

Diphenylether (DPE) – Bestimmung von Diphenylether in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-DAD)

Luftanalysen-Methode

Keywords

Diphenylether; Luftanalysen;
Analysemethoden; Arbeitsplatz-
messung; Gefahrstoff; Hoch-
leistungsflüssigkeitschromato-
graphie; Quarzfaserfilter;
Partikel-Dampf-Gemisch

G. Dragan¹

R. Hebisch^{2,*}

A. Frenzen³

L. Nitschke³

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

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

² *Leitung der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund*

³ *Methodenprüfung, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), Pfarrstraße 3, 80538 München*

⁴ *Vorsitz 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*

⁵ *Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn*

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

Citation Note:

Dragan G, Hebisch R, Frenzen A, Nitschke L, Hartwig A, MAK Commission. Diphenylether (DPE) – Bestimmung von Diphenylether in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-DAD). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2022 Sep;7(3):Doc064 https://doi.org/10.34865/am10184d7_3or

Manuskript abgeschlossen:
30 Sep 2021

Publikationsdatum:
30 Sep 2022

Lizenz: Dieses Werk ist
lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](#).



Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of diphenylether [101-84-8] in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid Occupational Exposure Limit Value (OELV) in Germany of 7.1 mg/m³. For sampling a defined volume of air is drawn through a binder-free quartz fiber filter followed by a silica gel sorbent tube. The flow rate is set to 0.5 l/min and sampling duration is 2 hours (which correspond to a sampling volume of 60 l). Diphenylether is extracted with 2-propanol and subsequently analysed using liquid chromatography with diode array detection. The quantitative determination is based on a calibration function. The limit of quantification is 0.008 mg/m³ based on an air sample volume of 60 l. The mean recovery is 95.3% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.71 to 14.2 mg/m³ is 24 to 25%.

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.): $S = 2$ bis 9% Erweiterte Messunsicherheit: $U = 24$ bis 25% im Konzentrationsbereich von $c = 0,71$ bis $14,2 \text{ mg/m}^3$ und $n=6$ Bestimmungen
Bestimmungsgrenze:	$0,008 \text{ mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von 60 l und einer Probenahmedauer von 2 h
Wiederfindung:	$\eta = 0,94 - 0,97$ ($94 - 97\%$)
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 2 h Probeluftvolumen: 60 l Volumenstrom: $0,5 \text{ l/min}$

2 Stoffbeschreibung

Diphenylether [101-84-8]

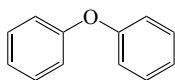


Abb. 1 Strukturformel von DPE

Diphenylether (DPE) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff mit einem geranienartigen Geruch (Molekularmasse $170,2 \text{ u}$, Schmelzpunkt $26,8^\circ\text{C}$, Siedepunkt 258°C , Dichte $1,07 \text{ g/cm}^3$).

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von DPE beträgt $7,1 \text{ mg/m}^3$ als Summe von einatembarer Staubfraktion (E-Staub) und Dampf. Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 1 zugeordnet (AGS 2020). In der MAK- und BAT-Werte-Liste hat DPE einen MAK-Wert in gleicher Höhe wie der AGW (DFG 2020). DPE ist in der TRGS 900 (AGS 2020) und der MAK- und BAT-Werte-Liste (DFG 2020) vermerkt als Dampf-Partikel-Gemisch, d. h. DPE kann sowohl partikulär als auch dampfförmig in der Luft am Arbeitsplatz vorliegen. Bei der Probenahme muss ein Probenahmegerät eingesetzt werden, das sowohl die einatembare Staubfraktion als auch die Dämpfe simultan erfasst.

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung des Gehaltes an DPE in der Luft am Arbeitsplatz in der einatembaren Staubfraktion im Bereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des derzeit gültigen AGW/MAK-Werts von $7,1 \text{ mg/m}^3$.

