

Indium – Bestimmung von Indium und seinen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Luftanalysen-Methode

Keywords

Indium; Gefahrstoffe;
Luftanalysen;
Arbeitsplatzmessung;
Massenspektrometrie mit
induktiv gekoppeltem Plasma;
ICP-MS; Säureaufschluss;
Membranfilter

K. Pitzke¹

K. Timm²

R. Hebisch^{3,*}

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

- ¹ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin
- ² Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe, Labor Leuna, Rudolf-Breitscheid-Straße 18 E, 06237 Leuna
- ³ Leiter der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund
- ⁴ Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe
- ⁵ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* E-Mail: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of indium [7440-74-6] and its compounds in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid German OEL of 0.0001 mg/m³ R (respirable fraction). For sampling a defined volume of air is drawn through a membrane filter (cellulose nitrate). The flow rate is set to 10 l/min and sampling is performed over 2 hours (which correspond to a sampling volume of 1200 l). Indium and its compounds deposited as dust on the filter is treated with acid and afterwards analysed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The quantitative determination is based on a calibration function, whereby the indium concentration of the calibration standard is plotted against the intensities, calculated over the internal lutetium standard. The limit of quantification is 0.000022 mg/m³ based on an air sample volume of 1200 l. The mean recovery is 105% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.00001 to 0.0002 mg/m³ is 26.5 to 26.9%.

Citation Note:

Pitzke K, Timm K, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Indium – Bestimmung von Indium und seinen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2021 Mrz;6(1):Doc017. DOI: https://doi.org/10.34865/am744074d6_1or

Manuskript abgeschlossen:
01 Okt 2020

Publikationsdatum:
31 Mrz 2021

Lizenz: Dieses Werk ist
lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](#).



Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	$s = 0,50$ bis $1,54$ %
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 26,5$ bis $26,9$ %
	im Konzentrationsbereich von $c = 0,00001$ bis $0,0002$ mg/m ³ und $n = 6$ Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	0,0000022 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und einer Probenahmedauer von 2 h	
Wiederfindung:	$\eta = 0,963 - 1,05$ (96,3 – 105 %)	
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	1200 l
	Volumenstrom:	10 l/min
Kurzzeitwert:	Probenahmedauer:	0,25 h
	Volumenstrom:	10 l/min
	Probeluftvolumen:	150 l

2 Stoffbeschreibung

Indium [7440-74-6]

Indium ist ein silberweißes stark glänzendes, sehr weiches und niedrig schmelzendes Metall mit dem Elementsymbol In (Relative Atommasse 114,818 u, Schmelzpunkt 156,6 °C, Siedepunkt 2000 °C, Dichte 7,31 g/cm³).

Indium ist sehr selten und wird als Nebenprodukt aus der Zink- und Bleierz Produktion gewonnen. Industriell erfolgt die Indiumgewinnung elektrolytisch. Aufgrund seiner vielseitigen Eigenschaften wird Indium industriell vor allem in der Elektroindustrie als Lötmaterial und in niedrig schmelzenden Legierungen eingesetzt. Des Weiteren wird es bei der Herstellung von halbleitenden III-V-Verbindungen verwendet, sowie beim Dotieren von Halbleitern. In der Flugzeugindustrie wird es als eingeschmolzener galvanischer Indiumüberzug auf Blei für Gleitlager, z. B. in Flugzeugmotoren eingesetzt. Diese werden ebenfalls in Hochleistungs-Automotoren (Formel 1) und in Turbodiesel-LKW-Motoren verwendet. Der industrielle Einsatz von Indiumverbindungen, wie beispielsweise Indiumphosphid oder Indiumzinnoxid wurde in den letzten Jahren zunehmend interessanter. Mit der Entwicklung von Flüssigkristallanzeigen (LCD) und deren Verwendung in elektronischen Geräten (z. B. Unterhaltungselektronik, Mobiltelefone, Touchscreens oder Messgeräten) stieg die Nachfrage und der Bedarf für das elektrisch leitende und in dünnen Schichten durchsichtige Indiumzinnoxid massiv an.

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von Indium und Indiumhydroxid [20661-21-6, 55326-87-9] beträgt 0,0001 mg In/m³ für die alveolengängige Staubfraktion (A-Staub) mit Spitzenbegrenzungs-Kategorie II und Überschreitungsfaktor 8 (AGS 2020). Indiumphosphid ist in der TRGS 900 vermerkt als „krebserzeugender Stoff der Kategorie 1A oder 1B oder krebserzeugende Tätigkeit oder Verfahren nach § 2 Absatz 3 Nr. 4 der Gefahrstoffverordnung, zusätzlich ist § 10 der Gefahrstoffverordnung zu beachten“ (AGS 2020). In der „Begründung zu Indiumphosphid in TRGS 900“ wird für Indiumphosphid ein Schwellenwert zum Schutz vor kanzerogenen Effekten von ebenfalls 0,0001 mg In/m³ als A-Staub angegeben (AGS 2017). Die Arbeitsplatzgrenzwerte beziehen sich auf den Elementgehalt von Indium (AGS 2020). In der MAK- und BAT-Werte-Liste ist Indiumphosphid [22398-80-7] in die Kanzerogenitäts-Kategorie 2 ohne MAK-Wert

eingestuft (DFG 2020). Zur Toxizität und Kanzerogenität von Indium und den hier genannten Indiumverbindungen kann die AGW-Begründung herangezogen werden (AGS 2017).

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die simultane Bestimmung von Indium und Indiumverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von $0,0001 \text{ mg/m}^3 \text{ A}$ (AGS 2020; DIN 2015, 2020).

