

Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen Verbindungen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Impressum

Herausgeber:
Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs
„Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention – Wissenschaftliche Fachreferate
Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

Layout & Gestaltung:
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Medienproduktion

Ausgabe Juli 2014

DGUV Information 213-503 zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger
oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen Verbindungen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge oder Abscheidung auf einem Partikelfilter, Photometrie nach Nassaufschluss
(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Dezember 2012)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge oder Abscheidung auf einem Partikelfilter, flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie nach Nassaufschluss
(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Dezember 2012)

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natronlauge oder Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektroskopie mit Hydridtechnik
(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Mai 2013)

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrentechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss
Arsen und seine Verbindungen – 04 – GFAAS
(erstellt: Mai 2013, ersetzt Verfahren 01, 02 und 03)

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2013 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505.xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analyseverfahren der DGUV Information 213-500-Reihe finden Sie als Download unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Membranfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrofentechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Erprobte und von den Unfallversicherungsträgern anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

Name	CAS-Nr.	Molmasse	Symbol
Arsen	7440-38-2	74,92 g/mol	As

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte und Chemikalien	8
1.1 Geräte	8
1.2 Chemikalien	10
2 Probenahme	11
3 Analytische Bestimmung	12
3.1 Probenaufbereitung	12
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen	12
4 Auswertung	14
4.1 Kalibrierung	14
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses	14
5 Beurteilung des Verfahrens	16
5.1 Präzision und Wiederfindung	16
5.2 Bestimmungsgrenze	17
5.3 Lagerfähigkeit	17
5.4 Selektivität	17
5.5 Messunsicherheit	19
6 Versuche zur Probenahme	20
6.1 Filterimprägnierung	20
6.2 Probenträger für die Versuche	20
6.3 Versuchsaufbau und Bedingungen	21
6.4 Analyse und Ergebnisse	21
7 Literatur	23

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Arsen und seinen Verbindungen im Arbeitsbereich bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Aerosol enthaltene Arsen wird nach Säureaufschluss mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrofentechnik bestimmt.

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,2 ng As

relativ: 0,25 µg/m³ für 1,2 m³ Probeluftvolumen, 20 ml Probelösung, Verdünnungsfaktor 4 und ein Injektionsvolumen von 20 µl und 5 µl Matrixmodifizierer.

Selektivität: Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge, der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab. Auf die Abwesenheit Carbid bildender Probenbestandteile muss geprüft werden. In der Praxis haben sich die angegebenen Bedingungen bewährt.

Vorteile: Personenbezogene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich, einsetzbar bei Kurzzeitmessungen.

Nachteile: Hoher apparativer und zeitlicher Aufwand.

Apparativer Aufwand: Probenahmeeinrichtung bestehend aus Pumpe, Volumenstrommessgerät, Filterhalter mit Membranfilter, Aufschlussapparatur, Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofentechnik (Graphitrohr mit Plattform, pyrobeschichtet) und Zeeman-Untergrundkorrektur.

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Personengetragenes Probenahmegerät für die einatembare Fraktion,
- Probenahmekopf GSP 10 mit Filterkapsel (PGP nach IFA), z. B. Fa. GSM Gesellschaft für Schadstoffmesstechnik, 41469 Neuss,
- Pumpe für personengetragene Probenahme mit einem Volumenstrom-Nennbereich von 10 l/min, Typ GSM/SG10, z. B. Fa. Leschke Messtechnik, 15230 Frankfurt (Oder),
- Membranfilter, d = 37 mm, Porenweite 8,0 µm, Cellulosenitrat, möglichst mit Prüfungsergebnis über Metallgehalte, z. B. Fa. Sartorius, 37075 Göttingen,
- Volumenstrommessgerät,
- Filterhalter mit Zwischenringen, z. B. Aerosol Analysis Monitors, Best-Nr. M000037A0, Fa. Millipore, 65824 Schwalbach (nur zu Validierungszwecken).

