

The MAK Collection for Occupational Health and Safety

Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen – Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen

Luftanalysen-Methoden, Konzeptionelle Themen

K. Pitzke¹, D. Breuer¹, R. Hebisch^{2,*}, M. Kirchner³, C. Maschmeier⁴, M. Mattenklott¹, A.L. Schmitz², C. Schuh⁵, T. Schwank¹, R. Sonnenburg⁶, K. Timm⁷, A. Hartwig^{8,*}, MAK Commission^{9,*}

¹ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin

² Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

³ Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Institut an der Ruhr-Universität-Bochum, Waldring 97, 44789 Bochum

⁴ Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt, Kühnauer Straße 70, 06846 Dessau-Roßlau

⁵ Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, Dynamostraße 7–11, 68165 Mannheim

⁶ K-SG-A Arbeitsschutz / Sicherheitschemie, Volkswagen Aktiengesellschaft, Brieffach 011/14260, 38436 Wolfsburg

⁷ Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe, Labor Leuna, Rudolf-Breitscheid-Straße 18, Geb. E, 06237 Leuna

⁸ Institut für Angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

⁹ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* E-Mail: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Keywords: Staubinhaltsstoffe; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Analysenmethoden; Aufschlussverfahren; mikrowellenunterstützter Druckaufschluss; offener Aufschluss; Suspensionsverfahren; Metalle

Citation Note: Pitzke K, Breuer D, Hebisch R, Kirchner M, Maschmeier C-P, Mattenklott M, Schmitz AL, Schuh C, Schwank, Sonnenburg R, Timm K, Hartwig A, MAK Commission. Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen – Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen. Luftanalysen-Methoden, Konzeptionelle Themen. MAK Collect Occup Health Saf [Original-Ausgabe. Weinheim: Wiley-VCH; 2019 Nov;4(4):2391-2415]. Korrigierte Neuveröffentlichung ohne inhaltliche Bearbeitung. Düsseldorf: German Medical Science; 2025. https://doi.org/10.34865/amsampaerod0020_w

Neuveröffentlichung (Online): 30 Apr 2025

Vormals erschienen bei Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; <https://doi.org/10.1002/3527600418.amsampaerod0020>

Manuskript abgeschlossen: 01 Mrz 2019

Erstveröffentlichung (Online): 13 Nov 2019

Zur Vermeidung von Interessenkonflikten hat die Kommission *Regelungen und Maßnahmen* etabliert.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

Determination of metal-containing components of airborne particles

[Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen]

Air monitoring methods in German language

K. Pitzke¹, D. Breuer¹, R. Hebisch^{2,*}, M. Kirchner³, C.-P. Maschmeier⁴, M. Mattenklott¹, A. Schmitz², C. Schuh⁵, T. Schwank¹, R. Sonnenburg⁶, K. Timm⁷, A. Hartwig^{8,*}, MAK Commission^{9,*}

DOI: 10.1002/3527600418.amsampaerod0020

Abstract

In addition to the gravimetric determination of airborne particles (total concentration), it is often necessary to selectively determine metals and their compounds in particle fractions because of their toxicological relevance. Usually, the total metal concentration is determined independently of the type of binding or oxidation state in a sample. From an occupational medical and toxicological point of view it makes sense to distinguish between different compounds of a metal, because type and extent of the toxic effect of metals depend considerably on their binding type and their solubility in the human body. In addition to the limit values of the respirable and inhalable particle fraction that must be complied, many metals have an OEL (occupational exposure limit) or MAK value that has to be checked and complied too. For cancerogenic compounds the exposure-risk relationship has to be considered. Analysis for metals and their compounds predominantly resorts to methods, which require that the dust particle sample is brought into solution. That means the metals and their compounds contained in the sample need to be extracted, dissolved or digested. Aim of the sample preparation is the complete solution of all relevant substances to be analysed. Common digestion methods are for example acid digestion, which uses an acid mixture to digest the sample, and the suspension method, in which acetone is used to suspend the sample. An alternative sample preparation method is the microwave-assisted pressure digestion with acid/acid mixture. In this chapter the different digestion methods are presented, discussed and compared, taking into account recent developments, in particular microwave-assisted digestion.

Keywords

Staubinhaltsstoffe; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Messverfahren; Aufschlussverfahren; Mikrowellendruckaufschluss; offener Aufschluss; Suspensionsverfahren; Metalle

Author Information

¹ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin

² Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

³ Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Institut an der Ruhr-Universität-Bochum, Waldring 97, 44789 Bochum

⁴ Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt, Kühnauer Str. 70, 06846 Dessau-Roßlau

⁵ Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, Dynamostr. 7–11, 68165 Mannheim

⁶ K-SG-A Arbeitsschutz/Sicherheitschemie, Volkswagen Aktiengesellschaft, Brieffach 011/14260, 38436 Wolfsburg

⁷ Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe, Labor Leuna, Rudolf-Breitscheid-Str. 18, Geb. E, 06237 Leuna

⁸ Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

⁹ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* Email: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhalts- stoffen – Bestimmung von metall- haltigen Staubinhaltsstoffen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2393
2	Anforderungen an Messverfahren	2394
2.1	Allgemeine Anforderungen	2394
2.2	Spezielle Anforderungen und Einflussgrößen	2395
2.2.1	Sammelmedien	2395
2.2.1.1	Cellulosenitrat/Celluloseacetat Membranfilter	2395
2.2.1.2	Quarzglasfaserfilter	2396
2.2.1.3	Glasfaserfilter	2396
2.2.1.4	Fluorkunststofffilter	2396
2.2.1.5	Weitere Filtermaterialien	2396
2.2.1.6	Polyurethanschäume	2396
2.2.2	Partikelgröße	2397
2.2.3	Inhaltsstoffe im gesammelten Staub	2397
2.2.4	Aufschluss- bzw. Extraktionsmittel	2397
2.2.5	Temperatur und Behandlungsdauer	2397
3	Geräte, Analysetechniken und Chemikalien	2398
3.1	Geräte und Hilfsmittel für Aufschlüsse	2398
3.1.1	Offener Aufschluss	2398
3.1.2	Mikrowellendruckaufschluss	2398
3.1.3	Suspensionsverfahren	2398
3.2	Analysetechniken	2398
3.3	Chemikalien	2399
4	Aufbereitungsverfahren für Stäube zur Bestimmung „löslicher Metallverbindungen“	2400
4.1	Bestimmung löslicher Metallverbindungen mittels offenem Aufschluss	2401
5	Aufbereitungsverfahren für Stäube zur Bestimmung des „Gesamtmetallgehalts“	2402
5.1	Offene Aufschlussverfahren	2404
5.1.1	Probenaufbereitung für den offenen Aufschluss	2404
5.1.2	Arbeitsbedingungen für den offenen Aufschluss	2404

5.2	Mikrowellendruckaufschluss	2405
5.2.1	Probenaufbereitung für den Mikrowellendruckaufschluss	2405
5.2.2	Arbeitsbedingungen für den Mikrowellendruckaufschluss	2406
5.3	Vergleich von offenem Aufschluss und Mikrowellendruckaufschluss	2406
5.4	Suspensionsverfahren	2407
5.4.1	Probenaufbereitung für das Verfahren mittels Suspension	2407
5.4.2	Arbeitsbedingungen für das Verfahren mittels Suspension	2407
6	Hinweise zu den beschriebenen Aufschlussverfahren	2408
7	Qualitätskontrolle	2409
	Literatur	2409
	Anhang	2411

1 Einleitung

Neben der in dieser Methodensammlung, Band 1, Teil II „Spezielle Vorbemerkungen“, Kapitel 4 „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“ 2005 beschriebenen gravimetrischen Metallbestimmung (Totalkonzentration) in einer Staubprobe, die auf einem Probenträger gesammelt wurde, ist es häufig erforderlich, arbeitsplatzrelevante Metalle und ihre Verbindungen im Staub selektiv zu bestimmen. Viele Metalle besitzen einen Grenzwert (Arbeitsplatzgrenzwert oder MAK-Wert), dessen Einhaltung zusätzlich zu den für die alveolengängige und die einatembare Staubfraktion geltenden Grenzwerten zu überprüfen ist. Eine Reihe von Metallen sind als krebserzeugend eingestuft und besitzen teilweise sehr niedrige Beurteilungsmaßstäbe, die als Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen entsprechend dem Konzept der Exposition-Risiko-Beziehung (ERB) abgeleitet wurden [1]. Zudem kann es durchaus erforderlich sein, die zu bestimmenden Metalle sowohl in der alveolengängigen als auch der einatembaren Staubfraktion zu sammeln, da eine Beurteilung aufgrund der verbindlichen Grenzwerte in beiden Fraktionen verlangt wird.

