

Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 3: Statistische Bewertung der durchgeführten Ringversuche

T. Schwank, K. Pitzke, K. Gusbeth, D. Breuer

Zusammenfassung Anfang der 1990er-Jahre wurde die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in der Luft am Arbeitsplatz in Deutschland durch die Einführung einer Aufschlusskonvention mittels offenem Aufschluss in einer Salpetersäure/Salzsäure-Mischung harmonisiert. Inzwischen haben sich Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren aufgrund ihrer zahlreichen Vorteile in vielen Bereichen der Spuren- und Ultraspurenanalytik von Metallen als Stand der Technik durchgesetzt. Insbesondere im Hinblick auf stetig steigende Anforderungen an Bestimmungsgrenzen, Probendurchsatz und Arbeitssicherheit empfiehlt es sich, diese Technik als Alternative zum bestehenden Konventionsaufschluss im Arbeitsschutz zu etablieren. Zur Verifizierung eines im IFA entwickelten mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahrens wurde sowohl ein nationaler Ringversuch mit Mitgliedern der DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ (BAuA, IGF, BGN, ALL und VW AG) als auch ein weiterer Ringversuch mit internationalen Arbeitsschutzinstituten (NIOSH, IRSST, ÖSBS, Suva, HSL, WOHL, INRS und STAMI) initiiert. Die statistische Bewertung der zusammengeführten Ergebnisse aus beiden Ringversuchen bestätigt eine gute Vergleichbarkeit zwischen dem Konventionsaufschluss und dem vorgeschlagenen Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren.

Project study: Comparison of digestion methods for determination of the total metal content in dust samples – Part 3: Statistical evaluation of the proficiency tests

Abstract At the beginning of the 1990s, the determination of the total metal content in workplace air in Germany was standardized by introduction of an open-vessel hot-block consensus digestion applying a nitric-/hydrochloric-acid mixture. Nowadays, microwave pressure digestion methods have become established as the state of the art in many areas of metal trace and ultratrace analysis due to their numerous advantages. Especially with regard to the constantly increasing requirements for determination limits, sample throughput and operational safety, establishing this technology as an alternative to the existing consensus procedure in occupational safety and health is recommended. In order to verify a microwave digestion method developed at the IFA, an interlaboratory comparison test with members of the DFG Working Group Luftanalysen (BAuA, IGF, BGN, ALL, and VW AG) as well as another test scheme with international occupational safety and health institutes (NIOSH, IRSST, ÖSBS, Suva, HSL, WOHL, INRS, and STAMI) were initiated. The results summarized here confirm a good comparability between the previous convention digestion and the proposed microwave pressure digestion method.

Tobias Schwank, M.Sc., Dipl.-Chem. Katrin Pitzke, Krista Gusbeth, Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

1 Einleitung

Art und Ausmaß der gesundheitsschädlichen Wirkung von Metallen und deren Verbindungen, die durch Staubexposition am Arbeitsplatz aufgenommen werden können, sind grundsätzlich von Eindringtiefe, Lösungsverhalten der Partikel in den Atemwegen und Bindungsform des Metalls abhängig. Die Eindringtiefe kann durch fraktionierte Probenahme vergleichsweise einfach in alveolengängigen und einatembaren Staub (A- und E-Staub) unterschieden werden. Dahingegen ist eine aus arbeitstoxikologischer Sicht häufig gewünschte Differenzierung nach Bindungsform, die sogenannte Speziesanalyse, lediglich für wenige Ausnahmen und nur mit erheblichem analytischen Aufwand realisierbar. Lösungsverhalten und Bioverfügbarkeit im Atemtrakt können durch ein analytisches Verfahren nicht nachgestellt werden [1]. Zur Expositionsbewertung herangezogene Beurteilungsmaßstäbe für gesundheitsgefährdende und krebserzeugende Metalle nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 900 und 910 beziehen sich daher in aller Regel auf den Gesamtgehalt des jeweiligen Metalls in der Luft [2; 3].

