

Information

Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom

**Von den Unfallversicherungsträgern
anerkannte Messverfahren zur Feststellung
der Konzentrationen krebserzeugender,
erbgutverändernder oder fortpflanzungs-
gefährdender Stoffe in der Luft
in Arbeitsbereichen**

Impressum

Herausgeber:
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik
im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,
Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV
Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

Korrespondenzadresse
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention – Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

Layout & Gestaltung:
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Medienproduktion

Ausgabe März 2017

DGUV Information 213-505 zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/Publikationen.

Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Photometrie nach Nassaufschluss

Chrom – 01 – PHOT

(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Photometrie nach Nassaufschluss

Chrom – 02 – PHOT

(erstellt: Mai 1993, ersetzt Verfahren 01, zurückgezogen)

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Glasfaserfilter, Ionenchromatographie nach Nassaufschluss

Chrom – 03 – IC

(erstellt: Mai 1993)

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Photometrie nach Extraktion

Chrom – 04 – PHOTOMETRIE

(erstellt: März 2017, ersetzt Verfahren 02)

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2013 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505-xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren aus der DGUV Information 213-5xx-Reihe finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Photo-
metrie nach Extraktion

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Be-
stimmung von Chrom(VI) in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung
von Arbeitsbereichen möglich.

Vorabversion

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

- 1 Geräte und Chemikalien
 - 1.1 Geräte
 - 1.2 Chemikalien
 - 1.3 Lösungen
- 2 Probenahme
- 3 Analytische Bestimmung
 - 3.1 Probenaufbereitung
 - 3.1.1 Vollständige Extraktüberführung
 - 3.1.2 Verwendung eines Probenaliquots
 - 3.2 Photometrische Arbeitsbedingungen
- 4 Auswertung
 - 4.1 Kalibrierung
 - 4.2 Berechnung des Analysenergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens
 - 5.1 Präzision und Wiederfindung
 - 5.2 Bestimmungsgrenze
 - 5.3 Lagerfähigkeit
 - 5.4 Selektivität
 - 5.5 Messunsicherheit
- 6 Literatur

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Chrom(VI) im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Quarzfaserfilter gesaugt. Die hierbei auf dem Filter in Form von Stäuben und Aerosolen zurückgehaltenen Chrom(VI)-Verbindungen werden nach der Diphenylcarbazid-Methode bestimmt.

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,1 µg Cr(VI) bei 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettschichtdicke

relativ: 0,24 µg/m³ Cr(VI) bei 0,42 m³ Probeluft für 10 ml Extraktionsvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettschichtdicke

0,48 µg/m³ Cr(VI) bei 0,42 m³ Probeluft für 10 ml Extraktions- und 5 ml Filtratvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettschichtdicke, Aliquotierungsfaktor 2

0,083 µg/m³ Cr(VI) bei 1,2 m³ Probeluft für 10 ml Extraktionsvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettschichtdicke

0,17 µg/m³ Cr(VI) bei 1,2 m³ Probeluft für 10 ml Extraktions- und 5 ml Filtratvolumen, 50 ml Messlösung und 50 mm Küvettschichtdicke, Aliquotierungsfaktor 2

Selektivität: Störungen können durch in der Luft befindliche Reduktionsmittel verursacht werden. Durch Sauerstoff kann es bei der alkalischen Aufarbeitung zur Oxidation von mit gesammeltem Chrom(III) kommen. Die Anwesenheit von Molybdän(VI)-, Kupfer(II)-, Quecksilber(I/II)-, Eisen(III)- und Vanadium(V)-Verbindungen können ebenfalls stören.

Vorteile: Personengetragene Messungen möglich, geringer apparativer Aufwand.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Volumenstrommessgerät,
Quarzfaserfilter,
Photometer.

