

Mangan – Bestimmung von Mangan und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Luftanalysen-Methode

Keywords

Mangan; Gefahrstoffe;
Luftanalysen; Arbeitsplatz-
messung; Graphitrohr-Atom-
absorptionsspektrometer;
GF-AAS; Säureaufschluss;
Mikrowellendruckaufschluss;
Quarzfaserfilter

C. Schuh¹

M. Kirchner²

R. Hebisch^{3,*}

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

¹ Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, Prävention Zentrallabor, Dynamostr. 7–11, 68165 Mannheim

² IGF – Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe, Institut an der Ruhr-Universität-Bochum, Waldring 97, 44789 Bochum

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

The analytical method described here permits the simultaneous determination of manganese dusts and manganese compounds occurring in particulate form in the workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid German Occupational Exposure Limits of 0.2 mg/m³ (inhalable dust fraction) and 0.02 mg/m³ (respirable dust fraction). The peak limits, each with an excursion factor of 8, can also be checked.

Sampling is carried out using a flow-regulated pump to draw a defined volume of air through a quartz fibre filter. The sampling head predetermines whether the inhalable fraction or respirable fraction is collected. Intake cones for 10 l/min as well as for 3.5 l/min can be used. The manganese deposited on the filter in the form of dust and particles is determined by a graphite furnace atomic absorption spectrometer (GF-AAS) after acid digestion using a high-pressure microwave digestion system. Quantitative evaluation is based on an external multiple-point calibration. If matrix influences occur, then the standard addition method is used for quantitative evaluation. The limit of quantification is 13.6 pg absolute and 0.02 µg/m³ for a sampling volume of 1.2 l and a sampling period of 2 h. The mean recovery is 96% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.002 to 3.2 mg/m³ is 30% for the inhalable fraction and 27% for the respirable fraction.

Citation Note:

Schuh C, Kirchner M, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Mangan – Bestimmung von Mangan und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2021 Mrz;6(1):Doc018. DOI: https://doi.org/10.34865/am743996d6_1or

Manuskript abgeschlossen:
01 Okt 2020

Publikationsdatum:
31 Mrz 2021

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



| | |
|----------------------------|------------------------------------|
| Methodennummer | 1 |
| Anwendbarkeit | Luftanalyse |
| Analyt. Messprinzip | Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) |

1 Kenndaten des Verfahrens

| | |
|------------------------------|---|
| Wiederholpräzision: | Standardabweichung (rel.): $s = 3,7\%$ bei einer Konzentration von $9,6\ \mu\text{g/l}$ |
| Vergleichspräzision: | Standardabweichung (rel.): $s = 1,1 - 6,7\%$ bei einer Konzentration von $24\ \mu\text{g/Filter}$ bzw. $100\ \mu\text{g/Filter}$ |
| Erweiterte Messunsicherheit: | 30 % für die einatembare Fraktion 27 % für die alveolengängige Fraktion im Konzentrationsbereich von $0,002$ bis $3,2\ \text{mg/m}^3$ |
| Bestimmungsgrenze: | $13,6\ \text{pg}$ ($0,68\ \mu\text{g/l}$ Probelösung) absolut $0,00002\ \text{mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von $1200\ \text{l}$ und einer Probenahmedauer von $2\ \text{h}$ $0,00004\ \text{mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von $420\ \text{l}$ und einer Probenahmedauer von $2\ \text{h}$ $0,00012\ \text{mg/m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von $150\ \text{l}$ und einer Probenahmedauer von $15\ \text{Minuten}$ |
| Wiederfindung: | $\eta = 0,96$ (bei $24\ \mu\text{g/Filter}$) und $1,0$ (bei $100\ \mu\text{g/Filter}$) |
| Probenahmeempfehlung: | Probenahmedauer: $2\ \text{h}$ Probeluftvolumen: $1200\ \text{l}$ alternativ $420\ \text{l}$ Volumenstrom: $10\ \text{l/min}$ alternativ $3,5\ \text{l/min}$ Für Kurzzeitmessungen: $15\ \text{min}$; $150\ \text{l}$ |

2 Stoffbeschreibung

Mangan [7439-96-5]

Die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) für Mangan und seine anorganischen Verbindungen betragen $0,2\ \text{mg/m}^3\ \text{E}$ und $0,02\ \text{mg/m}^3\ \text{A}$; die Kurzzeitwerte sind der Spitzenbegrenzungskategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 8 zugeordnet (AGS 2020). In der MAK- und BAT-Werte-Liste sind für Mangan und seine anorganischen Verbindungen die MAK-Werte in gleicher Höhe wie die AGW (DFG 2019). Zur Toxizität von Mangan und seinen anorganischen Verbindungen siehe die MAK-Begründung (Hartwig 2011).