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes von Metallen und ihrer Verbindungen werden vorwiegend Analysetechniken eingesetzt, bei denen es erforderlich ist, die Analyten zuvor möglichst vollständig in Lösung zu bringen, d. h. die im Staub enthaltenen Metalle müssen extrahiert oder aufgeschlossen werden. Da das Lösungsverhalten von einer Vielzahl von Einflussgrößen (u. a. Partikelgröße, Bindungsform, Begleitstoffen, Säure, Temperatur und Behandlungsdauer) abhängt, ist die geforderte vollständige Löslichkeit aller Metalle in einem einzigen Aufarbeitungsschritt nicht immer erreichbar. Unlöslichkeiten, Passivierung sowie Ausfällung bestimmter Metalle und deren Verbindungen sind bei unbekanntem Proben immer ein Risiko. Ein Vollaufschluss aller Metallverbindungen kann häufig nur mit verschiedenen, zum Teil sehr aufwendigen, mehrstufigen Aufschlüssen erreicht werden. Das führt aber nicht selten zu nur schwer vergleichbaren Analyseergebnissen [4]. Ein geeignetes Konventionsverfahren, das für den Großteil der arbeitsplatztypischen Stäube ein gutes Löseverhalten aufweist, ist daher ein pragmatisches und zweckmäßiges Mittel, um die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen unbekannter Proben zu gewährleisten.

Seit Anfang der 1990er-Jahre wurde daher in Deutschland auf Initiative der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe und des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) ein offenes Aufschlussverfahren (Heizblock, ca. 130 °C, 2 h) mit einer 2:1-Mischung aus Salpetersäure (HNO₃) und Salzsäure (HCl) als Konventionsaufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Stäuben an Arbeitsplät-

Tabelle 1. Liste der teilnehmenden Labore.

Institution	Abkürzung	Ort
Analytisches Labor Leuna der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie	ALL	Leuna, Deutschland
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin	BAuA	Dortmund, Deutschland
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe	BGN	Mannheim, Deutschland
Health and Safety Laboratory	HSL	Buxton, Vereinigtes Königreich
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung	IFA	Sankt Augustin, Deutschland
Institut für Gefahrstoffforschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie	IGF	Bochum, Deutschland
Institut National de Recherche et de Sécurité	INRS	Vandoeuvre-les-Nancy, Frankreich
Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité travail	IRSST	Montreal, Kanada
National Institute for Occupational Safety and Health	NIOSH	Cincinnati, Vereinigte Staaten
Österreichische Staubbekämpfungsstelle	ÖSBS	Leoben, Österreich
Statens Arbeidsmiljøinstitutt	STAMI	Oslo, Norwegen
Schweizerische Unfallversicherungsanstalt	Suva	Luzern, Schweiz
Volkswagen Aktiengesellschaft	VW AG	Wolfsburg, Deutschland
Wisconsin Occupational Health Laboratory	WOHL	Madison, Vereinigte Staaten

zen empfohlen [5; 6]. Dieser Aufschluss wird nachfolgend „Konventionaufschluss“ genannt.

Mit der Entwicklung und Verbreitung mikrowellenunterstützter Druckaufschlussmethoden in der modernen Spuren- und Ultrapurenanalytik wird diese Aufschlusstechnik zunehmend auch in der Arbeitsplatzluftanalytik etabliert [7 bis 11]. Ein Mikrowellendruckaufschluss ermöglicht kürzere Aufschlusszeiten, bessere Reproduzierbarkeit und niedrigere Bestimmungsgrenzen durch gute Aufschlusseffizienz sowie die Reduzierung von Kreuzkontaminationen und analytischen Interferenzen.

2 Zielsetzung

Insbesondere im Hinblick auf stetig steigende Anforderungen an Bestimmungsgrenzen, Analysendurchsatz und Arbeitsschutz empfiehlt sich somit die Etablierung der Mikrowellen-Druckaufschlussmethode als Alternative zum bestehenden, offenen Konventionaufschluss. Die Entwicklung des mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahrens mit HNO_3 anhand arbeitsplatztypischer Echtstäube sowie die Durchführung eines Ringversuches im Rahmen der DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ sind bereits ausführlich beschrieben [12; 13]. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieses Ringversuches und eines internationalen Ringversuches zum Konventionaufschluss und dem alternativen im IFA entwickelten Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren zusammengeführt und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse abschließend statistisch beurteilt werden.

