

Reproduzierbare Beaufschlagung von Membranfiltern mit luftgetragenen Metallen zur Durchführung von Ringversuchen

Y. Giesen, C. Hagemann, F. Nürnberger, B. Maybaum, D. Breuer, C. Monz, C. Monsé

Zusammenfassung Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) ist seit vielen Jahren ein etablierter Anbieter internationaler Ringversuche. Für den Ringversuch Metalle wurden bisher Metallstäube verschickt. Infolge der Entwicklung eines Aerosolgenerators für Metalloxid-Nanopartikel ist es nun möglich, Filter mit Metallstäuben zu belegen. Die Stäube werden in einen Staubtunnel und von dort in eine 22-m³-Probenkammer eingeleitet, in der eine homogene Verteilung gewährleistet ist. Für den Probenahmekopf GSP des IFA wurde ein Achtfach-Probensammelsystem (Volumenstrom je Entnahmestelle: 3,5 l/min) entwickelt. Die Konstanz des Volumenstroms ist über kritische Düsen gewährleistet. Bis zu zwölf dieser Systeme können gleichzeitig betrieben werden. In umfangreichen Testserien wurde gezeigt, dass Filter mit Metalloxid-Nanopartikel homogen beaufschlagt und als Ringversuchsproben verwendet werden können. Beim Einsatz von Zinkoxid-Nanopartikeln wurde eine sehr gleichmäßige Belegung bestimmt (relative Standardabweichung: 1,3 % bei 94 Proben). Für Ringversuche können auch Mischoxid-Nanopartikel generiert werden. Der Einsatz eines Heizregisters im Staubtunnel soll zukünftig definierte, konstante Umgebungsbedingungen bei der Belegung der Filter ermöglichen. Ziel ist es, gleichbleibende Probenserien nacheinander zu belegen, die die Anforderungen an ein Referenzmaterial erfüllen.

1 Einleitung

Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) in Sankt Augustin bietet seit 1989 unterschiedliche Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen an [1]. Sein Ringversuchsangebot hat sich für den Bereich der Messung von Gefahrstoffen seitdem weltweit etabliert und hier insbesondere der Einsatz einer dynamischen Prüfgasstrecke für Ringversuche mit flüchtigen Stoffen [2]. Ringversuche für die Messung von Metallen oder metallhaltigen Stäuben hat das IFA ebenfalls bereits frühzeitig angeboten [3]. Dabei wurden Stäube eingesetzt, wie sie typischerweise an Arbeitsplätzen auftreten können. Zusätzlich

Dipl.-Chem. Yvonne Giesen, Cornelia Hagemann, Franziska Nürnberger, M. Sc., Brigitte Maybaum, Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
Dipl.-Ing. Christian Monz, M. Sc., Institut für Gefahrstoff-Forschung, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Dortmund.
Dr. rer. nat. Christian Monsé, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA).

Reproducible loading of membrane filters with airborne metals for use in round-robin tests

Abstract The Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) has been established for many years as a provider of international round-robin tests. Before now, metal dusts were supplied for round-robin tests in metal analytics. Development of an aerosol generator for metal oxide nanoparticles has now enabled filters to be loaded with metal dusts. The dusts are introduced into a dust tunnel and from there into a 22 m³ sampling chamber in which homogeneous distribution is assured. An eight-fold sampling system (flow rate per sampling point: 3.5 l/min) was developed for the IFA's GSP sampling head. The constancy of the flow rate is assured by critical nozzles. Up to twelve of these systems can be operated simultaneously. Extensive series of tests have demonstrated that metal oxide nanoparticles can be loaded on filters homogeneously and used as samples for round-robin tests. Highly even loading has been demonstrated (relative standard deviation: 1.3% for 94 samples) when zinc oxide nanoparticles are used. Mixed oxide nanoparticles can also be generated for round-robin tests. The use of a heater battery in the dust tunnel will enable the filters to be loaded under defined, constant ambient conditions in the future. The objective is for constant series of samples meeting the criteria for a reference material to be loaded in succession.

wurden von 1998 bis 2001 Ringversuche zur Messung von Chromat in Schweißrauch angeboten [4]. Die Filter für diesen Ringversuch wurden mit dem Probenahmesystem Sputnik belegt, das eine simultane Beaufschlagung von bis zu 100 Filtern ermöglicht [5].

Eine besondere Schwierigkeit bei den Ringversuchen für Metallstäube war immer die Auswahl eines geeigneten Staubes. In der Regel wurden Filterstäube eingesetzt, die im IFA für den Einsatz als Ringversuchsmaterial aufgearbeitet werden mussten. Dazu wurden sie auf eine einheitliche Korngröße zerkleinert und anschließend homogenisiert.

Das IFA gibt für seine Ringversuche zur Messung von Metallen in Filterstäuben den Standardaufschluss der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bzw. des IFA [6; 7] vor. Dieser Aufschluss wurde u. a. im Rahmen der ersten Ringversuche „Metalle in Stäuben“ entwickelt. Er gewährleistet, dass Messstellen vergleichbare Ergebnisse für den Metallgehalt in Stäuben ermitteln [3].