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die simultane Bestimmung von Manganstäuben und partikulär auftretenden Manganverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen der derzeit gültigen AGW und MAK-Werte von $0,2\ \text{mg/m}^3\ \text{E}$ und $0,02\ \text{mg/m}^3\ \text{A}$ (AGS 2020). Auch die Spitzenbegrenzungen mit einem Überschreitungsfaktor von jeweils 8 können überprüft werden (AGS 2020; DIN 2015).

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer durchflussstabilisierten Pumpe durch einen Quarzfaserfilter gesaugt. Abhängig vom Probenahmekopf wird die einatembare Fraktion oder alveolengängige Fraktion gesammelt. Verwendet werden kann sowohl der Erfassungskegel von 10 l/min als auch der mit 3,5 l/min. Das auf dem Filter abgeschiedene Mangan in Form von Staub und Partikeln wird nach Säureaufschluss per Mikrowellendruckaufschlusssystem mit einem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer externen Mehrpunktkalibrierung. Bei Matrixeinfluss wird per Standardadditionsmethode quantitativ ausgewertet.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, Förderleistung 3,5 – 10,0 l/min (z. B. SG10-2, Fa. GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik mbH, 40880 Ratingen)
- Personengetragenes Gefahrstoff-Probenahmesystem (PGP) mit Probenahmekopf für die einatembare (GSP) und alveolengängige Fraktion (FSP) mit Ansaugkegel für 10 l/min oder auch 3,5 l/min, bezogen über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Filterkassetten für Probenahmesystem PGP mit Metallstützgitter, bezogen über DEHA Haan & Wittmer
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm (z. B. QMA Fa. Whatman, Fa. VWR International GmbH, 64295 Darmstadt)
- Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:
- Mikrowellendruckaufschlusssystem (z. B. MarsXpress, Fa. CEM, 47475 Kamp-Lintford) mit Aufschlussgefäßen und Verschlüssen aus PTFE
- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik und Autosampler (z. B. PerkinElmer PinAAcle 900Z, Fa. PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Mangan-Hohlkathodenlampe (z. B. Fa. Perkin Elmer LAS)
- Variable Kolbenhubpipette (z. B. Multipette pro 1 µl – 10 ml Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg)
- Schwebekörperdurchflussmesser (z. B. Influx 1 – 13 Liter, Fa. DEHA Haan & Wittmer)
- Analysenwaage
- Membranfilter aus regenerierter Cellulose, Porengröße 0,45 µm, Ø 30 mm (z. B. Fa. Roth GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe)
- Einmalspritzen 5 ml aus Polyethylen
- Messkolben, 10, 25 und 50 ml aus Duranglas
- Weithalsflaschen 50 ml aus Polyethylen
- Plastikpinzette
- Glastrichter (z. B. Durchmesser 55 mm)
- Autosamplergefäße aus Polyethylen

4.2 Chemikalien

- Mangan-ICP-Standard 1000 mg/l, rückföhrbar auf SRM von NIST, Fa. Merck, 64293 Darmstadt, Best.-Nr. 1.70332
- Multielement Standard Solution 4 for ICP, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 51844
- Salpetersäure (65 %), Suprapur[®], Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00441
- Salzsäure (30 %), Suprapur[®], Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00318
- Palladium (10 g/l) Matrixmodifier für die Graphitofen-AAS, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 107289
- Magnesiumnitrat-Hexahydrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, Suprapur[®], Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.05855
- Wasser Tracepur[®], Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00318
- Argon 5.0

4.3 Lösungen

Alle Glasgeräte sind vor ihrer Verwendung mit verdünnter Salpetersäure (etwa 20 %) und Wasser Tracepur[®] von Metallspuren zu befreien.