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein kombiniertes Probenahmesystem gesaugt, das aus einem bindemittelfreien Quarzfaserfilter und einem Sorptionsröhrchen (Silicagel) besteht. Der mit den Schadstoffen beaufschlagte Quarzfaserfilter und der Inhalt des Silicagelröhrchens, sowie ggf. das

Verbindungsschlauchstück werden zusammen in ein Braunglasgefäß überführt, mit 2-Propanol überschichtet und geschüttelt. Die Bestimmung erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Dioden-Array-Detektion (DAD-Detektion). Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe für personengetragene und stationäre Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 0,5 l/min (z. B. GilAir Plus, Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Personengetragener Probenahmekopf für die einatembare Fraktion (GSP) (z. B. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- PGP Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm (z. B. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Quarzfaserfilter (bindemittelfrei), Ø 37 mm (z. B. MN QF-10, Macherey-Nagel GmbH, 52355 Düren (oder vergleichbare Qualität))
- Silicagelröhrchen ORBO™ 506 Activated Silica Gel (45/60) 300/150 mg, 8 × 75 mm (z. B. Supelco, Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Durchflussmesser (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI, 52068 Aachen)

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Reinstwasseranlage (z. B. Millipore-Q-Gradient® mit Elix® 3UV, Fa. Merck Chemicals, 64293 Darmstadt)
- Variable Kolbenhubpipetten 10–100 µl und 100–1000 µl (z. B. Reference 2®, Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg)
- Flaschenaufsatz-Dispenser 1–10 ml (z. B. Dispensette S® analog, Fa. Brand, 97877 Wertheim)
- Röhrchenschneider (z. B. Supelco, Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- 20-ml-Braunglasgefäße mit Schraubdeckel (z. B. CS-Chromatographie, 52379 Langerwehe)
- Labor-Kompaktschüttler (z. B. Kompaktschüttler KS 14 A control, Edmund Bühler GmbH, 72411 Bodelshausen)
- Messkolben (50 ml, Glas) mit Glasstopfen (z. B. BRAND, 97877 Wertheim)
- Chromafil®-Spritzenvorsatzfilter RC, Porengröße 0,45 µm, Ø 25 mm (z. B. Fa. Carl Roth, 76185 Karlsruhe)
- Einmalspritzen 5 ml aus Polyethylen
- Analysenwaage (z. B. XPE-20S Delta Range®, Fa. Mettler-Toledo, 35396 Gießen)
- Pinzette (z. B. Plano W. Plannet GmbH, 35578 Wetzlar)
- Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit DAD (z. B. HPLC 20 Nexera XR, Shimadzu GmbH, 47269 Duisburg)
- Automatischer Probengeber (z. B. SIL-20AC XR, Shimadzu GmbH, 47269 Duisburg)
- Detektor (z. B. SPD-M20A prominence diode array detector (DAD), Shimadzu GmbH, 47269 Duisburg)
- C18-Säule, Länge: 250 mm; Innendurchmesser: 3 mm; Partikelgröße: 5 µm (z. B. CC 250/3 Nucleosil 100-5 C18, Macherey-Nagel, 52335 Düren)
- Mikroliterspritzen 50 µl, 200 µl (z. B. Hamilton Bonaduz AG, 7402 Bonaduz, Schweiz)

4.2 Chemikalien

- DPE 99 % (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Biphenyl 99 % (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- o-Phenylphenol 99 % (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- 2-Propanol für HPLC 99,9 % (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Acetonitril, Rotisolv HPLC ultra grade (z. B. Carl Roth GmbH, 76185 Karlsruhe)
- Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C) (z. B. Millipore, Merck KGaA, 64293 Darmstadt)

4.3 Lösungen

Unter Verwendung der in [Abschnitt 4.2](#) aufgeführten Chemikalien werden folgende im Kühlschrank bei +4 °C über mindestens 3 Monate haltbare Lösungen hergestellt:

DPE-Stammlösung 1 (14,2 mg DPE pro ml 2-Propanol):

710 mg DPE werden in einen 50-ml-Messkolben überführt und in 50 ml 2-Propanol gelöst.

Durch Verdünnungen der Stammlösung 1 werden die folgenden Arbeitslösungen gewonnen:

Arbeitslösung 1: 1:10-Verdünnung der Stammlösung 1 (1,42 mg/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml 2-Propanol vorgegeben. Anschließend werden 5 ml der Stammlösung 1 hinzugeben und mit 2-Propanol auf 50 ml aufgefüllt.

Arbeitslösung 2: 1:100-Verdünnung der Stammlösung 1 (142 µg/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml Acetonitril (ACN) vorgegeben. Anschließend werden 0,5 ml der Stammlösung 1 hinzugeben und mit ACN auf 50 ml aufgefüllt.

Arbeitslösung 3: 1:10-Verdünnung der Arbeitslösung 2 (14,2 µg/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml ACN vorgegeben. Anschließend werden 5 ml der Arbeitslösung 2 hinzugeben und mit ACN auf 50 ml aufgefüllt.