Zertifizierte Referenzmaterialien können nur sehr eingeschränkt eingesetzt werden. Dies hat mehrere Gründe: Zertifizierte Referenzmaterialien sind in der Regel recht teuer und die verfügbaren Referenzmaterialien sind nicht arbeitsplatztypisch. Der wesentlichste Grund aber ist, dass die bisher zertifizierten Metallgehalte nicht für die Auswertung der Ringversuche verwendet werden können, weil im Zertifizierungsverfahren ein anderer Aufschluss angewendet wurde als für Arbeitsplatzmessungen in Deutschland empfohlen wird.

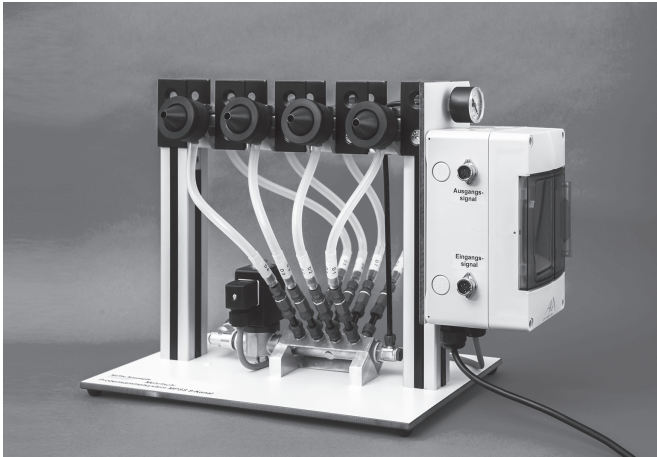


Bild 1. Mehrfach-Probensammelsystem MPSS 8-Kanal, bestückt mit acht GSP-Sammelköpfen.

Im Jahr 2015 wurden versuchsweise erstmals mit Stäuben beaufschlagte Filter bei einem Testringversuch als Probenmaterial an 24 Teilnehmende des Ringversuchs Metalle verschickt; die Ergebnisse waren sehr zufriedenstellend. Diese Proben wurden jedoch noch mit herkömmlichen, regulären Probenahmepumpen hergestellt. Diese Vorgehensweise eignet sich nicht für die Herstellung großer Probenserien. Zur Realisierung dieser Zielsetzung wurde jetzt ein Mehrfach-Probensammelsystem entwickelt und geprüft.

2 Definierte Belegung von Filtern mit Stäuben

Mit der Entwicklung eines Aerosolgenerators für nanoskalige Metalloxide im Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA) [8] bot sich die Möglichkeit, definiert Stäube zu generieren, die in einer geeigneten Kammer und mit einem geeigneten Probenaufgabesystem für Ringversuche eingesetzt werden können. Eine derartige Kammer, deren Größe (22 m³) ausreicht, um eine größere Versuchsanordnung aufzustellen, steht im Technikum des Instituts für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (IGF) zur Verfügung [9].

2.1 Aufbau des Mehrfach-Probensammelsystems

Das Mehrfach-Probensammelsystem wurde im Auftrag des IFA entwickelt. Es soll gewährleisten, dass eine große Anzahl von Proben parallel beaufschlagt werden kann. Die Probenahme soll mit dem Gesamtstaubprobensammelsystem (GSP) [10] erfolgen, es muss also mit einem Volumenstrom von 3,5 l/min betrieben werden.

Das Probensammelsystem MPSS 8-Kanal der Fa. MoTec Konzepte (siehe Bild 1) ist achtkanalig ausgeführt. Jeder Kanal wird mit einer separaten kritischen Düse betrieben. Das System ist zusätzlich mit einer Probenkopfhalterung, einem Manometer und Abschaltventil sowie mit Elektrik und einem Vakuumanschluss ausgestattet. Die Probenkopfhalterung dient zur Aufnahme der Probenahmeköpfe vom Typ GSP. Die Elektrik ist mit einer Zeitschaltuhr versehen, die das Abschaltventil steuert. Dieses Ventil ist stromlos geöffnet und ermöglicht die Überprüfung der kritischen Düsen unabhängig von einem Zeitschaltprogramm. Frei programmierbare Zeitabläufe ermöglichen die Einstellung einer Vorlauf- und Sammelzeit. Das Probensammelsystem ist mit einem 24-V-Gleichstrom-Spannungssignal mit weiteren Sammelsystemen des gleichen Typs synchronisierbar; d. h. durch Starten eines Systems können beliebig viele weitere Geräte gestartet werden. Das Manometer dient zur Überprüfung des anliegenden Unterdrucks, der mindestens bei 250 mbar liegen muss, damit die kritischen Düsen ihren korrekten Volumenstrom erreichen. Mit einer Schlauchkupplung wird das System an eine zentrale Vakuumanlage angeschlossen.

