Quelle: https://www.arbeitssicherheit.de//document/ad4e04fc-6454-309b-a0e3-1b3cdb8068df

Bibliografie	
Titel	Hartmetallarbeitsplätze Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) nach der Gefahrstoffverordnung (bisher: BGI/GUV-I 790-024)
Amtliche Abkürzung	DGUV Information 213-724
Normtyp	Satzung
Normgeber	Bund
Gliederungs-Nr.	[keine Angabe]

Anhang 1 - Probenahme und Aufschlussverfahren

1
Aufschlussverfahren

Im ersten Schritt musste ein geeignetes Aufschlussverfahren für Hartmetallstäube gefunden werden. Alle Versuche wurden mit zertifiziertem Hartmetallstaub (Standardreferenzmaterial SRM 889 des NBS, Gaithersburg, USA) durchgeführt.

Das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft vorgeschlagene Aufschlussverfahren[1] zur Überprüfung der Einhaltung der MAK-Werte erwies sich für die Bestimmung von Cobalt als gut geeignet, während eine Bestimmung von Wolfram aus Wolframcarbid nicht gelingt. Hier zeigte sich der Mikrowellendruckaufschluss (MWDA) überlegen (siehe Tabelle 5).

Der angewendete Mikrowellendruckaufschluss wurde vorab hinsichtlich Aufschlussprogramm und Säurezusammensetzung optimiert. Dabei wurden neben dem Standardreferenzmaterial SRM 889 auch andere Standards und andere Analysenverfahren wie Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) eingesetzt.

Folgende Bedingungen haben sich schließlich als geeignet herausgestellt:

Gerät:	Mars 5, CEM, 47475 Kamp Lintfort
Säuregemisch:	6 Teile Salpetersäure (> 65 %)
	2 Teile Salzsäure (35 %)
	1 Teil Flusssäure (40 %)
Säurevolumen:	18 mL
Einwaage:	40 mg
Temperatur:	200 °C
Einwirkzeit:	30 Minuten

2
Vergleich der Analysenmethoden[2]

Neben ICP-OES und ICP-MS kam mit der totalreflektierenden Röntgenfluoreszenz (TXRF) eine weitere Analysenmethode zum Einsatz. Diese bietet große Vorteile bei der Probenvorbereitung. Mit der TXRF lassen sich viele Proben auch als Suspensionen vermessen, sofern diese stabil sind. Das Cellulosenitratfilter wird in Aceton gelöst und bildet mit dem gesammelten Staub eine

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Suspension. Mit Internen Standards versehen werden 2 µL dieser Suspension auf einen Probenträger gebracht und getrocknet. So in eine Matrix eingebettet, können die Proben sofort analysiert werden.

Grundsätzlich bietet die TXRF gegenüber der konventionellen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wegen ihrer speziellen Strahlungsgeometrie, bei der der Anregungsstrahl auf einem dünnen Probefilm total reflektiert wird, weitere Vorteile. Die Sekundärstrahlung wird oberhalb der Probe erfasst und kaum durch streuende Primärstrahlung gestört. Infolgedessen zeigen die Spektren nur einen sehr niedrigen spektralen Untergrund. Dies und eine hohe Fluoreszenzintensität ermöglichen niedrige Bestimmungsgrenzen.

Folgende Geräte wurden für den Methodenvergleich verwendet:

ICP-MS:	Elan DRC II, Perkin Elmer, 63110 Rodgau
ICP-OES:	Optima 5300 DV, Perkin Elmer, 63110 Rodgau
TXRF:	Extra II, Rich. Seifert Röntgenwerk, 22926 Ahrensburg
(Das Gerät wird in dieser Form nicht mehr von der Fa. Seifert angeboten. Vergleichbare Geräte liefern die Firmen Bruker AXS, 76187 Karlsruhe und CAMECA, 85716 Unterschleißheim.)	

Tabelle 5:
Vergleich der Aufschlussverfahren

	Sollwert	**Standardaufschluss nach DFG**		**Mikrowellendruckaufschluss**	
		Istwert	**Wiederfindung**	**Istwert**	**Wiederfindung**
	in %	**in %**	**in %**	**in %**	**in %**
W	ca. 75	0,2 ± 0,07	0,3	70,6 ± 0,05	94
Co	9,50 ± 0,15	8,9 ± 0,14	94	8,7 ± 0,22	92
Ta	4,60 ± 0,15	nicht untersucht	./.	5,1 ± 0,28	111
Ti	4,03 ± 0,10	1,2 ± 0,07	30	3,7 ± 0,05	92

Die Vergleichsanalysen erfolgten mittels ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS).

