

Isabelle Trapp

Kühlschmierstoff-Analytik

Screening von Aerosolen und Dämpfen sowie
Quantifizierung toxikologisch relevanter Additive
in Arbeitsplatzluft und Gebrauchslösung



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme
Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist
bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

Zugleich: Dissertation, München, Techn. Univ., 2001

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2001

ISBN 3-8316-0078-3

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

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 ZUGÄNLICHEN BEREICHS	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 Aldehyde	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 LUFTPROBENAHE 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 LUFTPROBENAHPME-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 Polyzyklischen 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 ADSORBENTIEN	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

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Aerosole. Trennkurven nach Inhalierbarkeit und Deponierbarkeit (DIN EN 481)	10
Abb. 2: Einteilung der Probenahmeverfahren (nach Blome, vgl. Anm. 244)	38
Abb. 3: Probenahmesystem GGP	47
Abb. 4: a) FTIR-Meßküvette mit NaCl-Kristallfenstern, b) PTFE-Distanzstück mit 1 ml Probekammer	52
Abb. 5: Erweiterung des analytisch zugänglichen Bereichs mit der NaCl-Küvette. .	53
Abb. 6: Bereiche hoher (weiß) und niedriger (< 10 %, schwarz) Transmission bei verschiedenen Lösemitteln	55
Abb. 7: Schwingungsbande der Aldehydvalenz von Acrolein bei einer Aufstockkalibrierung mit wmb KSS-Öl.....	64
Abb. 8: Kalibriergerade des Basisöls eines wmb KSS.....	67
Abb. 9: Kalibrierung von Aldehyden (Acroleine) in Matrix:	68
Abb. 10: Einfluß der KSS-Matrix auf lineare Aldehydkalibrierfunktionen: Achsenabschnitte der Kalibriergeraden in Abhängigkeit vom Matrixgehalt	69
Abb. 11: Bestimmung der Wiederfindungsraten von Propanal auf Aktivkohle	73
Abb. 12: Versuchsaufbau der Purge&Trap-Experimente	78
Abb. 13: IR-Spektren von drei nwmb KSS. a) reines Kohlenwasserstoffgemisch; b) pflanzliche Öle; c) Fettalkohole	80
Abb. 14: IR-Spektren von drei wmb KSS. a) geringe Menge flüchtiger Alkohol; b) Alkanolamin; c) Metallseifen.	82
Abb. 15: Das Verhältnis CH_2 - bzw CH_3 -Deformation-/ CH_2 -Valenzbanden	84
Abb. 16: Das Bandenverhältnis CO-Valenz- /CH- Deformation	86
Abb. 17: Trennung von Phenolderivaten auf unterschiedlich polaren Säulen	94
Abb. 18: Trennung von Alkoxyether auf unterschiedlich polaren Säule.....	95
Abb. 19: Trennung von Isothiazolon-Bioziden auf einer unpolaren Säule.....	97
Abb. 20: Probenahmeanordnung für die beprobte Luft.	102
Abb. 21: Mittlere Wiederfindungsraten der Phenole in vier Konzentrationen in Anwesenheit von KSS	109
Abb. 22: Abnahme der Wiederfindungsraten der phenolischen Additive nach sechsmonatiger Lagerung	112
Abb. 23: Vergleich der Wiederfindungsraten der phenolischen Additive bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 30 % und 85 %.	114
Abb. 24: Headspace-GC-MS-Bestimmung sterisch gehinderter Phenole über Ihre Massenspuren: $m/z=191$ (BHB); $m/z=205$ (BHT) und $m/z=170$ (OPP).	116
Abb. 25: Geschätzter Masseneintrag (relativ zu Decan) an Phenoladditiven.....	117
Abb. 26: Mittlere Wiederfindungsraten der Alkoxyether in vier Konzentrationen in Anwesenheit von KSS	126
Abb. 27: Einfluß des Puffer-pH-Werts auf die Migrationsgeschwindigkeiten neutraler Moleküle und der Analyten:	136