Modifierlösung: (1 g Palladium und 0,6 g Magnesiumnitrat/l)

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser Tracepur[®] vorgelegt. Ca. 26 mg Magnesiumnitrat-Hexahydrat wird eingewogen und in den Messkolben überführt. Zusätzlich wird 2,5 ml Palladium Matrixmodifier in den Messkolben pipettiert und dieser mit Wasser Tracepur[®] bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

Manganlösung 3 zur Validierung: (400 µg/ml)

4 ml des Mangan-ICP-Standards (1000 mg/l) werden in einen 10-ml-Messkolben pipettiert. Dieser wird mit Wasser Tracepur[®] bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

4.4 Kalibrierstandards

Die Kalibrierstandards werden durch Verdünnungen des Mangan-ICP Standards (1000 mg/l) wie folgt hergestellt:

Manganlösung 1: 12,5 mg/l

In einen 50-ml-Messkolben, in dem ca. 30 ml Wasser Tracepur[®] vorgelegt sind, wird 0,625 ml des Mangan-ICP Standards pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Wasser Tracepur[®] bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

Manganlösung 2: 0,625 mg/l

In einen 25-ml-Messkolben, in dem ca. 20 ml Wasser Tracepur[®] vorgelegt sind, wird 1,25 ml der Manganlösung 1 pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Wasser Tracepur[®] bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

Mangankalibrierlösung: 12,5 µg/l

In einen 25-ml-Messkolben, in dem ca. 20 ml Wasser Tracepur[®] vorgelegt sind, wird 0,25 ml Salpetersäure (65%) und 0,5 ml Manganlösung 2 pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Wasser Tracepur[®] bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

Nullwertlösung:

In einen 10-ml-Messkolben, in dem ca. 5 ml Wasser Tracepur[®] vorgelegt sind, wird 0,1 ml Salpetersäure (65%) pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Wasser Tracepur[®] bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

Kalibrierstandards:

Aus der Mangankalibrierlösung und der Nullwertlösung werden die sechs Kalibrierstandards vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema hergestellt.

Tab. 1 Pipettierschema zur Herstellung der sechs Kalibrierstandards

| | Konzentration [µg Mangan/l] | Volumen an Nullwertlösung [µl] | Volumen an Mangankalibrierlösung [µl] |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| Mangan-Nullwert | 0 | 25 | 0 |
| Manganstandard 1 | 1,25 | 23 | 2 |
| Manganstandard 2 | 2,5 | 21 | 4 |
| Manganstandard 3 | 5 | 17 | 8 |
| Manganstandard 4 | 7,5 | 13 | 12 |
| Manganstandard 5 | 10 | 9 | 16 |
| Manganstandard 6 | 12,5 | 5 | 20 |

Kontrolllösung: 10 µg/l

In einen 25-ml-Messkolben, in dem ca. 20 ml Wasser Tracepur® vorgelegt sind, wird 0,25 ml Salpetersäure (65 %) und 0,25 ml Multielement Standard Solution 4 pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Wasser Tracepur® bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

Zu Beginn der Probenahme wird ein Quarzfaserfilter in den GSP- bzw. FSP-Probenahmekopf (Riediger 2001; Siekmann 1998) eingelegt. Bei Verwendung des Ansaugkegels für 10 l/min muss der Filter mit einem Stützgitter versehen werden. Vorzugsweise wird mit Hilfe einer durchflussstabilisierten Pumpe ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt und der dafür vorgesehene Ansaugkegel eingesetzt. Alternativ kann auch der Erfassungskegel von 3,5 l/min verwendet werden. Für die Probenahmedauer können 15 Minuten (Überprüfung der Spitzenbegrenzung) und 2 Stunden gewählt werden. Bei einer Probenahmedauer von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1200 Litern bzw. 420 Litern, bei 15 Minuten Probenahmedauer 150 Litern.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen (DIN 2014). Die Filterkassette mit dem beaufschlagten Filter wird mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und zur Analyse ins Labor transportiert. Die Lagerung der Luftproben bis zur Analyse erfolgt bei Raumtemperatur.

Zu jeder Probenserie ist eine Blindprobe (Field Blank) mitzuführen. Diese unterscheidet sich von der Analysenprobe lediglich darin, dass keine Probeluft durch den Filter gesaugt wurde. Die Blindprobe wird analog den Proben gelagert und aufbereitet.

