



Herausforderung

Bestimmung zahlreicher Elemente in Aufschlüssen von Stäuben und Einhaltung niedrigster gesetzlich festgelegter Emissionsgrenzwerte bei gleichzeitig hoher Matrix- und/oder Säure-Last der aufgeschlossenen Stäube.

Lösung

Das PlasmaQuant MS Q ermöglicht eine robuste, sensitive und akkurate Multielement-Analyse arbeitsplatzrelevanter Gefahrstoffe in Stäuben. Es bietet schnelle Routineanalytik zur Exposition-Risiko-orientierten Arbeitsplatzbeurteilung durch Emissionslabore.

Bestimmung arbeitsplatzrelevanter Gefahrstoffe in Stäuben nach DIN EN 14385 mittels ICP-MS

Einleitung

Der Umgang mit und die Bearbeitung von staubenden oder staubförmigen Materialien kann eine gesundheitliche Belastung am Arbeitsplatz durch Inhalieren darstellen. Für eine verlässliche Exposition-Risiko-orientierte Arbeitsplatzbeurteilung ist es darum notwendig, die emittierten Stäube und deren gesundheitsschädliche Inhaltsstoffe zu überwachen. Dazu zählt zum einen die Bestimmung der Partikelgrößen der Staubfraktionen: Hierbei werden Stäube in inhalierbare („E“, $< 100 \mu\text{m}$ aerodynamischer Durchmesser) und alveolengängige („A“, $\leq 10 \mu\text{m}$ aerodynamischer Durchmesser) Staubfraktionen unterschieden, deren definierte Luftgrenzwerte einzuhalten sind (DIN EN 481^[1]). Zum anderen ist die Ermittlung der Massenkonzentration von Metallen Gegenstand der Betrachtung der Gefahrstoffexposition (DIN EN 14385^[2]). Hierzu werden die Stäube mit Filtern gesammelt, deren Analyten mithilfe von Aufschlüssen oder Extraktionen in

Lösung überführt und deren Konzentration anschließend im Labor analysiert.

Als Sammelmedien werden Filter (Glasfaser, Quarzglasfaser, Teflon, Membran) und Schäume eingesetzt. Die Filterqualität und -reinheit ist dabei entscheidend für die Güte der Analyse: Je nach Beschaffenheit, Homogenität und Beständigkeit des Filtermaterials gegenüber Säuren bzw. Lösungsmitteln können hohe Filterblindwerte bestimmter Analyten bei der nachfolgenden Analytik auftreten. Auch die Reinheit verwendeter Chemikalien ist ausschlaggebend für das Erreichen niedrigster Nachweisgrenzen. Die Aufbereitung hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab (z.B. Filtermaterial, gesammelte Staubmenge, Partikelgröße, Aufschlussverfahren).^[3, 4]

Bedingt durch die mitunter hohen Säure- und/oder Matrix-Frachten und immer niedrigeren geforderten Grenzwerten ist ein nachweisstarkes und robustes

Analysensystem erforderlich. Die ICP-MS-Technik erfüllt diese Anforderung, indem sie die Möglichkeit zur schnellen, robusten und sensitiven Multielement-Analytik bietet. Zur internen Qualitätskontrolle kann hierbei die Analyse zertifizierter Referenzmaterialien (ZRM) dienen. Diese

Arbeit demonstriert anhand von vier Referenzmaterialien die robuste und sensitive Erfassung eines Metall-Profiles mithilfe des PlasmaQuant MS Q und dessen Eignung zur Routine-Analytik von Filterstäuben.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Tabelle 1: Probenmaterial

Probenbezeichnung	Probenart	Einwaage [mg]	
		A	B
CRM BCR® - 038	Fly ash from pulverized coal*	8,49	7,78
CRM BCR® - 176R	Fly ash**	9,96	8,87
CRM HLNUG 43601	ESA-Prüfstaub des HLNUG*** (Hochofenschlacke)	9,31	8,62
CRM HLNUG 43606	ESA-Prüfstaub des HLNUG*** (Hochofenschlacke)	13,43	11,86

