



IFA

Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Bestimmung metallischer Staubinhaltsstoffe

Etablierung eines Mikrowellendruckaufschlussverfahrens

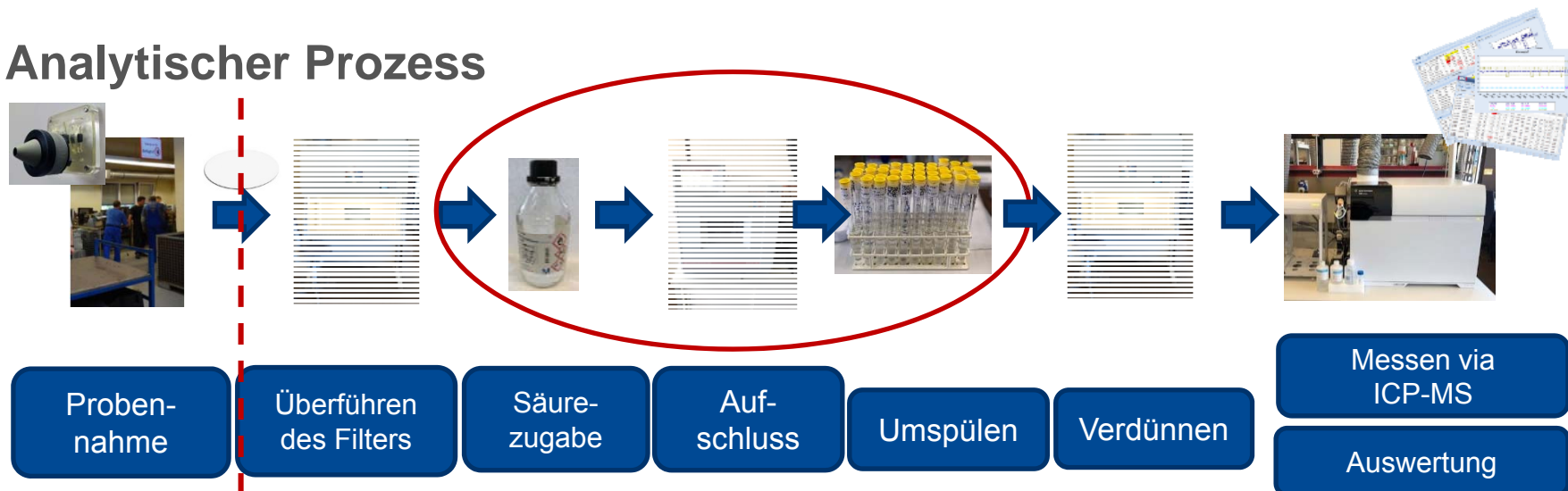
Tobias Schwank, 5. Symposium Gefahrstoffe am Arbeitsplatz
19.09.2018, Dortmund

Allgemeines:

Anforderungen an Aufschlussverfahren zur Bestimmung von Metallen im A- und E-Staub

- Stetig sinkende Grenzwerten und steigendes Probenaufkommen, erfordern stetige Optimierung der analytischen Prozesse und Bestimmungsgrenzen.
- Spektroskopische Analysenverfahren (z.B. ICP-OES, ICP-MS, G-AAS) erfordern ein vollständiges in Lösung bringen aller arbeitsmedizinisch relevanten Metalle durch Extraktion oder Aufschließen des Staubes.

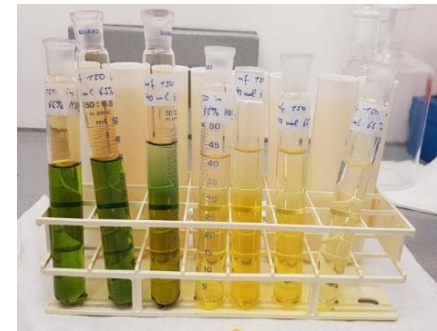
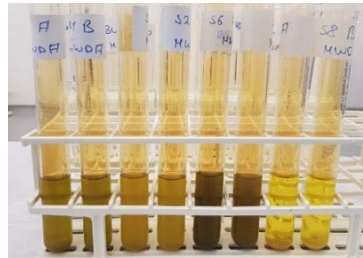
Analytischer Prozess



Allgemeines:

Entscheidende Einflussgrößen

- Spezies
- Partikelgröße
- Begleitkomponenten
- Filtermaterial
- Aufschluss- bzw. Extraktionsmittel
- Temperatur & Behandlungsdauer