5.2 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Filter wird mit einer Pinzette vorsichtig aus der Filterkassette entnommen, in ein Aufschlussgefäß gegeben und mit 6 ml Salpetersäure (65 %) und 3 ml Salzsäure (30 %) versetzt.

Das Aufschlussgefäß wird mit dem Deckel abgedeckt und mit dem Schraubdeckel verschlossen. Analog wird auch der Field Blank aufbereitet. Die Aufschlussgefäße mit den Proben werden gleichmäßig im Probeteller des Mikrowellendruckaufschlussgerätes verteilt. Zum Aufschluss wird innerhalb von 10 Minuten die Mikrowellenleistung auf 800 W gesteigert und diese für 10 Minuten gehalten. Die maximal zulässige Kontrolltemperatur liegt bei 210 °C. Nach Aufschluss der Proben verbleiben diese zur Abkühlung im Mikrowellengerät. Der Quarzfaserfilter wird dabei nicht rückstandslos aufgeschlossen.

Über einen vorgereinigten Glastrichter wird die Aufschlusslösung mit Wasser Tracepur® quantitativ in einen 25-ml-Messkolben überführt. Der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt. Die Probelösung wird in eine Weithalsflasche überführt und bis zur Analyse bei Raumtemperatur aufbewahrt. Bei Ausflockungen oder nicht löslichen Bestandteilen wird die Probelösung über einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Einwegspritze filtriert. Ein Teil der Probelösung wird unmittelbar vor der Analyse in ein Autosamplergefäß abgefüllt.

Liegt die Mangankonzentration des Field Blanks oberhalb des Chargenblindwertes der Filter und der Bestimmungsgrenze, wird zusätzlich ein Chargenblindwert, also ein nicht beaufschlagter Filter der gleichen Charge aus dem Labor, aufbereitet und analysiert.

Mithilfe eines Autosamplers werden die aufbereiteten Proben, der Field Blank und gegebenenfalls ein Chargenblindwert in das AAS injiziert und analysiert.

6 AAS-Arbeitsbedingungen

| | |
|------------------------|---|
| Gerät: | Atomabsorptionsspektrometer PinAAcle 900Z mit Graphitrohrfen mit Zeemannuntergrundkompensation und querbeheiztem Graphitrohr inklusive Evov-Plattform, Manganhohlkathodenlampe, Fa. PerkinElmer |
| Messwellenlänge: | 279,48 nm |
| Spektrale Spaltbreite: | 0,2 nm |
| Signalauswerte-Modus: | Peakfläche |
| Injektionsvolumen: | 20 µl Probe bzw. Kalibrierstandard + 5 µl Modifizierlösung + 5 µl Nullwertlösung |
| Inertgas: | Argon 5.0 |

Das Gerät ist zum Einbrennen der Lampe mindestens 15 Minuten vor Beginn der Messung einzuschalten.

Das Temperatur-/Zeitprogramm des Graphitrohrs ist in [Tabelle 2](#) aufgeführt.

Tab. 2 Temperatur-/Zeitprogramm des Graphitrohrs

| Programmschritt | Ofentemperatur [°C] | Temperaturrampenzeit [s] | Haltezeit [s] | Inertgasdurchfluss [ml/min] |
|-----------------|------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|
| 1 Trocknung | 120 | 1 | 30 | 250 |
| 2 Trocknung | 140 | 20 | 40 | 250 |
| 3 Pyrolyse | 1200 | 10 | 20 | 250 |
| 4 Atomisierung | 2200 | 0 | 3 | 0 |
| 5 Ausheizen | 2450 | 1 | 3 | 250 |

7 Analytische Bestimmung

Die nach [Abschnitt 5.2](#) aufbereiteten Proben und der Feldblindwert werden ebenso wie ein Reagenzienblindwert, bestehend aus Salpetersäure (65 %) und Salzsäure (30 %) im Verhältnis 2:1 (analog den Proben), die Nullwertlösung und gegebenenfalls ein Filterchargenblindwert per AAS analysiert. Dazu werden jeweils 20 µl der zu untersuchenden Lösung mit 5 µl Nullwertlösung und 5 µl Modifizierlösung in das AAS per Autosampler injiziert und mit den in [Tabelle 2](#) aufgeführten AAS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird doppelt analysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen.

