

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

Luftanalysen-Methode

Keywords

Germanium; Luftanalysen; Analysemethoden; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma; einatembare Partikel; ICP-MS; Membranfilter; Mikrowellengestützter Druckaufschluss

K. Pitzke¹

C. Wippich¹

A. Woznica²

R. Hebisch^{3,*}

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

- ¹ Methodenentwicklung, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin
- ² Methodenprüfung, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund
- ³ 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
- 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

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

Citation Note:

Pitzke K, Wippich C, Woznica A, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Germanium – Bestimmung von Germanium und seinen nichtflüchtigen, anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2023 Dec;8(4):Doc086. https://doi.org/10.34865/am744056d8_4or

Manuskript abgeschlossen:
22 Mrz 2023

Publikationsdatum:
20 Dez 2023

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



Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of germanium [7440-56-4] and its non-volatile compounds in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice of the currently valid Occupational Exposure Limit Value (OELV) in Germany of 0.85 mg/m³ as germanium in the inhalable dust fraction. For sampling, a defined volume of air is drawn through a membrane filter (cellulose nitrate). The flow rate is 10 l/min and sampling duration is 2 hours. Germanium is digested with a mixture of hydrofluoric and nitric acid in a microwave-assisted pressure digestion. The samples are subsequently analysed using mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). The quantitative determination is based on a calibration function. The limit of quantification is 0.004 µg/m³ for an air sample volume of 1200 l and 20 ml digestion volume. The mean recovery is 97.2% for germanium and 97.9% for germanium dioxide. The expanded uncertainty for the validation range of 0.085 to 1.7 mg/m³ is 35.7 to 24.4%.

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

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 1,6\text{--}5,0\%$ Erweiterte Messunsicherheit: $U = 24,4\text{--}35,7\%$ in einem Bereich von $0,004\text{--}1,7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $n = 8$
Bestimmungsgrenze:	$0,004\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und einer Probenahmedauer von 2 h
Wiederfindung:	$\eta = 94,7\text{--}99,3\%$
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 2 h Probeluftvolumen: 1200 l Volumenstrom: 10 l/min Für Kurzzeitmessungen: 15 min; 10 l/min

2 Stoffbeschreibung

Germanium [440-56-4]

Germanium ist ein hellgraues, sprödes und als Pulver entzündliches Hauptgruppenelement, mit dem Elementsymbol Ge (relative Atommasse: 72,59 u, Schmelzpunkt: $947,4\text{ }^\circ\text{C}$, Siedepunkt: $2830\text{ }^\circ\text{C}$, Dichte: $5,323\ \text{g}/\text{cm}^3$).

Germanium zählt zu den Halbmetallen und steht in der 4. Periode und 4. Hauptgruppe des Periodensystems. Es wird hauptsächlich während der Verarbeitung von Zink oder Blei-Zink-Kupfer-Erzen gewonnen (Swennen et al. 2000). Es ist ein Halbleiterelement und wird elementar hauptsächlich für Infraroptiken und bei der Herstellung von Photodetektoren verwendet. Germaniumdioxid wird hauptsächlich als Katalysator zur Produktion von Polyester und synthetischen Textilfasern verwendet (Roels und Buchet 2001; Scoyer und Wolf 1997, S. 1505–1524).

Über die Toxizität von Germanium bei Inhalation gibt es nur begrenzte Informationen. Zu akuten Toxizität am Menschen liegen keine Daten vor. Bei wiederholter Belastung durch Germanium am Arbeitsplatz konnte kein Zusammenhang zwischen Nieren-, Leber- oder Atemwegserkrankungen und der aktuellen Germaniumexposition sowie einer klinischen Untersuchung der Lungenfunktion festgestellt werden (AGS 2018).

Für Germanium und Germaniumdioxid wurden ein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von $0,85\ \text{mg}/\text{m}^3$ in der einatembaren Fraktion (E) und ein Überschreitungsfaktor von 2 festgelegt (AGS 2023). Einen MAK-Wert gibt es derzeit nicht (DFG 2023).

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die simultane Bestimmung von Germanium und nichtflüchtigen, anorganischen Germaniumverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des derzeit gültigen AGW von $0,85\ \text{mg}/\text{m}^3$ E. Auch die Einhaltung des Kurzzeitwertes kann überprüft werden.

