



Verfahren zur Bestimmung von krebserzeugenden Metallen (Arsen, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Nickel) und ihren 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 des Fachbereichs Rohstoffe
und chemische Industrie der DGUV
- Korrespondenzadresse: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention – Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de
- Ausgabe: Juli 2022
- Satz und Layout: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V., Berlin
- Copyright: Diese Publikation ist urheberrechtlich geschützt.
Die Vervielfältigung, auch auszugsweise, ist nur mit
ausdrücklicher Genehmigung gestattet.
- Bezug: Bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger oder
unter www.dguv.de/publikationen Webcode: p213585

Verfahren zur Bestimmung von krebserzeugenden Metallen (Arsen, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Nickel) und ihren partikulären Verbindungen

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

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach Säureaufschluss

Krebserzeugende Metalle – 01 – ICP-MS

(erstellt: Juli 2022)

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 Messverfahren aus der DGUV Information 213-5xx-Reihe finden Sie als Download unter <http://analytik.bgrci.de>.

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach Säureaufschluss

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von krebserzeugenden Metallen (Arsen, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Nickel) und ihren partikulären Verbindungen in Arbeitsbereichen.

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

Nachfolgend sind die im Verfahren betrachteten Verbindungen bzw. Verbindungsklassen und deren Beurteilungsmaßstäbe gemäß TRGS 561 [1], TRGS 900 [2] und TRGS 910 [3] aufgeführt.

Name	CAS-Nr.	Molmasse [g/mol]	Formel	Beurteilungsmaßstäbe [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Arsenverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	7440-38-2	74,92	As	TK 8,3 (E) ÜF 8 AK 0,83 (E)
Beryllium und Berylliumverbindungen	7440-41-7	9,01	Be	AGW 0,14 (E) ÜF 1 (I) AGW 0,06 (A) ÜF 1 (I)
Cadmium und Cadmiumverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	7440-43-9	112,41	Cd	TK 2,0 (A) ÜF 8 AK 0,9 (A)
Cadmium und anorganische Cadmiumverbindungen	7440-43-9	112,41	Cd	AGW 2,0 (E) ÜF 8 (II)
Cobalt und Cobaltverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	7440-48-4	58,93	Co	TK 5,0 (A) ÜF 8 AK 0,5 (A)
Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	7440-02-0	58,69	Ni	TK 6,0 (A) ÜF 8 AK 6,0 (A)
Nickel und Nickelverbindungen	7440-02-0	58,69	Ni	AGW 30 (E) ÜF 8 (II)
Nickelmetall	7440-02-0	58,69	Ni	AGW 6,0 (A) ÜF 8 (II)

E: einatembare Fraktion

A: alveolengängige Fraktion

ÜF: Überschreitungsfaktor

AGW: Arbeitsplatzgrenzwert

Die Konzentrationen beziehen sich auf den Elementgehalt des entsprechenden Metalls.

Die Validierung von Cadmium und Cadmiumverbindungen basiert auf den bis 2020 gültigen Beurteilungsmaßstäben mit einer Akzeptanzkonzentration (AK) von $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (A) und einer Toleranzkonzentration (TK) von $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (E). Es ist ebenfalls für die seit 2021 geltenden Beurteilungsmaßstäbe geeignet.

Die Ableitung der Exposition-Risiko-Beziehung (ERB) für Nickelverbindungen gilt für alle als krebserzeugend Kategorie 1A und 1B eingestuften Nickelverbindungen. Bei Tätigkeiten mit Exposition gegenüber Nickelmetall (krebserzeugend Kategorie 2) gilt ein AGW von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (A) gemäß TRGS 900 [2]. Eine Beurteilung anhand des AGW für Nickelmetall kann dann erfolgen, wenn ausschließlich Nickelmetall vorliegt. Sofern bei Tätigkeiten nickelhaltige Stäube entstehen, bei denen nur eine Oberflächenoxidation zu unterstellen ist, sind diese wie nickelmetallhaltige Gemische zu behandeln. Bei Anwendung von thermischen Verfahren in Gegenwart von Luftsauerstoff ist grundsätzlich eine Bildung von oxidischen Nickelverbindungen anzunehmen.

Der AGW für Nickel in der einatembaren Fraktion wurde zum Zeitpunkt der Validierung nicht berücksichtigt. Das Verfahren ist aber zur Überwachung geeignet und hat sich in der Praxis bewährt.

Die Methode ist ebenfalls für die Kontrolle der Kurzzeitwerte für Arsen, Cadmium, Cobalt und Nickel über eine 15-minütige Probenahme geeignet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Geräte, Chemikalien und Lösungen	11
1.1 Geräte	11
1.2 Chemikalien	13
1.3 Lösungen.....	15
2 Probenahme	17
3 Analytische Bestimmung	18
3.1 Probenaufbereitung.....	18
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen	19
4 Auswertung	22
4.1 Interne Standards (ISTD).....	22
4.2 Kalibrierung.....	23
4.3 Berechnen des Analysenergebnisses	26
5 Beurteilung des Verfahrens	27
5.1 Präzision.....	27
5.2 Wiederfindung	30
5.3 Bestimmungsgrenze.....	31
5.4 Lagerfähigkeit.....	32
5.5 Selektivität	34
5.6 Messunsicherheit.....	34
5.7 Vergleich des offenen Aufschlusses mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss	36
6 Literatur	37

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von krebserzeugenden Metallen (Arsen, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Nickel) und ihren partikulären Verbindungen im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip:

Mithilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Die auf dem Filter abgeschiedene Fraktion wird nach Säureaufschluss mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) auf die als krebserzeugend eingestuften Metalle Arsen, Beryllium, Cadmium, Cobalt und Nickel analysiert.