Bei Mangankonzentrationen oberhalb der Kalibrierkurve werden die Probelösungen mit Wasser und Salpetersäure (65 %) so verdünnt, dass ein Säuregehalt in der Verdünnung (Messlösung) von mindestens 0,65 % zur Stabilisierung vorliegt. Durch Vorversuche kann der geeignete Verdünnungsfaktor abgeschätzt werden.

Der Nullwert wird regelmäßig über eine Messung der Nullwertlösung, spätestens alle 8 Proben analysiert und das Signal (Fläche) auf Null gesetzt.

Vor der Analyse der Probelösungen und am Ende der Sequenz wird die Kontrolllösung analysiert. Die Konzentration muss innerhalb definierter Grenzen ($\pm 10\%$) liegen, ansonsten ist die Kalibrierung zu überprüfen und die Analyse der Probelösungen zu wiederholen. Damit werden die Stabilität des Analysegerätes und die Richtigkeit der Ergebnisse geprüft. Bei großen Probenreihen empfiehlt es sich, weitere periodische Messungen der Kontrolllösung durchzuführen.

Pro Probenreihe ist ein möglicher Matrixeinfluss mindestens einmal zu überprüfen. Dazu wird mindestens eine Probe nochmals analysiert und die 5 μl Nullwertlösung durch 5 μl Mangankalibrierlösung ersetzt. Aus der Mangankonzentration der aufgestockten Probe abzüglich der Mangankonzentration der ursprünglichen Probe wird bezogen auf die aufgestockte Manganmenge (3,125 μg) die Wiederfindungsrate berechnet. Diese muss zwischen 90 und 110 % liegen, ansonsten ist von einem Matrixeffekt auszugehen. Dabei ist darauf zu achten, dass die aufgestockte Probe innerhalb der Kalibrierkurve liegt. Hat die Matrix der Probe einen wesentlichen Einfluss, ist mit der Probelösung bzw. Messlösung eine Auswertung per Standard-Additionsverfahren nötig.

8 Kalibrierung

Externe Kalibrierung:

Die Kalibrierung ist arbeitstäglich durchzuführen. Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden die gemäß [Tabelle 1](#) vom Autosampler hergestellten Kalibrierstandards samt Nullwert analysiert. Ebenso wie die Proben werden auch die Standards doppelt analysiert. Das Auswerteprogramm des AAS-Gerätes erstellt automatisch die Kalibriergerade mittels linearer Regression.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion wird die Kontrolllösung analysiert.

Standard-Additionskalibrierung:

Zur Eliminierung eines möglichen Matrixeffektes muss mit der Probe eine Standard-Additionskalibrierung erfolgen. Die Mangankonzentration der Probe sollte zwischen 5 und 12,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ liegen. Gemäß [Tabelle 3](#) ergeben sich die Kalibrierstandards durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an Mangankalibrierlösung zur Probe. Jedem Standard und jeder Probelösung werden ebenso wie bei der externen Kalibrierung 5 μl Modifierlösung per Autosampler zupipettiert. Alle Standards und Lösungen werden doppelt analysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen. Die AAS-Bedingungen bleiben unverändert. Der Betrag des Achsenabschnittes der Kalibriergeraden mit der x-Achse entspricht der Mangankonzentration der Probelösung.

Tab. 3 Pipettierschema zur Herstellung der Standard-Additions-Kalibrierstandards

| | Aufgestockte Konzentration [μg Mangan/l] | Volumen an Nullwert- lösung [μl] | Volumen an Probe- lösung [μl] | Volumen an Mangankalibrierlösung [μl] |
|------------------|--|---|--|--|
| Mangan-Nullwert | 0 | 25 | 0 | 0 |
| Probe | | 15 | 10 | 0 |
| Manganstandard 1 | 5,0 | 11 | 10 | 4 |
| Manganstandard 2 | 8,75 | 8 | 10 | 7 |
| Manganstandard 3 | 12,5 | 5 | 10 | 10 |