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Membranfilter (Cellulosenitrat) gesaugt. Das auf dem Filter abgeschiedene Germanium wird nach Säureaufschluss mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden, wobei der Quotient aus den Germaniumkonzentrationen der Kalibrierstandards und dem internen Standard Yttrium gegen die ermittelten Intensitäten 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 entsprechend den Anforderungen nach DIN EN ISO 13137 (DIN 2023) (z. B. SG10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- GSP-10 personengetragener Probenahmekopf (z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- PGP Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm (z. B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Membranfilter, Ø 37 mm, Porenweite 8,0 µm, Cellulosenitrat. Metallgehalte chargenabhängig überprüft (z. B. Cellulosenitrat-Membranfilter, Fa. Sartorius AG, 37079 Göttingen (oder vergleichbare Qualität))
- Stützgitter, 37 mm (z. B. Fa. Metaq GmbH, 42115 Wuppertal)
- Gasmengenzähler oder Durchflussmesser (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen)

Für die Probenvorbereitung:

- Gerät zur Durchführung eines mikrowellenunterstützten Druckaufschlusses mit Temperatur-/Drucküberwachung (z. B. ultraCLAVE, Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme GmbH, 88299 Leutkirch im Allgäu)
- Probenbehälter mit losen Deckeln aus Polytetrafluorethylen (PTFE) für den mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (z. B. Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme GmbH, 88299 Leutkirch im Allgäu)
- 500-ml-Flasche aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit Dispenser aus PTFE
- PTFE-Racks für die Probenbehälter des mikrowellenunterstützten Druckaufschlusssystems (z. B. für bis zu 40 Proben, Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme GmbH, 88299 Leutkirch im Allgäu)
- Einweg-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (PP) mit Schraubverschluss, graduiert, Nennvolumen 15 ml, 50 ml (z. B. Fa. Greiner AG, Kremsmünster, Österreich)
- 500-ml-Gefäß aus PFA mit PTFE-Dispenser
- 500-ml-Spritzflasche aus PFA mit Spritzverschluss aus PP
- Messzylinder aus PFA, max. Nennvolumina 100 und 500 ml
- Keramikpinzetten
- Elektronische Präzisionswaage, geeignet für Einwaagen im Bereich von 3 bis 10 mg

Für die analytische Bestimmung:

- Quadrupol-ICP-Massenspektrometer mit Kollisionsreaktionszelle und automatischem Probengeber (z. B. ICP-MS NexION 350D, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau)

- Konzentrischer PFA-Zerstäuber (z. B. Apex-ST PFA MicroFlow, Durchfluss 100–200 µl/min, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau)
- Konzentrische Scott-Zerstäuberkammer aus PFA (z. B. Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau)
- Gefäße für Standardlösungen, Kalibrierstandards und Proben für die ICP-MS
- PP-Gefäße mit Schraubdeckel (blindwertgetestet), graduiert, 0,5-ml-Teilung, max. Volumen 15 ml, für den automatischen Probengeber
- Gefäße, z. B. aus PP zur Bevorratung der Spülflüssigkeit für den Autosampler (5 l)
- Gefäße, z. B. aus PFA zur Bevorratung der Verdünnungslösung (2 l) oder aus PP zur Bevorratung von Spülflüssigkeit für den Autosampler (5 l) oder aus PFA zur Bevorratung von Laufmittel für die ICP-MS (500 ml)
- Direktverdrängendes Dispensersystem zur präzisen und sequenzautomatisierten Dosierung von internem Standard und zum Auffüllen mit Verdünnungslösung (z. B. Microlab 600, Fa. Hamilton Bonaduz AG, Schweiz)
- Verschiedene verstellbare Kolbenhubpipetten zum Abdecken eines Volumenbereichs von 10 µl bis 5 ml, luftpolsterverdrängend für wässrige Lösungen und Suspensionen wasserähnlicher Dichte und Viskosität (z. B. Fa. Socorex Isba S.A., Ecublens, Schweiz)
- Reinstwasseranlage mit Umkehrosiose zur Bereitung von Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C), zur Reduzierung des allgemeinen Metallgehalts, insbesondere zur Herstellung von bor- und alkaliarmem Wasser (z. B. Milli-Q, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)

4.2 Chemikalien

- Salpetersäure, 65 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert (z. B. Suprapur, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Salpetersäure, ca. 67–69 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert (J.T.Baker INSTRANALYZED Plus für die Spurenanalytik von Metallen, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte)
- Flusssäure, 40 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert (z. B. Suprapur, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Yttrium-ICP-Standard, 1000 µg/ml, Y_2O_3 in 5 % HNO_3 (z. B. Specpure rückführbar auf SRM von NIST, Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte)
- Lutetium-ICP-Standard, 1000 µg/ml, Lu_2O_3 in 2–3 % HNO_3 (z. B. Certipur rückführbar auf SRM von NIST, Fa. Merck KGaA, 64293, Darmstadt) *nicht zwingend erforderlich, siehe Anmerkung*
- Scandium-ICP-Standard, 1000 µg/ml, Sc_2O_3 in 7 % HNO_3 (z. B. Certipur rückführbar auf SRM von NIST, Fa. Merck KGaA, 64293, Darmstadt) *nicht zwingend erforderlich, siehe Anmerkung*
- Tellur-ICP-Standardlösung, 1000 µg/ml, Te in 5 % HNO_3 (z. B. Specpure rückführbar auf SRM von NIST, Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte) *nicht zwingend erforderlich, siehe Anmerkung*
- Germanium-ICP-Standardlösung, 1000 µg/ml, Ge in 5 % HNO_3 /tr. HF (z. B. Specpure, Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte)
- Germanium-ICP-Standardlösung, 10 000 µg/ml, Ge in 5 % HNO_3 /tr. HF (z. B. Specpure, Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte)
- Germanium-Pulver (≤ 100 mesh), 99,999 % (z. B. Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte)
- Germaniumdioxid-Pulver, > 99 % (z. B. Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- B-, Ge-, Mo-, Nb-, P-, Re-, S-, Si-, Ta-, Ti-, W- und Zr-Multiementstandard (MES 5), 10 µg/ml, in H_2O tr. HF/tr. HNO_3 (z. B. TruQ ms Multi-element Calibration Standard 5, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau, Art.-Nr.: N9300235)