Zur Probennahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Membranfilter (Cellulosenitrat) gesaugt. Das auf dem Filter abgeschiedene Indium wird nach Säureaufschluss mit einem induktiv gekoppeltem Plasma-Massenspektrometer bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden, wobei die Indiumkonzentrationen der Kalibrationsstandards gegen die ermittelten Intensitäten, berechnet über den internen Standard Lutetium, aufgetragen werden.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe für personengetragene und stationäre Probenahme (hinreichend unabhängig vom Druckabfall durch die einzusetzenden Probenträger), geeignet für einen Volumenstrom von 10 l/min, z. B. SG 10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, Ratingen
- FSP-10-Probenahmekopf mit Zyklonabscheider, z. B. GSA Messgerätebau GmbH, Ratingen
- PGP-Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm, z. B. GSA Messgerätebau GmbH, Ratingen
- Membranfilter, \varnothing 37 mm, Porenweite 8,0 μm , Celluloseester, mit Prüfzeugnis über Metallgehalte; z. B. Cellulosenitrat-Membranfilter, Firma Sartorius AG, Göttingen (oder vergleichbare Qualität)
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger

Für die Probenvorbereitung:

- Heizblock-Thermostat aus Metall oder Graphit mit Zeit-/Temperatur-Regelung, z. B. Gebr. Liebisch GmbH & Co, Bielefeld
- Aufschlussgefäße bevorzugt aus Quarzglas oder vergleichbarer Qualität entsprechend den Anforderungen der DIN 12353 (DIN 1981) an Reaktionsgefäße, graduiert ($d_a = 19 \text{ mm}$, max. Volumen = 25 ml) mit Norminnenschliff (NS 19/26), 0,2-ml-Graduierung mindestens im Bereich 15 bis 25 ml, z. B. Merck Eurolab GmbH, Lohmar
- Luftkühler bevorzugt aus Quarzglas mit Normaußen- und Norminnenschliffen (NS 19/26) zum Aufsatz auf Aufschlussgefäße oder vergleichbarer Qualität, entsprechend den Anforderungen der DIN 12353 (DIN 1981) und DIN 12242 (DIN 1980), z. B. Merck Eurolab GmbH, Lohmar
- Siedestäbe bevorzugt aus Quarzglas mit auswechselbaren Endstücken (z. B. PTFE-Schlauch), z. B. Merck Eurolab GmbH, Lohmar

- 5-Liter-Reinstwasserflasche aus PFA mit PTFE-(„Flusssäure“-)Dispenser, z. B. für PFA-Gefäße: VIT-LAB GmbH, Seeheim-Jugenheim und für Dispenser: „Optifix HF Dispenser 30 ml“, Poulten & Graf GmbH (Fortuna), Wertheim
Einsatzzweck: Luftkühlerspülung, resultierende Primärverdünnung nach Aufschluss
- Messzylinder aus PFA, max. Nennvolumen 500, 100, 50 ml, z. B. Vitlab GmbH, Großostheim
Einsatzzweck: Abmessung von Säurealiquoten zur Herstellung von Standardsäuregemischen
- PTFE-(Flusssäure)-Dispenser, z. B. „Optifix HF Dispenser 30 ml“, Poulten & Graf GmbH (Fortuna), Wertheim
2,5-Liter-Quarzflasche mit seitlichem Einfüllstutzen (NS 29/32), verschließbar mit luftdurchlässigem PTFE-Schliffstopfen und PTFE-(„Flusssäure“-)Dispenser als Flaschenaufsatz, Sonderanfertigung, z. B. Merck Eurolab GmbH, Lohmar
Einsatzzweck: Verteilung von aktuell angesetzten Standardsäuregemischen in die Aufschlussgefäße
- Verschlusskappen aus Polyethylen für die o. g. Aufschlussgefäße (NS 19/26), z. B. Pöppelmann GmbH & Co KG, Lohne
- Keramikpinzetten, z. B. Plano W. Plannet GmbH, Wetzlar
Einsatzzweck: Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße

Für die analytische Bestimmung:

- Quadrupol-ICP-Massenspektrometer mit Zelltechnik zur Interferenzminimierung, z. B.:
- NexION 350D, PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau
- 7900 ICP-MS, Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn
- Automatischer Probengeber, z. B. ESI SC-8 DXS FAST, Elemental Scientific, Omaha, USA
- Peltier-gekühlte Zyklonzerstäuberchamber aus Quarzglas mit Innenrohr, z. B. Elemental Scientific, Omaha, USA
- Konzentrischer PFA-Zerstäuber, z. B. Micro-Flow PFA-ST Zerstäuber, Low Pressure, Elemental Scientific, Omaha, USA
- Gefäße für die Matrixanpassung
- PFA-Gefäß mit Schraubdeckel (Blindwert-getestet), Volumen: 2 l, z. B. Vitlab GmbH, Großostheim
- Gefäße für Standard-/Kalibrierlösungen
- Polypropylengefäße mit Schraubdeckel (Blindwert-getestet), graduiert, 2,5-ml-Teilung, max. Volumen: 50 ml, für automatischen Probengeber, z. B. Greiner Bio-One GmbH, Frickenhausen
- Probengefäße für die ICP-MS
- Polypropylengefäße mit Schraubdeckel (Blindwert-getestet), graduiert, 0,5-ml-Teilung, max. Volumen: 15 ml, für automatischen Probengeber, z. B. Becton Dickinson GmbH, Heidelberg
- Verschiedene verstellbare Kolbenhubpipetten zum Abdecken eines Volumenbereichs von 2 µl bis 10 ml, luftpolsterverdrängend: für wässrige Lösungen und Suspensionen wasserähnlicher Dichte und Viskosität; z. B.: Socorex Acura 825[®] (2 bis 1000 µl), Socorex Acura 835[®] (500 bis 5000 µl) & Socorex Acura 835[®] (1000 bis 10000 µl), Socorex Isba S.A., Ecublens, Schweiz
- Elektronische Präzisionswaage, z. B. Sartorius AG, Typ L 610D (Wägebereich: a) 60 g, b) 606 g, Ablesbarkeit: a) 1mg, b) 10 mg), Sartorius AG, Göttingen

