

Abschlussbericht zum Vorhaben
„Untersuchungen zur Anwendbarkeit
einer Thermoextraktionsmethode für die
Gehaltsbestimmung von
Dimethylformamid (DMF) in
Arbeitshandschuhen“ (FP 0377)

Laufzeit

01.10.2014 – 31.03.2015

Bericht vom 26.05.2015

Autor

Dr. Tobias Schripp
(Fraunhofer WKI)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung deutsch

Kurzfassung englisch

1. Problemstellung

2. Forschungszweck/-ziel

3. Methodik

4. Ergebnisse des Gesamtvorhabens

5. Auflistung der für das Vorhaben relevanten Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilten Schutzrechte von nicht am Vorhaben beteiligten Forschungsstellen

6. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen

7. Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan

8. Anhang/Anhänge

Unterschriftenseite verpflichtend für Kooperationsprojekte

Kurzfassung deutsch

Bei der Produktion von polymerbasierten Arbeitsschutzhandschuhen (z.B. unter Verwendung von Polyurethan) können Rückstände von Dimethylformamid (DMF) im finalen Produkt erhalten bleiben. Die extraktive Bestimmung dieses DMF-Gehaltes z.B. mit einem Lösungsmittel wie Methanol ist dabei durch die zwingende Verdünnung der Zielsubstanz in ihrer Empfindlichkeit eingeschränkt. Eine thermische Freisetzung von DMF (Thermoextraktion) und anschließende Sammlung des DMF auf einer geeigneten Sammelphase umgeht diese Verdünnung und akkumuliert gleichzeitig die Zielsubstanz. Daher sollte eine Thermoextraktionsmethode eine höhere Empfindlichkeit aufweisen. Ziel dieses Vorhabens war die Erprobung und Optimierung einer solchen Methode für handelsübliche Arbeitshandschuhe.

Wesentliche Erkenntnisse des Vorhabens sind:

- Die Thermoextraktion ist für die Bestimmung von DMF-Gehalten < 1 mg/kg geeignet.
- Bei den hier durchgeführten Messungen lag die Bestimmungsgrenze für die Flüssigextraktion bei 24 mg/kg mit einer Nachweisgrenze von 8 mg/kg.
- Tenax TA ist ein geeignetes Sammelmedium für die Anreicherung von DMF.
- Für die Analyse der Luftproben muss mit mehreren Verdünnungen gearbeitet werden, um eine Überladung des Analysensystems bzw. der Sammelphase mit co-extrahierten Bestandteilen zu verhindern.
- Eine ausreichende Extraktionseffizienz aus der Matrix wird bei Temperatur von 150°C und einer Dauer von 40 min erreicht.
- Während der Thermoextraktion ist der Austrag von DMF aus der Sammelphase durch eine zu hohe Materialrestfeuchte möglich, die nicht durch den internen Standard kompensiert werden kann und eine statistische Überwachung des Analysensystems (z.B. Mittelwertkontrollkarte) zwingend notwendig macht.
- Eine Bewertung der Ergebnisse ist prinzipiell nur auf Basis der Extraktion ganzer Handschuhe möglich. Dies ist durch Thermoextraktion mit moderatem Aufwand möglich und eliminiert den möglichen Einfluss des Zuschnitts.
- Bei optisch gleichförmigen Proben ist der Einfluss des Zuschnitts vernachlässigbar. Besteht der Handschuh allerdings aus unterschiedlichen Materialien, so muss sichergestellt sein, dass die DMF-haltige Komponente repräsentativ in der Probe vorhanden ist.
- Die Hälfte des im Projekt untersuchten Probenkollektivs wies einen Gehalt unter 10 mg/kg auf.
- Die für Einzelproben erwartete produktspezifische Variabilität im DMF-Gehalt findet sich bei den Thermoextraktionen ganzer Handschuhe sowie von zugeschnittenen Proben wieder.
- Im Bereich der Gehalte < 30 mg/kg zeigen die Verfahren eine gute Korrelation. Die Abweichung bei höheren Gehalten ist möglicherweise durch eine Variabilität in den Proben verursacht.
- Vergleichbar mit der Methanolextraktion müssen bei der Thermoextraktion Mehrfachmessungen durchgeführt werden, um eine statistisch gesicherte Aussage treffen zu können.

Das Vorhaben verdeutlicht, dass die Extraktion ganzer Handschuhe z.B. für die Überprüfung eines Grenzwertes, analytisch mit moderatem Aufwand möglich ist. Die Thermoextraktion ist deutlich sensitiver, aber – bei zu geringer Verdünnung - auch anfälliger für eine zu hohe Materialrestfeuchte. Damit stellt die Thermoextraktionsmethode strenge Anforderungen an die Qualitätssicherungsmaßnahmen des Prüflabors (z.B. statistische Überwachung der Analysensysteme). Da Arbeitshandschuhe in einigen Fällen ein sehr inhomogenes Material darstellen, ist hier – und für jede andere extraktive Analyse ebenfalls - eine Normierung des Prüfverfahrens nötig, um vergleichbare Resultate zu ermöglichen. Dabei muss aber eine generelle Unsicherheit durch die produktspezifische Variabilität in Kauf genommen werden, die unabhängig von der eingesetzten Analysenmethode ist.

Kurzfassung englisch

Residues of dimethylformamide (DMF) can remain in the final product during the production of polymer-based work gloves (e.g. using polyurethane). The extractive determination of such DMF content, e.g. using solvent extraction with methanol, is limited in its sensitivity due to the inevitable dilution of the target compound. Thermal volatilization of DMF (thermal extraction) and accumulation of the compound on a suitable adsorbent avoids these dilution effects. For these reasons, thermal extraction should feature a higher sensitivity than solvent extraction. Aim of this project was testing and optimization of a thermal extraction method for a series of common work gloves.

The key conclusions of this project are:

- Thermal extraction is feasible to determine DMF contents below 1 mg/kg in work gloves.
- The liquid extraction performed in this project featured a limit of determination of 24 mg/kg and a limit of detection of 8 mg/kg.
- Tenax TA is a suitable adsorbent for the accumulation of DMF from work gloves.
- During sampling and analysis several splits are necessary for the quantification of DMF on the adsorbent in order to prevent overloading of the analytical system or the sampling phase with co-extracted compounds.
- Thermal extraction at 150°C for 40 min provided sufficient extraction efficiency.
- If the work glove sample contains significant residues of water, DMF can be mobilized from the adsorbent which cannot be compensated by the internal standard. This enforces the necessity of statistical supervision of the parameters of the analytical system (e.g. quality control chart).
- In principle, the assessment of the determined contents has to be based on the extraction of complete work gloves. Such measurements are possible at moderate effort using thermal extraction and they eliminate possible influences of cutting.
- Cutting has a negligible influence in case of optically uniform samples. If the glove contains different materials the DMF-containing component must be representatively present in the sample.
- Half of the sample collective that have been analyzed within the framework of this project featured DMF contents below 10 mg/kg.
- The expected product-specific variability of the DMF content in individual samples was observed during the thermal extraction of complete work gloves and pre-cut samples.
- Solvent extraction and thermal extraction feature a good correlation for DMF contents below 30 mg/kg. The observed deviations at higher contents might be caused by the variability in the material samples.
- Like in case of the methanol extraction, thermal extraction measurements require multiple measurements to derive statistically assured results.

The performed project proved that the extraction of complete work gloves for checking the compliance to existing limit values is analytically possible at moderate effort. Thermal extraction is more sensitive but – in case of insufficient dilution during sampling – vulnerable against elevated residual moisture in the material. Therefore, the thermal extraction method demands for strict quality assurance measures in the respective test lab (e.g. statistical observation of instrument parameters). Since work gloves can be inhomogeneous samples, test standards are necessary in order to get comparable results for each type of extractive analysis. However, a general uncertainty on the results has to be tolerated due to the present product-specific variability which is independent of the applied analytical technique.

1. Problemstellung

N,N-Dimethylformamid (DMF) ist ein industriell häufig eingesetztes Lösungsmittel. Die Substanz wird dabei hauptsächlich in der polymererzeugenden bzw. –verarbeitenden Industrie verwendet. Nützlich wirkt sich hier die hohe Polarität, gute Mischbarkeit mit Wasser und die Quellung von Polymeren durch DMF aus. Bei der Herstellung von Polyurethanen wird insbesondere Letzteres ausgenutzt, um die Eigenschaften des finalen Produktes einzustellen. Dabei ist nicht auszuschließen, dass Rückstände im Endprodukt verbleiben. Die TRGS 401 fordert dazu in Abschnitt 6.4.2: „*Werden Polyurethan-beschichtete Handschuhe eingesetzt, ist sicherzustellen, dass diese kein N,N-Dimethylformamid (DMF) freisetzen. Der maximale DMF-Gehalt muss kleiner als 10 mg/kg Handschuhmaterial sein.*“ (BAuA, 2008). Damit wird ein materialbezogener Grenzwert definiert, der im Rahmen des Arbeitsschutzes einzuhalten ist. Ein für die Ermittlung der Materialbelastung geeignetes Prüfverfahren kann daher nicht auf einer Simulation der realen Expositionssituation basieren (z.B. vergleichbar mit der Speichlextraktion von Kinderspielzeugen). Stattdessen muss der Analyt forciert aus dem Material freigesetzt werden, um eine möglichst geringe Nachweisgrenze zu erreichen. Daher korreliert die für die Thermoextraktion verwendete Extraktionstemperatur nicht mit den realen Einsatzbedingungen (z.B. Körpertemperatur beim Tragen der Handschuhe).

Ein in den 70er Jahren entwickeltes Verfahren für die Bestimmung von DMF in Luft ist die Akkumulation der Substanz in Tetrachlorethen (PER) und anschließende infrarotspektroskopische Bestimmung bei einer Wellenzahl von 1700 cm^{-1} (VDI 2460-2, 1974). Allerdings hat das eingesetzte PER ein ebenfalls hohes toxisches Potential und ist daher zu vermeiden. Aufgrund seiner guten Mischbarkeit ist Wasser auch ein gutes Sammelmedium für DMF. Mögliche Alternativen sind auch feste Sorbentien wie Aktivkohle oder Tenax TA. Dabei muss jedoch sichergestellt sein, dass die entsprechende Substanz nahezu vollständig vom Sorbens zurückgehalten wird. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu Minderbefunden („Durchbruch“ durch die Sammelphase). Gallego et al. (2010) bestimmte den Durchbruch von DMF durch Tenax TA (200 mg) mit 8% bei einem Probenahmenvolumen von 10 L und einer Spurenkonzentration von $7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. Durch Einsatz von stärkeren Sorbentien (CarboTrap, CarboPack X und Carboxen 569) konnte der Durchbruch durch die Sammelphase auf 0% reduziert werden.

Der Nachweis von DMF erfolgt mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS). Dabei kommt meist eine polare Trennsäule (z.B. auf Basis von Polyethylenglykol, PEG) zum Einsatz (Böhm et al., 1980). Mit modernen Massenspektrometern ist dabei eine niedrige Nachweisgrenze gewährleistet bei gleichzeitiger Identifizierung der Substanz.

Die teilweise propagierte Methode der Prüfung von Handschuhtteilen mittels „statischer headspace“-GC/MS (Zuther, 2011) ist in diesem Zusammenhang kritisch zu bewerten, da es sich hier eben nicht um ein extraktives Verfahren oder ein Verfahren zur Emissionsprüfung handelt. Bei dieser Analytik wird die Probe in einem geschlossenen Gefäß für einige Zeit temperiert und anschließend der Gasraum über der

Probe mittels GC/MS vermessen. Allerdings stellt sich während der Konditionierung der Probe ein Gleichgewicht zwischen der Substanz in der Gasphase und in der Materialphase ein. Daher ist das Ergebnis stark abhängig von der eingebrachten Probenmatrix. So stellt das Lehrbuch für Instrumentelle Analytische Chemie fest: „Eine Quantifizierung von Stoffen, die mit dieser Methode injiziert werden, ist nicht ganz einfach durchzuführen, da die injizierte Menge stark von der genauen Zusammensetzung der Probe abhängt.“ (Cammann, 2000). Diese Aussage basiert auf der Problematik, dass eine Kalibrierung des Messgerätes nur über eine Kalibrierreihe unter Beibehaltung der Probenmatrix möglich ist. Dies bedeutet erheblichen Aufwand für eine Standardmethode. Das Verfahren ist somit prinzipiell geeignet, um Probenreihen desselben Handschuhtyps zu vermessen (z.B. im Rahmen der internen Produktionskontrolle). Für eine externe Produktkontrolle ist es allerdings aufgrund seiner Matrixabhängigkeit nur sehr eingeschränkt nutzbar.

Für die beschriebene Fragestellung ist eine extraktive analytische Methode angezeigt. Ein übliches Verfahren ist die Extraktion eines repräsentativen Handschuhausschnitts in Methanol (siehe Abschnitt 2.1). Um den in der TRGS 401 geforderten Materialgrenzwert nachzuweisen muss daher das Verfahren eine Nachweisgrenze von 1 mg/L (Extrakt) aufweisen. Dies entspricht bei einer Aufgabe von 1 µL-Lösung einer Substanzmenge von 1 ng. Üblicherweise liegen die Nachweisgrenzen bei GC/MS-Methoden zwischen 10 pg und 10 ng. Daher könnte das Verfahren prinzipiell geeignet sein, um eine quantitative Bestimmung von Gehalten im Bereich von 10 mg/kg zu erlauben. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die verhältnismäßig große Menge an verbrauchtem Lösungsmittel, da Methanol ebenfalls als giftig eingestuft ist. Die hohe Verdünnung des Analyten und die Tatsache, dass die Nachweisgrenze höher als erwartet lag, führte bei den vorliegenden Messungen dazu, dass eine Bestimmungsgrenze \leq 10 mg/kg nicht erreicht wurde.

Die Extraktion in die Gasphase wäre daher ein zu bevorzugender Weg. Diese Thermoextraktionsverfahren sind bereits in einigen Standards zu finden. Im Bereich der Automobilindustrie wird für die schnelle Abschätzung der Emissionen aus Materialien die Methode nach VDA 278 eingesetzt (VDA 278, 2002). Dabei wird eine repräsentative Materialprobe in ein Desorptionsröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser eingebracht. Dieses wird dann auf eine Temperatur von 280°C (im Heliumstrom) erhitzt und die dabei freigesetzten Analyten – nach Kryofokussierung – mittels GC/MS vermessen. Aufgrund der sehr geringen Probenmenge (z.B. 10 mg für Lederproben) stellt das Verfahren hohe Anforderungen an die Homogenität des Materials. Eine Veröffentlichung zu DMF in Schutzhandschuhen von Zuther (2005) basiert auf dieser Methode. Diese Veröffentlichung lag der Festlegung des Materialgrenzwertes in der TRGS 401 zugrunde. Eine an die VDA 278 angelehnte Methode verwendet ein analoges Vorgehen mit einer größeren Thermoextraktionseinheit (TE2, Gerstel), welches ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 1,36 cm verwendet. Dabei werden die Analyten allerdings nach Thermoextraktion auf einer geeigneten Sammelphase (z.B. Tenax TA) akkumuliert. Für die Bestimmung der Emissionen aus Polymeren (ABS-Kunststoff) und Bodenbeläge (u.a. Nadelvlies, Velours, Linoleum, PVC) wurde dieses Verfahren bereits erfolgreich eingesetzt (Scherer et al., 2006).