- Sb-, Hf-, Nb-, Ta-, Sn-, W-, Ge-, Mo-, Si-, Te-, Ti- und Zr-Multiementstandard (71B), 10 µg/ml, in 3 % HNO₃/tr. HF (z. B. IV-ICPMS-71B rückführbar auf SRM von NIST, Fa. Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA)
- Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C)
- Argon 5.0

Anmerkung:

Bei dieser Methode dient Yttrium als interner Standard. Bei der Methodenentwicklung wurde ein mehrere Elemente enthaltender interner Standard (Yttrium, Lutetium, Scandium und Tellur) eingesetzt, der für Routinemessungen verschiedenartiger Proben verwendet werden kann. Lutetium, Scandium und Tellur sind für die Germaniumbestimmung nicht erforderlich, haben jedoch auch keinen negativen Einfluss auf die Messergebnisse für Germanium.

4.3 Lösungen

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

Säureaufschlussgemisch: (65 % HNO₃, 40 % HF, 10 : 1 (V/V)):

Das Gemisch wird vor der Dosierung zur Probe nicht separat angesetzt.

In das PTFE-Gefäß, das für den Mikrowellendruckaufschluss verwendet wird (siehe [Abschnitt 4.1](#)), werden mit einem Dispenser vorsichtig 9 ml 65%ige Salpetersäure und 0,9 ml 40%ige Flußsäure pipettiert.

Verdünnungslösung: (0,67–0,69 % HNO₃ in Wasser): zur Verdünnung und Stabilisierung von Proben und Standards
In einem 2-l-PFA-Gefäß werden 1,5 l Reinstwasser vorgelegt, 20 ml 67- bis 69%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 2 l aufgefüllt.

Laufmittel: (0,67–0,69 % HNO₃ in Wasser): für das Quadrupol-ICP-Massenspektrometer
In einem 500-ml-PFA-Gefäß werden 400 ml Reinstwasser vorgelegt, 5 ml 67- bis 69%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 500 ml aufgefüllt.

Spüllösung: (0,65 % HNO₃ in Wasser): für den automatischen Probengeber/Leitungen des Quadrupol-ICP-Massenspektrometers

In einem 5-l-PP-Gefäß werden 4 l Reinstwasser vorgelegt, anschließend 50 ml 65%ige Salpetersäure zugegeben und mit Reinstwasser auf 5 l aufgefüllt.

Stammlösungen Kalibrierung: (100 µg/l und 1 µg/l in 0,67–0,69 % HNO₃):

In ein 15-ml-Zentrifugenröhrchen werden 100 µl des Multielementstandards (MES 5) pipettiert und mithilfe des Dispensersystems mit Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt. Die Stammlösung wird nachfolgend als „Zwischenverdünnung 1 MES 5“ (ZV 1 MES 5) bezeichnet. Die Konzentration der Elemente in ZV 1 MES 5 beträgt 100 µg/l.

Aus dieser Zwischenverdünnung werden ebenfalls 100 µl in ein weiteres Zentrifugenröhrchen pipettiert und erneut mit Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt. Diese Stammlösung wird nachfolgend als „Zwischenverdünnung 2 MES 5“ (ZV 2 MES 5) bezeichnet. Die Konzentration der Elemente in ZV 2 MES 5 beträgt 1 µg/l.

Stammlösung Qualitätskontrolle: (100 µg/l in 0,67–0,69 % HNO₃):

In ein 15-ml-Zentrifugenröhrchen werden 100 µl des Multielementstandards (71B) pipettiert und mit Hilfe eines Dispensers mit der Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt. Die Stammlösung wird als „Zwischenverdünnung 71B“ (ZV 71B) bezeichnet. Die Konzentration der Stammlösung beträgt 100 µg/l.

Zwischenverdünnung Einzelementstandard Germanium: (1000 mg/l):

In ein 15-ml-Zentrifugenröhrchen werden 1 ml des Einzelementstandards Ge mit einer Ausgangskonzentration von 10 000 µg/ml pipettiert und mit 9 ml Verdünnungslösung versetzt.

4.4 Kalibrier- und Kontrollstandards

Interne Standardlösung: (400 µg Y/l in Wasser):

Interne Standards sollten so gewählt werden, dass sie kein Bestandteil der Proben sind.