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Mit Hilfe des Auswerteprogramms und der linearen Kalibrierfunktion wird die Konzentration an Mangan in der Messlösung ermittelt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen, des Aufarbeitungsvolumens, des Probeluftvolumens und der Wiederfindungsrate wird daraus die Konzentration an Mangan in der Luft am Arbeitsplatz berechnet. Die Berechnung der Mangankonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt nach [Gleichung 1](#) wie folgt:

$$\rho = \frac{((C \times f_v) - C_{Blind}) \times V \times 100}{V_{Luft} \times Wf \times 1000} \quad (1)$$

Es bedeuten:

| | |
|-------------|---|
| ρ | Massenkonzentration an Mangan in der Luftprobe in mg/m ³ |
| C | Konzentration an Mangan in der Messlösung (Mittelwert) in µg/l |
| C_{Blind} | Konzentration des Field Blanks (Mittelwert) in µg/l |
| f_v | Verdünnungsfaktor |
| V | Volumen der Probelösung in Liter (hier 25 ml) |
| V_{Luft} | Probeluftvolumen in Liter |
| Wf | Wiederfindung in % |

10 Beurteilung des Verfahrens

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

10.1 Wiederholpräzision

Zur Ermittlung der Wiederholpräzision wurde an sechs Tagen je eine verdünnte Standardlösung und eine verdünnte aufbereitete Probelösung mit einer Konzentration von 9,6 µg/l analysiert. Die dabei ermittelten relativen Standardabweichungen betragen für die Standardlösung 1,6 % und für die Probelösung 3,7 %.

10.2 Wiederfindung und Vergleichspräzision

Dazu wurden zwölf Filter mit je 60 µl der Manganlösung 3 (zur Validierung 400 µg/ml) dotiert. Sechs Filter wurden gemäß [Abschnitt 5.2](#) aufbereitet. Durch die 6 weiteren wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden Laborluft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durchgesaugt. Anschließend wurden auch diese aufbereitet.

Als Referenzwerte wurden in je sechs 25-ml-Messkolben, in welche Wasser Tracepur® und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) vorgelegt wurden, 60 µl Manganlösung 3 pipettiert. Die Messkolben wurden bis zur Marke mit Wasser Tracepur® aufgefüllt, verschlossen und umgeschüttelt.

Die Referenzwerte, Filter zur Ermittlung der Überföhrungsrate (ohne Luftprobenahme) und die Filter mit Probenahme zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden um Faktor 100 verdünnt und gemäß [Abschnitt 7](#) analysiert. Die Ergebnisse der Überföhrungs- und Wiederfindungsrate mit Vergleichspräzision sind in [Tabelle 4](#) dargestellt.

Tab. 4 Überführungs- und Wiederfindungsrate mit Vergleichspräzision in %

| Dotierung Mangan pro Filter [µg] | Überführungsrate [%] | Wiederfindungsrate [%] | Vergleichspräzision [%] |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 24 | 100 | 96 | 1,1 |

Wiederfindung mit einer hohen Mangankonzentration (100 µg Mangan pro Filter):

Dazu wurden zwölf Filter mit je 100 µl Mangan-ICP-Standard (1000 mg/l) dotiert. Durch 6 Filter wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden Laborluft mit einem Volumenstrom von 3,5 l/min gesaugt. Alle Filter wurden gemäß [Abschnitt 5.2](#) aufbereitet. Die Referenzwerte wurden analog der Wiederfindung bei niedriger Konzentration allerdings mit 100 µl der Mangan-ICP-Standardlösung hergestellt.

Die Referenzwerte, Filter zur Ermittlung der Überführungsrate (ohne Luftprobenahme) und die Filter mit Probenahme zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden um Faktor 400 verdünnt und gemäß [Abschnitt 7](#) analysiert. Die Ergebnisse der Überführungs- und Wiederfindungsrate mit Vergleichspräzision sind in [Tabelle 5](#) dargestellt.

Tab. 5 Überführungs- und Wiederfindungsrate mit Vergleichspräzision in % bei hoher Konzentration

| Dotierung Mangan pro Filter [µg] | Überführungsrate [%] | Wiederfindungsrate [%] | Vergleichspräzision [%] |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 100 | 100 | 100 | 6,7 |

Für die Berechnung der Mangankonzentration in der Luft wird die Wiederfindungsrate von 96 % herangezogen.

