

**213-505**

## **DGUV Information 213-505**

# **Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom**

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](mailto:info@dguv.de)  
Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)
- Arbeitsgruppe Analytik im Sachgebiet Gefahrstoffe des Fachbereichs Rohstoffe  
und chemische Industrie der DGUV  
Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und  
chemische Industrie (BG RCI)
- Korrespondenzadresse Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie  
Prävention – Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik  
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg  
E-Mail: [analytik@bgrci.de](mailto:analytik@bgrci.de)
- Ausgabe: März 2022
- Satz und Layout: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V., Berlin
- Copyright: Diese Publikation ist urheberrechtlich geschützt. Die  
Vervielfältigung, auch auszugsweise, ist nur mit ausdrück-  
licher Genehmigung gestattet.
- Bezug: Bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger oder  
unter [www.dguv.de/publikationen](http://www.dguv.de/publikationen) Webcode: p213505

# Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom

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

## **Verfahren 05**

Seite 5

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Polymermembranfilter, Ionenchromatographie nach Extraktion  
CHROM – 05 – IC (erstellt: März 2022)

## **Verfahren 04**

Seite 27

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Photometrie nach Extraktion  
CHROM – 04 – PHOT (erstellt: März 2017)

---

## **Zurückgezogene Verfahren** (Erläuterungen siehe Seite 4)

### **Verfahren 01**

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Photometrie nach Nassaufschluss  
CHROM – 01 – PHOT (erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Mai 1993)

### **Verfahren 02**

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Photometrie nach Nassaufschluss  
CHROM – 02 – PHOT (erstellt: Mai 1993, zurückgezogen: Februar 2016)

### **Verfahren 03**

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Glasfaserfilter, Ionenchromatographie nach Nassaufschluss  
CHROM – 03 – IC (erstellt: Mai 1993, zurückgezogen: Juni 2017)

## **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“ (DGV 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 Messverfahren der DGV Information 213-500-Reihe finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>.

# Verfahren 05

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Polymermembranfilter, Ionenchromatographie nach Extraktion

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Chrom(VI) in Arbeitsbereichen.

In folgender Tabelle sind einige relevante Chrom(VI)-Verbindungen exemplarisch aufgeführt:

Name	CAS-Nr.	Molmasse	Formel
Kaliumchromat	7789-00-6	194,19 g/mol	$K_2CrO_4$
Kaliumdichromat	7778-50-9	294,19 g/mol	$K_2Cr_2O_7$
Chrom(VI)-oxid (Chromtrioxid)	1333-82-0	99,99 g/mol	$CrO_3$
Bleichromat	7758-97-6	323,18 g/mol	$PbCrO_4$

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

# Inhaltsverzeichnis

		Seite
<b>Kurzfassung</b> .....		<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>8</b>
1.1	Geräte.....	8
1.2	Chemikalien.....	9
1.3	Lösungen.....	10
<b>2</b>	<b>Probenahme</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Analytische Bestimmung</b> .....	<b>15</b>
3.1	Probenaufbereitung.....	15
3.2	Chromatographische Arbeitsbedingungen.....	15
<b>4</b>	<b>Auswertung</b> .....	<b>17</b>
4.1	Kalibrierung.....	17
4.2	Berechnung des Analyseergebnisses.....	17
4.3	Kontrolle des Probenträgermaterials.....	18
<b>5</b>	<b>Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>20</b>
5.1	Präzision und Wiederfindung.....	20
5.2	Bestimmungsgrenze.....	21
5.3	Lagerfähigkeit.....	22
5.4	Selektivität.....	23
5.5	Messunsicherheit.....	24
<b>6</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>25</b>

# Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Chrom(VI) im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

**Messprinzip:** Mithilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Polymermembranfilter gesaugt. Die hierbei auf dem Filter in Form von Stäuben und Aerosolen zurückgehaltenen Chrom(VI)-Verbindungen werden nach Extraktion über Ionenchromatographie (IC) mit Nachsäulenderivatisierung bestimmt.

**Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,12 µg Cr(VI)  
relativ: 0,10 µg/m<sup>3</sup> Cr(VI) für 1,2 m<sup>3</sup> Probeluftvolumen und 10 ml Messlösung

**Messbereich:** Validiert im Bereich von 0,10 bis 2,0 µg/m<sup>3</sup> bezogen auf ein Probenahmeluftvolumen von 1,2 m<sup>3</sup>.

**Selektivität:** Der Einfluss von Störungen durch in der Luft befindliche Reduktions- und Oxidationsmittel, insbesondere bei Gegenwart von Chrom in niedrigeren Oxidationsstufen, lässt sich durch Stabilisierung mit Extraktionslösung minimieren.

Durch die chromatographische Trennung werden Einflüsse anderer Metallionen, die mit Diphenylcarbazid reagieren, eliminiert.

**Vorteile:** Personengetragene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich.

**Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, relativ hoher apparativer Aufwand.

**Apparativer Aufwand:** Probenahmeeinrichtung: bestehend aus Pumpe und Probenahmekopf, Filterhalter mit Polymermembranfilter und Stützgitter  
Volumenstrommessgerät  
IC-Anlage mit Zusatzausrüstung für Nachsäulenderivatisierung

# 1 Geräte und Chemikalien

## 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 10,0 l/min, z. B. SG10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen
- Probenahmekopf GSP 10, ausgelegt für einen Volumenstrom von 10 l/min, z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH
- Polymermembranfilter (Polytetrafluorethylen (PTFE) auf Polypropylen-(PP-)vlies), Durchmesser 37 mm aus geeigneter Charge (siehe Abschnitt 4.3), z. B. Whatman TE38, Fa. Whatman GmbH, 37586 Dassel
- Filterkapsel aus Polyoxymethylen (POM), Fa. Kern, 56272 Großmaiseid
- Stützgitter (Polypropylen (PP)), z. B. Support Pad, 225-2902, Durchmesser 37 mm, Fa. SKC Inc., Eighty Four PA, USA
- Fläschchen aus Polyethylenterephthalat (PET), 10 ml, mit Schraubverschluss, z. B. Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator II, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Kunststoff-Einwegpinzetten; z. B. ratiomed, Bestell-Nr. 126300, Fa. Megro GmbH, 46485 Wesel
- Messkolben 10, 25, 50, 100 und 1000 ml, Polypropylen (PP)
- Autosamplervials aus Polystyrol, verschließbar, 10 ml, z. B. Thermo Fisher Scientific GmbH, 63303 Dreieich
- Spritzenvorsatzfilter, Polytetrafluorethylen (PTFE), 0,45 µm Porenweite, Durchmesser 13 mm, z. B. PERFECT-FLOW, WIC 79145, Fa. Wicom, 64646 Heppenheim
- variable Kolbenhubpipetten zur Abdeckung eines Volumenbereiches von 10 µl bis 10 ml, z. B. Acura manual 825 10 – 100 µl, Fa. Socorex Isba S. A., CH-1024 Ecublens, Research plus variabel 100 – 1000 µl, Fa. Eppendorf AG, 22339 Hamburg, Transferpette S 1 – 10 ml, Fa. Brand GmbH + Co. KG, 97877 Wertheim

