

Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen partikulären Verbindungen

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

Impressum

Herausgegeben von:

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet Gefahrstoffe
Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der DGUV
Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

Korrespondenzadresse

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

Ausgabe Juli 2021

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

DGUV Information 213-503 zu beziehen bei Ihrem zuständigen
Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen partikulären Verbindungen

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

Verfahren 05

Seite 6

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss
Arsen und seine partikulären Verbindungen – 05 – GFAAS
(erstellt: Juli 2021, ersetzt Verfahren 01 bis 03)

Verfahren 04

Seite 36

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss
Arsen und seine Verbindungen – 04 – GFAAS
(erstellt: Mai 2013)

Zurückgezogene Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 5)

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge oder Abscheidung auf einem Partikelfilter, Photometrie nach Nassaufschluss
Arsen – 01 – PHOT
(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Dezember 2012)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge oder Abscheidung auf einem Partikelfilter, flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie nach Nassaufschluss
Arsen – 02 – AAS
(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Dezember 2012)

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge oder Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektroskopie mit Hydridtechnik

Arsen – 03 – AAS

(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Mai 2013)

Erläuterungen zur Gültigkeit

Einige Messverfahren dieser Reihe entsprechen bezüglich der Validierung, der Bestimmungsgrenze und der Probenahme nicht mehr den Anforderungen an das aktuelle Regelwerk, können aber für spezielle Aufgabenstellungen oder als Grundlage für eine Weiterentwicklung der Verfahren herangezogen werden. Diese sind als eingeschränkt geeignet mit den folgenden Kategorien gekennzeichnet:

E1: Validierung entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

E2: Bestimmungsgrenze genügt nicht den aktuellen Anforderungen

E3: Probenahme entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

Diese Verfahren sind unverändert in der Version der damaligen Ausgabe im Anhang wiedergegeben.

Als zurückgezogen werden Messverfahren bezeichnet, wenn das Verfahren durch ein neueres anerkanntes Verfahren gleicher Methodik ersetzt oder die angewandte Methode veraltet, nicht mehr nachvollziehbar oder fehlerbehaftet ist.

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

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2013 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505.xx veröffentlicht.

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

Verfahren 05

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen. In folgender Tabelle sind Arsen und einige relevante Verbindungen exemplarisch aufgeführt:

Name	CAS-Nr.	Molmasse	Formel
Arsen	7440-38-2	74,92 g/mol	As
Arsentrioxid	1327-53-3	197,84 g/mol	As ₂ O ₃
Arsentriiodid	7784-45-4	455,64 g/mol	AsI ₃

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

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	8
1 Geräte, Chemikalien und Lösungen	10
1.1 Geräte	10
1.2 Chemikalien	12
1.3 Lösungen	13
2 Probenahme	17
3 Analytische Bestimmung	18
3.1 Probenaufbereitung	18
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen	19
4 Auswertung	22
4.1 Kalibrierung	22
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	23
5 Beurteilung des Verfahrens	24
5.1 Präzision	24
5.2 Wiederfindung	25
5.3 Bestimmungsgrenze	28
5.4 Lagerfähigkeit	29
5.5 Selektivität	30
5.6 Messunsicherheit	30
5.7 Bemerkungen	32
5.8 Vergleich des offenen Aufschlusses mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss	33
6 Literatur	34

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Arsen und seinen partikulären Verbindungen im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

- Messprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Die auf dem Filter abgeschiedene Fraktion wird nach Säureaufschluss mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik auf Arsen analysiert.
- Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,13 µg Arsen pro Probenträger
relativ: 0,11 µg/m³ für 1,2 m³ Probenahmeluftvolumen (2 h Probenahme bei 10 l/min, 20 ml Probelösung, Verdünnungsfaktor 4 und Injektionsvolumen von 20 µl und 5 µl Matrixmodifizier)
- Messbereich:** 0,11 µg/m³ bis 1,7 µg/m³, bezogen auf ein Probenahmeluftvolumen von 1,2 m³
- Selektivität:** Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge, der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab. Carbid bildende Probenbestandteile können zu Minderbefunden führen.
- Vorteile:** Personengetragene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich, einsetzbar für Kurzzeitmessungen.
- Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, großer technischer und zeitlicher Aufwand.

Apparativer

Aufwand:

Probenahmeeinrichtung: bestehend aus Pumpe und Probenahmekopf, Filterhalter mit Membranfilter und Stützgitter
Volumenstrommessgerät

Aufschlussapparatur

Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik
(Graphitrohr mit L'vov-Plattform, pyrobeschichtet) und
Zeeman-Untergrundkorrektur

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe für personengetragene Probenahme und stationäre Probenahme mit einem Volumenstrom-Nennbereich von 10 l/min, z. B. Typ SG10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen
- Probenahmekopf GSP 10, z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH
- PGP Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm, z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH
- Stützgitter, 37 mm, z. B. Fa. Metaq GmbH, 42115 Wuppertal
- Membranfilter, Durchmesser 37 mm, Porenweite 8,0 µm, Cellulosenitrat, möglichst mit Prüfzeugnis über Metallgehalte, z. B. Fa. Sartorius, 37075 Göttingen
- Volumenstrommessgerät, z. B. Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen

Für die Probenvorbereitung:

- Heizblockthermostat aus Metall oder Graphit mit Zeit-/Temperatur-Regelung, Arbeitsbereich bis 200 °C, z. B. Fa. Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG, 33649 Bielefeld
- graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler aus Quarzglas (Durchmesser 19 mm, maximales Volumen 25 ml) mit Schliffhülse (NS 19/26), säurefeste 0,2-ml-Graduierung im Bereich 15 bis 25 ml, z. B. Fa. VWR International GmbH, 64295 Darmstadt
- graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler aus Quarzglas (Durchmesser 28 mm, maximales Volumen 100 ml) mit Schliffhülse (NS 29/32), säurefeste 0,5-ml-Graduierung im Bereich 75 bis 100 ml, z. B. Fa. VWR International GmbH
- Siedestäbe (Durchmesser ca. 4 mm), hergestellt aus Quarzglas¹ mit aufgesteckten, auswechselbaren Endstücken aus PTFE-Schlauch, z. B. Fa. VWR International GmbH

¹ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

- Verschlussstopfen aus Polyethylen für die Aufschlussgefäße (NS 19/26 und NS 29/32), z. B. Fa. Pöppelmann GmbH & Co. KG, 49378 Lohne
- 5-l-Flasche aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit PTFE-Dispenser zur Luftkühlerspülung oder Herstellung von Verdünnungen, z. B. Optifix HF Dispenser 30 ml, z. B. Fa. Poulten & Graf GmbH (Fortuna), 97877 Wertheim
- Messzylinder aus PFA, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. Fa. VITLAB GmbH, 63762 Großostheim
- 2,5-l-Quarzflasche mit seitlichem Einfüllstutzen (NS 29/32), verschließbar mit luftdurchlässigem PTFE-Schliffstopfen und PTFE („Flusssäure“)-Dispenser als Flaschenaufsatz, Sonderanfertigung, z. B. Fa. Merck Eurolab GmbH, 53797 Lohmar
Einsatzzweck: Verteilung von frisch angesetzten Säuregemischen in die Aufschlussgefäße
- Keramik-Pinzetten zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. Fa. PLANO GmbH, 35578 Wetzlar

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik (GFAAS), bevorzugt mit Zeeman-Untergrundkorrektur und automatischem Probengeber; Graphitrohr mit L'vov-Plattform, pyrobeschichtet und Arsenhohlkathodenlampe
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen mit Schraubverschluss und Ringmarke, 1000 ml, 500 ml, 100 ml, 50 ml, 10 ml, 5 ml, z. B. Fa. VITLAB GmbH
- Einweg-Polystyrolgefäße, Volumen: ca. 1,5 ml für automatischen Probengeber, z. B. Fa. Greiner Bio-One GmbH, 72636 Frickenhausen
- verschiedene verstellbare Kolbenhubpipetten zum Abdecken eines Volumenbereichs von 2 µl bis 10 ml, luftpolsterverdrängend: für wässrige Lösungen und Suspensionen wasserähnlicher Dichte und Viskosität, z. B. Socorex Acura 825 (2 bis 1000 µl), Socorex Acura 835 (500 bis 5000 µl und 1000 bis 10000 µl), Fa. Socorex Isba S.A., 1024 Ecublens, Schweiz
- elektronische Präzisionswaage