Bestimmungsgrenzen:

Element	Absolute Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g}/\text{Probenträger}$]	Relative Bestimmungsgrenze für $1,2\text{ m}^3$ Probenahmeluftvolumen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Arsen	0,0017	0,0014
Beryllium	0,00035	0,00029
Cadmium	0,013	0,011
Cobalt	0,035	0,029
Nickel	0,13	0,11

2 h Probenahme bei 10 l/min, 20 ml Probelösung, Verdünnungsfaktor 10

Messbereiche:

Element	Validierter Messbereich* [µg/m³]	Analytischer Arbeitsbereich [µg/l]
Arsen	0,0014 – 16,6	0,1 – 100
Beryllium	0,00029 – 0,12	0,01 – 1
Cadmium	0,011 – 2,0	0,01 – 10
Cobalt	0,029 – 10	0,01 – 10
Nickel	0,11 - 12	0,05 – 10

* bezogen auf ein Probenahmeluftvolumen von 1,2 m³

Selektivität:

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl des Isotopes, der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab.

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, Volumenstrummessgerät, Aufschlussapparatur, Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und Reaktionszelle (z. B. Kollisionsmodus).

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

Die in diesem Kapitel aufgeführten Materialien, Verbrauchsmaterialien und Chemikalien wurden für die Ermittlung der hier dargestellten Verfahrenskenndaten verwendet. Alternativen gleicher Qualität und Reinheit können ebenfalls eingesetzt werden, z. B. PFA vs. Quarzglas. Verbrauchsmaterialien und Chemikalien etc. sind vor Einsatz auf Blindwerte und Störkomponenten zu überprüfen und müssen gegebenenfalls berücksichtigt werden.

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
- Probenahmekopf FSP-10 mit Zyklonabscheider, z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH
- PGP Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm, z. B. GSA Messgerätebau GmbH
- Stützgitter, 37 mm, z. B. 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. 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., 33649 Bielefeld
- graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler aus Quarzglas (Durchmesser 19 mm, maximales Volumen 25 ml) mit Schliiffhülse (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 Schliiffhülse (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 Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schlauch, z. B. Fa. VWR International GmbH
- Verschlussstopfen aus Polyethylen für die Aufschlussgefäße (NS 19/26), z. B. Fa. Pöppelmann GmbH & Co. KG, 49378 Lohne
- 5-Liter-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. VITLAB GmbH, 63762 Großostheim
- 2,5-Liter-Quarzflasche mit seitlichem Einfüllstutzen (NS 29/32), verschließbar mit luftdurchlässigem PTFE-Schliffstopfen und PTFE („Fluss-säure“)-Dispenser als Flaschenaufsatz, Sonderanfertigung, z. B. VWR International GmbH
Einsatzzweck: Verteilung von frisch angesetzten Standardsäuregemischen in die Aufschlussgefäße
- Keramikpinzetten zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. Fa. PLANO GmbH, 35578 Wetzlar

Für die analytische Bestimmung:

- Quadrupol-ICP-Massenspektrometer mit Kollisionsreaktionszelle und automatischem Probengeber, gekühlte Scott-Doppelzerstäuber kammer aus Quarzglas und konzentrischer Quarz-Zerstäuber
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen mit Schraubverschluss und Ringmarke, z. B. 500 ml, 100 ml, 50 ml, 10 ml, z. B. Fa. VITLAB GmbH

¹ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

- Gefäße für Standard-/Kalibrierlösungen und Probengefäße für die ICP-MS: Polypropylengefäße (PP-Gefäße) mit Schraubdeckel (blindwertgetestet), graduiert, 0,5-ml-Teilung, maximales Volumen 15 ml, für automatischen Probengeber, z. B. Greiner Bio-One GmbH, 72636 Frickenhausen
- direktverdrängendes Dispenser-System zur präzisen und sequenzautomatisierten Dosierung von internem Standard und zum Auffüllen mit Verdünnungslösung (siehe Abschnitt 1.3)
- 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), Socorex Isba S.A., 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 °C), Reduzierung des allgemeinen Metallgehalts, insbesondere Herstellung von bor- und alkaliarmem Wasser, z. B. GenPure mit X-CAD, Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen

1.2 Chemikalien

- Reinstwasser (spezifischer Widerstand $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25 °C)
- Salpetersäure, 65 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B. Suprapur, Merck KGaA, 64293 Darmstadt
- Salzsäure, 30 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B. Suprapur, 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, VWR International GmbH