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, z. B. SG4000, Fa. GSA, 40880 Ratingen
- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 10,0 l/min, z. B. SG10-2, Fa. GSA
- Probenahmekopf GSP mit Ansaugkegel für einen Volumenstrom von 3,5 l/min bzw. 10 l/min
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm (eine Blindwertüberprüfung ist notwendig), z. B. Whatman QM-A 1851-037, Bezug über Fa. Sigma-Aldrich, 82024 Taufkirchen
- Filterkapsel aus Polyoxymethylen, Fa. Kern, 56276 Großmaiseid
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator II, Fa. Gilian, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometer, z. B. UV2-200, Fa. Unicam Chromatography, 34132 Kassel
- Quarzküvetten, Schichtdicke 50 mm
- Analysenwaage
- Messkolben, 50, 100 und 1000 ml
- variable Kolbenhubpipetten, Dosierbereich 20 – 100 µl, 200 – 1000 µl und 1 – 5 ml
- Messzylinder, 100 und 250 ml
- Polypropylen (PP)-Gefäße mit Schraubdeckel, Nennvolumen 15 ml
- Polypropylen-Trichter, Ø 50 mm
- Papierfaltenfilter (blindwertfrei und festigkeitsgeprüft)
- Keramikpinzette
- Keramikspatel
- Dispenser 1 – 10 ml, 10 – 50 ml mit 1 l-Glasflaschen
- Reinstwasseranlage, z. B. Fa. Wilhelm Werner, 51381 Leverkusen

1.2 Chemikalien

- Kaliumdichromat, p. a., 99,9 %, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Natriumhydroxid, p. a., 99 %, z. B. Fa. Merck
- Natriumcarbonat, p. a., 99,9 %, z. B. Fa. Merck
- Schwefelsäure, p. a., 95 – 97 %, z. B. Fa. Merck
- Phosphorsäure, p. a., 85 %, z. B. Fa. Merck
- 1,5-Diphenylcarbazon, p.a., z. B. Fa. Merck
- Aceton, p. a., z. B. Fa. Merck
- Essigsäure, 100 % (Eisessig), z. B. Fa. Merck
- Reinstwasser (Leitfähigkeit $\leq 0,1 \mu\text{S/cm}$ bei 25 °C)

1.3 Lösungen

- Natronlauge:** 1,0 mol/l Natriumhydroxid in Wasser
In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 40 g Natriumhydroxid eingewogen, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Extraktionslösung:** 0,5 mol/l Natriumhydroxid und 0,28 mol/l Natriumcarbonat in Wasser
In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 20 g Natriumhydroxid und ca. 30 g Natriumcarbonat eingewogen, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Säurelösung:** 1,4 mol/l Schwefelsäure und 1,4 mol/l Phosphorsäure in Wasser
In einem 1000-ml-Messkolben werden ca. 500 ml Reinstwasser vorgelegt. 80 ml Schwefelsäure und 100 ml Phosphorsäure werden vorsichtig zugegeben, der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Diphenylcarbazid-Lösung:** Lösung von 10,0 g/l 1,5-Diphenylcarbazid in Aceton/Eisessig
In einen 50-ml-Messkolben wird 0,5 g 1,5-Diphenylcarbazid eingewogen, mit 50 µl Eisessig versetzt und mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
- Chromat- Stammlösung:** Lösung von ca. 500 mg/l Chrom(VI) in Natronlauge
Das Kaliumdichromat wird über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und anschließend über Silikagel Orange aufbewahrt. In einem 100-ml-Messkolben werden ca. 141 mg Kaliumdichromat auf 0,1 mg genau eingewogen, mit der Natronlauge aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Stammlösung ist gekühlt mindestens 6 Monate beständig.
- Chromat-Standardlösung 1:** Lösung von 10 mg/l Chrom(VI) in Natronlauge
In einen 50-ml-Messkolben wird mit einer Pipette 1 ml der Chromat-Stammlösung dosiert. Der Messkolben wird mit der Natronlauge aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Lösung ist gekühlt mindestens 3 Monate beständig.
- Chromat-Standardlösung 2:** Lösung von 1 mg/l Chrom(VI) in Natronlauge
In einen 50-ml-Messkolben werden mit einer Pipette 5 ml der Chromat-Standardlösung 1 dosiert. Der Messkolben wird mit der Natronlauge aufgefüllt und umgeschüttelt.

Diese Lösung muss arbeitstäglich frisch angesetzt werden.

Ausgehend von den Chromat-Standardlösungen 1 und 2 werden die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Kalibrierlösungen angesetzt.

Nach der Dosierung der jeweiligen Chromat-Standardlösung in 50-ml-Messkolben werden jeweils 10 ml Extraktionslösung und 6 ml Säurelösung zugegeben und vorsichtig geschüttelt, um das entstehende Kohlendioxid auszutreiben. Anschließend werden 2 ml Diphenylcarbazid-Lösung hinzugefügt. Es wird mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach einer Standzeit von 30 Minuten werden die Extinktionen der Lösungen innerhalb von 15 Minuten gemessen.

Die Kalibrierlösungen sind vor einer neuen Kalibrierung jeweils frisch anzusetzen.