- Reinstwasseranlage mit Umkehrosmose-Anlage und Reinstwassersystem GenPure mit X-CAD, zur Bereitung von Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$), Reduzierung des allgemeinen Metallgehalts, insbesondere Herstellung von bor- und alkaliarmen Wasser, z. B. Wilhelm Werner GmbH, Leverkusen

4.2 Chemikalien

- Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$), metall- und insbesondere bor- und alkaliarm, z. B. Reinstwasseranlage GenPure xCAD, Fisher Scientific GmbH, Schwerte
- Salpetersäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert, z. B. 65%ige Salpetersäure, Suprapur[®], Merck KGaA, Darmstadt
- Salpetersäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert; z. B. 67–70%ige Salpetersäure, INSTRA-ANALYZED[®] Plus für die Spurenanalytik von Metallen, J.T. Baker[®], VWR International GmbH, Darmstadt
- Salzsäure; metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert; z. B. 30%ige Salzsäure, Suprapur[®], Merck KGaA, Darmstadt
- Indium Plasma Standardlösung 1000 mg/l, Specpure[®], rückführbar auf SRM von NIST, in 5 % HNO_3 , z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe Best.-Nr. 13846
- Indium(III)chlorid, wasserfrei, 99,999 % Indium (metal basis), z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Best.-Nr. 11856
- Indiumantimonid, 99,999 % Indium (metals basis), z. B. Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Best.-Nr. 14626
- Multi-element Calibration Standard 3, 10 mg/l, Matrix per Volume: 5 % HNO_3 per 125 ml, z. B. PerkinElmer LAS, Rodgau-Jügesheim, Best.-Nr. N9301720
- Lutetium-ICP-Standard 1000 mg/l, Certipur[®], rückführbar auf SRM von NIST Lu_2O_3 in HNO_3 2–3 %, z. B. Merck KGaA, Darmstadt, Best.-Nr. 1703300100
- Mehrelement-Qualitätskontrollstandard, 100 mg/l für 33 Elemente, ARISTAR[®] für ICP, rückführbar auf SRM von NIST, inklusive Analysenzertifikat, z. B. VWR International GmbH, Darmstadt
- Multi-element Calibration Standard 4, 10 mg/l, Matrix per Volume: 10 % HCl per 125 ml, z. B. PerkinElmer LAS, Rodgau-Jügesheim, Best.-Nr. N9300234
- Argon 5.0 (Reinheit 99,999 %)

4.3 Lösungen

Unter Verwendung der in [Abschnitt 4.2](#) aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen hergestellt:

Säureaufschlussgemisch: (2 Vol.-Teile 65%ige Salpetersäure (HNO_3) und 1 Vol.-Teil 25%ige Salzsäure (HCl))

In einer 2,5-l-Quarzflasche werden vorsichtig 2 Vol.-Teile 65%iger Salpetersäure und 1 Vol.-Teil 25%ige Salzsäure gemischt.

Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrier-, Qualitätskontroll- und Probenlösungen:

In einen 2-Liter-PFA Gefäß werden ca. 1,5 l Reinstwasser vorgelegt, 20 ml 70%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend bis auf 2 l mit Reinstwasser aufgefüllt.

4.4 Kalibrierlösungen, Interne Standards und Vergleichsstandards

4.4.1 Kalibrierlösungen

Kalibrierstandards werden durch Verdünnungen des Multi-element Calibration Standard 3 (10 mg/l) wie folgt hergestellt:

Multi-element Calibration Standard 3-Stammlösung 1: Verdünnung 1:100 $\hat{=}$ 100 $\mu\text{g/l}$

In einen 100-ml-Messkolben, in dem ca. 50 ml der Säuremischung vorgelegt sind, wird 1 ml des Multi-element Calibration Standards 3 pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Multi-element Calibration Standard 3-Stammlösung 2 aus Stammlösung 1: Verdünnung 1:100 $\hat{=}$ 1 $\mu\text{g/l}$

In einen 100-ml-Messkolben, in dem ca. 50 ml der Säuremischung vorgelegt sind, wird 1 ml der Multi-element Calibration Standards 3-Stammlösung 1 pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierstandards:

Aus der Multi-element Calibration Standards 3-Stammlösung 1 (100 $\mu\text{g/l}$) werden Kalibrierstandards mit Indiumkonzentrationen von 0,1, 0,5, 1 und 5 $\mu\text{g/l}$ in 10-ml-Messkolben angesetzt. Die Messkolben werden anschließend mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt.

Aus der Multi-element Calibration Standards 3-Stammlösung 2 (1 $\mu\text{g/l}$) werden Kalibrierstandards mit Indiumkonzentrationen von 0,01 und 0,05 $\mu\text{g/l}$ in 10-ml-Messkolben angesetzt. Die Messkolben werden anschließend mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt.

In [Tabelle 1](#) ist das Dosierschema zur Herstellung der Kalibrierlösungen aufgeführt.