Allerdings stellen die Autoren fest, dass eine präzise Festlegung aller Prüfparameter bei diesem Verfahren unumgänglich ist, um für eine Fremdüberwachung geeignet zu sein. Ein ebenfalls der VDA 278 entlehntes Verfahren basiert auf der Verwendung einer Mikrokammer (Microchamber/Thermal Extractor μ -CTE, Markes Int.). Dabei wird die Probe in einer Edelstahlkammer von ca. 45 mL Innenvolumen untersucht. Die Kammer kann dabei auch bei erhöhten Temperaturen betrieben werden und ist somit auch für Thermoextraktion nutzbar. Das Verfahren wurde bereits für die Bestimmung der Emissionen aus ABS-Kunststoffen, Tapeten und Schäumen erfolgreich eingesetzt (Schripp et al., 2007). Beide zitierten Arbeiten weisen allerdings darauf hin, dass die Verfahren keine gute Übereinstimmung mit regulären Prüfkammerverfahren (z.B. nach ISO 16000-9) aufweisen. Für die Bestimmung einer Materialbelastung ist das Mikrokammerverfahren allerdings nur bedingt geeignet, da die eingesetzten Temperaturen (max. 120°C) i.A. keine vollständige Freisetzung aus dem Material erlauben. Daher erhält man aus diesen Verfahren nur s.g. Materialkennwerte, die lediglich eine relative Bewertung eines mit derselben Methode gemessenen Probenkollektivs erlauben (ähnlich des Headspace-Verfahrens, siehe oben). Um dieses Problem bei der zu erarbeitenden Methode zu vermeiden, ist daher eine systematische Analyse der Einflussgrößen (Temperatur, Gasfluss, etc.) bei der verwendeten Probenmatrix nötig.

Da das Ziel der im Rahmen dieses Projektes zu entwickelnden Methode eine Gehaltsbestimmung ist, ist die Freisetzung der gesamten Menge an DMF während der Thermoextraktion ein primäres Ziel der Methodenoptimierung. Der entscheidende Vorteil der Thermoextraktionsmethode gegenüber einer lösungsmittel-basierten Methode ist die nicht zwingend notwendige Verdünnung. Bei der Lösungsmittel-extraktion wird die absolute Menge von DMF in der Probenmatrix durch das Extraktionsmedium in Abhängigkeit des Probengewichts verdünnt. Eine Aufkonzentrierung wäre z.B. durch solid-phase microextraction, SPME, möglich aber erhöht den analytischen Aufwand. Bei der Thermoextraktion wird der Analyt vom Extraktionsmedium abgetrennt, indem die Substanz auf dem Sorbens abgeschieden wird. Bei einer fiktiven Probenmenge mit 1 g und einer Kontamination von 10 mg DMF / kg Handschuh würden bei vollständiger Thermoextraktion 10 μ g in das Analysengerät überführt, während bei vollständiger Lösungsmittel-extraktion lediglich 1 ng analysiert werden würden. Daher ist zu erwarten, dass, wenn die Extraktionseffizienz der Thermoextraktion gewährleistet werden kann, die Methode eine höhere Empfindlichkeit als eine Flüssigextraktionsmethode aufweist.

2. Forschungszweck/-ziel

Der Bereich der Thermoextraktionsprüfung umfasst eine Vielzahl analytischer Möglichkeiten (z.B. direkte Thermodesorption, Mikrokammerverfahren, etc.). Gleichzeitig ist die Anzahl von entsprechenden Prüfnormen, an deren Durchführung man sich für andere Probenmatrizes orientieren könnte, überschaubar. Primäres Ziel dieser Prüfungen – z.B. auch der VDA 278 – ist die rasche, qualitative Analyse der Emissionen bzw. eine relative Bewertung von Produkten desselben Typs. Da davon auszugehen ist, dass eine Thermoextraktionsmethode einer lösungsmittelbasierten Extraktion analytisch und im Aufwand überlegen ist, besteht die Gefahr der Etablierung von „Hausmethoden“, die den Herstellern zwar eine interne Produktionskontrolle ermöglicht, aber keine externe Überwachung. Daher ist insbesondere seitens der überwachenden Institutionen, der Hersteller und der Prüflabore ein erhebliches Interesse gegeben, dass die mit einer solchen Methode ermittelten Materialkonzentrationen miteinander vergleichbar sind. Dies erfordert eine robuste, erprobte und praxistaugliche Methode, deren Einflussparameter gut bekannt sind.

Die in diesem Projekt ermittelten Kenntnisse sind aus diesen Gründen auch für die entsprechenden europäischen Normungsgremien von Wichtigkeit. Das stärkste Interesse hinsichtlich der verlässlichen und robusten Bestimmung des DMF-Gehalts in Arbeitshandschuhen liegt allerdings bei den Arbeitgebern, da diese für die Überprüfung der Einhaltung der entsprechenden Arbeitsvorschriften im eigenen Betrieb die Verantwortung tragen. Diese Zielgruppe hat insbesondere das Interesse, dass die entsprechende Methode auf verbreiteten analytischen Techniken beruht und damit die entsprechende Dienstleistung von einer Vielzahl von Laboren angeboten werden kann.

Ziel dieses Vorhabens ist die Erprobung der Thermoextraktion als Verfahren zur quantitativen Gehaltsbestimmung von DMF in Arbeitshandschuhen. Im Wesentlichen sollen dabei die analytische Methode, die Bedingungen der Extraktion sowie die geeignete Sammelphase ermittelt werden. Darüber hinaus ist – wie bei der bestehenden Methanolextraktion – ein Zuschnitt der Probe durchzuführen. Der Einfluss dieser Probenahme auf das Ergebnis muss ebenfalls erfasst werden. Abschließend sollen mögliche Störfaktoren identifiziert werden, die einen Einfluss auf das Ergebnis haben können.

3. Methodik

Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt 14 verschiedene Handschuhtypen untersucht (Tabelle 3-1). Bilder der entsprechenden Handschuhe sind im Anhang (Abbildung A-1) dargestellt. Die Auswahl erfolgte auf Basis einer Internet-Recherche. Eine detaillierte Mehrfachanalyse mit allen drei verwendeten analytischen Methoden wurde lediglich an 8 ausgewählten Proben durchgeführt. Ziel hierbei war es einen möglichst breiten Bereich an DMF-Gehalten abzudecken, um Einflüsse bei niedrigen und stark erhöhten Gehalten abschätzen zu können. Die Proben wurden direkt nach Erhalt in einen luftdichten Probenahmebeutel überführt und bei 23°C und 50% rel. Luftfeuchte in einem Klimaraum gelagert.

Tabelle 3-1: Übersicht über die im Rahmen des Projekts beschafften Handschuhe

Lfd. Nr.	Proben-ID	Hersteller	Name; Art-nr.	Beschreibung	Preis ^{a)}
1	P41658	Connex	Typ COX938338	Arbeitshandschuh	9,90 €
2	P41660	Connex	Typ COX938260	Arbeitshandschuh	9,90 €
3	P41661	Connex	Typ COX938608	Arbeitshandschuh	9,90 €
4	P41662	Nordio	Art.-Nr.00190	Hochwertiger Winterhandschuh	5,45 €
5	P41663	Connex	Typ COX938320	Actifresh	5,79 €
6	P41664	Ulith	Art.-Nr.805.699	Arbeitshandschuh	0,89 €
7	P41836	Fa.Honeywell	WorkEasy	Arbeitshandschuh	1,53 €
8	P41837	Fa. Nordio	Art.-Nr.00156	Arbeitshandschuh	3,25 €
9	P42000	Connex	Typ COX938339	Arbeitshandschuh	9,90 €
10	P42659	Cut-Safe	33619	Schnittschutz- Handschuh	3,29 €
11	P42660	Blue	33944	Nylon/ Lycra Feinstrickhandschuh	4,07 €
12	P42661	Ergo Flex	33292	Stretch- Strick- Handschuh	1,88 €
13	P42662	Ultra Flex Hand	33814	Nylon- Feinstrickhandschuh	0,52 €
14	P42663	Ultra Flex Finger	33824	Nylon- Feinstrickhandschuh	0,47 €

a) pro Paar Handschuhe; i.A. wurden 20 Paar Handschuhe beschafft

Die Proben-Identifikationsnummern entsprechen den Einträgen im Labor Information Management Systems des Fachbereichs Materialanalytik und Innenluftchemie des Fraunhofer WKI. Diese Kennzeichnung erlaubt eine langfristige Nachverfolgbarkeit der Messungen. Daher sind die Proben nicht zwingend aufeinander folgend nummeriert.

Zu Beginn des Projektes war angestrebt die Thermoextraktionsmethode direkt mit der Methanolextraktion zu vergleichen. Dieses Vorgehen scheiterte allerdings daran, dass auch die Methanolextraktion einen Zuschnitt erfordert und somit nicht den Gehalt in der gesamten Probe repräsentiert. Aufgrund der kleineren Probenmenge bei der Thermoextraktion wäre es daher praktisch kaum möglich gewesen eine Bewertung der Thermoextraktionsergebnisse hinsichtlich ihrer Aussagefähigkeit auf den gesamten Handschuh durchzuführen. Dazu wäre eine erhebliche Menge an Messungen notwendig geworden, um eine statistische Absicherung zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde – in Absprache mit dem Projektleitungsausschuss – eine weitere Thermoextraktionsmethode

zum Einsatz gebracht, die eine Extraktion eines kompletten Handschuhs erlaubt. Die entsprechenden Methoden sind im Folgenden detailliert beschrieben.

3.1 Methanolextraktion (ME)

3.1.1 Kalibrierung

Die Methanolextraktion erfolgte gemäß des Normentwurfs prEN 16778 (August 2014). Dazu wurden drei methanolische Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen Dimethylformamid-d7 (DMF-d7) als internen Standard erstellt: Stammlösung (1000 mg DMF-d7/L), Arbeitslösung (200 mg DMF-d7/L) und Extraktionslösung (20 mg DMF-d7/L). Für die Kalibrierung wurden zwei Lösungen mit Dimethylformamid (DMF) erstellt: Stammlösung (1000 mg DMF/L) und Arbeitslösung (200 mg DMF/L). Durch die Kombination der entsprechenden Lösungen gemäß Tabelle 3-2 wurde eine 5-Punkt-Kalibrierung erstellt. Die Messung der Kalibrierungen erfolgt als Dreifachbestimmung.

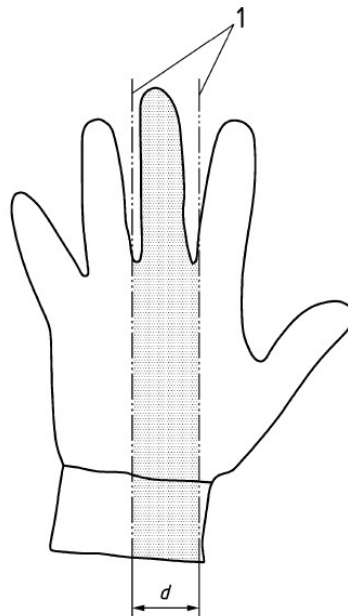
Tabelle 3-2: Standards der Flüssigkalibrierung in 100 mL Messkolben (gemäß prEN 16778).

	DMF-d7		DMF	
	V Arbeitslösung [μ l]	Konzentration [mg/L]	V Arbeitslösung [μ l]	Konzentration [mg/L]
L1	10000	20	250	0,5
L2	10000	20	500	1
L3	10000	20	1000	2
L4	10000	20	2500	5
L5	10000	20	5000	10

Die Kalibrierfaktoren ergeben sich aus der linearen Regression der Auftragung von Fläche(DMF)/Fläche(DMF-d7) gegen die Konzentration von DMF in der Kalibrierlösung.

3.1.2 Probenextraktion

Aus einem Paar von Handschuhen werden von jeder Hand jeweils ein Streifen von 30 ± 5 mm Breite gemäß Abbildung 3-1 ausgeschnitten. Die Proben werden mit „rechte Hand“ (RH) und „linke Hand“ (LH) bezeichnet. Danach werden die Proben in Stücke von 10×10 mm zerteilt und in einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit einer Genauigkeit von 0,1 g eingewogen.



Legende

1 Schnitt

d (30 ± 5) mm

ANMERKUNG Die schraffierte Fläche bezeichnet den Probekörper.

Abbildung 3-1: Zuschnitt des Handschuhs zur Methanolextraktion gemäß prEN 16778.

Die Probe wird anschließend mit der vorbereiteten Extraktionslösung in einem Verhältnis von 10 mL Lösung pro g Probe überschichtet. Das Extraktionsgefäß wird luftdicht verschlossen und in einem Ultraschallbad (Elmasonic S 30 H) bei 70°C für 30 min im Abzug extrahiert. Das Probengefäß wird anschließend aus dem Bad entfernt und für ca. 15 Minuten unter dem Abzug abgekühlt. Ein Aliquot des Probenextrakts wird mit einer Spritze entnommen und durch einen PTFE-Filter (Rotilabo-Spritzenfilter PTFE, 0,2 μ m, Carl Roth GmbH+Co KG) filtriert und in ein 1,5 mL Probengefäß für die Gaschromatographie überführt.

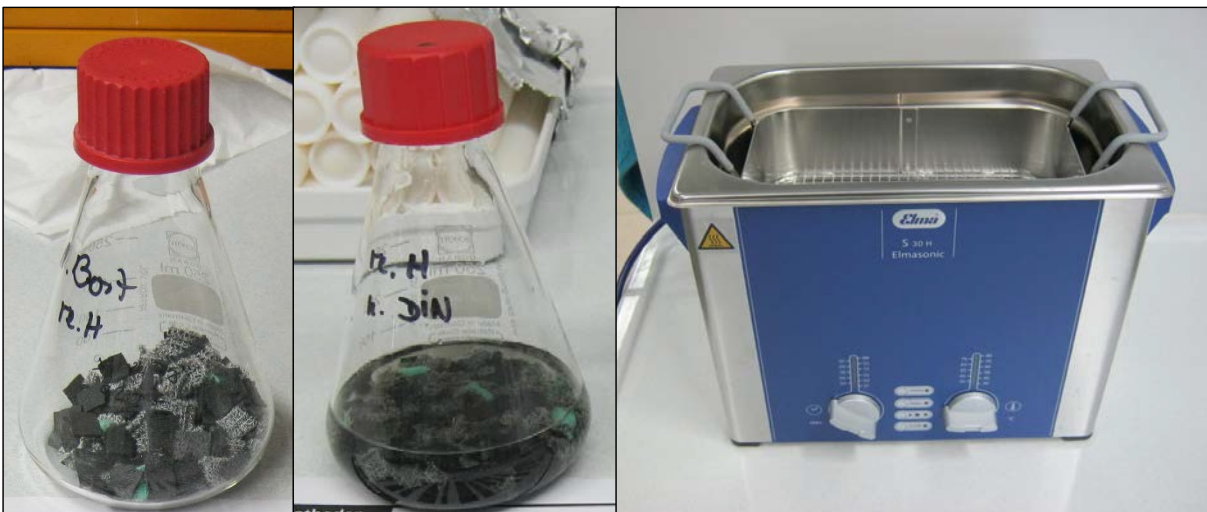


Abbildung 3-2: Zuschnitt der Probe für die Methanolextraktion (links), Probe nach Extraktion (mitte) und verwendetes Ultraschallbad (rechts).