Zur Herstellung der internen Standardlösung werden 0,2 ml der Yttrium-ICP-Standardlösung in einen 500-ml-Messkolben aus PTFE pipettiert und mit Verdünnungslösung bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Soll ein interner Standard zusätzlich mit Scandium, Tellur und Lutetium verwendet werden, so werden ebenfalls 0,4 ml des Sc-Standards (0,8 mg/l), 0,75 ml des Te-Standards (1,5 mg/l) und 0,1 ml des Lu-Standards (0,2 mg/l) für die Herstellung der internen Standardlösung eingesetzt.

In alle Lösungen, einschließlich Kalibrierstandards, Laborblindproben, Qualitätskontroll- und Probenlösungen, werden 0,1 ml der internen Standardlösung zudosiert (auf 10 ml). Dies entspricht einer Yttriumkonzentration von 4 µg/l.

Kalibrierstandards:

Ausgehend von den Stammlösungen Kalibrierung mit den Konzentrationen 100 µg/l (ZV 1 MES 5) und 1 µg/l (ZV 2 MES 5) werden die Kalibrierstandards hergestellt. Dabei werden die in [Tabelle 1](#) angegebenen Volumina der Stammlösungen und der internen Standardlösung in ein 15-ml-PP-Gefäß pipettiert und mithilfe eines Dispensers mit Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt. Eine Matrixanpassung der Kalibrierung für Germanium und seine Verbindungen ist nicht erforderlich. Der analytische Arbeitsbereich wird durch die Kalibrierung von 0,05 bis 10 µg/l definiert.

Tab. 1 Herstellung von Kalibrierstandards

Kalibrierstandard	Volumen ZV 1 MES 5 [µl]	Volumen ZV 2 MES 5 [µl]	interne Standardlösung [µl]	Konzentration Germanium [µg/l]
1	–	500	100	0,05
2	10	–	100	0,1
3	50	–	100	0,5
4	100	–	100	1
5	500	–	100	5
6	1000	–	100	10

Kontrollstandards:

Die Qualitätskontrolle erfolgt innerhalb eines Analysenlaufs und wird mithilfe kommerziell erhältlicher Lösungen (siehe [Abschnitt 4.2](#)) durchgeführt. Ziel ist es, die Richtigkeit der Kalibrierstandards und die zeitliche Stabilität über die gesamte Messdauer zu prüfen.

Ausgehend von der Stammlösung Qualitätskontrolle (siehe [Abschnitt 4.3](#)) mit einer Konzentration von 100 µg/l werden Qualitätskontrollstandards hergestellt. Dabei werden die in [Tabelle 2](#) angegebenen Volumina in ein 15-ml-PP-Gefäß pipettiert und mithilfe eines Dispensers mit Verdünnungslösung auf 10 ml (siehe [Abschnitt 4.3](#)) aufgefüllt.

Tab. 2 Herstellung der Qualitätskontrollstandards

Konzentration der Kontrollstandards [µg/l]	Volumen ZV 71B [µl]	Volumen interne Standardlösung [µl]
0,1	10	100
1	100	100
10	1000	100

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

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

Der Membranfilter (Cellulosenitrat) wird in den Sammelkopf (GSP) eingesetzt und mit einer Pumpe verbunden. Mithilfe der durchflussstabilisierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durch den Membranfilter gesaugt. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt mindestens zwei Stunden (AGS 2010); sie kann bei Bedarf auf bis zu acht Stunden ausgedehnt werden. Bei einer Probenahme von zwei Stunden 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 größer als ± 5 %, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen (DIN 2023).

Anschließend wird der beaufschlagte Probenträger dem Sammelkopf entnommen, mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und zur Analyse möglichst erschütterungsarm zum Labor transportiert.

5.2 Probenaufbereitung

Die Proben werden mithilfe eines mikrowellenunterstützten Druckaufschlusses unter Verwendung von Flusssäure und Salpetersäure aufgeschlossen. Aufgrund der Verwendung von Flusssäure sollte der Aufschluss in Kunststoffgefäßen durchgeführt werden.

Für den mikrowellenunterstützten Druckaufschluss werden die beaufschlagten Filter mit einer Keramikpinzette in die zugehörigen PTFE-Gefäße überführt und mit 9 ml 67- bis 69%iger Salpetersäure (siehe [Abschnitt 4.2](#)) und 0,9 ml 40%iger Flusssäure versetzt. Die Gefäße werden mit zugehörigen PTFE-Deckeln verschlossen und für 60 Minuten bei 240 °C (Druck ca. 60 bar) aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird die Aufschlusslösung vorsichtig in ein graduiertes 50-ml-Zentrifugenröhrchen (siehe [Abschnitt 4.1](#)) überführt und mit hochreinem Wasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C) auf 20 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Lösung für die ICP-Analyse vorbereitet.

