

# Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 2: Ringversuch Teil 1, DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“

K. Pitzke, K. Gusbeth, R. Hebisch, M. Kirchner, C. Schuh, T. Schwank, R. Sonnenburg, K. Timm, D. Breuer

**Zusammenfassung** Metallhaltige Stäube in der Luft an Arbeitsplätzen müssen überwacht und beurteilt werden können. Dazu wird der Staub auf Filtern abgeschieden, die enthaltenen Metalle werden aufgeschlossen und quantitativ analysiert. Dafür wurde ein neues Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren im IFA entwickelt. Um dieses Verfahren zu überprüfen und zu etablieren, hat das IFA einen Ringversuch initiiert, an dem sich erfahrene Laboratorien aus dem Kreis der DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ beteiligten. Zwei Stäube sollten nach dem bisherigen offenen Konventionaufschluss und, wenn technisch möglich, dem neuen Verfahren untersucht werden. Die Ergebnisse von 15 Aufschlussversuchen zeigen für die meisten Metalle gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse beider Aufschlussverfahren. Ausnahmen bilden beispielsweise Antimon, Zinn und Wolfram, für die das neue Verfahren ungeeignet ist. Grundsätzlich ist es jedoch für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben anwendbar und soll als gleichberechtigtes empfohlenes Verfahren veröffentlicht werden. Der Vergleich auch mit weiteren Aufschlussverfahren lieferte ebenfalls zufriedenstellende Resultate. Es zeigt sich jedoch, dass ein niedriger konzentriertes Aufschlussmedium sowie eine niedrigere Aufschlusstemperatur und -dauer zu geringeren Metallkonzentrationen führen kann.

## Project study: Comparison of digestion methods for the determination of the total metal content in dust samples – Part 2: Proficiency test, part 1, DFG-Air Analysis Work Group

**Abstract** It has to be possible to monitor and assess airborne dusts containing metals at workplaces. To this end, the dust is intercepted on filters, and the metals contained are digested and quantitatively analysed. Therefore, a new microwave pressurised digestion method has been developed. To test and establish this method, IFA has initiated a proficiency test in which experienced laboratories from the circle of the DFG

Dipl.-Chem. Katrin Pitzke, Krista Gusbeth, Tobias Schwank, M.Sc., Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Dr. rer. nat. Ralph Hebisch, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund.

Dr. rer. nat. Michael Kirchner, Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), Bochum.

Dr. rer. nat. Claudia Schuh, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), Mannheim.

Dr. rer. nat. Ralf Sonnenburg, Volkswagen AG, Wolfsburg.

Dr. rer. nat. Kurt Timm, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), Leuna.

Air Analyses Work Group have participated. Two dusts were investigated using the existing open conventional digestion method and, if technically possible, the new method. For most metals, the results of 15 digestion tests reveal good comparability of the results from both digestion methods. Exceptions to this include antimony, tin and tungsten, for which the new method is unsuitable. However, it is basically suitable for the determination of the total metal content in dust samples and is to be published as a recommended and mature method. The comparison with results of further digestion methods also yielded satisfactory results. However, it transpired that a digestion medium in a low concentration and low digestion temperature and duration can result in lower metal concentrations.

## 1 Einleitung

Für zahlreiche Metalle gibt es arbeitsmedizinisch-toxikologisch abgeleitete Grenzwerte [1] oder risikobasierte Beurteilungsmaßstäbe [2]. Bei der Beurteilung der Gefährdung an Arbeitsplätzen, an denen Metalle oder metallhaltige Stäube auftreten können, kommt daher der Messung des Metallgehaltes in der Luft eine grundlegende Bedeutung zu. Da die Metalle, von wenigen Ausnahmen abgesehen, im partikulären Anteil vorkommen, ist das Standardverfahren die Sammlung von Staub und Partikeln auf geeigneten Filtern. Die Probenahme kann sowohl stationär als auch personengetragen erfolgen. Die im abgeschiedenen Staub enthaltenen Metalle und Metallverbindungen können anschließend aufgeschlossen und quantitativ analysiert werden. Für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben sind in der Literatur verschiedene Aufschlussverfahren beschrieben. Die Gemeinsamkeit aller Verfahren ist der Einsatz von Säuren bzw. Säuremischungen bei erhöhter Temperatur, um die Metalle in Lösung zu bringen. Die zurzeit im Arbeitsschutz eingesetzten Konventionsverfahren zum Aufschluss metallhaltiger Stäube sind in der IFA-Arbeitsmappe [3] und MAK-Collection „Air Monitoring Methods“ [4; 5] beschrieben. Vermehrt kommen heute neben dem offenen Aufschlussverfahren auch mikrowellenunterstützte Druckaufschlussverfahren zum Einsatz. Hierzu wurde im IFA ein geeignetes Verfahren entwickelt, das vergleichbare Ergebnisse liefert [6].

Darüber hinaus erfordert die Etablierung des mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahrens als gleichberechtigtes Konventionsverfahren zum bisher verwendeten offenen Konventionaufschluss eine Überprüfung der Vergleichbarkeit durch verschiedene Laboratorien in einem Ringversuch. Er wurde mit Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission) durchgeführt: An diesem Ringversuch beteiligten sich die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), das Labor der Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), das analytische Labor Leuna (ALL) und das Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der

Tabelle 1. Charakterisierung ausgewählter Stäube mittels Aufschluss nach IFA-Arbeitsmappe/MAK-Collection (N = 6; Einwaage e = 12 mg, 10 ml HCl/HNO<sub>3</sub> (1 : 2) und quantitativer ICP-MSM; w: Massegehalte.

| Element | w in Massen-% für Staubprobe |        |
|---------|------------------------------|--------|
|         | S2                           | S6     |
| Cadmium | < BG                         | 0,0019 |
| Cobalt  | 3,5                          | 0,016  |
| Chrom   | 3,2                          | 0,10   |
| Kupfer  | 0,15                         | 0,58   |
| Eisen   | 69,5                         | 36,3   |
| Mangan  | 0,24                         | 0,20   |
| Nickel  | 0,30                         | 0,092  |
| Blei    | < BG                         | 0,28   |
| Zink    | < BG                         | 0,80   |

BG: Bestimmungsgrenze

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) und das Arbeitsschutzlabor der Volkswagen AG (VW-AG). Die Ergebnisse des Ringversuches werden in dieser Publikation erläutert.

## 2 Ringversuch

Zur Überprüfung des im IFA entwickelten mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahrens organisierte das IFA einen Ringversuch. Dieser diente zur Überprüfung und Feststellung der Vergleichbarkeit der neuen Aufschlussmethode mit dem zurzeit eingesetzten Verfahren der IFA-Arbeitsmappe und der MAK-Collection zur Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben [5 bis 5]. Des Weiteren konnten in den Laboratorien von der Konvention abweichende Aufschlussverfahren eingesetzt werden. Diese Ergebnisse fließen zusätzlich in die Gesamtauswertung dieser Studie ein.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie hatte das IFA vorab aus elf Stäuben unterschiedlicher Herkunft eine Auswahl von vier geeigneten Stäuben für Ringversuche getroffen [6]. Zwei dieser Stäube wurden in diesem Ringversuch verwendet: die Stäube mit der Bezeichnung S2 „Schleifstaub von Schnellarbeitsstählen HSS und HSCO“ (HSS: High Speed Steel, Hochleistungsschnellarbeitsstahl; HSCO: Cobalt High Speed Steel, Hochleistungsschnellarbeitsstahl mit Cobaltanteil) sowie mit der Kennung S6 „Schleifstaub aus einem Zylinderkopfreinigungsprozess“.

Die Untersuchungen in den teilnehmenden Laboren sollten so nah wie möglich an echte Aufschlüsse für Arbeitsplatzproben angelehnt sein. Jedem Labor wurde ein Set für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt:

- ca. jeweils 0,5 g Staub S2 und S6 sowie
  - eine ausreichende Anzahl von Cellulosenitratfiltern (Durchmesser: 37 mm) aus einer einheitlichen Charge.
- Darüber hinaus wurden folgende Vorgaben erteilt:
- Analog zum Vorgehen in der Luftprobenanalytik sollten die Filter bei allen Aufschlüssen mit aufgeschlossen werden.
  - Von jeder Probe und jedem Aufschlussverfahren sollte eine Doppelbestimmung erfolgen.
  - Als Einwaage der Proben wurden 12 mg Staubmaterial empfohlen. Diese Menge bezieht sich auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m<sup>3</sup> bei einer angenommenen Staubkonzentra-

tion entsprechend dem Allgemeinen Staubgrenzwert für einatembare Stäube von 10 mg/m<sup>3</sup>.

- Eine Blindwertkorrektur aller Ergebnisse von Filter und Aufschlussmedium sollte stattfinden.
- Folgende Elemente sollten mindestens analysiert werden: Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Blei und Zink.
- Eine ausführliche Dokumentation und Methodenbeschreibung des Aufschlusses und des Analysenverfahrens sollte übermittelt werden.

Für die Ergebniseingabe und die spätere Dokumentation wurde mit der Standardsoftware für Ringversuche des IFA (PROLab Software für Ringversuche zur Laborbewertung und für Methodvalidierungsstudien, Fa. QuoData, Dresden) eine Eingabedatei erstellt. Die Teilnehmer wurden gebeten, nach den in ihren Laboratorien vorhandenen Verfahren und Möglichkeiten vier verschiedene Aufschlussversuche gemäß den oben beschriebenen Bedingungen durchzuführen und sich eng an die Vorgaben des IFA zu halten:

- Konventionsaufschluss offen (nach IFA-Arbeitsmappe, MAK-Collection) [5 bis 5],
- IFA-Mikrowellendruckaufschluss [6],
- hausinternes Aufschlussverfahren, als offener Aufschluss,
- hausinternes Aufschlussverfahren, als Mikrowellendruckaufschluss.

Zur Orientierung wurden den Teilnehmern die Ergebnisse der Staubanalysen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) im IFA aus dessen Machbarkeitsstudie, basierend auf der Aufschlussmethode nach IFA-Arbeitsmappe und MAK-Collection, vorab mitgeteilt (Tabelle 1).

### 2.1 Durchführung des Ringversuches

Den offenen Konventionsaufschluss führten alle sechs teilnehmenden Laboratorien durch. Den in der Machbarkeitsstudie erarbeiteten IFA-Mikrowellendruckaufschluss setzten vier Laboratorien ein. Drei Ringversuchsteilnehmer wandten darüber hinaus abweichende hausinterne offene Aufschlussverfahren an und zwei führten einen Mikrowellendruckaufschluss nach hausinternem Verfahren durch.

Die quantitative Analyse der Metallstäube erfolgte, je nach Möglichkeit der teilnehmenden Labore, mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit Flammen- und Graphitofentechnik, optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und ICP-MS (Tabelle 2).

#### 2.1.1 Konventionsaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe und MAK-Collection

Für den Konventionsaufschluss wird ein Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure verwendet (Salpetersäure, w(HNO<sub>3</sub>) = 65 %, Dichte = 1,392 kg/l bei 20 °C: 2 Volumenanteile; Salzsäure, w(HCl) = 25 %, Dichte = 1,124 kg/l bei 20 °C: 1 Volumenanteil). Salpetersäure wird wegen ihrer sehr guten Lösungseigenschaften und ihrer starken oxidativen Wirkung eingesetzt; Salzsäure dient als Lösungsvermittler. Die hohe Säurekonzentration nach Beendigung des Aufschlusses führt zu relativ viskosen Lösungen, die Ursache für beträchtliche Störungen bei der analytischen Bestimmung (z. B. mittels AAS oder ICP-MS) sein können. Es hat sich daher bewährt, vor der Analyse weitere Verdünnungsschritte vorzunehmen.

Im Rahmen des Ringversuches werden für die Durchführung des Aufschlusses ca. 12 mg Probe und ein Cellulosenitratfilter in das Aufschlussgefäß gegeben und mit 10 ml des Aufschlussgemisches versetzt. Die Aufschlussgefäße werden mit Siedestäben und Luftkühlern (Länge ca. 40 cm) versehen und in einem thermostatisierten Heizblock bei

125 °C zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Aufschlusslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit 10 ml Reinstwasser versetzt, anschließend wird nochmals kurz aufgeköcht. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Volumen abgelesen. Vor der Analyse werden die Aufschlusslösungen gegebenenfalls fil-

Tabelle 2. Analysenparameter (Angaben in der Dokumentation der Ringversuchsteilnehmer) im Ringversuch.

| Labor | Aufschlussverfahren            | Säuremischung/<br>Säurequalität  | Säurevolumen<br>in ml | Aufschluss-system                  | Aufschlussprogramm   | Aufschlussvolumen<br>in ml | Analysen-system                |
|-------|--------------------------------|--|-----------------------|------------------------------------|--|----------------------------|--------------------------------|
| 601   | Konventionsoffenaufschluss     | Salpetersäure (65 %, Suprapur), Salzsäure (25 %, Suprapur)<br>2 : 1                | 10                    | offener Aufschluss, Heizblock      | (1) 1,5 h Rückfluss, + 10 ml H <sub>2</sub> O reinst<br>(2) 0,5 h Rückfluss  | 20                         | ICP-MS                         |
| 603   |                                | Salpetersäure (65 %, Suprapur), Salzsäure (30 %, Suprapur)<br>2 : 1                | 20                    | offener Aufschluss, Heizblock      | (1) Heizrate 15 min auf 50 °C, Haltezeit 5 min<br>(2) Heizrate 15 min auf 100 °C, Haltezeit 30 min   | 50                         | Flammen-AAS und Grafitrohr-AAS |
| 604   |                                | Salpetersäure (65 %, Suprapur), Salzsäure (30 %, Suprapur)<br>2 : 1                | 10                    | offener Aufschluss unter Rückfluss | bei ca. 100 °C   | 25                         | Grafitrohr-AAS                 |
| 610   |                                | Salpetersäure (65 %, Applichem), Salzsäure (25 %, aus 37 % HCl Applichem)<br>2 : 1 | 8                     | offener Aufschluss, Heizblock      | 2 h bei ca. 166 °C   | ca. 3                      | ICP-OES                        |
| 618   |                                | Salpetersäure (65 %, Rotipur), Salzsäure (25 %, Rotipur)<br>2 : 1                  | 9,75                  | offener Aufschluss, Heizplatte     | (1) Nach Säurezugabe werden die Proben 24 h stehen gelassen.<br>(2) 2 h bei Siedetemperatur  | 50                         | Flammen-AAS und Grafitrohr-AAS |
| 621   |                                | Salpetersäure (65 %, Suprapur), Salzsäure (25 %, aus 30 % HCl Suprapur)<br>2 : 1   | 10                    | offener Aufschluss, Heizblock      | 2 h bei 134 °C   | 25                         | ICP-MS                         |
| 601   | IFA-Mikrowellendruckaufschluss | Salpetersäure (65 %, Suprapur)   | 10                    | Mikrowellendruckaufschluss         | (1) in 2 min auf 130 °C, Haltezeit 3 min<br>(2) in 5 min auf 180 °C, Haltezeit 25 min<br>(3) in 4 min auf 100 °C, Haltezeit 20 min<br>(4) in 1 min auf 100 °C, Haltezeit 0 min | 25                         | ICP-MS                         |
| 604   |                                | Salpetersäure (65 %, Suprapur)   | 10                    | Mikrowellendruckaufschluss         | (1) 15 min bis auf 1 100 W<br>(2) 45 min 1 100 W halten, maximale Temperatur 240 °C  | 25                         | Grafitrohr-AAS                 |
| 618   |                                | Salpetersäure (65 %, Rotipur)  | 10                    | Mikrowellendruckaufschluss         | (1) 25 min auf 200 °C;<br>(2) 45 min auf 200 °C halten   | 50                         | Flammen-AAS und Grafitrohr-AAS |
| 621   |                                | Salpetersäure (65 %, Suprapur)   | 10                    | Mikrowellendruckaufschluss         | (1) 15 min bis auf 1 100 W bei 0,5 bar/s,<br>(2) 45 min 1 100 W halten, maximale Temperatur 240 °C, maximaler Druck 60 bar   | 25                         | ICP-MS                         |

Tabelle 2 Fortsetzung

| Labor | Aufschlussverfahren   | Säuremischung/<br>Säurequalität   | Säurevolumen<br>in ml | Aufschluss-<br>system                | Aufschlussprogramm   | Aufschluss-<br>volumen<br>in ml | Analysen-<br>system                        |
|-------|---|---|-----------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------|--|
| 603   | Hausinternes<br>Aufschluss-<br>verfahren,<br>als offener<br>Aufschluss                | 8,7%ige Salpetersäure<br>(aus 65 % HNO <sub>3</sub><br>Suprapur)  | 5                     | offener<br>Aufschluss,<br>Heizblock  | (1) Heizrate 15 min auf<br>50 °C, Haltezeit 5 min<br>(2) Heizrate 15 min auf<br>100 °C, Haltezeit 20 min | 50                              | Flammen-<br>AAS und<br>Grafit-<br>rohr-AAS |
| 610   |   | 40%ige Salpetersäure<br>(aus 65 % HNO <sub>3</sub><br>Applichem)  | 8                     | offener<br>Aufschluss,<br>Heizblock  | 2 h bei 166 °C   | ca. 3                           | ICP-OES                                    |
| 618   |   | 4,0 ml Salpetersäure<br>(65 % Rotipur),<br>1,0 ml Perchlorsäure<br>(70 bis 72 % zur<br>Analyse),<br>1,5 ml Fluorwasser-<br>stoffsäure (38 % zur<br>Analyse) | 6,5                   | offener<br>Aufschluss,<br>Heizblock  | (1) 1 h bei 80 °C<br>(2) 1 h bei 106 °C<br>(3) 1 h bei 220 °C  | 50                              | Flammen-<br>AAS und<br>Grafit-<br>rohr-AAS |
| 604   | Hausinternes<br>Aufschluss-<br>verfahren, als<br>Mikrowellen-<br>druckauf-<br>schluss | Salpetersäure (65 %, Suprapur), Salzsäure (30 %, Suprapur)<br>2 : 1   | 9                     | Mikrowellen-<br>druckauf-<br>schluss | (1) in 10 min auf 800 W<br>(2) 10 min halten, maxi-<br>male Temperatur 210 °C                            | 25                              | Grafit-<br>rohr-AAS                        |
| 618   |   | Salpetersäure (65 %, Rotipur)   | 10                    | Mikrowellen-<br>druckauf-<br>schluss | (1) 25 min auf 200 °C;<br>(2) 15 min auf 200 °C<br>halten  | 50                              | Flammen-<br>AAS und<br>Grafit-<br>rohr-AAS |