- Scandium-Standardlösung (interner Standard (ISTD)) für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Sc_2O_3 in HNO_3 7 %, CertiPUR®, Merck KGaA, Bestell-Nr. 170349
- Tellur-Standardlösung (ISTD) für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Te in 5 % HNO_3 , Specpure®, Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, 76870 Kandel, Bestell-Nr. 44632
- Yttrium-Standardlösung (ISTD) für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Y_2O_3 in HNO_3 5 %, Specpure®, Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 13855
- Lutetium-Standardlösung (ISTD) für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Lu_2O_3 in verdünnter HNO_3 , Certipur®, Merck KGaA, Bestell-Nr. 170330
- Arsen-Standardlösung für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. As in HNO_3 5 %, Specpure®, Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 13836
- Cobalt-Standardlösung für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Co in HNO_3 2 %, PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau, Bestell-Nr. N9303735
- Nickel-Standardlösung für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Ni in HNO_3 2 %, z. B. PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. N9300177
- Cadmium-Standardlösung für die ICP, 1000 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Cd in HNO_3 5 %, Specpure®, Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 13813
- Beryllium-Standardlösung für die ICP, 10 mg/l, rückführbar auf SRM von NIST, z. B. $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ in 2 % HNO_3 , Specpure®, Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 45248
- Nickelpulver, sphärisch, -400 Mesh, 99,8 % (Metallbasis), rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 43704
- Berylliumoxid, 99,95 % (Metallbasis), rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 35480
- Cobaltpulver, -400 Mesh, 99,5 % (Metallbasis), rückführbar auf SRM von NIST, z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 44085

- Arsentrioxid, $\geq 99,99\%$ (Metallbasis), rückföhrbar auf SRM von NIST, z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 40370
- Cadmiumpulver, -200 Mesh, $99,99\%$ (Metallbasis), rückföhrbar auf SRM von NIST, z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Bestell-Nr. 11353
- Multi-Element Standard (MES), 10 mg/l, z. B. Matrix per Volume: 5 % HNO_3 per 125 ml, PerkinElmer LAS, Bestell-Nr. N9301720
- Mehrelement-Qualitätskontrollstandard (QC33), 100 mg/l für 33 Elemente, rückföhrbar auf SRM von NIST, inklusive Analysenzertifikat, z. B. ARISTAR® für ICP, VWR International GmbH, Bestell-Nr. 84791.180
- Argon 5.0 (Reinheit mindestens $99,999\%$)
- Helium 6.0 (Reinheit $99,9999\%$)

1.3 Lösungen

Unter Verwendung der in Abschnitt 1.2 aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen hergestellt. Die Herstellung weiterer Lösungen wird in den entsprechenden Abschnitten beschrieben.

Säureaufschlussgemisch: 2 Volumen-Teile Salpetersäure (65 %) und 1 Volumen-Teil Salzsäure (25 %) [6, 7]
In einer 2,5-l-Quarzflasche werden 1400 ml 65%ige Salpetersäure mit einer Lösung aus 130 ml Reinstwasser und 570 ml 30%iger Salzsäure gemischt.

Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrier- und Qualitätskontrollproben: Für einen Ansatz von 50 ml werden 25 ml Reinstwasser vorgelegt und mit 25 ml des oben genannten Säureaufschlussgemisches aufgefüllt und geschüttelt.

Verdünnungslösung zur Verdünnung und Stabilisierung von Proben und Standards:

In einem 2-l-PFA-Gefäß werden 1,5 l Reinstwasser vorgelegt, 20 ml 70%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend bis auf 2 l mit Reinstwasser aufgefüllt und geschüttelt.

Dotierlösungen zur Ermittlung der Präzision:

Die Dotierlösungen wurden aus den in Abschnitt 1.2 beschriebenen Einzelelementstandards hergestellt. Eine ausführliche Beschreibung zur Herstellung der Dotierlösungen ist unter Abschnitt 5.1 aufgeführt.

Dotierlösung 1:

As 20 mg/l, Co 12 mg/l, Cd 4 mg/l

Dotierlösung 2:

As 398 mg/l, Co 240 mg/l, Cd 48 mg/l

Dotierlösung 3:

Be 144 µg/l, Ni 14,4 mg/l

Dotierlösung 4:

Be 720 µg/l, Ni 72 mg/l

Dotierlösung 5:

Be 2,88 mg/l, Ni 288 mg/l

Säurestabilisierte Lösungen mit einer Metallkonzentration größer 1mg/l sind mindestens vier Wochen lagerstabil. Säurestabilisierte Lösungen mit einer Metallkonzentration größer 0,1mg/l sind mindestens zwei Wochen lagerstabil. Säurestabilisierte Lösungen mit Metallkonzentrationen kleiner 0,1mg/l sollten nicht länger als zwei Tage verwendet werden. Diese Angaben stellen eine Empfehlung dar.

Kalibrier- und 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 (\varnothing 37 mm) und dem Stützgitter bestückt, in den Probenahmekopf des Gesamtstaubprobenahmegerätes (GSP 10) oder des Feinstaubsammelgerätes (FSP-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 bzw. alveolengängigen Staubes [4] eingehalten. Bei zweistündiger Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³.

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

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 DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [5]).

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

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Membranfilter wird mithilfe einer Keramikpinzette vorsichtig gefaltet, in ein 25-ml-Aufschlussgefäß überführt und mit einem Siedestab auf den Boden gedrückt. Anschließend wird der Filter mit 10 ml des Standard-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. Anschließend wird die Lösung für die ICP-Analyse vorbereitet.

Zur Herstellung der Probenverdünnungen für die quantitative Analyse wird in geeigneten graduierten 15-ml-Polypropylengefäßen eine aliquote Menge der aufgeschlossenen Probe vorgelegt, interner Standard mittels Dispensersystem hinzugefügt und über das Dispensersystem mit der Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt (siehe Abschnitt 1.3, Messlösung [6, 7]).

