



Verfahren zur Bestimmung von Ketoximen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Impressum

Herausgegeben von: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV)
Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet Gefahrstoffe des Fachbereichs
Rohstoffe und chemische Industrie der DGUV

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention – Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

Ausgabe: Juli 2022

Satz und Layout: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V., Berlin

Druck: XXX

Copyright: Diese Publikation ist urheberrechtlich geschützt.
Die Vervielfältigung, auch auszugsweise, ist nur mit
ausdrücklicher Genehmigung gestattet.

Bezug: Bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger oder unter
www.dguv.de/publikationen Webcode: p213586

Verfahren zur Bestimmung von Ketoximen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106,
Gaschromatographie mit einem stickstoffselektiven Detektor (NSD)
nach Desorption mit Methanol
Ketoxime – 01 – GC/NSD
(erstellt: Juni 2022)

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505.xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Messverfahren der DGUV Information 213-500-Reihe finden Sie als Download unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Chromosorb 106,
Gaschromatographie mit einem stickstoffselektiven Detektor (NSD)
nach Desorption mit Methanol

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur
Bestimmung von Ketoximen in Arbeitsbereichen.

Für folgende Stoffe ist das Verfahren validiert:

Name	CAS-Nr.	Molmasse [g/mol]	Beurteilungsmaß- stäbe [mg/m ³]
2-Butanonoxim	96-29-7	87,12	AGW 1 ÜF 8
Acetonoxim	127-06-0	73,09	*
4-Methyl-2-pentanoxim	105-44-2	115,17	*
2-Pentanoxim	623-40-5	101,15	*

* Zur Validierung des Verfahrens wurde der AGW von 2-Butanonoxim angenommen.

Es sind personengetragene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte und Chemikalien	10
1.1 Geräte.....	10
1.2 Chemikalien.....	11
1.3 Lösungen.....	11
2 Probenahme	14
3 Analytische Bestimmung	15
3.1 Probenaufbereitung und Analyse.....	15
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen.....	16
4 Auswertung	17
4.1 Kalibrierung.....	17
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses.....	17
5 Beurteilung des Verfahrens	19
5.1 Präzision und Wiederfindung.....	19
5.2 Einfluss der Luftfeuchten.....	21
5.3 Bestimmungsgrenze.....	21
5.4 Lagerfähigkeit.....	22
5.5 Selektivität.....	22
5.6 Messunsicherheit.....	22
6 Bemerkungen	24
7 Literatur	25

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration der Ketoxime 2-Butanonoxim, Acetonoxim, 4-Methyl-2-pentanoxim und 2-Pentanoxim im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mithilfe einer Probenahmepumpe wird ein definiertes Luftvolumen aus dem Atembereich durch ein Chromosorb-106-Röhrchen gesaugt. Die in der Luft am Arbeitsplatz gasförmig auftretenden Ketoxime werden auf dem Röhrchen adsorbiert. Anschließend werden sie mit Methanol desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit einem NSD analysiert.

Analyt	Absolute Bestimmungsgrenze [ng/ml]	Relative Bestimmungsgrenze für 40 l Probenahmeluftvolumen [mg/m ³]
2-Butanonoxim	130,5	0,04
Acetonoxim	140,6	0,04
4-Methyl-2-pentanoxim	158,1	0,05
2-Pentanoxim	153,9	0,04

Messbereich und analytischer Arbeitsbereich:

Analyt	Validierter Messbereich* [mg/m ³]	Analytischer Arbeitsbereich [µg/ml]
2-Butanonoxim	0,05 – 2,0	0,19 – 5,54
Acetonoxim	0,05 – 2,2	0,21 – 4,52
4-Methyl-2-pentanoxim	0,05 – 2,2	0,21 – 9,02
2-Pentanoxim	0,06 – 2,0	0,20 – 8,10

* bezogen auf ein Probenahmeluftvolumen von 0,04 m³

Die Validierung wurde im oberen Messbereich mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Für 2-Butanonoxim, Acetonoxim und 4-Methyl-2-pentanoxim wurden Wiederfindungsversuche im Konzentrationsbereich von 3,1 bzw. 3,3 mg/m³ durchgeführt, während die Versuche zur Abhängigkeit von der Luftfeuchte, Lagerung und zur Kapazität bei niedrigeren Konzentrationen im Bereich von 2,0 bis 2,3 mg/m³ gemacht wurden. Für die Angabe des validierten Messbereichs wurde der kleinste Bereich gewählt, in dem vollständig validiert wurde. Für 2-Pentanoxim wurden alle Versuche im oberen Messbereich bei 2,0 mg/m³ durchgeführt.

