

o-Phenylphenol (OPP) – Bestimmung von o-Phenylphenol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC-DAD)

Luftanalysen-Methode

Keywords

o-Phenylphenol;
Gefahrstoffe; Luftanalysen;
Arbeitsplatzmessung; Hochleistungsflüssigchromatographie; Silicagelröhrchen; Quarzfaserfilter; Dampf-Partikel-Gemisch

G. Dragan¹

R. Hebisch^{2,*}

L. Nitschke³

A. Frenzen³

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

¹ 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 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)

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of o-phenylphenol [90-43-7] in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid occupational exposure limit in Germany of 5 mg/m³. For sampling a defined volume of air is drawn through a binder-free quartz fibre filter followed by a silica gel sorbent tube. The flow rate is set to 1 l/min and sampling duration is 2 hours (which correspond to a sampling volume of 120 l). o-Phenylphenol 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 0.0183 mg/m³ based on an air sample volume of 120 l. The mean recovery is 94% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.5 to 10 mg/m³ is 27 to 30%.

Citation Note:

Dragan G, Hebisch R, Nitschke L, Frenzen A, Hartwig A, MAK Commission. o-Phenylphenol (OPP) – Bestimmung von o-Phenylphenol in der Luft am Arbeitsplatz mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC-DAD). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2021 Dez;6(4):Doc094. DOI: https://doi.org/10.34865/am9043d6_4or

Manuskript abgeschlossen:
12 Okt 2021

Publikationsdatum:
30 Dez 2021

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



Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	s = 3 bis 11 %
	Erweiterte Messunsicherheit:	U = 27 bis 30 %
	im Konzentrationsbereich von c = 0,5 bis 10 mg/m ³ und n = 6 Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	0,02 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 120 l und einer Probenahmedauer von 2 h	
Wiederfindung:	$\eta = 0,88\text{--}0,97$ (88–97 %)	
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	120 l
	Volumenstrom:	1 l/min
	Probenahmedauer (Kurzzeitwert):	15 min
	Volumenstrom:	1 l/min
	Probeluftvolumen:	15 l

2 Stoffbeschreibung

o-Phenylphenol [90-43-7]

o-Phenylphenol (OPP) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff mit nur schwachem Geruch (Molekulargewicht 170,2 u, Schmelzpunkt 57 °C, Siedepunkt 286 °C, Dichte 1,2 g/cm³).

OPP findet eine breite Anwendung als Fungizid und Germizid. OPP wird als Desinfektionsmittel in Krankenhaus und Haushalt, zur Konservierung von Wasser/Öl-Emulsionen, wie z. B. in Kühlschmierstoffen in der metallbearbeitenden Industrie, als Konservierungsmittel für Zitrusfrüchte und Gemüse nach der Ernte sowie als Konservierungsmittel in der Leder-, Papier-, Leim-, Textil-, Kunststoff- und Kosmetikindustrie verwendet.

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) und MAK-Wert von OPP [90-43-7] beträgt 5 mg/m³ in der einatembaren Staubfraktion (E-Staub). Der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit dem Überschreitungsfaktor 1 zugeordnet (AGS 2021; DFG 2021). OPP ist ein Dampf-Partikel-Gemisch, d. h. es 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.

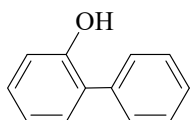


Abb. 1 Strukturformel von o-Phenylphenol

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung des Gehaltes an OPP in der Luft am Arbeitsplatz in der einatembaren Staubfraktion im Bereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des derzeit gültigen AGW und MAK-Werts von 5 mg/m³ E.

Zur Probennahme 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 werden in Braunglasgefäßen jeweils mit 2-Propanol überschichtet und geschüttelt. Die Bestimmung erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit 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 1 l/min (z. B. GilAir Plus, 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, TSI, 52068 Aachen)

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Reinstwasseranlage (z. B. Millipore-Q-Gradient® mit Elix® 3UV, Merck Chemicals, 64293 Darmstadt)
- Variable Kolbenhubpipetten 10–100 µl und 100–1000 µl (z. B. Reference 2®, Eppendorf, 22366 Hamburg)
- Flaschenaufsatz-Dispenser 1–10 ml (z. B. Dispensette S® analog, 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. Carl Roth, 76185 Karlsruhe)
- Einmalspritzen 5 ml aus Polyethylen