- Reinstwasseranlage mit Umkehrosmose-Anlage und Reinstwassersystem, zur Bereitung von Reinstwasser (spezifischer Widerstand $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$), Reduzierung des allgemeinen Metallgehalts, insbesondere Herstellung von bor- und alkaliarmem Wasser, z. B. GenPure mit X-CAD, Fa. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen

1.2 Chemikalien

- Reinstwasser (spezifischer Widerstand $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Salpetersäure, 65 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B. Suprapur, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt
- Salzsäure, 30 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B. Suprapur, Fa. Merck KGaA
- Salpetersäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert; z. B. 67 – 70%ige Salpetersäure, INSTRA-ANALYZED Plus für die Spurenanalytik von Metallen, J.T. Baker, Fa. VWR International GmbH
- Nickel Plasma Standard 1000 mg/l Specpure, rückführbar auf SRM von NIST, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 % HNO_3 , z. B. Alfa Aesar, Fa. Thermo Fisher (Kandel) GmbH, 76185 Karlsruhe, Bestell-Nr. 13839
- Arsen ICP-Standard 1000 mg/l Certipur, rückführbar auf SRM von NIST, H_3AsO_4 in HNO_3 2 – 3 %, z. B. Fa. Merck KGaA, Best.-Nr. 170300100
- Mehrelement-Qualitätskontrollstandard, 100 mg/l für 33 Elemente, ARISTAR für ICP, rückführbar auf SRM von NIST, Fa. VWR International GmbH, Bestell-Nr. 84791.180
- D129-3, CrAlNiMo-legierten Nitrierstahl 34CrAlNi7, Werkstoff-Nr. 1.8550, Euronorm-ZRM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 12489 Berlin
- D187-1, niedriglegierter Borstahl, Euronorm-ZRM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

- Arsen(III)oxid, 99,996 % (metals basis excluding Sb), Sb 20 ppm max., Powder, PURATRONIC, Alfa Aesar, Fa. Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 11173
- Arsen(III)iodid, 99,999 % (metals basis), 80 Mesh Powder, Alfa Aesar, Fa. Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Best.-Nr. 41962
- Argon 5.0 (Reinheit mindestens 99,999 %)

1.3 Lösungen

Unter Verwendung der in Abschnitt 1.2 aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen hergestellt:

Säureaufschlussgemisch: 2 Volumen-Teile Salpetersäure (65 %) und 1 Volumen-Teil Salzsäure (25 %) [3, 4]

In einer 2,5-l-Quarzflasche werden 1400 ml 65%iger Salpetersäure mit einer Lösung aus 130 ml Reinstwasser und 570 ml 30%iger Salzsäure gemischt.

Modifizierlösung²: Lösung von 1000 mg/l Nickel

Nullwertlösung: In einem 5-ml-Messkolben werden ca. 4,5 ml Reinstwasser vorgelegt, 50 µl 70%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend bis auf 5 ml mit Reinstwasser aufgefüllt und geschüttelt.

² Der Matrixmodifizierer verbessert die Trennung von Matrix und Analyt beim Pyrolyseschritt. Außerdem kann die Pyrolysetemperatur erhöht werden, ohne dass sich der Analyt verflüchtigt.

- Spüllösung AAS: In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 900 ml Reinstwasser vorgelegt, 5 ml 65%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend bis auf 1000 ml mit Reinstwasser aufgefüllt und geschüttelt.
- Säuremischung (zum Ansetzen der Kalibrier-, Qualitätskontroll- und Probelösungen): In einem 500-ml-Messkolben werden ca. 400 ml Reinstwasser vorgelegt, 5 ml 70%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend bis auf 500 ml mit Reinstwasser aufgefüllt und geschüttelt.
- As-Stammlösung 1: Lösung von 10000 µg/l Arsen
1 ml des Arsen-ICP-Standards (1000 mg/l) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.
- As-Kalibrationslösung 1: Lösung von 8 µg/l Arsen
80 µl der Arsen-Stammlösung 1 ($c = 10 \text{ mg/l}$) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.
- As-Kalibrationslösung 2: Lösung von 25 µg/l Arsen
250 µl der Arsen-Stammlösung 1 ($c = 10 \text{ mg/l}$) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

- Kontroll-Stammlösung:** Lösung von 1000 µg/l Arsen
1 ml des Mehrelement-Qualitätskontrollstandards (100 mg/l) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit der oben genannten Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.
- Kontrolllösung 1:** Lösung von 5 µg/l Arsen
500 µl der Kontroll-Stammlösung ($c = 1000 \mu\text{g/l}$) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.
- Kontrolllösung 2:** Lösung von 20 µg/l Arsen
2 ml der Kontroll-Stammlösung ($c = 1000 \mu\text{g/l}$) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.
- As-Dotier-Stammlösung 1:** Lösung von 20000 µg/l Arsen
1 ml des Arsen-Einzelement-ICP-Standards (1000 mg/l) werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

As-Dotier-Stammlösung 2: Lösung von 40000 µg/l Arsen
2 ml des Arsen-Einzelement-ICP-Standards (1000 mg/l) werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

As-Dotier-Stammlösung 3: Lösung von 4.000 µg/l Arsen
Die Lösung von 4.000 µg/l Arsen wird über eine Zwischenverdünnung (100 mg/l) hergestellt. Dazu werden 5 ml des Arsen-Einzelement-ICP-Standards (1.000 mg/l) in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Aus der Zwischenverdünnung mit der Konzentration von 100 mg/l Arsen werden 2 ml in einem 50-ml-Messkolben pipettiert und mit der Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Säurestabilisierte Lösungen sind mindestens vier Wochen in dem hier aufgeführten Konzentrationsbereich lagerstabil.

Kontrollproben sind arbeitstäglich neu anzusetzen.

2 Probenahme

Die verwendete Filtercharge ist vor Durchführung der Messungen auf ihre Metallgehalte und somit ihrer Eignung zur Einhaltung der Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren zu überprüfen.

Die Filterkapsel wird mit dem Membranfilter (Ø 37 mm) und dem Stützgitter bestückt, in den Probenahmekopf GSP 10 eingesetzt und dieser mit der Pumpe verbunden. Es wird ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt. Mit diesem Volumenstrom wird die Definition des einatembaren Staubes [1] eingehalten. Bei zweistündiger Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³.

Die Probenahme kann sowohl personengetragen als auch ortsfest erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $> \pm 5\%$, wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (siehe hierzu „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3, DGUV Information 213-500 [2]).

Der beaufschlagte Membranfilter wird anschließend aus dem Probenahmesystem entnommen, mit den Deckeln der Filterkapsel verschlossen und zur Analyse möglichst erschütterungsarm ins Labor transportiert.

Es wird empfohlen, die Membranfilter ausschließlich für die Bestimmung von Metallen zu benutzen, um Verluste, z. B. bei einer Wägung, ausschließen zu können.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Membranfilter wird mit Hilfe einer Keramik-Pinzette vorsichtig gefaltet, in ein 25-ml-Aufschlussgefäß überführt und mit einem Siedestab auf den Boden gedrückt. Anschließend wird der Filter mit 10 ml des Säureaufschlussgemisches versetzt. Das Gefäß wird – mit Luftkühler versehen – im Aluminium-Heizblock-Thermostaten zwei Stunden unter Rückfluss (ca. 135 °C Block-Temperatur) gehalten. Nach einer Abkühlphase auf ca. 50 °C werden durch den Luftkühler vorsichtig 10 ml Reinstwasser zur Spülung des Kühlers und gleichzeitiger Verdünnung der unter Umständen leicht viskosen Lösung zugegeben und erneut bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden Luftkühler und Siedestab entfernt, das Aufschlussgefäß mittels Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Probelösung abgelesen. Danach wird die Probelösung unmittelbar vor der analytischen Bestimmung im Analysengerät mit der Säuremischung (siehe Abschnitt 1.3) verdünnt (Messlösung) [3, 4].