Für die Probenvorbereitung:

- Aluminium-Heizblockthermostat mit externer Zeit-/Temperatur-Regelung, Arbeitsbereich bis 200 °C, z. B. Fa. Gebr. Liebig, 33649 Bielefeld,
- Graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler (siehe Abbildung 1) aus Quarzglas (d = 19 mm, maximales Volumen = 25 ml) mit Schlichfhülse (NS 19/26), säurefeste 0,2-ml-Graduierung im Bereich 15 bis 25 ml, z. B. Fa. VWR International, 40764 Langenfeld,
- Verschlussstopfen aus Polyethylen für die Aufschlussgefäße (NS 19/26), z. B. Fa. Pöppelmann, 49378 Lohne,
- Siedestäbe (d: ca. 4 mm), hergestellt aus Quarzglas mit aufgesteckten, auswechselbaren Endstücken aus PTFE-Schlauch¹⁾, z. B. Fa. VWR International,
- 5-l-Flasche aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit PTFE-Dispenser zur Luftkühler-spülung oder Herstellung von Verdünnungen, z. B. Optifix HF Dispenser 30 ml, z. B. Fa. Poulten & Graf (Fortuna), 97877 Wertheim,
- Messzylinder aus PFA, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. Fa. VIT-LAB, 64332 Seeheim-Jugenheim,

¹⁾ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

- Keramikpinzetten zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. Fa. PLANO, W. Plannet, 35578 Wetzlar.



Abb. 1
Schematische Darstellung
eines Aufschlussgefäßes mit
aufgesetztem Kühler

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrfen (GFAAS), bevorzugt mit Zeeman-Untergrundkorrektur und automatischem Probengeber; Graphitrohr mit Plattform, pyrobeschichtet,
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen, mit Schraubverschluss und Ringmarke, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. Fa. VIT-LAB,
- Einweg-Polystyrolgefäße, Volumen: ca. 1,5 ml für automatischen Probengeber, z. B. Fa. Greiner Bio-One, 72636 Frickenhausen,
- verstellbare Kolbenhub-Pipetten, z. B. Socorex Acura, Fa. Socorex Isba S.A., 1024 Ecublens, Schweiz, mit folgenden Volumenbereichen: 100 bis 1000 µl, 500 bis 5000 µl,

- Mikroliterspritzen, 1 µl, 5 µl, 10 µl, z. B. Fa. Hamilton, 64220 Darmstadt,
- Reinstwasseranlage, z. B. Fa. Wilhelm Werner, 51381 Leverkusen.

1.2 Chemikalien

- Reinstwasser (spezifischer Widerstand $\geq 18,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C),
- Salpetersäure, 65 %, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck, 64271 Darmstadt,
- Salzsäure, 30 %, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck,
- Standard-Säureaufschlussgemisch nach DFG [3], hergestellt aus 1400 ml Salpetersäure, 570 ml Salzsäure und 130 ml Reinstwasser (entspricht 2 Vol.-Teilen Salpetersäure (65 %) und 1 Vol.-Teil Salzsäure (25 %)),
- Arsen-Stammlösung 1: $c = 10 \text{ mg/l}$ (hergestellt aus „Arsen ICP-Standard“ ($c = 1000 \text{ mg/l}$), Produkt Nr.: 170303, Fa. Merck). 1 ml der Lösung werden in einem 100-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt,
- Arsen-Stammlösung 2: $c = 10 \text{ }\mu\text{g/l}$ (hergestellt aus Arsen-Stammlösung 1 ($c = 10 \text{ mg/l}$)). 100 µl der Lösung werden in einem 100-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt,
- Arsen-Kalibrationslösung: $c = 200 \text{ }\mu\text{g/l}$ (hergestellt aus Arsen-Stammlösung 1 ($c = 10 \text{ mg/l}$)). 2 ml der Lösung werden in einem 100-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt,
- Matrix-Modifizierer²⁾: Nickel-Lösung: $c = 1000 \text{ }\mu\text{g/ml}$, z. B. Fa. Alfa Aesar, 76057 Karlsruhe, Produkt-Nr.: 13839 (plasma standard solution),
- Kalibrierlösungen, siehe Abschnitt 4.1,
- Argon 4.6 (Reinheit mindestens 99,996 %).