➔ **Arbeitsplatzstäube sind in der Regel komplex,
die inhaltliche Zusammensetzung ist meistens unbekannt.
Ein Vollaufschluss des Probenmaterials ist häufig nicht möglich!**

Stand der Praxis:

Aufschlusskonvention

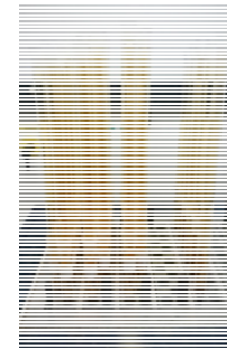
Beschriebene Aufschlussmethoden:

- DFG Konventionsaufschluss zur Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen (seit 1994, letzte Überarbeitung 2005)
- Offener Aufschluss unter Rückfluss im Heizblock mit HNO_3/HCl Gemisch (Volumenverhältnis 2:1, 135°C , 2h)



Nachteile des offenen Heizblock-Aufschlusses:

- erhöhte Querkontaminationsgefahr
- Matrixeffekte durch unvollständigen Aufschluss
- Zeitaufwändig



Stand der Technik:

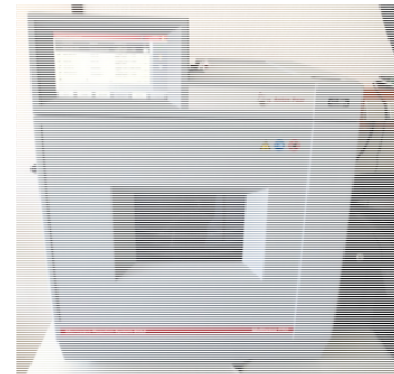
Mikrowellendruckaufschlusstechnik (MWDA)

Vorteile:

- verbesserter Aufschluss der Matrix
- hohe Reproduzierbarkeit
- Verhinderung von Querkontaminationen
- verkürzte Aufschlusszeit
- verbesserter Arbeitsschutz

Nachteile:

- kompliziertes Handling
- stark limitierte Probenzahl
- hoher Materialverschleiß
- aufwändige Reinigung



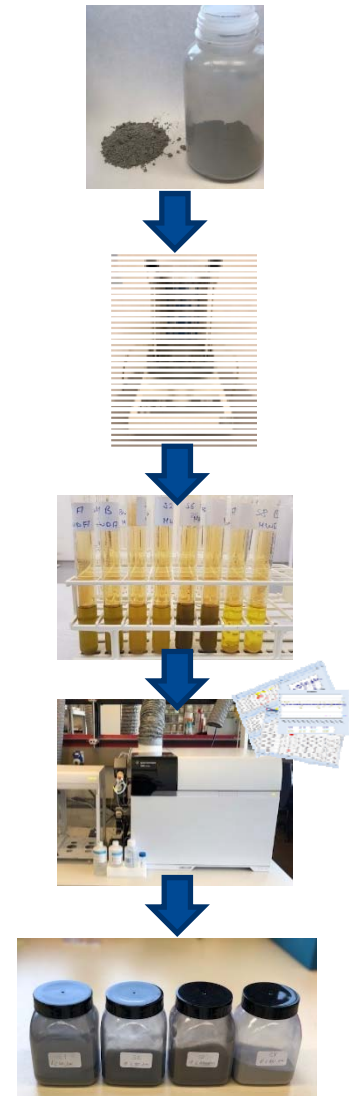
Mit der Einführung sogenannter Einkammer-Druckreaktor Systeme entfallen diese Probleme

Projektziele:

1. Überarbeitung des Kapitels „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“ der MAK-Collection gemeinsam mit der DFG AG Luftanalysen
2. Entwicklung eines MWDA Verfahrens, dass mit dem DFG Konventionsaufschluss vergleichbare Ergebnisse für möglichst viele Metalle liefert
3. Vermeidung von HF (Arbeitssicherheit) und HCl (Störkomponente)
4. Etablierung des MWDA als Alternativmethode in der MAK-Collection
5. Optimierung Workflow und Bestimmungsgrenzen im IFA

Probenmaterial:

- Beschaffung von insg. 11 Grobstäuben über das MGU
- Herstellung homogener Stäube mit einer Partikelgröße $\leq 100 \mu\text{m}$ (Mörsern und Sieben)
- Konventionsaufschluss
- Charakterisierung der Metallgehalte aller Stäube mittels ICP-MS & TXRF
- Auswahl von 4 geeigneten Stäuben für die Aufschlussoptimierung
 - S1: Elektronikschrottreycling (Schredder)
 - S2: Schleifstaub von HSS und HSCO (Schnellarbeitsstähle)
 - S6: Schleifstaub (Zylinderkopfreinigungsprozess)
 - S8: Verbrennungsasche (Bereich Batterien/Akkumulatoren)



MWDA Vergleichsversuche:

Standardisierung der Rahmenbedingungen:

- 12 mg Einwaage. (Bei einem Probennahmenvolumen von 1,2 m³ entspricht dies dem Allgemeinen Staubgrenzwert von 10 mg/m³ für die einatembare Fraktion)
- Verwendung von 37mm Cellulosenitratfiltern der gleichen Charge in allen Aufschlüssen zur Matrixanpassung (analog Luftprobenanalytik).