Eine Auflistung arbeitsplatzrelevanter Metalle und Metallverbindungen ist im Anhang in Tabelle 8 aufgeführt. Die zurzeit gültigen Beurteilungsmaßstäbe für Metalle und Metallverbindungen sind der TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“ [2] und der TRGS 910 „Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ [1] zu entnehmen. Darüber hinaus existieren internationale Grenzwerte, die der Datenbank „GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen“ [3] zu entnehmen sind.

In der Regel wird in einer Staubprobe der Gesamtmetallgehalt (Totalkonzentration) unabhängig von Bindungsart oder Oxidationsstufe bestimmt. Aus arbeitsmedizinischer und toxikologischer Sicht ist es jedoch sinnvoll, zwischen den verschiedenen Verbindungen eines Metalls zu differenzieren, weil Art und Ausmaß der toxischen Wirkung von Metallen in erheblichem Umfang von ihrem Bindungszustand und ihrem Lösungsverhalten im Körper abhängen. Zudem können Unterschiede in der Wirkung derselben Verbindung in Abhängigkeit vom Aufnahmeweg auftreten. In den meisten Fällen kann diese Forderung nach Differenzierung durch die Analytik nicht oder nur mit hohem Aufwand erfüllt werden.

Zur Bestimmung von Metallen und/oder ihren Verbindungen müssen die Sammelmedien einerseits die Ermittlung der Masse der gesammelten Staubfraktion mittels Gravimetrie ermöglichen, andererseits auch die quantitative Überführung der im Staub enthaltenen Metalle in eine analysierbare Form zulassen. In der Praxis kann der Fall auftreten, dass die gesammelte Staubmenge für die zunächst durchzuführende gravimetrische Bestimmung der alveolengängigen oder der einatembaren Staubfraktion nicht ausreicht. Eine Bestimmung der Einzelmetallgehalte ist aufgrund der deutlich empfindlicheren Analysenverfahren dennoch möglich. Folglich ist bereits bei der Planung der Probenahme die weitere Aufbereitung der Analysenproben zu berücksichtigen.

Zur Analytik von Metallen und/oder ihren Verbindungen werden vorwiegend Verfahren eingesetzt, bei denen die Staubprobe in Lösung gebracht wird, d. h. die im Staub enthaltenen Metalle und/oder Metallverbindungen müssen extrahiert, gelöst oder aufgeschlossen werden. Ziel der Probenaufbereitung ist die vollständige Lösung aller zu analysierenden Stoffe. Eine konsequente Umsetzung dieser Forderung ist jedoch nur schwer möglich, da die stoffliche Zusammensetzung der Stäube zumeist weitgehend unbekannt ist. Durch Recherchen vor Ort erhält man Hinweise auf die Metalle und Metallverbindungen, die in höheren Konzentrationen im Staub erwartet werden können. Über Begleitstoffe, die meist in höheren Konzentrationen vorliegen als die zu bestimmenden Stoffe (Analyten), gibt es in der Regel nur ungenügende Informationen.

Die im Folgenden vorgestellten, weitgehend standardisierten Aufschlussverfahren haben sich in der Praxis bewährt, wobei auch neuere Entwicklungen – insbesondere von mikrowellenunterstützten Aufschlüssen – berücksichtigt werden. Für die meisten Metalle und Metallverbindungen sind die Aufschlussbedingungen so gewählt, dass in Bezug auf ihr „Löseverhalten“ im menschlichen Körper von einer maximalen Löslichkeit ausgegangen werden kann. Dabei ist zu beachten, dass es nicht immer zwingend erforderlich ist, die Gesamtmenge des Untersuchungsmaterials in Lösung zu bringen. Somit stellt die hier beschriebene Vorgehensweise eine Konvention dar. Damit soll sichergestellt werden, dass die hier beschriebenen Verfahren vergleichbare Messergebnisse liefern, die eine zuverlässige Beurteilung der Exposition gegenüber Metallen am Arbeitsplatz gewährleisten.

Alternativ existieren spezielle Messverfahren für die Bestimmung einzelner Metalle und Metallverbindungen, die einen Aufschluss nicht zwingend voraussetzen (z. B. „Methode zur Bestimmung von Dämpfen des Quecksilbers und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektrometrie“ 2017).

2 Anforderungen an Messverfahren

2.1 Allgemeine Anforderungen

Eingesetzte Aufschluss- und Extraktionsverfahren sollten bestimmte Anforderungen erfüllen, die in den nachfolgenden Abschnitten näher beschrieben werden. So sind die zu bestimmenden Analyten vollständig in Lösung zu überführen, wobei Verbund-

verfahren und Mehrstufenaufschlüsse zu vermeiden sind. Verbundverfahren oder Mehrstufenaufschlüsse (Kaskadenaufschlüsse) mit vielen Einzelschritten erhöhen den zufälligen Fehler sowie die Gefahr systematischer Fehler und Kontaminationen. Zudem ist darauf zu achten, dass alle Arbeitsschritte möglichst im gleichen Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Verwendete Gerätschaften und eingesetzte Chemikalien sollten von möglichst hoher Qualität sein, um Kontaminationen zu minimieren. Verluste, die durch Bildung leichtflüchtiger Verbindungen auftreten können, sind durch geeignete Maßnahmen (z. B. Verwendung eines Rückflusskühlers, Mikrowellenaufschluss) zu verhindern. Des Weiteren sollten Fremdsalzkonzentrationen in der Aufschlusslösung möglichst gering sein, um Störungen bei der Messung (Matrixeffekte) zu vermeiden.

2.2 Spezielle Anforderungen und Einflussgrößen

In den folgenden Abschnitten werden Anforderungen und Einflussgrößen beschrieben, die für die Bewertung der Messergebnisse von großer Bedeutung sind. Dazu gehören geeignete Sammelmedien für die Probenahme, die Partikelgröße sowie die Zusammensetzung des zu untersuchenden Probenmaterials sowie ggf. dessen Inhaltsstoffe. Für die Probenaufbereitung spielt das verwendete Aufschluss- oder Extraktionsmittel, die Temperatur sowie die Dauer des Probenaufschlusses bzw. der -extraktion eine wesentliche Rolle.

2.2.1 Sammelmedien

Metallhaltige Stäube werden in der Regel auf Filtern gesammelt. Wegen der teilweise sehr niedrigen Grenzwerte einiger Metalle sind bevorzugt Filter einzusetzen, die keine oder möglichst niedrige und konstante Blindwerte aufweisen. Erfahrungen haben gezeigt, dass Blindwertkonzentrationen chargenabhängig sind, weshalb ein Prüfzeugnis über relevante Inhaltstoffe der Filter vorliegen sollte (z. B. vom Hersteller oder Händler). Das Prüfzeugnis sollte Informationen über die Höhe der Metallgehalte und deren Bandbreite aufweisen. Es wird empfohlen im Rahmen einer Messreihe ausschließlich Filter einer Charge zu verwenden.

Die Filtergröße hat einen wesentlichen Einfluss auf die Durchführung des Aufschlusses. Dies betrifft insbesondere das Volumen des Aufschlussmediums und die Größe der verwendeten Aufschlussgefäße. Filterteilungen sollten nicht vorgenommen werden, da im Allgemeinen die Homogenität der Staubbelegung nicht sichergestellt ist. Nachfolgend sind die üblicherweise verwendeten Sammelmedien und ihre Einsatzgebiete aufgeführt [6].

2.2.1.1 Cellulosenitrat/Celluloseacetat Membranfilter

Cellulosenitrat/Celluloseacetat Membranfilter weisen schwammartige, aber druckfeste Strukturen auf. Sie verhalten sich wie übereinanderliegende engmaschige Siebe, die eine Oberflächenabscheidung ermöglichen. Aufgrund ihres guten Rückhaltevermögens, auch im Bereich kleiner Partikelgrößen, eignen sie sich gut für die Probenahme von Stäuben.

Membranfilter sind für nachfolgende Analysen von Metallen im Staub sehr gut geeignet, da sie sehr geringe Blindwerte aufweisen und durch Säuren gut aufzuschließen sind.