Um einen Vergleich zwischen Suspensionstechnik und MWDA bei Anwendung der TXRF zu ermöglichen, wurden die Cellulosenitratfilter für die Analyse luftgetragener Stäube geteilt. Die eine Hälfte wurde nach MWDA mittels ICP-OES bzw. ICP-MS analysiert, während die andere Hälfte in Aceton gelöst und mittels TXRF untersucht wurde. Im Anschluss wurde das Aceton abgedampft, der Rückstand einem MWDA unterzogen und abermals mittels TXRF untersucht. Dadurch ergeben sich in Tabelle 6 jeweils zwei TXRF-Ergebnisse. Alle Proben stammten aus Betrieben der Hartmetallherstellung.

Abgesehen von einem Ausreißer (Probe 2) zeigten alle Ergebnisse für beide Metalle sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Methoden. Der Ausreißer war vermutlich auf eine zu hohe und damit auch inhomogene Belegung des Filters zurückzuführen.

Die ICP-MS ist für die Bestimmung hoher Wolframkonzentrationen häufig zu empfindlich; bei den Cobalt-Analysen zeigten alle Analysenmethoden eine sehr gute Übereinstimmung mit der TXRF.

Tabelle 6:
Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Luftproben)

Probe		**TXRF Filterdispergierung**	**MWDA**	**ICP-OES MWDA**	**ICP-MS MWDA**
1	W	1,4	1,7	1,7	

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Probe		TXRF Filterdispergierung	MWDA	ICP-OES MWDA	ICP-MS MWDA
	Co	0,2	0,2	0,2	0,3
2	W	35	40	44	
	Co	6,2	5,8	7,4	7
3	W	1,6	1,6	1,7	
	Co	0,2	0,2	0,3	0,2
4	W	0,2	0,2	0,3	
	Co	0,03	0,03	0,05	0,04
5	W	1,8	1,8	1,7	
	Co	0,2	0,2	0,3	./.
6	W	1,2	1,1	1	
	Co	0,9	1	1	./.

Konzentrationsangaben in mg/m^3

3
Zusammenfassung und Bestimmungsgrenzen

Tabelle 7 zeigt die Bestimmungsgrenzen für Cobalt und Wolfram in Abhängigkeit vom Analysenverfahren.

Alle Methoden sind zur Analyse von Proben nach MWDA geeignet. Das gilt auch für Materialproben, mit denen ähnliche Versuche durchgeführt wurden. Die ICP-MS sollte allerdings aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit nur zur Bestimmung sehr niedriger Konzentrationen verwendet werden. Bei der TXRF kann auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden, da die Suspendierung nach Filterauflösung mit Aceton sehr gute Ergebnisse liefert. Für Materialproben ist die Suspensionsmethode allerdings nicht zuverlässig und sollte nicht verwendet werden. In Tabelle 8 sind die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten für Luft- und Materialproben dargestellt.

Im Rahmen des im Folgenden dargestellten Messprogramms wurde wegen der vereinfachten Probenvorbereitung bevorzugt das TXRF-Verfahren nach Suspendierung angewendet.

Tabelle 7:
Bestimmungsgrenzen verschiedener Analysenmethoden

Metall	Probenahmesystem	Probenträgerart	Luftvolumen	TXRF Susp.	TXRF*	ICP-OES*	ICP-MS*
			in m^3	Konzentration in µg/m^3			
Co	PAS-Pumpe, GSP-10	MF 11301 37 mm	1,2	0,8	1,3	3,4	0,8
W	PAS-Pumpe, GSP-10	MF 11301 37 mm	1,2	4,2	4,8	17	1,7

[1]Verfahren mit Mikrowellendruckaufschluss

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Tabelle 8:
Einsatzmöglichkeiten der angewandten Methoden

Luftproben		**Materialproben**	
TXRF	Sehr gut einsetzbar als Suspension	TXRF	Nicht einsetzbar als Suspension
	Gut einsetzbar nach MWDA		Gut einsetzbar nach MWDA
ICP-OES	Gut einsetzbar nach MWDA	ICP-OES	Gut einsetzbar nach MWDA
ICP-MS	Bedingt einsetzbar für Wolfram, sehr gut einsetzbar für kleine Konzentrationen, jeweils nach MWDA	ICP-MS	Bedingt einsetzbar für hohe Wolframkonzentrationen, sehr gut einsetzbar für kleine Konzentrationen, jeweils nach MWDA

Fußnoten

[1] Hebisch, R.; Fricke, H.H.; Hahn, J.U.; Lahaniatis, M.; Maschmeier, C.P.; Mattenklott, M.: Sampling and determining aerosols and their chemical components. Air Monitoring Methods 9 (2005), S. 3 - 40

[2] Hebisch, R.; Fricke, H.H.; Hahn, J.U.; Lahaniatis, M.; Maschmeier, C.P.; Mattenklott, M.: Sampling and determining aerosols and their chemical components. Air Monitoring Methods 9 (2005), S. 3 - 40

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH