
BGI 505.44 (bisher ZH 1/120.44)

Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff im Feinstaub – anwendbar für partikelförmige Dieselmotor-Emissionen in Arbeitsbereichen –

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Juni 1995

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff im Feinstaub – anwendbar für partikelförmige Dieselmotor-Emissionen in Arbeitsbereichen.

Es sind ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich, personenbezogene Probenahme: siehe Abschnitt 6 "Bemerkungen".

1. Probenahme mit Pumpe, Abscheidung auf einem Partikelfilter und coulometrische Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Feinstaub.

"Dieselmotor-Emissionen – 1".

(Verfahren Nr. 1).

(Ausgabe: Juni 1995).

2. Probenahme mit Pumpe, Abscheidung auf einem Partikelfilter und getrennte coulometrische Bestimmung des organisch gebundenen und des elementaren Kohlenstoffs im Feinstaub.

"Dieselmotor-Emissionen – 2".

(Verfahren Nr. 2).

(Ausgabe: Juni 1995).

Vorbemerkung

Dieselmotor-Emissionen (DME) stellen ein außerordentlich komplexes Substanzgemisch dar, das überwiegend aus gasförmigen, aber auch aus partikelförmigen Anteilen besteht. Chemisch charakterisiert sind u.a. Kohlendioxid CO₂, Kohlenmonoxid CO, Stickstoffoxide NO_x, Kohlenwasserstoffe, vor allem aliphatischer Art, Schwefelverbindungen, z.B. SO₂, Oxidationsprodukte der unvollständigen Verbrennung, z.B. Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), Nitrierungsprodukte der PAH und überwiegend aus Kohlenstoff bestehende Partikel [1]. Aufgrund dieser Gegebenheiten ist eine vollständige Bestimmung der Konzentrationen aller Einzelbestandteile nicht oder nur mit einem äußerst hohen Zeit- und Kostenaufwand möglich.

Die Situation am Arbeitsplatz wird durch die hohe Variationsbreite der emittierten Verbindungen in Abhängigkeit vom eingesetzten Motortyp und insbesondere von der Betriebsweise (Lastzustand, Wartungszustand, Fahrverhalten u.a.) zusätzlich kompliziert. Für die Festlegung der zu treffenden Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz sind jedoch Beurteilungsgrundlagen erforderlich, die in der Praxis mit vertretbarem Aufwand anwendbar sind.

Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse ist für die kanzerogene Wirkung von Dieselmotor-Emissionen die Partikelphase (Ruß und adsorbierte organische Verbindungen) von entscheidender Bedeutung [2]. Da die Partikelgrößen zum überwiegenden Teil unter 1 µm liegen [3], erreicht man durch eine Feinstaubprobenahme eine Differenzierung von größeren Partikeln anderer Herkunft.

Durch die analytische Bestimmung des Kohlenstoffanteils nach Verfahren 1 gehen zwangsläufig alle organischen Feinstäube, die in der Arbeitsplatzluft vorliegen, in das Ergebnis mit ein. Nach Verfahren 2 ist eine Auftrennung zwischen flüchtigen und thermisch abbaubaren organischen Komponenten einerseits und Rußkohlenstoff andererseits prinzipiell möglich [11]. Mögliche Querempfindlichkeiten sind daher vor der Anwendung der beschriebenen Verfahren in der Praxis zu ermitteln und – wenn dies vom Aufwand her vertretbar und analytisch machbar ist – bei der Ergebnisermittlung zu berücksichtigen.

Von besonderer Bedeutung sind daher die Vorinformationen, die im Rahmen der Arbeitsbereichsanalysen [4] zu erheben sind. Hierbei sind die Arbeitsverfahren und betrieblichen Bedingungen hinsichtlich möglicher Querempfindlichkeiten und Störungen zu prüfen.

Verfahren Nr. 1

Probenahme mit Pumpe, Abscheidung auf einem Partikelfilter und coulometrische Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Feinstaub

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration des jenen Kohlenstoffs im Feinstaub bestimmt, der sich im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid oxidieren läßt. Es sind ortsfeste Probenahmen im Arbeitsbereich möglich, personenbezogene Probenahme: siehe Abschnitt 6 „Bemerkungen“.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Quarzglasfaserfilter gesaugt. Die Probenahme erfaßt Feinstäube entsprechend DIN EN 481 [13], [14]. Von den beladenen Filtern wird die Summe aus organischem und elementarem Kohlenstoff durch Verbrennung zu Kohlendioxid im Sauerstoffstrom und anschließender coulometrischer Titration bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze:

Die ermittelten absoluten und relativen Bestimmungsgrenzen betragen bei einer Probenahmedauer von 8 Stunden wie aus der Tabelle ersichtlich:

Probenahme-System	Filter-Durchmesser (mm)	Luftvolumen-Strom (m ³ /h)	Bestimmungsgrenze (Kohlenstoff)	
			absolut (mg)	relativ (mg/m ³)
PM 4F	70	4,0	0,06	0,002
MPG II	47	2,8	0,06	0,003

Selektivität: Es werden im Feinstaub vorhandener Kohlenstoff und seine Verbindungen, sofern sie unter den Analysenbedingungen Kohlendioxid liefern, bestimmt.

Apparativer Aufwand:

Probenahmeeinrichtung für Feinstaub,
Pumpe,
Gasmengenzähler,
Ofen mit Temperaturregelung,
Coulomat.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Probennahmesysteme:

Mit Hilfe einer Pumpe, deren Förderleistung hinreichend unabhängig vom Druckabfall am Filter ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein vorbehandeltes Quarzglasfaserfilter gesaugt, das sich in einem speziellen Sammelkopf befindet. Geeignet sind Probenahmegeräte, die hinsichtlich ihrer Erfassungscharakteristik der DIN EN 481 für Feinstaub entsprechen [13], [14],

z.B. MPG II,
Dr. Ing. Wazau, Berlin;
PM 4F,
Ströhlein GmbH & Co, Kaarst.

