

Messverfahren zur Bestimmung von N-Nitrosodiethanolamin (NDELA) in der Luft

1 Grundlagen des Messverfahrens

Mit diesem Verfahren kann in der Luft am Arbeitsplatz vorliegendes N-Nitrosodiethanolamin (NDELA) ortsfest oder personenbezogen erfasst werden, indem die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen imprägnierten Glasfaserfilter gesaugt wird. NDELA wird am Glasfaserfilter zurückgehalten.

Das Gaschromatographieverfahren mit TEA-Detektorsystem (Thermal Energy Analyzer) ist sehr selektiv. Störungen können sich bei Gegenwart organischer Stickstoffverbindungen ergeben, die ebenfalls ein TEA-Signal bei der Retentionszeit des N-Nitrosodiethanolaminderivats liefern.

Die Bestimmungsgrenze liegt bei $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ortsfeste Probenahme) und $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (personenbezogene Probenahme). Das Verfahren ist zur Kontrolle des Standes der Technik von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geeignet.

Die stoffspezifischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Stoffspezifische Kenndaten

Stoffspezifische Kenndaten	
Formel	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{ON}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
Molare Masse	134,1 g/mol
Grenzwert	$0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Stand der Technik) Summe der am Arbeitsplatz auftretenden Nitrosamine
Kurzzeit-Kategorie	-
CAS-Nummer	1116-54-7

2 Messprinzip

Der mit NDELA beaufschlagte Filter wird mit Ethylformiat überschichtet. Ein Aliquot wird unter Stickstoff abgedampft, silyliert und mit Isooctan aufgenommen. Die entstehende Messlösung wird gaschromatographisch untersucht. Das Messsignal wird mit einem TEA-Detektor (NO- und N-spezifischer Chemolumineszenzdetektor) erzeugt.

3 Geräte

3.1 Geräte und Hilfsmittel für die Probenahme

Nähere Informationen zu den bei der Probenahme einzusetzenden Geräten enthält die IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen (Sachgruppe 6, Kennzahlen 3005 bis 3050) [1].

- Pumpe für das ortsfeste Probenahmesystem mit geeignetem Volumenstrom von 22,5 m³/h zur Erfassung der einatembaren Fraktion
- Pumpe für das personenbezogene Probenahmesystem mit geeignetem Volumenstrom von 0,21 m³/h
- Probenkopf zur Erfassung der einatembaren Fraktion
- Glasfaserfilter 85/90 BF, Durchmesser 150 mm
- Glasfaserfilter 95/90 BF, Durchmesser 37 mm

3.2 Geräte für Probenvorbereitung und Bestimmung

Alle Glasgeräte werden nach dem Gebrauch zuerst mit HBr (33%ige Lösung Bromwasserstoff in Essigsäure) dekontaminiert und mit klarem Wasser ausgespült. Erst danach können sie in der Spülmaschine gereinigt und im Trockenschrank getrocknet werden.

- Gaschromatograph
- TEA-Detektor
- CTRTM-Gas-Stream-Filter
- Metallblockthermostat zum Verdampfen unter Stickstoff mit höhenverstellbarer Verteilerplatte
- Schüttelmaschine
- Dosiergerät für Lösemittel
- verstellbare Kolbenhubpipetten (200 bis 1000 µl)
- Rollrandgläschen, 10 ml, mit Verschlusskappen aus Polyethylen
- Mikroliterspritzen (10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl)
- Locheisen, Durchmesser 30 mm, zum Ausstanzen des Filters
- Abdampfgläser, 15 ml, mit Schliffstopfen
- Autosampler-Probengläser, 1,5 ml, braun, mit passenden Deckeln mit Septen
- Glasgefäße zur Aufbewahrung der Standardlösungen, V = 5 ml
- Pasteurpipetten
- Trockenschrank
- Polyethylenbeutel für Probenträgeraufbewahrung

4 Chemikalien und Lösungen

4.1 Chemikalien

Die Chemikalien (1), (2) und (3) sind im Kühlschrank bei +5 °C aufzubewahren.

