.2.2	<b>Alkoxyether .....</b>	<b>119</b>
4.2.2.1	Wahl der Analyten und Konzentrationsbereiche .....	119
4.2.2.2	Kalibrierung und instrumentelle Reproduzierbarkeit .....	119
4.2.2.3	Simulierte Luftprobenahmen .....	122
4.2.2.4	Probenaufarbeitung .....	124
4.2.2.5	Selektivität und Spezifität.....	124
4.2.2.6	Präzision des Verfahrens .....	125
4.2.2.7	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen .....	125
4.2.2.8	Wiederfindungsraten .....	126
4.2.2.9	Lagerfähigkeit der Proben .....	128
4.2.2.10	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	129
4.2.3	<b>Isothiazolone .....</b>	<b>130</b>
4.3	<b>KAPILLARELEKTROPHORETISCHE ANALYTIK VON KSS-KOMPONENTEN .....</b>	<b>131</b>
4.3.1	<b>Heterozyklen .....</b>	<b>132</b>
4.3.1.1	Wahl der Analyten und Konzentrationsbereiche .....	132
4.3.1.2	Stationen der instrumentellen Methodenentwicklung .....	133
4.3.1.3	Kalibrierung und instrumentelle Reproduzierbarkeit .....	142
4.3.1.4	Simulierte Luftprobenahmen .....	144

4.3.1.5	Selektivität und Spezifität.....	145
4.3.1.6	Präzision des Verfahrens .....	146
4.3.1.7	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen .....	146
4.3.1.8	Wiederfindungsraten .....	147
4.3.1.9	Lagerfähigkeit der Proben .....	149
4.3.1.10	Quantifizierung heterozyklischer Additive in 50 wmb KSS-Proben .....	151
4.3.1.11	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	154
4.3.2	<b>Alkanolamine.....</b>	<b>156</b>
4.3.2.1	Wahl der Analyten und Konzentrationsbereiche .....	156
4.3.2.2	Entwicklung der kapillarelektrophoretischen Analytik .....	157
4.3.2.3	Kalibrierung und instrumentelle Reproduzierbarkeit .....	159
4.3.2.4	Simulierte Luftprobenahmen .....	161
4.3.2.5	Selektivität und Spezifität.....	162
4.3.2.6	Präzision des Verfahrens .....	163
4.3.2.7	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen .....	164
4.3.2.8	Wiederfindungsraten .....	166
4.3.2.9	Lagerfähigkeit der Proben .....	169
4.3.2.10	Quantifizierung von Alkanolaminen in 50 wmb KSS-Proben .....	170
4.3.2.11	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	171
4.3.3	<b>Basische Formaldehydabspalter .....</b>	<b>173</b>
4.3.3.1	Wahl der Analyten und Konzentrationsbereiche .....	173
4.3.3.2	Entwicklung der kapillarelektrophoretischen Analytik .....	174
4.3.3.3	Kalibrierung und instrumentelle Reproduzierbarkeit .....	175
4.3.3.4	Simulierte Luftprobenahmen .....	179
4.3.3.5	Selektivität und Spezifität.....	180
4.3.3.6	Präzision des Verfahrens .....	181
4.3.3.7	Nachweis und Bestimmungsgrenzen .....	182
4.3.3.8	Wiederfindungsraten .....	183
4.3.3.9	Lagerfähigkeit der Proben .....	188
4.3.3.10	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	189
4.4	<b>DISKUSSION DER ENTWICKELTEN VERFAHREN ZUR         QUANTIFIZIERUNG EINZELNER KSS-ADDITIVE .....</b>	<b>190</b>
5	<b>UNTERSUCHUNGEN ZUR KSS-EXPOSITION IN         METALLVERARBEITENDEN BETRIEBEN .....</b>	<b>193</b>
5.1	<b>BEPROBTE ARBEITSPLÄTZE.....</b>	<b>193</b>
5.2	<b>ZIEL DER MESSUNGEN .....</b>	<b>194</b>
5.3	<b>ANALYTIEN UND LUFTPROBENAHME-VERFAHREN .....</b>	<b>194</b>
5.3.1	<b>Beprobte Analyten .....</b>	<b>194</b>