3.1.3 Analyse

Die Quantifizierung des DMF-Gehalts der Extrakte erfolgt mittels CIS-GC/MS (HP 6890 GC, HP 5973 MSD) auf einer HP-FFAP-Säule (30 m x 0,250 mm x 0,25 µm, Agilent Technologies) mit Helium als Trägergas. Das folgende Temperaturprogramm wird verwendet: 60°C (2 min) mit 20°C/min auf 250°C (2 min). Das Massenspektrometer wird im Selected-Ion-Monitoring Mode (SIM) verwendet. Die aufgezeichneten Ionen sind m/z 73 (DMF, Quantifier), m/z 80 (DMF-d7, Quantifier) und m/z 44 (DMF, Qualifier).

3.2 Thermoextraktion mit Zuschnitt (TE)

3.2.1 Vorbereitung der Probenahmeröhrchen / Kalibrierung

Für die Probenahme werden Edelstahlröhrchen, die mit 300 mg Tenax TA gefüllt sind, verwendet. Die Röhrchen werden in einer Konditionierungseinheit (TC-20, Markes International) für 1 h bei 300°C mit Helium gespült. Nach dem Abkühlen werden die Röhrchen mit 1 µL einer Lösung mit 20 mg DMF-d7 / L (Extraktionslösung) als internen Standard versetzt. Die Röhrchen werden dann luftdicht verschlossen.

Für die Kalibrierung werden fünf Verdünnungen gemäß Tabelle 3-3 aus den Arbeitslösungen von DMF und DMF-d7 hergestellt. Von den jeweiligen Lösungen werden jeweils 1 µL auf ein konditioniertes Probenahmeröhrchen (ohne internen Standard) aufgebracht. Die Röhrchen werden anschließend für 3 min mit Helium bei Raumtemperatur gespült, um das überschüssige Methanol zu entfernen. Die Röhrchen werden luftdicht verschlossen. Die Durchführung der Kalibrierung erfolgt als Dreifachbestimmung.

Tabelle 3-3: Standards der Kalibrierung für die Thermodesorption in 10 mL Messkolben.

	DMF-d7		DMF	
	V Arbeitslösung [µl]	Konzentration [mg/L]	V Arbeitslösung [µl]	Konzentration [mg/L]
T1	10000	20	250	5
T2	10000	20	500	10
T3	10000	20	1000	20
T4	10000	20	2500	50
T5	10000	20	5000	100

Die Kalibrierfaktoren ergeben sich aus der linearen Regression der Auftragung von Fläche(DMF)/Fläche(DMF-d7) gegen die Masse von DMF auf dem desorbierten Standardröhrchen.

3.2.2 Probenextraktion

Aus einem Paar von Handschuhen werden von jeder Hand jeweils ein Streifen von ca. 8 - 10 mm Breite in Anlehnung an Abbildung 3-1 ausgeschnitten. Die Proben werden mit „rechte Hand“ (RH) und „linke Hand“ (LH) bezeichnet. Die Proben werden auf eine Länge von ca. 10 cm (Breite ca. 1 cm) zugeschnitten und in einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 1,36 cm und einer Länge von 17,8 cm eingewogen. Die thermische Extraktion der Probe erfolgt in einem Thermoextraktor TE 2 (Gerstel GmbH & Co. KG). Die Extraktion erfolgt drucklos, d.h. der Thermoextraktor wird mit vollständig geöffnetem

Splitventil (siehe Abbildung 3-4) betrieben. Daher wird für die Probenahme eine Probenahmepumpe (FLEC Air Pump 1001, Fa. Chematec) benötigt (Abbildung 3-3).

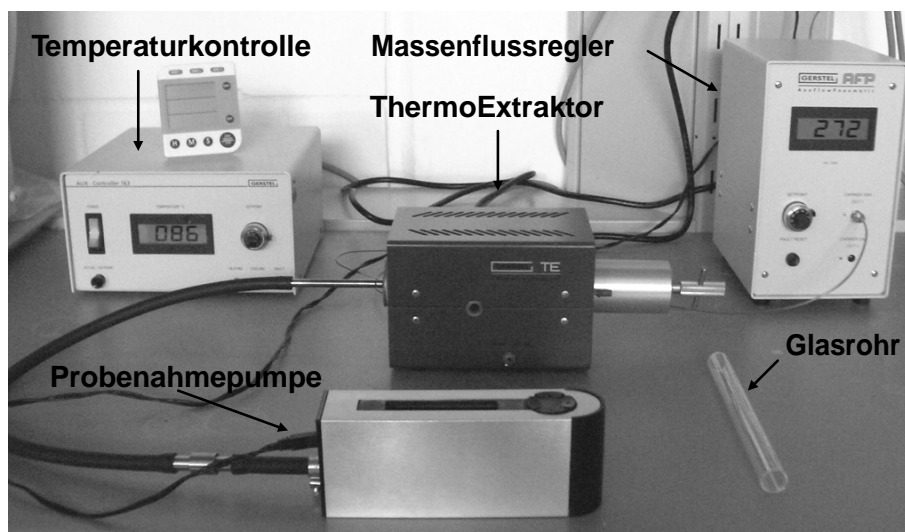


Abbildung 3-3: Versuchsaufbau für die Thermoextraktion mittels Gerstel TE 2

Der Thermoextraktor TE 2 besteht aus einem austauschbaren Glasrohr, dass mit Stickstoff gespült wird. Der Fluss durch das Röhrchen wird mit einem geeigneten Massenflussregler geregelt (Abbildung 3-4). Der maximale Fluss beträgt 300 mL/min. Die Extraktion kann bis zu einer Temperatur von 300°C erfolgen. Da die Temperaturverteilung nicht absolut gleichmäßig ist, sollte die Probe hauptsächlich in der Region des Glasrohres extrahiert werden, welche dem Probenahmeröhrchen am Nächsten liegt.

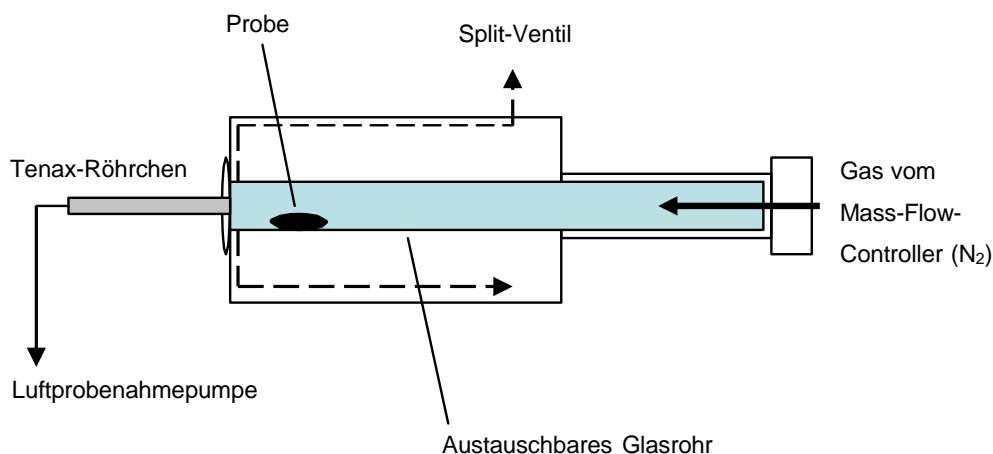


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des Gerstel Thermoextraktors (TE 2).

Der Thermoextraktor wird auf 150°C temperiert und der Massenflussregler auf 300 mL/min eingestellt. Die in das Glasrohr eingewogene Handschuhprobe wird unmittelbar nach Zuschchnitt in den Thermoextraktor eingebracht. Gleichzeitig wird ein Probenahmeröhrchen an das Gerät angebracht und die Probenahme gestartet. Die Probenahmepumpe wird mit 100 mL/min betrieben.

Tabelle 3-4: Bedingungen bei der Extraktion im Gerstel TE 2.

	Reguläre Probenahme	Zeitreihe
Temperatur	150°C	150°C
Gasfluss durch TE 2	300 mL/min	300 mL/min
Gasfluss durch Probenahmeröhrchen	100 mL/min	100 mL/min
Probenahmedauer	40 min	10 min
Anzahl Röhrchen	1	4

3.2.3 Analyse

Die Probenahmeröhrchen werden in einem TD-100 (Markes International) thermodesorbiert. Die Kühlfalle ist mit Tenax TA gefüllt. Die Parameter sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst. Die Quantifizierung der auf den Röhrchen vorhandenen Menge an DMF erfolgt mittels GC/MS (7890B GC, 5977A MSD, Agilent Technologies) auf einer DB-FFAP-Säule (60 m x 0,250 mm x 0,25 µm, Agilent Technologies) mit Helium als Trägergas. Das folgende Temperaturprogramm wird verwendet: 60°C (2 min) mit 20°C/min auf 200°C (11 min). Das Massenspektrometer wird im Selected-Ion-Monitoring Mode (SIM) verwendet. Die aufgezeichneten Ionen sind m/z 73 (DMF, Quantifier), m/z 80 (DMF-d7, Quantifier) und m/z 44 (DMF, Qualifier).

Tabelle 3-5: Parameter der Thermodesorption (TD-100)

Pre-Purge	Dry purge	0,5 min, 10 mL/min
	Pre-purge	10 mL/min
	Trap in line	On
	Split	On
Tube Desorption	Time	5 min
	Temperature	120°C
	Trap in line	On
	Trap flow	8 mL/min
	Split flow	32 mL/min
Trap Desorption	Trap pre-fire purge	0,2 min, 10 mL/min
	Trap low	-30°C
	Trap high	250°C
	Heating	max.
	Split flow	10 mL/min
	Trap hold	8 min

3.3 Thermoextraktion ohne Zuschnitt (TEK)

Die Analyse der erhaltenen Luftproben erfolgte analog zu 3.2.3 bzw. 3.2.1.

Die Extraktion erfolgt in einem Glasrohr ($l = 33 \text{ cm}$, $\varnothing = 7,5 \text{ cm}$), welches an jedem Ende einen Gasanschluss aufweist (Abbildung 3-5). Das Glasrohr kann auf der einen Seite an einem Schliff geöffnet werden und fasst einen ganzen Arbeitshandschuh. Am Schliff kann das Rohr luftdicht verschlossen werden. Dabei werden keine Hilfsstoffe eingesetzt.



Abbildung 3-5: Glasrohr für die thermische Extraktion eines Handschuhs

Das Glasrohr wird in einem Trockenschrank bei 150°C von trockener, synthetischer Luft durchspült. Die Luftzufuhr wird von einem Massenflussregler (max. 5 L/min) geregelt. Nach Durchströmen des Glasrohrs wird der Luftstrom geteilt. Auf der Probenseite ist ein Probenahmeröhrchen (siehe 3.2.1) sowie eine Probenahmepumpe angebracht (Abbildung 3-6). Erfolgt keine Probenahme, ist diese Seite verschlossen. Auf der „Split“-Seite ist ein Massenflusssensor angebracht (DryCal DC-Lite). Ist die Probenseite verschlossen, so erlaubt der Vergleich zwischen eingestelltem Massenfluss und gemessenem Massenfluss die Bewertung der Dichtigkeit der Apparatur. Während der Probenahme, die mit 100 mL/min durchgeführt wird, wird der Fluss über den Splitausgang überwacht, um anschließend das gemessene Ergebnis um den eingestellten Split korrigieren zu können. Die Luftzufuhr in das System wird auf 2 L/min eingestellt. Die Verbindungsschläuche bestehen aus thermisch vorbehandeltem Viton.

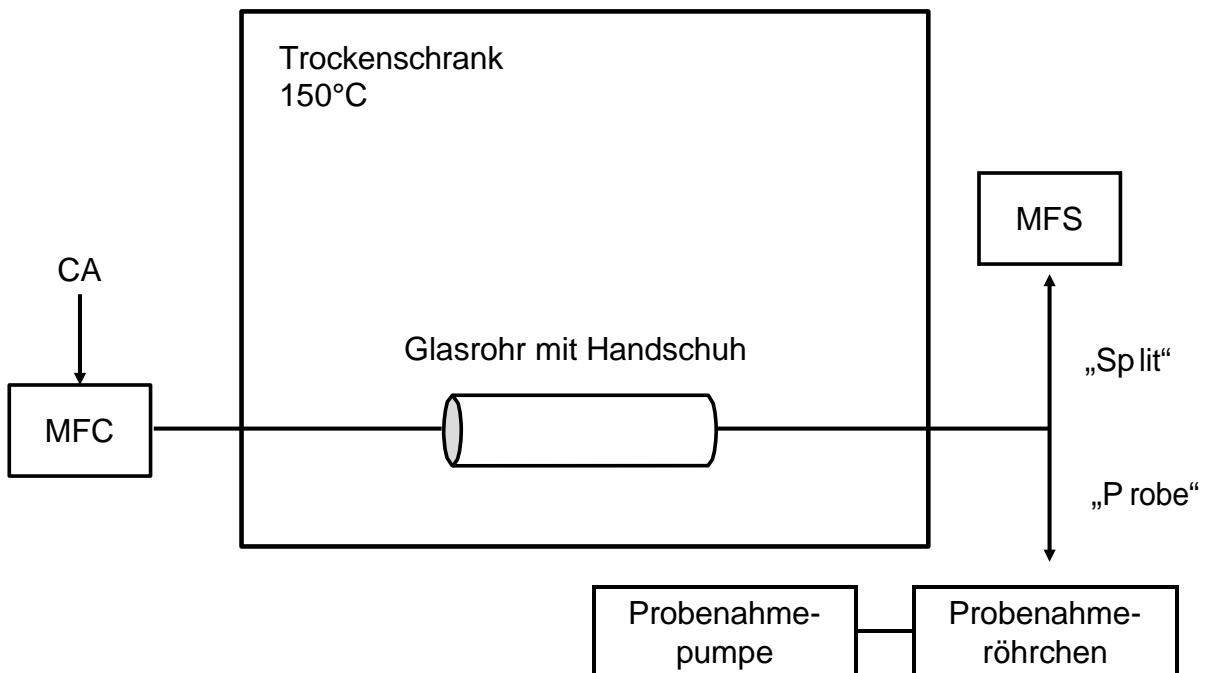


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Thermoextraktion eines ganzen Handschuhs (CA: synth. Luft, MFC: Massenflussregler, MFS: Massenflusssensor).

Da das primäre Ziel des Versuchsaufbaus die Bestimmung der Freisetzungsdynamik aus dem Handschuh ist, erfolgt keine reguläre Probenahme. Stattdessen werden Zeitreihen aufgenommen.

Tabelle 3-6: Bedingungen bei der Extraktion im Trockenschrank.

	Zeitreihe
Temperatur	150°C
Gasfluss durch Glasrohr	2000 mL/min
Gasfluss durch Probenahmeröhrchen	100 mL/min
Probenahmedauer	10 min
Anzahl Röhrchen	6

Um die gesamte Menge DMF, die von der Probe innerhalb von 60 min freigesetzt wird, zu ermitteln, werden die einzelnen DMF-Mengen – um das Split-Verhältnis korrigiert – miteinander addiert.