Tab. 1 Konzentrationen an Indium in den Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung	Volumen an Stammlösung 1	Volumen an Stammlösung 2	Zugabe interner Standard-Stammlösung	Volumen gesamt
[μg Indium/l]	[μl]	[μl]	[μl]	[ml]
0,01	–	100	100	10
0,05	–	500	100	10
0,1	10	–	100	10
0,5	50	–	100	10
1	100	–	100	10
5	500	–	100	10

4.4.2 Interne Standards

Der interne Standard wird aus der Lutetium-ICP-Standardlösung (1000 mg/l) hergestellt und sowohl dem Blank, den Kalibrationslösungen, den Probenlösungen sowie den Qualitätskontrollproben zugefügt. Aus der 1000-mg/l-Lutetium-ICP-Standardlösung wird eine Stammlösung mit einer Konzentration von 0,2 mg Lutetium/l hergestellt. Dazu werden in einem 500 ml Messkolben ca. 450 ml Säuremischung vorgelegt, 100 μl der Lutetium-ICP-Standardlösung (1000 mg/l) hinzugefügt und bis zur Marke mit der Säuremischung aufgefüllt um umgeschüttelt.

In alle Lösungen wird anschließend 0,1 ml der internen Standard-Stammlösung zudosiert (auf 10 ml). Dies entspricht einer Lutetium-Konzentration in allen Messlösungen von 2 $\mu\text{g/l}$.

4.4.3 Vergleichstandards

Qualitätskontrollproben werden als Vergleichsstandards durch Verdünnung des Mehrelement-Qualitätskontrollstandards in Konzentrationen von 0,1, 1 und 10 µg/l hergestellt und periodisch im Analysenlauf überprüft. Die Qualitätskontrollproben werden wie folgt hergestellt:

Mehrelement-Qualitätskontrollstandard-Stammlösung: Verdünnung 1:1000 $\hat{=}$ 100 µg/l

In einen 10-ml-Messkolben, in dem ca. 9 ml der Säuremischung vorgelegt sind, wird 0,01 ml des Mehrelement-Qualitätskontrollstandards pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Aus dieser Stammlösung werden anschließend die Vergleichsstandards verschiedener Konzentrationen hergestellt; in [Tabelle 2](#) ist das Dosierschema zur Herstellung der Qualitätskontrollproben aufgeführt.

Tab. 2 Konzentrationen an Indium in den Qualitätskontrolllösungen

Qualitätskontrolllösung	Volumen an Stammlösung	Zugabe interner Standard-Stammlösung	Volumen gesamt
[µg Indium/l]	[µl]	[µl]	[ml]
0,1	10	100	10
1	100	100	10
10	1000	100	10

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist.

Der Membranfilter wird in den Sammelkopf des Feinstaubsammlergerätes (FSP) eingesetzt und mit einer Pumpe verbunden. Mit Hilfe der durchflusstabilisierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durch das Membranfilter gesaugt. Bei zwei Stunden Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $\geq \pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen (DIN 2014). Anschließend wird der beaufschlagte Probenträger dem Sammelkopf entnommen und mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und zur Analyse möglichst erschütterungsarm ins Labor transportiert.

5.2 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Membranfilter wird mit einer Keramikpinzette vorsichtig in ein 25-ml-Aufschlussgefäß aus Quarzglas überführt und mit einem Siedestab zu Boden gedrückt. Anschließend wird er mit 10 ml des Säureaufschlussgemisches versetzt und die Lösung unter Luftkühlung bei 135 °C in einem Heizblock-Thermostaten unter Rückfluss für zwei Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen werden vorsichtig 10 ml Reinstwasser über den Rückflusskühler hinzugefügt und erneut kurz aufgeköcht. Nach dem Abkühlen werden Luftkühler und Siedestab entfernt, das Aufschlussgefäß mit einem Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Probelösung abgelesen. Anschließend wird die Lösung der ICP-Analyse zugeführt.

Mit jeder Probenserie wird parallel eine Blindwertbestimmung durchgeführt. Dazu werden mindestens zwei unbeaufschlagte Filter der gleichen Charge dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und analysiert.

Zur Herstellung der Probenverdünnungen für die quantitative Analyse werden in geeigneten graduierten 15-ml-Polypropylengefäßen wenige Milliliter der Säuremischung vorgelegt, eine aliquote Menge des Säureaufschlussgemisches sowie der interne Standard mit einer Pipette hinzugefügt, und anschließend mit der Säuremischung auf 10 ml aufgefüllt.

6 ICP-MS Arbeitsbedingungen

Gerät:	Quadrupol-ICP-Massenspektrometer mit Zelltechnik zur Interferenzminimierung, NexION ICP-MS 350D mit automatischem Probengeber ESI SC-8 DXS FAST, Fa. PerkinElmer LAS GmbH	
Plasmaparameter:	Plasmagasfluss:	15 l/min
	Hilfsgasfluss:	1,2 l/min
	Zerstäubergasfluss:	0,96 l/min
	RF Power:	1500 Watt
Flussrate (Probe):	0,4 ml/min	
Zerstäubersystem:	Zerstäuberkammer: Quarzglas-Zyklonzerstäuberkammer mit Innenrohr, peltiergekühlt Zerstäuber: Micro-Flow PFA-ST Zerstäuber z. B. ST-5660	
Injektor:	Material:	Saphir
	Innendurchmesser:	1,8 mm
Isotop:	Indium 115 amu	
Interferenzkorrektur:	Die isobare Störung durch ^{115}Sn wird durch „ $-0,014038 \times ^{118}\text{Sn}$ “ korrigiert.	
Interner Standard Isotop:	Lutetium 175 amu	
Messlösungen:	Ein Aliquot der Probelösung wird mindestens 1:10 (v/v) verdünnt. Lutetium wird jeder Messlösung zugegeben, so dass eine Konzentration an Lutetium von 2 µg/l in jeder Messlösung vorhanden ist. Liegt das Messergebnis außerhalb des linearen Bereichs der Kalibrierfunktion müssen weitere Verdünnungen, z. B. 1:100 und 1:1000 (v/v) hergestellt werden.	