2.2 Überprüfungen der kritischen Düsen

Die kritischen Düsen der Mehrfach-Probensammelsysteme dienen dazu, konstante Volumenströme durch die Cellulosenitratfilter sicherzustellen, unabhängig vom anliegenden absoluten Mindestunterdruck von 250 mbar. Wird dieser Unterdruck gewährleistet, besitzen alle einzelnen Kanäle unabhängig voneinander einen Nennvolumenstrom von ca. 3,5 l/min. Um das Verhalten des Volumenstroms bei verschiedenen Temperaturen zu überprüfen, wurde eine kritische Düse im Expositionslabor [11] des IPA zusammen mit einer Vakuumversorgung und einem Volumenstrommessgerät (Modell 4100, Fa. TSI Inc., USA) aufgebaut. Über mehrere Stunden hinweg wurde die Temperatur kontinuierlich von 18,9 auf 22,1 °C erhöht. An der Düse wurde ein Unterdruck von 180 mbar gemessen, womit der Mindest-

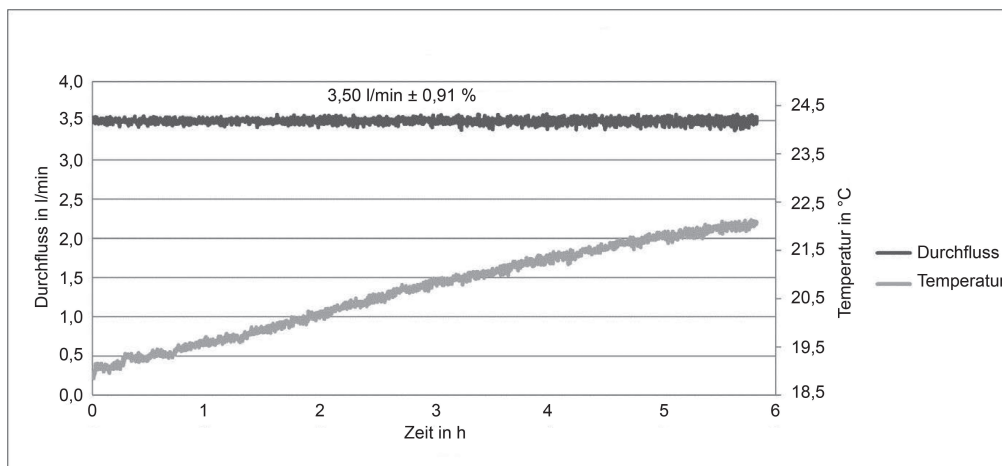


Bild 2. Zeitlicher Verlauf des Durchflusses einer kritischen Düse in Abhängigkeit von der Temperatur.

unterdruck von 250 mbar unterschritten war. Das Volumenstrommessgerät war auf den Modus „Standardliter pro Minute“ eingestellt. Da dieses Gerät in den USA entwickelt wurde, ist der Standard definiert bei den Bedingungen 70 °F (entspricht 21,1 °C) und 1 013 hPa. Wie in Bild 2 erkennbar ist, veränderte sich der Durchfluss in der Düse im untersuchten Temperaturbereich nicht. Im Mittel wurde ein Volumenstrom von 3,50 l/min gemessen mit einer relativen Standardabweichung von

$\pm 0,91$ %. Daher ist nicht zu erwarten, dass es bei der Herstellung der beladenen Membranfilter zu temperaturabhängigen Fluktuationen der Volumenströme kommt. Die Abhängigkeit des Volumenstroms vom Luftdruck wurde nicht untersucht.

Eine weitere Untersuchung betraf die Messung der Volumenströme aller einzelnen kritischen Düsen. Dabei kam ebenfalls das TSI-Messgerät zum Einsatz. Die Bestimmung des gemittelten Volumenstroms von zwölf Mehrfach-Probensammelsystemen mit insgesamt 96 Kanälen ergab $3,61 \text{ l/min} \pm 0,69$ % unter Standardbedingungen. Die Spannweite zwischen minimalem und maximalem Volumenstrom reichte von $3,54$ bis $3,67 \text{ l/min}$.

2.3 Erzeugung der Metalloxe

Die Generierung von nanoskaligen Metalloxiden erfolgte im Staubtunnel des Technikums im IGF in Dortmund [2; 8]. Die Anlage ist schematisch in Bild 3 zu sehen. Der Nanopartikelgenerator (2), Modell FG 3, Fa. MoTec Konzepte, erzeugte die Metalloxe, die durch den Kanal (1) in die Messkammer (3) mithilfe des Ladelüfters (4) zu den Mehrfach-Probensammelsystemen (5) geleitet wurden.

Die Windgeschwindigkeit im Kanal betrug 3 m/s , das entspricht einem Volumenstrom von ca. $2120 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Nanopartikelgenerator wurde mit einer Knallgasflamme betrieben, die mit 10 l/min Wasserstoff und 5 l/min Sauerstoff gespeist wurde. Mit einer doppelt wirkenden und pulsationsfrei arbeitenden Spritzenkolbenpumpe (Modell Nanopump, Fa. Duratec Analysetechnik) wurde die wässrige Metallsalz-Präkursorlösung mit einem Volumenstrom von $1,0 \text{ ml/min}$ in die Zweistoffdüse des Partikelgenerators gepumpt. Die Düse zerstäubte die Lösung mit Pressluft bei einem Volumenstrom von 6 l/min , wobei das Aerosol in die Flamme gelangte und dort nanoskalige Metalloxiidpartikel bildete.

Zur Überprüfung einer zeitlich konstanten Partikelerzeugung wurden während der einstündigen Sammelphase im Abstand von fünf Minuten Partikelgrößenverteilungen per Scanning Mobility Particle Sizer bestimmt (SMPS, Modell 3936, TSI Inc., USA), ausgestattet mit einem langen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) und Butanol-Partikelzähler (CPC), Modell 3010, Messbereich: $9,8$ bis $412,2 \text{ nm}$. Das SMPS-Gerät stand außerhalb der Messkammer. Die Partikel wurden aus der Messkammer im Hinblick auf mögliche Partikelverluste mit einem ausreichend hohen Volumenstrom von 10 l/min an das Gerät herangeführt.

Die Metallsalz-Präkursorlösung enthielt $17,57 \text{ g Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$; $6,57 \text{ g Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $9,57 \text{ g Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Acetat als Anion wurde gewählt, da es während des

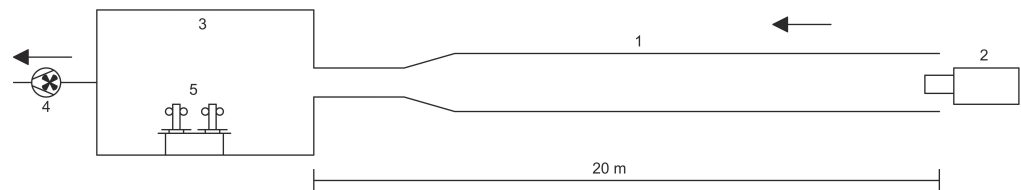


Bild 3. Schematischer Versuchsaufbau. 1: Stahlröhre, 2: Nanopartikelgenerator, 3: Messkammer, 4: Ladelüfter, 5: Mehrfach-Probensammelsysteme

Pyrolyseprozesses im Nanopartikelgenerator vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt wird. Als Stabilisator diente Essigsäure. Zur Herstellung der Lösung wurden die drei Einwaagen mit $3,0 \text{ ml}$ Eisessig versetzt und mit Reinstwasser auf ein Volumen von 1 l verdünnt. Die erwarteten Sollkonzentrationen der luftgetragenen Metalle betragen unter den eingestellten Bedingungen (1 ml/min Dosiervolumenstrom, ca. $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ Gesamtfluss) für Zink ca. $0,1 \text{ mg/m}^3$, für Kupfer ca. $0,04 \text{ mg/m}^3$ und für Blei ca. $0,1 \text{ mg/m}^3$. Die Lösung ist praktisch unbegrenzt bei Raumtemperatur haltbar, was durch entsprechende Lagerungsversuche nachgewiesen wurde.

2.4 Arbeitsablauf zur Erzeugung von beladenen Filtern

Bild 4 zeigt einen typischen zeitlichen Arbeitsablauf einer Filterbelegung. Zunächst waren in der Messkammer noch keine luftgetragenen Metalloxe vorhanden. Zur Durchspülung der Messkammer wurde während der Versuchsvorbereitung eine Luftgeschwindigkeit von 1 m/s eingestellt. Für die Probenahme wurden zwölf MPSS-8-Probenahmesysteme in Serie geschaltet und 96 GSP-Sammelköpfe mit Cellulosenitratfiltern (Fa. Sartorius Stedim Biotech, $8 \mu\text{m}$ Porengröße, 37 mm Durchmesser) bestückt. Die einzelnen Volumenströme wurden vor der Probenahme an jedem Kanal mit einem Volumenstrommessgerät (DryCal DC-Lite, Fa. BIOS International Corporation, USA) überprüft. Die Messung erfolgte in l/min ; es wurde nicht auf Standardbedingungen umgerechnet.

Alle zwölf Probensammelsysteme wurden per Synchronisation gleichzeitig gestartet, wobei die Abschaltventile der Sammelsysteme während der Vorlaufzeit von 15 min zunächst noch geschlossen blieben. In diesem Zeitraum wurde die Luftgeschwindigkeit auf 3 m/s erhöht und die Generierung der luftgetragenen Metalloxe am Nanopartikelgenerator gestartet. Das Zeitschaltprogramm schaltete alle Ventile nach Ablauf der Vorlaufzeit auf und die Filter

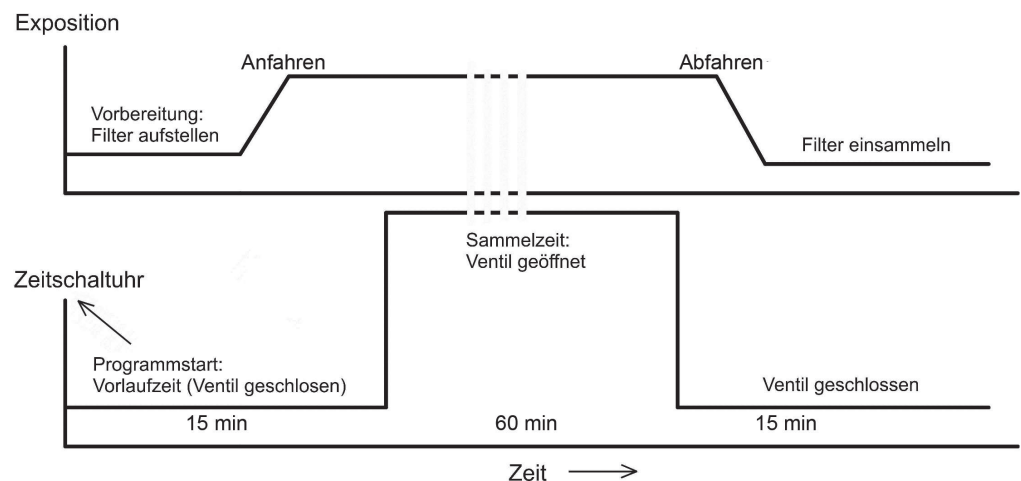


Bild 4. Zeitlicher Verlauf einer Filterbelegung.