- Reinstwasseranlage mit Umkehrosmose-Anlage und Reinstwassersystem zur Bereitung von Reinstwasser (spezifischer Widerstand  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ )
- Vakuumentgaser
- Ultraschallbad mit Kühleinrichtung, z. B. Sonocool SC255, Fa. Bandelin, 12207 Berlin
- Mikrowaage (Wiederholbarkeit  $< 0,01 \text{ mg}$ ), z. B. Quantos QB5, Fa. Mettler-Toledo GmbH, 35396 Gießen
- Ionenchromatographiesystem mit Säulenofen
- automatischer Probengeber
- Trennsäule mit zugehöriger Vorsäule, geeignet für Anionen
- Pumpe für Nachsäulenderivatisierung, metallfrei und pulsationsarm
- Reaktionsschleife
- variabler Wellenlängendetektor oder Diodenarraydetektor

## 1.2 Chemikalien

- Chromat-Standardlösung für Ionenchromatographie,  $1000 \mu\text{g/ml CrO}_4^{2-}$ , z. B. Specpure, Bestell-Nr. 42564, Fa. Thermo Fisher, 76057 Karlsruhe (nachfolgend als Standardlösung 1 bezeichnet)
- Chromium(VI)-Standard for ICP,  $1000 \text{ mg/l Cr(VI)}$ , z. B. Supelco TraceCERT, Bestell-Nr. 19036, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt (nachfolgend als Standardlösung 2 bezeichnet)
- Reinstwasser, spezifischer Widerstand  $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , mit Argon oder Stickstoff entgast
- Ammoniumsulfat zur Analyse, z. B. Fisher Chemical, Bestell-Nr. A/6480/60, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte
- Ammoniaklösung für Ultraspuren-Elementanalytik 20 – 22 %, z. B. Fisher Chemical Optima A/470, Fa. Fisher Scientific GmbH
- Schwefelsäure 93 – 98 % für Spurenmetallanalytik, z. B. Fisher Chemical Trace Metal, Bestell-Nr. A/510, Fa. Fisher Scientific GmbH

- Methanol, HPLC Gradient Grade, z. B. Fisher Chemical M/4058, Fa. Fisher Scientific GmbH
- 1,5-Diphenylcarbazid zur Analyse, z. B. Supelco, Bestell-Nr. 103091, Fa. Merck KGaA
- Salpetersäure 65 %, metallarm, z. B. Supelco Suprapur, Bestell-Nr. 100441, Fa. Merck KGaA
- Oxalsäure-Dihydrat zur Analyse, z. B. Supelco EMSURE 100441, Fa. Merck KGaA
- Inertgas, z. B. Argon 5.0

### 1.3 Lösungen

Im Hinblick auf eine Verringerung des Basislinienrauschens in der IC hat es sich bewährt, zum Ansetzen des Laufmittels, der Lösungen und Proben stets entgastes Reinstwasser (siehe Abschnitt 1.2) zu verwenden.

Laufmittel: 250 mmol/l Ammoniumsulfat + 100 mmol/l Ammoniak

In einen Messkolben (1000 ml) werden 33 g Ammoniumsulfat eingewogen. Während des Auffüllens mit Reinstwasser werden 9,0 ml Ammoniaklösung zugesetzt.

Extraktionslösung 1: 250 mmol/l Ammoniumsulfat + 1500 mmol/l Ammoniak

In einen Messkolben (1000 ml) werden 33 g Ammoniumsulfat eingewogen. Während des Auffüllens mit entgastem Reinstwasser werden 135 ml Ammoniaklösung zugesetzt. Diese Lösung ist bis zu drei Monate lagerfähig.

Extraktionslösung 2: 25 mmol/l Ammoniumsulfat + 150 mmol/l Ammoniak

1 ml Extraktionslösung 1 werden mit entgastem Reinstwasser auf 10 ml aufgefüllt. Diese Lösung ist zwei Wochen verwendbar.

Derivatisierungsreagens:

2 mmol/l Diphenylcarbazid in Wasser/Methanol-Gemisch

28 ml Schwefelsäure werden in ca. 500 ml mit Argon entgastem Reinstwasser vorgelegt. 0,5 g Diphenylcarbazid werden in 200 ml Methanol gelöst. Nachdem die Schwefelsäurelösung abgekühlt ist, wird die Diphenylcarbazidlösung zugegeben und mit entgastem Reinstwasser auf 1000 ml aufgefüllt. Vor dem Gebrauch wird die Lösung über Membranfilter vakuumfiltriert. Die Lösung kann zwei Wochen verwendet werden.

Spüllösung 1:

Salpetersäure 3 mol/l

In einem Messkolben (1000 ml) werden 209 ml 65%ige Salpetersäure mit Reinstwasser aufgefüllt.

Spüllösung 2:

Oxalsäure 0,2 mol/l

In einem Messkolben (1000 ml) werden ca. 25 g Oxalsäure-Dihydrat in Reinstwasser gelöst.

Stammlösung: 1000 µg/l Cr(VI)

In einen Messkolben (100 ml) werden 223 µl Chromat-Standardlösung 1 dosiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Diese Lösung ist bis zu vier Wochen verwendbar.

Dotierlösung (DL) 1: 100 µg/ml Cr(VI)

In einen Messkolben (10 ml) werden 2230 µl Chromat-Standardlösung 1 dosiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Diese Lösung ist bis zu vier Wochen verwendbar.

Dotierlösung (DL) 2: 10 µg/ml Cr(VI)

In einen Messkolben (10 ml) werden 1000 µl der Dotierlösung 1 dosiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Diese Lösung ist bis zu vier Wochen verwendbar.

Kontrollprobe: 10 µg/l Cr(VI)

In einen Messkolben (100 ml) werden 1000 µl Standardlösung 2 dosiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 25 µl entnommen und in einem weiteren Messkolben (25 ml) mit Extraktionslösung 2 aufgefüllt. Diese Lösung ist arbeitstäglich neu anzusetzen.