* Flugasche aus Kohlenstaub, gesammelt am Rauchgasfilter eines Kohlekraftwerks

** Flugasche, gesammelt an elektrostatischen Filtern einer städtischen Müllverbrennungsanlage

***mit Schwermetallen dotierte Hochofenschlacke einer Emissions-Simulations-Anlage (ESA); Hauptbestandteile: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, amorphe Eisen- und Alumosilikate, künstlich hinzugefügte Schwermetalle

Die Referenzmaterialien (Tabelle 1) wurden mit 8 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO₃, supra-pure) und 2 ml konzentrierter Flußsäure (HF, supra-pure) aufgeschlossen. Sie wurden dann mit 20 ml gesättigter Borsäure (H₃BO₃, pure) und 15 ml Reinstwasser maskiert und auf 50 ml aufgefüllt. Von jedem Material wurden je zwei unabhängige Aufschlüsse (A, B) bereitgestellt. Die Einwaagen sind in Tabelle 1 gelistet. Das Aufschlussverfahren entspricht DIN 22022-1^[5]. Ein entsprechendes Aufschlussverfahren für die speedwave XPERT Mikrowelle wird von Berghof Products + Instruments bereitgestellt^[6].

Die Proben wurden 1000-, 100-, 10- und 5-fach verdünnt gemessen. Um einen Langzeit-Signal-Drift und Matrix-Effekte zu berücksichtigen, wurden 10 µg/l Y, Rh, Tb und Ir als interner Standard zur Probenlösung online via eines Y-Stücks zugeführt. Für die Probenzufuhr über die Peristaltik-Pumpe wurde ein schwarz/schwarzer PVC-Schlauch (0,030 mm ID) und für den internen Standard ein orange/grüner PVC-Schlauch (0,015 mm ID) verwendet. Für Kalibrierlösungen, Blindwert, Spülschritte und Proben-Verdünnung wurde zur Gewährleistung der Analyt-Stabilität eine Mischlösung aus 1 % konzentrierter Salpetersäure (HNO₃, ultra-pure, destilliert) und 0,1 % konzentrierter

Salzsäure (HCl, supra-pure) verwendet. Zur Stabilisierung von Hg wurden alle Lösungen mit 100 µg/l Au (Merck, 1 g/l) versetzt.

Kalibrierung

Die Kalibrierlösungen wurden in 1 % HNO₃ / 0,1 % HCl-Lösung angesetzt. Für die Kalibrierung wurden ein Multielementstandard (TraceCERT® Periodic table mix 1 for ICP, 10 mg/l) und Einzelelementstandards (Hg: CPAchem, 1000 mg/l; Sb: TraceCERT®, 1000 mg/l) verwendet. Die Kalibrierkonzentrationen betragen 0,1 – 0,5 – 1,0 – 10,0 – 100,0 µg/l. Hg wurde mit 0,1 – 0,5 – 1,0 – 3,0 µg/l kalibriert.

Geräteparameter

Für die Analyse wurde das PlasmaQuant MS Standard Q mit einem Autosampler (ASX-560, CETAC) mit Abdeckung und HEPA-Filter, peristaltischer Pumpe, MicroMist Zerstäuber (0.4 ml/min), Scott double-pass Sprühkammer, Fassel-Plasmafackel mit 2.4 mm Injektor sowie je mit Pt-Spitze versehenem Ni-Sampler- und Ni-Skimmer-Konus ausgestattet.

Tabelle 2: Gerätekonfiguration

Parameter	Spezifikation
Zerstäuber	MicroMist™ (0,4 ml/min)
Sprühkammer	Scott double-pass
Fackel	Fassel-Torch mit 2,4 mm Injektor
Konen	Platin-Sampler und -Skimmer
iCRC-Gas,-Fluss	H ₂ – 80 ml/min; He – 120 ml/min
Probengeber	ASX-560 (CETAC) mit Abdeckung und HEPA-Filter

Methodenparameter

Tabelle 3: Methodenparameter

Parameter	Spezifikation
Plasmagasfluss	9,0 l/min
Hilfsgasfluss	1,2 l/min
Hüllgasfluss	0,0 l/min
Zerstäubergasfluss	1,04 l/min
RF-Leistung	1,35 kW
Fackelabstand	5,0 mm
Pumpgeschwindigkeit	13 rpm
Stabilisierungszeit	20 s (H ₂), 12 s (oG), 15 s (He) *
Sprühkammertemperatur	3 °C

* Es können Schaltzeiten zwischen den Messmodi von < 5 s gewählt werden. Zugunsten der bestmöglichen Messpräzision wurden hier jedoch höhere Stabilisierungszeiten verwendet unter Erreichung einer RSD von durchschnittlich < 2 %.

