

Metalle (Chrom, Kupfer und ihre Verbindungen)

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analytisches Messprinzip	ICP-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
Abgeschlossen im	März 2009

Zusammenfassung

Die hier beschriebene Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung von Chrom, Kupfer und ihren Verbindungen in einem Konzentrationsbereich von $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Partikelfilter (Membranfilter) gesaugt. Die im abgeschiedenen Staub enthaltenen Metalle Chrom, Kupfer und ihre Verbindungen werden nach einem Säureaufschluss mittels simultaner ICP-Emissionsspektrometrie quantitativ bestimmt.

Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Chrom	
	Standardabweichung (rel.)	$s = 1,35\text{--}2,12 \%$
	Streubereich	$u = 22 \%$
	im Konzentrationsbereich von und $n = 6$ Bestimmungen	$c = 0,05\text{--}5,0 \text{ mg/L}$
	Kupfer	
	Standardabweichung (rel.)	$s = 1,80\text{--}2,89 \%$
	Streubereich	$u = 24 \%$
	im Konzentrationsbereich von und $n = 6$ Bestimmungen	$c = 0,05\text{--}5,0 \text{ mg/L}$

Bestimmungsgrenzen:	Chrom	
	27,1 µg/m ³	bei einem Probeluftvolumen von 0,42 m ³
	Kupfer	
	27,1 µg/m ³	bei einem Probeluftvolumen von 0,42 m ³
	217 µg/m ³	bei einem Probeluftvolumen von 0,05 m ³
Wiederfindung:	Chrom	$\eta > 0,99$ (> 99 %)
	Kupfer	$\eta > 0,99$ (> 99 %)
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probevolumenstrom:	210 L/h
Kurzzeitwert für Kupfer:	Probenahmedauer:	0,25 h
	Probevolumenstrom:	210 L/h

Chrom [CAS-Nr. 7440-47-3]

Chrom ist ein silberglänzendes Metall (molare Masse = 51,99 g/mol, Schmelzpunkt ≈ 1890 °C, Siedepunkt ≈ 2670 °C). Für Chrom und seine Verbindungen gibt es vielfältige Anwendungen. Bei der Hartverchromung wird Chrom zum Schutz gegen Verschleiß galvanisch auf Stahl, Aluminium oder Kupfer aufgebracht. Chrom dient als Legierungsbestandteil in korrosions- und hitzebeständigen Stählen und NE-Legierungen. Hauptanwendungsgebiet für Chromverbindungen ist die Chromgerbung mit Chrom (III)-Salzen wie $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (basisches Chromsulfat). Diese gelten als gesundheitlich unbedenklich. Nach dem Gerbvorgang hat das Leder etwa 1,5 bis 3 % Cr_2O_3 aufgenommen. Bei Anwesenheit von Fetten mit hohen Anteilen ungesättigter Fettsäuren kommt es bei der Chromgerbung zur Bildung von gesundheitsschädlichem Chrom (VI). Daher bleibt der beste Schutz vor Chrom (VI) der Einsatz geeigneter Fettungsmittel und die Durchführung einer pflanzlichen Nachgerbung mit Extrakten aus Rinden, gerbstoffhaltigen Früchten oder Blättern [1].

Wegen der Toxizität von Chrom(VI)-Verbindungen ist die Zweibad-Chromgerbung mit Dichromat- und anschließend Thiosulfatlösung nicht mehr üblich. In der MAK-

und BAT-Werte-Liste sowie der TRGS 900 sind Chrom(VI)-Verbindungen in die krebserzeugende Kategorie 2 eingestuft [2, 3]. Zur Toxizität von Chrom(VI)-Verbindungen siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [4]. Chrom(III)-Verbindungen besitzen einen Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von 2 mg/m^3 als einatembare Fraktion; der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie I mit einem Überschreitungsfaktor von 1 zugeordnet [3]. In der MAK- und BAT-Werte-Liste sind Chrom(III)-Verbindungen dem Abschnitt II b zugeordnet [2]. Zur Toxizität von Chrom(III)-Verbindungen siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [5].