- Selektivität:** Störungen sind durch andere organische Stickstoffverbindungen möglich.
- Vorteile:** Personengetragene Messungen möglich.
- Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
- Apparativer Aufwand:** Pumpe, durchflussgeregelt
Volumenstrommessgerät
Chromosorb-106-Röhrchen
Gaschromatograph mit NSD

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Chromosorb-106-Röhrchen (60/80) 600/300 mg, Typ Orbo711, Fa. Supelco, Bezug z. B. über Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 82024 Taufkirchen oder
- Chromosorb-106-Röhrchen (20/40) 600/300 mg, Typ Orbo711, Fa. Supelco, Bezug z. B. über Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 20 l/h, z. B. Personal Air Sampler Gil Air 5, Fa. Gilian, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Volumenstrommessgerät, z. B. Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Dispensette genius 1 – 10 ml, Fa. VITLAB GmbH, 63762 Großostheim
- Messkolben 5 und 10 ml, z. B. Fa. VWR, 64295 Darmstadt
- Mikroliterspritzen: 2, 10, 25, 50, 100, 250 und 500 µl, z. B. Fa. Hamilton, 7402 Bonaduz, Schweiz
- Multipette E3, Fa. Eppendorf AG, 50389 Wesseling-Berzdorf
- Multipetten-Spitzen Combitips advanced 1 ml, Fa. Eppendorf AG
- Schraubdeckelgläschen, verschließbar, 20 ml, z. B. Fa. LABC Labortechnik, 53773 Hennef
- Schraubkappen, z. B. Fa. LABC Labortechnik
- Einmalspritzen, Volumen 2 ml, z. B. Fa. LABC Labortechnik
- Einmalkanülen (0,9 x 40 mm), z. B. Fa. LABC Labortechnik
- Einmalfilter, Porengröße 0,45 µm, z. B. Fa. Sartorius AG, 37075 Göttingen
- Autosamplergefäße aus Glas mit Schraubverschluss und Septum, z. B. Fa. LABC Labortechnik
- Gaschromatograph Clarus 680, mit Stickstoff-selektivem Detektor und Autosampler, z. B. Fa. Perkin Elmer, 63110 Rodgau
- polare Trennsäule: 60 m StabilWax, ID 320 µm, FD 1 µm, z. B. Fa. Restek GmbH, 61348 Bad Homburg

1.2 Chemikalien

- 2-Butanonoxim, $\geq 99,0\%$, z. B. Fa. Lancaster Synthesis GmbH, 65843 Sulzbach, Bestell-Nr. 8196
- Acetonoxim, $\geq 98,0\%$, z. B. Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Bestell-Nr. A10507
- 4-Methyl-2-pentanoxim, $\geq 98,0\%$, z. B. Fa. TCI Deutschland GmbH, 65760 Eschborn, Bestell-Nr. M0642
- 2-Pentanoxim, $\geq 99,0\%$, z. B. Fa. H+S org. und anorg. Synthesen, 42369 Wuppertal, Bestell-Nr. 1000009928
- Dicyclohexylamin, $\geq 99,0\%$, z. B. Fa. Sigma-Aldrich, Bestell-Nr. 185841
- Methanol, SupraSolv $\geq 99,8\%$, z. B. Fa. Merck, Darmstadt, Bestell-Nr. 1.06011.1000
- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen und des Detektors: Helium 5.0, Wasserstoff 5.0, synthetische Luft KW-frei

1.3 Lösungen

Dicyclohexylamin (ISTD): Als interner Standard wird Dicyclohexylamin in Methanol in einer Konzentration von $10\ \mu\text{g/ml}$ verwendet.

Mit einer 250- μl -Spritze werden 100 μl Dicyclohexylamin (Dichte $0,91\ \text{g/cm}^3$) in einen 5-ml-Messkolben dosiert, in dem ca. 1 ml Methanol vorgelegt ist. Der Messkolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und geschüttelt. Die ISTD-Lösung wird in ein 20-ml-Schraubdeckelgläschen abgefüllt, mit einem Schraubdeckel verschlossen, beschriftet und mit dem Datum des Ansetzens versehen.