Trotzdem können Blindwerte auch bei Membranfiltern nicht vernachlässigt werden. Blindwerte sind auf die Verwendung natürlicher, bereits kontaminierter Cellulose bei der Herstellung der Filtermaterialien zurückzuführen. Bei sehr empfindlichen Analysemethoden können diese den Nachweis kleiner Konzentrationen stören. Eine regelmäßige Kontrolle der Blindwerte ist auch bei Membranfiltern unerlässlich.

2.2.1.2 Quarzglasfaserfilter

Quarzglasfaserfilter als Tiefenfilter sind Vliese aus Quarzglas. Aufgrund ihres guten Rückhaltevermögens eignen sie sich gut für die Probenahme von Stäuben.

Für die Untersuchung von Stäuben auf metallische Inhaltsstoffe sind sie aufgrund ihrer überaus niedrigen und relativ konstanten Blindwerte wesentlich besser geeignet als Glasfaserfilter. Jedoch können auch hier lösliche silikatische Anteile die Analyse bei Einsatz der empfindlichen Analysetechniken stören.

2.2.1.3 Glasfaserfilter

Glasfaserfilter als Tiefenfilter sind Vliese aus Borosilikatglas. Aufgrund ihres guten Rückhaltevermögens eignen sie sich gut für die Probenahme von Stäuben.

Nachteilig können sich die hohen und oft schwankenden Blindwerte dieses Filtermaterials auf die Analyse von Metallen im Staub auswirken. Für die Bestimmung von Zink und Eisen sind diese Filter nicht oder nur bedingt geeignet, weil die stark schwankenden Blindwerte zu hohen Bestimmungsgrenzen führen. Ebenso treten bei der Bestimmung von Aluminium, Calcium und Barium Probleme auf. Desgleichen sind die mittlerweile erhältlichen bindemittelfreien und blindwertreduzierten Glasfaserfilter aus Borosilikat bei Anwendung empfindlicher Analysemethoden (ET-AAS, ICP-MS) weniger geeignet.

2.2.1.4 Fluorkunststofffilter

Fluorkunststofffilter sind Membranfilter aus Fluorpolymeren (z. B. PTFE). Sie weisen eine hohe chemische und thermische Beständigkeit auf und werden durch übliche Aufschlussmittel nicht gelöst.

Ihre Blindwertkonzentrationen sind gering, jedoch muss der Einsatz dieses Filtermaterials vorab überprüft werden, da auch geringe Metallgehalte vorhanden sein können. Weiterhin muss der höhere Strömungswiderstand dieses Filtermaterials berücksichtigt werden.

2.2.1.5 Weitere Filtermaterialien

Des Weiteren können auch andere Filtermaterialien eingesetzt werden, z. B. Polycarbonat- oder Polyvinylchlorid (PVC)-Filter. Polycarbonatfilter weisen insbesondere eine sehr gute chemische Beständigkeit auf.

2.2.1.6 Polyurethanschäume

Polyurethanschäume (PU-Schäume) können in verschiedenen Porenweiten hergestellt werden und eignen sich zur fraktionierenden Sammlung von Partikeln [7, 8].

Da PU-Schäume, bedingt durch den Herstellungsprozess, viele Verunreinigungen durch Hilfskomponenten (z. B. zinnorganische Verbindungen) enthalten können, ist eine Vorreinigung des Materials entscheidend für die Reduzierung von Blindwerten. Störend kann sich auch die eingeschränkte Löslichkeit des Materials beim Aufschluss auswirken.

2.2.2 Partikelgröße

Der Partikelgrößenbereich ist in der Regel durch die Grenzwertsetzung eindeutig festgelegt (eintembare, alveolengängige Fraktion) und die nach dieser Maßgabe zu wählende Probenahmetechnik vorgegeben.

2.2.3 Inhaltsstoffe im gesammelten Staub

In der Regel ist die stoffliche Zusammensetzung einer Staubprobe unbekannt. Je nach Herkunft der Probe können beispielsweise silikathaltige oder organische Begleitkomponenten den Aufschluss und die anschließende Analytik stören. Darüber hinaus können einige Elemente bei der Probenaufbereitung schwerlösliche Verbindungen, wie z. B. AgCl , SnO_2 oder Wolframate bilden. Andere Elemente – wie beispielsweise Selen – sind flüchtig oder bilden flüchtige Verbindungen während des Aufschlusses, so dass ein Abdampfen des Lösemittels bei der Probenaufbereitung verhindert werden muss.

2.2.4 Aufschluss- bzw. Extraktionsmittel

Bei der Auswahl von Aufschluss- bzw. Extraktionsmittel ist darauf zu achten, dass diese mit den zu analysierenden Staubinhaltsstoffen keine schwerlöslichen Verbindungen bilden. Häufig eingesetzte Säuren sind HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 oder Gemische daraus. Die verwendeten Aufschluss- bzw. Extraktionsmittel sollten ultra-rein (metallarm) und vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert sein.

2.2.5 Temperatur und Behandlungsdauer

Gegenwärtig sind zwei Aufschlusstechniken gebräuchlich.

- Offene Aufschlüsse mit wässrigen Säuren/Säuremischungen. In einigen Fällen werden diese Aufschlüsse unter Rückfluss durchgeführt.
- Mikrowellendruckaufschlüsse mit wässrigen Säuren/Säuremischungen, die unter Druck erhitzt werden.

Zu beachten gilt, dass ein offener Aufschluss niedrigere Temperaturen als ein Mikrowellendruckaufschluss erreicht und somit eine längere Behandlungsdauer erforderlich ist. Die Höhe der Aufschluss-Temperatur ist entscheidend für einen möglichst vollständigen Aufschluss.

3 Geräte, Analysetechniken und Chemikalien

3.1 Geräte und Hilfsmittel für Aufschlüsse

Nachfolgend sind Geräte und Hilfsmittel für Aufschlüsse von Metallen und Metallverbindungen in Staubproben aufgeführt. Für die Aufschlüsse sollten inerte Materialien verwendet werden, die möglichst metallfrei sind; ggfs. ist eine geeignete Reinigung vor dem Gebrauch durchzuführen.

3.1.1 Offener Aufschluss

- Heizblock-Thermostat aus Metall oder Graphit mit Zeit-/Temperatur-Regelung
- Aufschlussgefäße bevorzugt aus Quarzglas (siehe Tabelle 9) oder vergleichbarer Qualität entsprechend den Anforderungen der DIN 12353 [9] an Reaktionsgefäße
- Luftkühler bevorzugt aus Quarzglas mit Normaußen- und Norminnenschliffen zum Aufsatz auf Aufschlussgefäße oder vergleichbarer Qualität entsprechend den Anforderungen der DIN 12353 [9] und DIN 12242 [10]
- Siedestäbe bevorzugt aus Quarzglas mit auswechselbaren Endstücken (z. B. PTFE-Schlauch)

3.1.2 Mikrowellendruckaufschluss

- Mikrowellendruckaufschlussystem
- Geeignete Aufschlussgefäße für die Mikrowelle beispielsweise aus Quarzglas oder PTFE

3.1.3 Suspensionsverfahren

- Reagenzglasschüttler, variable Drehzahleinstellung bis ca. 1.500 U/min
- Geeignete Aufschlussgefäße, beispielsweise aus Quarzglas

3.2 Analysetechniken

Für die Analyse von Metallen und/oder ihren Verbindungen kommen spektrometrische Analysenverfahren (Tabelle 1) zum Einsatz. Elektrochemische Analysenverfahren spielen im Rahmen dieser Methodensammlung keine Rolle.

Zu den spektrometrischen Verfahren gehört die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), die zur quantitativen Einzelementbestimmung von Metallen und Halbmetallen eingesetzt wird. Je nach Art der Atomisierungsquelle wird in Flammen-, Graphitrohr-, Hydrid- und Kaltdampftechnik unterschieden. Als atomspektrometrische Verfahren kommen heutzutage zunehmend induktiv gekoppelte Plasmen (ICP), als ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie) oder ICP-MS (Massenspektrometrie) zum Einsatz. Die ICP-Technik ist ein Multielementverfahren. Dabei wird üblicherweise ein Aerosol der aufgeschlossenen Probe in ein Argonplasma überführt

und angeregt. Bei dem ICP-OES Verfahren emittieren die angeregten Atome der in der Probe enthaltenen Elemente eine charakteristische elektromagnetische Strahlung. Bei dem ICP-MS Verfahren werden die Elementionen in ein Massenspektrometer gelenkt, die dort entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert werden. Das Multielementverfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein zerstörungsfreies Verfahren, das auf Anregung der Elementionen durch Röntgenstrahlung basiert.