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:	Quadrupol-ICP-Massenspektrometer, Agilent 7900 mit automatischem Probengeber SPS4, Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn
Plasmaparameter:	optimiert auf robuste Plasmabedingungen bei prinzipiell unbekanntem Proben/Matrices (CeO/Ce \leq 1,5 %; Ce ²⁺ /Ce \leq 1,5 %)
RF Power:	1550 W
Zerstäuber:	MicroMist, konzentrisch, Quarz
Zerstäuberkammer:	Scott-Doppelzerstäuberkammer, gekühlt
Injektor:	Quarz, 1,5 mm Innendurchmesser
Flussrate:	Probelösung: 0,4 ml/min
Trärgas:	1,02 l/min
Detektor:	Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)
Interferenzminimierung:	Optimierung der vorhandenen Zellmodi (siehe Tabelle 1) bezüglich potenzieller Molekülinterferenzen

Messlösungen: ein Aliquot der Probelösung wird mindestens 1:10 (v/v) verdünnt und analog den Kalibrierlösungen mit interner Standardlösung versetzt (siehe Abschnitt 4.1, 4.2 und 4.3)

Liegt das Messergebnis außerhalb des linearen Bereichs der Kalibrierfunktion, müssen weitere Verdünnungen, z. B. 1:100 und 1:1000 (v/v), hergestellt werden.

Alle Lösungen müssen arbeitstäglich neu angesetzt werden, dies beinhaltet insbesondere die Kalibrierlösungen und Qualitätskontrollproben (siehe Abschnitt 4.2 und 4.3). Die spektrometrischen Messmodi sowie die möglichen Interferenzen sind in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: Spektrometrische Messmodi

Metall/ Halbmetall	Messmodus	Isotop	Hauptinterferent
Arsen	He-Kollisionsmodus	⁷⁵ As	z. B. ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ³⁶ Ar ³⁹ K
Beryllium	Standardmodus	⁹ Be	–
Cadmium	He-Kollisionsmodus	¹¹¹ Cd	z. B. ⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ , ³⁹ K ₂ ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺
Cobalt	He-Kollisionsmodus	⁵⁹ Co	z. B. ⁴³ Ca ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ²³ Na ⁺
Nickel	He-Kollisionsmodus	⁶⁰ Ni	z. B. ⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁷ Cl

Die aufbereiteten Proben- und Filterblindwertlösungen werden mittels ICP-MS analysiert. Dazu werden die Proben und Filterblindwertlösungen vorab im Verhältnis 1:10 mit der unter Abschnitt 1.3 beschriebenen Säuremischung verdünnt und mit internem Standard versetzt. Mittels automatischem Probengeber werden die Proben in das ICP-MS injiziert und mit den

aufgeführten ICP-MS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird dreifach analysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen.

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

Nach der Kalibrierung 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 Analysegerätes und die Richtigkeit der Ergebnisse überprüft.

4 Auswertung

4.1 Interne Standards (ISTD)

Interne Standards sind so zu wählen, dass sie kein Bestandteil der Proben sind. Die hier aufgeführten internen Standards wurden bei der Ermittlung der Verfahrenskenndaten herangezogen. Der Einsatz anderer interner Standards ist ebenfalls möglich.

Zur Herstellung der internen Standardlösung werden die in Tabelle 2 angegebenen Volumina der Einzelelementstandards (1000 mg/l, siehe Abschnitt 1.2) in einen 500-ml-Messkolben pipettiert und mit der Verdünnungslösung (siehe Abschnitt 1.3) bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

In allen Lösungen, einschließlich Kalibrier-, Qualitätskontroll- und Probenlösungen, werden 0,1 ml der internen Standard-Stammlösung zudosiert (Gesamtvolumen 10 ml). Dies entspricht einer Scandium- und Yttriumkonzentration in allen Messlösungen von 4 µg/l, einer Tellurkonzentration von 15 µg/l und einer Lutetiumkonzentration von 2 µg/l.

Tabelle 2: Herstellung der internen Standardlösung

Element der Standardlösung	Volumen der Einzelelementstandardlösung [ml]	Konzentration der internen Standardlösung [mg/l]
Sc	0,2	0,4
Y	0,2	0,4
Te	0,75	1,5
Lu	0,1	0,2

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist arbeitstäglich durchzuführen.

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden aus dem Multi-Element Standard (10 mg/l, siehe Abschnitt 1.2) zwei Zwischenverdunnungen hergestellt. Sie werden nachfolgend als Stammlösung 1 (100 $\mu\text{g/l}$) und Stammlösung 2 (1 $\mu\text{g/l}$) bezeichnet. Zur Herstellung der Stammlösung 1 werden in ein 15-ml-Polypropylengefa 100 μl des Multi-Element Standards pipettiert und mittels Dispensersystem auf 10 ml mit Verdünnungslösung aufgefüllt und umgeschüttelt. Um die oben genannte Stammlösung 2 herzustellen wird analog vorgegangen. Dazu werden 100 μl Stammlösung 1 in 10 ml Verdünnungslösung pipettiert.

