

Platin – Bestimmung von Platin in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Luftanalysen-Methode

A. Woznica¹
R. Hebisch^{2,*}
P. Möller³
K. Pitzke³
A. Hartwig^{4,*}
MAK Commission^{5,*}

Keywords

Platin; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Atomabsorptionsspektrometrie; GF-AAS; Mikrowellendruckaufschluss; Quarzfaserfilter

- ¹ Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund
- ² Leitung 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
- ³ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin
- ⁴ Vorsitz 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 determination of platinum in the inhalable particle fraction in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid Occupational Exposure Limit Value (OELV) in Germany of 1 mg/m³ in the inhalable particle fraction.

Sampling is performed by drawing a defined volume of air through a quartz fibre filter using a suitable pump and sampling head. The flow rate is set to 10 l/min at a sampling period of 2 h. The platinum particles deposited on the filter are 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. The limit of quantification is 15 µg/l and 30 µg/m³ for a sampling volume of 1200 l and a sampling period of 2 h. The mean recovery is 95% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.1 to 2 mg/m³ is 25–29% for the inhalable particle fraction.

Citation Note:

Woznica A, Hebisch R, Möller P, Pitzke K, Hartwig A, MAK Commission. Platin – Bestimmung von Platin in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2022 Jun;7(2):Doc036. https://doi.org/10.34865/am744006d7_2or

Manuskript abgeschlossen:
12 Okt 2021

Publikationsdatum:
29 Jun 2022

Lizenz: Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).



Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

1 Kenndaten des Verfahrens

Wiederholpräzision für Kontrolllösungen:	Standardabweichung (rel.): $s = 1,9-3,2\%$ bei einer Konzentration von 2,4 mg/l, 24 mg/l und 48 mg/l
Wiederholpräzision für Probelösungen:	Standardabweichung (rel.): $s = 2,0-5,6\%$ bei einer Konzentration von 2,4 mg/l, 24 mg/l und 48 mg/l
Vergleichpräzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 0,9-4,3\%$ bei einer Dotierung von 0,12 mg Pt/Filter, 1,2 mg Pt/Filter bzw. 2,4 mg Pt/Filter
Erweiterte Messunsicherheit:	25–29 % für die einatembare Fraktion im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 mg/m ³
Bestimmungsgrenze:	15 µg/l 30 µg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 1200 l, 50 ml Probevolumen und einer Probenahmedauer von 2 h
Wiederfindung:	$\eta = 0,99$ (bei 0,12 mg Pt/Filter); $\eta = 0,95$ (bei 1,2 mg Pt/Filter) und $\eta = 0,91$ (bei 2,4 mg Pt/Filter)
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 2 h Probeluftvolumen: 1200 l

2 Stoffbeschreibung

Platin [7440-06-4]

Platin ist ein chemisches Element mit dem Elementsymbol Pt, der Ordnungszahl 78 und einer relativen Atommasse von 195,09 u. Es besitzt eine hohe Dichte (21,45 g/cm³) und ist ein kostbares, schmiedbares, dehnbares, grau-weißes Übergangsmetall mit einem Schmelzpunkt von 1772 °C und einem Siedepunkt von 4350 °C.

Platin ist ein Edelmetall hoher Korrosionsbeständigkeit, wenig reaktiv und wird oft in seiner metallischen Form vorgefunden. Wegen seiner Seltenheit (Platz 76 in der Häufigkeitsliste der Elemente) werden jährlich nur geringe Mengen gewonnen (Statista Research Department 2022). Es wird zur Herstellung von Schmuckwaren, Fahrzeugkatalysatoren, Laborgeräten, Zahnimplantaten und Kontaktwerkstoffen verwendet.

Für Tätigkeiten mit Platin als Metall in einatembarer Form liegt der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) bei 1 mg/m³ (E). Es ist kein Kurzzeitwert festgelegt. Daher sind Überschreitungen um das Achtfache für 15 Minuten, d. h. 8 mg/m³ zulässig (AGS 2016). Für Tätigkeiten mit Platinverbindungen mit sensibilisierender Potenz (halogenierte Platinverbindungen) gibt es derzeit keine Grenzwerte oder Beurteilungsmaßstäbe.

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung von Platinstäuben in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGWs von 1 mg/m³ E (AGS 2021).

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen von 10 l/min mit einer durchflussstabilisierten Pumpe durch einen Quarzfaserfilter gesaugt. Das im GSP-Probenahmekopf auf dem Filter als einatembare Staubfraktion abgeschiedene Platin wird nach Säureaufschluss per Mikrowellendruckaufschlusssystem mit GF-AAS bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer externen Mehrpunktkalibrierung, wobei die Platinkonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrationsprogramm ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

Alle Glasgeräte sind vor ihrer Verwendung mit verdünnter Salpetersäure (etwa 3%) und Reinstwasser von Metallspuren zu befreien.

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, Volumenstrom 10,0 l/min (z. B. SG10-2, Fa. GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik mbH, 40880 Ratingen)
- Personengetragener Probenahmekopf für die einatembare Fraktion (GSP) mit Ansaugkegel für 10 l/min (z. B. Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Filterkassetten mit Metallstützgitter und Deckel mit einem Durchmesser von 37 mm für den Probenahmekopf GSP (z. B. Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm (z. B. MN QF-10, Fa. Macherey-Nagel GmbH und Co. KG, 52355 Düren)
- Durchflussmesser (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI Incorporated, 52068 Aachen)
- Vakuum-Exsikkator aus Borosilikatglas zur Lagerung

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Mikrowellendruckaufschlusssystem mit Aufschlussgefäßen und Verschlüssen aus PTFE (z. B. MarsXpress, Fa. CEM GmbH, 47475 Kamp-Lintfort)
- Graphit-Heizblock mit Steuereinheit für 48 Positionen à 50 ml (z. B. DigiPREP[®] MS, Fa. S-prep GmbH, 88662 Überlingen)
- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik und Autosampler (z. B. ZEE nit 700P, Fa. Analytik Jena GmbH, 07745 Jena)
- querbeheiztes Graphitrohr mit Plattform (z. B. Fa. Analytik Jena GmbH, 07745 Jena)
- Platin-Hohlkathodenlampe (z. B. Fa. Analytik Jena GmbH, 07745 Jena)
- Reinstwasseranlage (z. B. Millipore-Q-Gradient[®] mit Elix[®] 3UV, Fa. Merck Chemicals, 64293 Darmstadt)
- Variable Kolbenhubpipetten 10 µl–100 µl, 100 µl–1000 µl und 250 µl–2500 µl (z. B. Reference 2[®], Fa. Eppendorf AG, 22366 Hamburg)
- Flaschenaufsatz-Dispenser 1 ml–10 ml (z. B. Dispensette S[®] analog, Fa. BRAND GmbH & Co. KG, 97877 Wertheim)
- Analysenwaage (z. B. XPE-20S Delta Range[®], Fa. Mettler-Toledo GmbH, 35396 Gießen)
- Chromafil[®]-Spritzenvorsatzfilter RC, Porengröße 0,45 µm, Ø 25 mm (z. B. Fa. Carl Roth GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe)

- Einmalspritzen 5 ml aus Polyethylen mit Luer-Lock Anschluss
- Einmal-Aufschluss-Gefäß 50 ml und Zubehör aus Polyethylen (z. B. DigiTube®, Fa. S-prep GmbH, 88662 Überlingen)
- Messkolben 1000 ml (z. B. Fa. BRAND GmbH & Co. KG, 97877 Wertheim)
- Keramikpinzette
- Autosamplergefäße und Pasteur-Pipetten 7 ml graduiert aus Polyethylen

4.2 Chemikalien

- Platin Pulver 99,999 % 1 g (z. B. Fa. Acros Organics; 2440 Geel, Belgien, Best.-Nr. 193710010)
- Platin-Standardlösung 100 ml, 1000 mg Pt/l in 2 M Salzsäure (aus H_2PtCl_6) (z. B. Certipur® Standard für die AAS, Supelco®, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Best.-Nr. 1.70219.0100)
- Platin-Standardlösung 50 ml, 10 000 µg Pt/ml in 20%iger Salzsäure (z. B. Specpure® Standard für die ICP, Fa. Thermo Fisher (Kandel) GmbH, 76185 Karlsruhe, Best.-Nr. 14397)
- Salpetersäure (65 %) 1 l, Suprapur® (z. B. Fa. Merck KGaA, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00441)
- Salzsäure (30 %) 1 l, Suprapur® (z. B. Fa. Merck KGaA, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00318)
- Reinstwasser, $p \geq 18 M\Omega \times cm$ bei 25 °C
- Argon 5.0 (Reinheit mindestens 99,999 %)

4.3 Dotierlösungen zur Validierung

Platin-Dotierlösung 1: (10 000 µg/ml):

Die Platin-Standardlösung 10 000 µg/ml wird als Dotierlösung 1 unverdünnt eingesetzt.