Tab. 1 Häufig eingesetzte Analysetechniken zur Metallbestimmung bei Arbeitsplatzmessungen

Messprinzip	Analysetechnik
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	Flammen- (F-AAS) Graphitrohrfentechnik (GF-AAS bzw. ET-AAS*) Hydridtechnik Kaldampftechnik
ICP-Techniken	Atomemissionsspektrometrie (AES), induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) Massenspektrometrie (MS), induktiv gekoppeltes Plasma mit massenspektrometrischer Detektion (ICP-MS)
Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS)	
Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	Energiedispersiv Wellenlängendispersiv Totalreflektierend

* ET-AAS: elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie

Neben der Verwendung von inerten Produkten und Materialien bei der Probenaufbereitung sollte auch die gesamte Probeneinführung aus inerten Materialien bestehen, bzw. dem/den zu analysierenden Element/Elementen angepasst sein, um Kontaminationen zu vermeiden.

Bei allen hier aufgeführten Analysetechniken wird der Elementgehalt des entsprechenden Metalls bestimmt. Mit Hilfe photometrischer, ionenchromatographischer oder flüssigchromatographischer Analysenverfahren können auch elementspezifische Analysen vorgenommen werden, wie z. B. die Speziation von Chrom(VI)-Verbindungen [11]. Die Speziesanalytik wird in einem gesonderten Kapitel vorgestellt.

3.3 Chemikalien

Für einen Aufschluss sind ausschließlich chargenabhängig zertifizierte Chemikalien zu verwenden. Die Gehalte der einzusetzenden Analysenstandards für die Kalibrierung und Qualitätssicherung müssen gegenüber Standardreferenzmaterialien rückführbar zertifiziert sein (siehe Tabelle 10 im Anhang). Bei Verwendung han-

delsüblicher Standardlösungen sind das Verfallsdatum bzw. die empfohlene Verwendungsdauer des Herstellers einzuhalten.

- Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25°C), metall- und insbesondere bor- und alkaliarm
- Salpetersäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B.: 65%ige Salpetersäure, Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt
- Salpetersäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B.: 70%ige Salpetersäure, ULTREX II Ultrapure Reagent, J. T. Baker, Phillipsburg, USA
- Salzsäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert; z. B.: 30%ige Salzsäure, Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt
- Salzsäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert; z. B.: 36%ige Salzsäure, ULTREX II Ultrapure Reagent, J. T. Baker, Phillipsburg, USA
- Aceton, p.A., z. B. EMSURE® ACS, Merck KGaA, Darmstadt

Üblicherweise werden als interne Standards bei ICP-MS-Verfahren Elementstandards seltener Erden wie z. B. Scandium, Yttrium und Terbium verwendet, weil diese Metalle an Arbeitsplätzen in der Regel eine untergeordnete Rolle spielen. Für die XRF-Analyse eignen sich als interne Standards z. B. Gallium oder Rubidium. Für die simultane analytische Bestimmung mittels ICP-OES oder ICP-MS werden in der Regel Mehrelement-Standardlösungen verwendet.

Für die Kalibrierung von AAS-Analysenverfahren können geeignete Einzelelement-Standardlösungen eingesetzt werden.

4 Aufbereitungsverfahren für Stäube zur Bestimmung „löslicher Metallverbindungen“

Die im Folgenden beschriebenen Aufbereitungsverfahren sind für die Bestimmung solcher Metalle und Metallverbindungen geeignet, deren Grenzwerte an den Begriff „löslich“ gekoppelt sind (Tabelle 2). Für den Begriff „lösliche Verbindungen“ gibt es keine klare und einheitliche Definition. In der Regel werden „lösliche Metallverbindungen“ durch die – in Messverfahren beschriebenen – spezifischen Extraktionsmittel und -bedingungen definiert [12]. Als Extraktionsmittel wird verdünnte Salzsäure empfohlen [13]. Bei Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel ist es durch anwesende Begleitstoffe im gesammelten Staub möglich, dass physikalisch-chemische Eigenschaften (z. B. pH-Wert und Redoxpotential der resultierenden Lösungen) starken Schwankungen unterliegen. Dies führt unter Umständen zu Veränderungen im Lösungsverhalten identischer Metallverbindungen und bedingt dadurch Streuungen der Messergebnisse.

Durch die Verwendung von verdünnter Salzsäure lassen sich diese Probleme umgehen, da die meisten Metallchloride leicht löslich sind.

Tab. 2 Grenzwerte löslicher Metalle in Stäuben

Stoff	Grenzwert (E-Fraktion) [mg/m ³]	
	MAK- und BAT-Werte-Liste [14]	TRGS 900 [2]
Bariumverbindungen, lösliche (außer Bariumoxid und Bariumhydroxid) (als Ba berechnet)	0,5	0,5

Auch die Verwendung von Pufferlösungen oder synthetischen Körperflüssigkeiten kann aufgrund vielfältiger Probleme für die Aufbereitung von Stäuben für die tägliche Praxis nicht empfohlen werden, da bei Verwendung dieser Extraktionsmittel häufig lange Behandlungsdauern erforderlich sind [13].

4.1 Bestimmung löslicher Metallverbindungen mittels offenem Aufschluss

Für lösliche Metalle/Metalloide und ihre Verbindungen sind die nachfolgend beschriebenen Verfahren anwendbar.

Der beaufschlagte Filter wird in das Aufschlussgefäß überführt. Danach wird der Filter mit der empfohlenen Menge an Aufschlussgemisch überschichtet, wobei das zuzugebende Volumen von den gewählten Probenahmebedingungen (siehe Tabelle 3) abhängig ist. Zudem ist darauf zu achten, dass der belegte Filter vollständig mit Aufschlussmittel bedeckt ist. Das Aufschlussgefäß wird mit einem Siedestab und Luftkühler (ca. 40 cm Länge) versehen und danach in einem – mit entsprechenden Bohrungen ausgestatteten – thermostatisierbaren Heizblock für zwei Stunden unter Rückfluss gehalten (Blocktemperatur ca. 125 °C). Nach Abkühlung und Sedimentation des Rückstandes wird das Volumen abgelesen und aus der überstehenden Lösung analysiert. Bei nicht vollständiger Sedimentation wird vor der Analyse ein aliquoter Teil der Lösung filtriert. Je nach apparativer Ausstattung kann die hier beschriebene Vorgehensweise modifiziert werden. Die Arbeitsbedingungen für die Bestimmung löslicher Metallverbindungen mittels Aufschluss sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3 Arbeitsbedingungen zur Bestimmung löslicher Verbindungen

Parameter	Arbeitsbedingungen		
	Filterdurchmesser bis 37 mm	Filterdurchmesser bis 70 mm	Filterdurchmesser bis 150 mm
Aufschlussmittel	0,1 M Salzsäure		
Volumen an Aufschlussmittel	20 mL	40 mL	80 mL
Druck	Normaldruck	Normaldruck	Normaldruck
Temperatur	Siedetemperatur	Siedetemperatur	Siedetemperatur
Behandlungsdauer*	2 h	2 h	2 h

Tab. 3 (Fortsetzung)

Parameter	Arbeitsbedingungen		
	Filterdurchmesser bis 37 mm	Filterdurchmesser bis 70 mm	Filterdurchmesser bis 150 mm
Aufschlussgefäß	graduierte Aufschlusszylinder mit Norminnenschliff, aufgesetztem Kühler und Siedestäbchen		
	Volumen: 25 mL	Volumen: 50 mL	Volumen: 100 mL
	Graduierung: 0,2 mL	Graduierung: 0,5 mL	Graduierung: 0,5 mL
	Teilung	Teilung	Teilung
	Schliff: NS 19/26	Schliff: NS 19/26	Schliff: NS 29/32

* die Behandlungsdauer kann verkürzt werden, wenn nachgewiesen wird, dass vergleichbare Resultate ermittelt werden

5 Aufbereitungsverfahren für Stäube zur Bestimmung des „Gesamtmetallgehalts“

Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Aufbereitungsverfahren sollen der Bestimmung solcher Metalle und Metallverbindungen vorausgehen, deren Grenzwerte sich auf den Gesamtmetallgehalt im Staub beziehen.