Ausgehend von der Stammlösung mit einem Gehalt von 1000 µg/l Cr(VI) werden die in Tabelle 1 aufgeführten Kalibrierlösungen angesetzt. Dazu werden die angegebenen Volumina in Messkolben (50 ml) dosiert und mit Extraktionslösung 2 aufgefüllt.

**Tabelle 1** Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Volumen Stammlösung [µl]	Konzentration in der Kalibrierlösung [µg/l]	Konzentration in der Luft [µg/m <sup>3</sup> ] <sup>1</sup>
250	5,0	0,042
500	10,0	0,083
750	15,0	0,125
1000	20,0	0,167
1250	25,0	0,208
1500	30,0	0,250
1750	35,0	0,292
2000	40,0	0,333
2250	45,0	0,375
2500	50,0	0,417

<sup>1</sup> bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und 10 ml Extraktionslösung 2

## 2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Unmittelbar vor der Probenahme werden der Filterhalter mit dem Filter aus einer geprüften Charge (siehe Abschnitt 4.3) in den Probenahmekopf des GSP-10-Probenahmesystems eingelegt. Anschließend wird ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt. Mit diesem Volumenstrom wird die Definition des einatembaren Staubes eingehalten [1]. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1200 l.

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

Der Filterhalter mit dem beaufschlagten Filter wird sofort nach der Probenahme aus dem GSP-10-Probenahmesystem entnommen. Dabei sind Nitrilhandschuhe zu tragen. Der Filter wird nach zweimaligem Falten mittels einer Kunststoffpinzette in das mit 10 ml Extraktionslösung 2 gefüllte PET-Fläschchen gegeben. Dabei empfiehlt es sich, den Filter während des Falten mit einer zweiten Pinzette zu halten. Es ist darauf zu achten, dass der Filter vollständig in die Lösung eintaucht. Das Fläschchen wird verschlossen und kurz geschüttelt.

Eine Erwärmung der Proben auf mehr als 40 °C während des Transportes ist zu vermeiden.

Bei der Probenahme ist mindestens ein zusätzlicher Probenträger als Feldblindprobe mitzuführen und analog zu behandeln.

## 3 Analytische Bestimmung

### 3.1 Probenaufbereitung

Die PET-Fläschchen mit den beaufschlagten Filtern werden 30 Minuten in einem Ultraschallbad temperaturkontrolliert bei voller Leistung behandelt, wobei die Badtemperatur 25 °C nicht überschreiten darf. Danach werden die Probengefäße aus dem Ultraschallbad entnommen und nach einer Standzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur im Labor die Probenextrakte über einen Spritzenvorsatzfilter in Autosamplervials überführt und verschlossen.

Zur Kontrolle wird für jede Probenserie die Feldblindprobe wie oben beschrieben aufgearbeitet.

### 3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

Die Probelösungen werden mit Hilfe eines Autosamplers über eine Proben-schleife in ein Ionenchromatographiesystem geführt. Von jeder Probelösung sollte eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Detektion wird nach der chromatographischen Trennung das Eluat in einer Reaktionsschleife mit einer Lösung von Diphenylcarbазid versetzt [3], das mit Chrom(VI)-Ionen einen Farbkomplex bildet.

Die im Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenndaten wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt.

Ionenchromatographiesystem:	ICS 1100 RFIC mit Säulenofen, Fa. Thermo Scientific, 38116 Braunschweig
Autosampler:	AS-AP, Fa. Thermo Scientific
Injektionsvolumen:	1000 µl
Laufmittel:	ammoniakalische Ammoniumsulfatlösung, siehe Abschnitt 1.3

Entgaser:	1260 Infinity, Fa. Agilent, 76337 Waldbronn
Säule:	IonPac AS7, Länge: 250 mm, Innendurchmesser 2 mm, 10 µm Partikelgröße mit Vorsäule IonPac AG7, Länge: 50 mm, Innendurchmesser 2 mm, 10 µm Partikelgröße, Fa. Thermo Scientific
Säulenthermostat:	40 °C
Säulenfluss:	0,36 ml/min
Reaktionsschleife:	125 µl, 40 °C
Nachsäulenderivatisierung:	Diphenylcarbazidlösung, siehe Abschnitt 1.3, Fluss 0,12 ml/min
Detektor:	DAD UltiMate 3000, Fa. Thermo Scientific
Detektion:	VIS (543 nm)

Liegt die gemessene Chrom(VI)-Konzentration oberhalb des Kalibrierbereiches, so wird der Probenextrakt mit Reinstwasser auf eine im Kalibrierbereich liegende Konzentration verdünnt.

Zur Vermeidung von Verschleppungen werden nach ca. 50 Proben bzw. nach Proben mit einem Analytgehalt oberhalb des Messbereichs folgende Lösungen in das System injiziert:

- 1 Extraktionslösung 2
- 2 Salpetersäure 3 mol/l
- 3 Extraktionslösung 2
- 4 Oxalsäure 0,2 mol/l
- 5 Extraktionslösung 2
- 6 Extraktionslösung 2

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibrierung

Die in Tabelle 1 aufgelisteten Kalibrierlösungen werden jeweils dreifach injiziert und die Mittelwerte der Peakflächen für die Berechnung herangezogen.

Zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten ist eine 10-Punkt-Kalibrierung durchzuführen. Im Routinebetrieb ist eine Arbeitskalibrierung mit fünf Punkten ausreichend.

Durch Auftragen der gemittelten Peakflächen gegen die entsprechende Konzentration von Chrom(VI) erhält man die Kalibrierfunktion. Die Kalibrierfunktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

Zu Beginn jeder Probensequenz wird zur Überprüfung der Richtigkeit eine Kontrollprobe (siehe Abschnitt 1.3) mit analysiert.

### 4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Aus den gemittelten Peakflächen der Probelösungen wird mit Hilfe der Kalibrierkurve die Lösungskonzentration von Chrom(VI) bestimmt. Die Berechnung der Massenkonzentration von Chrom(VI) in der Probeluft erfolgt nach folgender Formel:

$$c_m = \frac{c_{Lsg} \cdot V_{Lsg}}{1000 \cdot V_{Luft} \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

$c_m$  Massenkonzentration von Chrom(VI) in der Probeluft in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$c_{Lsg}$  die aus der Kalibrierkurve ermittelte Chrom(VI)-Konzentration in der Messlösung in  $\mu\text{g}/\text{l}$

$V_{Lsg}$  Volumen des Probenextrakts in ml

$V_{Luft}$  Probeluftvolumen in  $\text{m}^3$

$\eta$  Überführungsrate ( $\eta = 1$  für leicht lösliche Chrom(VI)-Verbindungen)

### 4.3 Kontrolle des Probenträgermaterials

PTFE-Filter weisen in der Regel vernachlässigbar kleine Chromblindwerte auf. Demgegenüber kann es vorkommen, dass chargenabhängig auftretende andere Matrixkomponenten zu unerwünschten Redoxreaktionen führen, die merklichen Einfluss auf Messergebnisse, besonders im niedrigen Konzentrationsbereich, haben können.