Zur Herstellung der Probenverdünnungen für die quantitative Analyse wird in geeigneten graduierten 15-ml-PP-Gefäßen eine aliquote Menge der aufgeschlossenen Probe vorgelegt, 100 µl der internen Standardlösung (400 µg Y/ml, siehe [Abschnitt 4.4](#)) mittels Dispensersystem hinzugefügt und ebenfalls über das Dispensersystem mit der Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt.

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

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät: Quadrupol-ICP-Massenspektrometer, NexION 350D, PerkinElmer LAS GmbH

Plasmaparameter: optimiert auf robuste Plasmapbedingungen bei prinzipiell unbekanntnen Proben/Matrices (CeO/Ce ≤ 1,5 %; Ce⁺⁺/Ce ≤ 1,5 %) RF Power: 1550 W

Zerstäuber: Apex-ST PFA MicroFlow, 100–200 µl/min

Zerstäuberkammer: PFA-Scott-Zerstäuberkammer

Injektor:	Quarz, 2,0 mm Innendurchmesser	
Spüllösung:	4,95 l Reinstwasser mit 50 ml 65%iger HNO ₃	
Laufmittel:	495 ml Reinstwasser mit 5 ml 67–69%iger HNO ₃	
Flussrate:	Probelösung:	0,4 ml/min
	Trärgas:	1,07 l/min
	Hilfsgas:	1,2 l/min
	Zerstäubergasfluss:	15 l/min
Detektor:	Sekundärelektronenvervielfacher (SEV); Zweistufendetektor „Dual Stage“	
Isotop:	Germanium 72 amu	
Messmodi:	Standard	
Interferenzminimierung:	Isobar:	nicht erforderlich
	Interferenzkorrektur:	nicht erforderlich
	Polyatomar:	nicht erforderlich
Interner Standard, Isotop:	Yttrium 89 amu	
Messlösungen:	Ein Aliquot der Probelösung wird mindestens 1 : 10 (V/V) verdünnt und analog den Kalibrierstandards mit interner Standardlösung versetzt (siehe Abschnitt 4.3). 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 Autosamplers wird die aufgearbeitete, verdünnte Probe in das ICP-Massenspektrometer kontinuierlich injiziert (0,4 ml/min) und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert.

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die in [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierstandards verwendet.

Die Kalibrierstandards werden ebenfalls in das ICP-Massenspektrometer injiziert und wie die Probelösungen analysiert. Der Quotient aus den Signalintensität des Germaniumpeaks (A_{Ge}) und des internen Standards Yttrium (A_Y) wird gegen die Germaniumkonzentration der Kalibrierstandards aufgetragen. Die Kalibrierfunktion ist über die untersuchten Konzentrationsbereiche (0,05–10 µg/l) linear.

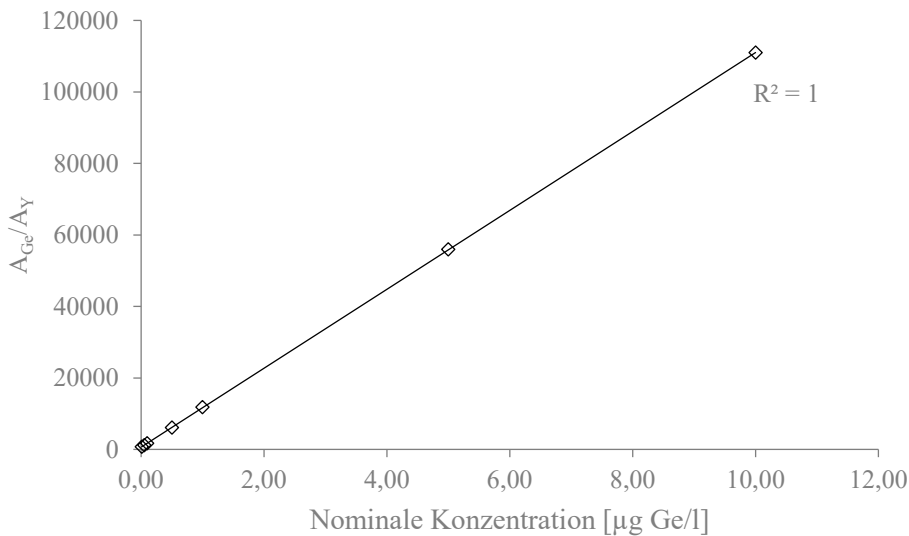


Abb. 1 Lineare Kalibrierfunktion für Germanium im Bereich 0,05–10 µg/l

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion sind zu Beginn und am Ende jeder Messreihe Kontrollproben zu analysieren. Die Kalibrierung ist arbeitstäglich neu zu erstellen.