Vorgestellt werden verschiedene Aufbereitungsverfahren, mit denen der Gesamtmetallgehalt in Staubproben bestimmt werden kann. Die verschiedenen Verfahren wurden in Projekten erarbeitet, vergleichend geprüft und schließlich bewertet. Alle aufgeführten Aufschlussverfahren liefern vergleichbare Ergebnisse und sind für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes geeignet. Die Eignung der Aufbereitungsverfahren für verschiedene Metalle und Metallverbindungen ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tab. 4 Eignung der Aufbereitungsverfahren

Element	Offener Aufschluss	Mikrowellendruckaufschluss	Suspensionsverfahren*
Aluminium	+	+	+
Antimon	+	–	–
Arsen	+	+	–
Barium	+	+	–
Beryllium	+	+	–
Blei	+	+	+
Bor	+	+	–
Cadmium	+	+	–
Chrom	+	+	+
Cobalt	+	+	+

Tab. 4 (Fortsetzung)

Element	Offener Aufschluss	Mikrowellendruckaufschluss	Suspensionsverfahren*
Eisen	+	+	+
Indium	+	+	–
Kupfer	+	+	+
Mangan	+	+	+
Molybdän	+	+	+
Nickel	+	+	+
Selen	+	+	+
Tellur	+	+	–
Thallium	+	+	+
Titan	+	+	+
Vanadium	+	+	+
Yttrium	+	+	+
Zink	+	+	+

Für einzelne Verbindungen dieser Elemente sind diese Verfahren nicht ausreichend, z. B. Al_2O_3 , TiO_2 und VC.

* Mit Hilfe des Suspensionsverfahrens und der analytischen Bestimmung von Metallen mittels TXRF können unter den in Abschnitt 5.4 angegebenen Bedingungen weitere Elemente quantitativ bestimmt werden. Zu diesen gehören Ag, Au, Ba, Bi, Ge, Hf, Nb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sr, Ta, Sn, W und Zr.

In der Praxis haben sich verhältnismäßig kurze Behandlungsdauern bei höherer Temperatur – eventuell druck- und mikrowellenunterstützt – bewährt. Mögliche Störungen durch weitere Inhaltsstoffe des Staubes lassen sich auf diese Weise leichter beseitigen.

Der in diesem Kapitel beschriebene Einsatz konzentrierter Säuren/Säurelösungen führt zu viskosen Lösungen. Für die analytische Bestimmung des Metallgehaltes (z. B. mittels AAS oder ICP-MS) sind die Analysenproben entsprechend zu verdünnen. Der Grad der Verdünnung ist vom Analysengerät sowie dem Analysenverfahren abhängig.

Durch die Probenaufschlussverfahren werden die in den Staubproben zu analysierenden Elemente in lösliche Salze überführt, wobei die anwesende Matrix weitgehend zerstört wird. In Abhängigkeit der Stäube und den darin zu bestimmenden Metallen werden verschiedene Aufschlüsse eingesetzt. In den folgenden Abschnitten werden die Konventionen für die Aufschlussverfahren vorgestellt. Der offene Aufschluss und der Mikrowellendruckaufschluss können als gleichwertige Verfahren eingesetzt werden. In Kombination mit TXRF hat sich ein Verfahren mittels Suspension als geeignet erwiesen. Dieses wird in Abschnitt 5.4 näher beschrieben.

5.1 Offene Aufschlussverfahren

Beim offenen Aufschluss wird ein Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure verwendet (siehe Tabelle 5). Salpetersäure wird dabei wegen ihrer guten Lösungseigenschaften und ihrer oxidativen Wirkung eingesetzt, während die Salzsäure als Lösungsvermittler dient. Für die in Tabelle 4 aufgeführten Metalle/Metalloide und ihrer Verbindungen ist das hier beschriebene Verfahren anwendbar.

5.1.1 Probenaufbereitung für den offenen Aufschluss

Der beaufschlagte Filter wird in das Aufschlussgefäß überführt. Anschließend wird der Filter mit der empfohlenen Menge an Aufschlussgemisch überschichtet, wobei die zuzugebende Menge abhängig ist von den gewählten Probenahmebedingungen (siehe Tabelle 5). Dabei ist darauf zu achten, dass der belegte Filter vollständig mit Aufschlussmittel bedeckt ist. Das Aufschlussgefäß wird mit einem Siedestab und Luftkühler (Länge ca. 40 cm) versehen und danach in einem mit entsprechenden Bohrungen ausgestatteten thermostatisierbaren Heizblock für zwei Stunden unter Rückfluss gehalten (Blocktemperatur ca. 125 °C). Nach Abkühlung wird vorsichtig über den Kühler Reinstwasser in das Aufschlussgefäß zugegeben und nochmals erhitzt. Nach erneutem Abkühlen der Probenaufschlusslösung wird das Volumen abgelesen. Alternativ dazu kann die Probenaufschlusslösung nach dem zweistündigen Erhitzen auch in einen geeigneten Messkolben (z. B. 20-mL-Messkolben) überführt werden, ggf. wird mit Reinstwasser nachgespült und danach der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Anschließend wird die Probelösung nochmals homogenisiert. Vor der Analyse ist in der Regel ein weiterer Verdünnungsschritt erforderlich. Die Verdünnung ist abhängig vom eingesetzten Analysenverfahren und der gewählten Messmethode.

5.1.2 Arbeitsbedingungen für den offenen Aufschluss

In Tabelle 5 sind die Arbeitsbedingungen für die Aufbereitung der Stäube mittels offenem Aufschluss aufgeführt.

Tab. 5 Arbeitsbedingungen für das offene Aufschlussverfahren

Parameter	Arbeitsbedingungen		
	Filterdurchmesser bis 37 mm	Filterdurchmesser bis 70 mm	Filterdurchmesser bis 150 mm
Aufschlussmittel	2 Vol.-Teile Salpetersäure (≥ 65 %) u. 1 Vol.-Teil Salzsäure (25 %)		
Volumen an Aufschlussmittel	10 mL	20 mL	40 mL
Zusatz an Reinstwasser nach dem Aufschluss	10 mL	20 mL	40 mL
Druck	Normaldruck	Normaldruck	Normaldruck

Tab. 5 (Fortsetzung)

Parameter	Arbeitsbedingungen		
	Filterdurchmesser bis 37 mm	Filterdurchmesser bis 70 mm	Filterdurchmesser bis 150 mm
Temperatur	Siedetemperatur	Siedetemperatur	Siedetemperatur
Behandlungsdauer*	2 h	2 h	2 h
Aufschlussgefäß	graduierte Aufschlusszylinder mit Norminnenschliff, aufgesetztem Kühler und Siedestäbchen		
	Volumen: 25 mL	Volumen: 50 mL	Volumen: 100 mL
	Graduierung: 0,2 mL Teilung	Graduierung: 0,5 mL Teilung	Graduierung: 0,5 mL Teilung
	Schliff: NS 19/26	Schliff: NS 19/26	Schliff: NS 29/32

* die Behandlungsdauer kann verkürzt werden, wenn nachgewiesen wird, dass vergleichbare Resultate ermittelt werden.

Je nach apparativer Ausstattung kann die in diesem Abschnitt beschriebene Vorgehensweise modifiziert werden.

Bei Verwendung offener Aufschlussverfahren ist darauf zu achten, dass einige Metalle leicht flüchtige Verbindungen bilden können, was zu Minderbefunden führt.

5.2 Mikrowellendruckaufschluss

Alternativ zum offenen Aufschlussverfahren kann ein Mikrowellendruckaufschluss durchgeführt werden. Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein geschlossenes System, in dem Temperatur und Zeit variabel gewählt werden können.

In Tabelle 4 sind für den Mikrowellendruckaufschluss geeignete Metalle/Metalloide und ihre Verbindungen aufgeführt.

Anmerkung:

Aufgrund der Dimension handelsüblicher Aufschlussgefäße ist es empfehlenswert, lediglich Filter bis zu einem Durchmesser von 70 mm aufzuschließen.