Messparameter

Für die Datenaufnahme wurden 5 Scan-Replikate als Mittelwerte aus je 20 Massenscans aufgenommen. Der resultierende Messwert setzt sich als Mittelwert aus diesen 5 Scan-Replikaten zusammen.

Pb wurde aus seinen drei Hauptisotopen (²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) gemittelt, um mögliche Schwankungen der relativen Häufigkeiten der einzelnen Isotope in den Proben und Standards zu berücksichtigen. Für die Korrektur durch den internen Standard wurden die Isotope ⁸⁹Y, ¹⁰³Rh, ¹⁵⁹Tb und ¹⁹³Ir gewählt.

Für die Entfernung matrix- und/oder plasmabasierter polyatomarer Interferenzen wurde Helium als Kollisionsgas und Wasserstoff als Reaktionsgas via der patentierten integrierten Kollisions- und Reaktionszelle (iCRC) von Analytik Jena eingesetzt. Isotope, die nicht polyatomaren Interferenzen unterliegen, wurden im ohne-Gas-Modus analysiert. Somit wurden drei Messmodi innerhalb einer Messung angewendet: H₂-, ohne-Gas- und He-Modus.

Tabelle 4: Erwartete Interferenzen auf den gewählten Isotopen und entsprechende Messmodi

Isotop	Erwartete polyatomare Interferenzen	iCRC-Modus
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺	He
⁵² Cr	³⁶ S ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	He
⁵⁵ Mn	³⁹ K ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵ N ⁴⁰ Ar ⁺	He
⁵⁹ Co	⁴³ Ca ¹⁶ O ⁺ , ²⁴ Mg ³⁵ Cl ⁺	He
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺	He
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na ⁺ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺ , ²³ Na ⁴⁰ Ca ⁺ , ⁴⁴ Ca ¹⁹ F ⁺	He
⁶⁶ Zn	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ , ⁵¹ V ¹⁶ O ⁺ , ²⁶ Mg ⁴⁰ Ar ⁺ , ³¹ P ³⁵ Cl ⁺ , ³² S ³⁴ S ⁺	He
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺	H ₂
⁷⁸ Se	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺	H ₂
¹¹² Cd	-	oG
¹²¹ Sb	-	oG
²⁰² Hg	-	oG
²⁰⁵ Tl	-	oG
²⁰⁶⁻²⁰⁸ Pb	-	oG

Ergebnisse und Diskussion

Elementgehalte

Die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 5 gelistet. Es handelt sich um Mittelwerte aus unabhängigen Zweifachbestimmungen.

Tabelle 5: Gemessene und zertifizierte Elementgehalte (gerundet auf 3 signifikante Stellen)