Quarzglasfaserfilter:

Die Filter müssen bindemittelfrei sein und dürfen gegenüber dem Testaerosol Paraffinölnebel einen Durchlaßgrad von höchstens 0,5 % haben [7],

z.B. Quarzfaserfilter QF 20,
Schleicher & Schüll GmbH, Dassel;
Pall Tissuequarz QA0 2500,
Pall GmbH, Dreieich;
Munktell Quartz Microfibre
MK 360,
Cyro-Technik, Hamburg.

Filtervorbehandlung:

Die binderfreien Quarzglasfaserfilter werden wie folgt behandelt:

- mindestens 4 Stunden bei 800 °C, oder
- mindestens 12 Stunden bei 650 °C im Muffelofen, oder
- mindestens 6 Stunden bei 450 W im Plasmaverascher mit Hochfrequenzgenerator (Sauerstoffplasma).

Anschließend werden die Filter im Exsikkator gelagert.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

Exsikkator:

Handelsübliche Laborexikkatoren, 300 mm Durchmesser, geeignet zur Aufnahme von mindestens 10 Filtern, z.B. in einem Gestell für Dünnschichtchromatographie-Platten, 200 mm × 200 mm.

Pinzetten: 2 Pinzetten (Stumpf- oder Deckglaspinzette).

Mikroliterspritze/-pipette:

Mikroliterspritze/-pipette (100 µl).

Coulomat: bestehend aus Ofen zur Sauerstoffreinigung, Strömungsmesser, Natronkalkvorlage, Verbrennungseinheit (Quarzglasrohr, Löffel), drei regelbaren Öfen, Kondensatabscheider mit Entwicklungsgefäß, Perhydritvorlage, Förder- und Dosierpumpe, Titriereinrichtung (Absorptionsgefäß mit Rührvorrichtung und pH-Einstabmeßkette, Anodengefäß), Thermostat und Coulometer (Meßmotor, Impulzzähler, Steuereinrichtung),

z.B. Coulomat 702 DR,
Ströhlein GmbH & Co, Kaarst.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Platinnetz, z.B. 30 × 100 mm; Drahtdurchmesser 0,06 mm, 1024 Maschen/cm², Firma Heraeus, Hanau,
- Silberwolle,
- Natronkalk, gekörnt,
- Sauerstoff, Reinheit mind. 99,95 %,
- Bariumperchlorat-Lösung 20 % p.a.,
- Bariumcarbonat p.a.,
- Kupfer(II)-oxid p.a.,
- 2-Propanol p.a.,
- Salzsäure 3 % p.a.,
- Oxalsäure (Maßlösung) 0,05 mol/l p.a.,
- Perhydrit-Tabletten, Firma E. Merck, Darmstadt,
- Puffertabletten für pH-Werte von 9 bis 10.

2 Probenahme

Für die Probenahme und für die Blindwerte sind nur vorbehandelte Filter einzusetzen.

Der Volumenstrom der Probenahmesysteme ist so eingestellt, daß die Abtrennung des Feinstaubes entsprechend DIN EN 481 gewährleistet ist [13], [14].

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Vorversuche haben gezeigt, daß Blindfilter, eingelegt in Kassetten aus Kunststoff (z.B. Polyoxymethylen) signifikant erhöhte Werte gegenüber Filtern aufweisen, die in Kassetten aus Metall eingelegt waren. Die Unterschiede fielen um so höher aus, je länger die Lagerzeit andauerte. Ob diese Erhöhung auf Abrieb oder Abgabe von kohlenstoffhaltigen Verbindungen an das Filtermaterial beruht, ist ungeklärt. Aus diesem Grunde sollten für DME-Bestimmungen Filterkassetten aus Metall eingesetzt werden. Bei Einsatz von Kunststofffilterhalterungen ist eine Säurevorbehandlung der Filter nach der Probenahme erforderlich. Somit werden zumindest die am Filtermaterial adsorbierten gasförmigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen bei der angewandten Temperatur von 70 °C desorbiert. Der durch Abrieb erzeugte Feststoffanteil dürfte demgegenüber als äußerst gering zu betrachten sein.

Vor Beginn der analytischen Bestimmung ist der Blindwert der Apparatur zu prüfen, in dem man das Coulometer unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen apparativen Bedingungen mit Quarzglaslöffel, jedoch ohne Blindfilter, leer laufen läßt. Anhand dieser Leermessungen wird der Blindwert ermittelt. Wenn dabei ein Wert unter 10 µg Kohlenstoff eingehalten wird, können die Filtermessungen beginnen.

Diese Operation dient der Aufdeckung möglicher Leckagen bzw. unkontrollierter Eintragungen von Kohlenstoff bzw. dessen Verbindungen, die Kohlendioxid enthalten bzw. sich zu Kohlendioxid umsetzen lassen.

Eine weitere Überprüfung der apparativen Parameter hat mindestens einmal täglich durch die Bestimmung der Wiederfindungsrate zu erfolgen. Hierzu werden 0,1 ml Oxalsäure (Maßlösung) auf einen Quarzglaslöffel gegeben, der dann in das Quarzglasrohr eingeschoben wird. Die tolerierbare Abweichung von der Sollmasse 120 µg Kohlenstoff beträgt 5 %.

Eine ausführliche Beschreibung des coulometrischen Verfahrens findet sich in VDI 3481 Blatt 2 [10].