Cellulosenitrat/-acetat Filter mit einem Durchmesser > 70 mm lassen sich nur unter besonderer Vorsicht aufschließen. Die resultierende Masse an Filtermaterial im Aufschlussgefäß kann zu sehr hohen Drücken im Mikrowellensystem führen, die einen erfolgreichen Mikrowellendruckaufschluss nicht garantieren. Aus sicherheitstechnischer Sicht ist eine Bearbeitung von Filtermaterialienmassen > 200 mg nicht empfehlenswert.

5.2.1 Probenaufbereitung für den Mikrowellendruckaufschluss

Der beaufschlagte Filter wird in das Aufschlussgefäß überführt. Anschließend wird der Filter mit der empfohlenen Menge an Aufschlusslösung versetzt. Nach dem Aufschluss wird die Probe quantitativ in einen geeigneten Messkolben (z. B. 25 mL) überführt und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Falls notwendig wird die

Probe filtriert, verdünnt und dem Analysengerät zugeführt. Die Verdünnung ist dabei abhängig vom eingesetzten Analysenverfahren und der gewählten Messmethode.

5.2.2 Arbeitsbedingungen für den Mikrowellendruckaufschluss

In Tabelle 6 sind die Arbeitsbedingungen für die Aufbereitung mittels Mikrowellendruckaufschluss bei den hier durchgeführten Vergleichsversuchen aufgeführt.

Tab. 6 Arbeitsbedingungen für das Mikrowellendruckaufschlussverfahren

Parameter	Arbeitsbedingungen
	Filterdurchmesser bis 70 mm
Aufschlussmittel	Salpetersäure ($\geq 65\%$)
Volumen an Aufschlussmittel	10 mL
Zusatz an Reinstwasser nach dem Aufschluss	auf 25 mL auffüllen
Leistung	1100 Watt
Temperatur	max. 240 °C
Behandlungsdauer	1 h (davon z. B. 15 min bei 0,5 bar/s Druckanstieg)
Aufschlussgefäß	Mikrowellendruckaufschlussgefäße aus PTFE

Vergleichbare Programme, deren Einsatzfähigkeit vorher überprüft wurde, können ebenfalls verwendet werden.

5.3 Vergleich von offenem Aufschluss und Mikrowellendruckaufschluss

Im Rahmen eines Ringversuchs wurde die Vergleichbarkeit von offenen Aufschlussverfahren und Mikrowellendruckaufschlussverfahren überprüft. Die Überprüfung erfolgte in verschiedenen Laboratorien von Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der DFG (MAK-Kommission) [15].

Bei der Prüfung wurden verschiedene abgelagerte Stäube an realen Arbeitsplätzen gesammelt und weiter aufbereitet. Von den gesammelten Stäuben wurden zwei Stäube für den Ringversuch ausgewählt und homogenisiert. Dazu wurden die Stäube gemörsert, auf eine Partikelgröße $< 100\ \mu\text{m}$ gesiebt und anschließend die im Staub enthaltenen Metalle qualitativ und quantitativ bestimmt [16].

Die Untersuchungen der teilnehmenden Laboratorien sollten so nah wie möglich an der Fragestellung von echten Aufschlüssen für Arbeitsplatzproben angelehnt sein. Dazu wurde neben den Staubproben jeweils ein Membranfilter (Blindwert) entsprechend den Analysenproben mit aufbereitet. Zur Analyse ausgewählt wurden neun Metalle und zwar Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Blei und Zink. Insgesamt wurden zehn Versuche unter Einbeziehung der hier beschriebenen

Konventionsaufschlüsse sowie weiterer offener und Mikrowellendruckaufschlüsse durchgeführt [15]. Die Ergebnisse zeigen für die meisten der zu analysierenden Metalle eine gute Übereinstimmung. Eine Ausnahme bilden die Metalle Antimon, Zinn und Wolfram, siehe dazu Tabelle 4. Als Fazit kann geschlossen werden, dass sich der Mikrowellendruckaufschluss als gleichwertiger Aufschluss zur Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben eignet.

Des Weiteren können Aufschlussverfahren eingesetzt werden, deren Parameter von den hier angegebenen abweichen, sofern das Verfahren überprüft wurde und vergleichbare Ergebnisse liefert.

Die Ergebnisse der Publikation [15] zeigen auch, dass andere Aufschlussverfahren zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

5.4 Suspensionsverfahren

Alternativ zum offenen und Mikrowellendruckaufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes kann auch das Suspensionsverfahren eingesetzt werden. Hierbei wird der auf einem Cellulosenitratfilter gesammelte Staub mit Aceton in eine Suspension überführt. Für die in Tabelle 4 entsprechend gekennzeichneten Metalle/Metalloide und ihre Verbindungen ist das Suspensionsverfahren geeignet. Die quantitative Analyse erfolgt anschließend mittels total reflektierender Röntgenfluoreszenz (TXRF).

Weitere Metalle/Metalloide können unter den in Abschnitt 5.4.2 angegebenen Bedingungen quantitativ bestimmt werden. Zu diesen gehören die Metalle Silber, Gold, Barium, Bismut, Germanium, Hafnium, Niob, Palladium, Platin, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Strontium, Tantal, Zinn, Wolfram und Zirkonium.

5.4.1 Probenaufbereitung für das Verfahren mittels Suspension

Der beaufschlagte Filter wird in ein Aufschlussgefäß aus Quarzglas überführt. Zunächst werden interne Standards und anschließend Aceton als Dispergierungsmittel zugegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass der belegte Filter vollständig bedeckt ist. Das Probenaufschlussgefäß wird mit einem Quarzglasschliffstopfen verschlossen und für 30 Minuten auf einem Laborschüttler geschüttelt. Durch das kontinuierliche Schütteln der Probelösung wird der Staub im Schwebезustand gehalten und kann so auf Quarzglasprobenträger (Blindwert geprüft) aufgetragen werden. Dazu werden auf fünf Probenträger jeweils 3 µL Probensuspension pipettiert, wobei das Aceton durch seinen hohen Dampfdruck bereits beim Auftragen der Proben auf dem Quarzglasprobenträger verdunstet. Neben den Staubproben wird jeweils ein Filter (Blindwert) entsprechend den Analysenproben mit aufbereitet und analysiert.

5.4.2 Arbeitsbedingungen für das Verfahren mittels Suspension

In Tabelle 7 sind die Arbeitsbedingungen für die Aufbereitung mittels Suspensionsverfahren aufgeführt.

Tab. 7 Arbeitsbedingungen für das Suspensionsverfahren

Parameter	Arbeitsbedingungen		
	Filterdurchmesser bis 37 mm	Filterdurchmesser bis 70 mm	Filterdurchmesser bis 150 mm
Dispergierungsmittel	Aceton p.A.	Aceton p.A.	Aceton p.A.
Volumen an Dispergierungsmittel	2 mL	6 mL	20 mL
Interner Standard	Gallium (1000 mg/L)	40 µL	80 µL
	Rubidium (1000 mg/L)	20 µL	40 µL
Behandlungsdauer	30 min im Reagenzglasschüttler		
Aufschlussgefäß	graduierte Aufschlussgefäße mit Normminnenschliff		
	Volumen: 10 mL	Volumen: 10 mL	Volumen: 50 mL
	Graduierung: 0,1 mL Teilung	Graduierung: 0,1 mL Teilung	Graduierung: 0,5 mL Teilung
	Schliff: NS 14,5/20	Schliff: NS 14,5/20	Schliff: NS 29/32

6 Hinweise zu den beschriebenen Aufschlussverfahren

Die hier beschriebenen Aufschlussverfahren sind Konventionsverfahren. Die Erfahrung zeigt, dass für die Mehrzahl der Problemstellungen übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Auch im Hinblick auf den erforderlichen Aufwand für die Probenaufbereitung haben sich die Vorgehensweisen bewährt. Für die Reproduzierbarkeit der Messwerte ist eine weitgehende Standardisierung der Aufbereitung von Vorteil. In einem Ringversuch [16] wurden neben den hier aufgeführten Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes auch Verfahren mit anderen Säuren/Säuregemischen (Salzsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Flusssäure) durchgeführt. Dabei wurden die Volumina, Konzentrationen und Mischungsverhältnisse variiert. Bei den Versuchen zeigte sich, dass vor allem die Konzentration des Aufschlussmediums sowie die Aufschluss-temperatur und die Dauer des Aufschlusses von entscheidender Bedeutung waren. Ferner haben weitere Ringversuche [17] gezeigt, dass sich die Richtigkeit der Analyse-ergebnisse auch dann nicht signifikant von wesentlich aufwändigeren Verfahren unter-scheidet, wenn der abgeschiedene Staub nicht vollständig in Lösung gebracht werden kann. Anzustreben sind jedoch immer optisch rückstandsfreie Lösungen.