10.3 Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Die Messunsicherheit wird unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen („bottom-up“-Verfahren) ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeiträgen der Probenahme – kombiniert aus Probeluftvolumen und Probenahmegerät (Probenahmewirkungsgrad) nach Anhang C der DIN EN ISO 21832 (DIN 2020), des Volumens der aufbereiteten Probelösung, der Verdünnung, der Wiederfindungsrate, der Lagerung und der Einflüsse auf die Messwerte, insbesondere die Streuung der Kalibriergeraden und die laborinterne Reproduzierbarkeit (Präzision).

[Tabelle 6](#) fasst alle ermittelten Unsicherheitsbeiträge zusammen, wobei teilweise zwischen hoher (12 µg Mn/l) und mittlerer Konzentration (6 µg Mn/l) unterschieden wird. Unterschieden wird bei der Messunsicherheit sowohl zwischen der einatembaren Fraktion, der alveolengängigen als auch der Probenahmedauer von 120 und 15 Minuten.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu den konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten. Durch Multiplikation mit einem Wahrscheinlichkeits-Faktor ($k=2$ für 95 % Sicherheit) erhält man die entsprechenden erweiterten Messunsicherheiten, die die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens darstellen.

Tab. 6 Bestimmung der Messunsicherheit u anhand des bottom-up-Verfahrens (Angabe in %)

| | 120 Minuten Probenahmedauer | | 15 Minuten Probenahmedauer | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| | GSP 3,5 l/min | FSP 10 l/min | GSP 10 l/min | FSP 10 l/min |
| u Probenahme | 9,1 | 11,7 | 9,4 | 11,8 |
| u Volumen Probelösung | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| u Verdünnung | 1,1 | 1,8 | 1,1 | 1,8 |
| u Wiederfindung + Lagerung | 10,1 | 3,4 | 10,1 | 3,4 |
| u Messwert hohe Konz. | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 5,6 |
| u Messwert mittlere Konz. | 5,6 | 5,6 | 4,5 | 5,6 |
| u kombiniert hohe Konz. | 14,4 | 13,1 | 14,6 | 13,3 |
| u kombiniert mittlere Konz. | 14,8 | 13,5 | 15,0 | 13,7 |
| U erweitert hohe Konz. | 29 | 26 | 29 | 27 |
| U erweitert mittlere Konz. | 30 | 27 | 30 | 27 |

Die hohe Konzentration entspricht bei einer Probenahmedauer von 120 Minuten und einem Volumenstrom von 3,5 l/min und einem Verdünnungsfaktor von 400 einer Luftkonzentration von 0,30 mg Mangan/m³. Bei 120 Minuten Probenahmedauer und einem Volumenstrom von 10 l/min und einem Verdünnungsfaktor von 100 entspricht die hohe Mangankonzentration der Messlösung einer Luftkonzentration von 0,026 mg/m³.

Bei einer Probenahmedauer von 15 Minuten und einem Volumenstrom von 10 l/min entspricht die hohe Mangankonzentration der Messlösung bei einer Verdünnung der Probelösung von 100 einer Luftkonzentration von 0,21 mg Mangan/m³.

10.4 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN 32645 (DIN 2008) nach der Leerwertmethode aus 6 analysierten Filterblindwerten zweier Chargen ermittelt. Diese beträgt 0,68 µg Mangan/l in der Probelösung bzw. 13,6 pg absolut im Graphitrohr.

Die relativen Bestimmungsgrenzen betragen für ein Probeluftvolumen von 1200 Litern 0,000015 mg/m³, für ein Probeluftvolumen von 420 Litern 0,000040 mg/m³ und bei 150 l Probeluftvolumen 0,00012 mg/m³.

Anmerkung: Die Bestimmungsgrenze ermittelt nach der Kalibriergeradenmethode (im Konzentrationsbereich der Kalibrierstandards zwischen 1,25 und 12,5 µg/l) liegt mit 0,66 µg/l in vergleichbarer Höhe wie die Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode.

10.5 Lagerfähigkeit

Analog der Wiederfindung [Abschnitt 10.2](#) wurden 8 Filter mit je 24 µg Mangan dotiert. Die Filter wurden 21 Tage bei Raumtemperatur in der Filterkassette gelagert, anschließend aufbereitet, verdünnt und analysiert. Der Lagerverlust beträgt 8 %. Danach ist die Lagerstabilität der Quarzfaserfilter über 3 Wochen bei Raumtemperatur überprüft und gegeben.