Zur Kontrolle möglicher Kontamination während der Probenahme sind die Blindwerte des vollständigen Verfahrens zu ermitteln. In der Praxis hat sich gezeigt, daß pro Probenahmesystem, Meßtag und -art mindestens ein Blindfilter (im Halter) mitzuführen ist. Bei Vorliegen geringer DME-Belastungen ist es sinnvoll, eine größere Zahl von Blindfiltern (im Halter) mitzuführen und an ihnen im Labor die individuelle Bestimmungsgrenze des Verfahrens zu ermitteln.

Zur Eliminierung möglicher Carbonatquerempfindlichkeiten können 45 µl 13 %iger Salzsäure pro cm² Filterfläche auf das Filter (Blindfilter und belegte Filter) aufgegeben und 1 h bei 70 °C außerhalb des Analysensystems erwärmt werden. Dieser Vorgang wird ein zweites Mal wiederholt. Mit dieser Vorgehensweise werden auch die Filterblindwertstreuungen und damit die Bestimmungsgrenze unter die angegebenen Werte erniedrigt.

Zur coulometrischen Bestimmung sind grundsätzlich zwei alternative Verfahrensvarianten möglich:

1. Das Filter wird auf dem Quarzglaslöffel in das Quarzglasrohr eingeführt, im Ofen 2 Minuten im Sauerstoffstrom bis max. 450 °C erhitzt und dann 9 min bis 650 °C hochgeheizt.
2. Das Filter wird auf dem Quarzglaslöffel in das Quarzglasrohr eingeführt, im Ofen 0,5 Minuten im Sauerstoffstrom bis maximal 300 °C erhitzt und dann 4,5 Minuten bis auf 800 °C hochgeheizt.

Anschließend werden die Impulse am Coulometer abgelesen und auf die Kohlenstoffmasse umgerechnet.

Bei der Überführung von Blind- und beaufschlagten Filtern sind Pinzetten zu verwenden.

Bei der thermischen Behandlung der Proben, wie oben beschrieben, lassen sich Querempfindlichkeiten durch Carbonatzersetzung (höhere Befunde) grundsätzlich nicht ausschließen. Dies gilt insbesondere für die Variante 2, die mit 800 °C arbeitet. Daher ist in diesem Falle eine Säurebehandlung der Filter, wie oben beschrieben, erforderlich.

Bei hoher Filterbelegung, z.B. zu erkennen an der tiefschwarzen Farbe der beaufschlagten Filter, kann eine schlagartige Verbrennung bzw. Verpuffung stattfinden. In diesen Fällen ist es notwendig, durch langsamere Aufheizung einen kontrollierten Verlauf der Reaktion zu gewährleisten.

Ferner ist es empfehlenswert, die vollständige Verbrennung zu überprüfen. Dazu soll die coulometrische Bestimmung mit demselben Filter unter den oben beschriebenen Parametern wiederholt werden.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Coulomat 702 DR

- Natronkalkvorlage,
- Strömungsmesser,
- Quarzglasrohr:
 1. Abschnitt:
Desorption/Verbrennung, zur Aufnahme der Filter im Quarzglaslöffel,
 2. Abschnitt:
Variante 1: zur Aufnahme des Platinnetzes und des Kupferoxids,
Variante 2: zur Aufnahme des Kupferoxids,
 3. Abschnitt: zur Aufnahme der Silberwolle,
- Reaktionsöfen:
Ofen zur Sauerstoffreinigung,
Ofen I für die Desorption/Verbrennung,
Ofen II für das Platinnetz und das Kupferoxid,
Ofen III für die Silberwolle,
- Temperaturkontrollgeräte für die Ofenheizungen,
- Kondensatabscheider kombiniert mit Entwicklungsgefäß,
- Perhydrovorlage,
- Förder- und Dosierpumpe,
- Thermostat,
- Titriereinrichtung:
Absorptionsgefäß mit Rührvorrichtung,
pH-Einstabmeßkette,
Anodengefäß mit Kondensatabscheider,
- Coulometer:
Steuereinrichtung (pH-Einstellung, Timer),
Meßeinrichtung (pH-Meter),
Meßmotor,
Impulszähler.

Bedingungen:

Ofen zur Sauerstoffreinigung Heiztemperatur: 1100 °C,

Ofen I Heiztemperatur:

Variante 1: 650 °C, oder

Variante 2: 800 °C,

Ofen II Heiztemperatur: 800-900 °C,

Ofen III Heiztemperatur: 400-500 °C,

Sauerstoffstrom: 50 l/h.

4 Auswertung

Die Gesamtkohlenstoffmasse in der Probe wird nach Formel (1) errechnet:

$$m_{TC} = k(x - \bar{x}_0) \quad (1)$$

Die Konzentration des Gesamtkohlenstoffs in der Probeluft errechnet sind dann nach Formel (2):

$$c_{TC} = \frac{m_{TC}}{V} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- m_{TC} = Gesamtkohlenstoffmasse in der Probe in mg,
- x = verbrauchte elektrische Ladung, ausgedrückt in Impulsen,
- \bar{x}_0 = mittlerer Filterblindwert, ausgedrückt in Impulsen,
- k = coulometrischer Faktor, ausgedrückt in mg/Impuls,
- c_{TC} = Massenkonzentration des Gesamtkohlenstoffs in mg/m^3 ,
- V = Probeluftvolumen in m^3 .

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens aus 5 Doppelbestimmungen nach VDI 2449 wurde im Konzentrationsbereich 0,1 bis 0,2 mg/m^3 an Gesamtkohlenstoff zu 19 % ermittelt. Die Probenahme erfolgte unter Tage im Nichtkohlenbergbau mittels MPG II [15].