- NDELA-Stammlösung: 10 mg/ml in Ethanol (1)
- N-Nitrosodiisopropanolamin-Stammlösung als interner Standard: 1 mg/ml in Ethanol (2)
- Silylierungsmittel N-Methyl-N-trimethylsilylheptafluorbutyramid (MSHFBA) (3)
- Etylformiat p.a.
- Isooctan p.a.
- Kaliumhydroxid-Plätzchen p.a.
- Kühlschmierstoff (KSS) als Matrix für Kalibrierlösungen

4.2 Lösungen

Unter Verwendung der oben aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen angesetzt:

- KOH-Imprägnierlösung für die Glasfaserfilter, $c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/l}$
Herstellung: 5,6 g KOH in 100 ml H_2O
- NDELA-Standardlösung, $\beta(\text{NDELA}) = 100 \text{ }\mu\text{g/ml}$
Die Lösung wird aus Stammlösung (1) durch eine 1:100-Verdünnung in Ethanol hergestellt (z. B. 50 μl Stammlösung auf 5 ml mit Ethanol auffüllen).
- Standardlösung Interner Standard, $\beta(\text{IS}) = 100 \text{ }\mu\text{g/ml}$
Die Lösung wird aus der N-Nitrosodiisopropanolamin-Stammlösung (2) durch eine 1:10- Verdünnung in Ethanol hergestellt (z. B. 500 μl Stammlösung mit Ethanol auf 5 ml auffüllen).
- Kühlschmierstoff-Emulsion, $w = 3 \%$
Herstellung: 3 g Kühlschmierstoff-Konzentrat einwiegen und mit vollentsalztem Wasser auf 100 ml auffüllen.

5 Probenahmeverfahren und -bedingungen

5.1 Filterimprägnierung

Die Glasfaserfilter müssen vor der Probenahme mit KOH-Lösung imprägniert werden. Die Filter werden für kurze Zeit in die Lösung eingetaucht und über Nacht im Trockenschrank bei ca. 50 °C getrocknet.

Die getrockneten Filter werden einzeln in die dafür vorgesehenen Kassetten eingelegt und bis zur Probenahme in Polyethylenbeuteln aufbewahrt. Die Probenträger müssen mit einem Haltbarkeitsdatum gekennzeichnet werden. Sie sind innerhalb von maximal acht Tagen nach der Imprägnierung zu verwenden.

5.2 Probenahme

Die Tabellen 2 und 3 enthalten Vorgaben, die im Rahmen des Messsystems Gefährdungsbeurteilung der Unfallversicherungsträger für Gefahrstoffe für die Probenahme von Luftproben zur anschließenden Bestimmung von NDELA bindend sind.

Tabelle 2: Vorgaben für die ortsfeste Probenahme

Ortsfeste Probenahme	
Probenträger	Glasfaserfilter, imprägniert
Probenträgercodierung	317
Probenahmedauer	2 h
Luftvolumenstrom	375 l/min (22,5 m ³ /h)

Tabelle 3: Vorgaben für die personenbezogene Probenahme

Personenbezogene Probenahme	
Probenträger	Glasfaserfilter, imprägniert, Ø 37 mm
Probenträgercodierung	318
Probenahmedauer	2 h (Mindestprobenahmedauer)
Luftvolumenstrom	3,5 l/min (0,21 m ³ /h)
Luftfeuchte	≤ 70 %

5.3 Lagerung

Nach der Probenahme werden die beaufschlagten Filter wieder in den Polyethylen-Schutzhüllen aufbewahrt. Die analytische Bestimmung muss innerhalb von acht Tagen erfolgen. Nach Eingang im Labor erfolgt die Lagerung im Kühlschrank bei 5 °C.

6 Analytische Bestimmung

Die analytische Bestimmung erfolgt nach den Arbeitsbedingungen in Tabelle 4.

Tabelle 4: Arbeitsbedingungen Gaschromatograph

Arbeitsbedingungen	
Vorsäule	Chrompack-fused silica tubing, uncoated, ID 0,53 mm
Trennsäule	Kapillarsäule Chrompack WCOT fused silica 25 m, ID 0,53 mm, CP WAX 52 CB
Trägergas	Helium
Injektion	splitlos mit Druckimpuls (1 bar, 30 sec)
Injektionsvolumen	3 µl
Injektortemperatur	180 °C
Fluss (Split)	42,7 ml/min
Spülfluss	35 ml/min (30 sec)
Säulendruck	0,30 bar
Flussrate (Säule)	4,6 ml/min
Geschwindigkeit	43 cm/sec
Ofentemperatur	145 °C (isotherm)
Pyrolyseofen	500 °C
Interface	200 °C

Für den Betrieb des TEA-Detektors mit Kapillarsäulen ist es notwendig, die Totvolumina im TEA-Detektor zu verkleinern, insbesondere die Querschnitte der PTFE-Leitungen. Vor der Trennsäule ist ca. 50 cm desaktivierte unbeschichtete Vorsäule anzuschließen. Sie verhindert eine schnelle Verschmutzung der Trennsäule. Das Glasverdampferrohr ist wöchentlich zu reinigen und die silanisierte Glaswatte zu wechseln.

