

Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Gefahrstoffe am Arbeitsplatz	4
2.1	Grenzwerte für Gefahrstoffe am Arbeitsplatz	4
2.1.1	Begründung von Grenzwerten	4
2.1.2	Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK)	4
2.1.3	Technische Richtkonzentrationen (TRK)	10
2.1.4	Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte (BAT-Werte)	11
2.1.5	Auslöseschwelle	11
2.2	Überwachung von Grenzwerten	12
3.	Chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe	14
3.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung	14
3.2	Technische Verwendung	15
3.3	Toxikologie und Begründung der MAK-Werte	16
3.3.1	Allgemeine toxische Wirkungen	16
3.3.2	Dichlormethan	17
3.3.3	Trichlormethan	19
3.2.4	Tetrachlormethan	21
4.	Messen von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz	23
4.1	Meßverfahren	23
4.2	Verfahren der Aktiv- und Passivprobenahme	26
4.2.1	Aktivprobenahme	26
4.2.1.1	Prinzip der Aktivprobenahme	26
4.2.1.2	Anforderungen an das Probenahmesystem	28
4.2.1.3	Anforderungen an die Sammelvorrichtung	28
4.2.1.4	Anforderungen an die Luftsammelpumpe	28
4.2.1.5	Anforderungen an die Verbindungselemente	29
4.2.1.6	Auswirkungen von Umgebungsparametern	30
4.2.2	Die Passivprobenahme	31
4.2.2.1	Diffusionssammler - Permeationssammler	31
4.2.2.2	Grundlagen der Diffusion	32
4.2.2.3	Beeinflussung der Diffusionsprobenahme durch Umgebungsparameter	36
4.2.2.3.1	Auswirkungen von Konzentrationsschwankungen	36
4.2.2.3.2	Einfluß von Temperatur und Luftdruck	38
4.2.2.3.3	Einfluß der Luftfeuchtigkeit	38
4.2.2.3.4	Einfluß von Luftbewegungen	39

4.2.2.3.5	Einfluß von Expositionszeit und Schadstoffkonzentration	42
4.2.2.3.6	Einfluß von stoffspezifischen Eigenschaften	43
5.	Allgemeine Aspekte der Adsorption und Desorption	45
5.1	Die Adsorption	45
5.1.1	Definition und Formen der Adsorption	45
5.1.2	Energetischer Verlauf der Adsorption	46
5.1.3	Adsorptionsgleichgewicht	47
5.2.	Die Desorption	52
5.2.1	Grundlagen der Desorption	52
5.2.2	Desorptionsmethoden	53
5.2.3	Desorptionsmittel und Kriterien zur Auswahl	56
5.2.4	Methoden der Desorptionsratenbestimmung	57
5.3	Materialien zur Adsorption von organischen Stoffen aus Luft	60
5.3.1	Allgemeine Charakterisierung von Adsorptionsmitteln	60
5.3.2	Einzelne Adsorptionsmittel und ihre Eigenschaften	63
5.3.2.1	Klassifizierung von Adsorbentien	63
5.3.2.2	Anorganische Adsorptionsmittel	63
5.3.2.2.1	Aktiviertes Aluminiumoxid	63
5.3.2.2.2	Silicagel	64
5.3.2.2.3	Molekularsiebe (Zeolithe)	65
5.3.2.3	Adsorptionsmittel auf Kohlenstoffbasis	66
5.3.3.1	Aktivkohle	66
5.3.2.3.2	Graphitisierte Kohlenstoffe	67
5.3.2.4	Poröse Polymere	68
5.3.2.4.1	Allgemeine Charakterisierung	69
5.3.2.4.2	Tenax GC	69
5.3.2.4.3	Porapack-Typen	71
5.3.2.4.4	Amberlite XAD-Kunsthharze	72
5.3.2.4.5	Chromosorb-Typen	74
5.3.3	Auswahl eines geeigneten Adsorbens für die Probenahme niedrig siedender halogenierter Kohlenwasserstoffe	77
6.	Auswahl, Beschreibung und Charakterisierung der verwendeten Diffusionssammler	80
6.1	Auswahl der Diffusionssammler	80