3 Experimentelles

Analog zum bereits beschriebenen Ringversuch der DFG-Arbeitsgruppe [13] wurden die zwei aufgearbeiteten Industriestäube S2 (Schnellarbeitsstahl-Schleifstaub) und S6 (Schleifstaub aus Zylinderkopf-Reinigungsprozess) ebenfalls im Rahmen eines internationalen Ringversuches untersucht. In diesem Ringversuch wurden insgesamt vier Stäube (zusätzlich S1 und S8) aus den IFA-internen Versuchen [12] analysiert.¹⁾ Die Stäube wurden zuvor im IFA durch Sieben auf eine Partikelgröße von $< 100 \mu\text{m}$ fraktio-

niert [12]. Je 12 mg Staubmaterial wurden in Doppelbestimmung gemäß Konventionaufschluss und IFA-Mikrowellendruckaufschluss bearbeitet und auf Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn analysiert. Die Teilnehmer beider Ringversuche sind in **Tabelle 1** genannt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Nach Zusammenführen der Ergebnisse aus beiden Ringversuchen liegen für die Stäube S2 und S6 je zehn Datensätze zum Konventionaufschluss und neun Datensätze zum IFA Mikrowellendruckaufschluss jeweils in Doppelbestimmung vor. Diese Anzahl an Datensätzen ist für Ringversuche verhältnismäßig niedrig. Die Proben wurden in den Laboren der Teilnehmer mit den gleichen Verfahren aufgeschlossen, jedoch mit unterschiedlichen Analysetechniken, wie etwa Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (ET-AAS), induktiv gekoppeltem Plasma mit Massenspektrometrie (ICP-MS) oder optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) untersucht. Das Auftreten von Ausreißern durch laborspezifische zufällige und systematische Fehler bei der geringen Anzahl von Einzelbestimmungen ($n = 2$) ist somit nicht unbedeutend. Infolgedessen wurde die statistische Auswertung nach der Q/Hampel-Methode (ISO 13528 [14]) der klassischen, auf Normalverteilung basierenden Prüfverfahren (ISO 5725-2) vorgezogen. Die Ergebnisse wurden mithilfe der Software ProLab Ringversuch (Fa. QuoData) zusammengeführt und ausgewertet. Ausreißer wurden zuvor via Grubbs-Test identifiziert und nach Rücksprache und Bewertung mit dem durchführenden Labor von der Auswertung ausgeschlossen.

4.1 Statistische Auswertungsmerkmale

Während der Hampel-Schätzer ($\hat{\mu}_R$ und $\hat{\mu}_{MV}$) grundsätzlich jeweils dem robusten Mittelwert nach Gewichtung der Einzelwerte entspricht, beschreibt die über den Q-Algorithmus berechnete relative Vergleichsstandardabweichung (s_R) die Streuung aller Einzelwerte der teilnehmenden Labore pro

¹⁾ Die Ergebnisse sind zur internationalen Veröffentlichung eingereicht, aber noch nicht erschienen.

Tabelle 2. Ergebnisübersicht zur Untersuchung der Gleichwertigkeit des Konventionsofenschlusses und des im IFA entwickelten Mikrowellendruckaufschlusses (MW-Aufschluss) anhand des Staubmaterials S2. Die Labormittelwerte der Teilnehmer sind auf drei signifikante Stellen gerundet ausgewiesen.