Arbeitslösung 4: 1:10-Verdünnung der Arbeitslösung 3 (1,42 µg/ml)

In einem 50-ml-Messkolben werden ca. 30 ml ACN vorgegeben. Anschließend werden 5 ml der Arbeitslösung 3 hinzugeben und mit ACN auf 50 ml aufgefüllt.

4.4 Kalibrierstandards

Kalibrierstandards werden durch Verdünnungen der Arbeitslösungen in Acetonitril entsprechend dem folgenden Schema hergestellt. Dazu werden 2-ml-Vials verwendet.

Tab. 1 Herstellung und Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Arbeitslösung	Konzentration Arbeitslösung [µg DPE/ml]	Volumen an Arbeitslösung [µl]	Volumen an Lösemittel (ACN) [µl]	Konzentration Kalibrierstandard [µg DPE/ml]	Masse pro 5 µl Injektion [ng DPE]
4	1,42	300	700	0,426	2,13
4	1,42	500	500	0,71	3,55
4	1,42	750	250	1,065	5,325
3	14,2	150	850	2,13	10,65

Tab. 1 (Fortsetzung)

Arbeitslösung	Konzentration Arbeitslösung [µg DPE/ml]	Volumen an Arbeitslösung [µl]	Volumen an Lösemittel (ACN) [µl]	Konzentration Kalibrierstandard [µg DPE/ml]	Masse pro 5 µl Injektion [ng DPE]
3	14,2	300	700	4,26	21,3
3	14,2	500	500	7,1	35,5
3	14,2	750	250	10,65	53,25
3	14,2	1000	0	14,2	71
2	142	150	850	21,3	106,5
2	142	300	700	42,6	213

4.5 Kontrolllösungen

Qualitätskontrollproben werden als Vergleichsstandards durch Verdünnung der Stammlösung 1 und der Arbeitslösung 1 hergestellt und regelmäßig im Analysenlauf überprüft. Mit Hilfe eines Autosamplers werden 5 µl der aufgearbeiteten Probe in den Flüssigkeitschromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert. Die Qualitätskontrollproben werden wie folgt hergestellt:

Kontrolllösung 1 für 0,1 AGW (42,6 µg DPE in 20 ml Extraktionslösung bzw. 10,65 ng pro Injektion):

In ein 20-ml-Gefäß aus Braunglas werden 20 ml 2-Propanol mit einer Dispensette dotiert und im Anschluss 30 µl der Arbeitslösung 1 mit einer Mikroliterspritze dotiert und umgeschüttelt.

Kontrolllösung 2 für 1 AGW (426 µg DPE in 20 ml Extraktionslösung bzw. 106,5 ng pro Injektion):

In ein 20-ml-Gefäß aus Braunglas werden 20 ml 2-Propanol mit einer Dispensette dotiert und im Anschluss 30 µl der Stammlösung 1 mit einer Mikroliterspritze dotiert und umgeschüttelt.

Kontrolllösung 3 für 2 AGW (852 µg DPE in 20 ml Extraktionslösung bzw. 213 ng pro Injektion):

In ein 20-ml-Gefäß aus Braunglas werden 20 ml 2-Propanol mit einer Dispensette dotiert und im Anschluss 60 µl der Stammlösung 1 mit einer Mikroliterspritze dotiert und umgeschüttelt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist.

Der bindemittelfreie Quarzfaserfilter wird in den GSP-Sammelkopf eingesetzt, ein Adsorberröhrchen (Silicagel) wird auf einer Seite mit dem GSP-Sammelkopf mittels eines Schlauchstücks und auf der anderen Seite mit einer Pumpe verbunden. Das Adsorberröhrchen muss abstandslos mit dem GSP-Sammelkopf verbunden werden. Dies ist nötig, um Verluste durch Sorption an dem Schlauchstück zu vermeiden. Ist eine abstandslose Verbindung nicht möglich, muss der Verbindungsschlauch mit analysiert werden. Mit Hilfe der durchflussstabilisierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min durch das kombinierte Probenahmesystem (GSP-Silicagelröhrchen) gesaugt. Bei zwei Stunden Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 0,06 m³. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $\geq \pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen. Die Filter sowie das Inhalt der Silicagelröhrchen

werden nach der Probenahme in 20-ml-Braunglasgefäße überführt und mit 20 ml 2-Propanol versetzt. Die luftdicht verschlossenen Gefäße werden bei Raumtemperatur in das Labor transportiert.