Tabelle 3: Verdünnungen zur Erstellung der Kalibrierfunktionen (auf 10 ml Gesamtvolumen)

Kalibrierlösung	Volumen des Multi-Element Standards [μl]	Konzentration der Kalibrierlösung [$\mu\text{g/l}$]	Volumen der Stammlösung 1 [μl]	Volumen der Stammlösung 2 [μl]
0		0		
1		0,01		100
2		0,05		500
3		0,1	10	
4		0,5	50	
5		1,0	100	
6		5,0	500	
7		10	1000	
8	50	50		
9	100	100		

Um nichtspektrale Interferenzen zu vermeiden, erfolgt die Kalibration matrixangepasst, d. h. die Säurekonzentration in den Kalibrierstandards ist äquivalent zur 1:10-Verdünnung der Aufschlusslösungen. Jeder Kalibrierlösung werden in 10 ml Gesamtvolumen 1 ml Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrier- und Qualitätskontrollproben gemäß Abschnitt 1.3 zugeführt sowie 100 µl der internen Standardlösung (siehe Abschnitt 4.1).

Die Standards werden unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen ICP-MS-Bedingungen analysiert.

Die Analyten werden über ihr Masse-/Ladungsverhältnis bestimmt und gegen die Konzentrationen aufgetragen. Die Kalibrierfunktionen verlaufen unter den angegebenen Bedingungen linear.

Durch geeignete Verdünnungsschritte lassen sich höhere Metallkonzentrationen in der Probelösung bestimmen. Wegen möglicher spektraler Interferenzen sind Signale immer kritisch zu prüfen und gegebenenfalls, durch Einsatz und Optimierung der Kollisionszellenparameter, zu minimieren.

Qualitätskontrollprobe

Die Qualitätskontrolle erfolgt innerhalb eines Analysenlaufs und wird mithilfe kommerziell erhältlicher Lösungen (Mehrelement-Qualitätskontrollstandard, siehe Abschnitt 1.2) durchgeführt. Ziel ist es, die Richtigkeit der Kalibrierung und die zeitliche Stabilität arbeitstäglich und über die gesamte Messdauer zu prüfen.

Zur Herstellung der Qualitätskontrollproben wird eine Mehrelement-Qualitätskontrollstandard-Stammlösung von 100 µg/l hergestellt, indem 10 µl des Mehrelement-Qualitätskontrollstandards in einen 10-ml-Messkolben pipettiert und mithilfe der unter Abschnitt 1.3 genannten Verdünnungslösung bis zur Marke aufgefüllt werden. Die Qualitätskontrollproben werden

analog den Kalibrierlösungen matrixangepasst angesetzt, d. h. die Säurekonzentration ist äquivalent zur 1:10-Verdünnung der Aufschlusslösungen. Jeder Qualitätskontrollprobe werden somit 1 ml Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrier- und Qualitätskontrollproben gemäß Abschnitt 1.3 sowie 100 µl der internen Standardlösung hinzugefügt. Nach Pipettieren der in Tabelle 4 aufgeführten Volumina der Mehrelement-Qualitätskontrollstandard-Stammlösung werden die Proben mit Reinstwasser auf ein Gesamtvolumen von 10 ml aufgefüllt und geschüttelt. Zur Herstellung der 100 µg/l Qualitätskontrolllösung werden 10 µl des Mehrelement-Qualitätskontrollstandards sowie 1 ml Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrier- und Qualitätskontrollproben gemäß Abschnitt 1.3 und 100 µl der internen Standardlösung in einen 10-ml-Messkolben pipettiert, mit Reinstwasser auf ein Gesamtvolumen von 10 ml aufgefüllt und geschüttelt. Die für die Metalle in der Messmethode hinterlegten Qualitätskontrollproben sind in Tabelle 4 für jedes Element gekennzeichnet.

Tabelle 4: Verdünnungen zur Erstellung der Qualitätskontrollproben

Konzentration Qualitätskontrolllösungen [µg/l]	Volumen der Stammlösung [µl]	As	Be	Cd	Co	Ni
0,1	10		X	X	X	X
1	100	X	X	X	X	X
10	1000	X		X	X	X
100		X				

4.3 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Analytkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mithilfe der von der Software berechneten Konzentration an Analyt in der Messlösung. Die Datenauswerteeinheit verwendet dazu die berechnete Kalibrierfunktion. Aus den Analytkonzentrationen wird unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an Analyt in der Luft im Arbeitsbereich berechnet.

Die Massenkonzentrationen des Analyten in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\rho = \frac{((C \times fV_c) - (C_{\text{blind}} \times fV_{\text{cblind}})) \times V_{\text{Lsg}}}{V_{\text{Luft}} \times \eta}$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration des Analyten X in der Luftprobe in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- C Konzentration an Analyt in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
- fV_c Verdünnungsfaktor der Probe (in der Regel Verdünnung 1:10)
- C_{blind} Konzentration des Blindwertes (Mittelwert) des Analyten in $\mu\text{g}/\text{l}$ in der Messlösung
- fV_{cblind} Verdünnungsfaktor des Blindwertes (in der Regel Verdünnung 1:10)
- 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, TRGS 402, DIN EN ISO 21832, ISO 20581 und DIN 32645 ermittelt [8, 9, 10, 11, 12].

5.1 Präzision

Zur Ermittlung der Präzision wurden jeweils zwölf Membranfilter mit je drei unterschiedlichen Massen der zu untersuchenden Metalle mit der in Abschnitt 1.3 beschriebenen Dotierlösungen dotiert.