Aufschluss	Labor Nr.	Cobalt in Massen-%	Chrom in Massen-%	Kupfer in Massen-%	Eisen in Massen-%	Mangan in Massen-%	Nickel in Massen-%
Konventionsofenschluss	601	3,75	3,35	0,150	71,4	0,245	0,300
	603	2,74*	3,10	0,167	60,6	0,260	0,328
	604	3,82	3,84	0,405*	–	0,264	0,359
	608	3,60	3,20	0,150	70,1	0,255	0,310
	610	3,75	3,49	0,150	70,9	0,24	0,280
	613	4,00	3,60	0,170	75,4	0,265	0,360
	617	3,85	3,22	0,160	73,0	0,242	0,315
	618	3,75	3,06	0,157	67,8	0,227	0,296
	621	3,37	3,04	0,152	69,9	0,234	0,298
	622	4,15	3,41	0,169	72,1	0,266	0,330
	$\hat{\mu}_K$ in Massen-%	3,8	3,3	0,16	71	0,25	0,32
$s_{R K}$ in %	7,9	8,6	6,5	4,7	7,3	11	
MW-Aufschluss	601	4,00	3,75	0,170	82,1	0,270	0,335
	604	3,46	3,23	0,168	–	0,244	0,291
	608	3,40	3,15	0,150	65,8	0,245	0,290
	609	4,16	0,590*	0,160	12,7*	0,250	0,330
	613	3,80	3,42	0,160	73,4	0,230	0,325
	614	3,79	3,57	0,195*	74,2	0,245	0,287
	618	3,64	3,32	0,155	66,8	0,251	0,301
	619	3,62	3,57	0,167	69,7	0,260	0,310
	621	3,45	3,28	0,155	72,0	0,254	0,307
	$\hat{\mu}_{MW}$ in Massen-%	3,7	3,4	0,16	72	0,25	0,31
$s_{R MW}$ in %	9,3	7,3	7,5	8,8	4,3	8,5	
WFR in %	98	103	103	102	100	97	
Δ_R	1,2	0,9	1,2	1,9	0,6	0,8	
t-Wert	0,52	0,69	0,86	0,43	0,018	0,65	
t-kritisch	2,1	2,1	2,1	2,3	2,1	2,1	
Δ_{WFR} in %	-2,1	2,7	3,0	1,7	0,05	-2,9	
Δ_{WFR} max. in %	± 7,7	± 8,0	± 8,6	± 8,0	± 9,3	± 7,3	
statistische Äquivalenz	gegeben	gegeben	gegeben	gegeben	gegeben	gegeben	

* Ausreißer; der Wert wurde in der statistischen Untersuchung nicht betrachtet.

Analyt im jeweiligen Aufschluss. Legt man $\hat{\mu}_K$ des Konventionsofenschlussverfahrens als Mittelwert des Referenzverfahrens zugrunde und setzt die Schätzer des Mikrowellenaufschlusses $\hat{\mu}_{MW}$ ins Verhältnis dazu, erhält man die relative Wiederfindungsrate (WFR) als einfaches Vergleichskriterium. Analog berechnet sich das Vergleichsmaß der Präzision der beiden Verfahren (Δ_R) als Quotient der absoluten Vergleichsstandardabweichungen für den Konventionsofenschluss ($s_{R K}$) und den Mikrowellendruckaufschluss ($s_{R MW}$) zueinander.

Zur Beurteilung der Gleichwertigkeit berechnet ProLab abschließend einen klassischen Mittelwert-t-Test sowie die maximal tolerierbare empirische Abweichung der beiden Hampel-Schätzer ($\Delta_{WFR max}$) anhand einer nicht zentralen t-Verteilung. Die tatsächliche Abweichung der Schätzer (Δ_{WFR}) bildet die Prüfgröße. Das Signifikanzniveau wurde auf 5 %, die theoretisch tolerierbare Abweichung auf ±15 % festgelegt.

4.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Einzelstäube sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt. Für die sechs Labore, die beide Aufschlüsse parallel durchgeführt haben, zeigt Tabelle 4 zusätzlich den laborinternen Vergleich der beiden Aufschlüsse anhand der laborinternen Wiederfindungsrate (WFR_{Li}). Da die Proben hier unter gleichen Bedingungen vermessen wurden, können die Ergebnisse als näherungsweise frei von möglichen systematischen Fehlern der Messung betrachtet werden.