Stammlösung 1 (SL1): Lösung von ca. 3 mg/ml je Ketoxim in MeOH

In einem 5-ml-Messkolben werden jeweils ca. 15 mg Acetonoxim und 4-Methyl-2-pentanoxim eingewogen und mit ca. 1 ml Methanol überschichtet. Anschließend werden mit einer 25- μ l-Spritze ca. 15 μ l 2-Butanonoxim (Dichte 0,92 g/cm³) in den 5-ml-Messkolben dosiert, in dem sich bereits die beiden anderen Ketoxime in einer Methanol-Vorlage befinden. Der Messkolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und geschüttelt.

Stammlösung 2 (SL2): Lösung von ca. 1 mg/ml 2-Pentanoxim

In einem 10-ml-Messkolben werden ca. 10 mg 2-Pentanoxim eingewogen. Der Messkolben wird mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung: Ausgehend von den Stammlösungen werden Kalibrierlösungen in 10-ml-Messkolben hergestellt:

Tabelle 1: Konzentrationen der Routine-Kalibrierung

Kalibrierlösung	V (SL1) [µl]	2-Butanonoxim [mg/m ³]	Acetonoxim [mg/m ³]	4-Methyl-2-pentanonoxim [mg/m ³]	V (SL2) [µl]	2-Pentanonoxim [mg/m ³]
1	0,7	0,49	0,53	0,53	2,0	0,51
2	1,5	1,0	1,1	1,1	4,0	1,0
3	5,0	3,5	3,8	3,8	10	2,5
4	10	6,9	7,5	7,5	20	5,1
5	15	10	11	11	40	10
6	20	14			80	20
7	30			22		

bezogen auf ein Probenahmeluftvolumen von 0,04 m³

Nach Auffüllen der Messkolben mit MeOH werden 4 µl der internen Standardlösung mit einer 10-µl-Spritze zugegeben.

Zur Überprüfung der Kalibrierung wird eine Lösung verwendet, deren Konzentration im unteren Kalibrierbereich liegt. Sie ist unabhängig von den beschriebenen Kalibrier- und Stammlösungen anzusetzen.

2 Probenahme

Das Glasröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden entweder von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Probeluftvolumen beträgt 40 l (2 h, 20 l/h). Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

Anschließend wird das Röhrchen mit den dafür vorgesehenen Kappen verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Die Probenträger werden nach der Probenahme geöffnet und der Inhalt der Chromosorb-106-Röhrchen wird komplett mit der Glaswatte in ein 20-ml-Schraubgläschen überführt. Anschließend wird das Chromosorb 106 mit 10 ml Methanol mittels Dispensette überschichtet, die Gläschen verschlossen, geschüttelt und 16 Stunden extrahiert. Nach abgeschlossener Extraktion werden Chromosorb 106 und Extrakt getrennt. Die Lösung wird durch einen Einmalfilter in ein 20-ml-Schraubgläschen filtriert. Mit einer Multi-
pette wird 1 ml des Extrakts in ein Autosamplergläschen überführt. Mit einer 1- μ l-Spritze werden 0,4 μ l der internen Standardlösung (siehe Abschnitt 1.3) zudosiert und die Gläschen kurz geschüttelt. Die Lösungen werden unter den in Abschnitt 3.2 genannten Bedingungen je zweimal analysiert.

Sollte das Signal außerhalb des Arbeitsbereichs liegen, wird die Probe verdünnt und erneut analysiert.

Mithilfe des Autosamplers werden zweimal je 1 μ l der Lösung in den Gaschromatographen injiziert und es wird wie nachfolgend beschrieben analysiert. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen der jeweiligen Substanzen und des Dicyclohexylamins als internen Standard.

Für die Auswertung wird der Mittelwert der Ergebnisse beider Injektionen benutzt. Stimmen die beiden Werte nicht überein, muss anhand verschiedener Kriterien ermittelt werden, welcher Wert angegeben wird.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet.

Gerät:	Gaschromatograph Clarus 680 mit Split/Splitless-Injektor und NSD, Fa. PerkinElmer
Trennsäule:	Quarzkapillare „Stabilwax“ (Crossbond Carbowax Polyethylenglykol); Länge 60 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 1 µm
Trägergas:	Helium, 1,5 ml/min (constant flow)
Injektion:	1 µl, Injektortemperatur: 200 °C
Split:	20 ml/min
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 70 °C Heizrate: 10 °C/min bis 180 °C, 10 min Haltezeit
Detektor:	Temperatur: 250 °C

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die in Abschnitt 1.3 beschriebenen Kalibrierlösungen werden wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben analysiert.