Vor dem Einsatz einer Filtercharge für die Probenahme ist diese an Hand einer Stichprobe aus mindestens sechs Leerfiltern auf Blindwertfreiheit zu prüfen.

Zur Prüfung auf mögliche Störeinflüsse weiterer Matrixkomponenten wird eine Stichprobe von zwölf Filtern mit je 24 µl Dotierlösung 2 (siehe Abschnitt 1.3) beaufschlagt. Dies entspricht einer Belegung, die bei einer Luftkonzentration von 0,2 µg/m<sup>3</sup> und zweistündiger Probenahme zu erwarten wäre.

Wegen der schlechten Benetzbarkeit des Filtermaterials ist dabei darauf zu achten, dass die Beaufschlagung aller Filter in ähnlicher Weise im inneren Bereich der Filterfläche erfolgt. Nach Trocknung der Proben bei Raumtemperatur werden diese wie oben beschrieben in PET-Fläschchen mit 10 ml Extraktionslösung 2 überschichtet. Die Aufarbeitung einer ersten Serie von sechs Filtern (Serie 1) erfolgt nach 24 h, die der restlichen Filter (Serie 2) nach der im Routinefall einzuhaltenden Lagerfrist, maximal jedoch nach sieben Tagen.

Die Mittelwerte der Chrom(VI)-Konzentrationen beider Probenserien sind mit dem Sollwert von 0,2 µg/m<sup>3</sup> zu vergleichen. Liegt der mittlere Messwert von Serie 1 unter 90 % des Sollwerts, so ist die Probenträgercharge nicht für Messungen nach dem beschriebenen Verfahren geeignet.

Erreicht der Mittelwert von Serie 2 mindestens 90 % des mittleren gefundenen Analytgehalts der Serie 1, so ist die Probenträgercharge für Messungen bei Einhaltung der vorgesehenen Aufarbeitungsfrist geeignet, ansonsten müssen die Proben innerhalb eines Zeitraums von 24 h nach der Probenahme aufgearbeitet werden.

Die mit aufgearbeiteten Feldblindwerte dürfen keine nachweisbaren Analytgehalte aufweisen. Ist dies jedoch der Fall, so muss von einer Beeinträchtigung der Messergebnisse durch Störeinflüsse bei Probentransport und -lagerung ausgegangen werden.

# 5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten wurden gemäß DIN EN 482, DIN EN ISO 21832 und DIN 32645 ermittelt. [4,5,6].

## 5.1 Präzision und Wiederfindung

Für die Ermittlung von Wiederfindung und Präzision unter Einbeziehung der Probenaufarbeitung wurden je sechs Probenträger auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus mit Chrom(VI)-Dotierlösungen (siehe Abschnitt 1.3) beaufschlagt und nach simulierter Probenahme (Einbau in Filterhalter und Durchsaugen des angegebenen Luftvolumens) je dreimal analysiert. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2** Wiederfindung und Variationskoeffizient

Dotierung	Konzentration in der Luft [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] <sup>1</sup>	Wiederfindung [%]	Variationskoeffizient [%]
12 $\mu\text{l}$ DL 2	0,1	98,3	1,43
12 $\mu\text{l}$ DL 1	1,0	103,2	0,74
24 $\mu\text{l}$ DL 1	2,0	102,1	0,52

<sup>1</sup> bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und 10 ml Extraktionslösung 2

Liegen im Arbeitsbereich schwerlösliche Chromate vor, so ist davon auszugehen, dass diese unter den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Bedingungen nur unvollständig überführt werden können. In diesen Fällen ist die experimentell ermittelte Überführungsrate in der Berechnung zu berücksichtigen.

Für die Bestimmung der Überführungsrate wurden nach DIN EN ISO 21832 (Anhang B) [5] jeweils etwa 1 mg einiger schwerlöslicher Chromate in 50 ml Polypropylenfläschchen je sechsmal mit Hilfe einer Mikrowaage eingewo-

gen und mit 10 ml Extraktionslösung überschichtet. Nach Behandlung im Ultraschallbad und Sedimentation wurden Aliquote des Überstands verdünnt und wie beschrieben analysiert.

**Tabelle 3** Überföhrungsdaten ausgewählter Chrom(VI)-Verbindungen

Verbindung	Überföhrungsrate [%]	Variationskoeffizient [%]
Bariumchromat	68	0,49
Bleichromat	21	0,73
Strontiumchromat	51	0,06
Zinkchromat	60	0,30

## 5.2 Bestimmungsgrenze

Als Bestimmungsgrenze des analytischen Grundverfahrens ohne Einbeziehung der Probenahme wurde auf Grundlage einer äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung im Bereich 5,0 bis 50,0 µg/l Cr(VI) in Anlehnung an die DIN 32645 [6] ein Wert von 1,3 µg/l (entsprechend 0,01 µg/m<sup>3</sup> bei 1200 l Luftvolumen und 10 ml Probenextrakt) berechnet.

Die Bestimmungsgrenze des gesamten Messverfahrens wird jedoch maßgeblich durch die verwendeten Probenträgermaterialien beeinflusst (siehe Abschnitt 4.3). Daher ist zu prüfen, ab welcher minimalen Analytkonzentration beaufschlagte Probenträger eine ausreichende Lagerstabilität besitzen (siehe Abschnitt 5.3). Als praktikable Bestimmungsgrenze hinsichtlich eines robusten Verfahrens wurde ein Wert von 0,12 µg Cr(VI) pro Probenträger ermittelt, woraus eine relative Bestimmungsgrenze von 0,10 µg/m<sup>3</sup> Cr(VI) für 1,2 m<sup>3</sup> Probeluftvolumen resultiert.

### 5.3 Lagerfähigkeit

Um Einflüsse externer Störquellen möglichst gering zu halten sowie das Ergebnis verfälschende Reaktionen des Analyten mit Matrixbestandteilen auf dem Probenträger weitgehend auszuschließen, ist der Zeitraum zwischen Probenahme und Aufarbeitung der Filter zu minimieren.