Isotop [Modus]	BCR-038 [mg/kg]	BCR-176R [mg/kg]	HLNUG 43601 [mg/kg]	HLNUG 43604 [mg/kg]
⁷⁵ As [H ₂]	48,1 (48 ± 2,3)	55,4 (54 ± 5)	32,6 (n. s.)	28 (n. s.)
⁷⁸ Se [H ₂]	18,2 (n. s.)	18 (18,3 ± 1,9)	6,53 (n. s.)	6,52 (n. s.)
¹¹² Cd [oG]	4,39 (4,6 ± 0,3)	213 (226 ± 19)	2370 (2390 ± 53)	1700 (1703 ± 41)
¹²¹ Sb [oG]	9,34 (n. s.)	876 (850 ± 50)	12 (n. s.)	11,4 (n. s.)
²⁰² Hg [oG]	2,15 (2,1 ± 0,15)	1,6 (1,6 ± 0,23)	<NWG (n. s.)	<NWG (n. s.)
²⁰⁵ Tl [oG]	2,55 (n. s.)	1,45 (1,32 ± 0,21)	1,7 (n. s.)	1,5 (n. s.)
²⁰⁶⁻²⁰⁸ Pb [oG]	267 (262 ± 11)	5070 (5000 ± 500)	4490 (4498 ± 125)	8950 (8972 ± 196)
⁵¹ V [He]	343 (334 ± n. s.)	35,7 (35 ± 6)	1860 (1929 ± 94)	1290 (1273 ± 27)
⁵² Cr [He]	188 (192 ± 10)	866 (810 ± 70)	5020 (5035 ± 162)	5750 (5694 ± 109)
⁵⁵ Mn [He]	466 (479 ± 16)	708 (730 ± 50)	4200 (4217 ± 139)	3860 (3922 ± 80)
⁵⁹ Co [He]	53,5 (53,8 ± 1,9)	26,5 (26,7 ± 1,6)	2260 (2275 ± 66)	5770 (5727 ± 127)
⁶⁰ Ni [He]	199 (194 ± n. s.)	116 (117 ± 6)	3470 (3508 ± 85)	4710 (4684 ± 96)
⁶³ Cu [He]	173 (176 ± 9)	1070 (1050 ± 70)	4880 (4870 ± 138)	6120 (6195 ± 131)
⁶⁶ Zn [He]	571 (581 ± 29)	16900 (16800 ± 400)	269 (n.s.)	214 (n.s.)

H₂ – Wasserstoff-Modus

oG – ohne Gas

He – Helium-Modus

n. s. – nicht spezifiziert

Nachweisstärke

Die in Tabelle 6 angegebenen instrumentellen Nachweis- (iNWG) und Bestimmungsgrenzen (iBG) (je in µg/l) wurden mittels Leerwertmethode nach DIN 32645^[7] ermittelt. Die methodischen Nachweisgrenzen (mNWG, in µg/kg) wurden

unter Berücksichtigung der jeweiligen Feststoff-Einwaage und Auffüllvolumen errechnet; aufgrund verschiedener Verdünnungen wurden hierbei keine Verdünnungsfaktoren berücksichtigt.

Tabelle 6: Nachweisstärke (gerundet auf 3 signifikante Stellen)

Isotop [Modus]	iNWG [µg/l]	iBG [µg/l]	mNWG							
			BCR-038 [µg/kg]		BCR-176R [µg/kg]		HLNUG 43601 [µg/kg]		HLNUG 43604 [µg/kg]	
			A	B	A	B	A	B	A	B
⁷⁵ As [H ₂]	0,0217	0,0725	0,128	0,139	0,109	0,122	0,117	0,126	0,0808	0,0915
⁷⁸ Se [H ₂]	0,0467	0,156	0,275	0,3	0,234	0,263	0,251	0,271	0,174	0,197
¹¹² Cd [oG]	0,0015	0,0051	0,00824	0,009	0,00703	0,00789	0,00752	0,00812	0,00521	0,0059
¹²¹ Sb [oG]	0,0025	0,0082	0,0147	0,0161	0,0126	0,0141	0,0134	0,0145	0,00931	0,0105
²⁰² Hg [oG]	0,0039	0,013	0,023	0,0251	0,0196	0,022	0,0209	0,0226	0,0145	0,0164
²⁰⁵ Tl [oG]	0,0002	0,0008	0,00118	0,00129	0,001	0,00113	0,00107	0,00116	0,000745	0,000843
²⁰⁶⁻²⁰⁸ Pb [oG]	0,0024	0,008	0,0141	0,0154	0,012	0,0135	0,0129	0,0139	0,00894	0,0101
⁵¹ V [He]	0,0291	0,0971	0,171	0,187	0,146	0,164	0,156	0,169	0,108	0,123
⁵² Cr [He]	0,0240	0,0802	0,141	0,154	0,12	0,135	0,129	0,139	0,0894	0,101
⁵⁵ Mn [He]	0,0099	0,0331	0,0583	0,0636	0,0497	0,0558	0,0532	0,0574	0,0369	0,0417
⁵⁹ Co [He]	0,0016	0,0054	0,00942	0,0103	0,00803	0,00902	0,00859	0,00928	0,00596	0,00675
⁶⁰ Ni [He]	0,0157	0,0522	0,0925	0,101	0,0788	0,0885	0,0843	0,0911	0,0585	0,0662
⁶³ Cu [He]	0,0222	0,0741	0,131	0,143	0,111	0,125	0,119	0,129	0,0827	0,0936
⁶⁶ Zn [He]	0,0240	0,0802	0,148	0,161	0,126	0,141	0,135	0,146	0,0934	0,106