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Metallkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mithilfe der von der Datenauswerteeinheit berechneten Konzentration an Germanium gegen den internen Standard in der Messlösung. Die Datenauswerteeinheit verwendet dazu die berechnete Kalibrierfunktion. Aus den Germaniumkonzentrationen wird unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an Germanium in der Luft im Arbeitsbereich berechnet (analog weitere Metalle). Die Luftkonzentration 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 der Substanz in der Luftprobe in mg/m³ bezogen auf t_a und p_a

ρ_0 Massenkonzentration der Substanz in mg/m³ bezogen auf 20 °C und 1013 hPa

c Konzentration an Germanium in der Messlösung in µg/l

c_{Blind} Konzentration des Blindwertes (Mittelwert) in µg/l

f_v Verdünnungsfaktor

V Volumen der Probelösung in l

V_{Luft} Probeluftvolumen in m³ (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer)

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der Normen DIN EN 482 (DIN 2021) und DIN EN ISO 21832 (DIN 2020) ermittelt. Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden nach DIN 32645 (DIN 2008) bestimmt. Die Berechnung der Messunsicherheit erfolgt mit der Software QMSys GUM Professional (Qualisyst o.J.).

10.1 Präzision und Wiederfindung

Im Rahmen der Wiederfindungsversuche wurde die Vergleichspräzision über den Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) der untersuchten Konzentrationen für Germanium und Germaniumdioxid ermittelt (siehe [Tabelle 4](#)). Als Probenahmeparameter wurden hierfür eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min angenommen und die Konzentration in einem Probenaufschlussvolumen von 20 ml bestimmt. Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe zur Wiederfindung des Gesamtverfahrens möglich. Die analytische Präzision wurde nicht ermittelt, da in allen Fällen für die Vergleichspräzision ein Variationskoeffizient $\leq 5\%$ erhalten wurde.

Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit einer zertifizierten Reinsubstanz (Germanium 99,999 %, siehe [Abschnitt 4.2](#)) und einer zertifizierten Metallverbindung (Germaniumdioxid, wasserfrei, siehe [Abschnitt 4.2](#)) überprüft. Zur Abdeckung des Mindestmessbereichs wurden Germaniumkonzentrationen von 0,085 mg/m³, 0,85 mg/m³ und 1,7 mg/m³ berücksichtigt. Zur Absicherung der Bestimmungsgrenze und des analytischen Arbeitsbereichs wurden zudem Wiederfindungsversuche im Bereich der ermittelten Bestimmungsgrenze durchgeführt (siehe [Tabelle 3](#)). Zusätzlich zur Wiederfindung wurde in diesem Versuch der Variationskoeffizient jeder Konzentration als Maß für die Vergleichspräzision berechnet.

Zur Bestimmung der Wiederfindung mittels mikrowellenunterstützten Druckaufschluss wurden zwischen 6 und 14 mg der in [Tabelle 3](#) aufgeführten Substanzen auf Cellulosenitratfilter eingewogen (n = 8). Die belegten Filter wurden mit 9 ml Salpetersäure (65 %) und 0,9 ml Flusssäure (40 %) versetzt und den in [Abschnitt 5.1](#) aufgeführten Bedingungen des mikrowellenunterstützten Druckaufschlusses unterzogen. Die aufgeschlossenen Proben wurden nach dem Abkühlen in 50-ml-Zentrifugenröhrchen überführt und mit Reinstwasser auf 20 ml aufgefüllt. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren visuell partikelfrei.

Von den so erhaltenen acht Referenzlösungen wurden jeweils zwei Zwischenverdünnungen mit errechneten Konzentrationen von 200 µg/l und 10 µg/l hergestellt. Das Verdünnungsschema ist für jede der acht Referenzlösungen unterschiedlich, da eine exakte Einwaage der Massen nicht möglich ist. Zum Erstellen der ersten Zwischenverdünnung (200 µg/l) wurden zwischen 21 und 52 µl der Stammlösung entnommen und mit der Verdünnungslösung auf 50 ml aufgefüllt. Für die zweite Zwischenverdünnung (10 µg/l) wurden aus der ersten Zwischenverdünnung 500 µl entnommen und auf 10 ml aufgefüllt. Die erste Zwischenverdünnung (200 µg/l) wurde verwendet, um mit Hilfe von drei weiteren Verdünnungsschritten je Probe die Wiederfindung innerhalb des Mindestmessbereichs zu bestimmen, während die zweite Zwischenverdünnung (10 µg/l) eingesetzt wurde, um niedrigere Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze des Verfahrens über einen weiteren Verdünnungsschritt abzusichern.

Zusätzlich zu den Wiederfindungsproben wurden zwei unbeaufschlagte Filter (Leerfilter) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen und für eine Blindwertkorrektur verwendet (siehe [Abschnitt 9](#)).

Die quantitative Analyse ergab eine mittlere Wiederfindung für Germanium mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahren von 96,6 % und für Germanium aus Germaniumdioxid von 97,9 %.