5.2 Bestimmungsgrenze

absolut: 0,06 mg Kohlenstoff,

relativ: Bei Filtern mit einem Durchmesser von 70 mm und einem Luftvolumenstrom von 4 m^3/h liegt die relative Bestimmungsgrenze für die achtstündige Probenahme bei 0,002 mg/m^3 an Kohlenstoff, mit einem Durchmesser von 47 mm und einem Luftvolumenstrom von 2,8 m^3/h bei 0,003 mg/m^3 an Kohlenstoff.

Probenahme-System	Filter-Durchmesser (mm)	Luftvolumen-Strom (m^3/h)	Bestimmungsgrenze (Kohlenstoff)	
			absolut (mg)	relativ (mg/m^3)
PM 4F	70	4,0	0,06	0,002
MPG II	47	2,8	0,06	0,003

5.3 Selektivität

Es wird der im Feinstaub vorhandene Kohlenstoff, sofern er unter den Analysenbedingungen Kohlendioxid liefert, bestimmt. Bei Gegenwart von Carbonaten bzw. Hydrogencarbonaten und Anwendung höherer Oxidationstemperaturen ist mit Mehrbefunden durch anorganisch gebundenen Kohlenstoff zu rechnen (siehe Abschnitt 3.1). Durch Einsatz der Säurevorbehandlung (siehe Abschnitt 3.1) ist diese Querempfindlichkeit ausschließbar [12].

6 Bemerkungen

Die mit den ZH 1/120.44 im Gelbdruck veröffentlichten Verfahren erzielten Ergebnisse sind grundsätzlich mit denen vergleichbar, die nach dem hier beschriebenen Verfahren mit Quarzglasfaserfilter erhalten werden. Die Verwendung von Glasfaserfiltern wird aber wegen deren geringerer thermischen Stabilität nicht mehr empfohlen.

Die im Gelbdruck der ZH 1/120.44 mitbeschriebenen personengetragenen Probenahmegeräte (Casella-Zyklone) sollen nicht mehr durchgehend für alle Arbeitsbereiche angewendet werden. Neuere Untersuchungen im Bereich der Metallbearbeitung [16] haben ergeben, daß die Ergebnisse der personengetragenen Geräte im Vergleich mit den stationär arbeitenden Verfahren zu hoch liegen. Daneben ergeben sich bei ihrem Einsatz in niedrigen Konzentrationsbereichen erhebliche Einschränkungen bezüglich der Bestimmungsgrenze. Aus diesen Gründen wird von einem Einsatz in übertägigen Arbeitsbereichen mit relativ geringer DME-Belastung abgeraten.

Hingegen sind die betreffenden Probenahmegeräte nach wie vor für den Untertageeinsatz, bei dem die Einhaltung eines höheren TRK-Wertes zu überwachen ist, geeignet. An diesen Arbeitsplätzen reicht die Bestimmungsgrenze der personengetragenen Geräte aus, und Schwierigkeiten durch nicht ausreichende Selektivität treten ebenfalls wegen der Beschaffenheit der Luftmatrix nicht auf.

7 Literatur

Siehe Verfahren 2 (Abschnitt 7).

Verfahren Nr. 2

Probenahme mit Pumpe, Abscheidung auf einem Partikelfilter und getrennte coulometrische Bestimmung des organisch gebundenen und des elementaren Kohlenstoffs im Feinstaub

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffes (OC) bestimmt, der sich im Stickstoffstrom durch Desorption und anschließender Oxidation über Kupferoxid zu Kohlendioxid umsetzen läßt. In einem zweiten Schritt wird die Konzentration des verbleibenden Kohlenstoffes (elementarer Kohlenstoff, EC) durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ermittelt. Das Verfahren dient zur ortsfesten Probenahme im Arbeitsbereich.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Quarzglasfaserfilter gesaugt. Die Probenahme erfaßt Feinstaub entsprechend DIN EN 481 [13], [14].

Von den beladenen Filtern wird in einem ersten Schritt organisch gebundener Kohlenstoff durch thermische Desorption im Stickstoffstrom, Umsetzung zu Kohlendioxid und anschließende coulometrische Titration bestimmt. In einem zweiten Schritt wird der elementare Kohlenstoff durch Verbrennung zu Kohlendioxid im Sauerstoffstrom und anschließende coulometrische Titration bestimmt.

Hiermit ist eine separate Bestimmung der flüchtigen und thermisch abbaubaren organischen Komponenten einerseits und des elementaren Kohlenstoffes andererseits möglich [1].

Technische Daten

Bestimmungsgrenze:

Die absoluten und relativen Bestimmungsgrenzen betragen bei einer Probenahmedauer von 8 Stunden, wie aus den Tabellen ersichtlich:

Flüchtiger und thermisch abbaubarer, organisch gebundener Kohlenstoff (OC)

Probenahme-System	Filter-Durchmesser (mm)	Luftvolumen-Strom (m ³ /h)	Bestimmungsgrenze (Kohlenstoff)	
			absolut (mg)	relativ (mg/m ³)
PM 4F	70	4,0	0,06	0,002
MPG II	47	2,8	0,06	0,003

Elementarer Kohlenstoff (EC)

Probenahme-System	Filter-Durchmesser (mm)	Luftvolumen-Strom (m ³ /h)	Bestimmungsgrenze (Kohlenstoff)	
			absolut (mg)	relativ (mg/m ³)
PM 4F	70	4,0	0,06	0,002
MPG II	47	2,8	0,06	0,003

Selektivität: Es wird der im Feinstaub vorhandene thermisch desorbierbare organisch gebundene Kohlenstoff (OC), sofern er unter den Analysenbedingungen Kohlendioxid liefert, bestimmt. In einem zweiten Schritt wird der elementare Kohlenstoff (EC) bestimmt.