Platin-Dotierlösung 2: (20 000 µg/ml):

1000 ± 15 mg des Platinpulvers (99,999 %) werden in einem 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß eingewogen und mit 6 ml Salpetersäure (65 %) und 18 ml Salzsäure (30 %) im DigiPREP® MS Graphit-Heizblock rückstandslos aufgeschlossen. Das hierbei verwendete Heizprogramm ist in [Tabelle 1](#) aufgeführt. Nach Abkühlung der Aufschlusslösung wird das Aufschluss-Gefäß mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Tab. 1 Heizprogramm des DigiPREP® MS Graphit-Heizblocks

Heizprogramm	Stufe 1	Stufe 2
Heizrate	15 min	15 min
Haltezeit	5 min	20 min
Zieltemperatur	50 °C	100 °C

4.4 Kalibrierstandards

Nullwertlösung 1 (Salpetersäurelösung 0,5 %): zur Verdünnung der Proben- und Kontrolllösungen bzw. als Spüllösung des Autosamplers

In einen 1000-ml-Messkolben, in dem ca. 500 ml Reinstwasser vorgelegt sind, werden ca. 7,5 ml Salpetersäure (65 %) pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Nullwertlösung 2 (Salpetersäurelösung 1%): zur Stabilisierung der Kalibrier- und Kontrolllösungen

In einen 1000-ml-Messkolben, in dem ca. 500 ml Reinstwasser vorgelegt sind, werden ca. 15 ml Salpetersäure (65%) pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Platin-Arbeitslösung 1: 1000 µg/l

In ein 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß, in dem ca. 30 ml Nullwertlösung 2 vorgelegt sind, werden 0,05 ml der Platin-Standardlösung (1000 mg/l) pipettiert. Danach wird das Aufschluss-Gefäß mit Nullwertlösung 2 bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Platin-Arbeitslösung 2: 100 µg/l

In ein 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß, in dem ca. 30 ml Nullwertlösung 2 vorgelegt sind, werden 5,0 ml der Platin-Arbeitslösung 1 pipettiert. Danach wird das Aufschluss-Gefäß mit Nullwertlösung 2 bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Kalibrierstandards:

Aus den beiden Platin-Arbeitslösungen und der Nullwertlösung 1 werden die acht Kalibrierstandards vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema in [Tabelle 2](#) hergestellt.

Tab. 2 Pipettierschema Autosampler zur Herstellung der acht Kalibrierstandards

Kalibrierstandards	Arbeitslösung	Konzentration [µg Platin/l]	Volumen Nullwertlösung 1 [µl]	Volumen Platin-Kalibrierlösung [µl]
Pt-Nullwert		0	20	0
Pt-Standard 1	2	30	14	6
Pt-Standard 2	2	40	12	8
Pt-Standard 3	2	60	8	12
Pt-Standard 4	2	100	0	20
Pt-Standard 5	1	300	14	6
Pt-Standard 6	1	500	10	10
Pt-Standard 7	1	750	5	15
Pt-Standard 8	1	1000	0	20

4.5 Kontrolllösungen (QC-Standards)

Die Kontrolllösungen werden durch Verdünnungen der Platin-Dotierlösung 1 (10 000 µg/ml) wie folgt hergestellt:

Platin-Kontrolllösung 1 (2,4 mg/l):

In ein 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß, in dem ca. 30 ml Nullwertlösung 2 vorgelegt sind, werden 12 µl der Platin-Dotierlösung 1 (10 000 µg/ml) pipettiert. Danach wird das Aufschluss-Gefäß mit Nullwertlösung 2 bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Platin-Kontrolllösung 2 (24 mg/l):

In ein 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß, in dem ca. 30 ml Nullwertlösung 2 vorgelegt sind, werden 120 µl der Platin-Dotierlösung 1 (10 000 µg/ml) pipettiert. Danach wird das Aufschluss-Gefäß mit Nullwertlösung 2 bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Platin-Kontrolllösung 3 (48 mg/l):