Durch das Auftragen der Verhältnisse der Peakflächen der Ketoxime zu den Peakflächen des internen Standards über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Massenverhältnisse der Ketoxime und des internen Standards werden durch Regressionsrechnung die linearen Kalibrierfunktionen ermittelt.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Aus den erhaltenen Chromatogrammen werden die Peakflächen der Ketoxime und des Dicyclohexylamins ermittelt, der Quotient gebildet und aus der jeweiligen Kalibrierfunktion der zugehörige Wert für die Massenkonzentration in der Probelösung in µg/ml bestimmt.

$$c_{\text{Ketoxim_Messlösung}} = c_{\text{ISTD_Messlösung}} \cdot \frac{AQ - a}{b}$$

$c_{\text{Ketoxim_Messlösung}}$ Massenkonzentration Ketoxim in der Messlösung in µg/ml

$c_{\text{ISTD_Messlösung}}$ Massenkonzentration interner Standard in der Messlösung in µg/ml

AQ Flächenquotient, siehe unten

a Achsenabschnitt

b Steigung

$$AQ = \frac{A_{\text{Ketoxim}}}{A_{\text{ISTD}}}$$

A_{Ketoxim} Fläche Ketoxim

A_{ISTD} Fläche interner Standard

Die Berechnung der Massenkonzentration der jeweiligen Einzelsubstanz in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der folgenden Formel:

$$c_{\text{Luftprobe}} = \frac{c_{\text{Messlösung}} \cdot V_E}{V_{\text{Luft}} \cdot \eta} \quad [\text{mg}/\text{m}^3]$$

$c_{\text{Luftprobe}}$	Massenkonzentration des Ketoxims in der Luftprobe in mg/m^3
$c_{\text{Messlösung}}$	Massenkonzentration des Ketoxims in der Messlösung in mg/ml
V_E	Extraktionsvolumen in ml
V_{Luft}	Probeluftvolumen in m^3
η	Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [2] ermittelt. Das Verfahren wurde in einem Temperaturbereich von ca. 20 bis 25 °C validiert.

Die Validierung wurde mit Verdünnungen von zwei Stammlösungen der Ketoxime mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die entsprechende Lösung der Ketoxime wurde direkt auf die Probenträger dotiert. Anschließend wurde an der dynamischen Gasstrecke 2 h Luft mit der gewünschten Luftfeuchte mit 20 l/h über die Probenträger gezogen. Für jede Konzentration wurden sechs Röhrchen beaufschlagt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufarbeitung der Probenträger erfolgte wie in Abschnitt 3 beschrieben.

5.1 Präzision und Wiederfindung

Zur Bestimmung der Präzision und der Wiederfindung wurden je sechs Röhrchen mit verschiedenen Konzentrationen der Ketoxime beaufschlagt. Die Versuche wurden bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % durchgeführt, die Dotierolumina und untersuchten Konzentrationen der Ketoxime können Tabelle 2: Kenndaten der Validierung entnommen werden. Nach Dotierung der Röhrchen wurde wie oben beschrieben Luft darüber gezogen. Das Probeluftvolumen betrug bei allen Versuchen 40 l.

Trotz eines leichten Trends bei den Wiederfindungsversuchen (bessere Wiederfindung je höher die Konzentration) wird, aus praktischen Gründen, die Wiederfindung über den Messbereich gemittelt.

Die mittleren Wiederfindungen liegen für 2-Butanonoxim, Acetonoxim und 4-Methyl-2-pentanoxim zwischen 84 % und 86 % und für 2-Pentanoxim bei 93 % und werden entsprechend bei der Ergebnisberechnung berücksichtigt.

Tabelle 2: Kenndaten der Validierung

Stoff	Dotierte Masse [µg]	Konzentration [mg/m³]	Wiederfindung [%]	Relative Standardabweichung [%]
2-Butanonoxim	1,94	0,05	81,8	2,7
	4,15	0,10	80,9	5,4
	20,5	0,51	81,7	6,4
	41,5	1,04	86,5	5,4
	122	3,10	90,7	7,8
Acetonoxim	2,11	0,05	81,7	3,8
	4,52	0,11	82,3	5,9
	22,3	0,56	82,0	5,3
	45,1	1,10	86,9	5,3
	132	3,30	92,0	7,7
4-Methyl-2-pentanoxim	2,11	0,05	80,5	3,8
	4,51	0,11	80,8	4,5
	22,3	0,56	80,8	7,0
	45,1	1,10	86,4	5,6
	132	3,30	89,1	8,0
2-Pentanoxim	2,22	0,06	93,5	4,6
	4,04	0,10	94,5	3,8
	22,2	0,51	92,9	3,5
	36,4	1,00	91,3	2,3
	80,9	2,00	93,3	2,0

5.2 Einfluss der Luftfeuchten

Es wurden Probenahmeversuche bei unterschiedlichen Luftfeuchten (ca. 20 und ca. 80 %) durchgeführt. Für jede Konzentration (0,10 bis 0,11 mg/m³ für den unteren Mindestmessbereich und 2,0 bis 2,3 mg/m³ für den oberen Mindestmessbereich) wurden sechs Probenträger beaufschlagt.