²⁾ Der Matrixmodifizierer verbessert die Trennung von Matrix und Analyt beim Pyrolyseschritt. Außerdem kann die Pyrolysetemperatur erhöht werden, ohne dass sich der Analyt verflüchtigt.

2 Probenahme

Die Filterkapsel wird mit dem Membranfilter bestückt, in den Probenahmekopf GSP 10 eingesetzt und dieser mit der Pumpe verbunden. Es wird ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt. Mit diesem Volumenstrom wird die Definition des einatembaren Staubes [1] eingehalten. Bei zweistündiger Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³. Die Probenahme kann stationär oder personengetragen erfolgen. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $> \pm 5\%$, wird empfohlen, die Probenahme zu wiederholen (siehe hierzu „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3, in DGUV Information 213-500 [2]). Es wird empfohlen, die Membranfilter ausschließlich für die Bestimmung von Metallen zu benutzen, um Verluste durch andere Bearbeitungsschritte, z. B. eine Wägung, ausschließen zu können.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Das beaufschlagte Filter wird mit Hilfe einer Keramik-Pinzette gefaltet, in ein 25-ml-Aufschlussgefäß überführt und mit einem Siedestab auf den Boden gedrückt. Anschließend wird mit 10 ml Standard-Säureaufschlussgemisch versetzt.

Das Gefäß wird – mit Luftkühler versehen – im Aluminium-Heizblock-Thermostaten zwei Stunden unter Rückfluss (ca. 125 °C Block-Temperatur) gehalten.

Nach einer Abkühlphase auf ca. 50 °C werden durch den Luftkühler vorsichtig 10 ml Reinstwasser zur Spülung des Kühlers und gleichzeitiger Verdünnung der unter Umständen leicht viskosen Lösung zugegeben.

Zur Homogenisierung wird noch einmal kurz erwärmt. Nach dem Abkühlen werden Luftkühler und Siedestab entfernt, das Aufschlussgefäß mittels Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Lösung (Probelösung) abgelesen. Danach wird die Probelösung unmittelbar vor der analytischen Bestimmung im Analysengerät mit Reinstwasser verdünnt (Messlösung).

Je Probenserie wird ein aktueller Blindwert ($\bar{c}_{Bl(akt)}$) bestimmt. Dazu werden mindestens zwei unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitungsverfahren unterzogen und analysiert. Dieser aktuelle Blindwert darf maximal um die dreifache Standardabweichung von dem im Rahmen der Methodenentwicklung bestimmten mittleren Blindwert (\bar{c}_{Bl}) abweichen:

$$|\bar{c}_{Bl} - \bar{c}_{Bl(akt)}| \leq 3 \cdot S_{Bl}$$

Ist dies nicht der Fall, so ist ein neuer mittlerer Blindwert gemäß Abschnitt 5.2 zu bestimmen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt:

Gerät: Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofenanregung (GFAAS) „AAS ZEnit 650 BU“ der Fa. Analytik Jena, „Graphit-Autosampler MPE 60“, integrierter Umlaufkühler

Absorption: 193,7 nm

Spaltbreite: 0,8 nm

Lampenstrom: 7 mA

Untergrundkompensation: Zeeman

Messlösung: ein Aliquot der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1) wird mit drei Teilen Reinstwasser verdünnt³⁾

Injektionsvolumina: 20 µl Messlösung und 5 µl Matrix-Modifizierer; Injektion erfolgt durch den automatischen Probengeber

Tabelle 1: Temperatur-/Zeitprogramm

Programmschritt	Erläuterung	Heizrate [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon-Spülgas
1	Injektion/ Trocknung	5	90	20	max
2	Trocknung	5	110	20	max
3	Pyrolyse	250	1000	10	max
4	Auto zero	0	1000	5	Stopp
5	Atomisierung/ Messung	3000	2450	4	Stopp
6	Ausheizen	2000	2600	5	max

³⁾ Eine Verdünnung 1:4 ist in der Regel für eine störungsfreie Messung ausreichend. Sollte die Matrix der Messlösung noch zu konzentriert oder der Arsengehalt zu hoch sein, muss stärker verdünnt werden.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden aus der Arsen-Kalibrationslösung ($c = 200 \mu\text{g/l}$, siehe Abschnitt 1.2) mit Hilfe des „Graphit-Autosamplers MPE 60“ folgende Kalibrierlösungen mit einem konstanten Injektionsvolumen von $25 \mu\text{l}$ hergestellt und vermessen. Die Verdünnung der Kalibrationslösung erfolgt automatisch mit Reinstwasser.

Tabelle 2: Verdünnungen zur Erstellung der Kalibrierfunktion

Kalibrationslösung [μl]	Reinstwasser [μl]	Matrix-Modifizierer [μl]	Masse (As) [ng]	Konzentration As [$\mu\text{g/l}$]
0	20	5	0,0	
1	19	5	0,2	10
5	15	5	1,0	50
10	10	5	2,0	100
15	5	5	3,0	150
20	0	5	4,0	200

Die Extinktionen werden über die Peakflächen bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen. Die Kalibrierfunktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

Durch geeignete Verdünnungsschritte lässt sich der Messbereich erweitern. Wegen möglicher spektraler Interferenzen sind Linien und Signale immer kritisch zu prüfen.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Über die gemessene Extinktion wird aus der Kalibrierfunktion der zugehörige Wert für die Masse in der Messlösung entnommen und die Arsenmasse in der Probe nach Formel (1) berechnet.

$$(1) \quad m = (c - \bar{c}_{Bl(akt)}) \cdot V \cdot f$$

Die Berechnung der Massenkonzentration von Arsen in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erfolgt nach Formel (2).

$$(2) \quad c_m = \frac{m}{V_{Luft}}$$

Es bedeuten:

m = Arsenmasse in der Probe in μg

c = Arsenkonzentration der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$

$\bar{c}_{Bl(akt)}$ = Aktueller Mittelwert der Arsenkonzentration in der Blindwertlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
(siehe Abschnitt 3.1)

V = Volumen der Probelösung in l

f = Verdünnungsfaktor ($f=4$, siehe Abschnitt 3.1)

c_m = Massenkonzentration von Arsen in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

V_{Luft} = Probeluftvolumen in m^3

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe zur Wiederfindung und zur Präzision des Gesamtverfahrens möglich. Die relative Standardabweichung wurde wie folgt ermittelt:

Je sechs Filter wurden mit drei Lösungen unterschiedlicher Arsenkonzentration dotiert und dem vollständigen Verfahren unterworfen.

Als Ausgangslösung zur Dotierung der Filter diente der „Arsen ICP-Standard“ ($c = 1000 \text{ mg/l}$, siehe Abschnitt 1.2).

Tabelle 3: Ermittlung der relativen Standardabweichung

Aufdotiertes Volumen [µl]	As-Masse [µg]	Konzentration *) [µg/m³]	Relative Standardabweichung [%]
2	2	1,67	2,4
20	20	16,7	3,6
40	40	33,4	2,3

*) Die Konzentration ergibt sich rechnerisch für $1,2 \text{ m}^3$ (zweistündige Probenahme, Volumenstrom 10 l/min).

Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN 13890 als 100 % definiert (Beschränkung auf die Metalle und Verbindungen, die mit dem angegebenen Verfahren in Lösung gebracht werden können [4, 5]).

Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit Arsen und einer definierten Arsenverbindung überprüft. Dazu wurden je dreimal ca. 1 mg Arsenpulver und ca. 1 mg Arsen(III)-oxid in je 80 ml Standardsäureaufschlussgemisch dem vollständigen Aufschlussverfahren unterzogen. Es wurden stets optisch partikelfreie Lösungen erhalten. Die nachfolgende quantitative Analyse ergab 103 % für Arsen bzw. 98 % der berechneten As-Konzentration für Arsen(III)-oxid.

5.2 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an DIN EN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet [6]. Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen, der Mittelwert (\bar{c}_{Bl}) der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Blindwerte sowie die zugehörige Standardabweichung ermittelt.