Unter kontrollierten Laborbedingungen ließen sich nach einer Lagerzeit von sieben Tagen folgende Wiederfindungen an mit Standardlösung dotierten Probenträgern bestimmen.

**Tabelle 4** Wiederfindung nach Lagerung beaufschlagter Probenträger über 7 Tage bei Raumtemperatur (23 °C)

Konzentration Chrom(VI) in der Luft [µg/m³] <sup>1</sup>	Wiederfindung [%]	Variationskoeffizient [%]
0,1	98,6	0,89
0,2	99,4	0,64
2,0	96,3	1,26

<sup>1</sup> bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und 10 ml Extraktionslösung <sup>2</sup>

Bei Belegungen ab 0,24 µg Cr(VI) zeigte auch eine erhöhte Lagertemperatur nach einer Woche keinen negativen Einfluss (siehe Tabelle 5).

**Tabelle 5** Wiederfindung nach Lagerung beaufschlagter Probenträger über 7 Tage bei erhöhter Temperatur (40 °C)

Konzentration Chrom(VI) in der Luft [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] <sup>1</sup>	Wiederfindung [%]	Variationskoeffizient [%]
0,2	99,0	1,33
2,0	100	0,98

<sup>1</sup> bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und 10 ml Extraktionslösung 2

## 5.4 Selektivität

In den Proben vorhandene Chromverbindungen mit niedrigerer Oxidationsstufe können unter bestimmten Bedingungen oxidiert werden, sodass zu hohe Messwerte resultieren. Andererseits bewirkt der Einfluss reduzierender Substanzen in der Luft möglicherweise Minderbefunde.

Störeinflüsse anderer Metallverbindungen (z. B. Vanadium, Eisen) werden durch die chromatographische Trennung eliminiert.

Gelöstes Gas im Laufmittel erhöht das Grundlinienrauschen und erniedrigt dadurch die Empfindlichkeit der Messung. Deshalb sind alle Laufmittel zu entgasen.

Im Laufe der Zeit kann es zur Anreicherung von Chrom(VI) in Vor- und Trennsäule kommen. Um dies zu verhindern, ist das System nach jedem Messzyklus zu spülen (siehe Abschnitt 3.2). Durch Injektion der Extraktionslösung lässt sich der Zustand des Systems diesbezüglich prüfen.

## 5.5 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen („bottom-up“-Verfahren) ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit setzt sich im Wesentlichen aus den Unsicherheitsbeiträgen der Probenahme und der analytischen Bearbeitung zusammen.

Die Berechnung der Messunsicherheit erfolgte 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, Präzision und Lagerung.

Für die Abschätzung der Unsicherheitsbeiträge der Probenahme wurde dabei der Anhang C der DIN EN ISO 21832 [5] zugrunde gelegt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu den konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  erhält man die erweiterten Messunsicherheiten für das Gesamtverfahren.

Diese betragen für das beschriebene Verfahren für eine Chrom(VI)-Konzentration in der Luft von  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  jeweils 22 %.

## 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] Dionex Application Note 80  
Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwa-  
ter and industrial waste water effluents by ion chromatography  
Dionex Corporation, 2000
- [4] DIN EN 482:2021-05  
Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von  
chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungs-  
fähigkeit  
Beuth Verlag, Berlin 2021
- [5] DIN EN ISO 21832:2020-08  
Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln –  
Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren (ISO 21832:2018);  
Deutsche Fassung EN ISO 21832:2020  
Beuth Verlag, Berlin 2020
- [6] DIN 32645:2008-11  
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter  
Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung  
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [7] DIN EN 13205-6:2014-09  
Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern  
für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 6: Prüfungen  
zum Transport und zur Handhabung  
Beuth Verlag, Berlin 2014

*Eingereicht durch Kurt Timm, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische  
Industrie, Leuna*

*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 Partikelfilter, Photometrie nach Extraktion

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Chrom(VI) in Arbeitsbereichen.

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

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>29</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>31</b>
1.1 Geräte .....	31
1.2 Chemikalien .....	32
1.3 Lösungen .....	32
<b>2 Probenahme</b> .....	<b>38</b>
<b>3 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>39</b>
3.1 Probenaufbereitung .....	39
3.1.1 Vollständige Extraktüberführung .....	39
3.1.2 Verwendung eines Probenaliquots .....	39
3.2 Photometrische Arbeitsbedingungen .....	40
<b>4 Auswertung</b> .....	<b>41</b>
4.1 Kalibrierung .....	41
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses .....	41
<b>5 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>42</b>
5.1 Präzision und Wiederfindung .....	42
5.2 Bestimmungsgrenze .....	43
5.3 Lagerfähigkeit .....	44
5.4 Selektivität .....	44
5.5 Messunsicherheit .....	45
<b>6 Literatur</b> .....	<b>47</b>

# Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Chrom(VI) im Arbeitsbereich personengetragene oder ortsfest bestimmt.

**Messprinzip:**

Mithilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Quarzfaserfilter gesaugt. Die hierbei auf dem Filter in Form von Stäuben und Aerosolen zurückgehaltenen Chrom(VI)-Verbindungen werden nach der Diphenylcarbazid-Methode bestimmt.

**Bestimmungsgrenze:**

absolut: 0,1 µg Cr(VI) bei 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettenschichtdicke

relativ: 0,24 µg/m<sup>3</sup> Cr(VI) bei 0,42 m<sup>3</sup> Probeluft für 10 ml Extraktionsvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettenschichtdicke

0,48 µg/m<sup>3</sup> Cr(VI) bei 0,42 m<sup>3</sup> Probeluft für 10 ml Extraktions- und 5 ml Filtratvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettenschichtdicke, Aliquotierungsfaktor 2

0,083 µg/m<sup>3</sup> Cr(VI) bei 1,2 m<sup>3</sup> Probeluft für 10 ml Extraktionsvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettenschichtdicke

0,17 µg/m<sup>3</sup> Cr(VI) bei 1,2 m<sup>3</sup> Probeluft für 10 ml Extraktions- und 5 ml Filtratvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettenschichtdicke, Aliquotierungsfaktor 2

<b>Selektivität:</b>	Störungen können durch in der Luft befindliche Reduktionsmittel verursacht werden. Durch Sauerstoff kann es bei der alkalischen Aufarbeitung zur Oxidation von mit gesammeltem Chrom(III) kommen. Die Anwesenheit von Molybdän(VI)-, Kupfer(II)-, Quecksilber(I/II)-, Eisen(III)- und Vanadium(V)-Verbindungen können ebenfalls stören.
<b>Vorteile:</b>	Personengetragene Messungen möglich, geringer apparativer Aufwand.
<b>Nachteile:</b>	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
<b>Apparativer Aufwand:</b>	Pumpe, Volumenstrommessgerät, Quarzfaserfilter, Photometer.