7 Analytische Bestimmung

Mit Hilfe eines automatischen Probengebers wird mit einer Flussrate von 0,40 ml/min die aufgearbeitete Probe in das ICP-Massenspektrometer überführt und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert.

Anmerkung:

Alle Lösungen müssen arbeitstäglich neu angesetzt werden, dies beinhaltet insbesondere die Kalibrierlösungen und Qualitätskontrollproben.

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die in [Abschnitt 4.4.1](#) beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet.

Die Kalibrierlösungen werden mit einer Flussrate von 0,40 ml/min in das ICP-Massenspektrometer eingeführt und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Arbeitsbedingungen analysiert. Die Intensitäten werden über das Masse/Ladungsverhältnis (m/z) bestimmt und gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen ([Abbildung 1](#)). Die Division aus Indium-Intensitäten zu Intensitäten des internen Standards Lutetium ergibt die Nettointensität (Net Intensity);

auf diese wird die gesamte Konzentrationsberechnung bezogen. Die Kalibrierkurven sind in den untersuchten Konzentrationsbereichen linear.

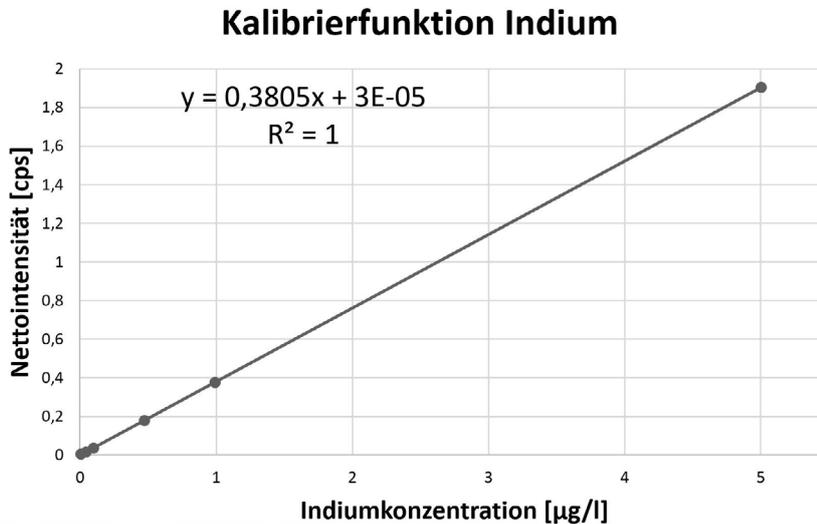


Abb. 1 Kalibrierfunktion von Indium

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Indiumkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mit Hilfe der von der Datenauswerteeinheit berechneten Konzentration an Indium in der Messlösung. Die Datenauswerteeinheit verwendet dazu die berechnete Kalibrierfunktion. Aus den Indiumkonzentrationen werden unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an Indium in der Luft im Arbeitsbereich berechnet.

Die Massenkonzentration des Analyten wird nach [Gleichung 1](#) berechnet:

$$\rho = \frac{(C - C_{Blind}) \times 0,001 \times f_v \times V}{V_{Luft}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration an Indium in der Luftprobe in mg/m^3
- C Konzentration an Indium in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
- C_{Blind} Konzentration des Blindwertes (Mittelwert) in $\mu\text{g}/\text{l}$
- $0,001$ Umrechnungsfaktor [$\mu\text{g} \rightarrow \text{mg}$]
- f_v Verdünnungsfaktor (in der Regel Verdünnung 1:10)
- V Volumen der Probelösung in l
- V_{Luft} Probeluftvolumen in m^3

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482, DIN EN ISO 21832 und DIN 32645 ermittelt (DIN 2008, 2015, 2020).

10.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision und erweiterter Messunsicherheit wurden jeweils sechs Membranfilter mit unterschiedlichen Massen an Indium dotiert (12 ng, 120 ng, 240 ng), getrocknet und allen Schritten der Probenvorbereitung und Analytik, wie unter den [Abschnitten 5.2, 6 und 7](#) beschrieben, unterworfen. Eine Blindwert-Korrektur, wie unter [Abschnitt 9](#) beschrieben, wurde durchgeführt.

Dazu wurde aus der Indium-Standardlösung von 1000 mg/l über eine Zwischenverdünnung mit einer Konzentration von 6 mg/l, eine Dotier-Stammlösung mit einer Indiumkonzentration von 120 µg/l hergestellt. Mit Hilfe dieser Dotier-Stammlösung wurden sechs Filter mit jeweils 100 µl (entspricht einem In-Gehalt von 12 ng) dotiert. Eine weitere Dotierstammlösung von 2,4 mg/l wurde aus der Zwischenverdünnung mit der Indiumkonzentration von 6 mg/l hergestellt. Mit Hilfe dieser Dotier-Stammlösung wurden sechs Filter mit jeweils 50 µl (entspricht einem In-Gehalt von 120 ng) und sechs Filter mit 100 µl (entspricht einem In-Gehalt von 240 ng) dotiert. Die derart dotierten Filter wurden entsprechend den Probelösungen aufbereitet und analysiert. Bei einem Probeluftvolumen von 1200 l entsprechen diese Belegungen Luftkonzentrationen an Indium von 10 ng/m³, 100 ng/m³ und 200 ng/m³.