4. Ergebnisse des Gesamtvorhabens

4.1 Versuche zur Thermodesorptionsmethode

Die Optimierung der Thermodesorptionsmethode stellt einen sehr wesentlichen Aspekt bei der Entwicklung des Verfahrens dar. Im Vergleich zu regulären Prüfkammeruntersuchungen werden bei der Thermoextraktion sehr große Mengen von Substanzen auf dem Prüfröhrchen akkumuliert, die nicht zur Zielkomponente zählen. Diese werden während der Thermodesorption freigesetzt und können – bei unzureichendem Splitverhältnis – Rückstände im Analysensystem verursachen, die eine weitere Analyse von DMF nicht möglich macht. Daher wurden folgende Kriterien an eine neue Methode gestellt:

- a) Um eine Überladung der Kühlfalle zu vermeiden soll die Methode ein möglichst großes Splitverhältnis und dabei einen vertretbaren Sensitivitätsverlust aufweisen.
- b) Die Temperaturen bei der Röhrchen- und Fallendesorption sollen so gering wie möglich sein, um thermische Artefakte zu vermeiden. Dabei muss aber die erste Desorption möglichst vollständig sein und kein DMF auf Röhrchen oder Falle verbleiben.
- c) Die Methode soll von möglichst kurzer Dauer sein, um einen ausreichenden Probendurchsatz zu gewährleisten. Dabei darf allerdings auch keine Beeinträchtigung der Desorptionsvollständigkeit auftreten.

Um eine Methode zu identifizieren, die die aufgeführten Kriterien erfüllt, wurden Probenahmeröhrchen mit Standard T2 beaufschlagt und anschließend diese bei unterschiedlichen Bedingungen thermodesorbiert. Insgesamt wurden 34 verschiedene Methoden verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A-1 im Anhang aufgeführt. Legt man die oben aufgeführten Kriterien zugrunde, so werden diese mit der Methode „DMF32“ erfüllt. Die Parameter wurden daher für die entsprechenden Analysen verwendet (siehe Tabelle 3-4).

Zu Beginn wurden Messungen ohne nennenswerten Split durchgeführt. Dies führte zu einer Überladung der Kühlfalle und zur Bildung von Rückständen (siehe Abbildung 4-1). Diese Rückstände reduzierten stark die Werte für den internen Standard.



Abbildung 4-1: Rückstände in der Kühlfalle bei zu geringem Split

Nach Modifikation der Methode zu moderaten Temperaturen bei Röhrendesorption und Fallendesorption sowie einer Erhöhung des Split-Flusses wurden vergleichbare Rückstände nicht mehr beobachtet (Abbildung 4-2).



Abbildung 4-2: Neue Falle zu Beginn der Messreihe (oben) und Falle nach der Durchführung von 63 Thermodesorptionen.

4.2 Versuche zum Einfluss des Adsorbens

Die Probenahme sollte mit einem Adsorbens erfolgen, welches DMF ausreichend stark bindet, sodass keine Desorption der Zielsubstanz während der Probenahme stattfindet. Da die Extraktion bei erhöhter Temperatur stattfindet, kann ein Teil der Wärme während der Probenahme auf das Röhren übertragen werden und dabei Substanzen wieder mobilisieren. Dieser Vorgang wird beschleunigt, wenn eine Wärmeübertragung durch das Gehäuse gegeben ist (Schripp et al., 2007). Um diesen Einfluss zu bestimmen wurden drei verschiedene Adsorbentien eingesetzt: a) Tenax TA, b) Sulficarb und c) Carbograph (TD2/TD4). Die Röhren wurden konditioniert und mit dem Standard T2 beaufschlagt. Anschließend wurden die Röhren für 3, 6 und 9 min mit Helium bei Raumtemperatur gespült. Anschließend wurden sie mit der Methode in Tabelle 3-4 vermessen. Die Messungen erfolgten in Doppelbestimmung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

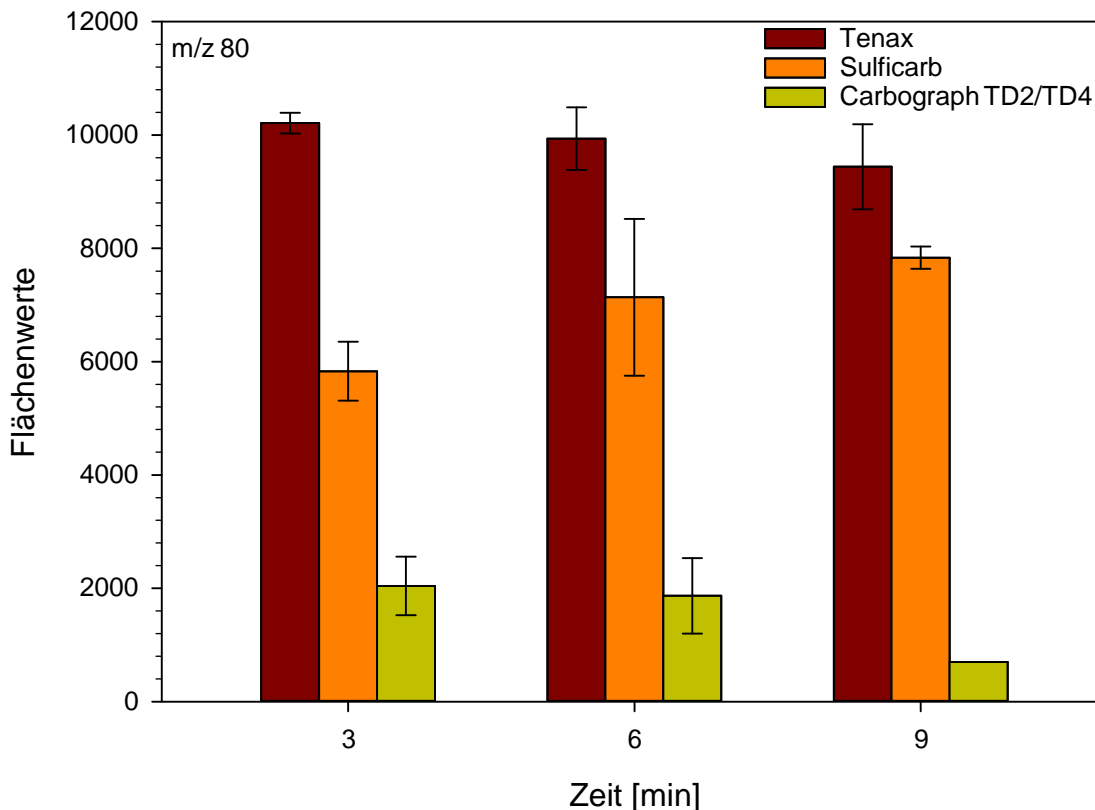


Abbildung 4-3: Flächen des internen Standards in den Chromatogrammen der Messungen mit drei verschiedenen Sorbentien.

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass Sulficarb und Carbograph ungeeignet für den Nachweis von DMF sind. Aufgrund von Messungen bei höheren Temperaturen kann geschlossen werden, dass Carbograph DMF bei der Desorption nicht wieder freigibt. Eine systematische Analyse dieses Problems wurde im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt, da es nicht dem Projektziel diente. Bei Einsatz von Tenax TA als Adsorbent ist sichergestellt, dass die Substanz ausreichend zurückgehalten wird und auch während der Desorption wieder vollständig freigesetzt wird (siehe Abschnitt 4.1). Aus diesem Grund wurden alle weiteren Messungen mit diesem Adsorbens durchgeführt.

Um einen Durchbruch durch die Sammelphase zu ermitteln, wurden 6 Messungen mit jeweils zwei hintereinandergeschalteten Probenahmeröhrchen durchgeführt. Zwei Messungen wurden ohne Probe (Blindwert) und vier Messungen mit Probe durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 4-4 zeigen, dass während der Probenahme kein Übertrag des internen Standards von einem Röhrchen ins nächste stattfindet. Bei statistischer Auswertung der Daten sind die Werte nicht signifikant (99%) unterschiedlich und weisen keine Ausreißer auf (95%). Im Fall der Zielsubstanz sind die während der Probenahme ermittelten Peakflächen leicht gegenüber dem Blindwert erhöht. Der Übertrag liegt allerdings deutlich unter 1% der Fläche der Zielsubstanz und ist daher zu vernachlässigen.

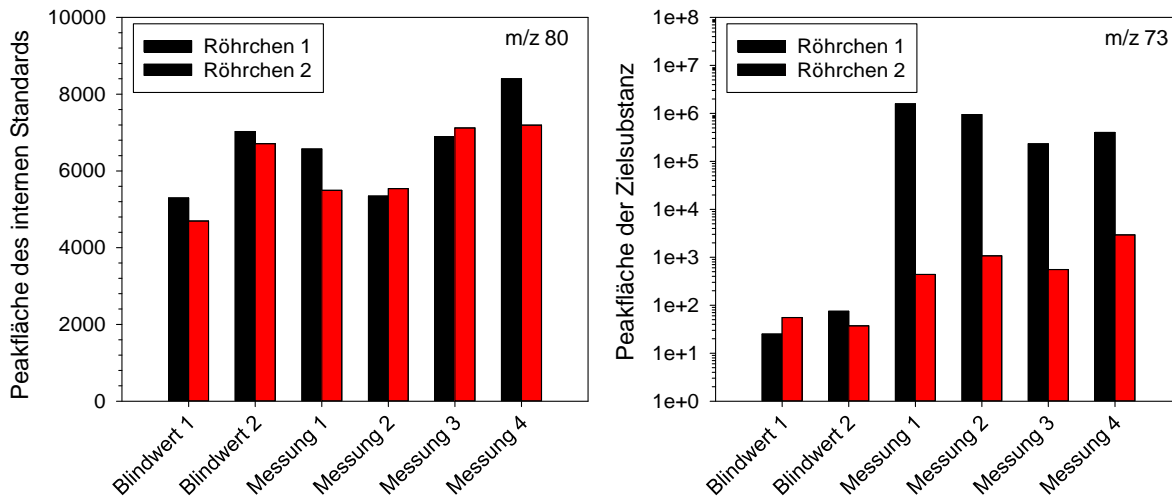


Abbildung 4-4: Peakflächen des internen Standards (links) und von DMF (rechts) bei der Probenahme mit zwei hintereinandergeschalteten Röhrchen.

4.3 Versuche zur Bestimmung der optimalen Extraktionstemperatur

Bei der Wahl der Extraktionstemperatur stehen zwei Aspekte im Vordergrund: a) die Vollständigkeit der DMF-Freisetzung in einem geeigneten Zeitintervall und b) die Minimierung von co-extrahierten Bestandteilen, um eine Überladung des Adsorbens zu verhindern. Aus diesem Grund wurden von einer Probe (P42000) jeweils Ausschnitte aus der Handinnenfläche sowie von der Außenseite des Handschuhs vorbereitet und diese im Thermoextraktor bei drei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Dabei wurden im Abstand von 10 min 3 mal die Probenahmeröhrchen ausgetauscht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4-5 und 4-6 dargestellt.

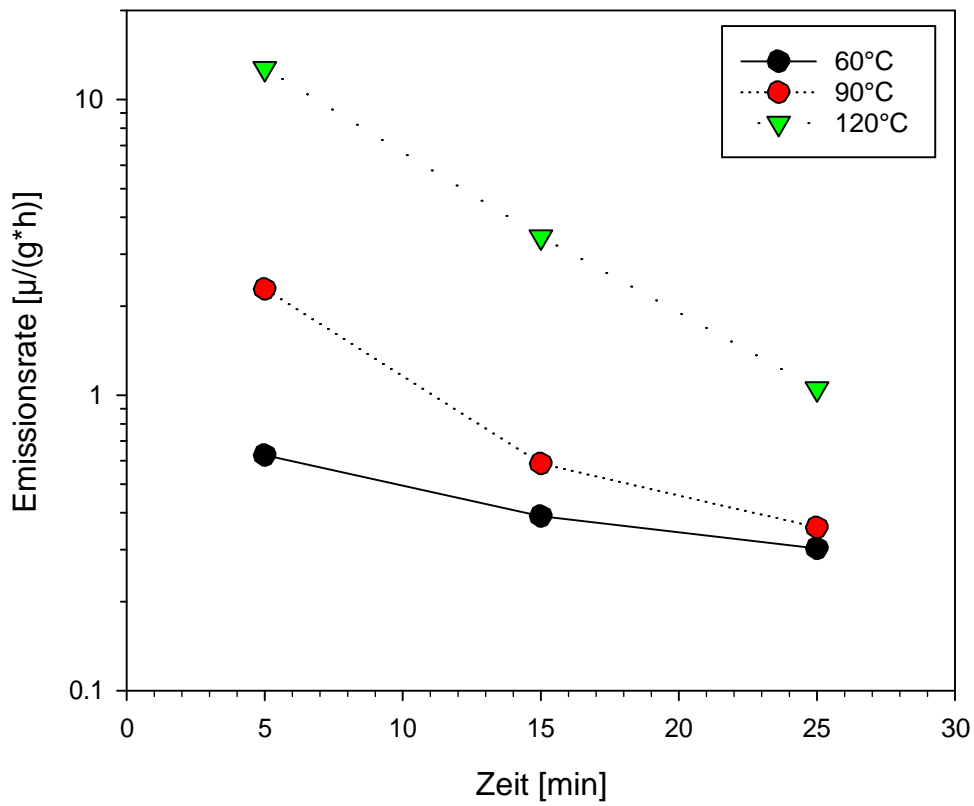


Abbildung 4-5: Emissionsrate von DMF bei Beprobung der Handinnenfläche (P42000) und Extraktion bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

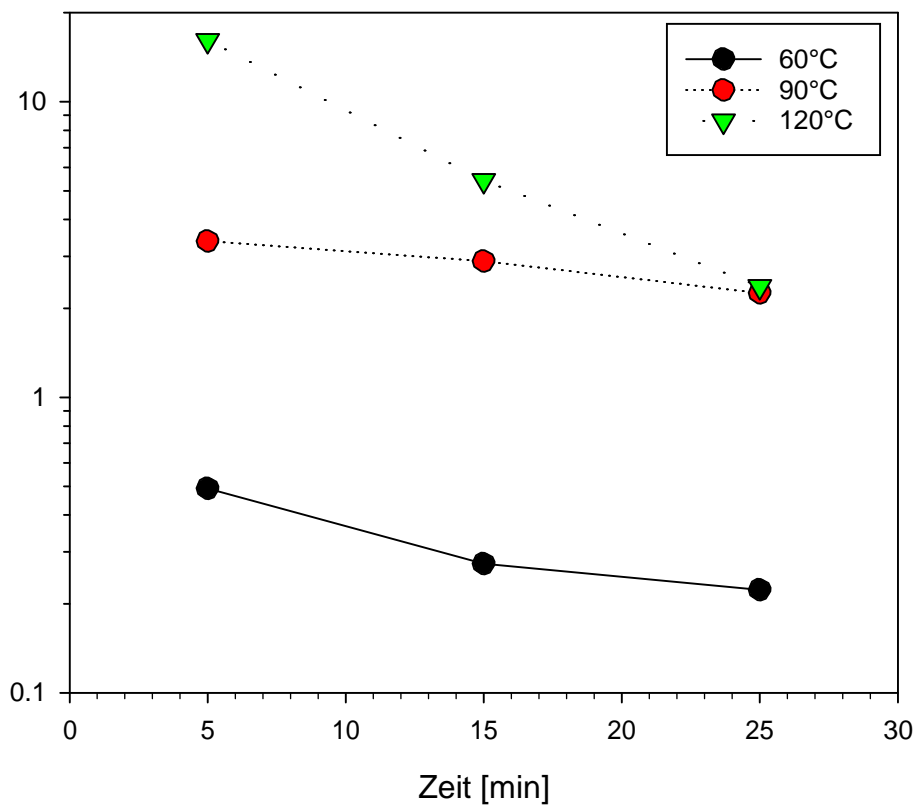


Abbildung 4-6: Emissionsrate von DMF bei Beprobung der Handrückenseite (P42000) und Extraktion bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Ergebnisse zeigen, dass Temperaturen unter 120°C nicht zu einer vollständigen Freisetzung führen und darüber hinaus die Abnahme der Freisetzungsmenge über die Zeit ebenfalls nicht ausreichend ist. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 4-5 und 4-6 zeigen, dass die Wahl des Zuschnitts einen Einfluss auf das Ergebnis hat. Um diese Größe für die Bestimmung einer optimalen Extraktionstemperatur zu eliminieren wurden weitere Versuche an ganzen Handschuhen durchgeführt (TEK). Die Ergebnisse für 90°C und 150°C sind in Abbildung 4-7 aufgeführt.