Apparativer Aufwand:

Probenahmeeinrichtung für Feinstaub,
Pumpe,
Gasmengenzähler,
Öfen mit Temperaturregelung,
Coulomat.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Probenahmesysteme:

Mit Hilfe einer Pumpe, deren Förderleistung hinreichend unabhängig vom Druckabfall am Filter ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein vorbehandeltes Quarz- bzw. Glasfaserfilter gesaugt, das sich in einem speziellen Sammelkopf befindet. Geeignet sind Probenahmegeräte, die hinsichtlich ihrer Erfassungscharakteristik der DIN EN 481 für Feinstaub entsprechen [13], [14],

z.B. MPG II,
Dr. Ing. Wazau, Berlin,
PM 4F,
Ströhlein GmbH & Co, Kaarst.

Quarzglasfaserfilter:

Die Filter müssen bindemittelfrei sein und dürfen gegenüber dem Testaerosol Paraffinölnebel einen Durchlaßgrad von höchstens 0,5 % haben [7],

z.B. Quarzfaserfilter QF 20,
Schleicher & Schüll GmbH, Dassel,
Pall Tissuequarz QA0 2500,
Pall GmbH, Dreieich;

z.B. Munktell Quartz Microfibre
MK 360,
Cyro-Technik, Hamburg.

Filtervorbehandlung:

Die binderfreien Quarzglasfaserfilter werden wie folgt behandelt:

- mindestens 4 Stunden bei 800 °C, oder
- mindestens 12 Stunden bei 650 °C im Muffelofen, oder
- mindestens 6 Stunden bei 450 W im Plasmaverascher mit Hochfrequenzgenerator (Sauerstoffplasma).

Anschließend werden die Filter im Exsikkator gelagert.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

Exsikkator:

Handelsübliche Laborexikkatoren, 300 mm Durchmesser, geeignet zur Aufnahme von mindestens 10 Filtern, z.B. in einem Gestell für Dünnschichtchromatographie-Platten, 200 mm × 200 mm.

Pinzetten: 2 Pinzetten (Stumpf- oder Deckglaspinzette).

Mikroliterspritze/-pipette:

Mikroliterspritze/-pipette (100 µl).

Coulomat: bestehend aus Ofen zur Sauerstoffreinigung, Strömungsmesser, Natronkalkvorlage, Verbrennungseinheit (Quarzglasrohr, -löffel), drei regelbaren Öfen, Kondensatabscheider mit Entwicklungsgefäß, Perhydritvorlage, Förder- und Dosierpumpe, Titriereinrichtung (Absorptionsgefäß mit Rührvorrichtung und pH-Einstabmaßkette, Anodengefäß), Thermostat und Coulometer (Meßmotor, Impulszähler, Steuereinrichtung),

z.B. Coulomat 702 DR,
Ströhlein GmbH & Co, Kaarst.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Platinnetz, z.B. 30 × 100 mm; Drahtdurchmesser 0,06 mm, 1024 Maschen/cm², Firma Heraeus, Hanau,
- Silberwolle,
- Natronkalk, gekörnt,
- Sauerstoff, Reinheit mind. 99,95 %,
- Stickstoff, Reinheit mind. 99,99 %,
- Bariumperchlorat-Lösung 20 % p.a.,
- Bariumcarbonat p.a.,
- Kupfer(II)-oxid p.a.,
- 2-Propanol p.a.,
- Salzsäure 3 % p.a.,
- Oxalsäure (Maßlösung) 0,05 mol/l p.a.,
- Perhydrit-Tabletten, Firma E. Merck, Darmstadt,
- Puffertabletten für pH-Werte von 9 bis 10.

2 Probenahme

Für die Probenahme und für die Blindwerte sind nur vorbehandelte Filter einzusetzen.

Der Volumenstrom der Probenahmesysteme ist so eingestellt, daß die Abtrennung des Feinstaubes entsprechend DIN EN 481 gewährleistet ist [13], [14].

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Vorversuche haben gezeigt, daß Blindfilter, eingelegt in Kassetten aus Kunststoff (z.B. Polyoxymethylen) signifikant erhöhte Werte gegenüber Filtern aufweisen, die in Kassetten aus Metall eingelegt waren. Die Unterschiede fielen um so höher aus, je länger die Lagerzeit andauerte. Ob diese Erhöhung auf Abrieb oder Abgabe von kohlenstoffhaltigen Verbindungen an das Filtermaterial beruht, ist ungeklärt. Aus diesem Grunde sollten für DME-Bestimmungen Filterkassetten aus Metall eingesetzt werden. Bei Einsatz von Kunststofffilterhalterungen ist eine Säurevorbehandlung der Filter nach der Probenahme erforderlich. Somit werden zumindest die am Filtermaterial absorbierten gasförmigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen bei der angewandten Temperatur von 70 °C desorbiert. Der durch Abrieb erzeugte Feststoffanteil dürfte demgegenüber als äußerst gering zu betrachten sein.

Vor Beginn der analytischen Bestimmung ist der Blindwert der Apparatur zu prüfen, in dem man das Coulometer unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen apparativen Bedingungen mit Quarzglaslöffel, jedoch ohne Blindfilter, leer laufen läßt. Anhand dieser Leermessungen wird der Blindwert ermittelt. Wenn dabei ein Wert unter 10 µg Kohlenstoff eingehalten wird, können die Filtermessungen beginnen.

Diese Operation dient der Aufdeckung möglicher Leckagen bzw. unkontrollierter Eintragungen von Kohlenstoff bzw. dessen Verbindungen, die Kohlendioxid enthalten bzw. sich zu Kohlendioxid umsetzen lassen.

Eine weitere Überprüfung der apparativen Parameter hat mindestens einmal täglich durch die Bestimmung der Wiederfindungsrate zu erfolgen. Hierzu werden 0,1 ml Oxalsäure (Maßlösung) auf einen Quarzglaslöffel gegeben, der dann in das Quarzglasrohr eingeschoben wird. Die tolerierbare Abweichung von der Sollmasse 120 µg Kohlenstoff beträgt 5 %.