Je Probenserie wird parallel ein aktueller Blindwert bestimmt. Dazu werden mindestens zwei unbeaufschlagte Filter der gleichen Charge dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und analysiert. Dieser aktuelle Blindwert darf maximal um die dreifache Standardabweichung von dem im Rahmen der Methodenentwicklung bestimmten mittleren Blindwert abweichen. Ist dies nicht der Fall, so ist ein neuer mittlerer Blindwert gemäß Abschnitt 5.3 zu bestimmen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt:

Gerät:	Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) „AAS ZEE nit 650 BU“ der Fa. Analytik Jena, „Graphit-Autosampler MPE 60“, integrierter Umlaufkühler
	Graphitrohr mit L'vov-Plattform, Arsenhohlkathodenlampe, Einbrenndauer mindestens 15 Minuten
Absorption:	193,7 nm
Spaltbreite:	0,8 nm
Lampenstrom:	7 mA
Untergrundkompensation:	Zeeman-Modus 2-Feld
Messlösung:	ein Aliquot der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1) wird mit drei Teilen Säuremischung (siehe Abschnitt 1.3) verdünnt ³
Injektionsvolumina:	20 µl Messlösung und 5 µl Matrixmodifier; Injektion erfolgt durch den automatischen Probengeber

³ Eine Verdünnung 1:4 ist in der Regel für eine störungsfreie Messung ausreichend. Sollte die Matrix der Messlösung zu konzentriert oder der Arsengehalt zu hoch sein, muss stärker verdünnt werden.

Tabelle 1 Temperatur-/Zeitprogramm

Programmschritt	Erläuterung	Heizrata [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon-Spülgas
1	Injektion/ Trocknung	5	85	20	max
2	Trocknung	3	95	15	max
3	Trocknung	2	105	10	max
4	Pyrolyse	50	350	20	max
5	Pyrolyse	250	1000	10	max
6	Auto Zero	0	1000	5	Stopp
7	Atomisierung/ Messung	max	2450	4	Stopp
8	Ausheizen	max	2600	5	max

Die aufbereiteten Proben, die Nullwert- und Filterblindwertlösungen werden per AAS analysiert. Dazu werden die Proben und Filterblindwertlösungen vorab im Verhältnis 1:4 mit der unter Abschnitt 1.3 beschriebenen Säuremischung verdünnt. Jeweils 20 µl der zu untersuchenden Lösung mit 5 µl Modifierlösung werden per automatischem Probengeber in das Graphitrohr injiziert und mit den aufgeführten AAS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird doppelt analysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen. Die Spülung des AAS-Systems erfolgt mit der in Abschnitt 1.3 angegebenen Spüllösung.

Bei ermittelten Arsenkonzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches werden die Probelösungen, wie oben beschrieben, stärker verdünnt und nochmals analysiert.

Nach der Kalibrierung, nach maximal 20 – 25 Probenmessungen und am Ende der Sequenz werden die Kontrolllösungen analysiert. Diese müssen innerhalb definierter Grenzen ($\pm 10\%$) liegen, ansonsten ist die Kalibrierung zu überprüfen und die Analyse der Probelösungen zu wiederholen. Damit werden die Stabilität des Analysengerätes und die Richtigkeit der Ergebnisse überprüft.

Ein elektronischer Nullwertabgleich wird nach jeder Messung vorgenommen. Der Nullwert wird regelmäßig über eine Messung der Nullwertlösung, spätestens alle 20 – 25 Proben analysiert und das Signal (Fläche) auf Null gesetzt. Anschließend wird immer eine vollständige Rekalibrierung durchgeführt.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist arbeitstäglich durchzuführen. Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden aus der Arsen-Stammlösung 1 ($c = 10000 \mu\text{g/l}$, siehe Abschnitt 1.2) die Arsen-Kalibrationslösungen 1 ($8 \mu\text{g/l}$) und 2 ($25 \mu\text{g/l}$) hergestellt (siehe Abschnitt 1.2). Mit Hilfe des Autosamplers werden Kalibrationslösungen mit einem konstanten Injektionsvolumen von insgesamt $25 \mu\text{l}$ hergestellt und gemessen (siehe Tabelle 2). Die Verdünnung der Kalibrationslösung erfolgt automatisch mit Säuremischung (siehe Abschnitt 1.3). Zusätzlich wird entsprechend der Proben jeweils $5 \mu\text{l}$ Modifierlösung per Autosampler zupipettiert. Die Standards werden unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen AAS-Bedingungen analysiert.

Tabelle 2 Verdünnungen zur Erstellung der Kalibrierfunktion

Kalibrationslösung	Volumen Kalibrationslösung [μl]	Konzentration Arsen Kalibrationslösung [$\mu\text{g/l}$]	Volumen Zugabe Säuremischung [μl]	Volumen Matrixmodifier [μl]	Konzentration As [$\mu\text{g/l}$]
0	0		20	5	0
1	6	8	14	5	2,4
2	12	8	8	5	4,8
3	20	8	0	5	8
4	10	25	10	5	12,5
5	15	25	5	5	18,8
6	20	25	0	5	25

Die Extinktionen werden über die Peakflächen bestimmt und gegen die Konzentrationen aufgetragen. Die Kalibrierfunktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Arsenkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mit Hilfe der von der Software berechneten Konzentration an Arsen in der Messlösung über die gemessene Extinktion. Die Software verwendet dazu die berechnete Kalibrierfunktion. Aus den Arsenkonzentrationen wird unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an Arsen in der Luft im Arbeitsbereich berechnet.

Die Massenkonzentration von Arsen in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\rho = \frac{((C \times fV_C) - (C_{\text{Blind}} \times fV_{\text{CBlind}})) \times V_{\text{Lsg}}}{V_{\text{Luft}} \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration an Arsen in der Luftprobe in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
C	Konzentration an Arsen in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
fV_C	Verdünnungsfaktor der Probe (in der Regel Verdünnung 1:4)
C_{Blind}	Konzentration des Blindwertes (Mittelwert) in $\mu\text{g}/\text{l}$ in der Messlösung
fV_{CBlind}	Verdünnungsfaktor des Blindwertes (in der Regel Verdünnung 1:4)
V_{Lsg}	Volumen der Probelösung in l
V_{Luft}	Probeluftvolumen in m^3
η	Wiederfindung (= 1)

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482, DIN EN ISO 21832 und DIN 32645 ermittelt [5, 6, 7].

5.1 Präzision

Zur Ermittlung der Präzision wurden jeweils sechs Membranfilter mit unterschiedlichen Massen an Arsen (0,2 µg, 1,0 µg und 2,0 µg) dotiert. Anschließend wurden die Proben, wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben, aufgeschlossen, aufgearbeitet und analysiert (Abschnitt 3.2 und 3.4).

Dazu wurde aus der Arsen-Standardlösung von 1000 mg/l über eine Zwischenverdünnung eine Arsen-Dotier-Stammlösung 1 mit einer Konzentration von 20 mg/l hergestellt (siehe Abschnitt 1.3). Mit dieser Dotier-Stammlösung 1 wurden sechs Filter mit jeweils 10 µl dotiert (dies entspricht einem Arsengehalt von 0,2 µg pro Filter).

Weitere sechs Filter wurden mit jeweils 50 µl und weitere sechs mit jeweils 100 µl der Dotier-Stammlösung 1 dotiert (dies entspricht einem Arsengehalt von 1,0 µg bzw. 2,0 µg). Die Filter wurden 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die derart dotierten Filter wurden entsprechend den Probelösungen aufbereitet und analysiert.

Bei einem Probeluftvolumen von 1200 l entsprechen diese Belegungen Luftkonzentrationen an Arsen von 0,17 µg/m³, 0,83 µg/m³ und 1,7 µg/m³.

Die Aufschlusslösungen mit den Dotiermassen von 10 µl, 50 µl und 100 µl wurden vor der Analytik mittels GFAAS mit Säuremischung um den Faktor 4 verdünnt. Zudem wurden zwei unbenutzte Filter dem vollständigen Analyseverfahren unterworfen.

Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Tabelle 3 Präzisionsdaten

Dotierte Masse an Arsen [µg]	Konzentration an Arsen* [µg/m ³]	Relative Standardabweichung [%]
0,20	0,17	11
1,0	0,83	2,4
2,0	1,7	1,9

* Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

5.2 Wiederfindung

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe zur Wiederfindung des Gesamtverfahrens möglich.

Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN ISO 21832 [6] als 100 % definiert (Beschränkung auf diejenigen Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind).

Zur Überprüfung der beschriebenen Aufarbeitungsmethode in Hinblick auf die analytische Wiederfindung und Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden zertifizierte Arsen und Arsenverbindungen (siehe Abschnitt 1.2) eingesetzt.

Wiederfindungsversuche wurden mit Arsen(III)oxid und Arsen(III)iodid durchgeführt (siehe Abschnitt 1.2).

Da die zu überprüfenden Arsenkonzentrationen im Ultraspurenbereich liegen und somit eine verlässliche Einwaage an Referenzmaterialien schwierig ist, wurde wie folgt vorgegangen:

Auf je zwei Cellulosenitratfilter wurden ca. 10 mg Arsen(III)oxid bzw. Arsen(III)iodid eingewogen und anschließend jeder Filter zusammen mit vier unbeaufschlagten Cellulosenitratfiltern jeweils in ein 100-ml-Aufschlussgefäß überführt. Nach Zugabe von 50 ml der Aufschlusslösung wurden diese über eine Dauer von zwei Stunden unter Rückfluss gekocht (vergleiche Abschnitt 1.1, 1.2, 1.3 und 3.1). Nach dem Aufschluss wurde über den Luftkühler 50 ml Reinstwasser hinzugefügt und nochmals bis zum Sieden erhitzt. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren optisch partikelfrei. Das Volumen wurde nach dem Aufschluss abgelesen.

Die so erstellten Referenzmateriallösungen enthielten eine Arsenkonzentration für Arsen(III)oxid von 37870 µg/l und für Arsen(III)iodid von 16443 µg/l. Diese Referenzmateriallösungen wurden so verdünnt, dass sie Arsenkonzentrationen bei der Analyse von 0,17 µg/m³, 0,83 µg/m³ und 1,7 µg/m³ entsprachen.

Zusätzlich wurden mindestens zwei unbeaufschlagte Filter (Leerfilter) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen. Bei der Berechnung der Ergebnisse wurde keine Blindwert-Korrektur durchgeführt.

Die quantitative Analyse ergab eine mittlere Wiederfindung für Arsen aus Arsen(III)oxid von 0,89 und für Arsen aus Arsen(III)iodid von 1,02.

Weitere Wiederfindungsversuche wurden mit den Referenzmaterialien BAM D129-3 und BAM D187-1 durchgeführt. Der BAM D129-3 enthielt 0,0049 %

Arsen, der BAM D187-1 0,018 % Arsen. Es wurden jeweils zwei Einwaagen von ca. 100 mg auf einem Cellulosenitratfilter in einem 100-ml-Aufschlussgefäß vorgenommen. In die Gefäße wurden je drei zusätzliche Cellulosenitratfilter zugegeben und mit 40 ml der Aufschlusslösung zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht (vergleiche Abschnitt 1.1, 1.2, 1.3 und 3.1). Nach dem Aufschluss wurde über den Luftkühler 40 ml Reinstwasser hinzugefügt und nochmals bis zum Sieden erhitzt. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren optisch partikelfrei.

Die erstellten Referenzmateriallösungen enthielten eine errechnete Arsenkonzentration für BAM D129-3 von 61 µg/l und für BAM D187-1 von 225 µg/l.

Die Aufschlusslösungen des BAM D129-3 und BAM D187-1 Referenzmaterials wurden auf entsprechende Arsenkonzentrationen von 0,17 µg/m³, 0,83 µg/m³ und 1,7 µg/m³ verdünnt und analysiert.

Die Darstellung der Wiederfindung aller oben genannter Referenzmaterialien je Konzentration sind in Tabelle 4 als Mittelwert aufgeführt.

Tabelle 4 Wiederfindung von Arsen für n = 7 Bestimmungen

Element	Masse an Arsen auf dem Filter [µg]	Konzentration an Arsen [µg/m ³]	Mittelwert Wiederfindung [%]	Wiederfindungsbereich [%]	Mittelwert relative Standardabweichung [%]
Arsen	0,20	0,17	99,6	69 bis 121	23
Arsen	1,0	0,83	99,6	93 bis 106	6,9
Arsen	2,0	1,7	95,9	85 bis 106	10

Arsen(III)oxid und Arsen(III)iodid lagen in Pulverform vor. Die Wiederfindung von Arsen(III)oxid lag bei einer Masse von 0,2 µg Arsen lediglich bei ca. 70 %, für Arsen(III)iodid hingegen bei ca. 94 %. Die Wiederfindungen der anderen untersuchten Arsenkonzentrationen von Arsen(III)oxid und Arsen(III)iodid lagen zwischen 93 % und 106 %.

Die BAM-Referenzmaterialien lagen in Form feiner Stahlspäne vor. Bei Arsengehalten von 0,2 µg auf den Filtern wurden für diese Referenzmaterialien Wiederfindungen von 112 % für D187-1 und 121 % für D129-3 ermittelt. Für die Arsengehalte von 1,0 µg pro Filter lagen die Wiederfindungen zwischen 99 % und 103 %. Für Arsengehalte von 2,0 µg konnten für das Referenzmaterial D187-1 eine Wiederfindung von 95 % und für D129-3 von 85 % ermittelt werden.

Die Tendenz einer gegenläufigen Wiederfindung der unterschiedlichen Arsengehalte zwischen den pulverförmigen und den als feinen Stahlspänen vorliegenden Referenzmaterialien ist erkennbar. Aufgrund der möglichen heterogenen Probengewinnung und der vorliegenden Standardabweichung der BAM-Referenzmaterialien ist die Abweichung in diesen niedrigen Gehalten höher.

5.3 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze nach der in der DIN EN 32645 [7] genannten Leerwertmethode berechnet. Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Membranfilter dem gesamten Aufarbeitungsprozess unterzogen, analysiert und die Messwerte zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze herangezogen.

Die absolute Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode der DIN 32645 [7] beträgt für ein Konfidenzintervall von 99 % und einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 %, bzw. $k = 3$, 1,6 µg/l Arsen. Bei einem Aufschluss-

volumen von 20 ml, einem Verdünnungsfaktor der Aufschlusslösung von 4 und einem Probeluftvolumen von $1,2 \text{ m}^3$ ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von $0,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Arsen bzw. von $0,13 \mu\text{g}$ Arsen absolut pro Probenträger.

5.4 Lagerfähigkeit

Zur Überprüfung der Lagerfähigkeit beaufschlagter Membranfilter wurden Filterdotierungen von $0,2 \mu\text{g}$ und $2,0 \mu\text{g}$ mit Arsenlösungen vorgenommen. Dazu wurden die im Abschnitt 1.3 beschriebenen Arsen-Dotier-Stammlösungen 2 und 3 verwendet.

Die Dotierung der Arsenmasse von $2,0 \mu\text{g}$ erfolgte je mit $50 \mu\text{l}$ der Arsen-Dotier-Stammlösung 2. Dies entspricht einer Arsenkonzentration von $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei den in diesem Verfahren beschriebenen Probenahme- und Analysenbedingungen.

Für die Dotierung von $0,2 \mu\text{g}$ Arsen wurden $50 \mu\text{l}$ der Arsen-Dotier-Stammlösung 3 verwendet, was einer Arsenkonzentration von $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entspricht.

Über einen Zeitraum von vier Wochen wurden an jeweils zwei Messtagen jeweils drei Filter dem gesamten Aufarbeitungs- und Analysenverfahren unterworfen. Es zeigte sich, dass die Wiederfindungen für beide Arsenkonzentrationen über den untersuchten Zeitraum stabil waren.

5.5 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge und der Abwesenheit spektraler Störungen ab.

Bei nichtspektralen Interferenzen wie komplexeren Matrixeffekten empfiehlt sich der Einsatz des Standardadditionsverfahrens.

Bei einer Wellenlänge von 193,7 nm werden die besten Ergebnisse erzielt. Die Resonanzlinien bei 189,0 nm und 197,3 nm sind weniger empfindlich.