Die Aufschlusslösungen mit den Dotiermassen von 12 ng, 120 ng und 240 ng wurden vor der Analytik mittels ICP-MS mit Säuremischung und unter Zugabe des internen Standards um den Faktor 10 verdünnt. Zudem wurden zwei unbenutzte Filter (Leerfilter) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen. Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in [Tabelle 3](#) aufgeführt sind.

Tab. 3 Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit *U* für *n* = 6 Bestimmungen

Dotierte Masse an Indium [ng]	Konzentration an Indium ^{a)} [ng/m ³]	Standardabweichung (rel.) [%]	Erweiterte Messunsicherheit <i>U</i> [%]
12	10	1,54	26,7
120	100	0,57	26,5
240	200	0,50	26,9

^{a)} die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Schritte, den Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse.

Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für alveolengängige Stäube nach Anhang C der DIN EN ISO 21832 bestimmt (DIN 2020). Die Kombination der zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten ergibt bei einer zweistündigen Probenahme alveolengängiger Stäube eine Unsicherheit von 11,7 %.

Die Unsicherheitskomponenten der Analyse umfassen die gesamte analytische Aufbereitung inklusive Aufschluss, Verdünnung, Kalibration, Wiederfindung und Präzision. Die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten der Analyse für dieses Verfahren liegen beim Mittelwert der dotierten Masse an Indium von 12 ng bei 6,4 %, für 120 ng bei 6,2 % und für 240 ng bei 6,6 %.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor *k* = 2 erhält man die in [Tabelle 3](#) angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren.

10.2 Wiederfindung

Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN ISO 21832 als 100 % definiert (Beschränkung auf diejenigen Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) (DIN 2020).

Zur Überprüfung der beschriebenen Aufarbeitungsmethode in Hinblick auf die analytische Wiederfindung und Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden zertifiziertes Indium und zertifizierte Indiumverbindungen (siehe [Abschnitt 4.2](#)) eingesetzt.

Da die zu überprüfenden Indiumkonzentrationen sich im Ultraspurenbereich befinden und somit eine verlässliche Einwaage an Referenzmaterialien schwierig ist, wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

Es wurden zwei Einwaagen von ca. 10 mg auf einem Cellulosenitratfilter in einem 100 ml Aufschlussgefäß vorgenommen. In die Gefäße wurden je vier zusätzliche Cellulosenitratfilter zugegeben und mit 50 ml der Aufschlusslösung zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht (vgl. [Abschnitt 4.3](#) und [5.2](#)). Nach dem Aufschluss wurde über den Rückflusskühler 50 ml Reinstwasser hinzugefügt und nochmals bis zum Sieden erhitzt. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren optisch partikelfrei. Von den so erstellten Referenzmaterialienlösungen wurden jeweils zwei Zwischenverdünnungen hergestellt. Die zweite Zwischenverdünnung, die eine Indiumkonzentration von 12 µg/l aufweist, wurde jeweils sechsmal auf Indiumkonzentrationen von 10 ng/m³, 100 ng/m³ und 200 ng/m³ mit Hilfe der Säuremischung zum Ansetzen der Probelösungen und analog der Luftproben verdünnt und analysiert (vgl. [Abschnitt 4.4.3](#)). Außerdem wurden mindestens zwei unbeaufschlagte Filter (Leerfilter) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen. Für die Berechnung der Ergebnisse wurde eine Blindwert-Korrektur durchgeführt.

Die quantitative Analyse ergab eine mittlere Wiederfindung für Indium aus Indium(III)chlorid von $\eta = 0,989$ und für Indium aus Indiumantimonid von $\eta = 0,980$. Die Ergebnisse sind in [Tabelle 4](#) aufgeführt.

Die Ermittlung der Wiederfindung aus den Messergebnissen zur Bestimmung der Präzision ([Abschnitt 10.1](#)) sind ebenfalls in [Tabelle 4](#) aufgeführt, wobei die mittlere Wiederfindung 105 % betrug.

Tab. 4 Wiederfindung von Indium für n = 6 Bestimmungen

Referenzstandard	Masse an Indium auf dem Filter [ng]	Konzentration an Indium [ng/m ³]	Wiederfindung [%]	Standardabweichung (rel.) [%]
Indium	12	10	105	1,5
Indium	120	100	105	0,57
Indium	240	200	105	0,50
Indium(III)chlorid	12	10	99,7	1,6
Indium(III)chlorid	120	100	98,6	1,0
Indium(III)chlorid	240	200	98,5	0,84
Indiumantimonid	12	10	101	1,2
Indiumantimonid	120	100	96,6	1,1
Indiumantimonid	240	200	96,3	0,27

10.3 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet (DIN 2008).

Dazu wurden zwölf unbeaufschlagte Membranfilter dem gesamten Aufarbeitungsprozess unterzogen und zehn Messwerte zur Bestimmung der Bestimmungsgrenze herangezogen (Ausreißer-Bereinigung). Der Mittelwert, der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Blindwerte sowie die zugehörige Standardabweichung wurden ermittelt und zur Berechnung der Bestimmungsgrenze in [Gleichung 2](#) eingesetzt:

$$X_{BG} = \overline{X}_{BL} + k \times s \quad (2)$$

Es bedeuten:

X_{BG} Bestimmungsgrenze in ng/l

\overline{X}_{BL} Mittelwert der Blindwertmessungen in ng/l

s Standardabweichung

k gewählter Faktor ($k = 10$)

In [Tabelle 5](#) ist die Bestimmungsgrenze für Indium aufgelistet.