Die Staubprobe S2 ist eine typische Hartmetalllegierung mit Fe als Hauptkomponente. Cr und Co sind Legierungsbestandteile, Cu, Mn und Ni bilden die Spurenbestandteile. Cd, Pb und Zn lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze der meisten teilnehmenden Labore und sind daher nicht dargestellt. Während im offenen Konventionsofenschluss ein deutlich sichtbarer Rückstand verbleibt, löst sich die Probe im Mikrowellendruckaufschluss vergleichsweise besser. Vergleicht man zunächst die Wiederfindungsraten, so liegen diese für alle Analyten zwischen 97 und 103 % (Tabelle 2).

Tabelle 3. Ergebnisübersicht zur Untersuchung der Gleichwertigkeit des Konventionsaufschlusses und des im IFA entwickelten Mikrowellendruckaufschlusses (MW-Aufschluss) anhand des Staubmaterials S6. Die Labormittelwerte der Teilnehmer sind auf drei signifikante Stellen gerundet ausgewiesen.

Aufschluss	Labor Nr.	Cadmium in Mas- sen-%	Cobalt in Mas- sen-%	Chrom in Mas- sen-%	Kupfer in Mas- sen-%	Eisen in Mas- sen-%	Mangan in Mas- sen-%	Nickel in Mas- sen-%	Blei in Mas- sen-%	Zink in Mas- sen-%
Konventions- aufschluss	601	0,00190	0,0150	0,105	0,640	37,3	0,210	0,100	0,300	0,970
	603	0,00200	0,0103	0,0052*	0,617	34,6	0,210	0,0936	0,282	0,853
	604	0,00205	0,0110	0,101	0,862*	–	0,201	0,120	0,315	–
	608	0,00245	0,0165	0,099	0,575	35,9	0,205	0,0950	0,285	0,805
	610	0,00215	0,0170	0,105	0,600	37,1	0,200	0,0905	0,280	0,820
	613	–	0,0145	0,100	0,675	39,3	0,221	0,112	0,345	1,00
	617	0,00210	0,0140	0,0890	0,620	36,9	0,200	0,100	0,300	0,905
	618	0,00257	0,0156	0,0835	0,621	37,7	0,206	0,0950	0,309	0,899
	621	0,00184	0,0165	0,101	0,583	37,0	0,200	0,0962	0,273	0,800
	622	0,00207	0,0165	0,1045	0,694	39,1	0,213	0,105	0,302	0,926
	$\hat{\mu}_k$ in Mas- sen-%	0,0021	0,015	0,10	0,63	37	0,21	0,10	0,30	0,89
S_R in %	17	15	6,5	7,2	3,9	2,7	9,5	6,9	10	
MW- Aufschluss	601	0,00190	0,0160	0,121	0,669	42,0	0,221	0,103	0,314	1,04
	604	0,00180	0,0116	0,128	0,863*	–	0,188	0,0775	0,321	–
	608	0,00150	0,0160	0,110	0,560	33,2	0,200	0,0865	0,280	0,750
	609	0,00200	0,0117	0,088	0,630	26,5	0,210	0,0980	0,300	0,892
	613	–	0,0110	0,115	0,620	37,2	0,205	0,0975	0,310	0,865
	614	0,00753*		0,113	0,649	37,5	0,205	0,0880	0,270	0,947
	618	0,00188	0,0147	0,120	0,624	37,0	0,210	0,0885	0,271	0,889
	619	0,00504*	0,0159	0,120	0,644	36,3	0,206	0,0913	0,278	0,870
	621	0,00190	0,0138	0,115	0,558	36,9	0,206	0,0932	0,281	0,786
	$\hat{\mu}_{MW}$ in Mas- sen-%	0,0018	0,014	0,12	0,62	37	0,21	0,093	0,29	0,88
S_R in %	10	19	7,1	6,5	6,0	3,7	7,5	7,6	11	
WFR in %		86	93	117	99	99	100	93	98	99
Δ_R		0,5	1,1	1,3	0,9	1,5	1,4	0,7	1,1	1,1
t-Wert		2,0	0,84	4,8	0,25	0,30	0,041	1,7	0,57	0,17
t-kritisch		2,2	2,2	2,1	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1	2,2
Δ_{WFR} in %		-14	-6,8	17	-0,80	-0,75	0,06	-6,9	-2,0	-0,94
$\Delta_{WFR \max}$ in %		± 4,1	± 2,8	± 8,4	± 8,6	± 9,4	± 10	± 7,9	± 8,6	± 6,0
statistische Äquivalenz		keine Entscheidung möglich	keine Entscheidung möglich	nicht gegeben	gegeben	gegeben	gegeben	gegeben	gegeben	gegeben