Inwieweit die weitere Untersuchung eines Rückstandes für die Beurteilung der Expositionssituation am Arbeitsplatz zwingend notwendig ist, muss im Einzelfall entschieden werden. Bei speziellen Proben oder Analyten können erweiterte oder andersartige Aufschlussverfahren zu besseren Ergebnissen führen, insbesondere dann, wenn zusätzliche Informationen zur Zusammensetzung der Probe vorliegen.

So können die Säuren bzw. die Säuregemische (Salzsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Perchlorsäure) in Volumen, Konzentration und Mischungsverhältnis variiert werden. Für schwerlösliche Legierungsbestandteile können (mikrowellenunterstützte)

Druckaufschlüsse in geschlossenen Systemen bei höheren Temperaturen mit, für das Metall/Metalloid und seine Verbindungen, angepasstem Säuregemisch geeignet sein. Schmelzaufschlüsse und anschließendes Lösen des Schmelzkuchens sind für luftgetragene Stäube selten notwendig.

Die Dokumentation „Empfohlene Analysenverfahren für Arbeitsplatzmessungen“ (GA 13) [18] der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) liefert wertvolle Hinweise über Methoden zur quantitativen Untersuchung metallhaltiger Luftstäube. Mit Hilfe der beschriebenen Aufschluss- und Messverfahren wie z. B.: AAS, ICP-OES/ICP-MS oder XRF lassen sich nur die Elementgehalte der im Staub analysierten Metalle und Metallverbindungen nachweisen. Dies ist für die meisten Fragestellungen ausreichend, da sich viele Grenzwerte auf die Metallkonzentration (bezogen auf den Elementgehalt des entsprechenden Metalls) beziehen. Die aus toxikologischen Gründen häufig geforderte Differenzierung nach Verbindung der Metalle oder nach deren Oxidationsstufen (Speziesanalyse) ist vielfach durch die Analytik nicht zu leisten. In solchen Fällen wird im Sinne einer „*worst case*-Betrachtung“ empfohlen, die ermittelte Elementkonzentration in der Luft (nach Umrechnung mit dem entsprechenden stöchiometrischen Faktor) mit dem Grenzwert zu vergleichen. Soweit vorhanden, sollte jedoch auf anerkannte, spezifische Verfahren zurückgegriffen werden, z. B. Cr(VI) mittels UV/VIS oder IC oder Sb(III, V) mittels Hydridtechnik [11, 19].

7 Qualitätskontrolle

Das vollständige Messverfahren sollte einer regelmäßigen Qualitätskontrolle unterzogen werden. Dies kann in Form interner Qualitätssicherungsmaßnahmen oder durch die Teilnahme an Ringversuchen geschehen, bei denen staubbelegte Filter oder Stäube untersucht werden [20]. Die interne Qualitätssicherung kann durch wiederholte Analysen von zertifizierten Referenzmaterialien (Stäube) erfolgen. So können Präzision und Richtigkeit der Analysenmethode überprüft werden. Der Einfluss der Probenahme auf das Messergebnis bleibt dabei allerdings unberücksichtigt (siehe Kapitel 13 „Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen“ 2013).

Literatur

- [1] TRGS 910 Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen. GMBI 02/2014, S. 258-270 [Nr. 12], zuletzt geändert GMBI 06/2018, <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-910.html>
- [2] TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte. Ausgabe: Januar 2006 BArBl. Heft 1/2006 S. 41-55 zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2018, S. 542-545 vom 07.06.2018 [Nr. 28], <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-900.html>
- [3] GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>

2410 Air Monitoring Methods

- [4] Messung von Gefahrstoffen – IFA-Arbeitsmappe. Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen (Hrsg. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung – IFA) (2018). 6015: Aufschlussverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, Loseblatt-Ausgabe
- [5] Bock R (2001) Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, Wiley-VCH, Weinheim
- [6] Breuer D (2012) Analytical Performance Issues – Flow Resistance of Samplers for Personal Monitoring in Work Areas and Requirements for Sampling Pump Performance. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, Volume 9, Issue 2, D25-D32
- [7] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz (BIA) (2002) Porous foam aerosol sampling (PoFaS). Bericht zum EU-Projekt „Size selective personal air sampling using porous plastic foams“. Co-ordinator: BIA, Sankt Augustin
https://cordis.europa.eu/publication/rcn/1872_en.html
- [8] Möhlmann C, Aitken RJ., Kenny LC, Görner C, VuDuc T, Zambelli G (2003) Größenselektive personenbezogene Staubprobenahme: Verwendung offenporiger Schäume. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 63, Nr. 10: 413-416
- [9] DIN 12353 (1981) Kolben aus Quarzglas (Kieselglas) – Rundkolben, Stehkolben und Erlenmeyerkolben. Beuth-Verlag, Berlin
- [10] DIN 12242 Teil 1 (1980) Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen – Maße, Toleranzen. Beuth-Verlag, Berlin
- [11] DGUV Information 213-505 (2017) Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom, <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/213-505.pdf>
- [12] DIN EN 13890 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren. Brüssel. Beuth-Verlag, Berlin
- [13] Hahn JU (2000) Aufarbeitsverfahren zur analytischen Bestimmung löslicher Metallverbindungen. Ein pragmatischer Vorschlag. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 60, Nr. 6: 241-243, <https://publikationen.ifa.dguv.de/memo.aspx?PubNr=1256&Sprache=Deutsch>
- [14] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2018) MAK- und BAT-Werte-Liste 2018, Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 54, Wiley-VCH, Weinheim, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527818396>
- [15] Pitzke K, Gusbeth K, Hebisch R, Kirchner M, Schuh C, Schwank T, Sonnenburg R, Timm K, Breuer D (2018) Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben Teil 2: Ringversuch Teil 1, DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 78 Nr. 4, S. 138-151, https://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2018_028.pdf
- [16] Pitzke K, Breuer D, Hagemann C, Schwank T, Stolzenberg C (2018) Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben Teil 1: Machbarkeitsstudie im IFA. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 78 Nr. 1/2, S. 14-18, https://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2018_005.pdf
- [17] Breuer D (1997) Ringversuche für innerbetriebliche Messstellen Eine kurze Ergebnisübersicht der Ringversuche des Jahres 1996, BIA-Mitteilungen zur Arbeitsbereichsüberwachung in Betrieben (BAB-Info). Gefahrstoffe – Reinh. Luft 57, Nr. 7/8: 303-304, <https://publikationen.ifa.dguv.de/memo.aspx?PubNr=239>
- [18] Hebisch R und Poppek U (2008) Empfohlene Analysenverfahren für Arbeitsplatzmessungen. Dokumentation. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin – Gefährliche Arbeitsstoffe (GA 13), Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven

- [19] DGUV Information 213-529 (2007) Analysenverfahren zur Bestimmung von Antimontrioxid, <https://www.bgrci.de/fachwissen-portal/themenspektrum/gefährstoffe/gefährstoffanalytik/inhalte/dguv-informationen-213-5xx/dguv-information-213-529/>
- [20] Messung von Gefahrstoffen – IFA-Arbeitsmappe. Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen (Hrsg. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung – IFA) (2017) 1630/4: Ringversuch Metalle auf Filtern, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, Loseblatt-Ausgabe

Anhang

Tab. 8 Auflistung Metalle und Metallverbindungen mit Beurteilungsmaßstab

Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.
Arsenverbindungen (als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft [1])		
Arsin	232-066-3	7784-42-1
Bariumverbindungen, löslich (außer Bariumoxid und Bariumhydroxid)		
Beryllium und seine anorganischen Verbindungen		7440-41-7
Borsäure und Natriumborate	233-139-2	10043-35-3
Bortrifluorid	231-569-5	7637-07-2
Bortrifluorid-Dihydrat	231-569-5	13319-75-0
Cadmium und Cd-Verbindungen (als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft [1])		
Calciumcyanamid	205-861-8	156-62-7
Calciumdihydroxid	215-137-3	1305-62-0
Calciumoxid	215-138-9	1305-78-8
Calciumsulfat	231-900-3	7778-18-9
Chrom(VI)-Verbindungen		
Chrom und anorganische Chrom(II) und (III)-Verbindungen	231-157-5	7440-47-3
Cobalt und Cobaltverbindungen (als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft [1])		
Decaboran	241-711-8	17702-41-9
Dihydrogenselenid (Selenwasserstoff)	231-978-9	7783-07-5
Indium, Indiumoxid, Indiumhydroxid und Indiumphosphid (der AGW bezieht sich auf den Elementgehalt von Indium)		7440-74-6 1312-43-2 20661-21-6 bzw. 55326-87-9 22398-80-7