Im untersuchten Bereich konnte kein Einfluss der Luftfeuchte festgestellt werden.

Lediglich bei niedrigen Konzentrationen (ca. 0,1 AGW) und hohen Luftfeuchten (80 %) liegen die Wiederfindungen mit 93 % bis 94 % über den mittleren Wiederfindungen. Aus praktischen Gründen bleibt das bei der Ergebnisberechnung aber unberücksichtigt.

5.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen wurden nach DIN 32645 [3] ermittelt. Die Zahlenwerte wurden auf der Grundlage einer äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung über eine Zehnerpotenz im unteren Arbeitsbereich ermittelt.

Die aus der Kalibrierung berechneten absoluten Bestimmungsgrenzen pro Röhrchen liegen bei allen Ketoximen zwischen 0,13 bis 0,16 µg/ml. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 40 l, einem Desorptionsvolumen von 10 ml und unter Berücksichtigung der Wiederfindungen einer relativen Bestimmungsgrenze von 0,05 mg/m³ für 4-Methyl-2-pentanoxim und 0,04 mg/m³ für die anderen Ketoxime. Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Verbindungen sind in der Kurzfassung auf Seite 7 tabellarisch aufgeführt.

5.4 Lagerfähigkeit

Die verlustfreie Lagerfähigkeit der Ketoxime im adsorbierten Zustand bei Raumtemperatur beträgt maximal 7 Tage. Extrahierte Proben sind im Kühlschrank mindestens 4 Wochen lagerfähig. Die Lagerfähigkeit wurde für Konzentrationen im Bereich 0,1 AGW und im Bereich des 2-fachen AGW untersucht.

5.5 Selektivität

Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse können im Allgemeinen durch die Wahl einer Säule mit anderer Trenncharakteristik eliminiert werden.

5.6 Messunsicherheit

Die erweiterten Messunsicherheiten wurden unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [2] und DIN EN ISO 22065 ermittelt [4]. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen) und der analytischen Bearbeitung (vollständige Desorption, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten). Die erweiterten Messunsicherheiten liegen für die untersuchten Stoffe zwischen 17 % und 23 %.

Tabelle 3: Erweiterte Messunsicherheiten

Stoff	Konzentration [mg/m ³]	Erweiterte Messunsicherheit [%]
2-Butanonoxim	0,10	23
	0,50	23
	1,0	23
	3,1	23
Acetonoxim	0,11	23
	0,56	23
	1,1	23
	3,3	23
4-Methyl-2-pentanoxim	0,11	22
	0,56	23
	1,1	22
	3,3	23
2-Pentanoxim	0,10	17
	0,51	17
	1,0	17
	2,0	17

6 Bemerkungen

Da der bei der Validierung verwendete Probenträger mit der Körnung 60/80 mesh nur schwer erhältlich ist, wurden zusätzliche Wiederfindungsversuche in Höhe der Bestimmungsgrenze und dem 2-fachen AGW des 2-Butanonoxims mit Chromosorb-106-Röhrchen (20/40 mesh) durchgeführt.

Aufgrund der übereinstimmenden Ergebnisse können für das hier beschriebene Verfahren ebenfalls Röhrchen mit der Körnung 20/40 mesh eingesetzt werden.

Versuche zeigten, dass die Zugabe des internen Standards zum Gesamtextrakt (Extraktionsmittel und Adsorbens) zu Minderbefunden des Dicyclohexylamins führt. Daher darf die Zugabe des internen Standards erst nach der Filtration des Extraktes vom Adsorbens erfolgen.

7 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2015

- [2] DIN EN 482:2021-05
Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit
Beuth Verlag, Berlin 2021

- [3] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [4] DIN EN ISO 22065:2021-02
Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen
Beuth Verlag, Berlin 2021

Eingereicht durch Silke Werner, Institut für Arbeitsschutz (IFA) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Sankt Augustin.

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

**Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)**

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

E-Mail: info@dguv.de

Internet: www.dguv.de