Zur Herstellung der Dotierlösung 1 mit den Zielkonzentrationen von 20 mg/l Arsen, 12 mg/l Cobalt und 4 mg/l Cadmium wurden in einen 50-ml-Messkolben 1 ml der unter Abschnitt 1.2 genannten Arsen-Standardlösung, 0,6 ml der Cobalt-Standardlösung und 0,2 ml der Cadmium-Standardlösung pipettiert. Anschließend wurde mit der unter Abschnitt 1.3 beschriebenen Verdünnungslösung aufgefüllt und geschüttelt. Dotierlösung 1 wurde für den Dotierversuch der 0,2-fachen Akzeptanzkonzentration (AK) und der 0,5-fachen AK verwendet.

Dotierlösung 2, mit Zielkonzentrationen an Arsen von 398 mg/l, an Cobalt von 240 mg/l und an Cadmium von 48 mg/l, wurde in einem 10-ml-Messkolben angesetzt. Hierzu wurden 4 ml der unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Arsen-Standardlösung, 2,4 ml der Cobalt-Standardlösung sowie 0,48 ml der Cadmium-Standardlösung pipettiert, mit der Verdünnungslösung aufgefüllt und geschüttelt. Die Dotierlösung 2 wurde für die Dotierversuche der 2-fachen Toleranzkonzentration (TK) dieser Elemente eingesetzt.

Für die Herstellung der Dotierlösung 3, mit Zielkonzentrationen an Beryllium von 144 µg/l und an Nickel von 14,4 mg/l, wurden 0,72 ml der unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Beryllium-Standardlösung sowie 0,72 ml der Nickel-Standardlösung in einen 50-ml-Messkolben pipettiert, mit Verdünnungslösung aufgefüllt und geschüttelt. Diese Dotierlösung wurde für das 0,1-fache des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) verwendet.

Dotierlösung 4 wurde für die Dotierversuche in Höhe des jeweiligen 0,5-fachen Arbeitsplatzgrenzwertes mit Zielkonzentrationen an Beryllium von 720 µg/l und 72 mg/l Nickel hergestellt. 0,72 ml der Beryllium-Standardlösung und 0,72 ml der Nickel-Standardlösung wurden hierfür in einen 10-ml-Messkolben pipettiert, mit der Verdünnungslösung aufgefüllt und geschüttelt.

Für den Dotierversuch des 2-fachen Arbeitsplatzgrenzwertes wurde Dotierlösung 5 mit Zielkonzentrationen von 2,88 mg/l Beryllium und 288 mg/l Nickel angesetzt. In einen 10-ml-Messkolben wurden jeweils 2,88 ml der Element-Standardlösungen pipettiert, mit Verdünnungslösung aufgefüllt und geschüttelt.

Die Filter wurden mit einem definierten Dotiervolumen der beschriebenen Dotierlösungen dotiert und anschließend bei Raumtemperatur 24 h getrocknet. Von der Dotierlösung 1 wurden 10 µl (entsprechend 0,2 AK) und 25 µl (entsprechend 0,5 AK) dotiert. Die dotierten Volumina der Dotierlösung 2, 3, 4 und 5 betragen jeweils pro Filter 50 µl. Die derart dotierten Filter wurden entsprechend den Probenlösungen, wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben, aufgeschlossen, aufgearbeitet und analysiert (Abschnitt 3.2 und 4).

Bei einem Probeluftvolumen von 1200 l entsprechen diese Belegungen den in Tabelle 5 aufgeführten Luftkonzentrationen.

Die Aufschlusslösungen wurden vor der Analytik mittels ICP-MS mit der unter Abschnitt 1.3 genannten Verdünnungslösung um den Faktor 10 verdünnt. Zudem wurden zwei unbenutzte Filter dem vollständigen Analyseverfahren unterworfen.

Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Die mittlere Wiederfindung betrug für Arsen 97 %, für Beryllium 111 %, für Cadmium 101 %, für Cobalt 98 % und für Nickel 101 %.

Tabelle 5: Präzisionsdaten

Metall/Halbmetall	Geprüfte Konzentration* [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Relative Standard- abweichung [%]
Arsen	0,17	4,2
	0,42	2,2
	16,6	1,3
Beryllium	0,006	2,7
	0,03	2,3
	0,12	4,4
Cadmium	0,033	2,1
	0,08	2,7
	2	1,8
Cobalt	0,1	2,0
	0,25	2,2
	10	1,0
Nickel	0,6	2,3
	3	3,0
	12	1,7

* 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 als 100 % definiert (Beschränkung auf diejenigen Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) [10].

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

Wiederfindungsversuche wurden mit Arsen trioxid, Berylliumoxid, Cadmium-, Cobalt- und Nickelpulver durchgeführt (siehe Abschnitt 1.2).

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

Es wurden analog dem Allgemeinen Staubgrenzwert und ausgehend von einem Probenahmevolumen von 1,2 m³ sechsmal ca. 12 mg der in Tabelle 6 beschriebenen pulverförmigen Verbindungen mit 10 ml Säureaufschlussgemisch versetzt, dem vollständigen Aufschlussverfahren unterzogen und gemäß Tabelle 6 in den Arbeitsbereich der Methode verdünnt. Eine Korrektur um die Wiederfindungsrate ist für die hier angegebenen Analyten nicht notwendig.