# 1 Geräte und Chemikalien

## 1.1 Geräte

### Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, z. B. SG4000, Fa. GSA, 40880 Ratingen
- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 10,0 l/min, z. B. SG10-2, Fa. GSA
- Probenahmekopf GSP mit Ansaugkegel für einen Volumenstrom von 3,5 l/min bzw. 10 l/min
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm (eine Blindwertüberprüfung ist notwendig), z. B. Whatman QM-A 1851-037, Bezug über Fa. Sigma-Aldrich, 82024 Taufkirchen
- Filterkapsel aus Polyoxymethylen, Fa. Kern, 56276 Großmaiseid
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator II, Fa. Gilian, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim

### Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometer, z. B. UV2-200, Fa. Unicam Chromatography, 34132 Kassel
- Quarzküvetten, Schichtdicke 50 mm
- Analysenwaage
- Messkolben, 50, 100 und 1000 ml
- variable Kolbenhubpipetten, Dosierbereich 20 – 100 µl, 200 – 1000 µl und 1 – 5 ml
- Messzylinder, 100 und 250 ml
- Polypropylen (PP)-Gefäße mit Schraubdeckel, Nennvolumen 15 ml
- Polypropylen-Trichter, Ø 50 mm
- Papierfaltenfilter (blindwertfrei und festigkeitsgeprüft)
- Keramikpinzette
- Keramikspatel
- Dispenser 1 – 10 ml, 10 – 50 ml mit 1-l-Glasflaschen
- Reinstwasseranlage, z. B. Fa. Wilhelm Werner, 51381 Leverkusen

## 1.2 Chemikalien

- Kaliumdichromat, p. a., 99,9%, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Natriumhydroxid, p. a., 99%, z. B. Fa. Merck
- Natriumcarbonat, p. a., 99,9%, z. B. Fa. Merck
- Schwefelsäure, p. a., 95–97%, z. B. Fa. Merck
- Phosphorsäure, p. a., 85%, z. B. Fa. Merck
- 1,5-Diphenylcarbazid, p. a., z. B. Fa. Merck
- Aceton, p. a., z. B. Fa. Merck
- Essigsäure, 100% (Eisessig), z. B. Fa. Merck
- Reinstwasser (Leitfähigkeit  $\leq 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  bei 25 °C)

## 1.3 Lösungen

Natronlauge: 1,0 mol/l Natriumhydroxid in Wasser

In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 40 g Natriumhydroxid eingewogen, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Extraktionslösung: 0,5 mol/l Natriumhydroxid und 0,28 mol/l Natriumcarbonat in Wasser

In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 20 g Natriumhydroxid und ca. 30 g Natriumcarbonat eingewogen, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

- Säurelösung:** 1,4 mol/l Schwefelsäure und 1,4 mol/l Phosphorsäure in Wasser
- In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 500 ml Reinstwasser vorgelegt. 80 ml Schwefelsäure und 100 ml Phosphorsäure werden vorsichtig zugegeben, der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Diphenylcarbazidlösung:** Lösung von 10,0 g/l 1,5-Diphenylcarbazid in Aceton/Eisessig
- In einen 50-ml-Messkolben wird 0,5 g 1,5-Diphenylcarbazid eingewogen, mit 50 µl Eisessig versetzt und mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Chromat-Stammlösung:** Lösung von ca. 500 mg/l Chrom(VI) in Natronlauge
- Das Kaliumdichromat wird über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und anschließend über Silikagel Orange aufbewahrt. In einem 100-ml-Messkolben werden ca. 141 mg Kaliumdichromat auf 0,1 mg genau eingewogen, mit der Natronlauge aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Stammlösung ist gekühlt mindestens 6 Monate beständig.

Chromat-Standardlösung 1: Lösung von 10 mg/l Chrom(VI) in Natronlauge

In einen 50-ml-Messkolben wird mit einer Pipette 1 ml der Chromat-Stammlösung dosiert. Der Messkolben wird mit der Natronlauge aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Lösung ist gekühlt mindestens 3 Monate beständig.

Chromat-Standardlösung 2: Lösung von 1 mg/l Chrom(VI) in Natronlauge

In einen 50-ml-Messkolben werden mit einer Pipette 5 ml der Chromat-Standardlösung 1 dosiert. Der Messkolben wird mit der Natronlauge aufgefüllt und umgeschüttelt. Diese Lösung muss arbeitstäglich frisch angesetzt werden.

Ausgehend von den Chromat-Standardlösungen 1 und 2 werden die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Kalibrierlösungen angesetzt.

Nach der Dosierung der jeweiligen Chromat-Standardlösung in 50-ml-Messkolben werden jeweils 10 ml Extraktionslösung und 6 ml Säurelösung zugegeben und vorsichtig geschüttelt, um das entstehende Kohlendioxid auszutreiben. Anschließend werden 2 ml Diphenylcarbazidlösung hinzugefügt. Es wird mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach einer Standzeit von 30 Minuten werden die Extinktionen der Lösungen innerhalb von 15 Minuten gemessen.

Die Kalibrierlösungen sind vor einer neuen Kalibrierung jeweils frisch anzusetzen.

**Tabelle 1** Konzentrationen der Kalibrierlösungen im Arbeitsbereich von 0,1µg bis 1,0 µg Cr(VI) absolut bei 50 ml Messlösung

Zugabe Standardlösung 2 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/50 ml]	Luftkonzentration <sup>1)</sup> Chrom(VI) [µg/m <sup>3</sup> ]	Luftkonzentration <sup>2)</sup> Chrom(VI) [µg/m <sup>3</sup> ]
100	0,1	0,48	0,17
200	0,2	0,95	0,33
300	0,3	1,43	0,50
400	0,4	1,90	0,67
500	0,5	2,38	0,83
600	0,6	2,86	1,00
700	0,7	3,33	1,17
800	0,8	3,81	1,33
900	0,9	4,28	1,50
1000	1,0	4,76	1,67

<sup>1)</sup> bezüglich einem Probeluftvolumen von 420 l, Aliquotierungsfaktor 2

<sup>2)</sup> bezüglich einem Probeluftvolumen von 1200 l, Aliquotierungsfaktor 2

**Tabelle 2** Konzentrationen der Kalibrierlösungen im Arbeitsbereich von 1,0 µg bis 10,0 µg Cr(VI) absolut bei 50 ml Messlösung