Tab. 5 Bestimmungsgrenze für Indium

Mittlerer Blindwert in der Aufschlusslösung \overline{X}_{BL}	Standardabweichung der Blindwerte in der Aufschlusslösung	Bestimmungsgrenze XBG in der Aufschlusslösung	Bestimmungsgrenze in der Probeluft (1,2 m ³)
[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/m ³]
16,1	11,2	128	2,2

Das Probeluftvolumen beträgt 1,2 m³ bei einer Probenahmedauer von 120 Minuten sowie einem Probevolumen von 20 ml und einem Verdünnungsfaktor von 10. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren liegt die Nachweisgrenze für Indium bei 0,57 ng/m³ ($k = 3$).

Bei 15-minütiger Probenahme beträgt das Probeluftvolumen 0,15 m³ bei einem Probevolumen von 20 ml und einem Verdünnungsfaktor von 10. Die Bestimmungsgrenze für Indium beträgt hierbei 17,1 ng/m³.

Die instrumentelle Nachweisgrenze wurde durch die Messung von zwölf Kalibrations-Blindwert-Lösungen bestimmt. Dazu wurden jeweils zwölfmal die Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrierlösung (siehe [Abschnitt 4.3](#)) mit der Stammlösung des internen Standards Lutetium versetzt (vgl. [Abschnitt 4.4.3](#)) und analysiert. Die dreifache Standardabweichung der Messwerte liefert eine instrumentelle Nachweisgrenze für Indium für das ICP-massenspektrometrische Analyseverfahren von 0,22 ng/l.

10.4 Lagerfähigkeit

Die Lagerungsdauer beladener Membranfilter sollte generell bei Raumtemperatur einen Monat nicht überschreiten. Um dies zu überprüfen, wurden jeweils 24 Filter mit 12 ng und 240 ng Indium dotiert und getrocknet. Jeweils drei Filter wurden an zwei Messtagen innerhalb von vier Wochen dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und mittels ICP-Massenspektrometrie analysiert.

Es hat sich gezeigt, dass die Wiederfindung bei einer Dotierung der Filter von 12 ng Indium (entspricht 10 ng/m³ Indium) zwei Wochen lang stabil ist. Nach mehr als zwei Wochen Lagerzeit verringert sich die Wiederfindung um ca. 20 %. Die Wiederfindung bei einer Indium-Dotierung der Filter von 240 ng ist über vier Wochen stabil.

Es wird empfohlen, mit Indium beladene Membranfilter nicht länger als zwei Wochen zu lagern, bevor diese abgeschlossen und analysiert werden.

10.5 Selektivität

In der ICP-Massenspektrometrie beeinflussen nichtspektrale und spektrale Interferenzen die Analytik. Nichtspektrale Störungen unterteilen sich in physikalische Störungen und Probleme, die durch den Transport der Proben und deren physikalischen Eigenschaften entstehen können, sowie in chemische Reaktionen der Probe mit Geräteteilen oder in der Probe bei Probenvorbereitung oder dem Probentransport bis zum Zerstäuber. Aus diesen Gründen ist in

Hinblick auf die Analyse im Ultraspurenbereich besonders darauf zu achten, möglichst hochreine Reagenzien und inerte Materialien zu verwenden.

Des Weiteren wirken spektrale Interferenzen maßgeblich auf das Analyseergebnis. Isobare Interferenzen, die durch das Auftreten verschiedener Elemente in der Probenmatrix auf gleichen Massen hervorgerufen werden, bilden hierbei den größten Einflussfaktor. Von den meisten Elementen gibt es mehrere natürlich vorkommende Isotope.

Die Selektivität des Verfahrens hängt im Wesentlichen von der Wahl des Isotops und dementsprechend von spektralen Störungen ab. Das Indium-Isotop mit der Masse 115 amu weist eine relative Häufigkeit von 95,7 % auf. Bei der Masse 115 besitzt Zinn eine relative Häufigkeit von 0,34 %. Diese Interferenz muss berücksichtigt werden. Die isobare Störung für Indium durch ^{115}Sn wird durch „ $-0,014038 \times ^{118}\text{Sn}$ “ rechnerisch korrigiert.

Um die rechnerische Korrektur zu überprüfen wurden Lösungen mit einer konstanten Indiumkonzentration (aus Indiumantimonid, [Abschnitt 4.2](#)) und unterschiedlichen Zinnkonzentrationen (Multi-element Calibration Standard 4, [Abschnitt 4.2](#)) hergestellt und vermessen. Die Indiumkonzentration lag stets in Höhe des AGW (entsprechend 0,6 µg/l Indium/l in der Messlösung); die verschiedenen Zinnkonzentrationen lagen im Konzentrationsbereich von 10 µg/l bis 5 mg/l. Die Indiumkonzentration von 0,6 µg/l in der Messlösung entspricht bei einer Verdünnung von 1:10, einem Aufschlussvolumen von 20 ml und einem Probenahmeluftvolumen von 1,2 m³ der Höhe des AGW von 0,0001 mg/m³. Zusätzlich wurden Zinnlösungen im Konzentrationsbereich von 10 µg/l bis 5 mg/l analysiert, um die rechnerische Korrektur zu überprüfen.