6.2	Der Diffusionssammler Orsa 5	80
6.3	Der Diffusionssammler Pro Tek G-AA	82
7.	Allgemeine Aspekte der Headspace-Gas- chromatographie	85
8.	Prüfgase und Prüfgasherstellung	87
8.1	Definition und Charakterisierung von Prüfgas	87
8.2	Prinzipien und Methoden der Prüfgasherstellung	88
8.3	Prüfgasherstellung unter dem Aspekt des Vergleichs und Test von Verfahren der Aktiv- und Passivprobenahme - Entwicklung einer geeigneten Apparatur	89
8.4	Herstellung von Mehrkomponenten-Prüfgas - Entwicklung der Apparatur	102
8.5	Allgemeine Aspekte und Möglichkeiten der analytischen Prüfgasüberwachung	106
9.	Grundlegende Untersuchungen für die Erarbeitung eines Bestimmungsverfahrens auf Aktivkohle adsorbierter halogenerter Kohlenwasserstoffe	109
9.1	Begründung und Skizzierung der Unter- suchungen zur Entwicklung des Bestim- mungsverfahrens	109
9.2	Desorption von CH_2Cl_2 mit CS_2 und Benzyl- alkohol	109
9.3	Vergleich zweier Bestimmungsverfahren für auf Aktivkohle-adsorbiertes CH_2Cl_2	112
9.3.1	Kriterien für die Auswahl eines Bestimmungs- verfahrens	112
9.3.2	Kalibrierkurven und Ermittlung von Desorpt- ionsraten in einem für die Aktivprobenahme relevanten Konzentrationsbereich mit zwei verschiedenen Bestimmungsverfahren	113
9.3.3	Ermittlung der Bestimmungsgrenzen	119
9.3.4	Zusammenfassung und Begründung für die Wahl des Headspace-Verfahrens	121
10.	Desorptionsraten	112
10.1	Zeitabhängigkeit der Desorption	122
10.2	Desorptionsratenbestimmung für Aktiv- und Passivprobenahme	125

10.2.1	Desorptionsratenbestimmung für CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 als Einzelkomponenten	126
10.2.2	Desorptionsratenbestimmung für CH_2Cl_2 und CHCl_3 im dimeren Gasgemisch	130
10.2.3	Desorptionsratenbestimmung für CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 im trimeren Gemisch	133
11.	Prüfgase von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4	138
11.1	Parameter der Prüfgasherstellung	138
11.1.1	Grundlegende Berechnungen und Parameter	138
11.1.2	Experimentelle Bestimmung des Verdünnungsfaktors mit Argon/Methan	141
11.1.3	Herstellung von Einkomponentenprüfgasen	146
11.1.4	Herstellung von Zweikomponentenprüfgasen	148
11.1.5	Herstellung von Dreikomponentenprüfgasen	149
11.2	Analytische Bestimmung der Prüfgaskonzentrationen	152
11.2.1	Beschreibung des Verfahrens für die Analyse der konzentrierten Prüfgase	152
11.2.2	Beschreibung des Verfahrens für die Analyse der verdünnten Prüfgase	153
11.2.3	Kalibrierung und Analysen der Einkomponentenprüfgase	155
11.2.3.1	Kalibrierung und Analysen der konzentrierten Einkomponentenprüfgasen	155
11.2.3.2	Kalibrierung und Analysen der verdünnten Einkomponentenprüfgasen	162
11.2.3.3	Bestimmung der Verdünnungsfaktoren aus den gemessenen Prüfgaskonzentrationen	166
11.2.3.4	Diskussion der Meßergebnisse - Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Werte	168
11.2.4	Kalibrierung und Analysen der Zweikomponentenprüfgase	176
11.2.4.1	Kalibrierung und Analysen der konzentrierten Zweikomponentenprüfgasen	176
11.2.4.2	Kalibrierung und Analysen der verdünnten Zweikomponentenprüfgasen	179
11.2.4.3	Bestimmung der Verdünnungsfaktoren im dimeren Gemisch der Prüfgase von CH_2Cl_2 und CHCl_3	183