Als Strahlungsquelle sollten elektrodenlose Entladungslampen (EDL) verwendet werden, da diese über eine erheblich höhere Strahlungsflussdichte als Hohlkathodenlampen (HKL) verfügen. Die Messungen mit der EDL sind deutlich empfindlicher und liefern zudem ein besseres Signal-/Rauschverhältnis [11].

5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeiträgen der Probenahme und der Analyse.

Für die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit wurde die Software „QMSys GUM Professional“⁴ verwendet. Die Berechnung der konzentra-

⁴ QMSys GUM Professional, Version 18.09.12, Qualisyst GmbH, Gabrovo Bulgarien; Software basierend auf dem EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying uncertainty in analytical measurement“, ISO-Publikation „Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“ [8, 9], entsprechend den Anforderungen von DIN EN ISO/IEC 17025 [10]

tionsabhängigen erweiterten Messunsicherheit erfolgt unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für einatembare Stäube sowie für die gesamte analytische Aufbereitung, inklusive Aufschluss, Verdünnung, Kalibration, Gerätedrift, Wiederfindung und Präzision. Beispielhaft wurde hier die erweiterte Messunsicherheit für das unter Abschnitt 1.2 genannte Referenzmaterial der BAM D129-3 berechnet.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ erhält man die in Tabelle 5 angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren.

Tabelle 5 Erweiterte Messunsicherheit für $n = 6$ Bestimmungen

Masse an Arsen [μg]	Konzentration an Arsen* [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Erweiterte Messunsicherheit U [%]
0,20	0,17	32,7
1,0	0,83	16,6
2,0	1,7	14,8

* Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

5.7 Bemerkungen

Im unteren Messbereich dieses Verfahrens (bei ca. $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) weisen die ermittelten Messwerte eine relative Standardabweichung von $\geq 5 \%$ auf. Die gemessenen Konzentrationen liegen im Bereich des niedrigsten Kalibrationspunktes der Kalibrierfunktion. Die gemessenen Extinktionen sind relativ niedrig und unterscheiden sich dabei lediglich um ca. Faktor 5 zum Blindwert. Dadurch kann bei Messungen der Arsenkonzentration im Bereich von $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ die relative Standardabweichung größer 10% sein. Dies wurde sowohl bei der Analyse von Standardlösungen als auch beim Referenzmaterial festgestellt. Die Streuungen der Messwerte in diesem niedrigen Konzentrationsbereich entsprechen nicht den genannten Anforderungen der DIN EN ISO 21832 [6], sind aber dem hier aufgeführten Verfahren und seinen Bedingungen systemimmanent. Die Präzision erhöht sich bei Konzentrationen für Arsen oberhalb des ersten Kalibrationspunktes.

Die Belastung des Graphitrohrs bzw. der Graphitplattform in der GFAAS ist stark von der Matrix der zu analysierenden Proben abhängig. Für das angegebene Temperatur-/Zeitprogramm beträgt die Stabilität des Graphitrohrs und damit die Konstanz der Wiederfindung bei Proben mit niedrigem Arsengehalt ca. 24 Stunden.

Bei unbekanntem Probenzusammensetzungen sind längere Ausheizschritte bei höheren Temperaturen erforderlich, die starken Einfluss auf die Lebensdauer der Graphitbauteile haben. Kann die Anwesenheit graphitverändernder Substanzen (z. B. Carbidgebildner wie Wolfram, Vanadium oder Tantal) nicht ausgeschlossen werden, müssen Rekalibrierungen nach jeder Probe durchgeführt werden.

5.8 Vergleich des offenen Aufschlusses mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss

Im Rahmen eines Vergleichsversuches wurde der hier beschriebene offene DFG-Aufschluss mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss verglichen, der als alternatives Aufschlussverfahren in der MAK-Collection der DFG genannt ist [3, 4]. Dabei wurden mit Arsen dotierte Filter (0,2 µg Arsen, siehe Abschnitt 1.2) aufgearbeitet und analysiert. Mit den beschriebenen Messverfahren wurden Wiederfindungen für Arsen mittels Mikrowellendruckaufschluss von 101% und mittels offenen Aufschlusses von 95% ermittelt. Die Vergleichbarkeit zwischen dem offenen DFG-Aufschluss- und dem Mikrowellendruckaufschlussverfahren ist somit gegeben.

6 Literatur

- [1] DIN EN 481:1993-09
Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung
zur Messung luftgetragener Partikel
Beuth Verlag, Berlin 1993

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

- [3] Pitzke, K., Breuer, D., Hebisch, R., Kirchner, M., Maschmeier, C.-P., Mattenklott,
M., Schmitz, A., Schuh, C., Schwank, T., Sonnenburg, R., Timm, K., Hartwig, A.
MAK Commission: Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren
Inhaltsstoffen – Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen
In: The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 4, No. 4
Wiley-VCH, Weinheim 2019

- [4] IFA Arbeitsmappe Kennzahl 6015
Aufbereitungsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube
Erich Schmidt Verlag, Berlin 2018

- [5] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungs-
fähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2015

- [6] DIN EN ISO 21832:2020-08
Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln –
Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2020

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

- [8] EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying uncertainty in analytical measurement – Part 3 (QUAM), 1995

- [9] ISO/IEC Guide 98-3:2008-10
Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [10] DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03
Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
Beuth Verlag, Berlin 2018

- [11] Doerffel, K., Eckschlager, K.
Optimale Strategien in der Analytik
Harri Deutsch, Thun 1981

Eingereicht durch Katrin Pitzke, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), Sankt Augustin.

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

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen. In folgender Tabelle sind Arsen und einige relevante Verbindungen exemplarisch aufgeführt:

Stoff	CAS-Nr.	Molmasse	Formel
Arsen	7440-38-2	74,92 g/mol	As
Arsentrioxid	1327-53-3	197,84 g/mol	As ₂ O ₃
Arsentriiodid	7784-45-4	455,64 g/mol	AsI ₃

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

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	38
1 Geräte und Chemikalien	40
1.1 Geräte	40
1.2 Chemikalien	42
2 Probenahme	44
3 Analytische Bestimmung	45
3.1 Probenaufbereitung	45
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen	46
4 Auswertung	48
4.1 Kalibrierung	48
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	49
5 Beurteilung des Verfahrens	50
5.1 Präzision und Wiederfindung	50
5.2 Bestimmungsgrenze	51
5.3 Lagerfähigkeit	52
5.4 Selektivität	52
5.5 Messunsicherheit	54
6 Versuche zur Probenahme	56
6.1 Filterimprägnierung	56
6.2 Probenträger für die Versuche	56
6.3 Versuchsaufbau und Bedingungen	57
6.4 Analyse und Ergebnisse	58
7 Literatur	60

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Arsen und seinen Verbindungen im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

- Messprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Aerosol enthaltene Arsen wird nach Säureaufschluss mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik bestimmt.
- Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,2 ng As
relativ: 0,25 µg/m³ für 1,2 m³ Probeluftvolumen, 20 ml Probelösung, Verdünnungsfaktor 4 und ein Injektionsvolumen von 20 µl und 5 µl Matrixmodifizierer
- Selektivität:** Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge, der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab. Auf die Abwesenheit Carbid bildender Probenbestandteile muss geprüft werden. In der Praxis haben sich die angegebenen Bedingungen bewährt.
- Vorteile:** Personengetragene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich, einsetzbar bei Kurzzeitmessungen.
- Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, großer technischer und zeitlicher Aufwand.