Tabelle 1. Bedingungen bei der Analyse der beaufschlagten Filter.

Analysensystem:	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Picofox-Mo und Picofox-W, Fa. Bruker Nano
Anregung:	a) luftgekühlte Microfokus-Metall-Keramik-Röntgenröhre mit Molybdän-Target und Kupfer-Kühlkörper; Generator: 50 kV/750 µA Multilayer-Monochromator, 80 % Reflektivität, eingestellt auf Molybdän-K-Anregung b) luftgekühlte Metall-Keramik-Röntgenröhre mit Wolfram-Target und Kupfer-Kühlkörper; Generator: 50 kV/1 000 µA Multilayer-Monochromator, 80 % Reflektivität, Wolfram-Bremsspektrum
Detektor:	Silicon-Drift-Detektor X-Flash, 30 mm ² Messfläche, peltiergekühlt Auflösung < 160 eV bei 5,9 keV (MnK _α , 10 kcps)
Messzeit:	200 s (real time) Molybdän-Anregung 2 000 s (real time) Wolfram-Anregung

wurden beaufschlagt. Das Zeitschaltprogramm schloss alle Ventile nach Ablauf der Sammelzeit, die eine Stunde betrug. Anschließend wurde die Metalloxidgenerierung ausgeschaltet und die Messkammer partikelfrei gespült, was ca. 15 min dauerte. Die An- und Abfahrzeiten sowie die Sicherstellung einer homogenen und zeitlich stabilen Atmosphäregenerierung wurden in Vorversuchen systematisch ermittelt [8]. Bevor die Volumenströme in jedem Kanal nochmals überprüft wurden, wurde die Luftgeschwindigkeit wieder auf 1 m/s geregelt. Zum Schluss wurden die beladenen Filter ausgebaut und verpackt.

3 Analytik zur Bestimmung der Metalloxidkonzentration auf Membranfiltern

3.1 Probenvorbereitung

Die beaufschlagten Filter wurden in ein 10-ml-Quarzglas-Auflschlussgefäß mit Schliff und Graduierung überführt. Als Dispergierungsmittel wurden 2 ml Aceton zugesetzt und zur Quantifizierung zusätzlich zwei wässrige Standardlösungen (Gallium und Rubidium in 5%iger HNO₃) als interne Standards zudosiert. Der Membranfilter wurde vollständig gelöst und es entstand eine viskose Suspension. Das Aufschlussgefäß wurde verschlossen, für ca. 15 min geschüttelt und die Probe anschließend auf einen Quarzglasprobenträger aufgetragen. Bei jeder Probenserie wurden zusätzlich zwei Filterblindwerte bestimmt. Dazu wur-

den unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen und analysiert.

3.2 Analytische Bestimmung

Die analytische Bestimmung der Elemente erfolgte mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF). Hierzu wurden die auf Quarzglasprobenträgern präparierten Proben in den automatischen Probenwechsler des Spektrometers gegeben und unter den in **Tabelle 1** angegebenen Analysenbedingungen analysiert und ausgewertet. Die Quantifizierung der Elementgehalte erfolgte über eine Verhältnisberechnung zwischen den gemessenen Signalintensitäten und der bekannten absoluten Masse eines der beiden zugesetzten internen Standards.

4 Erste Filterbelegung mit dem neuen Mehrfach-Probensammelsystem

In einem ersten Test der neuen Probenahmeeinheiten wurden 96 Filter parallel mit Metalloxidpartikeln belegt. Als Präkursorlösung wurde eine Acetatlösung mit den zweiwertigen Metallionen Zink, Kupfer und Blei verwendet (siehe Abschn. 2.3).

Die Anordnung der Probenahmeeinheiten (A bis L) in der Messkammer ist in **Bild 5** dargestellt. Da die Mehrfach-Probensammelsysteme beidseitig mit GSP-Köpfen bestückt wurden, ist ein Teil der GSP-Köpfe dem Einlass des Windkanals zugewandt (Kanäle 5 bis 8 der MPSS A bis E; Kanäle 1 bis 4 der MPSS H bis L) und ein Teil abgewandt (Kanäle 1 bis 4 der MPSS A bis E; Kanäle 5 bis 8 der MPSS H bis L). Zusätzlich standen zwei MPSS (F und G) um 90° versetzt.

5 Ergebnisse der ersten Filterbelegung mit dem neuen Mehrfach-Probensammelsystem

Die aufgezeichnete Luftgeschwindigkeit im Staubtunnel lag bei 3,06 m/s ± 1,6 %. Im Mittel verursachte der Nanopartikelgenerator durch seine Abwärme von ca. 3 kW eine Temperaturerhöhung von ca. 1 °C/h während der Filterbelegung in der Messkammer.