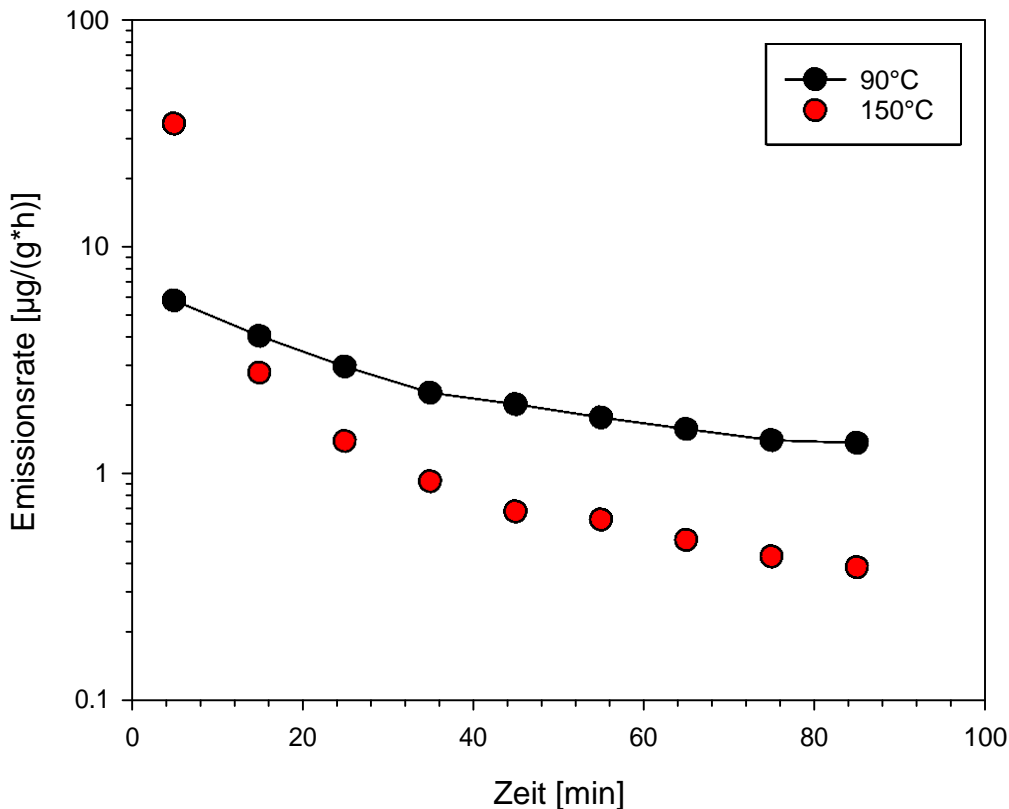


Abbildung 4-7: Thermoextraktion eines ganzen Handschuhs (P42000) im Trockenschrank bei zwei unterschiedlichen Temperaturen.

Es zeigt sich, dass – während die Emissionsrate bei 90°C nahezu exponentiell abnimmt – die Emissionsrate bei 150°C deutlich schneller als exponentiell abnimmt und bereits nach ca. 30 min eine Emissionsrate von $< 1 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ erreicht ist. Bei der Probe werden bei dieser Temperatur bereits leichte Verfärbungen beobachtet und daher wird die Temperatur nicht weiter gesteigert, da thermische Zersetzungsprozesse möglicherweise DMF bilden können und gleichzeitig eine erhebliche Menge von co-extrahierten Bestandteilen auftritt.

4.4 Versuche zur Bestimmung der optimalen Probenahmedauer

Zur Festlegung einer Probenahmedauer bei 150°C, die eine ausreichende Freisetzung des im Material enthaltenen DMF gewährleistet, wurde – wie bereits bei der Festlegung der Extraktionstemperatur – auf einen Zuschnitt der Proben verzichtet. Insgesamt wurden dazu 22 Messungen an 6 verschiedenen

Handschuhtypen durchgeführt. Das Freisetzungverhalten ist exemplarisch für die Proben des Handschuhs für die linke Hand in Abbildung 4-8 dargestellt.

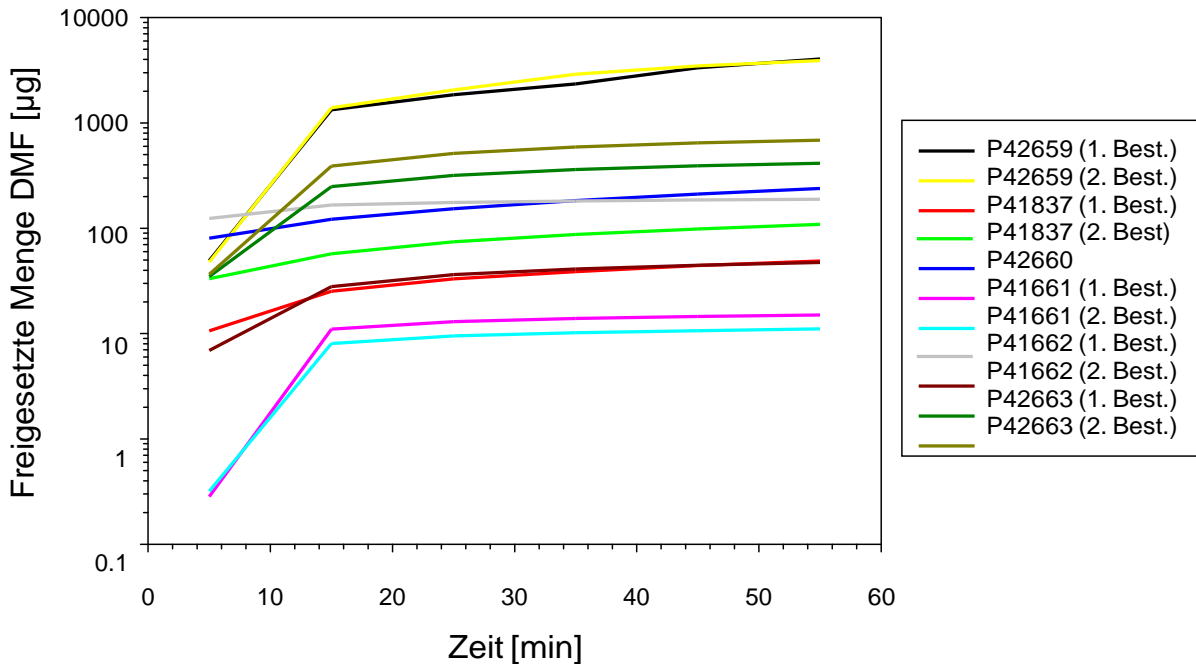


Abbildung 4-8: Freisetzung von DMF innerhalb von 60 min aus 6 verschiedenen Handschuhtypen (nur Daten von LH).

Die verschiedenen Handschuhtypen zeigen eine hohe Variabilität in der freigesetzten DMF-Gesamtmenge. Allerdings ist erkennbar, dass der hauptsächliche Anstieg innerhalb der ersten 30 min stattfindet. Bei Normierung der ermittelten Gehalte auf den Gesamtgehalt nach 60 min (Abbildung 4-9) zeigt sich, dass der Mittelwert bereits oberhalb von 80% des letztendlichen Wertes liegt. Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Beladung des Adsorbens mit co-extrahierten Bestandteilen, ist hieraus eine Empfehlung der Probenahme bis 40 min abzuleiten. Alternativ kann das Verfahren einer Zeitreihenmessung – wie hier vorgestellt – verwendet werden, um eine individuelle Überladung des jeweiligen Prüfröhrchens auszuschließen.

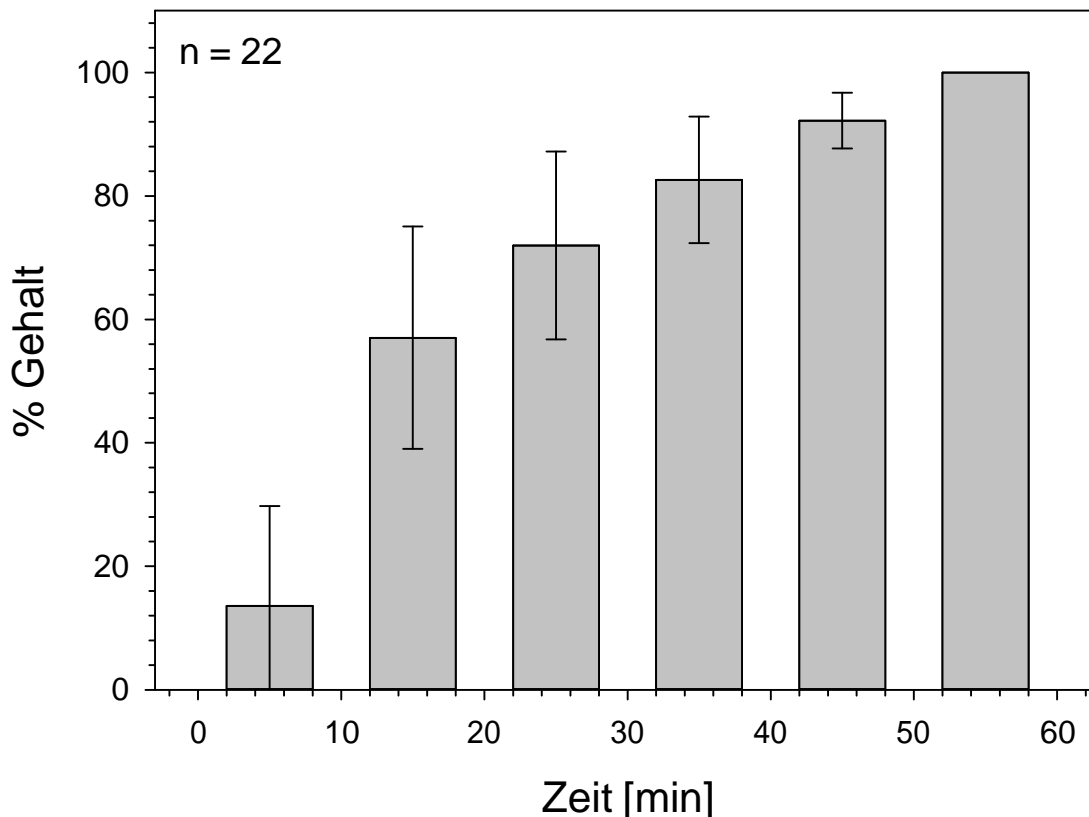


Abbildung 4-9: Gehaltsbestimmung nach thermischer Extraktion von 22 Handschuhproben im Trockenschrank bei Normierung auf den nach 60 min ermittelten Gesamtgehalt.

Aufgrund der hohen Polarität der Substanz ist eine rückstandsfreie Freisetzung innerhalb von 60 min nicht zu erwarten. Auch bei Verlängerung der Probenahmezeit auf 90 min (siehe Abbildung 4-7) ist eine geringe Menge an DMF im Produkt noch nachweisbar. Diese Mengen sind allerdings – gemessenen an den initial freigesetzten Mengen – vernachlässigbar und beeinflussen die Gehaltsbestimmung nur geringfügig. Bei der Bewertung muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass eine rückstandsfreie Extraktion aus dem Material auch nicht zwangsläufig bei anderen Methoden (z.B. der Methanolextraktion) gegeben ist. Daher muss die Bewertung die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Fokus haben.

4.5 Versuche zum Einfluss von Wasser

In einigen Fällen wurden bei der Thermoextraktion beobachtet, dass im Glasrohr des TE 2 Kondensation an den Oberflächen stattfand. Grund hierfür ist die in den Handschuhen enthaltene Feuchtigkeit. Wenn dies beobachtet wurde, wurde die Messung verworfen, da ein Wasserfilm freigesetztes DMF binden kann und somit die Extraktion beeinträchtigt wurde. Eine Vortrocknung der Probe wurde erwogen. Dazu wurde ein Paar Handschuhe, bei deren Typ eine Kondensation beobachtet wurde, in einem Exsikkator mit Trockengel für 24 h gelagert und eine Differenzwägung durchgeführt. Es zeigte sich kein Unterschied. Dies illustriert, dass die im Handschuh enthaltene Feuchtigkeit gut in der Matrix gebunden

ist und nur thermisch freigesetzt werden kann. Eine thermische Vorbehandlung ist selbstverständlich ausgeschlossen allerdings besteht auch bereits bei der Lagerung über Trockengel eine erhebliche Gefahr oberflächengebundenes DMF in diesem Schritt zu verlieren. Aus diesen Gründen wurde auf eine Vorbehandlung der Proben im Weiteren verzichtet.

Neben seiner Funktion als Senke im Extraktionsofen kann Wasser allerdings auch noch andere Effekte auf die Gehaltsbestimmung haben. Tenax TA ist kein geeignetes Adsorbens für Wasser und wird daher nicht – wie z.B. Aktivkohle – von einer erhöhten Luftfeuchte in seiner Adsorptionskapazität eingeschränkt. Das auf der Tenax-Oberfläche adsorbierte DMF könnte allerdings aufgrund seiner hohen Polarität durch eine große Wassermenge vom Probenahmeröhrchen eluiert werden. Dies könnte zu einem Substanzverlust während der Probenahme führen.

Um diesen Effekt einschätzen zu können wurden konditionierte Probenahmeröhrchen mit dem Standard T4 beaufschlagt und an dem leeren Thermoextraktor bei 150°C für 10 min und 30 min beprobt. Anschließend wurde die Messung wiederholt mit einem Tropfen Wasser (ca. 0,5 mL) im Glasrohr. Die Messungen erfolgten in Doppelbestimmung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-10 aufgeführt.