Tabelle 3. Ergebnisse des Konventionaufschlusses nach IFA-Arbeitsmappe und MAK-Collection.

| Labor/<br>Ergebnis   | w in Massen-% für |        |         |        |       |        |        |      |      |
|----------------------|-------------------|--------|---------|--------|-------|--------|--------|------|------|
|                      | Cadmium           | Cobalt | Chrom   | Kupfer | Eisen | Mangan | Nickel | Blei | Zink |
| <b>Staubprobe S2</b> |                   |        |         |        |       |        |        |      |      |
| 601                  | 0,0004            | 3,75   | 3,35    | 0,15   | 71,4  | 0,25   | 0,30   | < BG | < BG |
| 603                  |                   | *2,73  | 3,10    | 0,17   | 60,6  | 0,26   | 0,33   |      |      |
| 604                  |                   | 3,82   | 3,84    | *0,41  |       | 0,26   | 0,36   |      |      |
| 610                  |                   | 3,75   | 3,49    | 0,15   | 70,9  | 0,24   | 0,28   |      |      |
| 618                  | < BG              | 3,75   | 3,06    | 0,16   | 67,8  | 0,23   | 0,30   | < BG | < BG |
| 621                  | < BG              | 3,37   | 3,04    | 0,15   | 69,9  | 0,23   | 0,30   | < BG | < BG |
| MW                   |                   | 3,69   | 3,31    | 0,16   | 68,1  | 0,24   | 0,31   |      |      |
| SD                   |                   | 0,18   | 0,31    | 0,01   | 4,41  | 0,01   | 0,03   |      |      |
| Rel. SD<br>in %      |                   | 4,89   | 9,45    | 4,59   | 6,47  | 5,58   | 9,24   |      |      |
| <b>Staubprobe S6</b> |                   |        |         |        |       |        |        |      |      |
| 601                  | 0,0019            | 0,015  | 0,105   | 0,64   | 37,3  | 0,21   | 0,100  | 0,30 | 0,97 |
| 603                  | 0,0020            | 0,010  | *0,0052 | 0,62   | 34,6  | 0,21   | 0,094  | 0,28 | 0,85 |
| 604                  | 0,0020            | 0,011  | 0,101   | *0,86  |       | 0,20   | 0,120  | 0,32 |      |
| 610                  | 0,0022            | 0,017  | 0,105   | 0,60   | 37,1  | 0,20   | 0,091  | 0,28 | 0,82 |
| 618                  | 0,0023            | 0,016  | 0,084   | 0,62   | 37,7  | 0,21   | 0,095  | 0,31 | 0,90 |
| 621                  | 0,0018            | 0,018  | 0,101   | 0,58   | 37,0  | 0,20   | 0,096  | 0,28 | 0,80 |
| MW                   | 0,0020            | 0,015  | 0,099   | 0,61   | 36,7  | 0,20   | 0,099  | 0,29 | 0,87 |
| SD                   | 0,0002            | 0,003  | 0,009   | 0,02   | 1,22  | 0,00   | 0,011  | 0,02 | 0,07 |
| Rel. SD<br>in %      | 9,16              | 22,6   | 9,03    | 3,57   | 3,33  | 2,36   | 10,7   | 5,61 | 7,84 |

\* Ausreißer, in der Berechnung nicht berücksichtigt

BG: Bestimmungsgrenze, MW: Mittelwert, SD: Standardabweichung, Rel. SD: relative Standardabweichung

Tabelle 4. Parameter für den Mikrowellendruckaufschluss.

| Parameter                                   | Wert |
|---|------|
| Rampe, Dauer in min                         | 15   |
| Druckanstieg (p-Rate) in bar/s              | 0,5  |
| Haltezeit in min                            | 45   |
| Leistung in W                               | 1100 |
| Maximaldruck (p <sub>max</sub> ) in bar     | 60   |
| Maximaltemperatur (T <sub>max</sub> ) in °C | 240  |

triert. Die quantitative Analyse der Metallkonzentrationen kann nach geeigneter Verdünnung erfolgen.

Alle sechs Teilnehmenden am Ringversuch führten diesen Aufschluss durch. Die Mittelwerte der Doppelbestimmung sind in **Tabelle 5** zusammengestellt.

Die Konzentrationen aller Metalle stimmen, bis auf wenige Ausnahmen, gut überein. Die relative Standardabweichung aller Elemente liegt in der Regel unter 10 %. Die Ausreißer, die nicht in die Berechnung des Mittelwertes und der relativen Standardabweichung mit einfließen, sind in der Tabelle gekennzeichnet. Einzig die Cobaltkonzentrationen der Probe S6 streuen mit einer relativen Standardabweichung von 25 % stärker.

2.1.2 IFA-Mikrowellendruckaufschluss

Der im IFA entwickelte mikrowellenunterstützte Druckaufschluss für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben wurde im Ringversuch von vier Laboren bearbeitet. Wie bereits beim offenen Aufschluss beschrieben, wurden ca. 12 mg Staub und der Cellulosenitratfilter eingewogen und ausschließlich in 10 ml reiner Salpetersäure (w(HNO<sub>3</sub>) ≥ 65 %) aufgeschlossen.

Für den Mikrowellendruckaufschluss sollte das druckgesteuerte Programm in **Tabelle 4** (oder ein vergleichbar temperaturgesteuertes Programm) eingestellt werden.

Nach dem Abkühlen wurden die Aufschlussgefäße vorsichtig umgespült, die Aufschlusslösung in einen Messkolben umgefüllt und mit Reinstwasser auf 25 ml aufgefüllt. Falls notwendig, waren die Lösungen zu filtrieren und noch weiter zu verdünnen.

Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen der Staubproben werden in **Tabelle 5** als Mittelwert angezeigt. Die Konzentrationen aller Metalle stimmen, bis auf wenige Ausnahmen, gut überein. Die Ausreißer, die nicht in die Berechnung des Mittelwertes einfließen, sind in **Tabelle 5** gekennzeichnet. Eine statistische Auswertung war aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten nicht möglich.

2.1.3 Offener Aufschluss nach hausinternem Verfahren

In Laboratorien werden intern, neben dem Konventionsofenaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe/MAK-Collection, weitere Aufschlussverfahren verwendet, die von diesem Verfahren abweichen (vgl. **Tabelle 2**). Im Zuge dieses Ringversuches wurden die teilnehmenden Labore gebeten, zusätzlich diese Aufschlussverfahren zu prüfen. Drei von ihnen führten Aufschlüsse nach hausinternen Methoden durch. Die Einwaage der Staubproben S2 und S6 war mit ca. 12 mg einheitlich, je Probe wurde eine Doppel- oder Dreifachbestimmung durchgeführt. Der Aufschluss erfolgte jeweils über einen temperaturgesteuerten Heizblock.

• Labor 603

Die Einwaage der Staubprobe und das Filter wurden mit 15 ml Reinstwasser und 5 ml Salpetersäure (Suprapur, 65 %) in einem Kunststoffaufschlussgefäß (Polypropylen) überschichtet, das in den Thermoblock eines Aufschluss-systems eingestellt wird. Zum Aufschluss wurden die Proben in 15 min auf 50 °C aufgeheizt und für 5 min auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 15 min auf 100 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 20 min gehalten. Nach dem Abkühlen des Aufschlusses auf Raumtemperatur wurde das Volumen auf 50 ml mit Reinst-

Tabelle 5. Ergebnisse des IFA-Mikrowellen-Druckaufschlussverfahrens.

| Labor/<br>Ergebnis | w in Massen-% für |        |       |        |       |        |        |      |      |
|--------------------|-------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|------|------|
|                    | Cadmium           | Cobalt | Chrom | Kupfer | Eisen | Mangan | Nickel | Blei | Zink |
| Staubprobe S2      |                   |        |       |        |       |        |        |      |      |
| 601                | 0,0003            | 4,00   | 3,75  | 0,17   | 82,1  | 0,27   | 0,34   | < BG | < BG |
| 604                |                   | 3,46   | 3,23  | 0,17   |       | 0,24   | 0,29   |      |      |
| 618                | < BG              | 3,64   | 3,32  | 0,15   | 66,8  | 0,25   | 0,30   | < BG | < BG |
| 621                | < BG              | 3,45   | 3,28  | 0,16   | 72,0  | 0,25   | 0,31   | < BG | < BG |
| MW                 |                   | 3,64   | 3,39  | 0,16   | 73,6  | 0,25   | 0,31   |      |      |
| SD                 |                   | 0,26   | 0,24  | 0,01   | 7,77  | 0,01   | 0,02   |      |      |
| Rel. SD<br>in %    |                   | 7,10   | 7,10  | 6,08   | 10,6  | 4,32   | 6,23   |      |      |
| Staubprobe S6      |                   |        |       |        |       |        |        |      |      |
| 601                | 0,0019            | 0,016  | 0,121 | 0,67   | 42,0  | 0,22   | 0,103  | 0,31 | 1,04 |
| 604                | 0,0018            | 0,012  | 0,128 | *0,86  |       | 0,19   | *0,077 | 0,32 |      |
| 618                | 0,0019            | 0,015  | 0,12  | 0,62   | 37,0  | 0,21   | 0,089  | 0,27 | 0,89 |
| 621                | 0,0019            | 0,014  | 0,115 | 0,56   | 36,9  | 0,21   | 0,093  | 0,28 | 0,79 |
| MW                 | 0,002             | 0,014  | 0,121 | 0,62   | 38,6  | 0,21   | 0,095  | 0,30 | 0,90 |
| SD                 | 0,000             | 0,002  | 0,005 | 0,06   | 2,92  | 0,01   | 0,007  | 0,02 | 0,13 |
| Rel. SD<br>in %    | 2,67              | 12,0   | 4,42  | 9,04   | 7,56  | 6,65   | 7,59   | 8,37 | 13,8 |