Tab. 3 Variationskoeffizienten der Vergleichspräzision von Germanium und Germaniumdioxid aus den Wiederfindungsversuchen für n = 8 Bestimmungen je Konzentration

Geprüfte Substanz	Konzentration der verwendeten Zwischenverdünnung [µg Ge/l]	Beaufschlagte Masse an Ge auf dem Filter ^{a)} [mg]	Konzentration Ge ^{b)} [mg/m ³]	Variationskoeffizient [%]	Wiederfindung [%]
Ge	10	0,004	0,000004	4,8	97,8
Ge	200	0,1	0,085	3,2	94,7
Ge	200	1,0	0,85	2,0	96,4
Ge	200	2,0	1,7	2,7	97,3
GeO ₂	10	0,004	0,000004	1,8	97,8
GeO ₂	200	0,1	0,085	5,0	96,9
GeO ₂	200	1,0	0,85	3,0	97,6
GeO ₂	200	2,0	1,7	1,6	99,3

a) Die Massen wurden nicht direkt eingewogen, sondern ergeben sich durch die Rückrechnung unter Berücksichtigung der Verdünnungsschritte und dem Aufschlussvolumen.

b) Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min und einem Aufschlussvolumen von 20 ml.

10.2 Erweiterte Messunsicherheit

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

Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für **einatembare** Stäube nach Annex C der Norm DIN EN ISO 21832 bestimmt (DIN 2020). Wenn mithilfe des vorliegenden Verfahrens der Germaniumanteil in der **alveolengängigen** Staubfraktion ermittelt werden soll, müssen für die Messunsicherheitsbetrachtung die abweichenden Messunsicherheitsbeiträge der Probenahme der alveolengängigen Staubfraktion berücksichtigt werden (DIN 2020).

Die Unsicherheitskomponenten der Analyse umfassen die gesamte analytische Aufbereitung inklusive Aufschluss, Verdünnung, Kalibration, Wiederfindung und Präzision. Die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten der Analyse für dieses Verfahren wurden mit der Software QMSys GUM Professional (Qualisyst o.J.) ermittelt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ erhält man die in **Tabelle 4** angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren für die geprüften Germaniumkonzentrationen bei einem Volumenstrom von 10 l/min und einer Probenahmedauer von zwei Stunden.

Tab. 4 Erweiterte Messunsicherheit U

Geprüfte Substanz	Geprüfte Konzentration [mg/m ³]	Erweiterte Messunsicherheit [%]
Ge	0,085	35,7
Ge	0,85	24,7
Ge	1,7	24,4

10.3 Einfluss der Luftfeuchte

Übersteigt die relative Luftfeuchtigkeit 50 % und liegen am Arbeitsplatz Arbeitsstoffe in gelöster Form vor (Tröpfchenaerosole), so wird empfohlen, zwei Quarzfaserfilter in einer Filterkassette als Probenträger einzusetzen.

10.4 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze durch die in Norm DIN 32645 (DIN 2008) angegebene Formel mit der Leerwertmethode auf der Basis von Laborblindproben ermittelt.

Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren (siehe [Abschnitt 5.2](#)) unterzogen. Nach der Analyse wird die Signal-Standardabweichung und der Signal-Mittelwert, der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Analytblindwerte aller Laborblindproben und die analytische Bestimmungsgrenze x_{BG} entsprechend DIN 32645 ermittelt (siehe [Gleichung 2](#)). Dazu ist zusätzlich die Steigung der Kalibrierung notwendig.

$$x_{BG} \approx 10 \times \frac{s_L}{b} \quad (2)$$

Es bedeuten:

x_{BG} Bestimmungsgrenze in $\mu\text{g/l}$

s_L Standardabweichung der Mehrfachbestimmung des Leerwertes

b Steigung der Kalibrierfunktion, mit der auch im Routinebetrieb gearbeitet wird

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens wurde mithilfe von [Gleichung 3](#) ermittelt:

$$c_L = f_{st} \times f_v \times \frac{V_A}{V_{Luft}} \times x_{XB} \quad (3)$$

Es bedeuten:

c_L Bestimmungsgrenze in der Luft in mg/m^3

f_{st} Umrechnungsfaktor (stöchiometrischer Faktor)

f_v Verdünnungsfaktor

V_A Aufschlussvolumen der Probe in ml

V_{Luft} Probeluftvolumen in m^3

10.5 Lagerfähigkeit

Um die Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger zu überprüfen, wurden Filter mit Germanium in Konzentrationen vom 0,1- bis 2-Fachen des derzeit gültigen AGW dotiert.

Pro Konzentration und Lagertag wurden zur Abdeckung der unteren Konzentration je drei Probenträger mit der Zwischenverdünnung Einzelementstandard Germanium (siehe [Abschnitt 4.3](#)) dotiert. Zur Abdeckung der oberen Konzentration wurden je drei Probenträger direkt mit dem Germanium Einzelementstandard (10 000 $\mu\text{g/ml}$, siehe [Abschnitt 4.2](#)) dotiert. Alle Probenträger wurden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend im Abzug gelagert. Bei zwei Messtagen pro Woche werden diese aufgearbeitet und analysiert. Dabei gilt der Tag nach der Dotierung als Lagertag 1.