Kupfer [CAS-Nr. 7440-50-8]

Kupfer ist ein hellrotes relativ weiches Metall (molare Masse = $63,55 \text{ g/mol}$, Schmelzpunkt $\approx 1083 \text{ }^\circ\text{C}$, Siedepunkt $\approx 2595 \text{ }^\circ\text{C}$). Kupfer ist Bestandteil vieler Legierungen wie Messing, Neusilber (Knetlegierungen) oder Rotguss, Bronze (Gusslegierungen). Wegen seiner guten Leitfähigkeit wird es in Kabeln und Leitungen, in elektrischen und elektronischen Bauteilen (Transformatoren, Kontakte, Leiterplatten) auch legiert z. B. mit Beryllium eingesetzt. Kupferverbindungen finden in Farbpigmenten oder galvanischen Oberflächenbeschichtungen Anwendung [2]. Der derzeit gültige MAK-Wert für Kupfer und seine anorganischen Verbindungen beträgt $0,1 \text{ mg/m}^3$ als einatembare Fraktion bei einem Überschreitungsfaktor von 2 für Kurzzeitwertbeurteilungen [2]. Zur Toxizität von Kupfer und seinen anorganischen Verbindungen siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [6]. In der TRGS 900 ist derzeit kein Arbeitsplatzgrenzwert angegeben [3].

Autoren: *K. Pitzke, M. Jaschke, J.U. Hahn*

Prüfer: *R. Meyer zu Reckendorf*

Metalle (Chrom, Kupfer und ihre Verbindungen)

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analytisches Messprinzip	ICP-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
Abgeschlossen im	März 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen
2.1	Geräte
2.2	Chemikalien
2.3	Lösungen
2.4	Kalibrierlösungen
3	Probenahme und Probenaufbereitung
3.1	Probenahme
3.2	Probenaufbereitung
4	ICP-OES Arbeitsbedingungen
5	Analytische Bestimmung
6	Kalibrierung
7	Berechnung des Analysenergebnisses
8	Beurteilung des Verfahrens
8.1	Präzision
8.2	Wiederfindung
8.3	Bestimmungsgrenzen
8.4	Lagerfähigkeit
8.5	Selektivität
9	Literatur

1 Grundlage des Verfahrens

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Chrom, Kupfer und ihren Verbindungen in einem Konzentrationsbereich von $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Partikelfilter (Membranfilter) gesaugt. Die im abgeschiedenen Staub enthaltenen Metalle und ihre Verbindungen werden nach Säureaufschluss mittels simultaner ICP-Emissionsspektrometrie quantitativ bestimmt.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe für die personenbezogene Probenahme mit einem Volumenstrom von $3,5 \text{ L}/\text{min}$, z. B. GilAir-5 EX, GSM GmbH, 41469 Neuss
- Staubsammelgerät für die personenbezogene Probenahme, Sammelkopf GSP-BIA, z. B. GSM GmbH, 41469 Neuss
- Membranfilter, Durchmesser 37 mm, Porenweite $0,8 \mu\text{m}$, Cellulosenitrat, z. B. Sartorius AG, 37075 Göttingen
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Aluminium-Heizblockthermostat mit externer Zeit-/ Temperatur-Regelung, Arbeitsbereich bis 200°C , z. B. Gebr. Liebisch GmbH & Co, 33649 Bielefeld
- Graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler aus Quarzglas ($d = 19 \text{ mm}$, max. Volumen = 25 mL) mit Schliffhülse (NS 19/26), säurefeste $0,2 \text{ mL}$ Graduierung, z. B. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld
- Verschlussstopfen aus Polyethylen für die Aufschlussgefäße (NS 19/26), z. B. Pöppelmann GmbH & Co, 49378 Lohne
- Siedestäbe ($d = \text{ca. } 4 \text{ mm}$), hergestellt aus Quarzglas mit aufgesteckten, auswechselbaren Endstücken aus PTFE-Schlauch, z. B. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld
- 5-L-Flasche aus PFA mit PTFE-Dispenser zur Luftkühlerspülung, z. B. Optifix HF Dispenser 30 mL , Poulten & Graf GmbH, 97877 Wertheim