*Ausreißer; der Wert wurde in der statistischen Untersuchung nicht betrachtet.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen $s_{R,K}$ und $s_{R,MW}$ liegen für alle untersuchten Analyten unter 10 % und der tolerierte Quotient für Δ_R von 1,5 wird lediglich für Eisen überschritten. Vergleicht man jedoch die Intra-Labor WFR_{LJ} der fünf Laboratorien, die Ergebnisse zu beiden Aufschlüssen eingereicht haben (Tabelle 4), so überschreitet lediglich Labor 601 die tolerierte Abweichung von ±15 %, alle anderen Labore liegen mit Δ_{WFR} von ±5 % deutlich darunter. Die niedrigen Prüfgrößen für t-Test und Äquivalenztest dokumentieren den statistischen Nachweis für eine sehr gute Vergleichbarkeit beider Aufschlussmethoden für S2.

Die Staubprobe S6 ist ein Abriebstaub, der bei der Reinigung von Motorblöcken entstanden ist. Fe bildet die metallische Hauptkomponente, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn sind nur im Spuren-, Cd und Co nur im Ultraspurenbereich vorhanden (Tabelle 3). Die Präzision beider Verfahren ist für alle Elemente gut vergleichbar ($\Delta_R < 1,5$). Betrachtet man weiterhin die Wiederfindungsraten für Cu, Fe, Mn, Pb und Zn, so liegen diese zwischen 98 und 100 %. Entsprechend gut liegt auch die empirische Abweichung Δ_{WFR} innerhalb der berechneten ($\Delta_{WFR \max}$) und der theoretisch tolerierten Grenzen (± 15 %). Das Äquivalenzkriterium ist für Cu, Fe, Mn, Pb und Zn erfüllt. Ni liegt in S6 im unteren

Tabelle 4. Vergleich der Intra-Labor-Wiederfindungsraten (WFR_{LI}) anhand der Labore, die beide Aufschlüsse durchgeführt und unter gleichen Analysenbedingungen untersucht haben.

Probe	Labor Nr.	Cadmium	Cobalt	Chrom	Kupfer	Eisen	Mangan	Nickel	Blei	Zink
S2	601 WFR_{LI} in %	–	107	112	113	115	110	112	–	–
	604 WFR_{LI} in %	–	90	84	–	–	92	–	–	–
	608 WFR_{LI} in %	–	94	98	100	94	96	94	–	–
	613 WFR_{LI} in %	–	95	95	94	97	87	90	–	–
	618 WFR_{LI} in %	–	97	109	99	99	111	102	–	–
	621 WFR_{LI} in %	–	102	108	102	103	109	103	–	–
	\bar{x} in %	–	98	101	102	102	101	100	–	–
	S in %	–	5,4	10	6,4	7,3	9,4	7,5	–	–
S6	601 WFR_{LI} in %	100	107	115	105	113	105	103	105	107
	604 WFR_{LI} in %	88	105	127	–	–	94	65	102	–
	608 WFR_{LI} in %	61	97	111	97	92	98	91	98	93
	613 WFR_{LI} in %	–	76	115	92	95	93	87	90	87
	618 WFR_{LI} in %	73	94	143	100	98	102	93	88	99
	621 WFR_{LI} in %	103	84	114	96	100	103	97	103	98
	\bar{x} in %	85	94	121	98	100	99	89	98	97
	S in %	16	11	11	4,3	7,0	4,7	12	6,5	6,7