Mit Germanium im Bereich von 0,085 mg/m³ bis 1,7 mg/m³ beaufschlagte Filter sind bis zu vier Wochen stabil. Falls der AGW für Germanium abgesenkt wird, müssen zusätzliche Lagerversuche in der Nähe der Bestimmungsgrenze vorgenommen werden, um auch die Lagerstabilität bei geringeren Konzentrationen sicherzustellen.

Tab. 5 Vergleichsmessungen für Lagerung von mit Germanium dotierten Filtern mit den Konzentrationen des 0,1- und 2-Fachen des derzeit gültigen AGW

Lagerdauer [Tage]	Volumen Dotierlösung [μ l]	Geprüfte Konzentrationen [mg/m ³]	Mittlere Wiederfindung [%]
32	100	0,085	100,9
32	200	1,7	101,9

10.6 Selektivität

Isobare Interferenzen sollten möglichst durch die Auswahl alternativer Isotope vermieden werden. Polyatomare Interferenzen können durch robuste Plasmabedingungen (Oxidrate und Rate an doppelt geladenen Ionen $\leq 2\%$) sowie den Einsatz der beschriebenen Kollisionszelltechnik und anschließende kinetische Energiediskriminierung sehr gut reduziert werden.

Hohe Konzentrationen anderer Elemente und Verbindungen in grundsätzlich unbekanntem Proben können nichtsdestotrotz Interferenzen hervorrufen. Messergebnisse müssen also grundsätzlich auf mögliche Interferenzen geprüft werden (z. B. durch Messung mehrerer Isotope und Modi). Gegebenenfalls ist ein geeigneter Verdünnungsschritt zur Erzielung eines validen Ergebnisses anzuwenden.

Zur Bestimmung von Germanium und seinen Verbindungen mit dem vorliegenden Verfahren wurde ein Isotop (Ge 72 amu) ausgewählt, das keine isobaren Interferenzen aufweist. Es sind Störungen von Germanium durch hohe Konzentrationen von doppelt geladenen ⁷¹Ga⁺⁺-Ionen zu berücksichtigen. Isotope dieses Metalls sollten mindestens als Monitor-Ionen erfasst werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Messung von Germanium im Standardmodus (d. h. unter Anwesenheit von ArCl) unkritisch ist und somit auf eine Messung im KED-Modus (kinetic energy discrimination) verzichtet werden kann. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine Matrixanpassung der Kalibration ebenfalls nicht notwendig ist.

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Germanium und seinen nichtflüchtigen, anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von 0,85 mg/m³ in der einatembaren Staubfraktion. Da erfahrungsgemäß an Arbeitsplätzen Germanium in niedrigeren Konzentrationen vorliegt, wurde die Kalibration an geringere Konzentrationen angepasst (in den Bereichen 0,05–10 μ g/l bzw. 0,008–1,7 μ g/m³). Zusätzlich sind durch die Wiederfindungsversuche an der Bestimmungsgrenze Messergebnisse dieses Verfahrens auch bei niedrigeren Konzentrationen abgesichert. Lediglich die Lagerung mit Dotierung in der Nähe der Bestimmungsgrenze sollte überprüft werden, falls Probenträger nicht umgehend bearbeitet werden können. Im Bedarfsfall müssen Proben mit höheren Konzentrationen in diesen Konzentrationsbereich verdünnt werden. Das Messverfahren ist auch geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

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) (2010) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402). Ermitteln und Beurteilen der Gefährdung 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=1, abgerufen am 25 Mai 2023
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2018) Begründung zu Germanium und Germaniumdioxid in TRGS 900. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/900/900-germanium.pdf?__blob=publicationFile&v=1, abgerufen am 25 Mai 2023
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2023) 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=3, abgerufen am 01 Mai 2022
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2023) MAK- und BAT-Werte-Liste 2023. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 59. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2023_deu
- 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 (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. Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 482:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2023) DIN EN ISO 13137:2023-01. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2022); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2022. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3365024>
- Qualisyst (o.J.) QMSys GUM Professional. Version 4.10 Gabrovo: Qualisyst Ltd.
- Roels HA, Buchet J-P (2001) Determination of germanium in urine and its usefulness for biomonitoring of inhalation exposure to inorganic germanium in the occupational setting. *J Environ Monit* 3(1): 67–73. <https://doi.org/10.1039/B007132N>
- Scoyer HA, Wolf H-U (1997) Part eight: scattered metals, 34 germanium. In: Habashi F, Hrsg. Handbook of extractive metallurgy. Band 2. Weinheim: Wiley-VCH. S. 1505–1524
- Swennen B, Mallants A, Roels HA, Buchet JP, Bernard A, Lauwerys RR, Lison D (2000) Epidemiological survey of workers exposed to inorganic germanium compounds. *Occup Environ Med* 57(4): 242–248. <https://doi.org/10.1136/oem.57.4.242>