Apparativer Aufwand: Probenahmeeinrichtung:
bestehend aus Pumpe, Filterhalter mit Membranfilter,
Volumenstrommessgerät
Aufschlussapparatur, Atomabsorptionsspektrome-
ter mit Graphitrohrtechnik (Graphitrohr mit Plattform,
pyrobeschichtet) und Zeeman-Untergrundkorrektur

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe mit einem Volumenstrom-Nennbereich von 10 l/min, z. B. Typ SG10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen
- Probenahmekopf GSP 10 mit Filterkapsel (PGP nach IFA), z. B. Fa. GSM Gesellschaft für Schadstoffmesstechnik, 41469 Neuss
- Pumpe für personengetragene Probenahme mit einem Volumenstrom-Nennbereich von 10 l/min, Typ GSM/SG10, z. B. Fa. Leschke Messtechnik, 15230 Frankfurt (Oder)
- Membranfilter, $d = 37$ mm, Porenweite $8,0 \mu\text{m}$, Cellulosenitrat, möglichst mit Prüfzeugnis über Metallgehalte, z. B. Fa. Sartorius, 37075 Göttingen
- Volumenstrommessgerät
- Filterhalter mit Zwischenringen, z. B. Aerosol Analysis Monitors, Best-Nr. M000037A0, Fa. Millipore, 65824 Schwalbach (nur zu Validierungszwecken)

Für die Probenvorbereitung:

- Aluminium-Heizblockthermostat mit externer Zeit-/Temperatur-Regelung, Arbeitsbereich bis 200°C , z. B. Fa. Gebr. Liebisch, 33649 Bielefeld
- graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler (siehe Abbildung 1) aus Quarzglas ($d = 19$ mm, maximales Volumen = 25 ml) mit Schliffhülse (NS 19/26), säurefeste 0,2-ml-Graduierung im Bereich 15 bis 25 ml, z. B. Fa. VWR International, 40764 Langenfeld
- Verschlussstopfen aus Polyethylen für die Aufschlussgefäße (NS 19/26), z. B. Fa. Pöppelmann, 49378 Lohne
- Siedestäbe (d : ca. 4 mm), hergestellt aus Quarzglas mit aufgesteckten, auswechselbaren Endstücken aus PTFE-Schlauch¹, z. B. Fa. VWR International

¹ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

- 5-l-Flasche aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit PTFE-Dispenser zur Luftkühlerspülung oder Herstellung von Verdünnungen, z. B. Optifix HF Dispenser 30 ml, z. B. Fa. Poulten & Graf (Fortuna), 97877 Wertheim
- Messzylinder aus PFA, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. Fa. VIT-LAB, 64332 Seeheim-Jugenheim
- Keramik-Pinzetten zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. Fa. PLANO, W. Plannet, 35578 Wetzlar



Abb. 1
Schematische Darstellung
eines Aufschlussgefäßes mit
aufgesetztem Kühler

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik (GFAAS), bevorzugt mit Zeeman-Untergrundkorrektur und automatischem Probengeber; Graphitrohr mit Plattform, pyrobeschichtet
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen, mit Schraubverschluss und Ringmarke, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. Fa. VIT-LAB
- Einweg-Polystyrolgefäße, Volumen: ca. 1,5 ml für automatischen Probengeber, z. B. Fa. Greiner Bio-One, 72636 Frickenhausen
- verstellbare Kolbenhub-Pipetten, z. B. Socorex Acura, Fa. Socorex Isba S.A., 1024 Ecublens, Schweiz, mit folgenden Volumenbereichen: 100 bis 1000 μ l, 500 bis 5000 μ l
- Mikroliterspritzen, 1 μ l, 5 μ l, 10 μ l, z. B. Fa. Hamilton, 64220 Darmstadt
- Reinstwasseranlage, z. B. Fa. Wilhelm Werner, 51381 Leverkusen

1.2 Chemikalien

- Reinstwasser (spezifischer Widerstand $\geq 18,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25 °C)
- Salpetersäure, 65 %, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Salzsäure, 30 %, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck
- Standard-Säureaufschlussgemisch nach DFG [3], hergestellt aus 1400 ml Salpetersäure, 570 ml Salzsäure und 130 ml Reinstwasser (entspricht 2 Vol.-Teilen Salpetersäure (65 %) und 1 Vol.-Teil Salzsäure (25 %))
- Arsen-Stammlösung 1: $c = 10 \text{ mg/l}$ (hergestellt aus „Arsen ICP-Standard“ ($c = 1000 \text{ mg/l}$), Produkt Nr.: 170303, Fa. Merck). 1 ml der Lösung werden in einem 100-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt
- Arsen-Stammlösung 2: $c = 10 \mu\text{g/l}$ (hergestellt aus Arsen-Stammlösung 1 ($c = 10 \text{ mg/l}$)). 100 μ l der Lösung werden in einem 100-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt

- Arsen-Kalibrationslösung: $c = 200 \mu\text{g/l}$ (hergestellt aus Arsen-Stamm-lösung 1 ($c = 10 \text{ mg/l}$)). 2 ml der Lösung werden in einem 100-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt
- Matrix-Modifizierer²: Nickel-Lösung: $c = 1000 \mu\text{g/ml}$, z. B. Fa. Alfa Aesar, 76057 Karlsruhe, Produkt-Nr.: 13839 (plasma standard solution)
- Kalibrierlösungen, siehe Abschnitt 4.1
- Argon 4.6 (Reinheit mindestens 99,996 %)

² Der Matrixmodifizierer verbessert die Trennung von Matrix und Analyt beim Pyrolyseschritt. Außerdem kann die Pyrolysetemperatur erhöht werden, ohne dass sich der Analyt verflüchtigt.

2 Probenahme

Die Filterkapsel wird mit dem Membranfilter bestückt, in den Probenahme-kopf GSP 10 eingesetzt und dieser mit der Pumpe verbunden. Es wird ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt. Mit diesem Volumenstrom wird die Definition des einatembaren Staubes [1] eingehalten. Bei zweistündiger Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³.

Die Probenahme kann personengetragen oder ortsfest erfolgen.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $> \pm 5\%$, wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (siehe hierzu „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3, DGUV Information 213-500 [2]).

Es wird empfohlen, die Membranfilter ausschließlich für die Bestimmung von Metallen zu benutzen, um Verluste durch andere Bearbeitungsschritte, z. B. eine Wägung, ausschließen zu können.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Filter wird mit Hilfe einer Keramik-Pinzette gefaltet, in ein 25-ml-Aufschlussgefäß überführt und mit einem Siedestab auf den Boden gedrückt. Anschließend wird mit 10 ml Standard-Säureaufschlussgemisch versetzt.

Das Gefäß wird – mit Luftkühler versehen – im Aluminium-Heizblock-Thermostat zwei Stunden unter Rückfluss (ca. 125 °C Block-Temperatur) gehalten.

Nach einer Abkühlphase auf ca. 50 °C werden durch den Luftkühler vorsichtig 10 ml Reinstwasser zur Spülung des Kühlers und gleichzeitiger Verdünnung der unter Umständen leicht viskosen Lösung zugegeben.

Zur Homogenisierung wird noch einmal kurz erwärmt. Nach dem Abkühlen werden Luftkühler und Siedestab entfernt, das Aufschlussgefäß mittels Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Lösung (Probelösung) abgelesen. Danach wird die Probelösung unmittelbar vor der analytischen Bestimmung im Analysengerät mit Reinstwasser verdünnt (Messlösung).

Je Probenserie wird ein aktueller Blindwert ($\bar{c}_{Bl(akt)}$) bestimmt. Dazu werden mindestens zwei unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und analysiert. Dieser aktuelle Blindwert darf maximal um die dreifache Standardabweichung von dem im Rahmen der Methodenentwicklung bestimmten mittleren Blindwert (\bar{c}_{Bl}) abweichen:

$$|\bar{c}_{Bl} - \bar{c}_{Bl(akt)}| \leq 3 \cdot S_{Bl}$$

Ist dies nicht der Fall, so ist ein neuer mittlerer Blindwert gemäß Abschnitt 5.2 zu bestimmen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt:

Gerät:	Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) „AAS ZEE nit 650 BU“ der Fa. Analytik Jena, „Graphit-Autosampler MPE 60“, integrierter Umlaufkühler
Absorption:	193,7 nm
Spaltbreite:	0,8 nm
Lampenstrom:	7 mA
Untergrundkompensation:	Zeeman
Messlösung:	ein Aliquot der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1) wird mit drei Teilen Reinstwasser verdünnt ³
Injektionsvolumina:	20 µl Messlösung und 5 µl Matrix-Modifizierer; Injektion erfolgt durch den automatischen Probengeber

³ Eine Verdünnung 1:4 ist in der Regel für eine störungsfreie Messung ausreichend. Sollte die Matrix der Messlösung noch zu konzentriert oder der Arsengehalt zu hoch sein, muss stärker verdünnt werden.