Die kleinste bestimmbare Konzentration ist nach Abzug des mittleren Blindwertes nur noch abhängig von dessen zehnfacher Standardabweichung.

Tabelle 4: Bestimmungsgrenze und Blindwert

Bestimmungsgrenze [X_{BG}] in der Messlösung [$\mu\text{g/l}$]	Mittlerer Blindwert [\bar{c}_{Bl}] in der Messlösung [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung [s] der Blindwerte in der Messlösung [$\mu\text{g/l}$]	Bestimmungsgrenze absolut [ng]	Bestimmungsgrenze in der Probeluft [$\mu\text{g/m}^3$]
7,5	3,8	0,37	0,2	0,25
für ein Probeluftvolumen von 1,2 m ³ , 20 ml Probelösung und einem Verdünnungsfaktor von 4				

5.3 Lagerfähigkeit

Beaufschlagte Membranfilter sollten nicht länger als einen Monat gelagert werden.

5.4 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge und der Abwesenheit spektraler Störungen ab. Bei nichtspektralen Interferenzen wie komplexeren Matrixeffekten empfiehlt sich der Einsatz des Standardadditionsverfahrens. Bei einer Wellenlänge von 193,7 nm werden die besten Ergebnisse erzielt. Die Resonanzlinien bei 189,0 nm und 197,3 nm sind weniger empfindlich. Als Strahlungsquelle sollten elektrodenlose Entladungslampen (EDL) verwendet werden, da diese über eine erheblich höhere Strahlungsflussdichte als Hohlkathodenlampen

(HKL) verfügen. Die EDL sind deutlich empfindlicher und liefern zudem ein besseres Signal-/Rauschverhältnis [7].

Die Belastung des Graphitrohrs bzw. der Graphitplattform in der GFAAS ist stark von der Matrix der zu analysierenden Proben abhängig. Für das angegebene Temperatur-/Zeitprogramm beträgt die Stabilität des Graphitrohrs und damit die Konstanz der Wiederfindung bei Proben mit niedrigem Arsengehalt ca. acht Stunden.

Bei unbekanntem Probenzusammensetzungen sind längere Ausheizschritte bei höheren Temperaturen erforderlich, die starken Einfluss auf die Lebensdauer der Graphitbauteile haben. Kann die Anwesenheit graphitverändernder Substanzen (z. B. Carbiddbildner wie Wolfram, Vanadium oder Tantal (siehe Abbildungen 2 und 3)) nicht ausgeschlossen werden, müssen Wiederfindungsversuche und Rekalibrierungen nach jeder Probe durchgeführt werden.

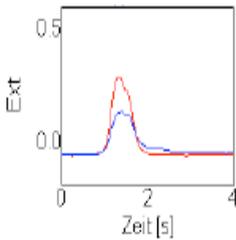


Abb. 2
Arsen 100 ppb Mehrelementstandard (rot: Analytensignal, blau: Untergrundsignal)

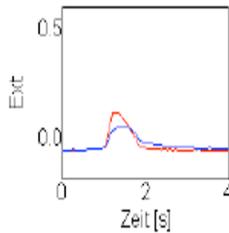


Abb. 3
Arsen 100 ppb Mehrelementstandard mit 500 ppm Tantal-Dotierung (rot: Analytensignal, blau: Untergrundsignal)

5.5 Messunsicherheit

Die analytische Messunsicherheit eines Verfahrens basiert auf der Fehlerfortpflanzung aller Teilschritte der Messmethode, von der Probenahme bis zur quantitativen spektrometrischen Bestimmung.

Diese Größe wurde mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Programms⁴⁾ ermittelt.

Die Unsicherheit der Kalibrierung ist sowohl von den verschiedenen Verdünnungsschritten der Kalibrierlösungen als auch von einer zeitlichen Drift abhängig, die unter anderem auf der Stabilität der Lösungen sowie des Graphitrohres beruht.

Weitere wichtige Einflussfaktoren sind der Reinheitsgrad der eingesetzten Chemikalien sowie eine reproduzierbare Sauberkeit der verwendeten Gefäße und Materialien.