7 Kalibrierung

Im Folgenden besteht die Wahl zwischen einer 10-Punkt-Kalibrierung, die im Wesentlichen zur Ermittlung von Verfahrenskenndaten dient, und einer 5-Punkt-Kalibrierung für routinemäßige Messungen.

7.1 10-Punkt-Kalibrierung

Um den gesamten Messbereich abzudecken, wurden zwei 10-Punkt-Kalibrierungen durchgeführt.

- Kalibrierung 1, niedriger Arbeitsbereich: 0,02 bis 0,2 µg/ml
- Kalibrierung 2, hoher Arbeitsbereich: 0,15 bis 1,5 µg/ml

Im Rahmen der Kalibrierung ist der Einfluss der Kühlschmierstoffe auf die Analyse zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wird ein wassermischbarer mineralöhlhaltiger Kühlschmierstoff ausgewählt, dessen Zusammensetzung dem Stand der Technik entspricht. Von dem ausgewählten Kühlschmierstoff (Consulta Rondocor MB 40 LP) wird eine 3%ige Emulsion mit vollentsalztem Wasser hergestellt. Diese Konzentration entspricht der normalen Anwendungskonzentration. Die KSS-Emulsion wird stets frisch hergestellt. Die KSS-Emulsion wird mit NDELA-Standardlösung gemäß Tabelle 5 dotiert. Nach dem Zusammengeben beider Lösungen muss die Mischung gut geschüttelt werden.

Tabelle 5: Kalibrierlösungen für die 10-Punkt-Kalibrierung

Nr.	Kalibrierung 1			Kalibrierung 2		
	V _{NDELA-Standardlsg.} [µl]	V _{KSS-Emulsion} [µl]	m _{NDELA} pro Filter [µg]	V _{NDELA-Standardlsg.} [µl]	V _{KSS-Emulsion} [µl]	m _{NDELA} pro Filter [µg]
1	2	998	0,02	15	985	0,15
2	4	996	0,04	30	970	0,30
3	6	994	0,06	45	955	0,45
4	8	992	0,08	60	940	0,60
5	10	990	0,10	75	925	0,75
6	12	988	0,12	90	910	0,90
7	14	986	0,14	105	895	1,05
8	16	984	0,16	120	880	1,20
9	18	982	0,18	135	865	1,35
10	20	980	0,20	150	850	1,50

Es werden Filter mit 30 mm Durchmesser ausgestanzt und imprägniert. Sie werden mit je 100 µl der Kalibrierlösungen beaufschlagt. Pro Konzentration sind mehrere Filter zu beaufschlagen. Die beaufschlagten Filter werden 16 h bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet, anschließend werden sie in Rollrandgläschen gegeben und mit 2 ml Ethylformiat und 5 µl internem Standard überschichtet. Die Kalibrierlösungen werden aufgearbeitet.

7.2 5-Punkt-Kalibrierung

Für die 5-Punkt-Kalibrierung werden die in Tabelle 6 aufgelisteten Kalibrierlösungen hergestellt.

Tabelle 6: Kalibrierlösungen für die 5-Punkt-Kalibrierung

Nr.	V _{NDELA-Standardlsg.} [µl]	V _{KSS-Emulsion} [µl]	m _{NDELA} pro Filter [µg]
1	5	995	0,05
2	10	990	0,10
3	20	980	0,20
4	40	960	0,40
5	80	920	0,80

8 Probenvorbereitung

Der beaufschlagte Glasfaserfilter bzw. ein definierter Filterausschnitt (bei Filtern mit dem Durchmesser 150 mm wird ein Filterausschnitt von 30 mm Durchmesser ausgestanzt, was dem 22,5-ten Teil der beaufschlagten Fläche entspricht) wird in ein Rollrandgläschen überführt und mit 2 ml Ethylformiat und 5 µl internem Standard versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und ca. 30 Minuten vorsichtig auf der Schüttelmaschine bei einer Einstellung von 100 U/min geschüttelt. Anschließend wird 1 ml der Elutionslösung in ein Abdampfgefäß überführt und das Lösemittel bei 40 °C im Stickstoffstrom abgedampft. Der Rückstand wird mit 150 µl MSHFBA versetzt und mindestens 45 Minuten bei Raumtemperatur silyliert. Danach werden 350 µl Isooctan zugesetzt. Die so vorbereitete Messlösung wird mit einer Pasteurpipette in ein Autosamplerglas überführt und sofort verschlossen.