Eine ausführliche Beschreibung des coulometrischen Verfahrens findet sich in VDI 3481 Blatt 2 [10].

Zur Kontrolle möglicher Kontamination während der Probenahme sind die Blindwerte des vollständigen Verfahrens zu ermitteln. In der Praxis hat sich gezeigt, daß pro Probenahmesystem, Meßtag und -ort mindestens ein Blindfilter (im Halter) mitzuführen ist. Bei Vorliegen geringer DME-Belastungen ist es sinnvoll, eine größere Zahl von Blindfiltern (im Halter) mitzuführen und an ihnen im Labor die individuelle Bestimmungsgrenze des Verfahrens zu ermitteln.

Zur Eliminierung möglicher Carbonatquerempfindlichkeiten können 45 µl 3 %iger Salzsäure pro cm² Filterfläche auf das Filter (Blindfilter und belegte Filter) aufgegeben und 1 h bei 70 °C außerhalb des Analysensystems erwärmt werden. Dieser Vorgang wird ein zweites Mal wiederholt. Mit dieser Vorgehensweise werden auch die Filterblindwertstreuungen und damit die Bestimmungsgrenze unter die angegebenen Werte erniedrigt.

Die Bestimmung von OC und EC erfolgt in zwei aufeinander folgenden Schritten:

1. Schritt:

Zur OC-Bestimmung wird das Filter 8 Minuten im Stickstoffstrom bei 500 °C thermisch behandelt.

2. Schritt:

Zur EC-Bestimmung sind grundsätzlich zwei alternative Verfahrensvarianten möglich:

1. Das Filter wird auf dem Quarzglaslöffel in das Quarzglasrohr eingeführt, im Ofen 12 Minuten im Sauerstoffstrom bis maximal 450 °C erhitzt und dann 9 Minuten bis auf 650 °C hochgeheizt.
2. Das Filter wird auf dem Quarzglaslöffel in das Quarzglasrohr eingeführt, im Ofen 1 0,5 Minuten im Sauerstoffstrom bis maximal 300 °C erhitzt und dann 4,5 Minuten bis 800 °C hochgeheizt.

Am Coulometer werden die Impulse nach jedem Schritt abgelesen und auf die Kohlenstoffmasse umgerechnet.

Die Durchführung der beiden Schritte kann zum einen unmittelbar nacheinander durch Umschalten der entsprechenden Gasversorgung erfolgen, hierbei verbleibt das Filter im Quarzglasrohr. Zum anderen kann die Probenserie auch zunächst der Messung im Stickstoffstrom (1. Schritt) unterworfen werden und anschließend der Messung im Sauerstoffstrom (2. Schritt).

Bei der Überführung von Blind- und beaufschlagten Filtern sind Pinzetten zu verwenden.

Bei der thermischen Behandlung der Proben, wie oben beschrieben, lassen sich Querempfindlichkeiten durch Carbonatzersetzung (höhere Befunde) grundsätzlich nicht ausschließen. Dies gilt insbesondere für die Variante 2, die mit 800 °C arbeitet. Daher ist in diesem Falle eine Säurebehandlung der Filter, wie oben beschrieben, erforderlich.

Bei hoher Filterbelegung, z.B. zu erkennen an der tiefschwarzen Farbe der beaufschlagten Filter, kann eine schlagartige Verbrennung bzw. Verpuffung stattfinden. In diesen Fällen ist es notwendig, durch langsamere Aufheizung einen kontrollierten Verlauf der Reaktion zu gewährleisten.

Ferner ist es empfehlenswert, die vollständige Verbrennung zu überprüfen. Dazu soll die coulometrische Bestimmung mit demselben Filter unter den oben beschriebenen Parametern wiederholt werden.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

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

Gerät: Coulomat 702 DR

- Natronkalkvorlage,
- Strömungsmesser,
- Quarzglasrohr:

1. Abschnitt:

Desorption/Verbrennung, zur Aufnahme der Filter im Quarzglaslöffel,

2. Abschnitt:

Variante 1: zur Aufnahme des Platinnetzes und des Kupferoxids,

Variante 2: zur Aufnahme des Kupferoxids,

3. Abschnitt:

zur Aufnahme der Silberwolle,

- Reaktionsöfen:
 - Ofen zur Sauerstoffreinigung,
 - Ofen I für die Desorption/Verbrennung,
 - Ofen II für das Platinnetz und das Kupferoxid,
 - Ofen III für die Silberwolle,
- Temperaturkontrollgeräte für die Ofenheizungen,
- Kondensatabscheider kombiniert mit Entwicklungsgefäß,
- Perhydritvorlage,
- Förder- und Dosierpumpe,
- Thermostat,
- Titriereinrichtung:
 - Absorptionsgefäß mit Rührvorrichtung,
 - pH-Einstabmeßkette,
 - Anodengefäß mit Kondensatabscheider,
- Coulometer:
 - Steuereinrichtung (pH-Einstellung, Timer),
 - Meßeinrichtung (pH-Meter),
 - Meßmotor,
 - Impulszähler.

Bedingungen für die Ausheizung im Stickstoffstrom (1. Schritt):

Ofen I Heiztemperatur: 500 °C,
 Ofen II Heiztemperatur: 800-900 °C,
 Ofen III Heiztemperatur: 400-500 °C,
 Stickstoffstrom: 50 l/h.

Bedingungen für die Verbrennung im Sauerstoffstrom (2. Schritt):

Ofen zur Sauerstoffreinigung Heiztemperatur: 1100 °C,
 Ofen I Heiztemperatur:
 Variante 1: 650 °C, oder
 Variante 2: 800 °C,
 Ofen II Heiztemperatur: 800-900 °C,
 Ofen III Heiztemperatur: 400-500 °C,
 Sauerstoffstrom: 50 l/h.