In ein 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß, in dem ca. 30 ml Nullwertlösung 2 vorgelegt sind, werden 240 µl der Platin-

Dotierlösung 1 (10 000 µg/ml) pipettiert. Danach wird das Aufschluss-Gefäß mit Nullwertlösung 2 bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Die Deckel der Filterkassette werden abgenommen und ein Quarzfaserfilter ($\varnothing = 37$ mm) mit Stützsieb in das GSP-Probenahmesystem mit Ansaugkegel für 10 l/min eingelegt. Anschließend wird ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1200 l.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird die Probe verworfen und die Messung wiederholt gemäß DIN EN ISO 13137 (DIN 2014). Die Filterkassette mit dem beaufschlagten Filter wird mit dem dafür vorgesehenen Deckel verschlossen und zur Analyse ins Labor transportiert. Die Lagerung der Luftproben bis zur Analyse kann bei Raumtemperatur im Exsikkator aus Borosilikatglas erfolgen.

Zu jeder Probenserie ist mindestens 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 gehandhabt, gelagert, aufbereitet und analysiert.

5.2 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Filter wird mit einer Keramik-Pinzette vorsichtig aus der Filterkassette entnommen, in ein PTFE-Aufschlussgefäß überführt und mit 3 ml Salpetersäure (65%) und 9 ml Salzsäure (30%) versetzt.

Das PTFE-Aufschlussgefäß wird mit einem Stützmantel versehen und mit einem Deckel verschlossen. Analog wird der Field Blank aufbereitet. Die Aufschlussgefäße mit den Proben werden gleichmäßig im Probenteller des Mikrowellen-druckaufschlussgerätes verteilt.

Zum Aufschluss wird innerhalb von 25 Minuten die Mikrowellenleistung auf 1500 W gesteigert und diese für 15 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.

Die Aufschlusslösung samt dem nicht aufgeschlossenen Quarzfaserfilter wird vorsichtig in ein 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäß überführt. Danach wird das Gefäß mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Die Probelösung wird bis zur Analyse bei Raumtemperatur aufbewahrt. Ein Teil der Probelösung wird unmittelbar vor der Analyse über einen Spritzenvorsatzfilter in ein Autosamplergefäß filtriert.

Liegt die Platinkonzentration des Field Blanks oberhalb des Chargenblindwertes der Filter, ist dieser anhand eines nicht beaufschlagten Filters der gleichen Charge aus dem Labor zu überprüfen.

Mithilfe eines Autosamplers werden die aufbereiteten Proben verdünnt (Faktor 50), der Field Blank und gegebenenfalls ein Chargenblindwert injiziert und analysiert.

6 AAS Arbeitsbedingungen

Gerät:	Atomabsorptionsspektrometer ZEEnit 700P mit Graphitrohrtechnik und Zeeman-Untergrundkompensation (Fa. Analytik Jena GmbH)
Graphitrohr:	querbeheiztes Graphitrohr inklusive Plattform (Fa. Analytik Jena GmbH)
Hohlkathoden-Lampe:	Platin
Messwellenlänge:	265,9 nm
Spektrale Spaltbreite:	0,2 nm
Signalauswerte-Modus:	Peakfläche
Injektionsvolumen Autosampler:	20 µl
Verdünnung Autosampler:	Faktor 50 für Proben- und Kontrolllösungen
Spül-/Verdünnungslösung:	Nullwertlösung 1 (Salpetersäure 0,5 %)
Inertgas:	Argon 5.0

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

Das Temperatur-/Zeitprogramm des Graphitrohrfens ist in [Tabelle 3](#) aufgeführt.

Tab. 3 Temperatur-/Zeitprogramm

Programmschritt	Ofentemperatur [°C]	Rampe [°C/s]	Haltezeit [s]	Spülgas
1 Trocknung	85	6	20	Max
2 Trocknung	95	3	25	Max
3 Trocknung	110	5	10	Max
3 Pyrolyse	350	50	20	Max
4 Pyrolyse	1200	300	10	Max
5 Autozero	1200	0	6	Stopp
6 Atomisierung	2200	1500	8	Stopp
7 Ausheizen	2450	500	4	Max

7 Analytische Bestimmung

Die nach [Abschnitt 5.2](#) aufbereiteten Proben und der Field Blank, die Nullwertlösung 2 (Salpetersäure 1%), die Kontrolllösungen und gegebenenfalls ein Filterchargenblindwert werden mittels AAS analysiert. Dazu werden jeweils die zu untersuchenden Lösungen vorab vom Autosampler um den Faktor 50 mit Nullwertlösung 1 (Salpetersäure 0,5%) in einem separaten Autosampler-Vial verdünnt und anschließend 20 µl der verdünnten Lösung in das Graphitrohr injiziert und mit den in [Abschnitt 6](#) beschriebenen AAS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird zweifach analysiert und der daraus berechnete Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen.