In **Bild 6** ist eine gemittelte SMPS-Kurve der Partikelgrößenverteilung der luftgetragenen Metalloxidpartikel dargestellt. Zusätzlich sind an jedem Messkanal die einzelnen Standardabweichungen eingezeichnet, die sich aus den elf Einzelbestimmungen während

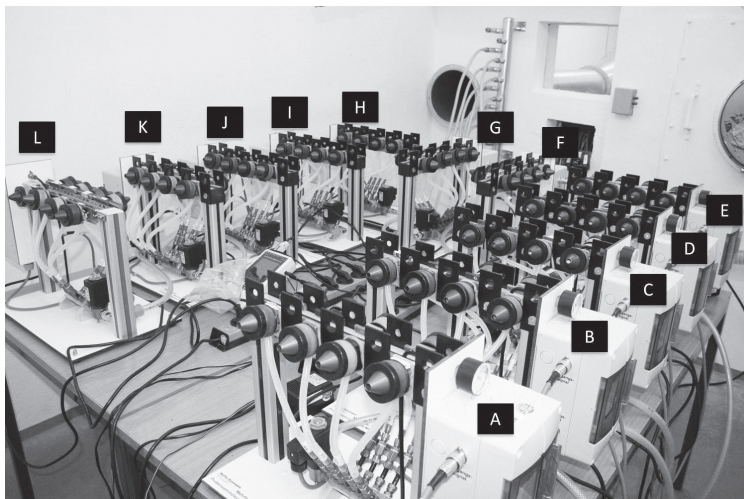


Bild 5. Anordnung der Mehrfach-Probensammelsysteme in der Messkammer.

des einstündigen Belegungsexperiments ergeben und im Bereich der Gerätemessschwankungen liegen. Der mediane Partikeldurchmesser lag bei 57,9 nm mit einer geometrischen Standardabweichung von 1,66 nm. Die mittlere Partikelanzahl lag bei $6,7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Insgesamt zeigte sich bei diesem Experiment eine sehr hohe Dosierkonstanz.

In **Tabelle 2** sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Volumenströme an allen 96 Kanälen vor und nach der Probenahme aufgelistet.

Die relativen Standardabweichungen liegen deutlich unter 1 %. Die Probenträger werden somit unabhängig vom verwendeten Kanal sehr gleichmäßig belegt.

Da durch den Testringversuch [2] bereits gezeigt wurde, dass eine gleichzeitige Belegung der Filter mit mehreren Metallen reproduzierbar und in variablen Konzentrationen möglich ist, beschränkt sich die vorliegende Untersuchung darauf, als Kontrolle nur ein Metall – in diesem Fall Zink – zu analysieren.

Zwei Filter wurden nicht ausgewertet, da in einem Fall der Dichtring während der Belegung verrutscht und im anderen Fall die Filterkapsel falsch zusammengebaut war. Die Mittelwerte der Zinkkonzentration der restlichen 94 Filter an den einzelnen Probenahmeeinheiten (A bis L) sowie die Standardabweichung können **Tabelle 3** entnommen werden. Die Einzelwerte der Zinkkonzentrationen für jede einzelne Probenahmeeinheit (A bis L) sind in **Bild 7** grafisch dargestellt. Aufgetragen ist die Zinkkonzentration gegen den Probenahmeort für jede der zwölf MPSS.

Es zeigt sich, dass die Abweichungen minimal sind und die Belegung aller Filter sehr homogen ist. Die relative Standardabweichung über alle 94 Filter liegt bei 1,5 %.

In einem weiteren Schritt wurde systematisch untersucht, ob die Ausrichtung

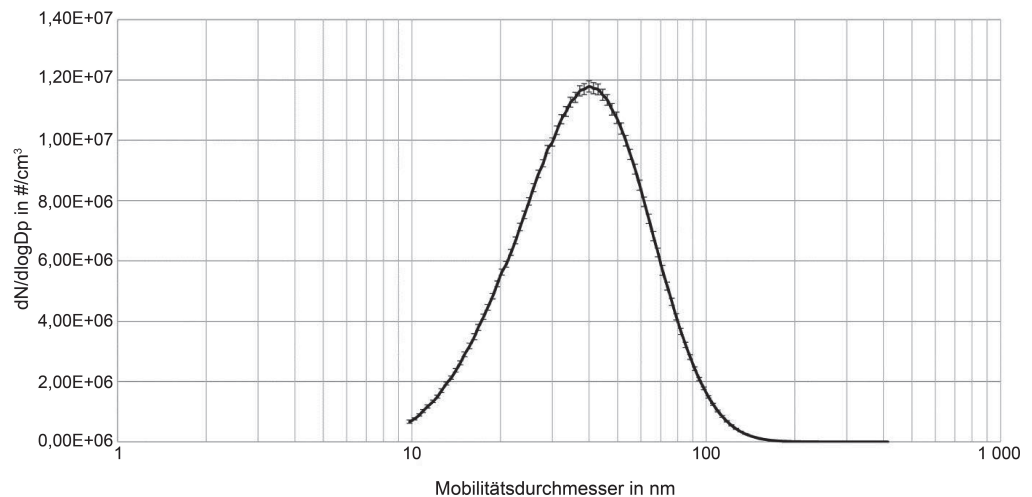


Bild 6. Gemittelte SMPS-Kurve während einer einstündigen Sammelphase.

der GSP-Kapseln im Hinblick auf den Einfluss in der Messkammer einen Einfluss auf die Filterbelegung hat. Die Ergebnisse dazu sind in **Bild 8** dargestellt.