Spurenbereich vor, Co und Cd bereits im Ultraspurenbereich und nahe der Bestimmungsgrenze der meisten Labore. Während der bei kleineren Probenzahlen und hohen relativen Vergleichsstandardabweichungen weniger robuste t-Test für diese drei Analyten bestanden ist und das Äquivalenzkriterium für Ni mit einer vergleichsweise hohen empirischen Abweichung von -6,9 % gerade noch eingehalten ist, liegt die tatsächliche Abweichung für Co und Cd signifikant über $\Delta_{WFR_{max}}$, jedoch noch in beiden Fällen unterhalb der gesetzten theoretischen Toleranzgrenze von ± 15 %. Eine Entscheidung über den durchgeführten Äquivalenztest ist somit nicht möglich. Auch der Intra-Laborvergleich für beide Analyten lässt mit 61 bis 103 % (Cd) bzw. 76 bis 107 % (Co) keine sichere Äquivalenzbeurteilung zu (Tabelle 4). Dies ist jedoch nicht dem Aufschluss, sondern viel eher der Empfindlichkeit der eingesetzten Messverfahren in diesem Konzentrationsbereich nahe der Bestimmungsgrenze geschuldet. Die theoretische Toleranzgrenze von ± 15 % konnte von einigen Laboren allerdings gut eingehalten werden.

Betrachtet man die Prüfergebnisse für Cr, so ist für Staubprobe S6 ein signifikanter Unterschied beider Aufschlussverfahren für Cr nachweisbar (Tabelle 3). Bei gleichbleibender Präzision ($\Delta_r = 1,5$) der beiden Verfahren ist die Wiederfindungsrate um knapp 20 % höher. Ähnliches wurde in IFA-internen Untersuchungen und im internationalen Ringversuch auch für einen weiteren Staub (S8) beobachtet [12]. Dies impliziert, dass Probe S6 im Vergleich zu Probe S2 eine schwerlöslichere Chromverbindung enthält, die durch die hohen Temperaturen des Mikrowellen-Druckaufschlusses vergleichsweise besser in Lösung gebracht werden kann. Im Sinne der Prävention ist ein effizienterer Aufschluss grundsätzlich positiv zu bewerten.

Betrachtet man S2 und S6 hinsichtlich ihrer Herkunft und der Analytkonzentrationen als komplementär und führt eine nicht probenspezifische Bewertung der Wiederfindungen in der Software ProLab durch, so kann das Verfahren für Cu, Fe, Mn, Ni als nachweislich äquivalent betrachtet

werden. Die Gleichwertigkeit des Verfahrens für Pb und Zn kann in diesem Versuch lediglich über S6 nachgewiesen werden; im Staub S2 lagen die vorliegenden Konzentrationen für Blei und Zink unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Wiederfindungsraten aus der Untersuchung zweier weiterer Stäube (S1 und S8 [12]) von 115 und 92 % für Zink, 98 und 101 % für Blei sowie 90 und 100 % für Cobalt im internationalen Ringversuch deuten jedoch auch für diese Analyten auf eine probenübergreifende Gleichwertigkeit des Verfahrens hin. Cd konnte aufgrund seiner geringen Konzentration nur von wenigen Laboren reproduzierbar bestimmt werden. Gemäß den Ringversuchsergebnissen sowie den im IFA durchgeführten Vergleichsuntersuchungen an S6 und einem weiteren Staub (S8) wird das Verfahren jedoch auch für diesen Analyten als gleichwertig betrachtet [12].

Anhand der statistischen Überprüfungen des zusammengefassten Datenkonvolutes aus beiden Ringversuchen können beide Aufschlüsse hinsichtlich ihrer Wiederfindung und Reproduzierbarkeit somit als gleichwertig betrachtet werden. Für Chrom ist das Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren sogar besser geeignet, da schwerlösliche Chromverbindungen effizienter gelöst werden können.