- Analysenwaage (z. B. XPE-20S Delta Range®, Mettler-Toledo, 35396 Gießen)
- Pinzette (z. B. Plano 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, 52355 Düren)
- Mikroliterspritzen 50 µl, 200 µl (z. B. Hamilton, 52379 Langerwehe)
- 2-ml Vials (z. B. Macherey-Nagel, 52355 Düren)

4.2 Chemikalien

- o-Phenylphenol 99 %, (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- 4-tert-Amylphenol 99 % (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- 2-Benzyl-4-chlorphenol 95 % (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:

OPP-Stammlösung 1 (20 mg OPP pro ml 2-Propanol):

1 g OPP 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 (2 mg/ml):

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

Arbeitslösung 2: 1:100 Verdünnung der Stammlösung 1 (200 µg/ml):

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

Arbeitslösung 3: 1:10 Verdünnung der Arbeitslösung 2 (20 µg/ml):

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

Arbeitslösung 4: 1:10 Verdünnung der Arbeitslösung 3 (2 µg/ml):

In einem 50 ml Messkolben werden ca. 30 ml ACN vorgegeben. Anschließend werden 5 ml der Arbeitslösung 3 hinzugegeben 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 OPP/ml]	Volumen an Arbeitslösung [µl]	Volumen an Lösemittel (ACN) [µl]	Konzentration Kalibrierstandard [µg OPP/ml]	Masse pro 10 µl Injektion [µg OPP]
4	2	500	500	1	0,01
4	2	750	250	1,5	0,015
4	2	1000	0	2	0,02
3	20	125	875	2,5	0,025
3	20	175	825	3,5	0,035
3	20	250	750	5	0,05
3	20	375	625	7,5	0,075
3	20	500	500	10	0,10
3	20	750	250	15	0,15
3	20	1000	0	20	0,2
2	200	150	850	30	0,3

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-fachen AGW (60 µg OPP bzw. 0,015 µg pro Injektion):

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

Kontrolllösung 2 für 1-fachen AGW (600 µg OPP bzw. 0,15 µg pro Injektion):

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

Kontrolllösung 3 für 2-fachen AGW (1200 µg OPP bzw. 0,30 µg pro Injektion):

In ein 20-ml-Gefäß aus Braunglas werden 20 ml 2-Propanol mit einer Dispensette dosiert 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 1 l/min durch das kombinierte Probenahmesystem (GSP-Silicagelröhrchen) gesaugt. Bei zwei Stunden Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 0,12 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 luftdicht verschlossenen Probeträger werden bei Raumtemperatur ins Labor transportiert und dort bis zur Aufbereitung verschlossen gelagert. Die Filter werden nach der Probenahme in Braunglasgefäße überführt, um Probenverluste durch Verdunstung zu vermeiden.

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 kann 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 Adsorberröhrchen 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):	0,5 ml/min	
Lampe:	D ₂	
Messwellenlänge:	285 nm	
Mobile Phase:	55 % Acetonitril 45 % Reinstwasser	
Injektionsvolumen:	5 / 10 µl	
Laufzeit:	15 min	

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 Kalibrierfunktionen werden die in [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet.

Von den Kalibrierlösungen werden jeweils 10 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.

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.