- Keramikpinzette zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. Plano, W. Plannet GmbH, 35578 Wetzlar
- ICP-Emissionsspektrometer, z. B. ICP-OES mit CCD (Charge-Coupled-Device Detektor): Optima 5300DV, PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau
- automatischer Probengeber, z. B. Autosampler SC-14, Elemental Scientific Inc., Omaha NE 68131, USA
- dauerbelastbare Schlauchpumpe, z. B. IPC-N, Ismatec Laboratoriumstechnik GmbH, 97877 Wertheim-Mondfeld
- Probenzuführungssystem mit Kühlung, z. B. PC3 mit Peltier-Kühler, Elemental Scientific Inc., Omaha NE 68131, USA
- Zerstäuber aus PFA, z. B. PFA Zyklonzerstäuber für PE Optima 5300DV, Elemental Scientific Inc., Omaha NE 68131, USA
- Zerstäuber aus PFA, z. B. konzentrischer OpalMist PFA-Zerstäuber, AHF Analy-sentechnik AG, 72074 Tübingen
- Mischkammer aus PEEK, T-Stück mit 1/16 Fitting, z. B. YMC Europe GmbH, 46514 Schermbeck
- Reinstwassersystem, z. B. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen
- Messzylinder aus PFA, 500 mL, 100 mL, 50 mL, z. B. VIT-LAB GmbH, 64332 Seeheim-Jugenheim
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen, mit Schraubverschluss und Ringmarke, 500 mL, 100 mL, 50 mL, z. B. VIT-LAB GmbH, 64332 Seeheim-Jugenheim
- Verstellbare Kolbenhubpipetten, z. B. Gilson Pipetman Ultra U1000, Volumenbereich 200–1000 µL, Gilson Inc., Middleton USA
- Einstellbare Repetierpipette, z. B. Stepper 411, Socorex ISBA S.A., 1024 Ecublens, Schweiz
- Einweg Polypropylengefäße mit Schraubdeckel und 5 mL Graduierung, Nennvolumen 50 mL, z. B. Greiner Bio One GmbH, 72636 Frickenhausen
- Einweg Polypropylengefäße mit Schraubdeckel und 1 mL Graduierung, Nennvolumen 15 mL, z. B. Greiner Bio One GmbH, 72636 Frickenhausen

Anmerkung: Um bei höheren Probendurchsätzen das Blindwertniveau niedrig zu halten, sollten alle wiederverwendbaren Gefäße z. B. in einem geeigneten Spülautomaten mit einer Abfolge von sauren, alkalischen und neutralen Lösungen gereinigt und nach einer abschließenden heißen Reinstwasserbehandlung bei Raumtemperatur getrocknet werden.

2.2 Chemikalien

- Salzsäure, 30 %, metallarm, z. B. Suprapur Merck KGaA, Artikelnr. 1.00318, 64271 Darmstadt
- Salpetersäure, 65 %, metallarm, z. B. Suprapur Merck KGaA, Artikelnr. 1.00441, 64271 Darmstadt
- ICP-Mehrelement-Standardlösung IV, 1000 mg/L, z. B. Certipur Merck KGaA, Artikelnr. 1.11355.0100, 64271 Darmstadt
- Rubidium ICP Standard, 1000 mg/L, z. B. Certipur Merck KGaA, Artikelnr. 1.70346.0100, 64271 Darmstadt
- Scandium ICP Standard, 1000 mg/L, z. B. Certipur Merck KGaA, Artikelnr. 1.07349.0100, 64271 Darmstadt
- Cäsiumnitrat, 99,999 % (metals basis), z. B. Alfa Aesar, Artikelnr. 038617, 76057 Karlsruhe
- ICP-Mehrelement-Standardlösung VIII, 100 mg/L, z. B. Certipur Merck KGaA, Artikelnr. 1.09492.0100, 64271 Darmstadt
- Argon (Reinheit mindestens 99,996 %)
- ICP Plasma Standard Chrom, 1000 mg/L, z. B. Alfa Aesar Specpure[®], Artikelnr. 38728, 76185 Karlsruhe
- ICP Plasma Standard Kupfer, 1000 mg/L, z. B. Alfa Aesar Specpure[®], Artikelnr. 13867, 76185 Karlsruhe
- High Speed Steel Standard, zertifizierte Metallgehalte, British Chemical Standard, Artikelnr. 241/2, Middlesbrough England
- Chrom(III)-nitrat Nonahydrat, z. B. Merck KGaA, Artikelnr. 1.02481.0250, 64271 Darmstadt
- Kupfersulfat, z. B. Merck KGaA, Artikelnr. 1.02791.0250, 64271 Darmstadt
- hochreines Wasser, spezifischer elektrischer Widerstand $\geq 17 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C