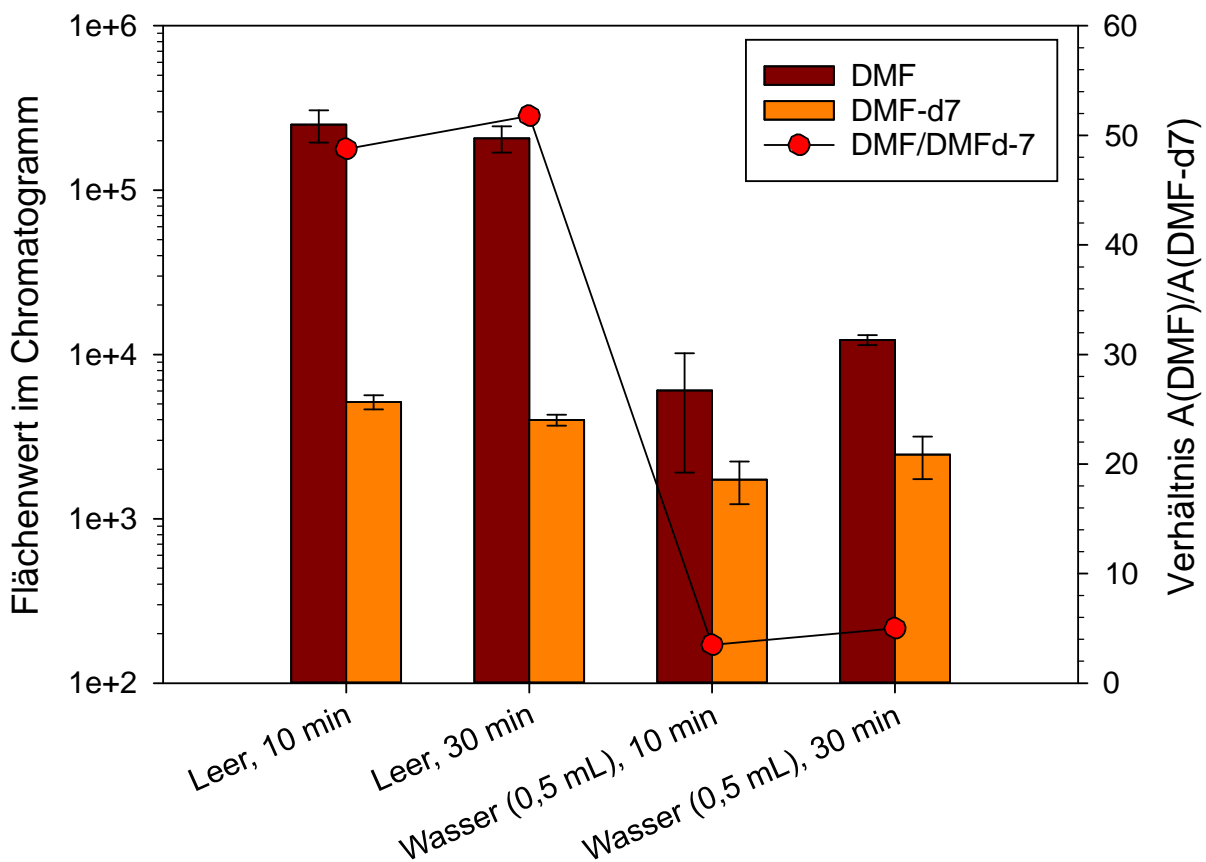


Abbildung 4-10: Analyse von Probenahmeröhrchen mit Standard T4 am Thermoextraktor (150°C) mit leerem Glasrohr und einer geringen Menge Wasser im Glasrohr.

Es zeigt sich, dass die im Material befindliche Feuchte einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis haben kann. Da die Beeinflussung konzentrationsabhängig ist, werden Zielsubstanz und interner Standard unterschiedlich stark beeinflusst. Wie zu erkennen ist, ändert sich das Verhältnis zwischen beiden Substanzen durch die Präsenz von Wasser erheblich (siehe Abbildung 4-10). Eine Korrektur dieses Substanzverlustes durch Normierung auf den internen Standard führt bei diesem Phänomen daher nicht zu einem belastbaren Ergebnis. Das Phänomen ist lediglich erkennbar durch eine plötzliche Verringerung des Signals des internen Standards. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung von Mittelwertkontrollkarten für den internen Standard geschehen (siehe Abbildung A-2 im Anhang).

4.6 Vergleich der Gehaltsbestimmungen mittels TE, TEk und ME

8 Handschuhtypen wurden ausgewählt, um einen Vergleich der drei vorgestellten Methoden zu ermöglichen. Die Auswahl erfolgte auf der Basis des mittels Methanolextraktion ermittelten Gehaltes. Es sollten möglichst hohe und niedrige Gehalte systematisch untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen für 8 Handschuhtypen mit drei unterschiedlichen Methoden. Bei den niedrigen Konzentrationen ist die exakte Bestimmungsgrenze für die entsprechende Probe in Klammern angegeben. Jeder Wert stellt die Analyse eines Handschuhs dar.

	Gehalt [mg/kg]		
	TE	TEk	ME
P42659	316,8	187,2	99,7
	203,5	128,1	105,0
		123,6	99,9
		91,8	102,0
P41837	2,2	1,2	< NWG ^{b)} (8,1)
	1,3	1,4	< NWG ^{b)} (8,1)
		2,9	
		1,8	
P41661	16,1	15,6	18,7 ^{e)}
	17,7	19,9	21,2 ^{e)}
		11,4	
		14,6	
P42662	82,0	259,2 ^{d)}	74,8
	76,2	96,4	74,0
		73,9	75,8
		116,5	80,0
P41663	28,4	41,6	41,9
	135,7 ^{d)}	46,4	31,1
			35,7
			30,6
P42660	8,7	11,7	10,8 ^{e)}
	13,3	10,0	12,8 ^{e)}
P42000	9,2	6,0	8,7 (8,1)
	4,2	8,8	< NWG (8,1)
		6,4 ^{a)}	8,4 (8,0)
P41836 ^{c)}	133,1	-	290,3 289,6

a) Komplettes Handschuhpaar in Extraktionsgefäß, b) Rechnerisch ergäbe sich eine Konzentration von 1,5 mg/kg, c) Nur geringe Menge Probenmaterial verfügbar, daher keine Doppelbestimmung bzw. TEk-

Messung möglich, d) Die starke Abweichung dieses Wertes wird im Text diskutiert. Er wird nicht für die statistische Auswertung berücksichtigt, e) Wert kleiner als Bestimmungsgrenze.

Die tabellierten Werte zeigen, dass die Methanolextraktion bei unterschiedlichen Handschuhen desselben Typs sehr ähnliche Gehalte liefert. Die Variabilität ist bei den thermoextraktiven Methoden deutlich größer. Zwei Werte sind dabei besonders auffällig (mit d) gekennzeichnet). Während bei dem stark erhöhten Gehalt von P41663 ein Einfluss des Zuschnitts möglich sein könnte, so ist dies bei der Extraktion des ganzen Handschuhs (P42662) als Erklärung ausgeschlossen. Daher ist davon auszugehen, dass die Handschuhe eine höhere individuelle Variabilität aufweisen als auf Basis der Ergebnisse der Methanolextraktion zu erwarten. Insbesondere bei höheren Gehalten ist eine höhere Variabilität ohnehin zu erwarten, da geringe Unterschiede bei der Lagerung (z.B. tiefere Lage im Stapel, geringerer Luftaustausch, etc.) die Minderung des DMF-Gehaltes über die Zeit stärker beeinflussen können.

Da die Nachweisgrenze – auf den Gehalt bezogen – von der eingesetzten Probenmenge und der eingesetzten Lösungsmittelmenge abhängt, wurde nur bei Gehalten nahe der Nachweisgrenze der exakte Wert zusätzlich angegeben. Die Nachweisgrenzen ergeben sich aus den Kalibriergeraden für die GC/MS-Messungen mit den beiden unterschiedlichen Aufgabesystemen (Abbildung 4-11).

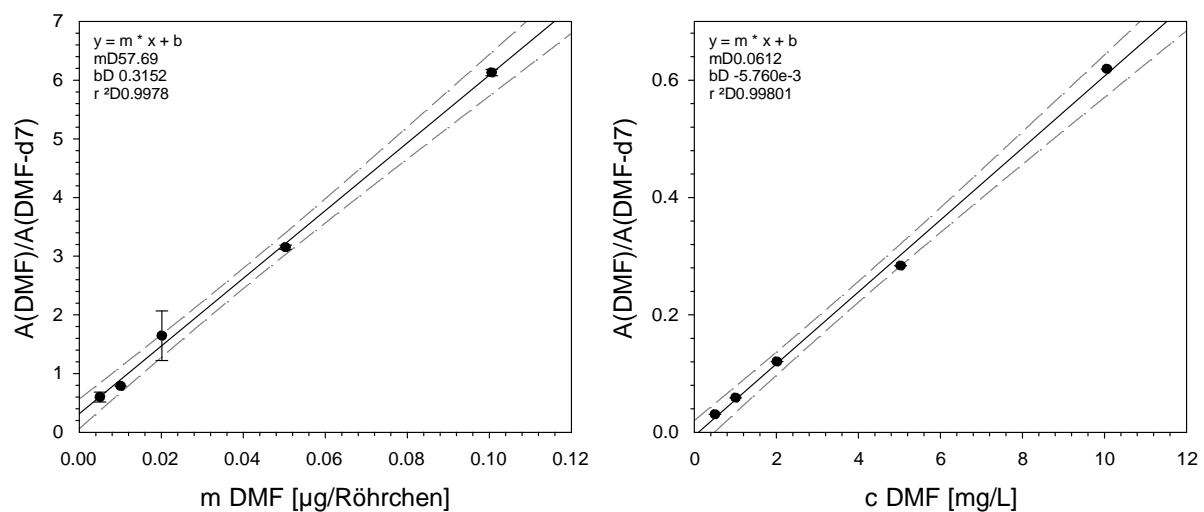


Abbildung 4-11: Kalibriergeraden für die Thermodesorption (links) und die Flüssigaufgabe (rechts).

Die sich daraus ergebenden Nachweisgrenzen für die Gehalte sind in Tabelle 4-2 aufgezeigt. Die beiden analytischen Verfahren (Thermodesorption-GC/MS und CIS-GC/MS) sind in ihrer Empfindlichkeit vergleichbar. Durch den Verdünnungseffekt bei der Methanolextraktion ist der nachweisbare Gehalt allerdings deutlich größer als bei der Thermoextraktion – auch wenn bei der Thermoextraktion die Probenahme mit einer höheren Verdünnung durchgeführt wurde.

Tabelle 4-2: Berechnung der Verfahrensgrenzen für Methanol- und Thermoextraktion. Für die Thermoextraktion wird dabei eine geringe Probenmenge angenommen.

Methanolextraktion		Thermoextraktion	
c, NWG [mg/L]	0,8	m, NWG [$\mu\text{g DMF/Röhrchen}$]	0,01
c, BG [mg/L]	2,4	m, BG [$\mu\text{g DMF/Röhrchen}$]	0,03
mit 10 mL MeOH/g Probe ergibt sich		mit einer (fiktiven) Probenmenge von 1 g ergibt sich	
Gehalt [mg/kg], NWG	8,0	Gehalt [mg/kg], 1:3 Split (TE), NWG	0,03
Gehalt [mg/kg], BG	24,0	Gehalt [mg/kg], 1:3 Split (TE), BG	0,09
		Gehalt [mg/kg], 1:20 Split (TEK), NWG	0,18
		Gehalt [mg/kg], 1:20 Split (TEK), BG	0,54

(BG: Bestimmungsgrenze, NWG: Nachweisgrenze)

Diese Betrachtung zeigt, dass alle mittels Thermoextraktion ermittelten Gehalte, die in Tabelle 4-1 aufgeführt sind, oberhalb der Grenzen des Verfahrens lagen. Um die Verfahren miteinander zu vergleichen wurden die Werte für die einzelnen Proben gemittelt und gegeneinander aufgetragen. Die Korrelationen sind in den Abbildungen 4-12 bis 4-14 dargestellt.

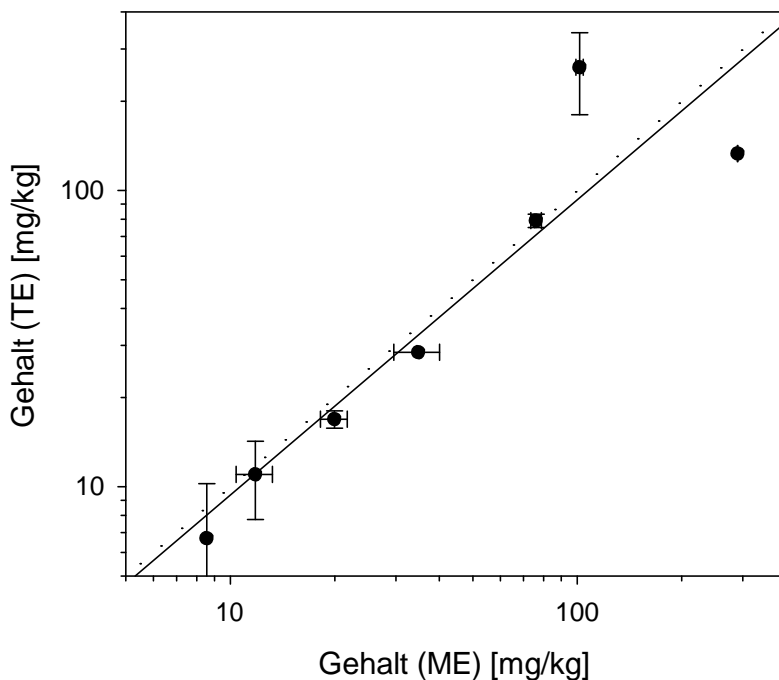


Abbildung 4-12: Auftragung der Mittelwerte der Gehalte von Thermoextraktion (TE) und Methanolextraktion (ME).

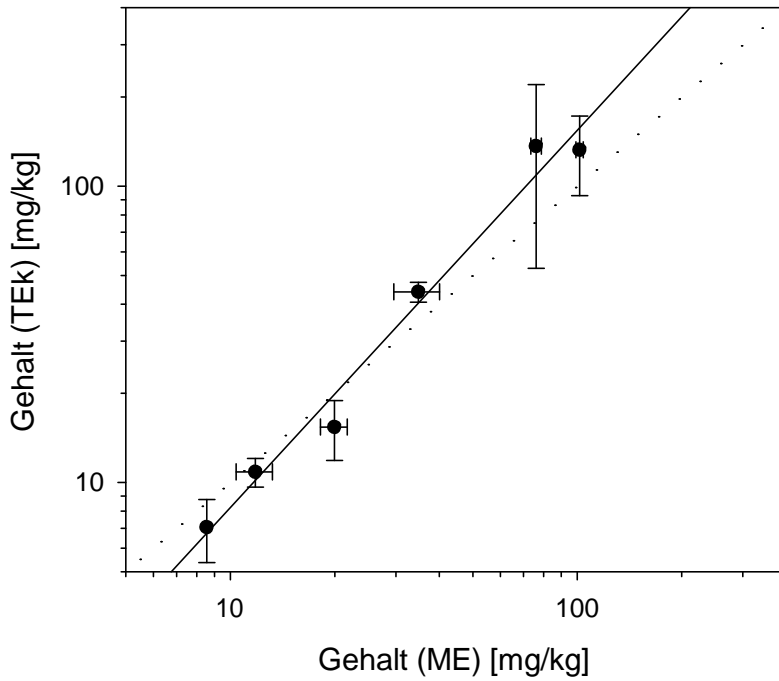


Abbildung 4-13: Auftragung der Mittelwerte der Gehalte von Thermoextraktion des gesamten Handschuhs (TEk) und Methanolextraktion (ME).

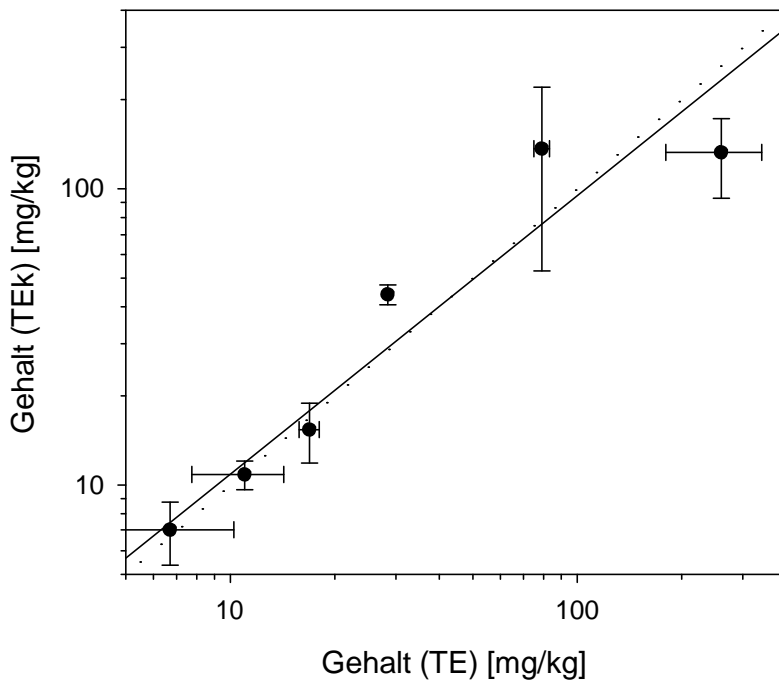


Abbildung 4-14: Auftragung der Mittelwerte der Gehalte der Thermoextraktion eines Zuschnitts (TE) und Thermoextraktion des gesamten Handschuhs (TEk).