2412 Air Monitoring Methods

Tab. 8 (Fortsetzung)

Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.
Kaliumcyanid (als CN)	205-792-3	151-50-8
Kaliumhydroxid		
Lithiumhydrid	231-484-3	7580-67-8
Lithium und stärker reizenden Lithiumverbindungen (wie Lithiumamid, -hydrid, -hydroxid, -nitrid, -oxid, t-etrahydroaluminat, -tetrahydroborat)		
Lithiumverbindungen, anorganische, mit Ausnahme von Lithium und stärker reizenden Lithiumverbindungen		
Mangan und seine anorganischen Verbindungen	231-105-1	7439-96-5
Natriumazid	247-852-1	26628-22-8
Natrium-2-biphenylat	205-055-6	132-27-4
Natriumcyanid (als CN)	205-599-4	143-33-9
Natriumfluoracetat	200-548-2	62-74-8
Natriumhydroxid		1310-73-2
Natriumtrichloracetat		650-51-1
Nickelmetall	231-111-4	7440-02-0
Nickelverbindungen (als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft [1])		
Platin (Metall)	231-116-1	7440-06-4
Quecksilber	231-106-7	7439-97-6
Quecksilberverbindungen, anorganische		
Selen	231-957-4	7782-49-2
Selenverbindungen, anorganische		
Silber	231-131-3	7440-22-4
Silberverbindungen, anorganische		
Tetraethylblei	201-075-4	78-00-2
Tetraethylorthosilikat (TEOS)	201-083-8	78-10-4
Tetramethylblei	200-897-0	75-74-1
Vanadiumverbindungen, anorganische, 4+- und 5+-wertige (z. B. Divanadiumpentaoxid)	z. B. 215-239-8	z. B. 1314-62-1
Zinn(II)-Verbindungen, anorganische		
Zinn(IV)-Verbindungen, anorganische		
Zinnverbindungen, organische		
-n-Butylzinnverbindungen		
Mono-n-butylzinnverbindungen,		

Tab. 8 (Fortsetzung)

Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.
Di-n-butylzinnverbindungen, Tri-n-butylzinnverbindungen und Tetra-n-butylzinn	215-960-8	1461-25-2
-Methylzinnverbindungen Mono- und Dimethylzinnverbindungen mit Ausnahme der separat genannten		
Triisooctyl-2,2',2''-((methylstannylid)tris(thio))triacetat,	259-374-0	54849-38-6
Bis[methylzinndi(isooctylmercaptoacetat)]sulfid, Bis[methylzinndi(2-mercaptoethyloleat)]sulfid		59118-99-9
Diisooctyl-2,2'-((dimethylstannyl)bis(thio))diacetat,	247-862-6	26636-01-1
2-Ethylhexyl-10-ethyl-4,4-dimethyl-7-oxo-8-oxa-3,5-dithia- 4-stannatetradecanoat, Bis[dimethylzinn(isooctylmercapto-acetat)]sulfid, Bis[dimethylzinn(2-mercaptoethyloleat)]sulfid	260-829-0	57583-35-4
Trimethylzinnverbindungen und Tetramethylzinn	209-833-6	594-27-4
-n-Octylzinnverbindungen Mono-n-octylzinnverbindungen, Di-n-octylzinnverbindungen, Tri-n-octylzinnverbindungen und Tetra-n-octylzinn	222-733-7	3590-84-9
-Phenylzinnverbindungen Ziram (Zink bis(N,N-dimethyldithiocarbamat))	205-288-3	137-30-4
Zirkonium und wasserunlösliche Verbindungen	231-176-9	7440-67-7

Anmerkungen zu Tabelle 8

Lithiumverbindungen, anorganische, mit Ausnahme von Lithium und stärker reizenden Lithiumverbindungen

Der Begriff „stärker reizend“ wird in der TRGS 900 [2] nicht erläutert. Um welche Verbindungen es hier handeln könnte kann nur aus der MAK Begründung entnommen werden, dort werden Lithiumamid, -hydrid, -hydroxid, -nitrid, -oxid, -tetrahydroaluminat, -tetrahydroborat als Beispiele für stärker reizende Lithiumverbindungen genannt

Zirkonium und wasserunlösliche Verbindungen

Löslichkeit nicht definiert

2414 Air Monitoring Methods

Tab. 9 Beispiele für Filtermaterialien und Sammelphasen zur Staubprobenahme

Filtermaterialien	Typ	Hersteller/Anbieter
Cellulosenitratfilter	Typ 11301	Sartorius, 37079 Göttingen
	AE99	Whatman GmbH, 37586 Dassel
Celluloseacetatfilter	Typ 11104	Sartorius, 37079 Göttingen
Quarzfaserfilter	QM-A	Whatman GmbH, 37586 Dassel
	Quarz-Mikrofaserfilter T293	Sartorius, 37079 Göttingen
	Ederol T293	Binzer & Munktel Filter GmbH, 35088 Battenberg
	Quarz-Mikrofaserfilter MK 360	Binzer & Munktel Filter GmbH, 35088 Battenberg
Glasfaserfilter	MN 85/90 BF	Macherey & Nagel, 52313 Düren
Fluorkunststofffilter	Zefluor	Pall GmbH, 63303 Dreieich
Weitere Filtermaterialien	Polycarbonat	Nuclepore Filter Whatman GmbH, 37586 Dassel
	Polyvinylchlorid	
Polyurethanschaum	Bulpren S 31048	Eurofoam Deutschland GmbH Schaumstoffe, 65203 Wiesbaden
	Bulpren BF 38049	Eurofoam Deutschland GmbH Schaumstoffe, 65203 Wiesbaden

Tab. 10 Beispiele für geeignete Chemikalien und Chemikalienhersteller

Chemikalie	Typ	Hersteller
Salpetersäure	65 % Suprapur®	Merck KGaA, 64293 Darmstadt
	65 % für die Metallspurenanalyse	AppliChem GmbH, 64291 Darmstadt
	65 % ROTIPURAN®, p. a., ISO	Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe
	70 % ULTREX II Ultrapure Reagent	J. T. Baker, (Bezug über Fisher Scientific 58239 Schwerte)
Salzsäure	25 % ROTIPURAN®, p. a., ISO	Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe
	30 % Suprapur®	Merck KGaA, 64293 Darmstadt
	37 % zur Analyse, ACS, ISO	AppliChem GmbH, 64291 Darmstadt
	37 % ROTIPURAN®	Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe
	36 % ULTREX II Ultrapure Reagent	J. T. Baker, (Bezug über Fisher Scientific 58239 Schwerte)
Aceton	p.A. EMSURE®, ACS, ISO	Merck KGaA, 64293 Darmstadt
Standard	1000 mg Element Titrisol® ¹	Merck KGaA, 64293 Darmstadt
	ICP-Mehrelementstandardlösung, 1000 mg/L, CertiPUR® ^{1,3}	Merck KGaA, 64293 Darmstadt
	Multielement Solution, 10 mg/L ¹	Spex CertiPrep, Metuchen, USA
	Multielement Kalibrationsstandard, 10 mg/L ¹	PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau
	Element-Plasma-Standardlösung, 1000 mg/L Specpure® ^{1,2,3} (als Interner Standard z. B.: Sc, Y, Tb, Ga, Rb)	Alfa Aesar GmbH & Co KG, 76185 Karlsruhe
	ICP Quality Control Standard, 100 mg/L ³	Spex CertiPrep, Metuchen, USA
	Multielementqualitätskontrollstandard für ICP, 1 mg/L ³	VWR International GmbH, 64295 Darmstadt

¹ Verwendung als Kalibrationsstandard² Verwendung als Interner Standard³ Verwendung als Qualitätskontrollstandard