Abb. 28: Die Auswirkung des pH-Werts im Puffer auf die Retentionszeit und die elektrophoretische Mobilität von NaPy bei unterschiedlichen Trennspannungen	137
Abb. 29: Der Anstieg der Retentionszeiten der Heterozyklen bei Anwesenheit von Methanol im Puffer.....	138
Abb. 30: Ohmsche Plots verschiedener Boratpuffer	140
Abb. 31: Ohmsche Plots verschiedener CAPS-Puffer.....	141
Abb. 32: Abbauphänomene bei S-Heterozyklen nach längerer Standzeit	149
Abb. 33: Abbau von NaPy und MBT in älteren Luftproben und Standardlösungen.	150
Abb. 34: Heterozyklen-Konzentrationen in 51 wmb KSS-Konzentraten	151
Abb. 35: Detektion von BTA, NaPy und Abbauprodukten in einem wmb KSS.....	153
Abb. 36: Kleine lineare Bereiche der Kalibriergeraden für MEA, DEA und TEA.....	159
Abb. 37: Scheinbar ansteigende Wiederfindungsraten von MEA mit sinkendem Analyten- und wachsendem KSS-Gehalt.....	168
Abb. 38: Prozentuale Wiederfindungsraten der Alkanolamine.....	169
Abb. 39: Alkanolamin-Konzentrationen in 51 wmb KSS-Konzentraten	170
Abb. 40: Ohmsche Plots verschiedener Imidazol-Puffer.....	175
Abb. 41 Kalibriergeraden der untersuchten Formaldehydabspalter.....	176
Abb. 42: Scheinbar ansteigende Überführungsraten von Triazin.....	187
Abb. 43: Prozentuale Wiederfindungsraten der Formaldehydabspalter.....	188
Abb. 44: Stationäre Beprobung der Arbeitsplatzluft an einer mit wmb KSS arbeitenden Schleifmaschine	197
Abb. 45: Stationäre Beprobung der Arbeitsplatzluft an einer mit nwmb KSS arbeitenden Honmaschine	198
Abb. 46: KSS-Aerosol und -Dampfkonzentrationen.....	200
Abb. 47: Luftkonzentrationen ausgewählter leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe.....	201
Abb. 48: Luftkonzentrationen ausgewählter Aldehyde und Ketone.....	202
Abb. 49: Gemessene Triazin-Belastung an einem Drehautomaten.....	203
Abb. 50: Luftkonzentrationen des basischen Formaldehydabspalters	204
Abb. 51: Luftkonzentrationen aller detektierten Alkanolamine	206
Abb. 52: Luftkonzentrationen aller detektierten Alkoxyether	207
Abb. 53: Luftkonzentrationen von BHT.....	209
Abb. 54: Luftkonzentrationen aller detektierten PAHs.....	211