Zugabe Standardlösung 1 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/50 ml]	Luftkonzentration <sup>1)</sup> Chrom(VI) [µg/m <sup>3</sup> ]	Luftkonzentration <sup>2)</sup> Chrom(VI) [µg/m <sup>3</sup> ]
100	1,0	4,8	1,7
200	2,0	9,5	3,3
300	3,0	14,3	5,0
400	4,0	19,0	6,7
500	5,0	23,8	8,3
600	6,0	28,6	10,0
700	7,0	33,3	11,7
800	8,0	38,1	13,3
900	9,0	42,8	15,0
1000	10,0	47,6	16,7

<sup>1)</sup> bezüglich einem Probeluftvolumen von 420 l, Aliquotierungsfaktor 2

<sup>2)</sup> bezüglich einem Probeluftvolumen von 1200 l, Aliquotierungsfaktor 2

Zur Überprüfung der Kalibrierungen und bei jeder Messserie werden zwei Lösungen verwendet, die unabhängig von den beschriebenen Kalibrierlösungen anzusetzen sind. Die Konzentrationen befinden sich jeweils im mittleren Kalibrierbereich der einzelnen Kalibrierungen. Die Kontrolllösungen sind vor jeder Messung frisch anzusetzen.

**Tabelle 3** Konzentrationen der Kontrolllösungen

Kontrolllösung	Zugabe Standardlösung 1 [ $\mu$ l]	Konzentration Chrom(VI) [ $\mu$ g/50 ml]
1	050	0,5
2	500	5,0

## 2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl personengetragen als auch ortsfest erfolgen. Unmittelbar vor der Probenahme werden der Filterhalter mit dem Filter aus einer auf Blindwerte überprüften Charge in das ausgewählte GSP-Probenahmesystem eingelegt. Anschließend wird ein Volumenstrom von 3,5 l/min bzw. 10 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 420 l bzw. 1200 l. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer  $\pm 5\%$  wird empfohlen, die Messung zu verwerfen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

Der Filterhalter mit dem beaufschlagten Filter wird sofort nach der Probenahme aus dem GSP-Probenahmesystem entnommen und mit den Deckeln für den Transport verschlossen.

Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter werden in einem Probenahmeprotokoll vermerkt.

## 3 Analytische Bestimmung

### 3.1 Probenaufbereitung

#### 3.1.1 Vollständige Extraktüberführung

Die beaufschlagten Filter werden in 15-ml-PP-Gefäße überführt, mit 10 ml Extraktionslösung überschichtet und ca. 18 Stunden stehen gelassen. Der Extrakt wird über ein Faltenfilter in einen 50-ml-Messkolben filtriert. Zur quantitativen Überführung wird das Probebehältnis und das Filter mit mindestens 20 ml Reinstwasser nachgespült. Die abfiltrierte Probelösung wird mit 6 ml Schwefelsäurelösung und 2 ml Diphenylcarbazidlösung versetzt und der Messkolben mit Reinstwasser aufgefüllt. Nach einer Standzeit von 30 Minuten werden die Extinktionen der Lösungen innerhalb von 15 Minuten gemessen [2].

#### 3.1.2 Verwendung eines Probenaliquots

Die beaufschlagten Filter werden in 15-ml-PP-Gefäße überführt, mit 10 ml Extraktionslösung überschichtet und ca. 18 Stunden stehen gelassen. Der Extrakt wird über ein Faltenfilter filtriert und 5 ml des Filtrats in einen 50-ml-Messkolben pipettiert. In den Kolben werden zusätzlich 5 ml Extraktionslösung und 6 ml Säurelösung zugegeben und vorsichtig geschüttelt, um das entstehende Kohlendioxid auszutreiben. Anschließend werden 2 ml Diphenylcarbazidlösung zugegeben, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach einer Standzeit von 30 Minuten werden die Extinktionen der Lösungen innerhalb von 15 Minuten gemessen.

Zur Ermittlung des Leerwertes wird ein unbeaufschlagtes Filter wie in den jeweiligen Aufarbeitsverfahren beschrieben aufgearbeitet.

### 3.2 Photometrische Arbeitsbedingungen

UV/VIS-Photometer:	Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometer UV2-200, Fa. Unicam Chromatography
Küvette:	Quarzküvetten, Schichtdicke 50 mm
Temperatur:	Raumtemperatur
Messwellenlänge:	540 nm
Spaltbreite Monochromator:	2 nm

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibrierung

Die im Abschnitt 1.3 beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils in die Quarzküvette gefüllt und die zugehörige Extinktion mittels Photometer gegen Reinstwasser in der Referenzküvette bestimmt.

Durch Auftragen der Extinktion gegen die entsprechende Konzentration von Chrom(VI) ermittelt man die Kalibrierfunktionen.

### 4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Aus der Extinktion der Messlösung wird mithilfe der Kalibrierkurve die Chrom(VI)-Masse bestimmt.

Die Chrom(VI)-Konzentration  $c_m$  in der Probeluft in  $\text{mg}/\text{m}^3$  ergibt sich aus:

$$c_m = \frac{m \cdot F}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

$c_m$  = Massenkonzentration von Chrom(VI) in der Probeluft in  $\text{mg}/\text{m}^3$

$m$  = die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Chrom(VI)-Masse in der Messlösung in mg

$F$  = Aliquotierungsfaktor (bei vollständiger Überführung der Extraktionslösung 1)

$V$  = Probeluftvolumen in  $\text{m}^3$

$\eta$  = Wiederfindung

Ist die Chrom(VI)-Konzentration außerhalb des Kalibrierbereiches, so wird die vorbereitete Messlösung mit Reinstwasser auf einen im Kalibrierbereich liegenden Gehalt verdünnt.

# 5 Beurteilung des Verfahrens

## 5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Bestimmungen von Präzision und Wiederfindung erfolgte mit dotierten Filtern.

In der Tabelle 4 sind die verwendeten Volumina der Chromat-Standardlösung 1 und die entsprechenden Konzentrationen wiedergegeben. Nach Zugabe der Lösungen auf die Filter wurden diese über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Für die höchste Konzentration erfolgte die Dotierung in zwei Schritten nach einer Zwischentrocknung.