11.2.4.4	Diskussion der Meßergebnisse und Vergleich von berechneten und experimentellen Werten für Zweikomponentenprüfgase	184
11.2.5	Kalibrierung und Analysen der Dreikomponentenprüfgasen	187
11.2.5.1	Kalibrierung und Analysen zu konzentrierten Dreikomponentenprüfgasen	187
11.2.5.2	Kalibrierung und Analysen zu verdünnten Dreikomponentenprüfgasen	194
11.2.5.3	Bestimmung der Verdünnungsfaktoren im trimeren Prüfgasgemisch	195
11.2.5.4	Diskussion der Meßergebnisse und Vergleich von theoretischen und experimentellen Werten	197
11.3	Zusammenfassende Betrachtung der Prüfgasherstellung	199
12.	Untersuchungen zur Aktiv- und Passivprobenahme von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4	200
12.1	Aspekte zur Prüfung von Diffusionssammlern	200
12.2	Probeaufbereitung, Analytik und Quantifizierung der Meßergebnisse	200
12.3	Parameter und Bedingungen zur Aktiv- und Passivprobenahme	204
12.4	Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Passivprobenahme mit Orsa 5 und Pro Tek G-AA	205
12.4.1	Reproduzierbarkeit der Messungen mit Pro Tek G-AA	205
12.4.2	Reproduzierbarkeit der Messungen mit Orsa 5	207
12.5	Prüfung der Aufnahme rate von Orsa 5 und Pro Tek G-AA	210
12.5.1	Aufnahme rate von Orsa 5 und Pro Tek G-AA gegenüber CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 als Einzelkomponenten	210
12.5.1.1	Allgemeine Aspekte und Bedingungen	210
12.5.1.2	Aufnahme rate von Orsa 5 und Pro Tek G-AA gegenüber CH_2Cl_2	210
12.5.1.3	Aufnahme rate von Orsa 5 und Pro Tek G-AA gegenüber CHCl_3	215
12.5.1.4	Aufnahme rate von Orsa 5 und Pro Tek G-AA gegenüber CCl_4	219

12.5.2	Aufnahmerate von Orsa 5 und Pro Tek G-AA im dimeren Prüfgasgemisch von CH_2Cl_2 und CHCl_3	223
12.5.3	Aufnahmerate im trimeren Prüfgasgemisch gegenüber CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4	227
12.5.4	Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse zur Aufnahmerate	234
12.6	Vergleich von Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 als Einzelkomponente und im Gemisch	240
12.6.1	Allgemeine Aspekte und Bedingungen zum Vergleich der Aktiv- und Passivprobenahme	241
12.6.2	Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung der Prüfsubstanzen als Einzelkomponenten	241
12.6.2.1	Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung von CH_2Cl_2	241
12.6.2.2	Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung von CHCl_3	244
12.6.2.3	Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung von CCl_4	248
12.6.3	Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung von CH_2Cl_2 und CHCl_3 im dimeren Prüfgasgemisch	251
12.6.4	Aktiv- und Passivprobenahme zur Messung von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 im trimeren Prüfgasgemisch	256
12.6.5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zum Vergleich der Aktiv- und Passivprobenahme	264
12.7	Wiederfindungsraten	266
12.7.1	Allgemeine Aspekte zur Untersuchung der Wiederfindungsraten	266
12.7.2	Abhängigkeit der Wiederfindungsrate für Orsa 5 und Pro Tek G-AA von der Expositionszeit	267
12.7.3	Abhängigkeit der Wiederfindungsrate für aktive und passive Probenahmeverfahren von der Konzentration der Prüfsubstanzen	278
13.	Zusammenfassung	284
14.	Literaturverzeichnis	289
15.	Tabellenhang	