\* Ausreißer, in der Berechnung nicht berücksichtigt

BG: Bestimmungsgrenze, MW: Mittelwert, SD: Standardabweichung, Rel. SD: relative Standardabweichung

Tabelle 6. Ergebnisse des offenen Aufschlusses nach hausinternem Verfahren.

| Staubprobe | Labor | w in Massen-% für |        |       |        |       |        |        |      |       |
|------------|-------|-------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|------|-------|
|            |       | Cadmium           | Cobalt | Chrom | Kupfer | Eisen | Mangan | Nickel | Blei | Zink  |
| S2         | 603   |                   | 2,85   | 2,04  | 0,11   | 64,3  | 0,15   | 0,23   |      |       |
|            | 610   |                   | 3,81   | 3,58  | 0,15   | 73,5  | 0,25   | 0,29   |      |       |
|            | 618   | < BG              | 3,67   | 2,94  | 0,16   | 68,6  | 0,25   | 0,30   | < BG | 0,003 |
| S6         | 603   | 0,0014            | 0,017  | 0,142 | 0,63   | 35,7  | 0,17   | 0,091  | 0,29 | 0,85  |
|            | 610   | 0,0019            | 0,015  | 0,100 | 0,62   | 38,2  | 0,20   | 0,091  | 0,28 | 0,86  |
|            | 618   | 0,0020            | < BG   | 0,102 | 0,63   | 37,5  | 0,22   | 0,097  | 0,29 | 0,93  |

BG: Bestimmungsgrenze

wasser aufgefüllt. Die analytische Bestimmung erfolgte atomabsorptionsspektrometrisch. Die Bestimmung von Chrom, Cobalt und Cadmium wurde mittels Grafitofen-AAS (GF-AAS) und Zeeman-Untergrundkorrektur durchgeführt; die Bestimmung von Mangan, Nickel, Eisen, Kupfer, Zink und Blei mittels Flammen-AAS (F-AAS). Kalibriert wurde mit einer Fünfpunktkalibrierung über die Messbereiche 0 bis 5 µg/l bei der GF-AAS bzw. 0 bis 2,5 mg/l bei der Flammen-AAS. Proben mit einem Gehalt oberhalb des jeweiligen Messbereiches wurden verdünnt und erneut analysiert.

- Labor 610

Die Einwaage der Staubprobe und das Filter wurden in einem Aufschlussgefäß mit 8 ml 40%iger Salpetersäure versetzt und mit aufgesetztem Luftkühler im Metallblock-Thermostaten für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurden die Proben mit Reinstwasser in einen 25-ml-Messkolben überführt und aufgefüllt. Die quantitative Bestimmung des Metallgehaltes wurde mittels ICP-OES durchgeführt. Lag die Metallkonzentration oberhalb des durch die Validierung vorgegebenen Arbeitsbereiches, wurde in einen mittleren Arbeitsbereich verdünnt. Eine Vierpunktkalibrierung wird vierteljährlich mit einer Blindlösung sowie drei Standardlösungen aller Metalle im Arbeitsbereich durchgeführt. Arbeitstäglich wird eine Zweipunktrekalibration mit der Blindlösung sowie dem höchsten Standard der Kalibration durchgeführt. Die Kalibration/Rekalibration wird auf Richtigkeit anhand einer separaten Qualitäts-Check-Lösung überprüft.

- Labor 618

Die Einwaage der Staubprobe und das Filter wurden mit 4,0 ml Salpetersäure (65 %), 1,0 ml Perchlorsäure (70 bis 72 %) und 1,5 ml Fluorwasserstoffsäure (38 %) versetzt. Der Aufschluss erfolgte in einem 30-ml-Polytetrafluorethylen-Gefäß mit lose aufgelegtem Deckel offen in einem Aluminiumheizblock mithilfe eines dreistündigen Temperaturprogramms. Die Proben wurden eine Stunde bei 80 °C, eine Stunde bei 160 °C und anschließend eine Stunde bei 220 °C aufgeschlossen. Nach dem Filtrieren über ein Filter aus regenerierter Cellulose (Porenweite: 0,45 µm) wurde mit

Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt. Die quantitative Analyse der Metalle erfolgte nach geeigneter Verdünnung der Proben mittels F-AAS und GF-AAS.

Die quantitativen Metallkonzentrationen der verschiedenen offenen Aufschlussversuche sind in **Tabelle 6** dargestellt.

Eine Ausreißerbereinigung wurde aufgrund der nicht direkten Vergleichbarkeit der Aufschlüsse nicht durchgeführt. Deutlich geringere Konzentrationen wurden bei der Probe S2 insgesamt im Labor 603 ermittelt. Dies ist auf die geringe Konzentration des Aufschlussmittels (8,7 % Salpetersäure) im Vergleich zur Verwendung höher konzentrierter Säuren/Säuremischungen der anderen Labore zurückzuführen sowie auf die vergleichsweise niedrige Aufschlusstemperatur von 100 °C bei einer ebenfalls vergleichsweise niedrigen Haltezeit von 20 Minuten.

Bei Staubprobe S6 wäre dieser Effekt auch zu erwarten, bestätigte sich aber nicht. Hier ist davon auszugehen, dass die Matrix der Staubproben unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften aufweist und die Probe auch durch den Einsatz der geringeren Aufschlusskonzentration, -temperatur und -zeit in Lösung gebracht werden kann.

Die Ergebnisse zeigen ansonsten, dass eine Übereinstimmung der Metallkonzentrationen trotz unterschiedlichen Aufschlussmediums gegeben ist, auch im Vergleich zu den Ergebnissen des Konventionalesschlusses und des IFA-Mikrowellendruckaufschlusses.

#### 2.1.4 Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss nach hausinternem Verfahren

Das Labor 604 führte zusätzlich den internen mikrowellenunterstützten Druckaufschluss durch. Die Einwaage der Staubprobe und das Filter wurden in diesem Ringversuch in ein Teflonaufschlussgefäß überführt und mit 9 ml eines Säuregemisches, bestehend aus 65%iger Salpetersäure und 25%iger Salzsäure im Verhältnis 2 : 1, versetzt. Das Mikrowellen-Druckaufschlusssystem wurde innerhalb von 10 min auf eine Leistung von 800 W gebracht und diese für 10 min gehalten. Die Maximaltemperatur betrug 210 °C.

Tabelle 7. Ergebnisse des mikrowellenunterstützten Druckaufschlusses nach hausinternem Verfahren.

| Staubprobe | Labor | w in Massen-% für |        |       |        |       |        |        |      |      |
|------------|-------|-------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|------|------|
|            |       | Cadmium           | Cobalt | Chrom | Kupfer | Eisen | Mangan | Nickel | Blei | Zink |
| S2         | 604   |                   | 3,70   | 4,03  | 0,25   |       | 0,26   | 0,28   |      |      |
|            | 618   | < BG              | 3,66   | 3,55  | 0,16   | 69,8  | 0,26   | 0,31   | < BG | < BG |
| S6         | 604   | 0,0019            | 0,012  | 0,15  | 0,68   |       | 0,22   | 0,11   | 0,33 |      |
|            | 618   | 0,0019            | < BG   | 0,11  | 0,61   | 35,9  | 0,22   | 0,087  | 0,27 | 0,91 |