Vor und nach dem Sequenzverlauf erfolgt das Ausheizen des Graphitrohrs, sowie ein durch die Software durchgeführter Nullabgleich. Um Kontaminationen aus der vorangegangenen Messung zu entfernen, wird zusätzlich nach der Kalibrierung und der Probensequenz ein weiterer Reinigungsschritt durch Ausheizen eingefügt. Am Anfang und am Ende der Probensequenz werden die Kontrolllösungen gemäß [Abschnitt 4.5](#) zur Überprüfung der Kalibrierfunktion analysiert. Bei großen Probenserien empfiehlt es sich Kontrolllösungen nach jeweils 15 Probenmessungen zur Qualitätskontrolle anzuhängen.

8 Kalibrierung

Externe Kalibrierung:

Die Kalibrierung ist arbeitstäglich durchzuführen. Die nach [Abschnitt 4.4](#) hergestellten Platin-Arbeitslösungen mit einer Konzentration von 100 $\mu\text{g/l}$ und 1000 $\mu\text{g/l}$ werden vom Autosampler entsprechend dem Schema in [Tabelle 2](#) mittels Nullwertlösung 1 (Salpetersäurelösung 0,5 %) im Konzentrationsbereich 30 bis 1000 $\mu\text{g/l}$ zu den acht Kalibrierstandards verdünnt. Ebenso wie die Proben werden auch die Kalibrierstandards doppelt analysiert.

Wie in [Abbildung 1](#) dargestellt, ist die Kalibrierfunktion unter den gewählten Arbeitsbedingungen linear. Das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergerade muss innerhalb definierter Grenzen ($R^2 > 0,99$) liegen, ansonsten ist die Kalibrierung zu überprüfen und ggf. zu wiederholen. Durch Auswertung von Kalibrierpunkten und Leerwerten liefert die vom Hersteller installierte Auswertesoftware in der Regel direkt die Lösungskonzentrationen der Proben in $\mu\text{g/l}$.

Liegt der Messwert oberhalb des Kalibrierbereichs, so ist die Analyse eines entsprechend verdünnten Aliquots anzuschließen.

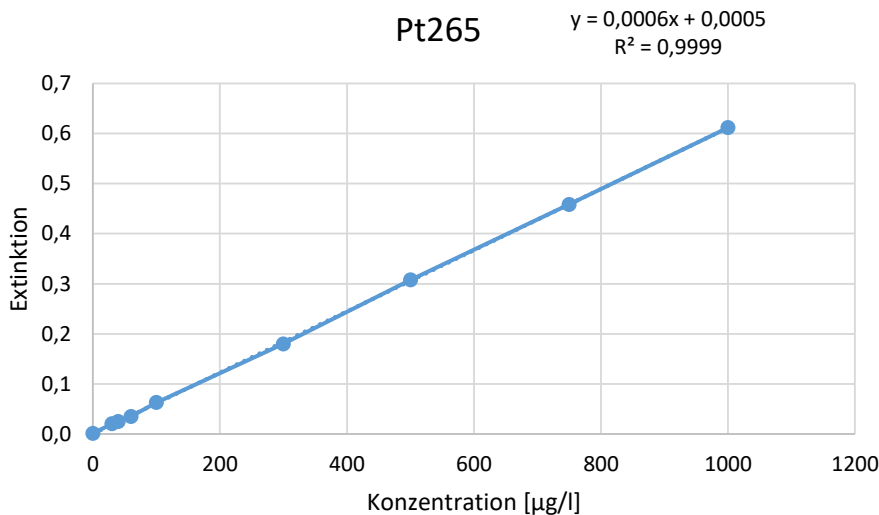


Abb. 1 Kalibrierfunktion von Platin im Arbeitsbereich 30 $\mu\text{g/l}$ bis 1000 $\mu\text{g/l}$