5.2 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Quarzfaserfilter wird mit einer Pinzette in ein 20-ml-Gefäß aus Braunglas überführt. Die Silicagelröhrchen werden aufgebrochen und der Inhalt der Röhrchen (inklusive Kontrollschicht) in ein 20-ml-Gefäß aus Braunglas überführt. Gegebenenfalls sollte auch das Schlauchstück zwischen GSP-Sammelkopf und Silicagelröhrchen in ein 20-ml-Gefäß überführt werden. Danach werden alle Gefäße (Filter und Silicagel, ggf. Schlauchstück) mit 20 ml 2-Propanol versetzt. Anschließend werden die Gefäße für mindestens 1 Stunde bei 200 rpm geschüttelt. Die Extrakte werden filtriert und ein Aliquot in 2-ml-Vials überführt. Die Vials werden in einem Autosampler platziert; die Extrakte werden der HPLC-Analyse zugeführt.

Mit jeder Probenserie wird parallel eine Blindwertbestimmung durchgeführt. Dazu werden ein Filter und ein Adsorberöhrchen und ggf. ein Schlauchstück dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und analysiert.

6 HPLC-DAD Arbeitsbedingungen

Gerät:	HPLC-Anlage mit DAD und automatischem Probengeber, z. B. HPLC 20 Nexera XR, Shimadzu GmbH	
Trennsäule:	Material:	NUCLEOSIL 100-5 C18
	Länge:	250 mm
	Innendurchmesser:	3 mm
	Partikelgröße:	5 µm
	Säulentemperatur:	25 °C
Flussrate (Probe):	0,55 ml/min	
Lampe:	D2	
Messwellenlänge:	225 nm	
Mobile Phase:	50 % Acetonitril 50 % Reinstwasser	
Injektionsvolumen	5 µl	

7 Analytische Bestimmung

Mit Hilfe eines Autosamplers werden 5 µl der aufgearbeiteten Probe in den Flüssigkeitschromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert.

Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so wird von der Messprobe eine geeignete Verdünnung in 2-Propanol angesetzt und diese nochmals analysiert.

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden die in [Abschnitt 4.1](#) beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet.

Von den Kalibrierlösungen werden jeweils 5 µl injiziert und wie die Probelösungen analysiert. Die ermittelten Peakflächen werden gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen. Die Kalibrierfunktion ist in der Regel über die untersuchten Konzentrationsbereiche linear ([Abbildung 2](#)).

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion sind arbeitstäglich Kontrollproben zu analysieren. Die Kalibrierung ist neu zu erstellen, wenn die analytischen Bedingungen sich ändern oder die Qualitätskontrolle dazu Anlass gibt.

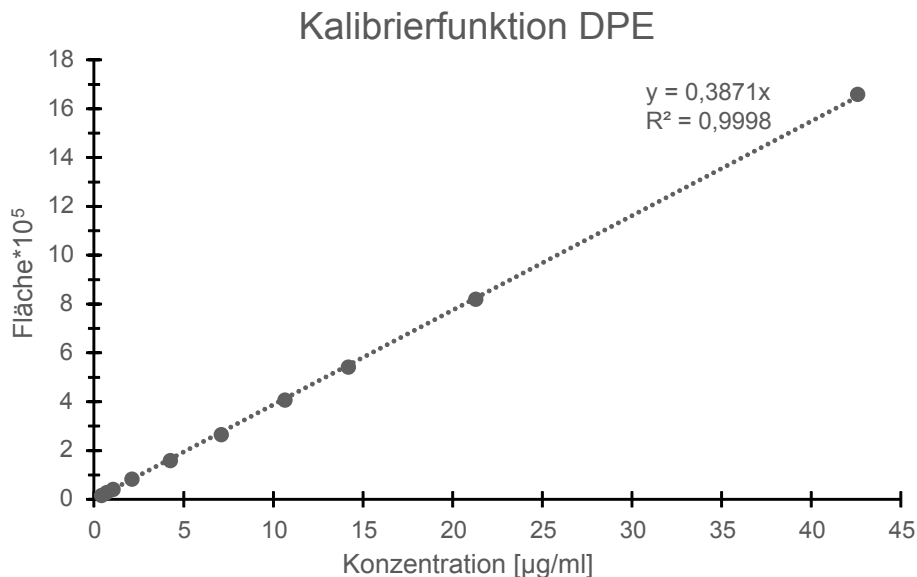


Abb. 2 Kalibrierfunktion von DPE

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentration von DPE in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mit Hilfe der von der Datenauswerteeinheit berechneten Konzentration an DPE in der Messlösung. Die Datenauswerteeinheit verwendet dazu die berechnete Kalibrierfunktion. Aus den so ermittelten DPE-Konzentrationen wird unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an DPE in der Luft im Arbeitsbereich berechnet.