BG: Bestimmungsgrenze

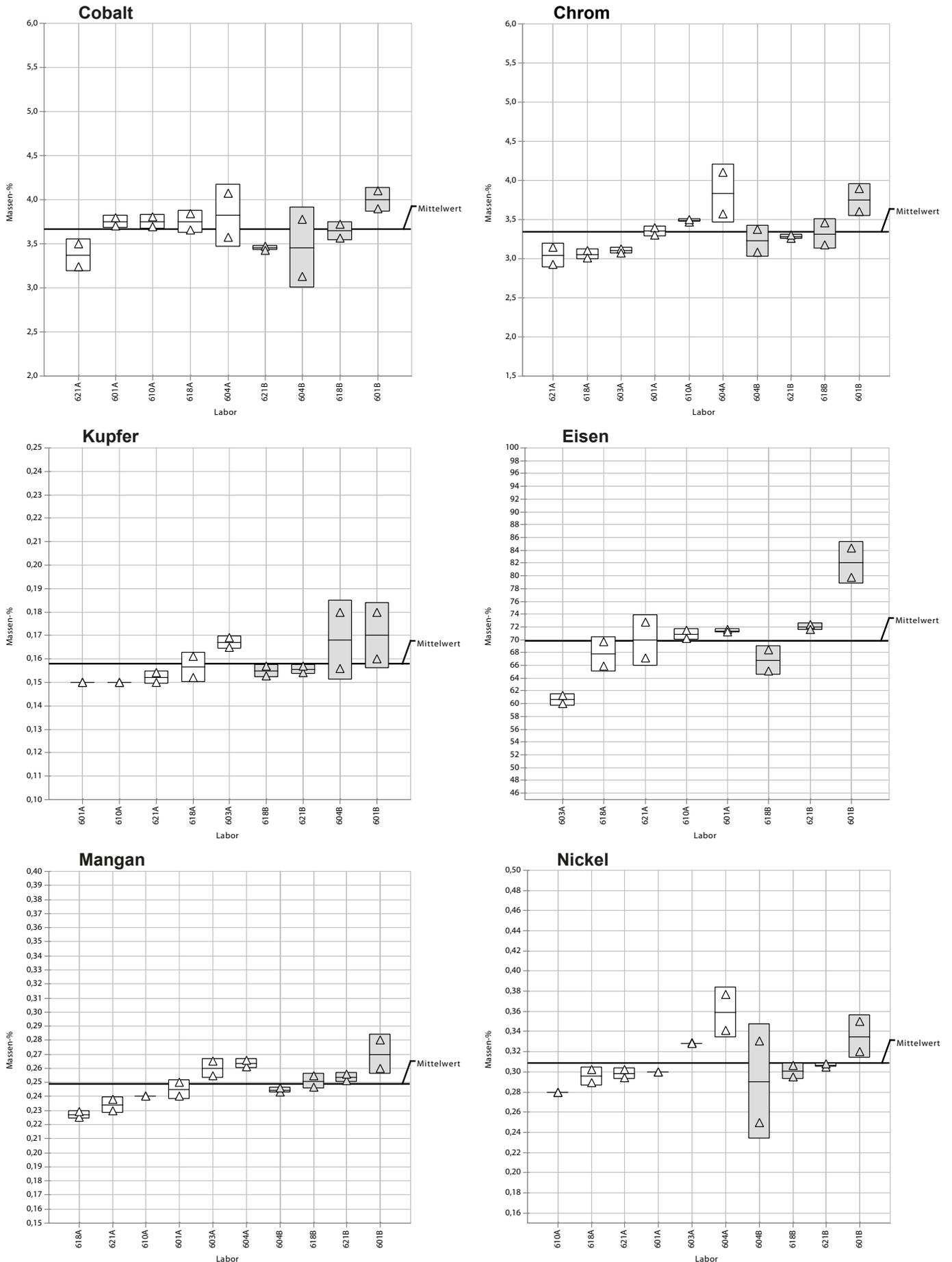


Bild 1. Staubprobe S2, Vergleich Konventionsaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe und MAK-Collection und IFA-Mikrowellenaufschluss; weiß = DFG-Konventionsaufschluss, offen; grau = IFA-Mikrowellenaufschluss, geschlossen.

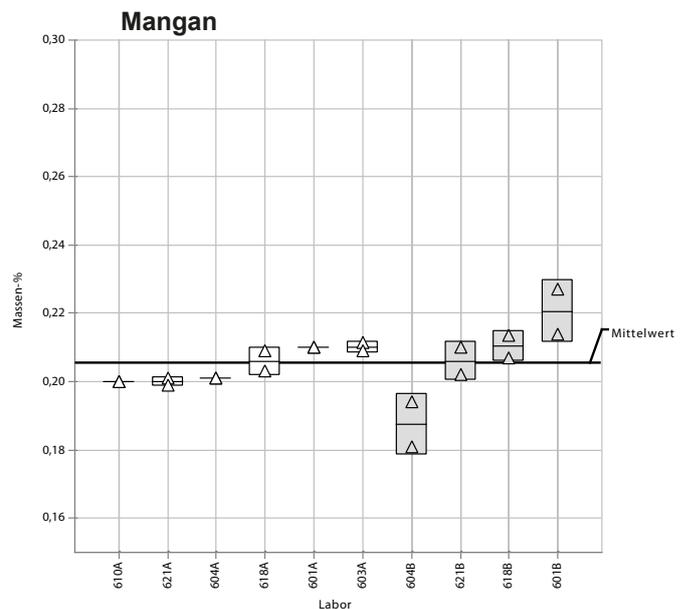
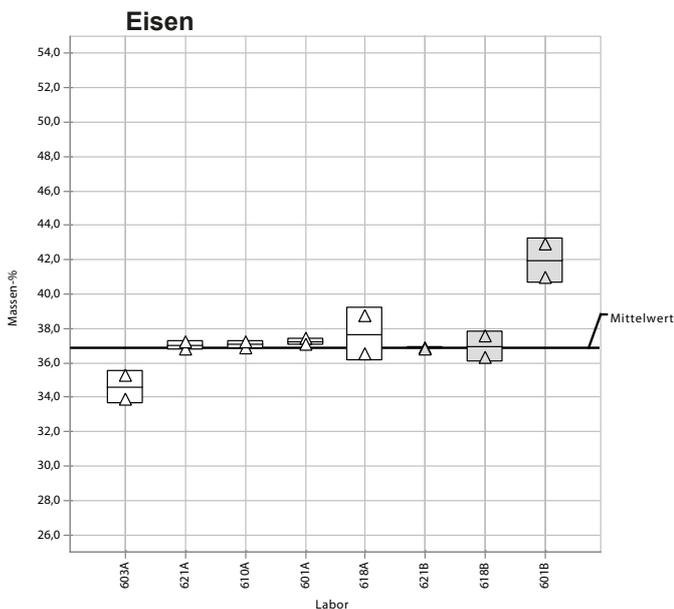
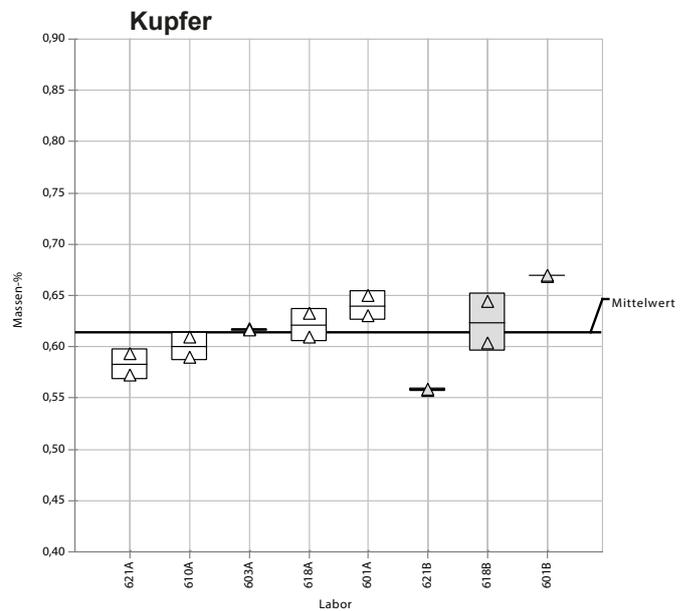
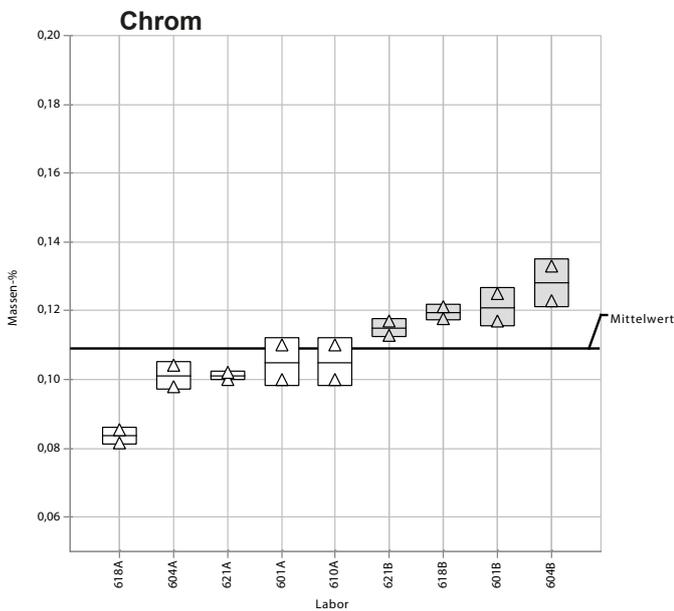
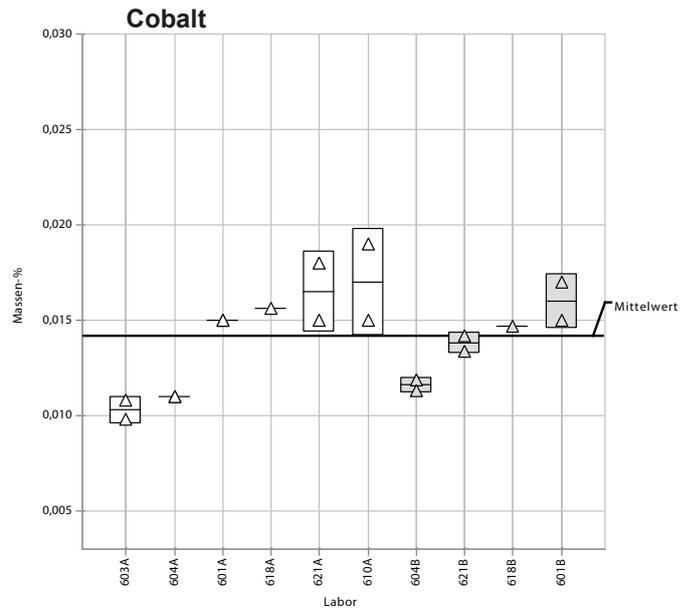
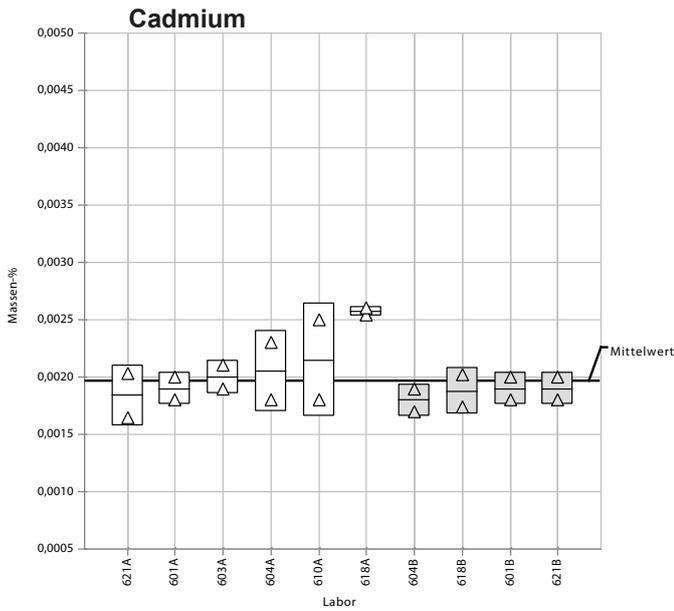