9 Messung

Die Messlösungen werden analysiert. Bei Filtern mit 150 mm Durchmesser kann es vorkommen, dass die ermittelte Konzentration oberhalb des Arbeitsbereiches liegt. In diesem Fall wird ein weiterer Filterausschnitt ausgestanzt und mit einer entsprechend größeren Menge Ethylformiat aufgearbeitet.

Falls die Auswertung über den internen Standard nicht möglich ist, weil z. B. der Peak des internen Standards zu klein ist, besteht bei Filtern mit 150 mm Durchmesser die Möglichkeit, die Standard-Additions-Methode zu verwenden.

10 Auswertung

10.1 Auswertung der Kalibrier-Rohdaten, 10-Punkt-Kalibrierung

Die Auswertung der Kalibrier-Rohdaten dient im Wesentlichen der Ermittlung von Verfahrenskenn-
daten. Es wird daher ein im Zuge der Methodenentwicklung erarbeitetes Auswerteprogramm, das
mit Excel erstellt wurde, genutzt.

10.2 Auswertung der Kalibrier-Rohdaten, 5-Punkt-Kalibrierung

Die Auswertung der Kalibrier-Rohdaten erfolgt einerseits mit dem Ziel, die Kalibrierfunktion und dar-
aus wiederum die Analysenfunktion zu ermitteln. Letztere wird für die Ergebnisberechnung benötigt.
Andererseits sollen aber auch die Verfahrenskenn-
daten der Routine-Kalibrierungen ermittelt werden,
um sie mit denen der 10-Punkt-Kalibrierungen auf Übereinstimmung überprüfen zu können.

Die Software Chemstation ermittelt die Kalibrierkurve automatisch aus den Kalibrierrohdaten nach
der gewählten Internen-Standard-Methode. Sie berechnet für jeden Punkt ein Mengen- und ein
Responseverhältnis. Das Mengenverhältnis ist die Menge der Substanz dividiert durch die Menge des
internen Standards für diesen Kalibrierpunkt. Das Responseverhältnis errechnet sich als Peakfläche
der Substanz dividiert durch die Peakfläche des internen Standards für diesen Kalibrierpunkt.

Die Kalibrierkurve wird auf der Basis der Anpassung (Fit) berechnet:

$$RF_x = \frac{\text{Amount Ratio}}{\text{Response Ratio}}$$

10.3 Ergebnisberechnung

Man ermittelt das Verhältnis der Peakflächen von NDELA und internem Standard (Response Ratio).
Das Mengenverhältnis für die unbekannte Probe wird mit der Kurvenanpassung und der Menge an
internem Standard ermittelt.

$$\text{Response Ratio} = \frac{\text{Response}}{\text{Response}_{ISTD}}$$

$$m_{NDELA} = (\text{Response Ratio} * RF_x) * m_{ISTD} * M * D$$

mit

m_{NDELA}	Masse an NDELA in der Probelösung in μg
RF_x	Responsefaktor der Substanz x
M	Multiplikationsfaktor
D	Verdünnungsfaktor
m_{ISTD}	Masse interner Standard

Die Masse des internen Standards in der Probe ist in der Tabelle „Calibration Setting“ der Software
anzugeben. Das Endergebnis erhält man durch Berücksichtigung des Luftvolumens der Probe-
nahme.

$$\beta = \frac{m_{NDELA}}{V_{Luft}}$$

mit
 β Massenkonzentration an NDELA in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 V_{Luft} Probeluftvolumen in m^3

Aus der folgenden Berechnung geht hervor, dass der 30-mm-Filterausschnitt des Probenträgers 318 bei einstündiger Probenahme 1 m^3 Probeluft entspricht.

$$V_{Ausschnitt} = \frac{F_{Ausschnitt}}{F_{Filter,effektiv}} * \dot{V}_{Probenahme} * t_{Probenahme}$$

mit
 $F_{Ausschnitt}$ Fläche Filterausschnitt, Durchmesser 30 mm
 $F_{Filter,effektiv}$ effektiv beaufschlagte Fläche des Filters mit 150 mm Durchmesser (142 mm)
 $\dot{V}_{Probenahme}$ Probenahmestrom in m^3/h
 $t_{Probenahme}$ Probenahmedauer in h