Die Massenkonzentration des Analyten wird nach [Gleichung 1](#) berechnet:

$$\rho = \frac{(C - C_{\text{Blind}}) \times V}{V_{\text{Luft}}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration an DPE in der Luftprobe in mg/m ³
C	Konzentration an DPE in der Messlösung in µg/ml
C_{Blind}	Konzentration des Blindwertes in µg/ml
V	Volumen der Probelösung in l
V_{Luft}	Probeluftvolumen in m ³

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 (DIN 2021), DIN EN 13936 (DIN 2014) und DIN 32645 (DIN 2008) ermittelt.

10.1 Präzision, Wiederfindung und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision und erweiterten Messunsicherheit wurden jeweils sechs Quarzfaserfilter mit unterschiedlichen Massen an DPE dotiert (42,6 µg, 426 µg, 852 µg). Mit der Stammlösung 1 (14,2 mg/ml) wurden sechs Filter mit jeweils 30 µl (entspricht einem Gehalt von 426 µg) sowie sechs weitere Filter mit jeweils 60 µl (entspricht einem Gehalt von 852 µg) dotiert. Mit der Arbeitslösung 1 (1,42 mg/ml) wurden sechs Filter mit jeweils 30 µl (entspricht einem Gehalt von 42,6 µg) dotiert.

Hinter dem belegten Quarzfaserfilter wurde jeweils ein Silicagel-Sammelröhrchen angeordnet und dann Luft für zwei Stunden mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min durch das kombinierte Probenahmesystem gesaugt. Anschließend wurden die Filter und Sammelröhrchen allen Schritten der Aufbereitung und Analytik, wie unter den [Abschnitten 5.2, 6 und 7](#) beschrieben, unterworfen.

Die aus den derart dotierten Filtern und nachgeschalteten Sammelröhrchen entstandenen Probelösungen wurden nach der Aufbereitung analysiert. Bei einem Probeluftvolumen von 60 l entsprechen diese Belegungen Luftkonzentrationen an DPE von 0,71 mg/m³, 7,1 mg/m³ und 14,2 mg/m³. Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in [Tabelle 2](#) aufgeführt sind. Die Präzisions- und Wiederfindungsdaten beziehen sich auf die Summe von DPE auf Filter und Silicagelröhrchen und ggf. dem Verbindungsschlauch. Die Verteilung von DPE zwischen Filter und Sammelröhrchen (Partikel- und Dampfphase) kann mit der untersuchten Konzentration variieren.

Tab. 2 Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit *U* für *n*=6 Bestimmungen

Dotierte Masse	Konzentration ^{a)}	Wiederfindung	Standardabw. (rel.)	Erweiterte Messunsicherheit <i>U</i>
[µg]	[mg/m ³]	[%]	[%]	[%]
42,6	0,71	95,1	9	25
426	7,1	93,9	2	25
852	14,2	96,9	2	24

^{a)} die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 0,5 l/min

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Beiträge, die Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse.

Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für einatembare Stäube nach Anhang C der ISO Norm 21832 (DIN 2020) bestimmt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor *k*=2 erhält man die in [Tabelle 2](#) angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren.

10.2 Bestimmungsgrenze

Als Grundlage für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze dient die Norm DIN 32645 (DIN 2008). Nach Durchführung einer 11-Punkt-Kalibrierung im niedrigen Konzentrationsbereich von 14,2–88 ng/ml und 5 µl Injektionsvolumen wurde die Bestimmungsgrenze berechnet.

Die Bestimmungsgrenze beträgt 0,1155 ng DPE absolut oder 0,008 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 60 Litern (0,5 l/min und 2 h Probenahme).

10.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde bei einer Konzentration von $14,2 \text{ mg/m}^3$ (2-facher AGW) bei relativen Luftfeuchten von ca. 40, 60, 70 und 80 % untersucht. Dabei hat sich ein Einfluss der relativen Luftfeuchte auf das Durchbruchsvolumen bzw. auf die Summe von DPE auf Filter und Sammelröhrchen ergeben. Bei einem steigenden Feuchtegehalt der Luft nimmt das Durchbruchsvolumen (bzw. die Durchbruchzeit) ab, sodass eine Probenahmedauer von 2 Stunden nur bei einer relativen Feuchte von weniger als 60 % empfohlen wird. Bei einer relativen Luftfeuchte zwischen 60 % und 70 % wird eine maximale Probenahmedauer von einer Stunde empfohlen. Bei einer relativen Luftfeuchte zwischen 70 % und 80 % wird eine maximale Probenahmedauer von 45 Minuten empfohlen.