Tabelle 1 Temperatur-/Zeitprogramm

Programmschritt	Erläuterung	Heizrate [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon-Spülgas
1	Injektion/ Trocknung	5	90	20	max
2	Trocknung	5	110	20	max
3	Pyrolyse	250	1000	10	max
4	Autozero	0	1000	5	Stopp
5	Atomisierung/ Messung	3000	2450	4	Stopp
6	Ausheizen	2000	2600	5	max

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden aus der Arsen-Kalibrationslösung ($c = 200 \mu\text{g/l}$, siehe Abschnitt 1.2) mit Hilfe des „Graphit-Auto-samplers MPE 60“ folgende Kalibrierlösungen mit einem konstanten Injektionsvolumen von $25 \mu\text{l}$ hergestellt und vermessen. Die Verdünnung der Kalibrationslösung erfolgt automatisch mit Reinstwasser.

Tabelle 2 Verdünnungen zur Erstellung der Kalibrierfunktion

Kalibrations- lösung [μl]	Reinstwasser [μl]	Matrix- Modifizierer [μl]	Masse (As) [ng]	Konzentration As [$\mu\text{g/l}$]
0	20	5	0,0	
1	19	5	0,2	10
5	15	5	1,0	50
10	10	5	2,0	100
15	5	5	3,0	150
20	0	5	4,0	200

Die Extinktionen werden über die Peakflächen bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen. Die Kalibrierfunktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

Durch geeignete Verdünnungsschritte lässt sich der Messbereich erweitern. Wegen möglicher spektraler Interferenzen sind Linien und Signale immer kritisch zu prüfen.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Über die gemessene Extinktion wird aus der Kalibrierfunktion der zugehörige Wert für die Masse in der Messlösung entnommen und die Arsenmasse in der Probe nach Formel (1) berechnet.

$$(1) \quad m = (c - \bar{c}_{Bl(akt)}) \cdot V \cdot f$$

Die Berechnung der Massenkonzentration von Arsen in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erfolgt nach Formel (2).

$$(2) \quad c_m = \frac{m}{V_{Luft}}$$

Es bedeuten:

m = Arsenmasse in der Probe in μg

c = Arsenkonzentration der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$

$\bar{c}_{Bl(akt)}$ = Aktueller Mittelwert der Arsenkonzentration in der Blindwertlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$ (siehe Abschnitt 3.1)

V = Volumen der Probelösung in l

f = Verdünnungsfaktor ($f = 4$, siehe Abschnitt 3.1)

c_m = Massenkonzentration von Arsen in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

V_{Luft} = Probeluftvolumen in m^3

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe zur Wiederfindung und zur Präzision des Gesamtverfahrens möglich. Die relative Standardabweichung wurde wie folgt ermittelt:

Je sechs Filter wurden mit drei Lösungen unterschiedlicher Arsenkonzentration dotiert und dem vollständigen Verfahren unterworfen.

Als Ausgangslösung zur Dotierung der Filter diente der „Arsen ICP-Standard“ (c = 1000 mg/l, siehe Abschnitt 1.2).

Tabelle 3 Ermittlung der relativen Standardabweichung

Aufdotiertes Volumen [µl]	As-Masse [µg]	Konzentration* [µg/m³]	Relative Standardabweichung [%]
2	2	1,67	2,4
20	20	16,7	3,6
40	40	33,4	2,3

* Die Konzentration ergibt sich rechnerisch für 1,2 m³ (zweistündige Probenahme, Volumenstrom 10 l/min).

Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN 13890 als 100 % definiert (Beschränkung auf die Metalle und Verbindungen, die mit dem angegebenen Verfahren in Lösung gebracht werden können [4, 5]).

Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit Arsen und einer definierten Arsenverbindung überprüft. Dazu wurden je dreimal ca. 1 mg Arsenpulver und ca. 1 mg Arsen(III)oxid in je 80 ml Standardsäureaufschlussgemisch dem vollständigen Aufschlussverfahren unterzogen. Es wurden stets optisch partikelfreie Lösungen erhalten. Die nachfolgende quantitative Analyse ergab 103 % für Arsen bzw. 98 % der berechneten As-Konzentration für Arsen(III)oxid.

5.2 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an DIN EN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet [6]. Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitungsverfahren unterzogen, der Mittelwert (\bar{c}_{Bl}) der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Blindwerte sowie die zugehörige Standardabweichung ermittelt.

Die kleinste bestimmbare Konzentration ist nach Abzug des mittleren Blindwertes nur noch abhängig von dessen zehnfacher Standardabweichung.

Tabelle 4 Bestimmungsgrenze und Blindwert

Bestimmungsgrenze [X_{BG}] in der Messlösung [$\mu\text{g/l}$]	Mittlerer Blindwert [\bar{c}_{Bl}] in der Messlösung [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung [s] der Blindwerte in der Messlösung [$\mu\text{g/l}$]	Bestimmungsgrenze absolut [ng]	Bestimmungsgrenze in der Probeluft [$\mu\text{g/m}^3$]
7,5	3,8	0,37	0,2	0,25

für ein Probeluftvolumen von 1,2 m³, 20 ml Probelösung und einem Verdünnungsfaktor von 4

5.3 Lagerfähigkeit

Beaufschlagte Membranfilter sollten nicht länger als einen Monat gelagert werden.

5.4 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge und der Abwesenheit spektraler Störungen ab. Bei nichtspektralen Interferenzen wie komplexeren Matrixeffekten empfiehlt sich der Einsatz des Standardadditionsverfahrens. Bei einer Wellenlänge von 193,7 nm werden die besten Ergebnisse erzielt. Die Resonanzlinien bei 189,0 nm und 197,3 nm sind weniger empfindlich. Als Strahlungsquelle sollten elektrodenlose Entladungslampen (EDL) verwendet werden, da diese über eine erheblich höhere Strahlungsflussdichte als Hohlkathodenlampen (HKL) verfügen. Die EDL sind deutlich empfindlicher und liefern zudem ein besseres Signal-/Rauschverhältnis [7].

Die Belastung des Graphitrohrs bzw. der Graphitplattform in der GFAAS ist stark von der Matrix der zu analysierenden Proben abhängig. Für das angegebene Temperatur-/Zeitprogramm beträgt die Stabilität des Graphitrohrs und damit die Konstanz der Wiederfindung bei Proben mit niedrigem Arsengehalt ca. acht Stunden.

Bei unbekanntem Probenzusammensetzungen sind längere Ausheizschritte bei höheren Temperaturen erforderlich, die starken Einfluss auf die Lebensdauer der Graphitbauteile haben. Kann die Anwesenheit graphitverändernder Substanzen (z. B. Carbiddbildner wie Wolfram, Vanadium oder Tantal (siehe Abbildungen 2 und 3)) nicht ausgeschlossen werden, müssen Wiederfindungsversuche und Rekalibrierungen nach jeder Probe durchgeführt werden.

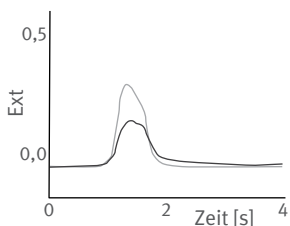


Abb. 2

Arsen 100 ppb Mehrelementstandard
(hellgrau: Analytischesignal, dunkelgrau:
Untergrundsignal)

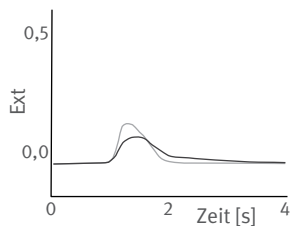


Abb. 3

Arsen 100 ppb Mehrelementstandard
mit 500 ppm Tantal-Dotierung
(hellgrau: Analytischesignal, dunkelgrau:
Untergrundsignal)

5.5 Messunsicherheit

Die analytische Messunsicherheit eines Verfahrens basiert auf der Fehlerfortpflanzung aller Teilschritte der Messmethode, von der Probenahme bis zur quantitativen spektrometrischen Bestimmung.

Diese Größe wurde mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Programms⁴ ermittelt.

Die Unsicherheit der Kalibrierung ist sowohl von den verschiedenen Verdünnungsschritten der Kalibrierlösungen als auch von einer zeitlichen Drift abhängig, die unter anderem auf der Stabilität der Lösungen sowie des Graphitrohres beruht.

Weitere wichtige Einflussfaktoren sind der Reinheitsgrad der eingesetzten Chemikalien sowie eine reproduzierbare Sauberkeit der verwendeten Gefäße und Materialien.