Die Wiederfindung aller oben genannter Referenzmaterialien ist in Tabelle 6 als Mittelwert aufgeführt.

Tabelle 6: Mittlere Wiederfindung krebserzeugender Metalle für n = 6 Bestimmungen

Metall/Halbmetall	Geprüfte Verbindung	Mittelwert Wiederfindung [%]	Mittelwert relative Standardabweichung [%]	Verdünnungsfaktor
Arsen	Arsentrioxid	102	2,7	10 000
Beryllium	Berylliumoxid	101	6,3	1 000 000
Cadmium	Cadmium	92,3	3,1	100 000
Cobalt	Cobalt	88,8	2,6	100 000
Nickel	Nickel	94,8	1,7	100 000

5.3 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die in der DIN 32645 genannten Leerwertmethode berechnet [12]. Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Membranfilter dem gesamten Aufarbeitungsprozess unterzogen, analysiert und die Messwerte zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze herangezogen. Der Mittelwert, der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Analytblindwerte und die zugehörige Standardabweichung wurden berechnet. Die zehnfache Standardabweichung der Blindwerte in der Messlösung sowie das Aufschlussvolumen von 20 ml, der Verdünnungsfaktor 10 und das Probenahmevolumen von 1,2 m³ wird zur Ermittlung der relativen Bestimmungsgrenze herangezogen.

Für diese Parameter ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von $0,0014 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Arsen bzw. von $0,0017 \mu\text{g}$ Arsen absolut pro Probenträger, $0,00029 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Beryllium bzw. von $0,00035 \mu\text{g}$ Beryllium absolut pro Probenträger, $0,011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Cadmium bzw. von $0,013 \mu\text{g}$ Cadmium absolut pro Probenträger, $0,029 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Cobalt bzw. $0,035 \mu\text{g}$ Cobalt absolut pro Probenträger sowie $0,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Nickel bzw. $0,13 \mu\text{g}$ Nickel absolut pro Probenträger.

5.4 Lagerfähigkeit

Zur Überprüfung der Lagerfähigkeit beaufschlagter Membranfilter wurden Filterdotierungen mittels der in Abschnitt 1.3 beschriebenen Dotierlösungen durchgeführt.

Die Dotierungen des zu untersuchenden Metalls wurden mit der entsprechenden Dotierlösung vorgenommen. Tabelle 7 enthält entsprechend eingesetzte Dotierlösung und die zugehörigen Dotiervolumina.

Tabelle 7: Dotierschema Lagerversuche

Metall/Halbmetail	Masse an Metall/Halbmetail [µg]	Metallkonzentration* [µg/m³]	Dotierlösung	Dotiervolumen [µl]
Arsen	0,2	0,17	1	10
	20	16,6	2	50
Beryllium	0,007	0,006	3	50
	0,15	0,12	5	50
Cadmium	0,04	0,033	1	10
	2,5	2,0	2	50
Cobalt	0,12	0,1	1	10
	12	10	2	50
Nickel	0,7	0,6	3	50
	15	12	5	50

* die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min und einem Aufschlussvolumen von 20 ml

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 jeweils für beide Metallkonzentrationen über den untersuchten Zeitraum stabil waren.

5.5 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl des Isotopes sowie der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nicht-spektraler Störungen ab.

Isobare Interferenzen sollten möglichst durch die Auswahl alternativer Isotope vermieden werden. Polyatomare Interferenzen können durch robuste Plasmabedingungen (Oxidrate und Rate an doppelt geladenen Ionen $\leq 2\%$) sowie den Einsatz der beschriebenen Kollisionszelltechnik und anschließende kinetische Energiediskriminierung sehr gut reduziert werden.

Hohe Konzentrationen anderer Elemente und Verbindungen in grundsätzlich unbekanntem Proben können trotzdem Interferenzen hervorrufen. Messergebnisse müssen also grundsätzlich auf mögliche Interferenzen geprüft werden (z. B. durch Messung mehrerer Isotope und Modi). Gegebenenfalls ist ein geeigneter Verdünnungsschritt zur Erzielung eines validen Ergebnisses auszuwählen.

Für einige wenige Arbeitsplatzstäube (z. B. Elektroschrott) ist eine Störung von Arsen durch hohe Konzentrationen von doppelt geladenen $^{150}\text{Nd}^{2+}$ - und $^{150}\text{Sm}^{2+}$ -Ionen im Plasma bekannt. Isotopen dieser Metalle sind entsprechend mindestens als Monitor-Ionen zu erfassen.

5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Schritte, die Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse.

Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für alveolengängige Stäube nach Anhang C der DIN EN ISO 21832 und ISO 20581 bestimmt [10, 11]. Die Kombination der zufälligen und nichtzufälligen Unsicherheitskomponenten ergibt bei einer zweistündigen Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min für einatembare Stäube eine Unsicherheit von 9,3%. Für alveolengängige Stäube ergibt sich eine Unsicherheit für die Probenahme von 11,7%.