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Benennung und Einteilung von KSS nach DIN 51 385.....	6
Tab. 2: Transmissionsbereich von Kristallfenstern bei der Infrarotspektroskopie	51
Tab. 3: Linearitätsvergleiche von 7-Punkt-Kalibrierungen von Propionaldehyd nach unterschiedlichen Integrationsverfahren.	59
Tab. 4: Kalibriergeraden einer Auswahl von Aldehyden auf der Basis der molaren Extinktion ihrer CH-Valenzbanden.....	61
Tab. 5: Mit unterschiedlichen Verfahren detektierte Aldehydgehalte von KSS-Realproben	65
Tab. 6: Detektierte Aldehydgehalte KSS-Realproben (nwmb Öle, wmb KSS-Konzentrate und wässrige KSS-Lösungen in CCl ₄)	65
Tab. 7 a) –d): Bestimmung des Aldehydgehalts in gebrauchten nwmb KSS unter Eliminierung störender Matrixeffekte (Kalibrierung mit frischem KSS).....	70
Tab. 8: Desorptionsraten von Propanal auf Aktivkohle.....	72
Tab. 9: Simulierte Luftproben zur Bestimmung von Nonanal via IR-Screening.....	75
Tab. 10: Ergebnisse der Arbeitsplatzmessungen zur Bestimmung von KSS-Aerosolen und Dämpfen sowie Aldehyden.....	88
Tab. 11: Zusammensetzung einer additivarmen KSS-Basisrezeptur.....	91
Tab. 12: Trennung und Quantifizierung (sterisch gehinderter) Phenole.....	93
Tab. 13: Trennung und Quantifizierung von Ethylenglykolethern	96
Tab. 14: Trennung und Quantifizierung von Isothiazolonen.....	97
Tab. 15: Kalibrierlösungen für Phenol-Additive	104
Tab. 16: Präzision der instrumentellen Methode (Geräte-Reproduzierbarkeit)	105
Tab. 17: Sollkonzentrationen der Phenol-Additive in den Desorptionslösungen der simulierten Luftprobenahmen im Labor.....	106
Tab. 18: Präzision der Phenol-Analytik	108
Tab. 19: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Phenol-Analytik nach DIN 32645.....	108
Tab. 20: Matrixabhängige Wiederfindungsrate der Phenole in vier Konzentrationsbereichen.....	110
Tab. 21: Prüfung auf signifikante Unterschiede der Wiederfindungsraten nach Lagerung.....	113
Tab. 22: Kalibrierlösungen für Alkoxyether-Additive.....	121
Tab. 23: Präzision der instrumentellen Methode (Geräte-Reproduzierbarkeit)	123
Tab. 24: Präzision der Alkoxyether-Analytik	125
Tab. 25: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Alkoxyether-Analytik nach DIN 32645.....	125
Tab. 26: Matrixabhängige Wiederfindungsrate der Alkoxyether in vier Konzentrationsbereichen.....	127
Tab. 27: Absorptionsmaxima der Heterozyklen im UV-Bereich zwischen 200 und 300 nm.....	134

Tabellenverzeichnis

Tab. 28: Steigerung der Auflösung R durch die Zugabe von Methanol als Puffermodifier (25 mmol Borat, pH = 11,8)	139
Tab. 29: Theoretische Bodenzahl und Auflösung der Heterozyklentrennung.....	141
Tab. 30: Kalibrierlösungen der Heterozyklenadditive (Verdünnungsschema).....	142
Tab. 31: Kalibriergeraden von Heterozyklen- und internen Standards	143
Tab. 32: Matrixunabhängige Präzision der CE-Analytik (Geräte-Reproduzierbarkeit)144	
Tab. 33: Präzision der Heterozyklen-Analytik.....	146
Tab. 34: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Heterozyklen-Analytik nach DIN 32645.....	147
Tab. 35: Matrixabhängige Wiederfindungsrate der Phenole in vier Konzentrationsbereichen.....	147
Tab. 36: Auflösungen R der Alkanolamintrennung unter Verwendung von DDP-Puffer.....	158
Tab. 37: Kalibriergeraden von Alkanolaminen und Morpholin.....	160
Tab. 38: Präzision der instrumentellen Methode anhand der Responsefaktoren von Analyten und internem Standard MOR (Geräte-Reproduzierbarkeit)..	161
Tab. 39: Präzision der Alkanolamin-Analytik	163
Tab. 40: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Alkanolamin-Analytik nach DIN 32645.....	164
Tab. 41: Matrixabhängige Wiederfindungsrate der Alkanolamine in vier Konzentrationsbereichen.....	165
Tab. 42: Mittlere Wiederfindungsraten von MEA, aufgeschlüsselt nach a) Analyten- und b) Matrixkonzentration	167
Tab. 43: Berechnung geeigneter Konzentrationsbereiche für die Analytik der Formaldehydabspalter	174
Tab. 44: Kalibriergeraden von Formaldehydabspaltern.....	177
Tab. 45: Präzision der instrumentellen Methode (Geräte-Reproduzierbarkeit)	178
Tab. 46: Auflösungen R der Formaldehyddepot-Trennung	180
Tab. 47: Präzision der Formaldehydabspalter-Analytik	182
Tab. 48: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (BG) bei der Formaldehydabspalter-Analytik nach DIN 32645	183
Tab. 49: Matrixabhängige Wiederfindungsraten der Formaldehydabspalteer in sechs Konzentrationsbereichen.....	184
Tab. 50: Mittlere Wiederfindungsraten von Triazin, aufgeschlüsselt nach a) Analyten- und b) Matrixkonzentration	186
Tab. 51: Kurzbeschreibung von Probenahmebedingungen und instrumenteller Analytik der bei den Arbeitsplatz-Messungen verwendeten luftanalytischen Verfahren (Belastung durch wmb KSS).....	196
Tab. 52: Kurzbeschreibung von Probenahmebedingungen und instrumenteller Analytik der bei den Arbeitsplatz-Messungen verwendeten luftanalytischen Verfahren (Belastung durch nwmb KSS)	198