Bild 2. Staubprobe S6, Vergleich Konventionsaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe und MAK-Collection und IFA Mikrowellenaufschluss; weiß = DFG-Konventionsaufschluss, offen; grau = IFA-Mikrowellenaufschluss, geschlossen.

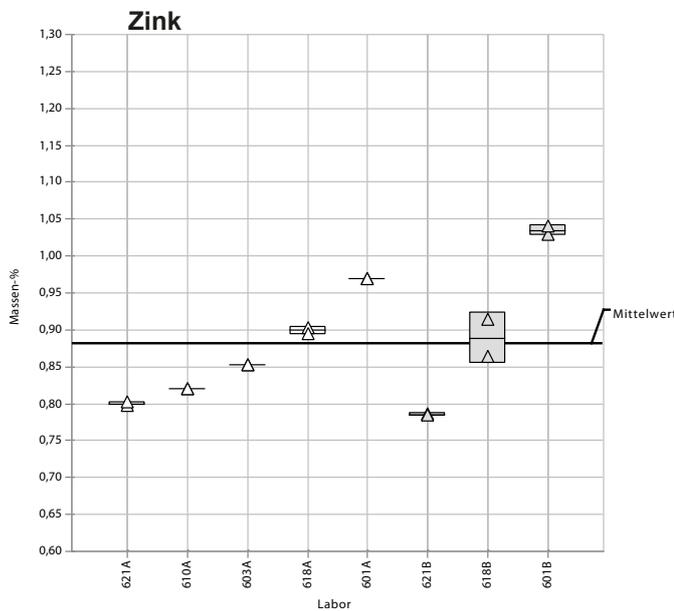
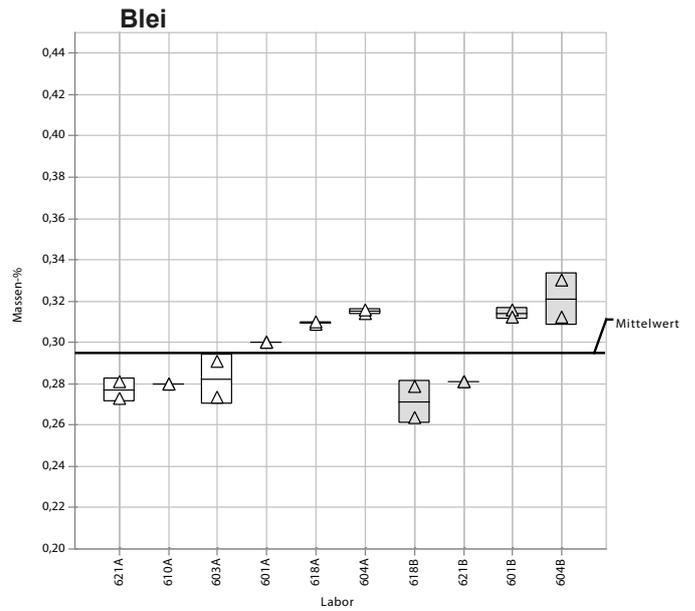
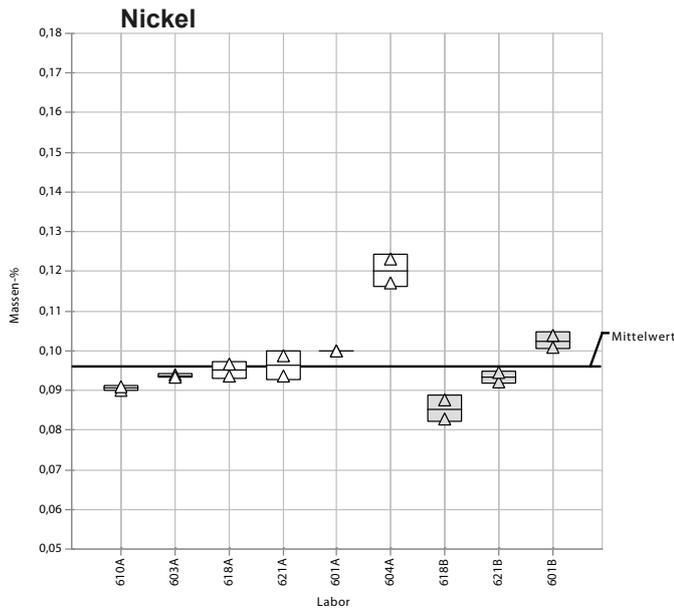


Bild 2 Fortsetzung

dierungsstudien der Fa. QuoData nach DIN 38402-A45 [7]. Aufgrund der geringen Datenlage und der variierenden Aufschlussverfahren wird eine grafische Vergleichsdarstellung vorgenommen.

**3.1 Vergleich Konventionsaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe/MAK-Collection und IFA-Mikrowellendruckaufschluss**

Mit der PROLab Software sind die oben aufgeführten Ergebnisse des Konventionsaufschlusses nach IFA-Arbeitsmappe/MAK-Collection und der IFA-Mikrowellendruckaufschluss im Vergleich grafisch dargestellt (Bilder 1 und 2).

**3.2 Vergleich aller Aufschlussversuche**

Mit der PROLab Software sind die oben aufgeführten Ergebnisse aller vier eingesetzten Aufschlussvarianten im Vergleich grafisch dargestellt (Bilder 3 und 4).

**4 Ergebnis**

Allgemein lässt sich für die meisten Elemente eine gute Vergleichbarkeit zwischen dem offenen Aufschlussverfahren mittels Salpetersäure-/Salzsäuregemisch und dem mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahren mittels reiner Salpetersäure feststellen. Die analytische Messunsicherheit liegt in der Regel für alle Elemente unter 10 %. Diese umfasst sowohl die Streuung der Probenaufbereitung als auch der analytischen Verfahren. Die Streuungen um die Mittelwertkonzentrationen liegen in diesem Bereich der analytischen Messunsicherheiten. Die etwas höheren Streuungen bei den Eisenkonzentrationen für Probe S2 haben ihre Ursache wohl in dem sehr hohen Eisengehalt des Staubes von ca. 70 Massen-%. Für die quantitative Bestimmung ist dann je nach eingesetztem Analysengerät eine hohe Verdünnung der Aufschlusslösung vor der eigentlichen Analyse notwendig. Die Abweichungen zum Mittelwert sind durch diese mögliche Fehlerquelle zu begründen.

Nach dem Aufschluss wurde die Probe mit Reinstwasser in einen 25-ml-Messkolben überführt und aufgefüllt. Abhängig vom Probengehalt, Analyten und der Messmethode wurde die Probe vor der Analyse verdünnt. Die quantitative Bestimmung des Metallgehaltes der Staubproben S2 und S6 erfolgte atomabsorptionspektrometrisch mithilfe der GF-AAS.