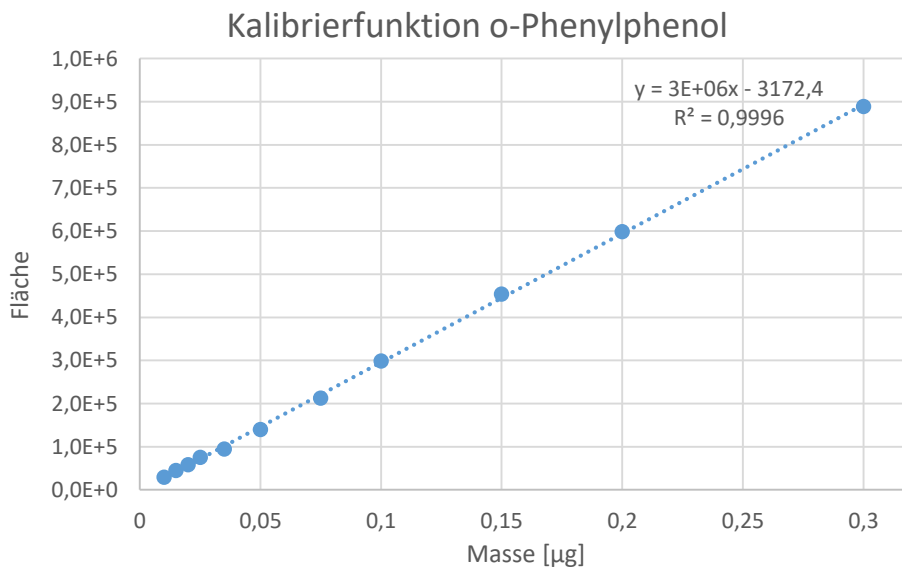


Abb. 2 Kalibrierfunktion von o-Phenylphenol

9 Berechnung des Analyseergebnisses

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

Die Massenkonzentration des Analyten wird nach (1) berechnet:

$$\rho = \frac{(C - C_{\text{Blind}}) \times 0,001 \times f_V \times V}{V_{\text{Luft}}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration an OPP in der Luftprobe in mg/m^3
C	Konzentration an OPP in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
C_{Blind}	Konzentration des Blindwertes in $\mu\text{g}/\text{l}$
$0,001$	Umrechnungsfaktor [$\mu\text{g} \rightarrow \text{mg}$]
f_V	Verdünnungsfaktor
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 a), DIN EN ISO 22065 (DIN 2021 b), DIN EN 13205-1 (DIN 2014 a), DIN EN 13936 (DIN 2014 b) 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 OPP dotiert (60 μg , 600 μg , 1200 μg). Mit der Stammlösung 1 (20 mg/ml) wurden sechs Filter mit jeweils 30 μl (entspricht einem Gehalt von 600 μg) sowie sechs weitere Filter mit jeweils 60 μl (entspricht einem Gehalt von 1200 μg) dotiert. Mit der Arbeitslösung 1 (2 mg/ml) wurden sechs Filter mit jeweils 30 μl (entspricht einem Gehalt von 60 μg) dotiert.

Hinter dem belegten Quarzfaserfilter wurde jeweils ein Silicagel-Sammelröhrchen angeordnet und dann über zwei Stunden Luft mit einem Volumenstrom von 1 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 erstellten Probelösungen wurden nach der Aufbereitung analysiert. Bei einem Probeluftvolumen von 120 l entsprechen diese Belegungen Luftkonzentrationen an OPP von 0,5 mg/m^3 , 5 mg/m^3 und 10 mg/m^3 . Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in [Tabelle 2](#) aufgeführt sind. Die Präzisions- und Wiederfindungsdaten beziehen sich auf die Summe von OPP auf Filter und Silicagelröhrchen und ggf. Verbindungsschlauch. Die Verteilung von OPP zwischen Filter und Sammelröhrchen (Partikel- und Dampfphase) variiert mit der untersuchten Konzentration. Nach 2 Stunden simulierter Probenahme bei Raumtemperatur und 40 % relativer Feuchte wurden bei OPP-Konzentrationen von 0,5 mg/m^3 , 5 mg/m^3 und 10 mg/m^3 circa 24 %, 40 % bzw. 51 % der OPP-Masse auf dem Filter wiedergefunden; der Rest auf den Sammelröhrchen.

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

Dotierte Masse [μg]	Konzentration ^{a)} [mg/m^3]	Wiederfindung [%]	St. Abw. (rel.) [%]	Erw. Messunsicherheit U [%]
60	0,5	88	3	30
600	5	97,1	11	28,2
1200	10	96,6	3,8	27

^{a)} Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 1 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 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 13-Punkt-Kalibrierung im niedrigen Konzentrationsbereich von 20–260 ng/ml und 10 μl Injektionsvolumen wurde die Bestimmungsgrenze berechnet.

Die Bestimmungsgrenze beträgt 0,55 ng OPP absolut (bezogen auf 5 μl Injektion) oder 0,0183 mg/m^3 für ein Probeluftvolumen von 120 Litern (1 l/min und 2 h Probenahme).