1 EINLEITUNG, ZIELSETZUNG UND AUFBAU DER ARBEIT

1.1 EINLEITUNG

Schon vor über 130 Jahren nutzte man den positiven Effekt reibungsvermindernder und wärmeabführender Flüssigkeiten auf die Bearbeitung von Metallen¹.

In der modernen industriellen Fertigung leisten Kühlschmierstoffe (KSS) sogar einen entscheidenden Beitrag zur Optimierung der maschinellen Produktivität, Oberflächenqualität der Werkstoffe und Senkung der Produktionskosten.

KSS erhöhen die Prozeßgeschwindigkeit, steigern die Werkstückpräzision und führen zu längeren Werkzeugstandzeiten. Ohne den massiven Einsatz dieser Metallbearbeitungs-Flüssigkeiten wären extrem leistungsfähige mechanische Bearbeitungsverfahren vielfach gar nicht realisierbar.

Heute werden allein in Deutschland 67 000 t KSS pro Jahr produziert² und der industrielle Gesamtverbrauch liegt bei etwa 80 000 t. Bei rund 40 % dieser Produkte handelt es sich um Konzentrate wassermischbarer (wmb) KSS, deren durchschnittliche Anwendungskonzentration 4 % beträgt.

In Anwendungsform berechnet man so einen jährlichen Gesamtverbrauch von über einer Million Tonnen³.

Neben den primären Anforderungen Wärmeabführung, Reibungsverlust und Abtransport von Spänen und Metallabrieb, sollen KSS heute zahlreichen Sekundäranforderungen genügen wie Konservierung, Korrosionsschutz, Emulsionsstabilisierung, Schaumminderung, Vernebelungshemmung, u.v.m..

Zunächst bestanden KSS nur aus Wasser und Mineral- oder Pflanzenöl, doch das immer komplexere Anforderungsprofil führte zu einer zunehmenden Aditivierung. Die Liste potentieller KSS-Zusätze beläuft sich auf 300-500^{4,5} Chemikalien.

Da die Entwicklung von KSS-Rezepturen ausschließlich auf eine Verbesserung ihrer tribologischen Eigenschaften abzielte, wurden mögliche Gesundheitsgefahren im Zusammenhang mit KSS-Additiven erst erkannt, als bereits zahlrei-

che Gesundheitsschäden bei in der Metallbearbeitung tätigen Arbeitnehmern aufgetreten waren⁶.

Noch 1991 konstatierte die Berufsgenossenschaft Maschinenbau- und Kleinteilenindustrie: „Es darf nicht sein, daß durch den Einsatz der Kühlschmierstoffe zwar die fertiggestellten Produkte qualitativ immer hochwertiger und wirtschaftlicher herstellbar werden, jedoch mehr und mehr der bei dieser Fertigung beschäftigten Arbeitnehmer erkranken!“⁷

Die Brisanz der toxikologischen Beurteilung von KSS führte innerhalb der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe zur Gründung einer eigenen Arbeitsgruppe: „Bewertung von Kühlschmierstoff-Komponenten.“

Hier werden Begründungsentwürfe (Vorschläge für Grenzwerte) für KSS-Additive in der Arbeitsplatzluft erarbeitet. Der Nachweis einer KSS-Belastung an Arbeitsplätzen und das Aufdecken expositionsbedingter Wirkungszusammenhänge erfordern eine leistungsfähige chemische Analytik.