Die Korrelationen zeigen, dass zwischen den Methoden generell eine gute Korrelation besteht aber dabei einige individuelle Werte starke Abweichungen zeigen. Gut erkennbar ist, dass für geringe DMF-Gehalte (< 20 mg/kg) alle Verfahren eine gute Übereinstimmung zeigen. Die Abweichung nimmt bei

höheren Gehalten sehr stark zu. Dort treten individuell unzureichende Extraktionseffizienzen bei beiden Methoden auf (siehe Abbildung 4-12). Eine systematische Abweichung ist in Abbildung 4-13 zu erkennen. Wie bereits in Abschnitt 4.3 gezeigt, folgt die bei der Thermoextraktion freigesetzte Menge einem exponentiellen Verlauf. Bezogen auf die thermische Extraktion eines ganzen Handschuhs ist durch die verfügbare Oberfläche eine bessere Retention von DMF zu erwarten als bei zerkleinerten Proben. Daher weist die Methanolextraktion in diesem Bereich einen höheren Gehalt aus. Der Effekt ist bei der Thermoextraktion mit Zuschnitt nicht vergleichbar deutlich ausgeprägt. Bei höheren Gehalten scheint allerdings die Methanolextraktion systematisch zu geringeren Werten hin abzuweichen und die Extraktionseffizienz der thermischen Extraktion ist besser. Betrachtet man diesen Vergleich unter Berücksichtigung eines Grenzwertes von 10 mg/kg, so ist zunächst festzustellen, dass bei der Methanolextraktion lediglich zwei Werte unterhalb dieses Wertes quantifiziert werden konnten. Darüber hinaus ist die hier vorliegende Nachweisgrenze von 8 mg/kg nicht ausreichend, um eine signifikante Unterschreitung des Grenzwertes bewerten zu können. Dem gegenüber ist dies für die Thermoextraktion bei Zuschnitt aber auch bei der Extraktion eines ganzen Handschuhs gegeben. Betrachtet man beide Thermoextraktionsverfahren im Vergleich (Abbildung 4-14), so ist keine Methode der anderen für den Konzentrationsbereich < 20 mg/kg erkennbar überlegen. Auch die Standardabweichungen beider Methoden sind nicht signifikant verschieden. Dies zeigt, dass der Zuschnitt generell einen vertretbar geringen Einfluss auf das Messergebnis hat. Die Skalierbarkeit der Prüfung von Material ohne erkennbaren optischen Unterschied zwischen zugeschnittener Probe und ganzem Handschuh (repräsentative Probenahme aller verwendeten Materialien) ist auch an P42000 illustriert (Tabelle 4-1). Hier wird bei einer Messung das komplette Handschuhpaar im Glasrohr des Trockenschanks extrahiert. Hierbei zeigte sich keine erhebliche Abweichung im Vergleich zu den Messungen mit Zuschnitt.

4.6 Ergebnisse der Thermoextraktion (TE-2)

In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der Thermoextraktion von zugeschnittenen Handschuhproben zusammengefasst. Es zeigt sich, dass 12 der 24 Messungen Gehalte von unter 10 mg/kg ergeben. Insgesamt liegen 75% der Messungen unter 30 mg/kg.

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der mittels Thermoextraktion (Gerstel TE 2) ermittelten Gehalte der im Rahmen des Projektes untersuchten Arbeitshandschuhen.

Probe	m Probe [g]	Gehalt [mg/kg]	Kommentar
P41658	2,4906	6,5	Handoberfläche
	1,9705	3,5	Handinnenseite
P41660	1,9952	2,0	Handoberfläche
	2,1452	2,6	Handinnenseite
P41662	3,7435	0,5	RH (Mischprobe)
	2,3690	< NWG (0,03)	LH (Mischprobe)
P41663	2,4898	12,1	RH (Mischprobe)
	2,4610	10,5	LH (Mischprobe)
P41664	1,6040	1,2	RH (Mischprobe)

	2,3632	2,4	LH (Mischprobe)
P42659	2,7413	316,8	RH (Mischprobe)
	2,5804	203,5	LH (Mischprobe)
P41837	1,8551	2,2	RH (Mischprobe)
	1,8597	1,3	LH (Mischprobe)
P42661	2,0914	16,1	RH (Mischprobe)
	2,3173	17,7	LH (Mischprobe)
P42662	3,7435	82	RH (Mischprobe)
	2,3956	76,2	LH (Mischprobe)
P42663	1,5985	28,4 ^{b)}	RH (Mischprobe)
	1,8280	135,7	LH (Mischprobe)
P42660	1,8765	8,7	RH (Mischprobe)
	1,8510	13,3	LH (Mischprobe)
P42000	1,2664	9,2	RH (Mischprobe)
	1,0237	4,2	LH (Mischprobe)
P41836 ^{a)}	1,3098	133,1	RH (Mischprobe)

a) Aufgrund geringer Probenmenge und eines Laborfehlers bei der Extraktion ist hier nur ein Gehalt aufgeführt, b) Durch eine Abweichung im internen Standard (siehe Text) ist dieser Wert niedriger als erwartet.

Die hohe Abweichung bei Probe P42663, welche ein sehr homogener Handschuh ist, ist durch eine Fluktuation im internen Standard zu erklären. Betrachtet man lediglich die Peakflächen von DMF, so weichen die Werte lediglich um 3 % voneinander ab. Allerdings weist der interne Standard der ersten Messung (28,4 mg/kg) einen vielfach höheren Wert auf als im Fall der zweiten Messung. Die Abweichung konnte durch die Mittelwertkontrollkarte identifiziert werden. Dabei ist zu beachten, dass, anders als im Fall der erhöhten Materialfeuchte, hier eine Abweichung nach oben auftritt. Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass co-extrahierte Bestandteile hier das Signal des internen Standards beeinflusst haben. Allerdings ist keine auffällige Peakform oder ähnliche Störquellen im Chromatogramm erkennbar. Das Ergebnis verdeutlicht, dass eine statistische Überwachung des Analysensystems zwingend notwendig ist, um die Quantifizierung abzusichern.

Bei der praktischen Erprobung hat sich eine Einwaage von 2.2 ± 0.7 g bewährt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass insbesondere geschäumte oder vergleichbare Materialien zwar eine geringe Masse aufweisen allerdings ein großes Volumen in dem Thermoextraktionsgefäß einnehmen. Daher weist die eingewogene Menge die hohe Variabilität von 30% auf. Die Problematik der Beladung in ein Glasrohr von ca. 1,6 cm Durchmesser ist an drei Proben in Abbildung 4-15 beispielhaft dargestellt.



Abbildung 4-15: Proben im Extraktionsgefäß für die Extraktion des gesamten Handschuhs (links) und die Extraktion nach Zuschnitt (rechts).

Prinzipiell würde eine Gehaltsbestimmung mittels Thermoextraktion bei den dargestellten Proben auch bei geringerer Beladung möglich sein. Dies erhöht allerdings den möglichen Einfluss der Materialinhomogenität. Daher war Ziel der hier dargestellten Beladung eine möglichst hohe Einwaage zu erreichen.

5. Auflistung der für das Vorhaben relevanten Veröffentlichungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilten Schutzrechte von nicht am Vorhaben beteiligten Forschungsstellen

Dem Projektnehmer sind keine für das Forschungsvorhaben relevante Publikationen, die im Projektzeitraum erschienen sind, bekannt.

Diese Feststellung basiert auf einer Literaturrecherche im „Web of Science“ am 22.05.2015, die Publikationen seit Beginn des Projektzeitraums mit den Zielworten „DMF“, „thermal extraction“ und „gloves“ zum Inhalt hatte. Keines der Suchworte lieferte thematisch für das Vorhaben relevante Publikationen.

6. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich des Forschungszwecks/-ziels, Schlussfolgerungen

6.1 Methanolextraktion

Die Bestimmung einer polaren Substanz wie DMF in der komplexen Matrix Arbeitshandschuh beinhaltet diverse analytische Schwierigkeiten und daher müssen bei jeder gewählten Methode Nachteile in Kauf genommen werden. Prinzipiell ist die Flüssigextraktion das übliche Verfahren, um Gehaltsbestimmungen komplexer Matrices durchzuführen. Wie bei allen saugfähigen, offenporigen Materialien limitiert hier allerdings die zugegebene Lösungsmittelmenge die Sensitivität des Verfahrens. Teilweise könnte dies durch eine sehr empfindliche analytische Methode kompensiert werden, jedoch können die notwendigen Nachweisgrenzen im vorliegenden Fall nicht erreicht werden. Daher ist bei den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Messungen die Methanolextraktion für die Überprüfung der Einhaltung eines möglichen Grenzwertes von 10 mg/kg ungeeignet.

Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Normentwurf prEN 16778 eine nicht-äquidistante Kalibrierung verwendet, die auch bei den hier vorliegenden Messungen zur Anwendung kam. Es müssen somit bei der Bestimmung der Nachweisgrenze höhere Unsicherheiten in Kauf genommen werden als bei einer normgerechten Kalibrierung (DIN 32645, 2008). Um den Vergleich zwischen den Methoden zu vereinfachen, wurde bei der Thermodesorption auf denselben Aufbau der Standards zurückgegriffen. Für eine zukünftige Prüfnorm empfiehlt sich dennoch eine äquidistante 10-Punkt-Kalibrierung für eine vollständig qualitätsgesicherte Analyse.

Trotz der genannten Nachteile hat die Methanolextraktion diverse Vorteile, die bei der Thermoextraktion hinderlich sind. Der Einfluss der co-extrahierten Bestandteile ist vermutlich geringer als bei der Thermoextraktion, da Methanol i.A. nicht geeignet ist, Bestandteile des Handschuhs anzulösen. Darüber hinaus sind keine Bedenken hinsichtlich der Materialfeuchte erforderlich, da diese weder die Analytik noch die Extraktionseffizienz beeinflussen sollten. Diese Punkte sind allerdings nicht abschließend untersucht und waren nicht Bestandteil dieses Projektes. Auch die Bedingungen der Methanolextraktion sollten überprüft werden. Die Verwendung von Methanol bei 70°C ist aus den durchgeführten Messungen nicht nachvollziehbar, da dies nicht die Durchdringung des Materials mit dem Lösungsmittel fördert und stattdessen die Gefahr eines Verlustes von Zielsubstanz und Lösungsmittel mit sich führt. Insbesondere letzteres kann zu Analysefehlern führen, die nicht erkannt werden können. Weder die Bestimmung der verbliebenen Lösungsmittelmenge ist zielführend noch der Einsatz eines internen Standards, da dieser i. A. einen anderen Dampfdruck als das Lösungsmittel besitzt und somit nicht gleichartig freigesetzt wird.

6.2 Thermoextraktion

Die thermische Behandlung von Arbeitshandschuhen ist gut geeignet, um DMF aus dem Material freizusetzen. Dabei müssen allerdings zu hohe Temperaturen vermieden werden, um eine Zersetzung der Probenmatrix zu verhindern. Dies ist visuell bereits an der Probe erkennbar. Gleichzeitig verlängern niedrige Temperaturen die notwendige Probenahmedauer und erhöhen die Beladung des Adsorbens mit co-extrahierten Substanzen. Im Rahmen des Projektes hat sich 150°C als ein geeigneter Wert herausgestellt, um eine ausreichende Freisetzung in einem sinnvollen Zeitrahmen zu gewährleisten. Darüber hinaus zeigen die Vergleichsmessungen eine gute Übereinstimmung zwischen den thermischen und den lösungsmittelbasierten Extraktionen.

Vergleichbar mit der Methode der Methanolextraktion erfordert die übliche Thermoextraktion einen Zuschnitt der Probe, der dann im Extraktionsrohr platziert werden kann. Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Thermoextraktionen an nicht zugeschnittenen Handschuhproben erlauben eine gute Bewertung des möglichen Einflusses durch den Zuschnitt für die hier untersuchten Proben. Generell scheint der Zuschnitt in Anlehnung an die bestehende Norm zur Methanolextraktion eine ausreichende Repräsentativität aufzuweisen. Im Vergleich zur Methanolextraktion ist allerdings der Zuschnitt bei der Thermoextraktion nicht vergleichbar einfach normierbar. Im Extraktionsrohr des Thermoextraktors muss die Probe gefaltet eingebracht werden und somit hat die Materialhöhe einen Einfluss auf den notwendigen Zuschnitt. Darüber hinaus ist in Handschuhproben generell eine Inhomogenität zwischen einzelnen Proben und Chargen zu erwarten, da DMF eine flüchtige Komponente ist. Daher kommt es prinzipiell bei einem Probenzuschnitt zur Analyse von inhomogenen Proben von inhomogenen Materialien. Da die Extraktion eines ganzen Handschuhs mit moderatem Aufwand möglich ist und die Notwendigkeit einer repräsentativen Probenahme entfällt, könnte diese Methode einer verkleinerten Variante überlegen sein. Dies könnte lediglich durch Vermessung mehrerer Proben im Thermoextraktor kompensiert werden. Wie oben aufgezeigt, musste eine Thermoextraktionsprobe aus der statistischen Auswertung entfernt werden, da ihr enorm erhöhter Gehalt einen unerwarteten Ausreißer aus dem Gesamtkollektiv darstellt. Es steht zu vermuten, dass dies auf ein Artefakt beim Zuschnitt der Probe zurückzuführen ist. Da auch bei der Extraktion ganzer Handschuhe eine Streuung von – im Mittel – 30% auftritt, die auf die produktspezifische Variabilität zurückgeführt werden kann, ist eine Mehrfachbestimmung allerdings auch hier unerlässlich.

Eine große Schwäche jeder direkt-extraktiven Methode ist die mögliche Überladung des verwendeten Sammelmediums durch co-extrahierte Bestandteile. Dieser Nachteil ist bei einer thermischen Belastung der Probenmatrix stärker ausgeprägt als bei Messungen bei Raumtemperatur. Ist das Adsorbens durch die co-extrahierten Bestandteile überladen, so könnte eine quantitative Bestimmung von DMF nicht mehr stattfinden. Gleichzeitig ist eine extreme Belastung des Analysensystems möglich, welches die Anzahl der untersuchbaren Proben verringert sowie den Wartungsaufwand erhöht. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Analysenmethode optimiert, um eine Überladung des Analysensystems zu verhindern und gleichzeitig einen hohen Probendurchsatz zu ermöglichen. Dies ist bei den durchgeführten Messungen –

trotz hoher Konzentrationen – gelungen. Aufgrund der Tatsache, dass bei niedrigen Gehalten keine systematischen Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Methanolextraktion und der Thermoextraktion erkennbar sind (z.B. systematisch geringere Werte aufgrund geringerer Extraktionseffizienz) hat die Beladung des Adsorbens mit co-extrahierten Bestandteilen hier keinen Einfluss ausgeübt. Hauptsächlich treten systematische Abweichungen zwischen den Methoden bei sehr hohen Konzentrationen auf. Dies muss bei einer Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Gleichzeitig ist hier allerdings auch eine stärkere Variabilität der Ausgangssituation denkbar, da eine diffusionskontrollierte Abgabe von DMF aus dem Material einem exponentiellen Verlauf folgt und damit kleine Abweichungen in der Lagerungsdauer und den Lagerungsbedingungen bereits große Auswirkungen auf den DMF-Gehalt haben.