4 Auswertung

Für den 1. Schritt:

Die Masse des organisch gebundenen Kohlenstoffs (OC) in der Probe wird nach der Formel (1) errechnet:

$$m_{OC} = k(y - \bar{y}_0) \quad (1)$$

Die Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der Probeluft errechnet sich dann nach der Formel (2):

$$c_{OC} = \frac{m_{OC}}{V} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- m_{OC} = Masse des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der Probe in mg,
- y = verbrauchte elektrische Ladung, ausgedrückt in Impulsen,
- \bar{y}_0 = mittlerer Filterblindwert, ausgedrückt in Impulsen,
- k = coulometrischer Faktor, ausgedrückt in mg/Impuls,
- c_{OC} = Massenkonzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs in mg/m³,
- V = Probeluftvolumen in m³.

Für den 2. Schritt:

Die Masse des elementaren Kohlenstoffs wird nach Formel (3) errechnet:

$$m_{EC} = k(z - \bar{z}_0) \quad (3)$$

Die Konzentration des elementaren Kohlenstoffs in der Probeluft errechnet sich dann nach Formel (4):

$$c_{EC} = \frac{m_{EC}}{V} \quad (4)$$

Es bedeuten:

- m_{EC} = Masse des elementaren Kohlenstoffs in der Probe in mg,
- z = verbrauchte elektrische Ladung, ausgedrückt in Impulsen,
- \bar{z}_0 = mittlerer Filterblindwert, ausgedrückt in Impulsen,
- k = coulometrischer Faktor, ausgedrückt in mg/Impuls,
- c_{EC} = Massenkonzentration des Gesamtkohlenstoffs in mg/m³,
- V = Probeluftvolumen in m³.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Eine allgemeingültige Aussage über die Präzision und Richtigkeit des Verfahrens ist derzeit nicht möglich.

Ein Vergleich der Ergebnisse des Verfahrens 1 mit dem Verfahren 2 läßt sich auf folgende Weise herleiten:

Theoretisch muß die Summe des organisch gebundenen und des elementaren Kohlenstoffs (Verfahren 2) den Gesamtkohlenstoff ergeben (Verfahren 1). Somit muß das Verhältnis aus beiden Ergebnissen gemäß Formel (5) den Wert 1 ergeben.

$$Q = \frac{m_{OC} + m_{EC}}{m_{TC}} \quad (5)$$

Es bedeuten:

m_{OC} = Masse des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der Probe in mg,

m_{EC} = Masse des elementaren Kohlenstoffs in der Probe in mg,

m_{TC} = Gesamtkohlenstoffmasse in der Probe in mg.

Diese Hypothese wurde anhand von 2 Meßserien überprüft.

Meßserie 1:

Bei DME-Messungen in Arbeitsbereichen von Kraftfahrzeugwerkstätten, Speditionen, Tunnelbau, Verkehrsbetrieben und Versandlagern wurden die Filter vor der Analyse halbiert und je eine Hälfte nach dem Verfahren 1 bzw. Verfahren 2 (jeweils Verfahrensvariante 1, siehe Abschnitt 3.1 der entsprechenden Verfahren) untersucht. Es standen insgesamt 53 Proben zur Verfügung (Probenahmedauer ca. 2 h).

Der Mittelwert aus allen Quotienten (Q) ergab sich zu

$$Q = 0,98$$

mit einer Standardabweichung von $S = 0,09$.

Meßserie 2:

Bei DME-Messungen in Arbeitsbereichen von Werkstätten und des untertägigen Nichtkohlebergbaus wurden Filter vor der Analyse ebenfalls halbiert und je eine Hälfte nach dem Verfahren 1 bzw. Verfahren 2 (jeweils Verfahrensvariante 2, siehe Abschnitt 3.1 der entsprechenden Verfahren) untersucht.

Der Mittelwert aus allen Quotienten (Q) ergab sich zu

$$Q = 0,99$$

mit einer Standardabweichung von $S = 0,005$.

Diese Ergebnisse lassen zwar keine Beurteilung hinsichtlich der Richtigkeit zu, es zeigt sich aber, daß zwischen den Verfahren 1 und 2 hinsichtlich der Ermittlung der Gesamtkohlenstoffkonzentration (C_{TC}) unter den beschriebenen Bedingungen keine signifikanten Abweichungen erkennbar sind.

5.2 Bestimmungsgrenze

OC absolut: 0,06 mg Kohlenstoff,

EC absolut: 0,06 mg Kohlenstoff,

OC und EC relativ:

Bei Filtern mit einem Durchmesser von 70 mm und einem Luftvolumenstrom von 4 m³/h liegt die relative Bestimmungsgrenze für die achtstündige Probenahme bei 0,002 mg/m³ an Kohlenstoff, mit einem Durchmesser von 47 mm und einem Probeluftvolumenstrom von 2,8 m³/h bei 0,003 mg/m³ an Kohlenstoff.

Flüchtiger und thermisch abbaubarer, organisch gebundener Kohlenstoff (OC)

Probenahme-System	Filter-Durchmesser (mm)	Luftvolumen-Strom (m ³ /h)	Bestimmungsgrenze (Kohlenstoff)	
			absolut (mg)	relativ (mg/m ³)
PM 4F	70	4,0	0,06	0,002
MPG II	47	2,8	0,06	0,003

Elementarer Kohlenstoff (EC)

Probenahme-System	Filter-Durchmesser (mm)	Luftvolumen-Strom (m ³ /h)	Bestimmungsgrenze (Kohlenstoff)	
			absolut (mg)	relativ (mg/m ³)
PM 4F	70	4,0	0,06	0,002
MPG II	47	2,8	0,06	0,003

5.3 Selektivität

Es wird der im Feinstaub vorhandene Kohlenstoff, sofern er nach dem Zweischrittverfahren Kohlendioxid liefert, getrennt nach flüchtigem organisch gebundenen und elementarem Kohlenstoff bestimmt. Die Selektivität in bezug auf die nichtflüchtigen partikelförmigen Dieselmotor-Emissionen ist bei diesem Verfahren gegenüber dem Verfahren Nr.1 besser [6], [8].