Mit $t_p = 1$ ergibt sich:

$$V_{Probenluft} = \frac{15^2\pi}{71^2\pi} * 22,5 * 1 = 1,004 \text{ m}^3$$

10.4 Ergebnisangabe

Das Ergebnis wird mit zwei signifikanten Stellen angegeben. Beispiele für Resultate:

$\beta(\text{NDELA}) = 0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 $\beta(\text{NDELA}) = 1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Bei Analysenergebnissen unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens erfolgt die Ergebnisangabe in der Form:

PT 317 $\beta(\text{NDELA}) < 0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$
PT 318 $\beta(\text{NDELA}) < 0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$

11 Beurteilung der Methode

Für die im Anschluss beschriebenen Untersuchungen wurden Glasfaserfilter mit 37 mm Durchmesser eingesetzt. Für die Untersuchung der Präzision wurden sie mit NDELA-Standardlösung dotiert. Bei den Messreihen zur Wiederfindung und Lagerung wurden mit NDELA dotierte Kühlschmierstoffemulsionen aufgetragen.

Die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Präzisionsmessreihen zeigt, dass das analytische Verfahren zuverlässig ist. An den Ergebnissen der Wiederfindung und Lagerung zeigt sich deutlich der Einfluss des jeweiligen Kühlschmierstoffes. Hier sind die Ergebnisse uneinheitlicher, was einen Hinweis auf die Matrixabhängigkeit des Verfahrens gibt. Es sei daher ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die ermittelten Verfahrenskenndaten nur eingeschränkt auf spezielle Kühlschmierstoffe übertragbar sind.

11.1 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenze wurde durch eine Mehrfachbestimmung einer kleinen Konzentration ermittelt. Dazu wurden Glasfaserfilter mit 0,01 µg NDELA beaufschlagt. Es wurde die beschriebene dotierte KSS-Emulsion verwendet. Der Vertrauensbereich der Streuung der Messergebnisse wurde berechnet. Als Qualitätsziel wurde die Unterschreitung einer Grenze von 25 % definiert. Da diese Grenze in diesem Versuch unterschritten wurde, kann die genannte Masse als Bestimmungsgrenze definiert werden. Für die Bestimmungsgrenze des Gesamtverfahrens ergeben sich die in Tabelle 9 genannten Werte.

11.2 Präzision im Mindestmessbereich

Zur Ermittlung der Präzision im Mindestmessbereich wurden jeweils 10 Filter mit NDELA-Standardlösungen beaufschlagt. Absolut wurden 0,04 bis 2 µg NDELA auf die Filter dotiert. Die Filter wurden wie beschrieben bearbeitet und analysiert. Die Ergebnisse sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Absolute NDELA-Massen auf den Probenträgern

Relative Konzentration [µg/m³]	Absolute NDELA-Masse auf Probenträger 318 [µg]	Absolute NDELA-Masse auf Probenträger 317 (Filterausschnitt, 30mm Ø) [µg]
0,1	0,042	0,2
1	0,42	2,0
2	0,84	4,0

11.3 Wiederfindung

Zur Ermittlung der Wiederfindung wurden sechs Kühlschmierstoffkonzentrate ausgesucht, die kein Diethanolamin enthalten, sowie ein Konzentrat mit Diethanolamin (DEA):

- Dascool NF4
- Rondocor MB 40 LP
- Top-Fluid Delta/DAF
- Hosmac S 3628
- Rhenus Polinor GMC.02
- XID 94011
- Rondocor Special KSI (DEA-haltig)

Die KSS-Konzentrate wurden mit Wasser im Verhältniss 1:20 verdünnt und danach mit NDELA-Standardlösung dotiert. Es wurden jeweils sechs Filter mit 100 µl Emulsion beaufschlagt, was einer NDELA-Masse von 0,5 µg/Filter (= 0,25 µg/m³) entspricht. Die Filter wurden nach dem Trocknen wie beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

Die für die Dotierungen eingesetzten Kühlschmierstoffe üben unterschiedliche Einflüsse auf die Wiederfindungsrate aus. Es wurden Wiederfindungsraten im Bereich von 94 bis 106 % ermittelt. Die mittlere Wiederfindungsrate von 99,2 % wird bei der Ergebnisberechnung nicht berücksichtigt.