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierlösungen im Arbeitsbereich von 0,1 µg bis 1,0 µg Cr(VI) absolut bei 50 ml Messlösung

Zugabe Standardlösung 2 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/50 ml]	Luftkonzentration ¹ Chrom(VI) [µg/m ³]	Luftkonzentration ² Chrom(VI) [µg/m ³]
100	0,1	0,48	0,17
200	0,2	0,95	0,33
300	0,3	1,43	0,50
400	0,4	1,90	0,67
500	0,5	2,38	0,83
600	0,6	2,86	1,00
700	0,7	3,33	1,17
800	0,8	3,81	1,33
900	0,9	4,28	1,50
1000	1,0	4,76	1,67

¹ bezüglich einem Probeluftvolumen von 420 l, Aliquotierungsfaktor 2

² bezüglich einem Probeluftvolumen von 1200 l, Aliquotierungsfaktor 2

Tabelle 2: Konzentrationen der Kalibrierlösungen im Arbeitsbereich von 1,0 µg bis 10,0 µg Cr(VI) absolut bei 50 ml Messlösung

Zugabe Standardlösung 1 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/50 ml]	Luftkonzentration ¹ Chrom(VI) [µg/m ³]	Luftkonzentration ² Chrom(VI) [µg/m ³]
100	1,0	4,8	1,7
200	2,0	9,5	3,3
300	3,0	14,3	5,0
400	4,0	19,0	6,7
500	5,0	23,8	8,3
600	6,0	28,6	10,0
700	7,0	33,3	11,7
800	8,0	38,1	13,3
900	9,0	42,8	15,0
1000	10,0	47,6	16,7

¹ bezüglich einem Probeluftvolumen von 420 l, Aliquotierungsfaktor 2

² bezüglich einem Probeluftvolumen von 1200 l, Aliquotierungsfaktor 2

Zur Überprüfung der Kalibrierungen und bei jeder Messserie werden zwei Lösungen verwendet, die unabhängig von den beschriebenen Kalibrierlösungen anzusetzen sind. Die Konzentrationen befinden sich jeweils im mittleren Kalibrierbereich der einzelnen Kalibrierungen. Die Kontrolllösungen sind vor jeder Messung frisch anzusetzen.

Tabelle 3: Konzentrationen der Kontrolllösungen

Kontrolllösung	Zugabe Standardlösung 1 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/50 ml]
1	50	0,5
2	500	5,0

2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl personenbezogen als auch ortsfest erfolgen. Unmittelbar vor der Probenahme werden der Filterhalter mit dem Filter aus einer auf Blindwerte überprüften Charge in das ausgewählte GSP-Probenahmesystem eingelegt. Anschließend wird ein Volumenstrom von 3,5 l/min bzw. 10 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 420 l bzw. 1200 l. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$ wird empfohlen, die

Messung zu verwerfen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

Der Filterhalter mit dem beaufschlagten Filter wird sofort nach der Probenahme aus dem GSP-Probenahmesystem entnommen und mit den Deckeln für den Transport verschlossen.

Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter werden in einem Probenahmeprotokoll vermerkt.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

3.1.1 Vollständige Extraktüberführung

Die beaufschlagten Filter werden in 15-ml-PP-Gefäße überführt, mit 10 ml Extraktionslösung überschichtet und ca. 18 Stunden stehen gelassen. Der Extrakt wird über ein Faltenfilter in einen 50 ml Messkolben filtriert. Zur quantitativen Überführung wird das Probebehältnis und das Filter mit mindestens 20 ml Reinstwasser nachgespült. Die abfiltrierte Probelösung wird mit 6 ml Schwefelsäurelösung und 2 ml Diphenylcarbazid-Lösung versetzt und der Messkolben mit Reinstwasser aufgefüllt. Nach einer Standzeit von 30 Minuten werden die Extinktionen der Lösungen innerhalb von 15 Minuten gemessen [2].

3.1.2 Verwendung eines Probenaliquots

Die beaufschlagten Filter werden in 15-ml-PP-Gefäße überführt, mit 10 ml Extraktionslösung überschichtet und ca. 18 Stunden stehen gelassen. Der Extrakt wird über ein Faltenfilter filtriert und 5 ml des Filtrats in einen 50-ml-Messkolben pipettiert. In den Kolben werden zusätzlich 5 ml Extraktionslösung und 6 ml Säurelösung zugegeben und vorsichtig geschüttelt, um das entstehende Kohlendioxid auszutreiben. Anschließend werden 2 ml Diphenylcarbazid-Lösung zugegeben, mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach einer Standzeit von 30 Minuten werden die Extinktionen der Lösungen innerhalb von 15 Minuten gemessen.