Für eine Validierkonzentration von $1,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (siehe Tabelle 3) wurde für die erweiterte Messunsicherheit ein Wert von 26 % (siehe Tabelle 5) ermittelt.

Bei Proben unbekannter Zusammensetzung muss man aufgrund diverser Störungen durch unbekannte Salzfrachten und Elemente einen deutlich höheren Wert erwarten.

Tabelle 5: Messunsicherheit

Probenahme [%]	Transport/ Lagerung [%]	Unsicherheit		
		Analytische Messunsicherheit [%]	Kombinierte Messunsicherheit [%]	Erweiterte Messunsicherheit [%]
7,5	2,9	10,3	13,07	26,14

⁴⁾ „Uncertainty Manager“, Fa. VWR International, 40764 Langenfeld, basierend auf EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying uncertainty in analytical measurement“, ISO-Publikation „Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“ [10, 11], entsprechend den Anforderungen von DIN EN ISO/IEC 17025 (2005) [12].

6 Versuche zur Probenahme

Unter bestimmten Bedingungen (z. B. höhere Temperaturen) kann Arsen(III)-oxid in der Luft an Arbeitsplätzen sowohl partikulär als auch dampfförmig auftreten, da der Stoff bereits ab 125 °C zu sublimieren beginnt. In solchen Fällen ist zu prüfen, ob das Verfahren durch Modifikation des Probenahmesystems an die Erfordernisse angepasst werden muss. Für diese Fälle wird eine Probenahme mit Membranfilter und nachgeschaltetem, mit Cäsiumcarbonat basisch imprägniertem Papierstützfilter [8] bei niedrigem Luftdurchsatz empfohlen. Bei [9] werden Celluloseester-Membranfilter mit wässrigen glycerinhaltigen Natriumcarbonatlösungen imprägniert. Es wurden daher im Rahmen der Verfahrensentwicklung einige Versuche mit imprägnierten Filtern durchgeführt.

6.1 Filterimprägnierung

In Anlehnung an die Literaturstellen [8] und [9] werden ca. 0,04 mol Cäsiumcarbonat (entsprechend 12,3 g) in 50 ml Wasser gelöst, mit 2 ml Glycerin versetzt und auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt (pH \approx 12,5).

500 μ l der Imprägnierlösung werden auf einen 37-mm-Quarzfaserfilter (QF-Filter) aufgetragen. Die Filter liegen dabei in Kunststoff-Petrischalen. Die Filter werden auf ca. 20 °C temperiert und sechs Stunden bei ca. 15 mbar getrocknet.

6.2 Probenträger für die Versuche

Für die Versuche wurden wegen der Nähe zur heißen Emissionsquelle temperaturstabile 37-mm-Quarzfaserfilter verwendet (siehe Abschnitt 6.3). In Millipore-Filterhalter mit Zwischenringen und Edelstahlstützsieben wurde ein unbehandeltes Filter zwei imprägnierten Quarzfaserfiltern vorgeschaltet und zu einem Probenahmesystem kombiniert (siehe auch Tabelle 6). Zur Kontrolle der Sammeleffektivität wurden zwischen dem Filterhalter und der Probenahmepumpe zwei Waschflaschen mit wässriger Cäsiumhydroxidlösung (ca. 12 %, 20 ml, pH \approx 14) geschaltet.

6.3 Versuchsaufbau und Bedingungen

Ein Quarzrohr mit beidseitigen Normschliffen, mittlerer Verjüngung und eingefügtem Quarzfaserfilter beladen mit ca. 10 mg Arsen(III)-oxid wird in einem Rohrofen (maximal 1000 °C) erhitzt. Mit Hilfe einer regelbaren Membranpumpe wird Luft durch das Rohr und durch das Probenahmesystem geleitet. Der Volumenstrom von 1 l/min wird vor dem Quarzrohr/Rohrofen mit einem Volumenstrommessgerät eingestellt. Hinter dem Filterhalter werden Druck und Temperatur gemessen. Die Probenahmedauer beträgt zwei Stunden. Die E-Staub-Definition wird eingehalten.