Zu erkennen ist, dass die Belegung der Filter unabhängig von der Anordnung der Probenahmeeinheiten im Raum ist. Die Verteilung in der Messkammer ist homogen, sodass auch die Filterbelegung homogen erfolgt.

6 Diskussion

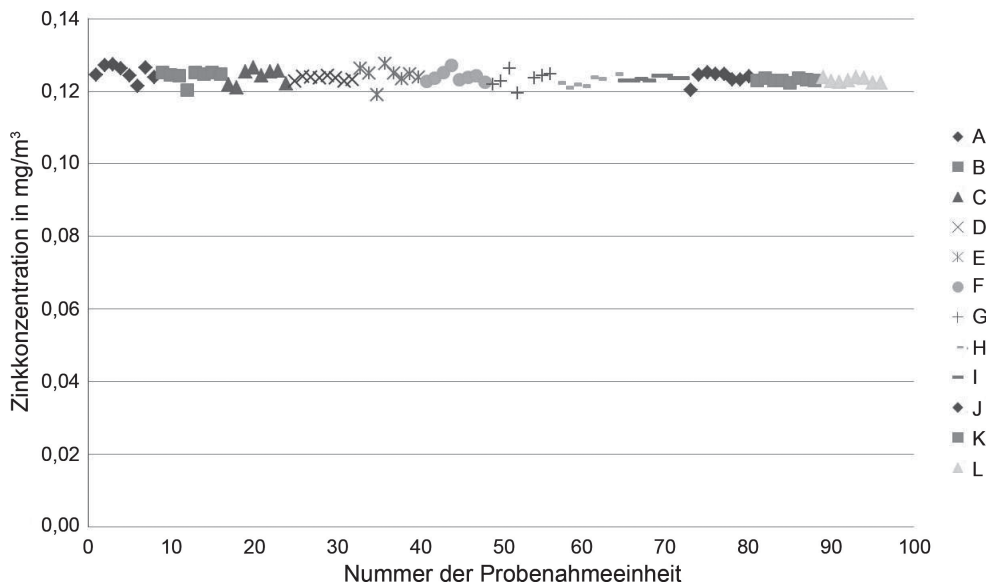
Es konnte gezeigt werden, dass aus der Kombination von Partikelerzeugung, Staubtunnel und Mehrfach-Probensammlsystemen 96 einzelne Cellulosenitratfilter homogen mit Metalloxid-Nanopartikeln beaufschlagt werden können. Diese Zahl reicht für die Durchführung von Ringversuchen aus, allerdings nicht für die Bereitstellung als Referenzmaterial. In der Regel werden dort wesentlich höhere Stückzahlen benötigt, die im Bereich von mehreren Hun-

Tabelle 2. Mittelwert der Volumenströme aller Kanäle vor und nach der Probenahme sowie der Gesamtmittelwert mit den jeweiligen Standardabweichungen.

Parameter	Volumenstrommessung	
	vor der Probenahme	nach der Probenahme
Mittelwert in l/min	3,64	3,66
Standardabweichung in l/min	0,024	0,021
relative Standardabweichung in %	0,67	0,57

Tabelle 3. Mittelwerte und Standardabweichung (SD) der Zinkkonzentration an den einzelnen Probenahmeeinheiten.

Probenahmeeinheit MPSS	Mittelwert β_{Zn} in mg/m ³	SD in mg/m ³	Relative SD in %
A	0,125	0,002	1,6
B	0,124	0,002	1,3
C	0,124	0,002	1,7
D	0,124	0,001	0,5
E	0,124	0,003	2,0
F	0,124	0,002	1,2
G	0,123	0,002	1,8
H	0,123	0,001	1,1
I	0,124	0,001	0,5
J	0,124	0,002	1,3
K	0,123	0,000	0,4
L	0,123	0,001	0,6
Gesamtübersicht	0,124	0,002	1,3



die durch Außenbedingungen und Wärmeeintrag des Nanopartikelgenerators verursacht werden, können ausreguliert werden. Somit sollte künftig die Herstellung von Referenzmaterialien möglich werden.

Bild 7. Vergleich der Zinkkonzentration an verschiedenen Probenahmeeinheiten (MPSS A bis L).

