

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG, ZIELSETZUNG UND AUFBAU DER ARBEIT	1
1.1 EINLEITUNG.....	1
1.2 ZIELSETZUNG	2
1.3 AUFBAU DER ARBEIT	3
2 THEORETISCHE EINFÜHRUNG IN DIE KÜHLSCHMIER- STOFF-PROBLEMATIK UND ARBEITSPLATZ-ANALYTIK.....	5
2.1 KÜHLSCHMIERSTOFFE (KSS)	5
2.1.1 Einteilung und Verwendung von KSS	5
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
2.1.2 Inhaltsstoffe von KSS.....	11
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
2.1.3 Gesundheitsgefahren beim Umgang mit KSS.....	19
2.1.3.1 Krebsgefahren durch KSS.....	19
2.1.3.2 Hauterkrankungen	20
2.1.3.3 Erkrankungen der Atemwege	23
2.1.4 Toxische Wirkung ausgewählter KSS-Additive.....	23
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
2.2	GESUNDHEITSSCHUTZ UND ARBEITSPLATZANALYTIK..	29
2.2.1	Gefahrstoffe und Ermittlungspflicht des Arbeitgebers	29
2.2.2	Grenzwerte	29
2.2.2.1	Deutsche Grenzwerte	30
2.2.2.2	Internationale Grenzwerte	33
2.2.3	Arbeitsmedizinische Bewertung von KSS.....	33
2.2.3.1	Schwierigkeiten bei der arbeitsmedizinischen Bewertung von KSS	33
2.2.3.2	Gesetze und Regeln im Zusammenhang mit KSS	35
2.2.4	Luftanalytische Methoden	36
2.2.4.1	Probenahme an Arbeitsplätzen	36
2.2.4.2	Probenaufarbeitung und instrumentelle Analytik.....	39
2.2.4.3	Methodensammlungen.....	40
2.2.5	Statistische Verfahrenskenngrößen analytischer Methoden.....	41
2.3	EMPFOHLENE MEßVERFAHREN BEIM KSS-Einsatz	43
2.3.1	Generell empfohlene Meßverfahren beim Umgang mit KSS.....	43
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
3	OPTIMIERUNG EINER FTIR-BASIERTEN SCREENING- METHODE ZUR BESTIMMUNG VON KSS-AEROSOLEN UND DÄMPFEN.....	50
3.1	ERWEITERUNG DES ANALYTISCH ZUGÄNGLICHEN BEREICHES	50
3.1.1	Entwurf einer Natrium-Chlorid Küvette (NACL-KÜVETTE) ...	51
3.1.2	Wahl des Lösemittels.....	54
3.2	ALDEHYD-QUANTIFIZIERUNG MIT DER ERWEITERTEN SCREENING-METHODE	55
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

3.2.3	Trennschärfe der analytischen Fenster / Querempfindlichkeit der Methode	59
3.2.4	Gruppenkalibrierung von Aldehyden	61
3.2.5	Bestimmung der Aldehydkonzentration In Nwmb KSS	63
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
3.2.6	IR-Screening als luftanalytische Methode zur Quantifizierung mittelflüchtiger Aldehyde	71
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
3.3	UNTERSUCHUNG VON 70 KSS ALS KAPILLARFILM, KALIBRIERLÖSUNGEN UND NACH LUFTPROBENAHME MIT DER IR-SCREENING-METHODE	76
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 Carbonylverbindungen im Luftraum als Hinweis auf die Zersetzung von KSS	85
3.4	ERGEBNISSE EINER ARBEITSPLATZMESSUNG IM ZUGE DER ANZEIGE EINER BERUFSKRANKHEIT	87
3.4.1	Beschreibung von Arbeitsbereich und Probenahme	87
3.4.2	Ergebnisse der Arbeitsplatzmessungen	88
3.5	DISKUSSION DER ERGEBNISSE ZUR IR-ANALYTIK LUFTGETRAGENER KSS	89
4	ENTWICKLUNG ANALYTISCHER VERFAHREN ZUR QUANTIFIZIERUNG TOXIKOLOGISCH RELEVANTER KSS-ADDITIVE IN ARBEITSPLATZLUFT UND GEBRAUCHSLÖSUNG	90
4.1	ALLGEMEINE EXPERIMENTE	91
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	Anlage simulierter Luftprobenahmen als gekreuzte Matrix-Experimente	100
4.1.4.1	Anreicherung auf festen Adsorbentien	101
4.1.4.2	Impingerprobenahmen	101
4.2	GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYTIK VON KSS-KOMPONENTEN	103
4.2.1	Sterisch gehinderte Phenole	103
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	Alkoxyether	119
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	Isothiazolone	130
4.3	KAPILLARELEKTROPHORETISCHE ANALYTIK VON KSS-KOMPONENTEN	131
4.3.1	Heterozyklen	132
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	Alkanolamine	156
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	Basische Formaldehydabspalter	173
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	DISKUSSION DER ENTWICKELTEN VERFAHREN ZUR QUANTIFIZIERUNG EINZELNER KSS-ADDITIVE	190
5	UNTERSUCHUNGEN ZUR KSS-EXPOSITION IN METALLVERARBEITENDEN BETRIEBEN	193
5.1	BEPROBTE ARBEITSPLÄTZE.....	193
5.2	ZIEL DER MESSUNGEN	194
5.3	ANALYTEN UND LUFTPROBENAHME-VERFAHREN	194
5.3.1	Beprobte Analyten	194

5.3.2 Kurzdarstellung der einzelnen Verfahren	195
5.4 BELASTUNG DER ARBEITSPLATZLUFT BEZÜGLICH DER EINZELNEN ANALYTENGRUPPEN	199
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 Polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Pahs)	210
5.5 ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE DER MESSKAMPAGNEN	211
6 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE ANGABEN UND ERGÄNZENDE DETAILS ZU DEN KAPITELN 3 BIS 5	214
6.1 ALLGEMEINE ANGABEN	214
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
6.2 ERGÄNZENDE EXPERIMENTELLE DETAILS	218
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

7 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK....	236
8 ANHANG.....	243
8.1 FORMELN UND STATISTIK.....	243
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
8.2 ABKÜRZUNGEN DER ANALYTEN UND LUFTGRENZWERTE	252
8.3 EINGESETZTE KOMMERZIELL ERHÄLTICHE KSS.....	254
8.4 ZERFALLSCHEMATA DER ANALYTEN IM MASSENSPEKTROMETER.....	255
8.5 DESORPTIONSRATEN DER ANALYTEN AUF UNTERSCHIEDLICHEN ADSORBENTTIEN	258
8.6 ANALYTENKONZENTRATIONEN IN DEN UNTERSUCHTEN KSS-KONZENTRATEN	261
8.6.1 Heterozyklen	261
8.6.2 Alkanolamine.....	262
8.7 ERGEBNISSE DER LUFTMESSUNGEN	264
9 LITERATURVERZEICHNIS.....	315