Insbesondere im Bereich der Präzision bzw. des Nachweises geringer DMF-Gehalte ist die Thermodesorption allerdings anderen Methoden gegenüber überlegen, da die Nachweisgrenze für Substanzen auf dem Probenahmeröhrchen – aufgrund der fehlenden Extraktionsmatrix – sehr gering ist. Bei den hier vorliegenden Messungen musste die Verdünnung bereits während der Probenahme stattfinden, um präventiv einer Überladung des Adsorbens zu begegnen. Noch bei einem Split von 1:20 wäre die Methode geeignet einen Gehalt von < 1 mg/kg nachzuweisen – und dies bei einem stark untertrieben angenommenem Probengewicht von 1 g für einen ganzen Handschuh. Aus diesem Grund wäre hier sogar eine Probenahme mit höherem Split denkbar, um eine längere Extraktion zu ermöglichen.

Ein erheblicher Nachteil bei der Gehaltsbestimmung mittels Thermoextraktion ist die Materialrestfeuchte. Das bei der thermischen Behandlung freigesetzte Wasser bewirkt eine Desorption von DMF vom Probenahmeröhrchen, die auch durch den Einsatz eines internen Standards nicht kompensiert werden kann. Hier kann der interne Standard lediglich anzeigen, dass dieser Effekt aufgetreten ist und die Messung wiederholt werden muss. Bereits während der Durchführung der Extraktion ist eine zu hohe Materialfeuchte außerdem durch Kondensation an den Glasrohrwänden erkennbar. Aufgrund der Flüchtigkeit und Polarität von DMF ist eine Vorbehandlung von Handschuhproben vor der Extraktion nicht empfehlenswert. Aufgrund der Tatsache, dass im Rahmen des Projektes nur sehr wenige Messungen von diesem Phänomen beeinträchtigt wurden, schränkt dies nicht die generelle Anwendbarkeit der Methode ein.

7. Aktueller Umsetzungs- und Verwertungsplan

Eine wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse ist nicht geplant.

Für die wissenschaftliche Verwertung der Ergebnisse sollen die Ergebnisse – nach Rücksprache mit dem Fördergeber - in einem Übersichtsartikel in „Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft“ veröffentlicht werden. Darüber hinaus soll eine Kurzzusammenfassung für den „KAN-Brief“ (Juli) vorbereitet werden. Der Lenkungskreis empfiehlt außerdem eine aufbereitete Publikation in „Sicher ist Sicher“, um die Ergebnisse im Bereich des Arbeitsschutzes besser bekannt zu machen. Diese Veröffentlichung sollte allerdings erst nach der Publikation in „Gefahrstoffe“ erfolgen, um auf diesen Artikel Bezug nehmen zu können.

8. Anhang/Anhänge

Abbildung A-1: Fotos der im Rahmen des Projekts untersuchten Handschuhproben





Tabelle A-2: Zeitreihen zur Freisetzung von DMF während der Thermoextraktion ganzer Handschuhe im Trockenschrank (TEK).

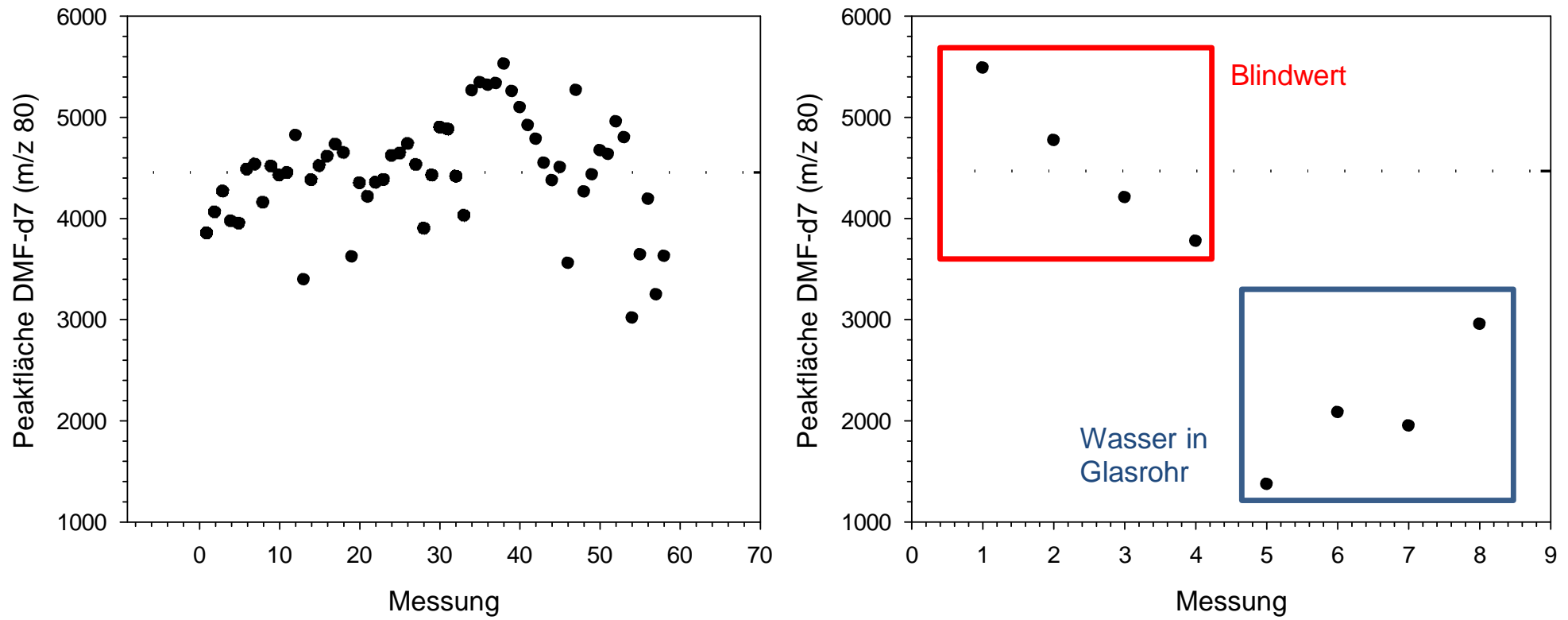
m DMF [μg]	t [min]	5	15	25	35	45	55	Gesamt
P42659	LH	49,3	1283,3	523,5	485,6	997,4	706,3	4045,4
	RH	-	2884,5	1851,3	-	563,8	675,8	5975,4
	LH	47,8	1347,1	662,4	849,9	565,0	425,5	3897,8
	RH	39,6	94,1	750,1	956,4	658,9	510,7	3009,7
P41837	LH	10,6	14,6	7,9	5,7	5,5	4,7	49,1
	RH	16,8	14,3	7,0	5,3	4,5	6,1	54,0
	LH	33,2	24,1	17,3	12,7	11,3	10,4	109,1
	RH	14,6	19,4	10,7	8,5	7,6	7,6	68,4
P42660	LH	80,6	41,3	31,5	30,0	27,9	27,2	238,6
	RH	53,4	36,3	24,1	24,7	40,9	22,2	201,6
P42661	LH	0,3	10,7	2,0	0,9	0,6	0,4	15,0
	RH	0,2	14,3	2,8	1,5	0,9	0,7	20,3
	LH	0,3	7,7	1,4	0,7	0,5	0,4	11,1
	RH	0,3	10,3	1,8	0,8	0,6	0,4	14,1
P42662	LH	124,1	42,3	9,6	5,4	4,5	3,0	188,9
	RH	5,5	43,4	0,0	6,1	4,0	3,3	62,2
	LH	6,9	21,0	8,5	4,7	3,5	2,8	47,5
	RH	1,9	47,0	11,9	6,6	4,7	3,3	75,4
P42663	LH	34,9	214,5	68,5	43,5	31,5	21,9	414,7
	RH	48,7	256,8	68,2	40,6	26,4	19,2	459,9
	LH	36,6	352,6	124,3	77,6	56,6	37,8	685,6
	RH	46,1	417,4	129,8	78,1	54,9	44,8	770,9

Tabelle A-1: Übersicht der erprobten Thermodesorptionsmethoden (TD-100) und ermittelte Peakflächen im Chromatogramm für DMF und DMF-d7 nach dreimaliger Desorption (1-3) desselben Röhrchens mit Standard T2 (alle Flüsse sind in mL/min angegeben).

	Tube Desorb					Trap Desorb				m/z 73 (DMF)			m/z 80 (DMF-d7)						
	Trap Flow	Split Flow	Tube Flow	T [°C]	t [min]	Split Flow	Trap Flow	T [°C]	t [min]	1	2	3	1	2	3				
DMF	30	10	40	180	8	0	1,2	200	8	131129	66925	51%	56142	43%	231174	5557	2%	2240	1%
DMF01	30	10	40	180	8	10	11,2	200	8	15524	8240	53%	8716	56%	20878	593	3%	268	1%
DMF02	30	10	40	180	8	20	21,2	200	8	7597	6309	83%	5269	69%	10179	361	4%	172	2%
DMF03	30	0	30	180	8	0	1,2	200	8	239041	123082	51%	157817	66%	354219	10575	3%	4798	1%
DMF04	30	0	30	180	8	10	11,2	200	8	44517	67720	152%	54714	123%	25034	2280	9%	880	4%
DMF05	30	0	30	180	8	20	21,2	200	8	11492	6771	59%	6566	57%	13047	620	5%	284	2%
DMF06	30	20	50	180	8	0	1,2	200	8	115650	61076	53%	48135	42%	208237	10170	5%	4167	2%
DMF07	30	20	50	180	8	10	11,2	200	8	23689	18739	79%	14413	61%	18983	460	2%	305	2%
DMF08	30	20	50	180	8	20	21,2	200	8	6891	3652	53%	2809	41%	9231	604	7%	232	3%
DMF09	20	10	30	180	8	0	1,2	200	8	340501	203088	60%	163371	48%	254523	7368	3%	3692	1%
DMF10	20	10	30	180	8	10	11,2	200	8	11685	6897	59%	6874	59%	20350	1105	5%	519	3%
DMF11	20	10	30	180	8	20	21,2	200	8	7072	3107	44%	3177	45%	9987	704	7%	289	3%
DMF12	10	10	20	180	8	0	1,2	200	8	287798	240658	84%	204462	71%	151218	23185	15%	10547	7%
DMF13	10	10	20	180	8	10	11,2	200	8	30454	21957	72%	20537	67%	15494	1322	9%	698	5%
DMF14	10	10	20	180	8	20	21,2	200	8	6982	3347	48%	3654	52%	10519	427	4%	217	2%
DMF15	4	36	40	180	8	10	11,2	200	8	5170		0%		0%	5937		0%		0%
DMF15	4	36	40	180	8	10	11,2	200	8	15542	3080	20%	1980	13%	4882	557	11%	209	4%
DMF16	8	32	40	180	8	10	11,2	200	8	6344		0%		0%	10177		0%		0%
DMF16	8	32	40	180	8	10	11,2	200	8	33006	2411	7%	1305	4%	10330	131	1%	75	1%
DMF17	20	20	40	180	8	10	11,2	200	8	11713		0%		0%	19852		0%		0%
DMF18	4	36	40	180	5	10	11,2	200	8	18423	2996	16%	2425	13%	5738	444	8%	212	4%
DMF19	4	36	40	180	3	10	11,2	200	8	18704	5719	31%	3672	20%	5751	1322	23%	640	11%
DMF20	4	36	40	150	8	10	11,2	250	8	25053	11594	46%	8574	34%	5291	353	7%	188	4%
DMF21	4	36	40	150	5	10	11,2	250	8	18201	7552	41%	5645	31%	5658	569	10%	257	5%
DMF22	4	36	40	150	3	10	11,2	250	8	15096	5025	33%	3243	21%	4556	1067	23%	458	10%
DMF23	4	36	40	120	8	10	11,2	250	8	18251	3948	22%	2741	15%	5354	492	9%	239	4%
DMF24	4	36	40	120	5	10	11,2	250	8	15170	7024	46%	4637	31%	4415	921	21%	324	7%
DMF25	4	36	40	120	3	10	11,2	250	8	16620	5936	36%	3574	22%	4967	1440	29%	641	13%
DMF26	8	32	40	180	5	10	11,2	200	8	34000	2561	8%	2544	7%	10765	227	2%	107	1%
DMF27	8	32	40	180	3	10	11,2	200	8	26809	2246	8%	1842	7%	8099	220	3%	112	1%
DMF28	8	32	40	150	8	10	11,2	250	8	45349	2165	5%	1617	4%	10078	250	2%	115	1%
DMF29	8	32	40	150	5	10	11,2	250	8	35351	7285	21%	5371	15%	9440	421	4%	199	2%

	Tube Desorb					Trap Desorb				m/z 73 (DMF)			m/z 80 (DMF-d7)						
	Trap Flow	Split Flow	Tube Flow	T [°C]	t [min]	Split Flow	Trap Flow	T [°C]	t [min]	1	2	3	1	2	3				
DMF30	8	32	40	150	3	10	11,2	250	8	30412	1873	6%	1339	4%	9047	170	2%	92	1%
DMF31	8	32	40	120	8	10	11,2	250	8	31254	2667	9%	1795	6%	9457	602	6%	278	3%
DMF32	8	32	40	120	5	10	11,2	250	8	32606	2322	7%	1926	6%	9284	290	3%	152	2%
DMF33	8	32	40	120	3	10	11,2	250	8	25941	2771	11%	1801	7%	7804	456	6%	210	3%

Abbildung A-2: Mittelwertkontrollkarte für den internen Standard (58 Messungen, links) und Vergleich der Peakflächen bei einer regulären Blindwertmessung im Thermoextraktor mit Messungen mit Wasser im Glasrohr (rechts).



Zitierte Literatur

- BAuA, 2008. TRSG 401: Gefährdung durch Hautkontakt: Ermittlung – Beurteilung – Maßnahmen. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund.
- Böhm, G., Wlisczack, W., Kainz, G., 1980. Gas-Chromatographic Determination of N,N'-Dimethylformamide in Air Samples. *Mikrochimica Acta* 1, 495-503.
- Cammann, K., 2000. Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendung und Qualitätssicherung. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- DIN 32645, 2008. Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin.
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F., Guardino, X., 2010. Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta* 81, 916-924.
- Scherer, C., Schmohl, A., Breuer, K., Sedlbauer, K., Salthammer, T., Schripp, T., Uhde, E., Wensing, M., 2006. Practical experience with thermal extraction as quick measurement method for emission testing of building products and polymer materials. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 66, 87-93.
- Schripp, T., Nachtwey, B., Toelke, J., Salthammer, T., Uhde, E., Wensing, M., Bahadir, M., 2007. A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1907-1919.
- VDA 278, 2002. Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkstoffen - Entwurf. Verband der Deutschen Automobilindustrie, Berlin.
- VDI 2460-2, 1974. Messung gasförmiger Emissionen: Infrarotspektrometrische Bestimmung von Dimethylformamid. Beuth Verlag, Berlin.
- Zuther, F., 2011. DMFA - Ja, nein oder doch noch sicher? *Sicherheitsingenieur*, 14-21.