Bedingungen:

Probenahmedauer	2 h
Luftvolumenstrom	1,0 l/min
Temperatur Raumluft	20 °C
Temperatur Rohrofen	550 °C
Temperatur hinter Filterhalter	29 °C
Differenzdruck hinter Filterhalter	1021 – 988 mbar
Massenverlust (Mittelwert) Waschflasche 1	1,3 g ≈ 7%
Massenverlust (Mittelwert) Waschflasche 2	0,17 g ≈ 1%

6.4 Analyse und Ergebnisse

Die beaufschlagten Filter werden mit dem Standardsäuregemisch nach DFG [3] aufgeschlossen. Nach Herstellung von Verdünnungen werden die Arsengehalte wie beschrieben bestimmt.

Der Arsengehalt in den Waschflaschen wird ebenfalls aus wässrigen Verdünnungen bestimmt.

Tabelle 6: Versuchsergebnisse

	QF-Filter 1 unbehandelt	QF-Filter 2 imprägniert	QF-Filter 3 imprägniert	Wasch- flasche 1	Wasch- flasche 2
Versuch 1 m_{As} [μg]	10000	10	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Wiederfindung	99,9 %	0,10 %	< 0,015 %	< 0,015 %	< 0,015 %
Versuch 2 m_{As} [μg]	11000	16	1,6	< 1,5	< 1,5
Wiederfindung	99,8 %	0,16 %	0,015 %	< 0,014 %	< 0,014 %
Versuch 3 m_{As} [μg]	12100	9,3	3,4	< 1,5	< 1,5
Wiederfindung	99,9 %	0,08 %	0,03 %	< 0,013 %	< 0,013 %

Unter den beschriebenen Bedingungen werden auf dem ersten Filter $\geq 99,8\%$ sublimiertes Arsen(III)-oxid abgeschieden. Zwischen der beheizten Arsen(III)-oxid-Quelle (550 °C) und dem ersten Filter sind in der ca. 20 cm langen Verbindungsleitung (Quarz/Teflon) Abscheidungen von Arsen(III)-oxid zu erkennen, so dass anzunehmen ist, dass auf die Filter ein Gemisch aus partikulärem und gasförmigem Arsen(III)-oxid auftrifft.

Die ermittelte Abscheidung auf dem ersten Filter kann als ausreichend angesehen werden, wenn der geringere Luftvolumenstrom beibehalten wird. Bei weiteren Versuchen mit höheren Volumenströmen ist beim ersten Filter ein etwas größerer Durchbruch zu verzeichnen. Es wird daher empfohlen, an Arbeitsplätzen in Heißbereichen den Volumenstrom zu reduzieren und Quarzfaserfilter zu verwenden.

7 Literatur

- [1] DIN EN 481
Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel
Beuth Verlag, Berlin 1993

- [2] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin, im Druck

- [3] Hebisch, R., Fricke, H.-H., Hahn, J.-U., Lahaniatis, M., Maschmeier, C.-P., Mattenklott, M.
Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen
In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen, Band 1, 14. Lfg., Spezielle Vorbemerkungen, Abschn. 4, S. 1 – 40
Wiley-VCH, Weinheim 2005

- [4] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2006

- [5] DIN EN 13 890
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2010

- [6] DIN EN 32 645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [7] Doerffel, K., Eckschlager, K.
Optimale Strategien in der Analytik
Harri Deutsch, Thun 1981

- [8] Inorganic arsenic in workplace atmospheres, Method No.: ID-105
Occupational Safety & Health Administration (OSHA), U.S. Department of Labour, 1982,
Revised May, 1991

- [9] NIOSH Manual of Analytical Methods
Arsenic trioxide, as As
Method 7901, Issue 2, 4th ed., 1994

- [10] EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying uncertainty in analytical measurement – Part 3 (QUAM), 1995

- [11] ISO/IEC Guide 98-3
Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)
Beuth Verlag, Berlin 1995

- [12] DIN EN ISO/IEC 17 025
Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
Beuth Verlag, Berlin 2005

Eingereicht durch Jens-Uwe Hahn, Institut für Arbeitsschutz (IFA) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV). Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik

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

Mittelstraße 51
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de