9 Berechnung des Analyseergebnisses

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

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

Es bedeuten:

ρ	Massenkonzentration an Platin in der Luftprobe in mg/m^3
C	Konzentration an Platin in der Messlösung (Mittelwert) in $\mu\text{g}/\text{l}$
C_{Blind}	Konzentration des Field Blanks (Mittelwert) in $\mu\text{g}/\text{l}$
f_v	Verdünnungsfaktor (hier 50)
V	Volumen der Probelösung in l (hier 0,05)
V_{Luft}	Probeluftvolumen in Liter
Wf	Wiederfindung in %

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 (DIN 2021), DIN EN ISO 21832 (DIN 2020) und DIN 32645 (DIN 2008) ermittelt.

10.1 Wiederholpräzision

Zur Ermittlung der Wiederholpräzision wurden an sechs Tagen je drei unabhängige Kontrolllösungen gemäß [Abschnitt 4.5](#) und drei unabhängige Probelösungen (Dotierung der Filter erfolgte analog zur [Tabelle 5](#)) mit einer Konzentration von 2,4 mg/l , 24 mg/l und 48 mg/l gemäß [Abschnitt 5.2](#) aufbereitet und analysiert. Die dabei ermittelten relativen Standardabweichungen sind in der [Tabelle 4](#) dargestellt.

Tab. 4 Ermittlung der Wiederholpräzision

Konzentration [mg Platin/l]	relative Standardabweichung Kontrolllösung [%]	relative Standardabweichung Probelösung [%]
2,4	3,2	5,6
24	2,3	2,0
48	1,9	2,5

10.2 Wiederfindung und Vergleichspräzision

Zur Ermittlung der Wiederfindung und der Vergleichspräzision wurden bei drei vorgegebenen Konzentrationen je zwölf Filter mit einem definierten Volumen der Platin-Dotierlösung 1 (10 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) oder 2 (20 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) aus [Abschnitt 4.3](#) gemäß [Tabelle 5](#) dotiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Jeweils sechs dieser Filter einer Serie wurden gemäß [Abschnitt 5.2](#) zur Ermittlung der Überföhrungsrate ohne Probenahme aufbereitet. Durch die sechs weiteren wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden Laborluft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durchgesaugt. Anschließend wurden auch diese aufbereitet (siehe [Abschnitt 5.2](#)) und analysiert.

Tab. 5 Probenzusammensetzung für die Ermittlung der Überföhrungsrate (ohne Probenahme) und der Wiederfindung (mit Probenahme)

Dotierung Platin pro Filter [mg]	Platinkonzentration in der Luft [mg/m^3]	Anzahl	Dotierlösung 1 (10 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) [μl]	Dotierlösung 2 (20 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) [μl]
0,12	0,1	6	12	–
1,20	1	6	–	60
2,40	2	6	–	120

Als Qualitätskontrollproben (QC-Proben) wurden in sechs 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäße, die mit ca. 30 ml Nullwertlösung 2 vorgelegt waren, vorgegebene Volumina der Platin-Dotierlösung 1 oder 2 gemäß [Tabelle 6](#) pipettiert. Die Aufschlussgefäße wurden bis zur Marke mit Nullwertlösung 2 aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt. Für die komplette Validierung wurden ausschließlich 50-ml-Einmal-Aufschluss-Gefäße (DigiTube®) vom Hersteller SPC-Science verwendet. Diese Gefäße erfüllen die Anforderungen der ASTM Klasse „A“ bezgl. der Volumengenauigkeit.

Tab. 6 Probenzusammensetzung der Qualitätskontrollproben für die Ermittlung der Wiederfindung

Platin in QC-Proben [mg]	Anzahl	Dotierlösung 1 [µl]	Dotierlösung 2 [µl]
0,12	6	12	–
1,20	6	–	60
2,40	6	–	120

Alle Proben (dotierte Filter und Qualitätskontrollproben) wurden um den Faktor 50 mittels Autosampler verdünnt und gemäß [Abschnitt 7](#) analysiert. Die Ergebnisse der Überführungsrate und Wiederfindung mit Vergleichspräzision sind in [Tabelle 7](#) dargestellt.