2.3 Lösungen

Unter Verwendung der in Abschnitt 2.2 aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen hergestellt:

I. Säureaufschlussgemisch:

2 Volumenteile Salpetersäure (w = 65 %) und 1 Volumenteil Salzsäure (w = 25 %) hergestellt aus [7]:

hochreines Wasser:	130 mL
Salpetersäure (w = 65 %):	1400 mL
Salzsäure (w = 30 %):	570 mL

II. Spüllösung für die ICP-OES (~1-%ige HNO_3):

In ca. 5 Liter Wasser werden 50 mL Salpetersäure (65 %) gelöst.

III. Standard- und Zusatzlösung:

Die Zusatzlösung besteht aus einem Ionisationspuffer sowie den internen Standardlösungen der Elemente Scandium und Rubidium.

Der Einsatz von Ionisationspuffern ist bei Proben unbekannter Zusammensetzung empfehlenswert. Bei der Auswahl der internen Standards ist darauf zu achten, dass diese Elemente in den Kalibrations-, Kontroll- und Probelösungen nicht vorhanden sind [8].

Als Ionisationspuffer dient eine Cäsium-Lösung. Dazu werden zunächst in einem 500-mL-Messkolben 3,68 g CsNO_3 in etwas vorgelegtem Reinstwasser gelöst. Anschließend werden jeweils 1,5 mL aus den 1000 mg/L Scandium und Rubidium Stammlösungen in den Messkolben pipettiert, mit 10 mL 65-%iger HNO_3 versetzt und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Konzentration an Cäsium beträgt 5 g/L. Die Konzentration der internen Standards in der Zusatzlösung beträgt jeweils 3 mg/L.

Probelösung und Zusatzlösung werden mit Hilfe einer Schlauchpumpe kontinuierlich in einer Mischkammer durchmischt, bevor sie in den Zerstäuber gelangen. Die Zufuhr der Zusatzlösung erfolgt im Verhältnis 1:3 zur Probe über den Durchmesser der Pumpenschläuche.

IV. Kontrollprobe für die Präzision:

Als Kontrollprobe für die Bestätigung der Präzision innerhalb einer Analysenserie wird ein Standard mittlerer Konzentration eingesetzt, bezogen auf den Arbeitsbereich der Kalibrierung (vgl. Tabelle 1).

V. ICP-OES Geräte-Prüfstandard:

Als Kontrollprobe für die Richtigkeit der Kalibrierung dient der ICP Mehrelement-Standard VIII, mit Konzentrationen von 0,05 mg/L und 1,0 mg/L.

Dazu werden in ein geeignetes 50-mL-Gefäß, das wenige Milliliter vorgelegtes hochreines Wasser enthält, 25 bzw. 500 µL des ICP-Geräte-Prüfstandards pipettiert und mit hochreinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

2.4 Kalibrierlösungen

Unter Verwendung der in Abschnitt 2.2 aufgelisteten Chemikalien werden die in Tabelle 1 aufgeführten Kalibrierlösungen angesetzt. Vor Ansetzen der Kalibrierlösungen wird die ICP Mehrelementstandardlösung IV auf Konzentrationen von 100 mg/L (Stammlösung 1) bzw. 10 mg/L (Stammlösung 2) verdünnt. Dazu werden in einen 100-mL-PFA-Messkolben 10 mL bzw. 1 mL dieser Standardlösung sowie 3 mL Salpetersäure pipettiert und anschließend der Kolben mit hochreinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

In 50-mL-PFA-Messkolben werden wenige Milliliter hochreinen Wassers vorgelegt. Danach werden von den Stammlösungen aliquote Mengen (siehe Tabelle 1) mit Hilfe einer Pipette hinzugefügt und die Kolben mit hochreinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Tab. 1. Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Stammlösungen	Volumen der Stammlösung	Mischungsvolumen (mit hochreinem Wasser)	Kalibrierlösungen
[mg/L]	[mL]	[mL]	[mg/L]
100	2,5	50	5
100	0,5	50	1
100	0,25	50	0,5
10	0,5	50	0,1
10	0,25	50	0,05
10	0,05	50	0,01

Die Kalibrierlösungen müssen auf ihre Stabilität geprüft werden und im Zweifelsfall arbeitstäglich neu angesetzt werden; die Matrix der Verdünnungen muss gegebenenfalls an die Matrix der Stammlösung angeglichen werden.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