Für eine Validierkonzentration von $1,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (siehe Tabelle 3) wurde für die erweiterte Messunsicherheit ein Wert von 26 % (siehe Tabelle 5) ermittelt.

Bei Proben unbekannter Zusammensetzung muss man aufgrund diverser Störungen durch unbekannte Salzfrachten und Elemente einen deutlich höheren Wert erwarten.

⁴ „Uncertainty Manager“, Fa. VWR International, 40764 Langenfeld, basierend auf EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying uncertainty in analytical measurement“, ISO-Publikation „Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“ [10, 11], entsprechend den Anforderungen von DIN EN ISO/IEC 17025 [12].

Tabelle 5 Messunsicherheit

Probenahme [%]	Unsicherheit			
	Transport/ Lagerung [%]	Analytische Messunsicher- heit [%]	Kombinierte Messunsicher- heit [%]	Erweiterte Messunsicher- heit [%]
7,5	2,9	10,3	13,07	26,14

6 Versuche zur Probenahme

Unter bestimmten Bedingungen (z. B. höhere Temperaturen) kann Arsen(III)oxid in der Luft an Arbeitsplätzen sowohl partikulär als auch dampfförmig auftreten, da der Stoff bereits ab 125 °C zu sublimieren beginnt. In solchen Fällen ist zu prüfen, ob das Verfahren durch Modifikation des Probenahmesystems an die Erfordernisse angepasst werden muss. Für diese Fälle wird eine Probenahme mit Membranfilter und nachgeschaltetem, mit Cäsiumcarbonat basisch imprägniertem Papierstützfilter [8] bei niedrigem Luftdurchsatz empfohlen. Bei [9] werden Celluloseester-Membranfilter mit wässrigen glycerinhaltigen Natriumcarbonatlösungen imprägniert. Es wurden daher im Rahmen der Verfahrensentwicklung einige Versuche mit imprägnierten Filtern durchgeführt.

6.1 Filterimprägnierung

In Anlehnung an die Literaturstellen [8] und [9] werden ca. 0,04 mol Cäsiumcarbonat (entsprechend 12,3 g) in 50 ml Wasser gelöst, mit 2 ml Glycerin versetzt und auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt (pH \approx 12,5).

500 μ l der Imprägnierlösung werden auf einen 37-mm-Quarzfaserfilter (QF-Filter) aufgetragen. Die Filter liegen dabei in Kunststoff-Petrischalen. Die Filter werden auf ca. 20 °C temperiert und sechs Stunden bei ca. 15 mbar getrocknet.

6.2 Probenträger für die Versuche

Für die Versuche wurden wegen der Nähe zur heißen Emissionsquelle temperaturstabile 37-mm-Quarzfaserfilter verwendet (siehe Abschnitt 6.3). In Millipore-Filterhalter mit Zwischenringen und Edelstahlstützsieben wurde ein unbehandeltes Filter zwei imprägnierten Quarzfaserfiltern vorgeschaltet und zu einem Probenahmesystem kombiniert (siehe auch Tabelle 6).

Zur Kontrolle der Sammeleffektivität wurden zwischen dem Filterhalter und der Probenahmepumpe zwei Waschflaschen mit wässriger Cäsiumhydroxid-lösung (ca. 12 %, 20 ml, pH \approx 14) geschaltet.

6.3 Versuchsaufbau und Bedingungen

Ein Quarzrohr mit beidseitigen Normschliffen, mittiger Verjüngung und eingefügtem Quarzfaserfilter beladen mit ca. 10 mg Arsen(III)oxid wird in einem Rohrofen (maximal 1000 °C) erhitzt. Mit Hilfe einer regelbaren Membranpumpe wird Luft durch das Rohr und durch das Probenahmesystem geleitet. Der Volumenstrom von 1 l/min wird vor dem Quarzrohr/Rohrofen mit einem Volumenstrommessgerät eingestellt. Hinter dem Filterhalter werden Druck und Temperatur gemessen. Die Probenahmedauer beträgt zwei Stunden. Die E-Staub-Definition wird eingehalten.

Bedingungen:

Probenahmedauer:	2 h
Luftvolumenstrom:	1,0 l/min
Temperatur Raumluft:	20 °C
Temperatur Rohrofen:	550 °C
Temperatur hinter Filterhalter:	29 °C
Differenzdruck hinter Filterhalter:	1021 – 988 mbar

Massenverlust (Mittelwert)
 Waschflasche 1: 1,3 g ≈ 7%

Massenverlust (Mittelwert)
 Waschflasche 2: 0,17 g ≈ 1%

6.4 Analyse und Ergebnisse

Die beaufschlagten Filter werden mit dem Standardsäuregemisch nach DFG [3] aufgeschlossen. Nach Herstellung von Verdünnungen werden die Arsengehalte wie beschrieben bestimmt.

Der Arsengehalt in den Waschflaschen wird ebenfalls aus wässrigen Verdünnungen bestimmt.

Tabelle 6 Versuchsergebnisse

	QF-Filter 1 unbehandelt	QF-Filter 2 imprägniert	QF-Filter 3 imprägniert	Wasch- flasche 1	Wasch- flasche 2
Versuch 1 m_{As} [µg]	10000	10	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Wiederfindung	99,9 %	0,10 %	< 0,015 %	< 0,015 %	< 0,015 %
Versuch 2 m_{As} [µg]	11000	16	1,6	< 1,5	< 1,5
Wiederfindung	99,8 %	0,16 %	0,015 %	< 0,014 %	< 0,014 %
Versuch 3 m_{As} [µg]	12100	9,3	3,4	< 1,5	< 1,5
Wiederfindung	99,9 %	0,08 %	0,03 %	< 0,013 %	< 0,013 %

Unter den beschriebenen Bedingungen werden auf dem ersten Filter $\geq 99,8\%$ sublimiertes Arsen(III)oxid abgeschieden. Zwischen der beheizten Arsen(III)oxid-Quelle (550 °C) und dem ersten Filter sind in der ca. 20 cm langen Verbindungsleitung (Quarz/Teflon) Abscheidungen von Arsen(III)oxid zu erkennen, so dass anzunehmen ist, dass auf die Filter ein Gemisch aus partikulärem und gasförmigem Arsen(III)oxid auftrifft.

Die ermittelte Abscheidung auf dem ersten Filter kann als ausreichend angesehen werden, wenn der geringere Luftvolumenstrom beibehalten wird. Bei weiteren Versuchen mit höheren Volumenströmen ist beim ersten Filter ein etwas größerer Durchbruch zu verzeichnen. Es wird daher empfohlen, an Arbeitsplätzen in Heißbereichen den Volumenstrom zu reduzieren und Quarzfaserfilter zu verwenden.

7 Literatur

- [1] DIN EN 481:1993-09
Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel
Beuth Verlag, Berlin 1993
- [2] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2015
- [3] Hebisch, R., Fricke, H.-H., Hahn, J.-U., Lahaniatis, M., Maschmeier, C.-P., Mattenklott, M. Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen
In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen, Band 1, 14. Lfg., Spezielle Vorbemerkungen, Abschn. 4, S. 1 – 40
Wiley-VCH, Weinheim 2005
- [4] DIN EN 482:2006-10
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2006
- [5] DIN EN 13890:2010-01
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2010
- [6] DIN EN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [7] Doerffel, K., Eckschlager, K.
Optimale Strategien in der Analytik
Harri Deutsch, Thun 1981

- [8] Inorganic arsenic in workplace atmospheres, Method No.: ID-105
Occupational Safety & Health Administration (OSHA),
U.S. Department of Labour, 1982, Revised May, 1991

- [9] NIOSH Manual of Analytical Methods
Arsenic trioxide, as As
Method 7901, Issue 2, 4th ed., 1994

- [10] EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying uncertainty in analytical measurement –
Part 3 (QUAM), 1995

- [11] ISO/IEC Guide 98-3:2008-09
Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression
of uncertainty in measurement (GUM:1995)
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [12] DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08
Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf-
und Kalibrierlaboratorien Beuth Verlag, Berlin 2005

*Eingereicht durch Jens-Uwe Hahn, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA),
Sankt Augustin.*

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik.

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

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de