Tab. 7 Überführungsrate und Wiederfindung mit Vergleichspräzision

Dotierung Platin pro Filter [mg]	Überführungsrate [%]	Wiederfindung [%]	Vergleichspräzision [%]
0,12	98	99	4,3
1,20	98	95	1,5
2,40	96	91	0,9

Für die Berechnung der Platinkonzentration in der Luft wird die mittlere Wiederfindungsrate von 95 % herangezogen.

10.3 Erweiterte Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Die erweiterte Messunsicherheit wird unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen („bottom-up“-Verfahren) ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analysenergebnisses 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 Wiederfindung, der Lagerung und der Einflüsse auf die Messwerte, insbesondere die Streuung der Kalibriergeraden und die laborinterne Reproduzierbarkeit (Präzision).

[Tabelle 8](#) fasst alle ermittelten Unsicherheitsbeiträge für die drei untersuchten Konzentrationen zusammen.

Unter Berücksichtigung einer Probenahmedauer von 120 Minuten und eines Volumenstroms von 10 l/min (GSP) ergibt sich eine Gesamtmessunsicherheit für die Probennahme der einatembaren Fraktion mit Transport und Lagerung von 9,31 %.

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. 8 Bestimmung der erweiterten konzentrationsabhängigen Messunsicherheit u anhand des bottom-up-Verfahrens

	2 × AGW	1 × AGW	0,1 × AGW
Platinkonzentration der Messlösung [mg/l] ^{a)}	0,960	0,480	0,048
Platinkonzentration in der Luft [mg/m ³]	2	1	0,1
Unsicherheit Probenahme, Transport und Lagerung, u _s [%]	9,31		
Unsicherheit in Zusammenhang mit der Wiederfindung, u _{ab} [%]	3,4	3,4	7,6
Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Variabilität, u _{av} [%]	7,8		
Erweiterte Messunsicherheit, u [%]	25,2	25,2	28,7

a) Konzentration nach Verdünnung der Messlösung mittels Autosampler um Faktor 50

10.4 Bestimmungsgrenze

Da die Filter keine Platinblindwerte aufwiesen, wurde die absolute Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN 32645 (DIN 2008) nach der Kalibriergeradenmethode aus einer äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung im unteren Konzentrationsbereich von 5,0 bis 50 µg Pt/l ermittelt. Dazu wurden zwei Platin-Stammlösungen mit einer Konzentration von 100 µg/l (A) und 10 µg/l (B) hergestellt und vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema in [Tabelle 9](#) zu den zehn Kalibrierstandards verdünnt.

Die Kalibrierstandards und die Nullwertwertlösung 1 wurden gemäß den in [Abschnitt 6](#) beschriebenen AAS-Bedingungen analysiert und eine lineare Kalibrierfunktion erstellt.

Tab. 9 Kalibrierstandards externe Kalibrierung zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Kalibrierstandards	Platin-Stammlösung	Konzentration [µg Platin/l]	Volumen Nullwertlösung 1 [µl]	Volumen Platin-Stammlösung [µl]
Pt-Nullwert		0	20	0
Pt-Standard 1	B	5	10	10
Pt-Standard 2	B	10	0	20
Pt-Standard 3	A	15	17	3
Pt-Standard 4	A	20	16	4
Pt-Standard 5	A	25	15	5
Pt-Standard 6	A	30	14	6
Pt-Standard 7	A	35	13	7
Pt-Standard 8	A	40	12	8
Pt-Standard 9	A	45	11	9
Pt-Standard 10	A	50	10	10

Die Bestimmungsgrenze liegt bei 15 µg/l. Daraus lässt sich eine relative Bestimmungsgrenze von 31,3 µg/m³ für ein Probeluftvolumen von 1,2 m³, ein Aufschlussvolumen von 50 ml und die Probenverdünnung um Faktor 50 ableiten. Für eine fünfzehnminütige Probenahme unter gleichen Bedingungen entspricht dies 250 µg/m³.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ermöglicht bei einer weiteren Absenkung des AGWs, dass ohne Verdünnung bei der ermittelten Bestimmungsgrenze von 15 µg/l tatsächlich 0,75 µg Pt/Filter und 0,63 µg Pt/m³ für ein Probeluftvolumen von 1,2 m³ und ein Aufschlussvolumen von 50 ml bestimmt werden kann.