Zur Ermittlung des Leerwertes wird ein unbeaufschlagtes Filter wie in den jeweiligen Aufarbeitsverfahren beschrieben aufgearbeitet.

3.2 Photometrische Arbeitsbedingungen

UV/VIS-Photometer:	Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometer UV2-200, Fa. Unicam Chromatography
Küvette:	Quarzküvetten, Schichtdicke 50 mm
Temperatur:	Raumtemperatur
Messwellenlänge:	540 nm
Spaltbreite Monochromator:	2 nm

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Die im Abschnitt 1.3 beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils in die Quarzküvette gefüllt und die zugehörige Extinktion mittels Photometer gegen Reinstwasser in der Referenzküvette bestimmt.

Durch Auftragen der Extinktion gegen die entsprechende Konzentration von Chrom(VI) ermittelt man die Kalibrierfunktionen.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Aus der Extinktion der Messlösung wird mit Hilfe der Kalibrierkurve die Chrom(VI)-Masse bestimmt.

Die Chrom(VI)-Konzentration c_m in der Probeluft in mg/m³ ergibt sich aus:

$$c_m = \frac{m \cdot F}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c_m	=	Massenkonzentration von Chrom(VI) in der Probeluft in mg/m ³
m	=	die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Chrom(VI)-Masse in der Messlösung in mg
F	=	Aliquotierungsfaktor (bei vollständiger Überführung der Extraktionslösung 1)
V	=	Probeluftvolumen in m ³
η	=	Wiederfindung

Ist die Chrom(VI)-Konzentration außerhalb des Kalibrierbereiches, so wird die vorbereitete Messlösung mit Reinstwasser auf einen im Kalibrierbereich liegenden Gehalt verdünnt.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Bestimmungen von Präzision und Wiederfindung erfolgte mit dotierten Filtern.

In der Tabelle 4 sind die verwendeten Volumina der Chromat-Standardlösung 1 und die entsprechenden Konzentrationen wiedergegeben. Nach Zugabe der Lösungen auf die Filter wurden diese über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Für die höchste Konzentration erfolgte die Dotierung in zwei Schritten nach einer Zwischentrocknung.

Zur Bestimmung der Variationskoeffizienten wurden je Konzentration 10 dotierte Filter nach der Trocknung am folgenden Tag entsprechend Abschnitt 3.1.2 aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Variationskoeffizienten bei drei unterschiedlichen Konzentrationen und jeweils 10 Bestimmungen

Dosiermenge Standardlösung 1 [µl]	Konzentration Chrom(VI) [µg/Filter]	Konzentration Chrom(VI) [µg/m ³] ¹	Variations- koeffizient [%]
30	0,30	0,25	3,3
1000	10,0	8,3	1,0
2 x 1000	20,0	16,7	0,37

¹ bezüglich eines Probeluftvolumens von 1200 l, Aliquotierungsfaktor 2

Zur Ermittlung der Wiederfindung wurden je Konzentration 10 dotierte und getrocknete Filter in ein Probenahmesystem überführt. Anschließend wurden 420 l bzw. 1200 l Luft durch diese Filter gesaugt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Abschnitt 3.1.2 beschrieben.

Die Wiederfindungen aller Versuche lagen zwischen 0,98 und 1,08, die mittlere Wiederfindung bei 1,04.

Bei Wiederfindungsversuchen der als schwer- bzw. unlöslich geltenden Chromate von Barium, Blei, Strontium und Zink wurden ca. 1 mg des jeweiligen Chromats in einem Luftstrom von ca. 3,5 l/min auf jeweils 10 gewogene Filter aufgebracht. Nach der unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufarbeitung der Filter wurden folgende Wiederfindungen ermittelt:

Bariumchromat:	0,67
Bleichromat:	0,84
Strontiumchromat:	0,91
Zinkchromat:	0,79

Ist bei der Probenahme vom Vorhandensein eines dieser Chromate auszugehen, muss bei der Ergebnisberechnung die entsprechende Wiederfindung berücksichtigt werden.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde auf der Grundlage der äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung über eine Zehnerpotenz im unteren Arbeitsbereich nach DIN 32645 [3] bestimmt.