Die Variante zur getrennten Bestimmung nach dem Zweischrittverfahren mit Säurevorbehandlung, das insbesondere bei personengetragenen Geräten mit geringem Durchsatz unter Mitführung von mehreren Blindfiltern niedrigere Nachweisgrenzen gestattet, ist in der Literatur [11] beschrieben. Durch Vergleichsmessungen wurde nachgewiesen, daß beide Verfahren zu gleichen Ergebnissen führen. Insbesondere bei hohem Carbonatanteil empfiehlt sich der Einsatz dieses Verfahrens nach [11].

6 Bemerkungen

Grundsätzlich können statt der hier beschriebenen Quarzglasfaserfilter auch Glasfaserfilter verwendet werden. Die Verwendung von Glasfaserfiltern wird aber wegen deren geringerer thermischer Stabilität nicht empfohlen.

Die im Gelbdruck der ZH 1/120.44 mitbeschriebenen personengetragenen Probenahmegeräte (Casella-Zyklone) sollen nicht mehr durchgehend für alle Arbeitsbereiche angewendet werden. Neuere Untersuchungen im Bereich der Metallbearbeitung [16] haben ergeben, daß die Ergebnisse der personengetragenen Geräte im Vergleich mit den stationär arbeitenden Verfahren zu hoch liegen. Daneben ergeben sich bei ihrem Einsatz in niedrigen Konzentrationsbereichen erhebliche Einschränkungen bezüglich der Bestimmungsgrenze. Aus diesen Gründen wird von einem Einsatz in übertägigen Arbeitsbereichen mit relativ geringer DME-Belastung abgeraten.

Hingegen sind die betreffenden Probenahmegeräte nach wie vor für den Untertageeinsatz, bei dem die Einhaltung eines höheren TRK-Wertes zu überwachen ist, geeignet. An diesen Arbeitsplätzen reicht die Bestimmungsgrenze der personengetragenen Geräte aus, und Schwierigkeiten durch nicht ausreichende Selektivität treten ebenfalls wegen der Beschaffenheit der Luftmatrix nicht auf.

7 Literatur

- [1] Klingenberg, H. D., Schürmann, K.-H. Lies, J. Schulze, H. Winneke, M. Kuhler, J. Kraft, A. Hartung, A. Postulka, H. Gring und D. Schröter: "Nichtlimitierte Automobil-Abgaskomponenten". Volkswagen AG, Wolfsburg 1988 (und dort zitierte Literatur).
- [2] Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [3] K.H. Zierock: Charakterisierung der partikelförmigen Emissionen von Dieselmotoren. Staub – Reinhalt. Luft 43 (1983), S. 241-247.
- [4] TRGS 402: Technische Regeln für Gefahrstoffe "Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen". Bundesarbeitsblatt Heft 11/1986, S. 92-96.
- [5] Fachgespräch "Dieselmotor-Emissionen" am 14. 09. 1988 in der BAU und ad hoc-Arbeitsgruppe am 29. 05. 1989 im BIA.
- [6] TRGS 900: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – MAK- und TRK-Werte, Ausgabe Juni 1994, Carl Heymanns-Verlag KG, Köln ZH 1/401.
- [7] VDI-Richtlinie 2265: Feststellung der Staubsituation am Arbeitsplatz zur gewerbehygienischen Beurteilung.
- [8] BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, Kennzahl 7050 April 1992, 7050 April 1994. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld.
- [9] Maguire, B.A., E. Saunders and G.W. Harris: Respirable-Dust Sampling in British Quarries. Staub – Reinhalt. Luft 35 (1975), S. 397-400.
- [10] VDI-Richtlinie 3481: Blatt 2 „Messungen gasförmiger Emissionen – Bestimmung des durch Adsorption an Kieselgel erfaßbaren organisch gebundenen Kohlenstoff in Abgasen“, Ausgabe April 1980, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [11] Bauer, H.-D., D. Dahmann, H.-H. Fricke: Elementarer und organisch gebundener Kohlenstoff im Feinstaub, Staub – Reinhalt. Luft 53 (1993), Nr.1 S. 3-5.
- [12] Bauer, H.-D., D. Dahmann, und H.-H. Fricke: Berufliche Exposition gegenüber Dieselmotoremissionen im Vergleich zu der in PKW-Innenräumen. VDI-Berichte Nr. 888 (1991), S. 849-860.

- [13] Arbeitsplatzatmosphäre Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, DIN EN 481 September 1993. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [14] Siekmann, H., H. Blome: Auswirkung der Europäischen Norm EN 481 auf die Probenahme von Partikeln in der Luft in Arbeitsbereichen. Staub – Reinhalt. Luft 54 (1994), S. 95-98.
- [15] Bauer, H.-D., D. Dahmann, H.-H. Fricke: Coulometrische Bestimmung von Dieselmotoremissionen im Nichtkohlenbergbau, Staub – Reinhalt. Luft 51 (1991), S. 319-325.
- [16] Bauer, H.-D., S. Baumgardt, D. Berger, D. Dahmann, H.-H. Fricke, E. Schriever: Dieselmotoremissionen am Arbeitsplatz Probleme beim Vergleich verschiedener Probenahmeverfahren, Staub – Reinhalt. Luft 55 (1995), S. 103-106.