Labor 618 führte ebenfalls einen internen mikrowellenunterstützten Druckaufschluss durch. Der einzige Unterschied zum im IFA entwickelten Druckaufschluss ist die längere Rampe von 25 min auf 200 °C und die kürzere Haltezeit von 15 min bei 200 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**3 Vergleich der Aufschlussvarianten**

Ein erster Überblick der Ergebnisse hatte gezeigt, dass die Übereinstimmung zufriedenstellend ist. Für eine abschließende Aussage ist es aber notwendig, die Daten mit einer geeigneten Berechnung zu überprüfen. Die Auswertung des Ringversuches erfolgte mit der PROLab Software für Ringversuche zur Laborbewertung und für Methodenvali-

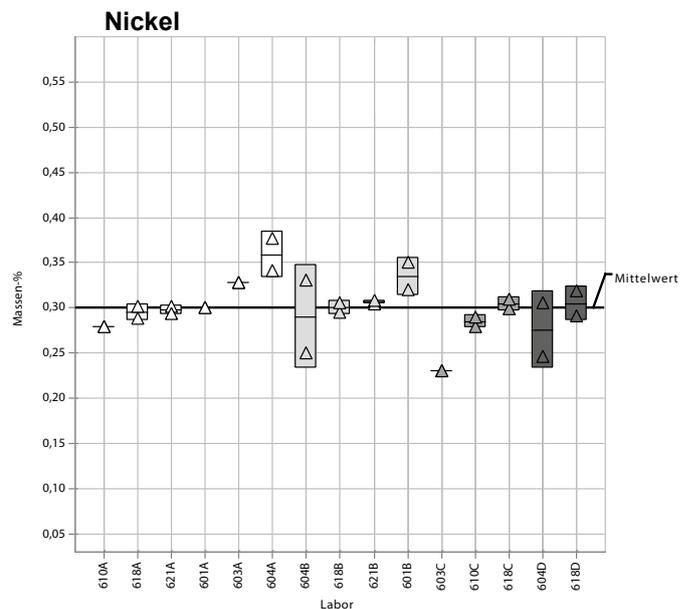
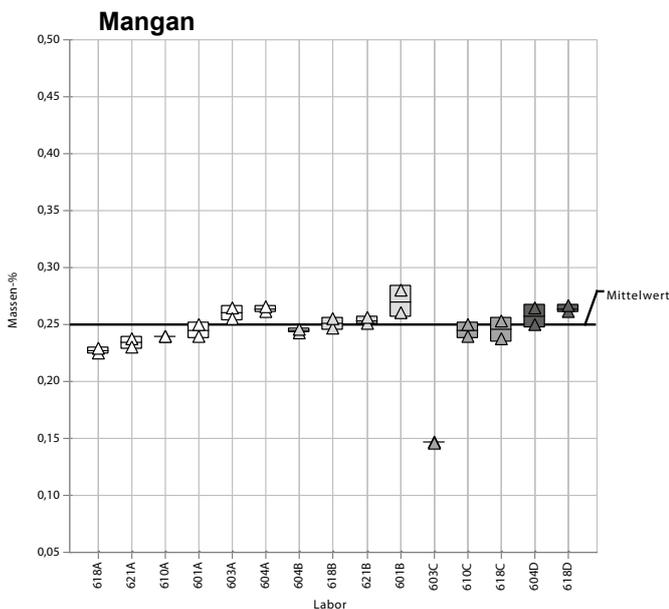
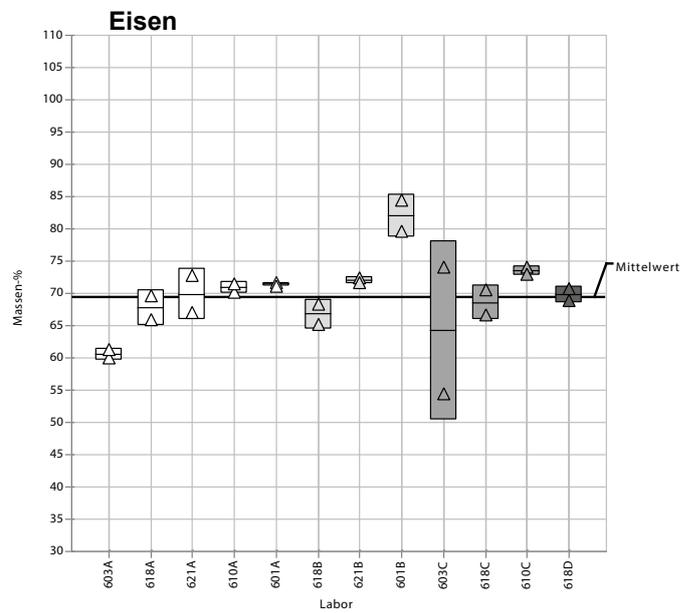
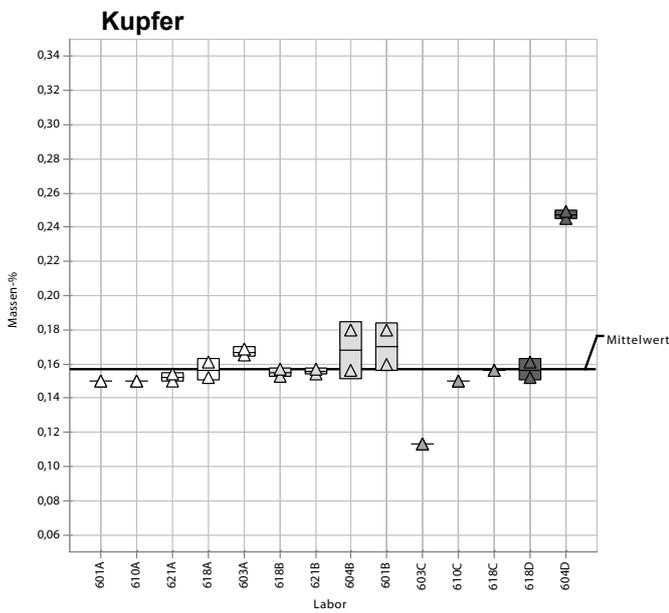
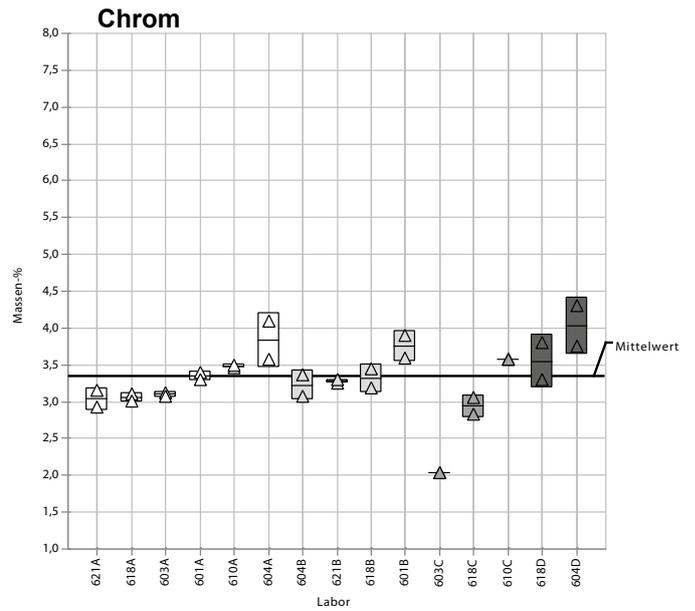
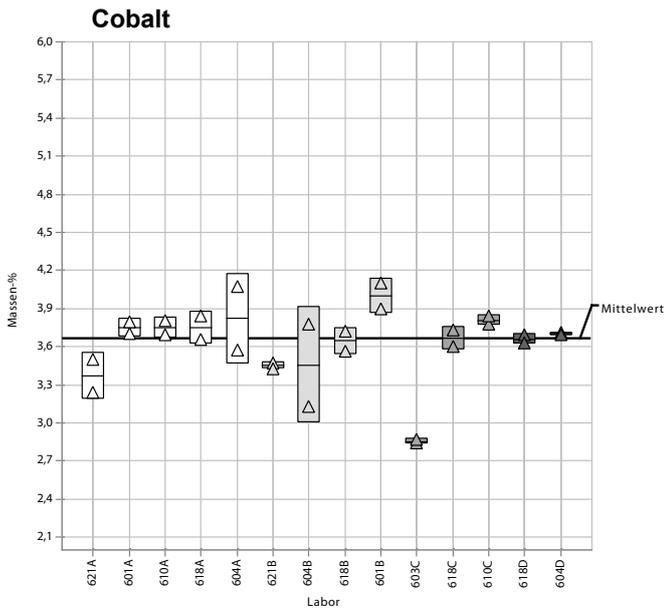


Bild 3. Staubprobe S2, Vergleich aller Aufschlussversuche; weiß = DFG-Konventionsaufschluss, offen; hellgrau = IFA-Mikrowellendruckaufschluss; mittelgrau = offener Aufschluss nach hausinternem Verfahren; dunkelgrau = Mikrowellendruckaufschluss, nach hausinternem Verfahren.