Die Unsicherheitskomponenten der Analyse umfassen die gesamte analytische Aufbereitung inklusive Aufschluss, Verdünnung, Kalibrierung, Wiederfindung und Präzision. Die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten der Analyse für dieses Verfahren wurden mittels der Software „QMSys GUM Professional“² ermittelt und sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ erhält man die in Tabelle 8 angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit (U) für das Gesamtverfahren bei einem Volumenstrom von 10 l/min und einer Probenahmedauer von zwei Stunden. Die erweiterten Messunsicherheiten beziehen sich auf den ungünstigsten Fall, d. h. die Konzentrationen im jeweiligen Arbeitsbereich, für welche die Messunsicherheit den höchsten Wert annimmt (jeweils die niedrigste untersuchte Konzentration in der alveolengängigen Fraktion). Im oben angegebenen Messbereich unterschreiten die erweiterten Messunsicherheiten für die Metalle und ihre Verbindungen die jeweils aufgeführten erweiterten Messunsicherheiten.

² QMSys GUM Professional, Version 18.09.12, Qualisyst GmbH, Gabrovo Bulgarien; Software basierend auf dem EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying uncertainty in analytical measurements“, ISO-Publikation „Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“ [13, 14], entsprechend den Anforderungen von DIN EN ISO/IEC 17025 [15]

Tabelle 8: Erweiterte Messunsicherheit U für n = 6 Bestimmungen

Metall/Halbmetail	Erweiterte Messunsicherheit U [%]
Arsen	28
Beryllium	25
Cadmium	23
Cobalt	21
Nickel	24

5.7 Vergleich des offenen Aufschlusses mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss

Im Rahmen von Vergleichsversuchen wurde der hier beschriebene offene DFG-Aufschluss mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss verglichen, der als alternatives Aufschlussverfahren in der MAK-Collection der DFG genannt ist [6, 7].

Dabei wurden an realen Arbeitsplätzen abgelagerte Stäube unterschiedlicher Matrix und Zusammensetzung gesammelt und bearbeitet, um eine Partikelgröße $\leq 100 \mu\text{m}$ zu erhalten. Diese entspricht konventionsgemäß der einatembaren Fraktion [4]. Mit dem jeweils in der Literatur beschriebenen offenen bzw. mikrowellenunterstützten Druckaufschluss wurden die präparierten Stäube in Lösung gebracht und die enthaltenen Metallkonzentrationen nach geeigneter Verdünnung mittels ICP-MS quantitativ analysiert.

Die Ergebnisse der quantitativen Analysen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung aller Metallkonzentrationen mit den beiden unterschiedlichen Aufschlussverfahren. Die Ergebnisse sind in diversen Publikationen veröffentlicht [16, 17, 18, 19].

6 Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe 561 (TRGS 561)
Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen
GMBI Nr. 43, S. 786 – 812 (2017)
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe 900 (TRGS 900)
Arbeitsplatzgrenzwerte
BArBl. Nr. 1, S. 41 – 55 (2006), berichtigt: GMBI Nr. 39-40, S. 893-894 (2021)
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe 910 (TRGS 910)
Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden
Gefahrstoffen
GMBI Nr. 12, S. 258 – 270, berichtigt: GMBI Nr. 39-40, S. 895 (2021)
- [4] DIN EN 481:1993-09
Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur
Messung luftgetragener Partikel
Beuth Verlag, Berlin 1993
- [5] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2015
- [6] *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 2019, Vol. 4, No. 4,
Wiley-VCH, Weinheim 2019
- [7] IFA Arbeitsmappe Kennzahl 6015
Aufarbeitsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube
Erich Schmidt Verlag, Berlin 2018

- [8] DIN EN 482:2021-05
Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit
Beuth Verlag, Berlin 2021
- [9] Technische Regeln für Gefahrstoffe 402 (TRGS 402)
Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition
GMBI Nr. 12, S. 231 – 253 (2010), berichtigt GMBI Nr. 43, S. 843 – 846 (2016)
- [10] 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
- [11] ISO 20581:2016-11
Luft am Arbeitsplatz – Allgemeine Leistungsanforderungen an Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2016
- [12] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [13] EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying uncertainty in analytical measurement – Part 3 (QUAM), 1995
- [14] 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

- [15] DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03
Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
Beuth Verlag, Berlin 2018
- [16] *Pitzke, K., Breuer, D., Hagemann, C., Schwank, T., Stolzenberg, C.*
Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 1: Machbarkeitsstudie im IFA
Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 78, Nr. 1/2, S. 14 – 18 (2018)
- [17] *Pitzke, K., Gusbeth, K., Hebisch, R., Kirchner, M., Schuh, C., Schwank, T., Sonnenburg, R., Timm, K., Breuer, D.*
Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 2: Ringversuch Teil 1, DFG Arbeitsgruppe „Luftanalysen“
Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 78, Nr. 4, S. 138 – 149 (2018)
- [18] *Schwank, T., Pitzke, K., Gusbeth, K., Breuer, D.*
Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 3: Statistische Bewertung der durchgeführten Ringversuche
Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 79, Nr. 4, S. 114 – 119 (2019)
- [19] *Schwank, T., Pitzke, K., Gusbeth, K., Ashley, K., Breuer, D.*
Comparison of Microwave-Assisted Digestion and Consensus Open-Vessel Digestion Procedures for Evaluation of Metalliferous Airborne Particulate Matter
Ann. Work Expo. Health, 63, Nr. 8, S. 950 – 964 (2019)
unter: <https://doi.org/10.1093/annweh/wxz068>

Eingereicht durch Katrin Pitzke, Institut für Arbeitsschutz (IFA) 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

Internet: www.dguv.de