3.1 Probenahme

Der Membranfilter wird in den Sammelkopf des Staubsammelgerätes (GSP) eingesetzt und mit einer Pumpe verbunden. Die Probenahme kann sowohl stationär als auch personengetragen erfolgen. Mit Hilfe der durchflusstabilierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 3,5 L/min durch das Membranfilter gesaugt. Bei zwei Stunden Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 0,42 m³. Anschließend wird der Probenträger dem Sammelkopf entnommen und mit dem dafür vorgesehenen Deckel verschlossen.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $\geq \pm 5 \%$, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen.

3.2 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Membranfilter wird mit einer Keramikpinzette in ein 25-mL-Aufschlussgefäß aus Quarzglas überführt und mit einem Siedestab zu Boden gedrückt. Anschließend wird er mit 10 mL des Säureaufschlussgemisches versetzt und die Lösung unter Luftkühlung bei 130 °C in einem Aluminium-Heizblockthermostaten unter Rückfluss für zwei Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen werden vorsichtig 10 mL Reinstwasser über den Rückflusskühler hinzugefügt und zur Homogenisierung erneut kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen werden Luftkühler und Siedestab entfernt, das Aufschlussgefäß mit einem Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Probelösung abgelesen. Anschließend wird die Lösung der ICP-Analyse zugeführt.

Mit jeder Probenserie wird eine Blindwertbestimmung durchgeführt. Dazu wird mindestens ein unbeaufschlagter Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und analysiert.

Zur Herstellung der Probenverdünnungen für die quantitative Analyse werden in geeigneten graduierten 15-mL-Polypropylengefäßen wenige Milliliter hochreinen Wassers vorgelegt, eine aliquote Menge des Säureaufschlussgemisches mit einer Pipette hinzugefügt und anschließend mit hochreinem Wasser auf 10 mL aufgefüllt.

4 ICP-OES Arbeitsbedingungen

Gerät:	ICP-Emissionsspektrometer, ICP-OES mit CCD (Charge-Coupled-Device Detektor): Optima 5300DV, PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau	
Plasmaparameter:	Plasma:	13 L/min
	Hilfsgasfluss:	0,2 L/min
	Zerstäubergasfluss:	0,65 L/min
	RF Power:	1400 Watt
Flussrate (Probe):	0,40 mL/min	
Zerstäubersystem:	Zerstäuberkammer:	PFA Zyklonzerstäuberkammer für PC3 Probenzuführungssystem, gekühlt
	Zerstäuber:	konzentrischer PFA-Zerstäuber z. B. OpalMist, AR30-07-PFA02
Injektor:	Material:	Saphir
	Innendurchmesser:	2 mm
Plasmabeobachtung:	Axial	
Messwellenlänge:	Chrom:	267,716 nm
		283,566 nm
	Kupfer:	324,755 nm
		224,701 nm
Messlösungen:	Ein Aliquot der Probelösung wird mindestens 1:4 (v/v) verdünnt. Liegt das Messergebnis außerhalb des linearen Bereichs der Kalibrierfunktion müssen weitere Verdünnungen, z. B. 1:20 und 1:100 (v/v) hergestellt werden.	

5 Analytische Bestimmung

Mit Hilfe eines automatischen Probengebers wird mit einer Flussrate von 0,40 mL pro min die aufgearbeitete Probe in das ICP-Emissionsspektrometer überführt und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Bedingungen analysiert.

6 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet. Die Kalibrierlösungen werden mit einer Flussrate von 0,40 mL/min in das ICP-Emissionspektrometer eingeführt und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Arbeitsbedingungen analysiert. Die Intensitäten werden über die Peakhöhen bestimmt und gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen. Die Kalibrierkurven sind in den untersuchten Konzentrationsbereichen linear.

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentrationen an Chrom und Kupfer in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mit Hilfe der von der Datenauswerteeinheit berechneten Konzentrationen der Substanzen in der Messlösung. Die Datenauswerteeinheit verwendet dazu die berechneten Kalibrierfunktionen. Aus den Konzentrationen werden unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentrationen der Metalle in der Luft im Arbeitsbereich berechnet.