10.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde bei Konzentrationen vom 0,1-fachen und 2-fachen AGW bei relativen Luftfeuchten von ca. 40 und 80 % untersucht. Dabei konnte kein Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Summe von OPP auf Filter und Sammelröhrchen nachgewiesen werden. Die festgestellten Abweichungen auf die Wiederfindung (Summe von Partikel und Dämpfe) lagen deutlich unter 5 %.

10.4 Kapazität des Probenahmesystems

Zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens des eingesetzten Probenahmesystem wurden OPP-Konzentrationen vom 2-fachen AGW dotiert. Danach wurde für drei Stunden Luft mit einer relativen Luftfeuchte von ca. 80 % bei Raumtemperatur durch das Probenahmesystem gesaugt. Dabei wurde die Kontrollschicht der Silicagelröhrchen getrennt analysiert.

Es wurde kein Durchbruch nach 3 h nachgewiesen. Die Wiederfindung (Summe aus Filter und Sammelröhrchen) lag bei 95,3 %. In der Kontrollschicht wurde weniger als 0,5 % der Konzentration nachgewiesen.

10.5 Lagerfähigkeit

Zur Bestimmung der Lagerfähigkeit wurden je sechs Probenträger wie unter [Abschnitt 10.1](#) beschrieben mit Standardlösung dotiert. Danach wurde für 2 Stunden Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min durchgesaugt. Die Filter wurden in 20 ml Braunglasgefäße überführt und diese 14 Tage lang verschlossen bei Raumtemperatur gelagert. Die Sammelröhrchen wurden mit Kunststoffkappen luftdicht versiegelt und für 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die Filter und Sammelröhrchen gemäß den [Abschnitten 5.2, 6 und 7](#) aufgearbeitet und analysiert.

Die mittlere Wiederfindung für die Summe aus Filter und Sammelröhrchen nach 2 Wochen Lagerzeit betrug 90,3 %. Eine weitere Messreihe mit je 2 Probenträgern pro Konzentration ergab nach 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur eine mittlere Wiederfindung von 87,2 %. Es wird empfohlen, OPP-Proben nicht länger als zwei Wochen zu lagern, bevor diese extrahiert und analysiert werden.

Zur Prüfung, ob die belegten Filter nach der Probenahme sofort eluiert werden müssen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Dazu wurden 6 Probenträger mit je 600 µg OPP belegt. Im Anschluss wurde für 2 Stunden Laborluft bei einem Volumenstrom von 1 l/min durchgezogen (entspricht 5 mg/m³, 1 × AGW). 2 Filter wurden in Braunglasgefäßen gelagert, 2 Filter in Braunglasgefäßen mit zusätzlicher Abdichtung mittels Parafilm und 2 Filter wurden sofort nach der Belegung mit Isopropanol überschichtet und ebenso mit Parafilm abgedichtet. Die zugehörigen Silicagelröhrchen wurden jeweils mit Kunststoffkappen luftdicht verschlossen. Nach 2 Wochen Lagerzeit erfolgte die Analyse der Filter und Silicagelröhrchen. Wie in [Tabelle 3](#) ersichtlich, konnten für die Summe aus Filter und Silicagelröhrchen keine nennenswerten Unterschiede zwischen einfacher Lagerung der Filter, Lagerung mit zusätzlicher Abdichtung sowie sofort eluierter Filter festgestellt werden.

Tab. 3 Vergleichsmessungen für unterschiedliche Lagerung der Filter über zwei Wochen

Lagerung (2 Wochen)	Wiederfindung [%]
Braunglasgefäße mit Deckel	92,9
Zusätzliche Abdichtung der Flaschen mit Parafilm	92,1
Überschichtung mit 2-Propanol, Abdichtung mit Parafilm	94,0

10.6 Selektivität

Das Analysenverfahren mittels HPLC ist unter den angegebenen Arbeitsbedingungen spezifisch und robust. Es konnten keine Störungen beobachtet werden. Eine chromatographische Unterscheidung zwischen den drei Stoffen, die am häufigsten in bioziden Produkten auf Basis von OPP vorkommen, ist gewährleistet ([Abbildung 3](#)).