Doch die komplexe Zusammensetzung von KSS, insbesondere die Kombination von Trägermatrizes unterschiedlicher Polarität mit zahlreichen Einzelstoffen, erschwert den analytischen Zugang.

So existieren für eine Vielzahl der als toxikologisch relevant eingestufteten Einzelkomponenten bis heute gar keine oder nur unzureichende Bestimmungsverfahren.

1.2 ZIELSETZUNG

Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung analytischer Verfahren zur Beurteilung der Exposition von in der metallbearbeitenden Industrie beschäftigten Arbeitnehmern gegenüber KSS.

Die heute allgemein bei Arbeitsplatzmessungen angewandte Screening-Methode zur Abschätzung der KSS-Gesamtbelastung sollte durch den Einsatz einer alternativen Meßzelle optimiert werden.

Für Einzelsubstanzen, die aufgrund toxikologischer Daten oder chemischer Analogien als potentielle Gefahrstoffe einzustufen sind, sollten (Luft-) analytische Methoden entwickelt und in Laborexperimenten validiert werden.

Die entwickelten Verfahren sollten schließlich an Arbeitsplätzen bei verschiedenen metallbearbeitenden Betrieben auf ihre Anwendbarkeit unter realen Feldbedingungen überprüft werden.

Darüber hinaus sollten die Ergebnisse dieser Meßkampagnen quasi als Pilotstudie eine erste Beurteilung der aktuellen Belastungssituation von Arbeitnehmern mit einzelnen KSS-Additiven ermöglichen.

1.3 AUFBAU DER ARBEIT

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit folgt im wesentlichen dieser Zielsetzung: Zunächst werden generell KSS und ihr Einsatzgebiet vorgestellt, die wichtigen Wirkstoffgruppen beschrieben und in die gesundheitliche Problematik im Zusammenhang mit KSS, sowie deren normative Behandlung eingeführt. Kurz werden wesentliche Kriterien der Arbeitsplatzanalytik angesprochen und die im Zusammenhang mit KSS üblichen Meßverfahren aufgezählt.

Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte: Im ersten Abschnitt wird die Verbesserung einer IR-basierten Screening-Methode zur getrennten Erfassung von KSS-Aerosolen und -Dämpfen geschildert.

Anhand einer systematischen Methodenentwicklung zur Bestimmung von Aldehyden wird hier exemplarisch das Potential des modifizierten Verfahrens und dessen gesteigerte Selektivität aufgezeigt. Mittels dieser Screening-Methode werden außerdem typische Anreicherungen bei luftgetragenen KSS, sowie Alterungsprozesse im Gebrauchsverlauf untersucht.

Der zweite Abschnitt des experimentellen Teils beschreibt die Entwicklung analytischer Verfahren für zahlreiche KSS-Additive. Nach der Schilderung allgemeiner Experimente erfolgt hier eine Unterteilung anhand der instrumentellen Analytik in gaschromatographische und kapillarelektrophoretische Methoden.

Die einzelnen Methoden beziehen sich dabei auf Wirkstoffgruppen, deren jeweilige Komponenten selektiv quantifiziert werden. Trennmethoden werden entwickelt, Luftprobenahmen simuliert und die analytischen Verfahren durch Laborexperimente vollständig statistisch evaluiert. Außerdem werden verschiedene Analytengruppen in kommerziellen KSS-Proben bestimmt.

Im Anschluß an die experimentelle Methodenentwicklung wurden Meßkampagnen zur Ermittlung der Exposition gegenüber KSS an ausgewählten Industrie-

arbeitsplätzen durchgeführt. Nach einer kurzen Beschreibung des Luftprobenahme-Designs und der Meßplätze werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen, untergliedert nach den einzelnen Analytengruppen, diskutiert.

In einer abschließenden Zusammenfassung werden Qualität und Brauchbarkeit der neu entwickelten Methoden bewertet und die Ergebnisse der Feldmessungen interpretiert.

Schließlich erfolgt eine generelle Einschätzung der aktuellen KSS-Problematik. Hier wird weiterer Handlungsbedarfs begründet und werden konkrete Vorschläge zur zukünftigen Entwicklung der KSS-Analytik vorgestellt.