Es hat sich gezeigt, dass bis zu einer Zinnkonzentration von 500 µg/l die rechnerische Korrektur der isobaren Störung für Indium durch Zinn richtige Ergebnisse erzielt. Bei einer Zinnkonzentration größer 500 µg/l wird eine Überkorrektur der Indiumkonzentration durch die rechnerische Korrektur erzielt.

Zu beachten ist somit bei der Analyse von Indium mittels ICP-Massenspektrometrie stets auch die Höhe der Konzentration an Zinn in der Probe.

Weitere spektrale Störungen können durch polyatomare Interferenzen (Molekülonen in der Messlösung) entstehen. Isotope mit niedrigen Massen können durch Anwesenheit von Elementen mit hohen Massen in ihrer Intensität beeinträchtigt werden.

Bei Proben mit einer hohen Salzkonzentration ist zu empfehlen, den Zerstäuber der Probeneinfuhr anzupassen. In diesem Fall ist mit einer erhöhten Bestimmungsgrenze zu rechnen.

Um die Vergleichbarkeit der im Kapitel „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“ beschriebenen Aufbereitungsverfahren für Stäube zur Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes zu untersuchen, wurden jeweils 24 parallele Probenahmen dreier unterschiedlicher Indiumkonzentrationen in einer Staubkammer durchgeführt (Giesen et al. 2016, 2018; Pitzke et al. 2019). Zur Beaufschlagung wurde eine Indiumacetatlösung pyrolytisch zersetzt. Die angestrebten Konzentrationen an Indium sollten den AGW, den zweifachen AGW und das 20-Fache des AGW simulieren. Jeweils zwölf Aufschlüsse jeder Indiumkonzentration wurden mittels offenem Aufschlussverfahren und Mikrowellendruckaufschluss aufgearbeitet und die Indiumkonzentrationen mit Hilfe der ICP-MS quantitativ analysiert. Die relativen Standardabweichungen der jeweils zwölf Messwerte einer Indiumkonzentration und eines Aufschlussverfahrens lagen durchgehend unter 5 %.

Die Ergebnisse der quantitativen Analysen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung aller Indiumkonzentrationen mit den beiden unterschiedlichen Aufschlussverfahren. In [Tabelle 6](#) sind die Ergebnisse dargestellt.

Tab. 6 Vergleichbarkeit des offenen und mikrowellenunterstütztem Druck-Aufschlusses für Indium für jeweils n = 12 Bestimmungen

	Angestrebte Konzentration an Indium	Mittelwert der Indiumkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standardabweichung (rel.) der Indiumkonzentrationen [%]
Offener Aufschluss	AGW	0,103	4,2
Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	AGW	0,099	2,4
Offener Aufschluss	2 × AGW	0,174	2,5
Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	2 × AGW	0,171	1,7
Offener Aufschluss	20 × AGW	1,31	2,1
Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	20 × AGW	1,30	1,4

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Indium und seinen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von $0,0001 \text{ mg}/\text{m}^3$ für die alveolengängige Fraktion. Das Messverfahren ist geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Grundsätzlich sind alle Arbeitsbedingungen, insbesondere Probenaufbereitung und Analysebedingungen, an das jeweils verwendete ICP-MS-Gerät anzupassen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2017) Begründung zu Indium, Indiumoxid, Indiumhydroxid, Indiumphosphid in TRGS 900. BAuA, Dortmund. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/900/900-indium-und-verbindungen.pdf?__blob=publicationFile&v=2, abgerufen am 11 Nov 2020
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2020) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. BAuA, Dortmund. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=18, abgerufen am 11 Nov 2020
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (Hrsg) (2020) MAK- und BAT-Werte-Liste 2020. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 56. German Medical Science, Düsseldorf. DOI: https://doi.org/10.34865/mbwl_2020_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (1980) DIN 12242-1:1980-07. Laborgeräte aus Glas; Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen, Maße, Toleranzen. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/1146103>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (1981) DIN 12353:1981-11. Laborgeräte aus Quarzglas (Kieselglas) und Quarzglas (Kieselglas); Kolben aus Quarzglas (Kieselglas); Rundkolben, Stehkolben und Erlenmeyerkolben. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/1146363>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2014) DIN EN ISO 13137:2014-03. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/2024922>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2015) DIN EN 482:2015-12. Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/2312926>
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (Hrsg) (2020) DIN EN ISO 21832:2020-08. Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren (ISO 21832:2018); Deutsche Fassung EN ISO 21832:2020. Beuth, Berlin. DOI: <https://doi.org/10.31030/3157765>
- Giesen Y, Hagemann C, Nürnberger F, Maybaum B, Breuer D, Monz C, Monsé C (2016) Reproduzierbare Beaufschlagung von Membranfiltern mit luftgetragenen Metallen zur Durchführung von Ringversuchen. Gefahrst Reinhalt Luft 76(11/12): 415–421

- Giesen Y, Monsé C, Nürnberger F, Maybaum B, Hagemann C, Poprizki J, Pitzke K, Monz C, Kirchner M, Timm K, Breuer D (2018) Reproduzierbare Beaufschlagung von Membranfiltern mit luftgetragenen Metallen zur Durchführung von Ringversuchen – Teil II. *Gefahrst Reinhalt Luft* 78(4): 133–137
- Pitzke K, Breuer D, Hebisch R, Kirchner M, Maschmeier C-P, Mattenklott M, Schmitz A, Schuh C, Schwank T, Sonnenburg R, Timm K, Hartwig A, MAK Commission (2019) Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen – Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen. *MAK Collect Occup Health Saf* 4(4): 2391–2415. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527600418.amsampaerod0020>