Durchgeführte Versuchsreihen:

1. Variation der Säuremischungen
2. Optimierung der Aufschlussdauer (90, 60, 45, 30 min)
3. Überprüfung von Einwaagen außerhalb des Modells (6, 12, 24, 36 mg)
4. Quantifizierung und Vergleich von 23 Elementen über alle Entwicklungsversuche

Empfehlung IFA-Mikrowellendruckaufschluss:

Einwaage	12 mg Probe (+ MF 37mm)		
Säuremischung	10 mL HNO ₃ (z. B. 65%; Merck Suprapur® oder vergleichbar)		
Mikrowellenprogramm	Druckgesteuertes Programm		
	Rampe:	15 min	p-Rate: 0,5 bar/s
	Haltezeit:	45 min	Leistung: 1100 W
	P _{max} : 60 bar T _{max} : 240°C		
Folgeschritte	Umspülen, Auffüllen auf 25 mL, ggf. Filtrieren, Verdünnen		

➔ **Publikation in Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 78 (2018) Nr. 1/2**

Eignung des Konventionensaufschlusses:

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al Al ₂ O ₃	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti TiO ₂	V VC	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Ek	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Geeignet; in Standardmethode
Geeignet; nicht in Standardmethode
bedingt geeignet
ungeeignet

Eignung des Mikrowellenaufschlusses:

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al Al ₂ O ₃	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti TiO ₂	V VC	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Ek	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Geeignet; in Standardmethode
Geeignet; nicht in Standardmethode
bedingt geeignet
ungeeignet

Verifizierung via Ringversuch 1:

Initiierung Ringversuch mit der DFG-AG Luftanalysen

- 6 Teilnehmer (BGRCl, BAuA, BGN, VW AG, IGF, IFA)
- 2 Stäube (S2, S6)
- 9 Elemente (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)
- 12 mg Einwaage + Matrixanpassung (Cellulosenitratfilter)

Ringversuche	Teilnehmer
1. DFG-Konventionsaufschluss	6
2. IFA Vorschlag MWDA	3
3. Hausinterner, offener Aufschluss	3
4. Hausinterner MWDA	1

- ➔ **Relative Wiederfindungen zwischen 90-110% für die meisten Elemente**
- ➔ **Publikation in Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 78 (2018) Nr. 4**

Verifizierung via Ringversuch 2:

Initiierung Ringversuch mit Internationalen Partnerinstituten

- 9 Teilnehmer (AUVA, SUVA, HSL, INRS, IRSST, NIOSH, WOHL, STAMI, IFA)
- 4 Stäube (S1,S2,S6,S8)
- 9 Elemente (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)
- 12 mg Einwaage + Matrixanpassung (Cellulosenitratfilter)