5.3.2 Kurzdarstellung der einzelnen Verfahren .....	195
<b>5.4 BELASTUNG DER ARBEITSPLATZLUFT BEZÜGLICH     DER EINZELNEN ANALYTENGRUPPEN.....</b>	<b>199</b>
5.4.1 Ergebnisse zur Bestimmung von KSS-Aerosolen und -Dämpfen .....	199
5.4.2 Ergebnisse zur Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen .....	201
5.4.3 Ergebnisse zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen .....	202
5.4.4 Ergebnisse zur Bestimmung von Formaldehydabspaltern.....	203
5.4.5 Ergebnisse zur Bestimmung von Alkanolaminen.....	205
5.4.6 Ergebnisse zur Bestimmung von Alkoxyethern.....	206
5.4.7 Ergebnisse zur Bestimmung von Heterozyklen .....	207
5.4.8 Ergebnisse zur Bestimmung von Isothiazolonen .....	208
5.4.9 Ergebnisse zur Bestimmung von Phenolen .....	208
5.4.10 Ergebnisse zur Bestimmung von Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Pahs) .....	210
<b>5.5 ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE DER     MESSKAMPAGNEN .....</b>	<b>211</b>
<b>6 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE ANGABEN UND     ERGÄNZENDE DETAILS ZU DEN KAPITELN 3 BIS 5 .....</b>	<b>214</b>
<b>6.1 ALLGEMEINE ANGABEN.....</b>	<b>214</b>
6.1.1 Geräte .....	214
6.1.2 Kommerziell erhältliche Probenahmesysteme .....	217
6.1.3 Adsorptionsmedien .....	217
6.1.4 Lösungsmittel .....	217
6.1.5 Chemikalien.....	218
<b>6.2 ERGÄNZENDE EXPERIMENTELLE DETAILS .....</b>	<b>218</b>
6.2.1 Zu Kapitel 3 (IR Analytik) .....	218
6.2.1.1 Zu Kapitel 3.1 (Erweiterung des analytischen Bereichs) .....	219
6.2.1.2 Zu Kapitel 3. 2 (Aldehyd-Quantifizierung) .....	219
6.2.1.3 Zu Kapitel 3.3 (Untersuchungen von 70 KSS).....	219
6.2.1.4 Zu Kapitel 3.4 (Arbeitsplatzmessung) .....	220
6.2.2 Zu Kapitel 4 (Quantifizierung von KSS-Additiven) .....	220
6.2.2.1 Zu Kapitel 4.1 (Allgemeine Experimente).....	220
6.2.2.2 Zu Kapitel 4.2 (Quantifizierung von Phenolen und Alkoxyethern mit GC-FID und GC-MS) .....	222
6.2.2.3 Zu Kapitel 4.3 (Quantifizierung von Heterozyklen, Alkanolaminen und Formaldehydabspaltern mit CE) .....	228
6.2.3 Zu Kapitel 5 (Realmessungen in Industriebetrieben) .....	235

<b>7 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK.....</b>	<b>236</b>
<b>8 ANHANG.....</b>	<b>243</b>
<b>  8.1 FORMELN UND STATISTIK.....</b>	<b>243</b>
8.1.1 Richtigkeit, Selektivität und Spezifität.....	243
8.1.2 Präzision .....	244
8.1.3 Genauigkeit.....	247
8.1.4 Linearität.....	247
8.1.5 Wiederfindungsrate .....	248
8.1.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen .....	249
8.1.7 Robustheit.....	250
<b>  8.2 ABKÜRZUNGEN DER ANALYTIEN UND     LUFTGRENZWERTE .....</b>	<b>252</b>
<b>  8.3 EINGESETzte KOMMERZIELL ERHÄLTLICHE KSS.....</b>	<b>254</b>
<b>  8.4 ZERFALLSCHEMATA DER ANALYTIEN IM     MASSENSPEKTROMETER.....</b>	<b>255</b>
<b>  8.5 DESORPTIONSRATEN DER ANALYTIEN AUF     UNTERRSCHIEDLICHEN ADSORBENTIEN .....</b>	<b>258</b>
<b>  8.6 ANALYTIENKONZENTRATIONEN IN DEN     UNTERRSUCHTEN KSS-KONZENTRATEN .....</b>	<b>261</b>
8.6.1 Heterozyklen .....	261
8.6.2 Alkanolamine.....	262
<b>  8.7 ERGEBNISSE DER LUFTMESSUNGEN .....</b>	<b>264</b>
<b>9 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>315</b>