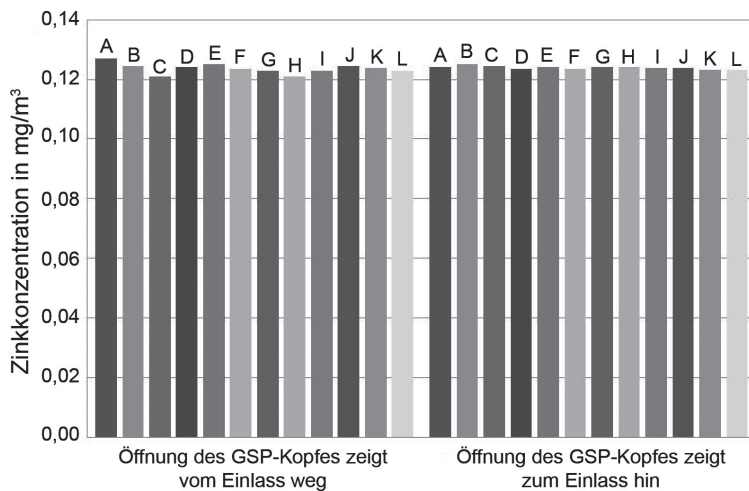


Bild 8. Einfluss der Orientierung der GSP-Kapselöffnung zum Einlass in der Messkammer.

dert liegen. Um dennoch ein geeignetes Referenzmaterial zu produzieren, muss die Filterbelegung mit der gleichen Präkursorlösung unter identischen Bedingungen mehrmals an verschiedenen Tagen wiederholt werden. Zurzeit existieren noch keine Möglichkeiten, die exakten Temperatur-, Feuchtigkeits- und Druckbedingungen am Staubtunnel zu reproduzieren. Die vorherrschenden Bedingungen im Staubtunnel an den jeweiligen Versuchstagen sind von den jeweiligen Außenluftbedingungen bestimmt, sodass zu erwarten ist, dass die Filterbelegungen von Versuchstag zu Versuchstag variieren. Die einzelnen Serien für sich betrachtet wären nahezu identisch mit Metalloxiden belegt, da alle 96 Membranfilter während der einstündigen Sammelphase identischen Bedingungen ausgesetzt wären.

7 Ausblick

Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, reproduzierbare Umgebungsbedingungen im Staubtunnel einzustellen, wird die Staubtunnelanlage am IGF demnächst mit einem Heizregister ausgestattet. Hierdurch können konstante Temperaturbedingungen geschaffen werden. Einflüsse,

Literatur

- [1] Breuer, D.; Bersenkovitsch, H.; Schenk, H.; Schneider, P.; Blome, H.: Ringversuch Tetrachlorethen – Qualitätssicherung im Rahmen des Erfahrungsaustausches außerbetrieblicher Meßstellen, Teil I: Staub – Reinhalt. Luft 50 (1990) Nr. 5, S. 203-209; Teil II: Staub – Reinhalt. Luft 51 (1991) Nr. 5, S. 181-185.
- [2] Raschick, F.; Monsé, C.; Gusbeth, K.; Maybaum, B.; Giesen, Y.; Breuer, D.; Monz, C.: Ringversuche für innerbetriebliche und außerbetriebliche Messstellen an der Prüfgasstrecke des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 76 (2016) Nr. 3, S. 78-84.
- [3] Breuer, D.: Qualitätssicherung bei der Metallanalytik am Beispiel des Ringversuchs Metallstäube (Kennzahl 1640). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 8. Lfg. IV/92. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/1640
- [4] Breuer, D.: Ringversuche für innerbetriebliche Meßstellen. Eine kurze Ergebnisübersicht der Ringversuche 1997 und 1998 – BIA-Mitteilungen zur Arbeitsbereichsüberwachung in Betrieben (BAB-Info). Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 58 (1998) Nr. 11/12, S. 443-445.
- [5] Oyg, S.; Anglov, T.; Christensen, J. M.: Preparation of filters loaded with welding dust. A homogeneity and stability study of hexavalent chromium. Anal. Chim. Acta 286 (1994), S. 273-282.
- [6] Aufarbeitsverfahren für Stäube zur Bestimmung des „Gesamtmetallgehaltes“. In: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Bd. 1: Spezielle Vorbemerkungen, Abschnitt 4 „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“. 14. Lfg. Weinheim: Verlag Chemie 2005, S. 31-32.

- <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.amsampaerod0014/pdf>
- [7] *Hahn, J. U.*: Aufbereitungsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube (Kennzahl 6015). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1998 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6015
- [8] *Mons, C.; Monz, C.; Dahmann, D.; Asbach, C.; Stahlmecke, B.; Lichtenstein, N.; Buchwald, K.-E.; Merget, R.; Bünger, J.; Bruning, T.*: Development and evaluation of a nanoparticle generator for human inhalation studies with airborne zinc oxide. *Aerosol Sci. Technol.* 48 (2014) Nr. 4, S. 418-426.
- [9] *Pelzer, J.; Monz, C.*: Erfahrungsaustausch und Ringversuch zur Messtechnik für ultrafeine Partikel. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 75 (2015) Nr. 9, S. 355-359.
- [10] *Riediger, G.*: Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub) (Kennzahl 3010). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 27. Lfg. XV/01. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/3010
- [11] *Mons, C.; Sucker, K.; van Thriel, C.; Broding, H. C.; Jettkant, B.; Berresheim, H.; Wiethge, T.; Kafferlein, H.; Merget, R.; Bünger, J.; Bruning, T.*: Considerations for the design and technical setup of a human whole-body exposure chamber. *Inhal. Toxicol.* 24 (2012) Nr. 2, S. 99-108.