10.4 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden je sechs Probenträger bei 0,1; 1 und 2 AGW mit Standardlösung dotiert. Danach wurde für 2 Stunden Luft mit einem Volumenstrom von $0,5 \text{ l/min}$ durchgesaugt. Die Filter und die Inhalte der Sammelröhrchen wurden in 20-ml-Braunglasgefäße überführt, mit 20 ml 2-Propanol überschichtet und diese für 2 Wochen und 4 Wochen lang verschlossen bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die Extrakte gemäß den Abschnitten 5, 6 und 7 aufgearbeitet und analysiert.

Die mittlere Wiederfindung für die Summe aus Filter und Sammelröhrchen nach 2 Wochen Lagerzeit betrug 96,5%. Nach 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur betrug die mittlere Wiederfindung 96,6 %.

10.5 Selektivität

Das Analysenverfahren mittels HPLC ist unter den angegebenen Arbeitsbedingungen spezifisch und robust. Es konnten keine Störungen beobachtet werden. Eine chromatographische Unterscheidung zwischen o-Phenylphenol, DPE und Biphenyl ist gewährleistet (Abbildung 3).

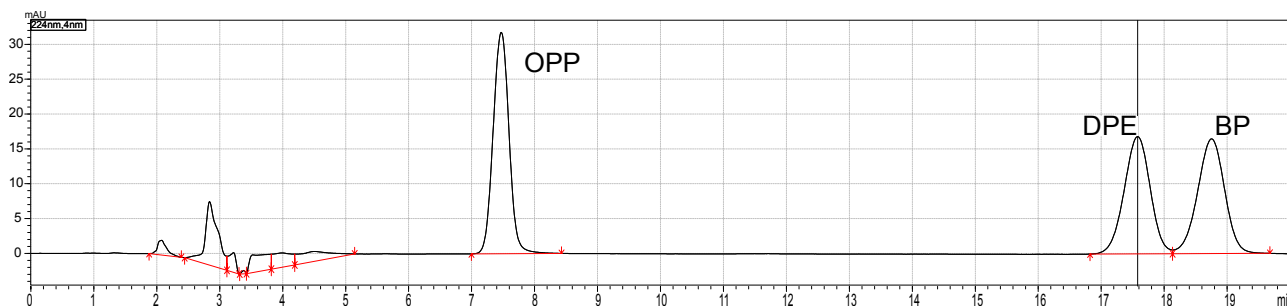


Abb. 3 Beispielchromatogramm für die flüssigkeitschromatographische Trennung von OPP=o-Phenylphenol, DPE=Diphenylether, BP=Biphenyl

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von DPE in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-fachen des derzeit gültigen AGW von $7,1 \text{ mg/m}^3$ als Summe der einatembaren und der Dampf-Fraktion. Das Messverfahren ist geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Ein kombiniertes Dampf-Partikel-Probenahmesystem ist für eine Messung von Diphenylether an Arbeitsplätzen erforderlich.

Grundsätzlich sind alle Arbeitsbedingungen, insbesondere Probenaufbereitung und Analysebedingungen, an das jeweils verwendete HPLC-Messgerät anzupassen.

Alternativ zum GSP-Sammelkopf können auch andere Sammelsysteme, z. B. GGP mini, eingesetzt werden. In diesem Fall ist eine vollständige Methodenvvalidierung erforderlich.

Anmerkungen

Interessenkonflikte

Die in der Kommission etablierten Regelungen und Maßnahmen zur Vermeidung von Interessenkonflikten (www.dfg.de/mak/interessenkonflikte) stellen sicher, dass die Inhalte und Schlussfolgerungen der Publikation ausschließlich wissenschaftliche Aspekte berücksichtigen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2020) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=18, abgerufen am 11 Nov 2020
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2020) MAK- und BAT-Werte-Liste 2020. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 56. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2020_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2014) DIN EN 13936:2014-04. Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 13936:2014. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/2052818>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2020) DIN EN ISO 21832:2020-08. Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren (ISO 21832:2018); Deutsche Fassung EN ISO 21832:2020. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3157765>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021) DIN EN 482:2021-05. Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 482:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3211072>