Zur Bestimmung der Variationskoeffizienten wurden je Konzentration 10 dotierte Filter nach der Trocknung am folgenden Tag entsprechend Abschnitt 3.1.2 aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

**Tabelle 4** Variationskoeffizienten bei drei unterschiedlichen Konzentrationen und jeweils 10 Bestimmungen

Dosiermenge Standardlösung 1 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/Filter]	Konzentration Chrom(VI) [µg/m <sup>3</sup> ] <sup>1)</sup>	Variations- koeffizient [%]
30	0,30	0,25	3,30
1000	10,00	8,30	1,00
2 x 1000	20,00	16,70	0,37

<sup>1)</sup> bezüglich eines Probeluftvolumens von 1200 l, Aliquotierungsfaktor 2

Zur Ermittlung der Wiederfindung wurden je Konzentration 10 dotierte und getrocknete Filter in ein Probenahmesystem überführt. Anschließend wurden 420 l bzw. 1200 l Luft durch diese Filter gesaugt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Abschnitt 3.1.2 beschrieben.

Die Wiederfindungen aller Versuche lagen zwischen 0,98 und 1,08, die mittlere Wiederfindung bei 1,04.

Bei Wiederfindungsversuchen der als schwer- bzw. unlöslich geltenden Chromate von Barium, Blei, Strontium und Zink wurden ca. 1 mg des jeweiligen Chromats in einem Luftstrom von ca. 3,5 l/min auf jeweils 10 gewogene Filter aufgebracht. Nach der unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufarbeitung der Filter wurden folgende Wiederfindungen ermittelt:

Bariumchromat:	0,67
Bleichromat:	0,84
Strontiumchromat:	0,91
Zinkchromat:	0,79

Ist bei der Probenahme vom Vorhandensein eines dieser Chromate auszugehen, muss bei der Ergebnisberechnung die entsprechende Wiederfindung berücksichtigt werden.

## 5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde auf der Grundlage der äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung über eine Zehnerpotenz im unteren Arbeitsbereich nach DIN 32645 [3] bestimmt.

Die absolute Bestimmungsgrenze des Verfahrens beträgt 0,1 µg für auf dem Filter adsorbiertes Chrom(VI). Bei einer zweistündigen Probenahmedauer, jeweils 50 ml Messlösung und Verwendung einer 50-mm-Quarzküvette erge-

ben sich durch die unterschiedlichen Probenahmesysteme und die verschiedenen Aufarbeitungsmöglichkeiten folgende relativen Bestimmungsgrenzen:

- $0,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für ein Probeluftvolumen von 420 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.1
- $0,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für ein Probeluftvolumen von 420 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.2
- $0,083 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für ein Probeluftvolumen von 1200 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.1
- $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für ein Probeluftvolumen von 1200 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.2

Bei nur gering staubbelasteten Arbeitsplätzen lässt sich die Bestimmungsgrenze durch Verlängerung der Probenahmedauer weiter absenken. Dabei sollte die Probenahmedauer vier Stunden nur in Ausnahmefällen übersteigen.

### 5.3 Lagerfähigkeit

Es wird empfohlen, die beaufschlagten Filter innerhalb von 24 Stunden aufzuarbeiten. Ist dies nicht möglich, kann durch Kühlung bei  $+ 4 \text{ }^\circ\text{C}$  die Lagerzeit auf 5 Tage verlängert werden.

Beaufschlagte Filter können bei Raumtemperatur bis zu 8 Tage in Extraktionslösung gelagert werden, wenn sie nach der Probenahme vor Ort in 10 ml Extraktionslösung eingebracht werden.

### 5.4 Selektivität

Störungen können durch in der Luft befindliche Reduktionsmittel, z. B. niedere Metalloxide, verursacht werden. Bei der alkalischen Aufarbeitung kann

es durch Sauerstoff zur Oxidation von mit gesammelten Chrom(III)-Verbindungen kommen.

Querempfindlichkeiten sind insbesondere durch Eisen(III)-, Vanadium(V)-, Quecksilber(I, II)-, Molybdän(VI)-Verbindungen und Nitrate bekannt. Bei Gegenwart von Vanadium(V)-Verbindungen kann es erst beim zehnfachen der vorhandenen Chrom(VI)-Konzentration, bei Molybdän(VI)- und Quecksilber(I, II)-Verbindungen erst ab einer Konzentration dieser Substanzen von 200 mg/l zu Überbewertungen kommen [4].

Die Störungen durch Eisen(III)-Verbindungen werden durch den Phosphorsäurezusatz deutlich gemindert.

Minderbefunde durch Quecksilber(I, II)-Verbindungen werden durch einen Natriumchlorid-Zusatz und Störungen durch Nitrate durch einen Zusatz von Natriumdihydrogenphosphat (pH = 2) verhindert. Die Zugabe dieser Zusätze erfolgt vor der Dosierung der Diphenylcarbazidlösung zu den Probelösungen.

## 5.5 Messunsicherheit

Aus den Angaben der DIN EN 13890 [5] wird zur Abschätzung der Messunsicherheit bei der Probenahme einatembare Partikel unter Berücksichtigung der Abschlüge für die Kalibrierung des Prüfsystems des Probenahmegeräts (0,5%), der Abschätzung der gesammelten Konzentration (4,0%) und der systematischen Messabweichung in Bezug auf die Probenahmekonvention (7,5%) ein Fehler durch das Probenahmesystem von 8,5% ermittelt. Unter Berücksichtigung einer Probenahmezeit von 120 Minuten ergibt sich ein Gesamtfehler von 9,2% für die Probenahme.

Für den Transport der Proben ergibt sich nach der DIN EN 13205-6 [6] ein Fehler von 2,9%.

Unter Berücksichtigung der Variationskoeffizienten für die Analytik bei drei unterschiedlichen Konzentrationen und jeweils 10 Bestimmungen ergeben sich die in Tabelle 5 aufgeführten kombinierten und erweiterten Messunsicherheiten.

**Tabelle 5:** Kombinierte und erweiterte Messunsicherheiten

Konzentration Chrom(VI) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Kombinierte Messunsicherheit [%]	Erweiterte Messunsicherheit [%]
0,27	10,2	20,4
8,30	9,7	19,4
16,70	9,7	19,4

## 6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500  
Allgemeiner Teil  
DGUV, Berlin 2015
- [2] Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom in der Luft  
Standardarbeitsanweisung  
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN),  
Mannheim 2016
- [3] DIN 32645:2008-11  
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze  
unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung  
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [4] EPA Method 7196A  
Chromium, hexavalent (colorimetric)  
United States Environmental Protection Agency (EPA), Revision 1, July 1992
- [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 13205-6:2014-09  
Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Samm-  
lern für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 6: Prü-  
fungen zum Transport und zur Handhabung  
Beuth Verlag, Berlin 2014

*Eingereicht durch Wolfgang Schneider, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen  
Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin*

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

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

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