10.5 Lagerfähigkeit

Zur Überprüfung der Lagerfähigkeit wurden drei unabhängige Quarzfaserfilter mit je 0,12 mg, 1,2 mg und 2,4 mg Platin gemäß [Abschnitt 10.2](#) und [Tabelle 5](#) dotiert. Die Filter wurden < 4 Stunden, 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen und 4 Wochen bei Raumtemperatur im Exsikkator gelagert, gemäß [Abschnitt 5](#) aufbereitet und analysiert.

Nach 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur wurden für Platin die mittleren Wiederfindungen von 98,4 %, 94,7 % und 94,3 % der Filterbelegungen von 0,12 mg, 1,2 mg bzw. 2,4 mg ermittelt. Die belegten Filter sind somit bei Raumtemperatur im Exsikkator vier Wochen lagerfähig.

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.

Sowohl Matrixeffekte als auch nicht spektrale Interferenzen wurden durch den hohen Verdünnungsfaktor von 50 der Probelösung und den Einsatz der Untergrundkompensation mittels Zeeman-Korrektur nicht beobachtet.

Mögliche – bei anderen Probezusammensetzungen – auftretende Matrixeffekte können erforderlichenfalls durch Anwendung des Standard-Additionsverfahren berücksichtigt werden.

10.7 Vergleich mit einem offenen Aufschlussverfahren

Der hier beschriebene Mikrowellendruckaufschluss wurde mit einem offenen Aufschlussverfahren im DigiPREP® MS Graphit-Heizblock verglichen. Dafür wurden analog zum Mikrowellendruckaufschluss die gleiche Aufschlussmatrix (3 ml Salpetersäure 65 % und 9 ml Salzsäure 30 %) und zwei unterschiedlich konzentrierte Aufschlusslösungen (24 mg Pt/l und 48 mg Pt/l) verwendet.

Der offene Säureaufschluss wurde gemäß dem im [Abschnitt 4.3](#) beschriebenen Heizprogramm durchgeführt. Die Ergebnisse in [Tabelle 10](#) zeigen, dass eine Vergleichbarkeit der beiden Aufschlussverfahren besteht.

Tab. 10 Vergleich der zwei Aufschlussvarianten

	Offenes Aufschlussverfahren		Mikrowellendruckaufschluss	
	Wiederfindung [%]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindung [%]	relative Standardabweichung [%]
Platinkonzentration der Aufschlusslösung 24 mg/l	99	0,9	98	1,2
Platinkonzentration der Aufschlusslösung 48 mg/l	96	1,5	98	0,6

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Platin in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGWs von 1 mg/m³ E. Das Messverfahren ist auch zur Überprüfung einer achtfachen Überschreitung des AGW für 15 Minuten geeignet.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ermöglicht bei einer weiteren Absenkung des AGWs, dass ohne Verdünnung bei der ermittelten Bestimmungsgrenze von 15 µg/l tatsächlich 0,75 µg Pt/Filter und 0,63 µg Pt/m³ bestimmt werden kann (siehe [Abschnitt 10.4](#)).

Alternativ ist der Einsatz eines Membranfilters, z. B. Cellulosenitrat, möglich.

Alle Filterchargen sollten vor Einsatz überprüft werden.

Bei hoher Probenlast ist eine starke Abnutzung des Graphitrohrs zu beobachten, daher sollte das Graphitrohr regelmäßig ausgetauscht werden.

Anmerkungen

Interessenkonflikte

Die in der Kommission etablierten Regelungen und Maßnahmen zur Vermeidung von Interessenkonflikten (www.dfg.de/mak/interessenkonflikte) stellen sicher, dass die Inhalte und Schlussfolgerungen der Publikation ausschließlich wissenschaftliche Aspekte berücksichtigen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2016) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402). Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-402.pdf?__blob=publicationFile&v=4, abgerufen am 11 Nov 2020
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2021) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=18, abgerufen am 31 Mrz 2021
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth. <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. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/2024922>
- 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. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3157765>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021) DIN EN 482:2021-05. Workplace exposure – Procedures for the determination of the concentration of chemical agents – Basic performance requirements; English translation of German version EN 482:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- Statista Research Department (2022) Minenproduktion von Platin nach den wichtigsten Ländern in den Jahren 2020 und 2021. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/194141/umfrage/minenproduktion-von-platin-nach-laendern>, abgerufen am 11 Apr 2022