H₂ – Wasserstoff-Modus

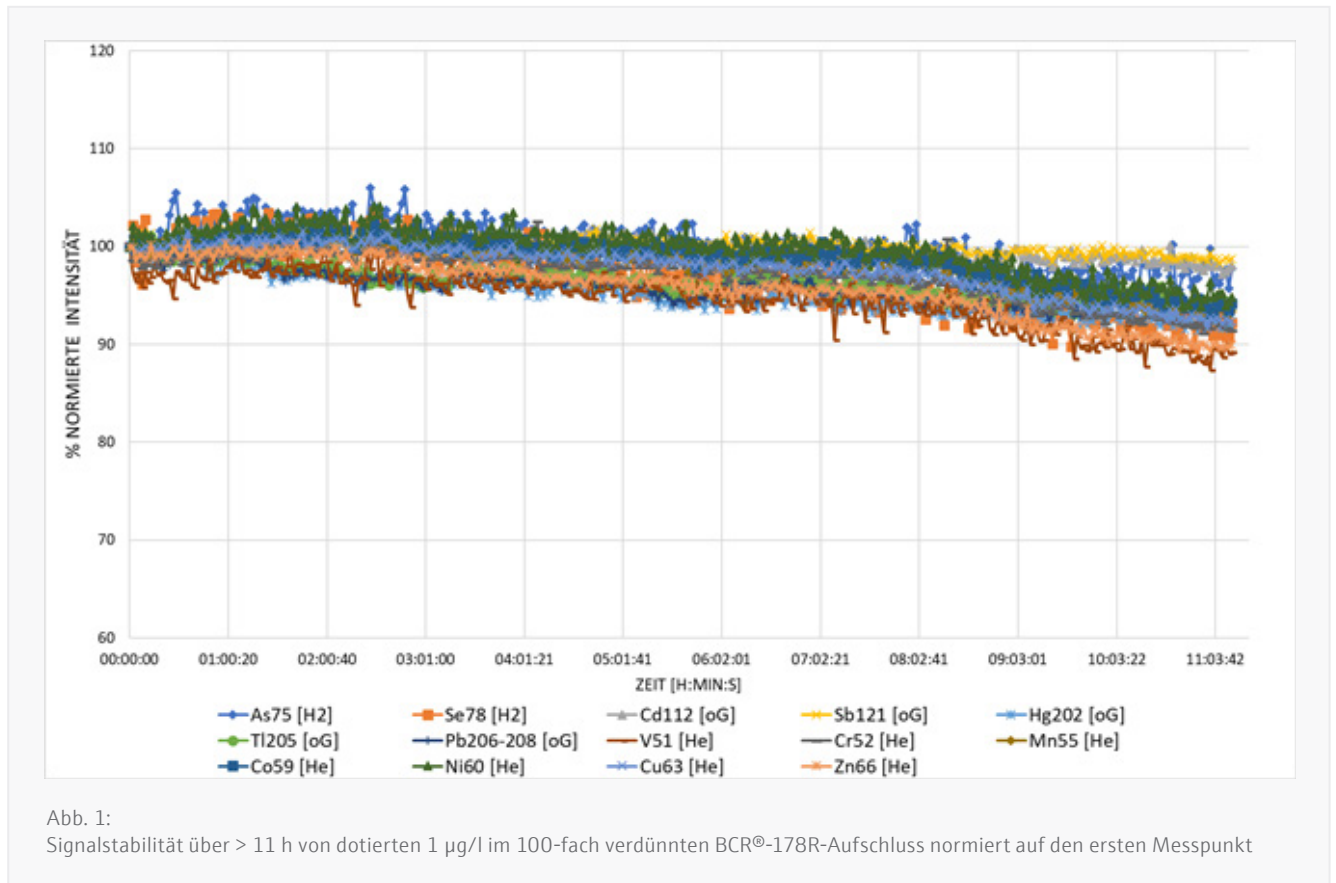
oG – ohne Gas

He – Helium-Modus

Wiederfindung und Langzeitstabilität

Der BCR®-176R-Aufschluss (Einwaage A) wurde 100-fach verdünnt, mit 1 µg/l eines jeden Analyten dotiert und über einen Zeitraum von über 11 h wiederholt gemessen (358 Datenpunkte). Die Signalstabilität, normiert auf den ersten Messpunkt, ist in Abbildung 1 dargestellt. Die

maximale Gesamt-Signaldrift von 10 % und die relative Standardabweichung der Einzelsignale zwischen 0,75 und 4,4 % bestätigen die gute Präzision und Robustheit des Instruments.



Zusammenfassung

Das PlasmaQuant MS Q ermöglicht eine präzise, nachweisstarke und kosteneffiziente Routine-Analytik von Filterstäuben. Für Emissionslabore ist es damit ein geeignetes Instrument für Routine-Analysen zur Beurteilung der Luftqualität gemäß DIN EN 14385. Das PlasmaQuant MS Q beinhaltet verschiedene patentierte Technologien (Eco Plasma, ReflexION-Ionenspiegel, iCRC, Vor-Quadrupol, volldigitaler Detektor), die einige Vorteile bieten:

- Die Nachweisstärke ermöglicht das Erreichen niedrigster Nachweisgrenzen über den gesamten Massenbereich für das Erreichen niedrigster geforderter Emissionsgrenzwerte. Der Vorteil dieser hohen Sensitivität besteht darin, dass eine matrix-angepasste Kalibrierung zur Vermeidung von Matrixeffekten einfach durch Probenverdünnung ersetzt werden kann. Dies trägt zu einer hohen Flexibilität und Zeitersparnis bei, da unterschiedliche Matrices im selben Durchlauf ohne Notwendigkeit einer separaten Matrix-Anpassung analysiert werden können.
- Bei korrekter Stabilisierung kann Hg zusammen mit allen anderen Elementen von Interesse innerhalb derselben Messsequenz analysiert werden. Dies erspart zusätzliche Messungen an Hg-Analysatoren (z.B. AAS).