Die Lagerfähigkeit von beaufschlagten Membranfiltern ist über mehr als 4 Wochen gewährleistet und sollte auch auf Quarzfaserfilter übertragen werden können.

Zusätzlich wurden zwei aufbereitete verdünnte Probelösungen, eine der Wiederfindungsversuche und eine der Lagerversuche, nach 56 bzw. 41 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur erneut analysiert. Die Lösungen waren beide stabil.

Eine Lagerfähigkeit der aufbereiteten Probelösungen mit einer Konzentration von ca. 9,5 µg Mangan/l ist über 56 Tage gegeben.

10.6 Selektivität

Die Selektivität des Messverfahrens hängt wesentlich von der Wahl der Wellenlänge und dementsprechend von spektralen Störungen ab. Spektrale Störungen entstehen zumeist durch Emissionslinien von Interferenzen und Molekülen in der Probenmatrix.

Durch die Verdünnung der Probelösung können mögliche nicht spektrale Interferenzen und Matrixeffekte reduziert werden. Auch durch die Zeemannkorrektur können Interferenzen effektiv beseitigt werden. Mögliche Matrixeffekte können zudem durch eine Kalibrierung mit der Probelösung per Standard-Additionsverfahren eliminiert werden.

Eine Differenzierung der Manganverbindungen ist nicht möglich.

Neben Quarzfaserfilter können auch Membranfilter verwendet werden.

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Mangan und anorganischen Manganverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen der derzeit gültigen AGW von 0,2 mg/m³ E und 0,02 mg/m³ A. Das Messverfahren ist auch geeignet, um die Einhaltung der Kurzzeitwerte zu überprüfen.

12 Anhang: Richtigkeit mittels Vergleichsmessung und Ringversuch

Im Rahmen eines Ringversuchs (Pitzke et al. 2019), 2017 vom IFA organisiert und von Mitgliedern der DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ durchgeführt, wurde das hier beschriebene Mikrowellendruckaufschlusssystem mit dem offenen Aufschluss verglichen. Dabei wurden zwei Schleifstäube eingewogen, aufbereitet und analysiert. Der Mangengehalt des Staubs lag mit dem offenen Aufschluss bei durchschnittlich 0,24 Massen% bzw. 0,20 % mit einer relativen Standardabweichung von 5,6 und 2,4 % bei 6 beteiligten Laboren. Mit dem beschriebenen Messverfahren wurde eine Konzentration von 0,26 % bzw. 0,22 % ermittelt. Die Vergleichbarkeit für Mangan zwischen dem beschriebenen Mikrowellendruckaufschluss und dem offenen Aufschluss ist danach gegeben.

2013 und 2015 wurden 2 Metall-beaufschlagte Filter im Rahmen von Ringversuchen der Fa. Sigma-Aldrich (RTC AIR2013-2 und AIR2015-2) untersucht. Die beaufschlagte Manganmenge lag bei 87 bzw. 156 µg. Die ermittelten Konzentrationen betragen 82 und 143 µg. Der geforderte z-score kleiner 2 war danach mit 0,7 und 0,8 unterschritten und der Ringversuch bestanden. Damit ist die Richtigkeit der Methode bestätigt.

Literatur

- 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) (2019) MAK- und BAT-Werte-Liste 2019. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 55. Wiley-VCH, Weinheim. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527826155>
- 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>
- Hartwig A (Hrsg) (2011) Mangan und seine anorganischen Verbindungen. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 50. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim. Auch erhältlich unter DOI: <https://doi.org/10.1002/3527600418.mb743996d0050>
- 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>
- Riediger G (2001) Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub). IFA-Arbeitsmappe – Sachgruppe 6 – IFA-Probenahmegeräte und Probenahmeverfahren (3010). DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung) (Hrsg). Erich Schmidt-Verlag, Berlin. https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/IFA-AM_3010, abgerufen am 08 Okt 2020
- Siekmann H (1998) Geräte zur Probenahme der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub). IFA-Arbeitsmappe – Sachgruppe 6 – IFA-Probenahmegeräte und Probenahmeverfahren (3020). DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung) (Hrsg). Erich Schmidt-Verlag, Berlin. https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/IFA-AM_3020, abgerufen am 08 Okt 2020