Die Massenkonzentration des Analyten wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$\rho = \frac{(C - C_{\text{Blind}}) \times 0,001 \times f_v \times V}{V_{\text{Luft}}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration des Analyten in der Luftprobe in mg/m ³
C	Konzentration in der Messlösung in µg/L
C_{Blind}	Konzentration des Blindwertes in µg/L
$0,001$	Umrechnungsfaktor [µg → mg]
f_v	Verdünnungsfaktor (in der Regel Verdünnung 1:4)
V	Volumen der Probelösung in L
V_{Luft}	Probeluftvolumen (errechnet aus Volumenstrom und Probenahmedauer) in m ³

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 ermittelt. [9]

8.1 Präzision

Zur Ermittlung der Präzision werden Membranfilter mit unterschiedlichen Analytmassen gelöster Metalle dotiert, getrocknet und allen Schritten der Probenvorbereitung und Analytik, wie unter den Abschnitten 3.2 und 4 beschrieben, unterworfen. Dazu werden jeweils sechs Filter mit drei unterschiedlichen Konzentrationen an Chrom und Kupfer dotiert, getrocknet und aufgeschlossen. Als Ausgangslösungen werden Standardlösungen von Chrom und Kupfer verwendet (siehe Abschnitt 2.2). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Tab. 2. Standardabweichung (rel.) für $n = 6$ Bestimmungen für Chrom

Dotierte Masse an Chrom [μg]	Konzentration* [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standardabweichung (rel.) [%]
8,4	20	2,12
42	100	1,88
84	200	1,35

* die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 3,5 L/min.

Tab. 3. Standardabweichung (rel.) für $n = 6$ Bestimmungen für Kupfer

Dotierte Masse an Kupfer [μg]	Konzentration* [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standardabweichung (rel.) [%]
4,2	10	2,89
21	50	1,83
42	100	1,80

* die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 3,5 L/min.

8.2 Wiederfindung

Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN 13890 als 100 % definiert (Beschränkung auf diejenigen Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) [10, 11]. Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit zertifizierten Chrom- und Kupferverbindungen überprüft. Dazu wurden 75 mg des High Speed Steel Standards, 8,5 mg Kupfersulfat und 25 mg Chromnitrat-Nonahydrat mit jeweils 70 mL Säureaufschlussgemisch versetzt und dem gesamten Aufschlussverfahren unterzogen. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren optisch partikelfrei.

Die quantitative Analyse ergab eine Wiederfindung für Kupfer aus dem High Speed Steel Standard von $\eta = 1,08$ und für Chrom von $\eta = 1,06$. Für Kupfer aus Kupfersulfat wurde eine Wiederfindung von $\eta = 0,99$ und für Chrom aus Chromnitrat-Nonahydrat von $\eta = 0,99$ erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tab. 4. Wiederfindung für Chrom und Kupfer

Standard	Analyt	Wiederfindung [η]
Kupfersulfat	Cu	0,99
High Speed Steel Standard	Cu	1,08
Chromnitrat-Nonahydrat	Cr	0,99
High Speed Steel Standard	Cr	1,06

8.3 Bestimmungsgrenzen

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet [11]. Dazu wurden zehn unbeaufsichtigte Membranfilter dem gesamten Aufarbeitungsprozess unterzogen. Der Mittelwert, der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Blindwerte sowie die zugehörige Standardabweichung wurden ermittelt und zur Berechnung der Bestimmungsgrenze in folgende Gleichung (2) eingesetzt:

$$X_{BG} = \overline{X}_{BL} + k \times s \quad [12] \quad (2)$$

Es bedeuten:

X_{BG}	Bestimmungsgrenze in mg/L
\bar{X}_{BL}	Mittelwert der Blindwertmessungen in mg/L
s	Standardabweichung (rel.)
k	gewählter Faktor ($k = 10$)

In Tabelle 5 und 6 sind die Bestimmungsgrenzen für Chrom und Kupfer aufgelistet

Tab. 5. Bestimmungsgrenzen für Chrom und Kupfer für $n = 10$ Bestimmungen

Analyt	Messwellenlänge [nm]	Mittlerer Blindwert \bar{X}_{BL} [mg/L]	Standardabweichung (rel.) der Blindwerte in der Probelösung [mg/L]	Bestimmungsgrenze X_{BG} in der Probelösung [mg/L]
Cr	267,716	0,018	0,055	0,57
Cr	283,563	0,036	0,067	0,71
Cu	324,752	0,027	0,092	0,95
Cu	224,700	0,014	0,056	0,57

Tab. 6. Bestimmungsgrenzen für Chrom und Kupfer in der Probenluft für $n = 10$ Bestimmungen

Analyt	Messwellenlänge [nm]	Bestimmungsgrenze in der Probeluft für 2 h Probenahme [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Bestimmungsgrenze in der Probeluft für 0,25 h Probenahme [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Cr	267,716	27,1	-
Cr	283,563	33,8	-
Cu	324,752	45,2	362
Cu	224,700	27,1	217

Das Probeluftvolumen beträgt $0,42 \text{ m}^3$ bei einer Probenahmedauer von 120 Minuten sowie einem Probevolumen von 20 mL und einem Verdünnungsfaktor von 4.

Bei 15-minütiger Probenahme beträgt das Probeluftvolumen $0,05 \text{ m}^3$ bei einem Probevolumen von 20 mL und einem Verdünnungsfaktor von 4.

8.4 Lagerfähigkeit

Die Lagerungsdauer der beladenen Membranfilter sollte einen Monat nicht überschreiten.

8.5 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt im Wesentlichen von der Wahl der Wellenlänge und dementsprechend von spektralen Störungen ab. Spektrale Störungen entstehen durch Emissionslinien von Interferenten und Molekülen in der Probenmatrix. Bei direkten Überlappungen von Linien und relevanten Intensitäten der Interferenten kann eine Inter-Element-Korrektur durchgeführt werden, bei der ein linearer Korrekturfaktor berechnet wird. Die Ermittlung der Korrekturfaktoren erfolgt mit Einzelelementstandards in Konzentrationen von maximal 100 mg/L. Experimentell wurde festgestellt, dass höher konzentrierte Standards in der Mischkammer oder dem Zerstäuber ausfallen können. Bei Proben mit einer hohen Salzkonzentration ist zu empfehlen, einen anderen Zerstäuber zu verwenden, wie zum Beispiel einen Babington Zerstäuber. In diesem Fall ist mit einer um den Faktor 2 erhöhten Bestimmungsgrenze zu rechnen.

Zu den nichtspektralen Störungen gehören beispielsweise Veränderungen der Anregungsbedingungen im Plasma durch Änderung der Elektronendichte. Diese Störung wird durch den Zusatz des Ionisationspuffers Cäsium entscheidend kompensiert. In beiden Fällen führen Probenverdünnungen zu störungsärmeren Messbedingungen. Als Konsequenz nimmt man eine Erhöhung der Bestimmungsgrenzen in Kauf.

9 Literatur

- [1] *Falbe J, Regitz M (Hrsg) (1993) Roempp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart*
- [2] *Deutsche Forschungsgemeinschaft (2008) MAK- und BAT-Werte-Liste 2008. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 44. Wiley-VCH Verlag, Weinheim*

- [3] TRGS 900 (2008) Arbeitsplatzgrenzwerte. www.baua.de
- [4] *Greim H (Hrsg)* (1999) Chrom(VI)-Verbindungen. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 28. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [5] *Greim H (Hrsg)* (2009) Chrom(III)-Verbindungen. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 46. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [6] *Greim H (Hrsg)* (2007) Kupfer und seine anorganischen Verbindungen. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 43. Lieferung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [7] *Hebisch R, Fricke H-H, Hahn J-U, Lahaniatis M, Maschmeier C-P, Mattenklott M* (2005) Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (Greim H, Hrsg.) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen, Band 1, Teil II: Spezielle Vorbemerkungen, Kap. 4, Abschn. 7, 14. Lieferung. WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [8] *Montaser A, Golightly DW (Eds)* (1992) Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, Second Edition, VCH Publishers, Inc., New York
- [9] DIN EN 482 (2006) Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitstoffe. Beuth Verlag, Berlin
- [10] DIN EN 13890 (2003) Arbeitsplatzatmosphäre – Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in Schwebstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [11] DIN 32645 (1994) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Beuth Verlag, Berlin
- [12] BGI 505-0 (2003) Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen – A. Allgemeiner Teil. Carl Heymanns Verlag KG, Köln

Autoren: *K. Pitzke, M. Jaschke, J.U. Hahn*
Prüfer: *R. Meyer zu Reckendorf*