5 Fazit und Ausblick

Die statistische Untersuchung der zusammengeführten Ergebnisse beider Ringversuche ergab eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit des entwickelten IFA-Mikrowellen-Druckaufschluss- zum offenen Konventionaufschluss. Das Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren ist demnach eine geeignete Methode für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes am Arbeitsplatz. Die Methode ist bereits in der IFA-Arbeitsmappe publiziert [6]. Mit Überarbeitung des Kapitels „Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen“ wird die Methode voraussichtlich 2019 in der MAK Collection „Air Monitoring Methods“ erscheinen. Ferner wird auf den Aufschluss in

Anhang 2 der in Überarbeitung befindlichen ISO 15202-2 verwiesen werden.

Für die Etablierung des Verfahrens im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) arbeitet das IFA derzeit an einer Optimierung für hohe Probendurchsätze. Hierzu wird 2019 ein neues, leistungsstarkes Mikrowellensystem mit Einkammer-Druckbehälter und homogener Temperaturverteilung beschafft.

Danksagung

Unser Dank für Teilnahme, Engagement und Unterstützung gilt unseren Kolleginnen und Kollegen *Kurt Timm* (ALL), *Ralf Hebisch* (BAuA), *Claudia Schuh* (BGN), *Owen Butler* und *Darren Musgrove* (HSL), *Michael Kirchner* (IGF), *Virginie Matera* (INRS), *Mickael Calosso* (IRSST), *Kevin Ashley* und *Ronnee Andrews* (NIOSH), *Marianne Dösinger* und *Nikolaus Neiss* (ÖSBS), *Balazs Berlinger* (STAMI), *Marco Felder* (Suva), *Ralf Sonneburg* (VW AG) und *Leroy Dobson* (WOHL).

Literatur

- [1] *Hahn, J. U.*: Aufarbeitsverfahren zur analytischen Bestimmung „löslicher“ Metallverbindungen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 60 (2000) Nr. 6, S. 241-243.
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). *BArbBl.* (2006) Nr. 1, S. 41-55, zul. geänd. *GMBL.* (2018) Nr. 28, S. 542-545.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). *GMBL.* (2014) Nr. 12, S. 258-270, zul. geänd. *GMBL.* (2018) Nr. 28, S. 545.
- [4] *Breuer, D.*: Ringversuche für innerbetriebliche Messstellen. Eine kurze Ergebnisübersicht der Ringversuche des Jahres 1996. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 57 (1997) Nr. 7/8, S. 303-304.
- [5] Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. In: *MAK Collection for Occupational Health and Safety, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Luftanalysen.* Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft. 14. Lfg. 2005. Weinheim: Wiley-VCH.
- [6] *Pitzke, K.; Poprizki, J.; Schwank, T.*: Aufarbeitsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube (Kennzahl 6015). In: *IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen.* Lfg. 2/2018. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1998 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6015
- [7] ASTM D7035: Standard test method for determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Hrsg.: ASTM International, West Conshohocken, USA 2016.
- [8] ASTM D4185: Standard test method for measurement of metals in workplace atmospheres by flame atomic absorption spectrophotometry. Hrsg.: ASTM International, West Conshohocken, USA 2017.
- [9] ISO 30011: Luft am Arbeitsplatz – Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie. International Standard Organisation (ISO), Genf, Schweiz 2012.
- [10] ISO 15202-2: Luft am Arbeitsplatz – Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma – Teil 2: Probenvorbereitung. International Standard Organisation (ISO), Genf, Schweiz. 2012.
- [11] Elements by ICP (Microwave Digestion) (Method 7302). In: *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM).* Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, USA 2016.
- [12] *Pitzke, K.; Breuer, D.; Hagemann, C.; Schwank, T.; Stolzenberg, C.*: Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 1: Machbarkeitsstudie im IFA. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 78 (2018) Nr. 1/2, S. 14-18.
- [13] *Pitzke, K.; Gusbeth, K.; Hebisch, R.; Kirchner, M.; Schuh, C.; Schwank, T.; Sonneburg, R.; Timm, K.; Breuer, D.*: Projektstudie: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Staubproben – Teil 2: Ringversuch Teil 1, DFG Arbeitsgruppe Luftanalysen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 78 (2018) Nr. 4, S. 138-150.
- [14] ISO 13528: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. International Standard Organisation (ISO), Genf, Schweiz 2015.