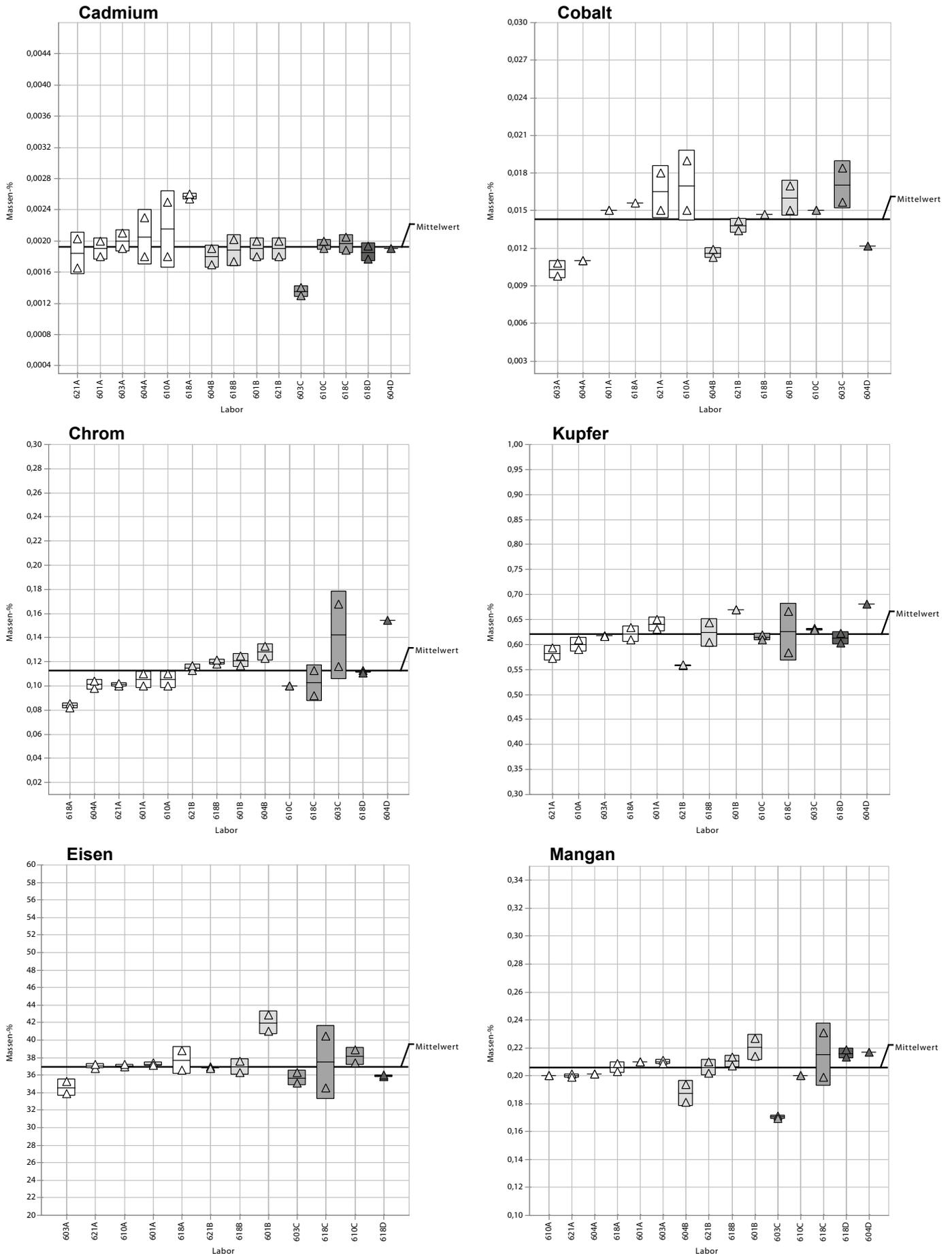


Bild 4. Staubprobe S6, Vergleich aller Aufschlussversuche.

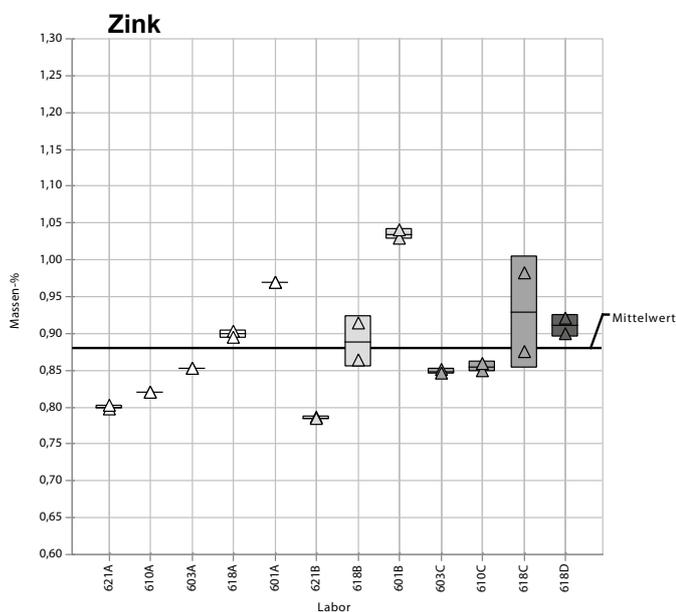
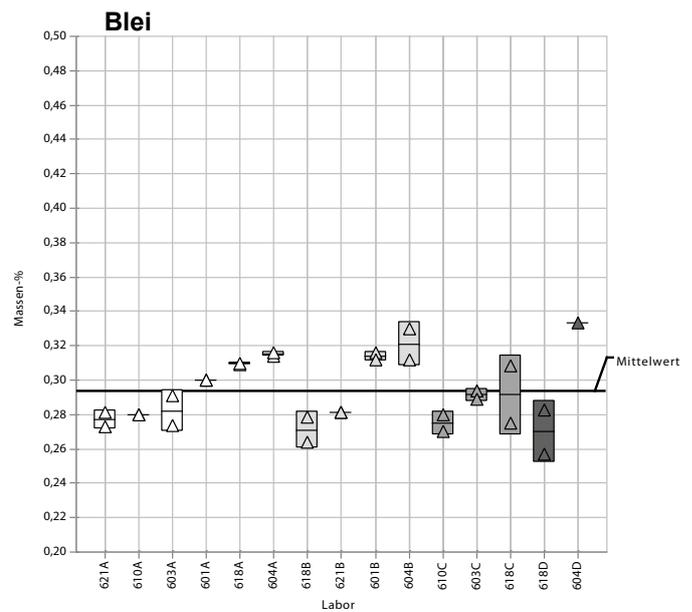
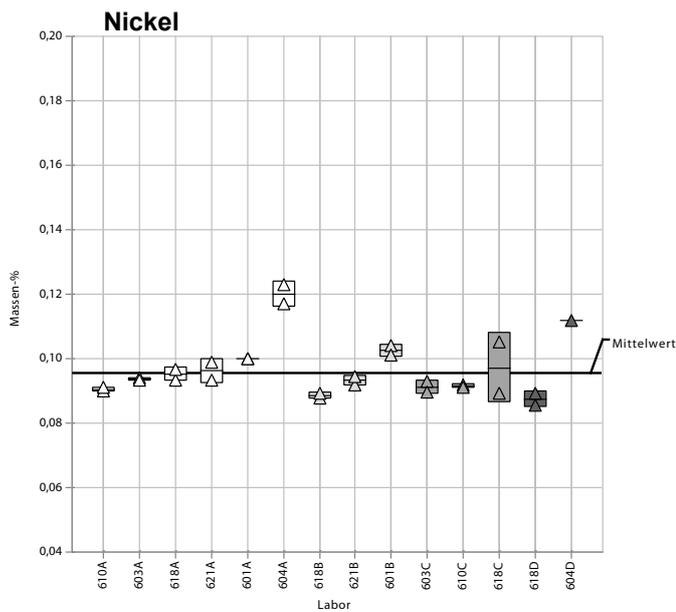


Bild 4 Fortsetzung

Arbeitsmappe/MAK-Collection und dem vom IFA empfohlenen Mikrowellendruckaufschluss mit reiner Salpetersäure als Aufschlussmedium. Alternativ lässt sich das Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben im Arbeitsschutz anwenden. Ausnahmen bilden hier einige Elemente, für die das Verfahren nicht geeignet ist. Dies sind beispielsweise Antimon, Zinn und Wolfram. Für diese Elemente bedarf es anderer Aufschlussmedien oder auch Aufschlussverfahren.

Der neue Mikrowellendruckaufschluss soll im nächsten Schritt als gleichberechtigte Alternative zum offenen Konventionaufschluss in der IFA-Arbeitsmappe und der MAK-Collection veröffentlicht werden.

Bei den Ringversuchen des IFA zur Bestimmung des Metallgehalts von Stäuben auf Filtern wird der Mikrowellendruckaufschluss ab dem Jahr 2018 als gleichberechtigte Alternative empfohlen, um weitere vergleichende Ergebnisse zu erhalten.

Eine Vergleichbarkeit aller Aufschlussverfahren liefert auch hier akzeptable Streuungen der Werte um den Mittelwert. Wie in Abschnitt 2.1.3 erläutert, kann der Einsatz eines niedriger konzentrierten Aufschlussmediums sowie einer vergleichsweise niedrigeren Aufschlussstemperatur und -dauer zu niedrigeren Metallkonzentrationen führen. Das unterschiedliche Lösungsverhalten in Abhängigkeit von der unbekannt Matrix der untersuchten Stäube lässt sich hier erkennen.

Eine statistische Auswertung kann aufgrund der geringen Zahl der Einzelergebnisse für bestimmte Aufschlussvarianten noch nicht durchgeführt werden. Diese erfolgt nach Auswertung eines weiteren Ringversuchs im Rahmen der gesamten Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben.

## 5 Fazit und weiteres Vorgehen

Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Metallkonzentrationen und Vergleichbarkeit zwischen dem offenen Konventionaufschluss nach IFA-

### Literatur

- [1] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). Ausg. 1/2006. BarBBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBL. (2017) Nr. 50, S. 919-922.
- [2] Technische Regel für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). Ausg. 2/2014. GMBL. (2014) Nr. 12, S. 258-270; zul. geänd. GMBL. (2017) Nr. 43, S. 782-783.
- [3] Hahn, J. U.: Aufarbeitungsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube (Kennzahl 6015). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/2005. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappedigital/6015](http://www.ifa-arbeitsmappedigital/6015)
- [4] Greim, H. (Hrsg.): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Luftanalysen. Bd. 1: Spezielle Vorbemerkungen – Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. 14. Lfg. Verlag Chemie, Weinheim 2001.

- [5] Sampling and determining aerosols and their chemical components (Air Monitoring Methods, 2005). The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 4-40. Chapter 7.2: Preparation of dust samples for the determination of total metal content.
- [6] *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 – Reinhalt. Luft 78 (2018) Nr. 1/2, S. 14-18.
- [7] DIN 38402-45: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45). Ausg. 6/2014. Berlin: Beuth 2014.