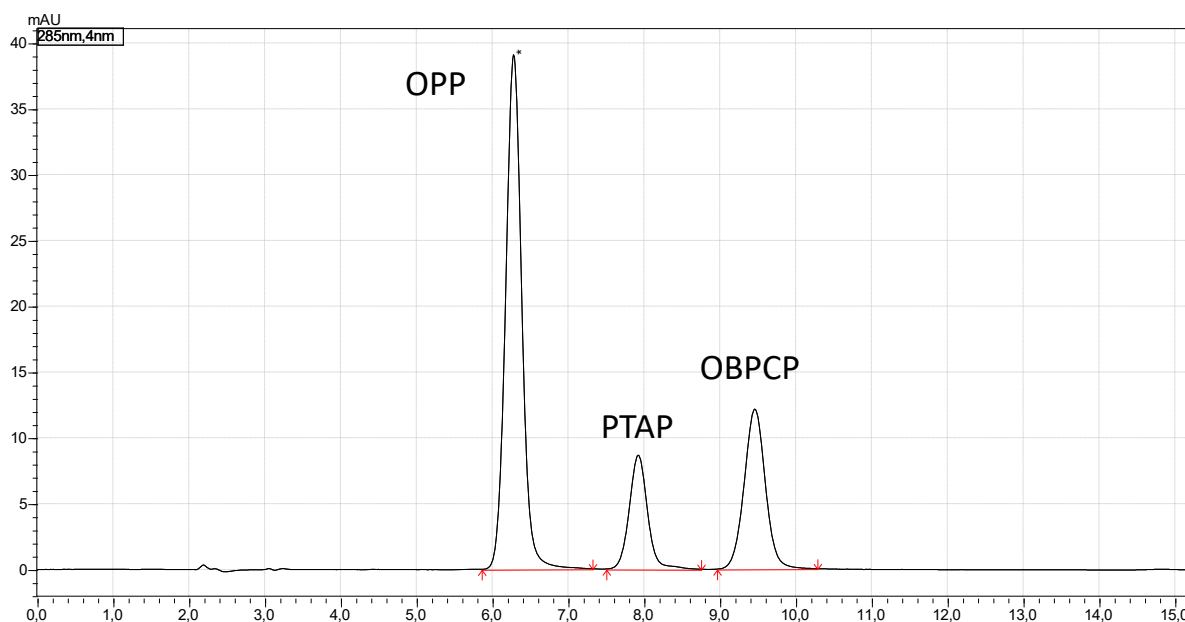


Abb. 3 Beispielchromatogramm für die flüssigkeitschromatographische Trennung von drei Biozidprodukten (OPP: o-Phenylphenol, PTAP: p-tert-Amylphenol, OBPCP: o-Benzyl-p-chlorphenol)

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von OPP in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von 5 mg/m³ in der einatembaren Fraktion. Das Messverfahren ist geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Ein kombiniertes Dampf-Partikel-Probenahmesystem ist für eine Messung von OPP an Arbeitsplätzen erforderlich. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass OPP von Filtern verdunsten kann. Circa 50 % der OPP-Masse (bei 2 × AGW; 10 mg/m³) wurden auf den Silicagelröhrchen nach 2 Stunden Probenahme wiedergefunden.

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

Anmerkungen

Interessenkonflikte

Die in der Kommission etablierten Regelungen und Maßnahmen zur Vermeidung von Interessenkonflikten (https://www.dfg.de/dfg_profil/gremien/senat/arbeitsstoffe/interessenkonflikte/index.html) stellen sicher, dass die Inhalte und Schlussfolgerungen der Publikation ausschließlich wissenschaftliche Aspekte berücksichtigen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2021) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. BAuA, Dortmund. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=18, abgerufen am 31 Mrz 2021
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (Hrsg) (2021) MAK- und BAT-Werte-Liste 2021. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 57. German Medical Science, Düsseldorf. DOI: https://doi.org/10.34865/mbwl_2021_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2014 a) DIN EN 13205-1:2014-09. Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 1: Allgemeine Anforderungen; Deutsche Fassung EN 13205-1:2014. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/2076298>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2014 b) 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. Beuth, Berlin. DOI: <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. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/3157765>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2021 a) 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. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/3211072>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2021 b) DIN EN ISO 22065:2021-02. Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen (ISO 22065:2020); Deutsche Fassung EN ISO 22065:2020. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/3048469>