11.4 Lagerfähigkeit

Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit wurden die bereits genannten sieben KSS-Emulsionen mit NDELA versetzt und auf Glasfaserfilter aufgetragen. Die NDELA-Masse pro Filter betrug 0,5 µg.

Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur. Am 1., 8., 11. und 15. Tag wurden jeweils Vierfachbestimmungen durchgeführt. Nach acht Tagen wurden Wiederfindungsraten im Bereich 80 bis 110 % ermittelt, nach 15 Tagen im Bereich 55 bis 90 %. Der Einfluss des jeweiligen Kühlschmierstoffs machte sich hier relativ stark bemerkbar. Eine einheitliche Wiederfindungsrate lässt sich nicht angeben.

Die Ergebnisse machen es notwendig, dass beaufschlagte Filter umgehend, maximal innerhalb von acht Tagen analysiert werden müssen. Sobald sie im Labor eingetroffen sind, werden sie im Kühlschrank gelagert.

11.5 Blindwerte

Die zur Ermittlung der Wiederfindung und Lagerfähigkeit ausgewählten Kühlschmierstoffe wurden zuvor auf ihre Blindwerte untersucht. Hierzu wurden 3%ige Emulsionen im Wasser angesetzt und je 100 µl Emulsion auf imprägnierte Glasfaserfilter aufgetragen. Die Filter wurden aufgearbeitet und analysiert. Es konnten keine Blindwerte festgestellt werden.

11.6 Messunsicherheit der Methode

Die Messunsicherheit der Methode wurde nach DIN EN 482 [2] berechnet. Die Berechnungsformel für die erweiterte Messunsicherheit gilt für Gase, Dämpfe und einatembare Aerosole.

$$u_c = \sqrt{\sum_n^1 u_n^2}$$

mit

u_c kombinierte Standardmessunsicherheit (combined standard uncertainty)

u_n Einzelkomponenten der Messunsicherheit

und

$$U = 2 * u_c$$

wobei U für die erweiterte Messunsicherheit (expanded uncertainty) steht. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Berechnung erfolgte in Anlehnung an das im Projektreport BC/CEN/ENTR/000/2002-16 „Analytical methods for chemical agents“ beschriebene Verfahren.

Tabelle 8: Erweiterte Messunsicherheit

Konzentration [mg/m ³]	Expanded uncertainty [%]
0,02	22,5
0,1	21,0
0,5	20,7
1,0	21,1

12 Verfahrenskenndaten

Für das beschriebene Verfahren wurden die in Tabelle 9 angegebenen Verfahrenskenndaten ermittelt.

Tabelle 9: Verfahrenskenndaten, PT=Probenträger

Verfahrenskenndaten	
Arbeitsbereich	0,02 bis 1,5 µg/ml
Kalibrierfunktionstyp	linear
Verfahrensvariationskoeffizient (ermittelt aus den Kalibrierdaten mit Kalibrierlösungen)	2,2 % (Kalibrierung 1) 2,6 % (Kalibrierung 2)
Linearität gesichert bis	obere Arbeitsbereichsgrenze
Präzision im Mindestmessbereich (Werte in Klammern: relative Präzision im Mindestmessbereich bezogen auf den Mittelwert der Messreihe)	s(0,0400 µg/ml) = 0,00186 µg/ml (4,66 %) s(0,1889 µg/ml) = 0,00444 µg/ml (2,35 %) s(1,0064 µg/ml) = 0,01697 µg/ml (1,69 %) s(1,9818 µg/ml) = 0,04998 µg/ml (2,52 %)
Mittlere Wiederfindungsrate	99,2 %
Nachweisgrenze der analytische Bestimmung	0,009 µg/ml
Nachweisgrenze über das Gesamtverfahren	0,0045 µg/m ³ (PT 317) 0,021 µg/m ³ (PT 318)
Bestimmungsgrenze der analytischen Bestimmung (Vertrauensbereich < 25 %)	0,010 µg/ml
Bestimmungsgrenze über das Gesamtverfahren	0,005 µg/m ³ (PT 317) 0,024 µg/m ³ (PT 318)

13 Literatur

- [1] IFA-Arbeitsmappe Messen von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 2011 – Losebl.-Ausg., www.ifa-arbeitsmappedigital.de
- [2] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe (06.12). Beuth, Berlin 2012