- Die exzellente Plasma-Robustheit ermöglicht langzeitstabile Routine-Messungen mit gleichzeitig implementiertem niedrigem Ar-Verbrauch von insgesamt 11 l/min für niedrige Betriebskosten.

- Das iCRC (integrated Collision Reaction Cell) kombiniert Kollisions- und Reaktions-Modus innerhalb eines Messdurchlaufs für die Entfernung polyatomarer Interferenzen zur akkuraten Quantifizierung.



Referenzen

- [1] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Berlin: Beuth 1993.
- [2] DIN EN 14385: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V; 2004.
- [3] Hartwig, A; Parlar, H (Hrsg.); Deutsche Forschungsgemeinschaft DFD; Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Band 1: Luftanalysen. Wiley-VCH; 1. Edition (21. November 2018). 286 Seiten.
- [4] Pitzke, K.; Metallanalytik im Wandel ihrer Anforderungen – Entwicklungen und Möglichkeiten der Überwachung metallhaltiger Stäube in der Luft am Arbeitsplatz. In: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft. Themenheft Metallanalytik., 79, (2019) Nr. 4 – April, S. 99 – 104.
- [5] DIN 22022-1:2014-07: Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen - Teil 1: Allgemeine Regeln, Probenahme und Probenvorbereitung - Vorbereitung der Analysenprobe für die Bestimmung (Aufschlussverfahren); 2014-07.
- [6] <https://www.berghof-instruments.com/de/applikation/mikrowellenaufschluss-von-emissionen-gemaess-din-en-14385/>
- [7] DIN 32645: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung; 2008-11.

Dieses Dokument entspricht dem Stand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Andere Dokumente können dieses Dokument ersetzen, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Hauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Telefon +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.2 · Autor: FL
de · 06/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Fotos ©: iStock/gilaxia,
AdobeStock/Anselm Baumgart