Die absolute Bestimmungsgrenze des Verfahrens beträgt 0,1 µg für auf dem Filter adsorbiertes Chrom(VI). Bei einer zweistündigen Probenahmedauer, jeweils 50 ml Messlösung und Verwendung einer 50 mm Quarzküvette ergeben sich durch die unterschiedlichen Probenahmesysteme und die verschiedenen Aufarbeitungsmöglichkeiten folgende relativen Bestimmungsgrenzen:

- 0,24 µg/m³ für ein Probeluftvolumen von 420 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.1
- 0,48 µg/m³ für ein Probeluftvolumen von 420 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.2
- 0,083 µg/m³ für ein Probeluftvolumen von 1200 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.1
- 0,17 µg/m³ für ein Probeluftvolumen von 1200 l, Aufarbeitung nach Abschnitt 3.1.2.

Bei nur gering staubbelasteten Arbeitsplätzen lässt sich die Bestimmungsgrenze durch Verlängerung der Probenahmedauer weiter absenken. Dabei sollte die Probenahmedauer vier Stunden nur in Ausnahmefällen übersteigen.

5.3 Lagerfähigkeit

Es wird empfohlen, die beaufschlagten Filter innerhalb von 24 Stunden aufzuarbeiten. Ist dies nicht möglich, kann durch Kühlung auf + 4 °C die Lagerzeit auf 5 Tage verlängert werden.

Beaufschlagte Filter können bei Raumtemperatur bis zu 8 Tage in Extraktionslösung gelagert werden, wenn sie nach der Probenahme vor Ort in 10 ml Extraktionslösung eingebracht werden.

5.4 Selektivität

Störungen können durch in der Luft befindliche Reduktionsmittel, z. B. niedere Metalloxyde, verursacht werden. Bei der alkalischen Aufarbeitung kann es durch Sauerstoff zur Oxidation von mit gesammeltem Chrom(III) kommen.

Querempfindlichkeiten sind insbesondere durch Eisen(III), Vanadium(V), Quecksilber(I, II), Molybdän(VI) und Nitrate bekannt. Bei Gegenwart von Vanadium(V) kann es erst beim zehnfachen der vorhandenen Chrom(VI)-Konzentration, bei Molybdän(VI) und Quecksilber(I, II) erst ab einer Konzentration dieser Substanzen von 200 mg/l zu Überbewertungen kommen [4]

Die Störungen durch Eisen(III) werden durch den Phosphorsäurezusatz deutlich gemindert.

Minderbefunde durch Quecksilber(I, II) werden durch einen Natriumchloridzusatz und Störungen durch Nitrate durch einen Zusatz von Natriumdihydrogenphosphat (pH = 2) verhindert. Die Zugabe dieser Zusätze erfolgt vor der Dosierung der Diphenylcarbazid-Lösung zu den Probelösungen.

5.5 Messunsicherheit

Aus den Angaben der DIN EN 13890 [5] wird zur Abschätzung der Messunsicherheit bei der Probenahme einatembare Partikel unter Berücksichtigung der Abschläge für die Kalibrierung des Prüfsystems des Probenahmegeräts (0,5 %), der Abschätzung der gesammelten Konzentration (4,0 %) und der systematischen Messabweichung in Bezug auf die Probenahmekonvention (7,5 %) ein Fehler durch das Probenahmesystem von 8,5 % ermittelt. Unter Berücksichtigung einer Probenahmezeit von 120 Minuten ergibt sich ein Gesamtfehler von 9,2 % für die Probenahme.

Für den Transport der Proben ergibt sich nach der DIN EN 13205-6 [6] ein Fehler von 2,9 %.

Unter Berücksichtigung der Variationskoeffizienten für die Analytik bei drei unterschiedlichen Konzentrationen und jeweils 10 Bestimmungen ergeben sich die in Tabelle 5 aufgeführten kombinierten und erweiterten Messunsicherheiten.

Tabelle 5: Kombinierte und erweiterte Messunsicherheiten

Konzentration Chrom(VI) [µg/m³]	kombinierte Messunsicherheit [%]	erweiterte Messunsicherheit [%]
0,27	10,2	20,4
8,3	9,7	19,4
16,7	9,7	19,4

6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2014
- [2] Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom in der Luft
Standardarbeitsanweisung
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), Mannheim
2016

- [3] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [4] EPA Method 7196A
Chromium, hexavalent (colorimetric)
United States Environmental Protection Agency (EPA), Revision 1, July 1992
- [5] DIN EN 13890:2010-01
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln - Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2010
- [6] DIN EN 13205-6:2014-09
Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 6: Prüfungen zum Transport und zur Handhabung
Beuth Verlag, Berlin 2014

Eingereicht durch Wolfgang Schneider, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.