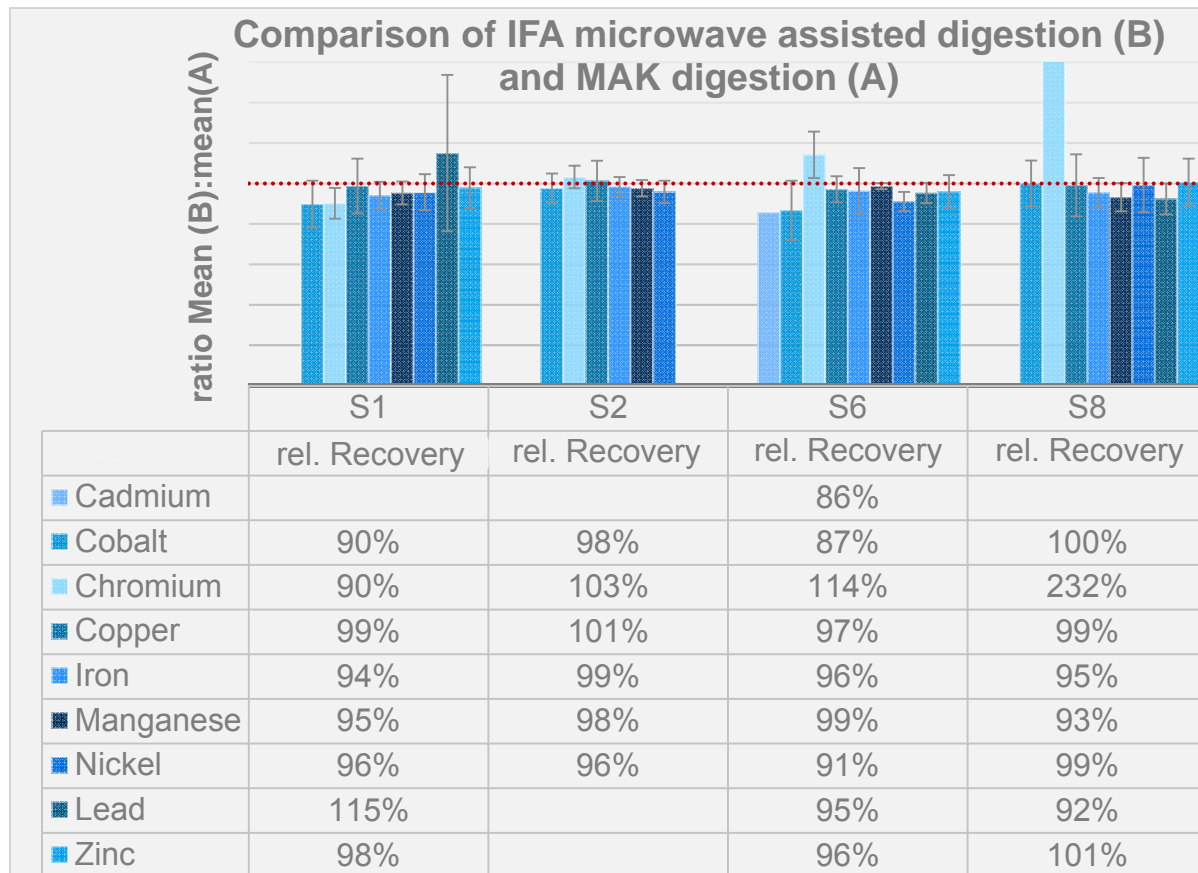
Ringversuche	Teilnehmer
1. DFG-Konventionsaufschluss	5
2. IFA Vorschlag MWDA	6
3. Hausinterner, offener Aufschluss	5
4. Hausinterner MWDA	5

➔ **Relative Wiederfindungen zwischen 90-110% für die meisten Elemente**

➔ **Internationale Publikation in Vorbereitung**

Verifizierung via Ringversuch 2:

Initiierung Ringversuch mit Internationalen Partnerinstituten



Zusammenfassung:

- Als Alternative zum DFG-Konventionsaufschluss wurde ein MWDA entwickelt
- Vergleichbarkeit von DFG-Konventionsaufschluss und MWDA Alternativaufschluss sind gegeben (Ausnahme Sn & Sb)
- Vergleichbarkeit zu anderen internationalen Aufschlussverfahren ist gegeben. Unterschiede zeigen sich jedoch bei mineralischen u. silikatischen Matrices mit stark variierenden Aufschlusstemperaturen und HF-Konzentrationen
- Alle Versuche und Ergebnisse sind/werden in insgesamt 4 Veröffentlichungen ausführlich beschrieben
- Der Aufschluss wird samt überarbeitetem Kapitel „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“ 2019 veröffentlicht

Vielen Dank an:

- Dr. Claudia Schuh (BGN)
- Dr. Gerda Nitz (BAuA)
- Dipl. Chem. Katrin Pitzke (IFA)
- Prof. Dr. Dietmar Breuer (IFA)
- Krista Gusbeth (IFA)
- M.Sc. Cedric Stolzenberg
- Dr. Ralph Hebisch (BAuA)
- Dr. Michael Kirchner (IGF)
- Dr. Kurt Timm (BG RCI)
- Dr. Ralf Sonnenburg (VW AG)
- Dr. Claus Peter Maschmaier (LAV ST)
- Kevin Ashley (Ashley Analytical Associates)
- Owen Butler (HSL)
- Virginie Matera (INRS)
- Mickael Calosso (IRSST)
- Ronnee Andrews (NIOSH)
- Marianne Dösinger (ÖSBS)
- Nikolaus Neiss (ÖSBS)
- Balazs Berlinger (STAMI)
- Marco Felder (SUVA)
- Leroy Dobson (WOHL)

Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

noch Fragen?