
Dieselmotoremissionen

Methodennummer	1	
Anwendbarkeit	Luftanalyse	
Analyt. Messprinzip	Coulometrie	
Abgeschlossen im	August 1994	(aktualisiert: Mai 2005)

Zusammenfassung

Die partikelförmigen Bestandteile von Dieselmotoremissionen werden mit Hilfe einer Pumpe auf Glasfaserfiltern abgeschieden. Dazu wird ein definiertes Luftvolumen durch ein bindemittelfreies Glas- oder Quarzglasfaserfilter gesaugt, wobei alveolen-gängiger Staub entsprechend EN 481 [1] erfasst wird.

Im ersten Schritt werden von den beladenen Filtern die flüchtigen organischen Verbindungen im Inertgasstrom desorbiert und an Kupferoxid zu Kohlendioxid oxidiert [2, 3]. Dieses wird coulometrisch titriert. Die thermisch desorbierbaren Verbindungen werden als organischer Kohlenstoff (OC – organic carbon) bezeichnet. Der auf dem Filter zurückgebliebene Kohlenstoff wird als elementarer Kohlenstoff (EC – elemental carbon) bezeichnet und in einem zweiten Schritt im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid verbrannt, das dann ebenfalls coulometrisch titriert werden kann.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs erfolgt ohne den vorherigen Desorptions-schritt durch Verbrennung der auf dem Filter abgeschiedenen partikelförmigen Bestandteile der Dieselmotoremissionen im Sauerstoffstrom und anschließende coulo-metrische Titration des gebildeten Kohlendioxids. Der Gesamtkohlenstoff (TC – total carbon) umfasst dabei die gesamte Menge des organischen (OC) und elementaren (EC) Kohlenstoffs ohne den Carbonatkohlenstoff.

Kenndaten des Verfahrens

Präzision (über das gesamte Verfahren):	Standardabweichung (rel.): $s_{rel} = 13$ bzw. 19 % bei $n = 6$ bzw. 5 Doppelbestimmungen und $c = 0,2 - 0,5 \text{ mg/m}^3$ bzw. $c = 0,1 - 0,2 \text{ mg/m}^3$
Nachweisgrenze (EC):	$20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (personenbezogene Probenahme mit 2 L/min für 8 h) $3,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (stationäre Probenahme mit 46,5 L/min für 8 h)
Bestimmungsgrenze (EC):	$60 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (personenbezogene Probenahme mit 2 L/min für 8 h) $11 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (stationäre Probenahme mit 46,5 L/min für 8 h)
Wiederfindungsrate:	$\eta = 1,01$
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer: 2 h (stationär) 8 h (personenbezogen) Probeluftvolumen: $5,6 \text{ m}^3$ (stationär) 1 m^3 (personenbezogen)

Dieselmotoremissionen

Dieselmotoremissionen (DME) sind von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft als krebserzeugend in der Kategorie 2 eingestuft [4].

Mit dem coulometrischen Verfahren, bei dem neben dem Rußkern der Dieselpartikeln (EC) auch die adsorbierten Kohlenwasserstoffbestandteile aus Kraftstoff und Schmieröl (OC) bestimmt werden, sind die analytischen Voraussetzungen zur messtechnischen Überwachung der DME-Konzentration in Arbeitsbereichen anhand dieser Leitkomponenten erfüllt.

Mit den in den beiden vorliegenden Methoden „Dieselmotoremissionen“ vorgestellten Verfahren kann die Belastung durch Dieselmotoremissionen überwacht werden.

Autoren: *H.-D. Bauer, D. Dahmann, H.-H. Fricke, R. Hebisch, E. Lehmann, K.-H. Rentel*

Prüfer: *W. Messmer, I. Wieschenkämper*

Aktualisierung: *H.-H. Fricke, R. Hebisch, M. Lahaniatis, M. Mattenklott, W. Riepe*

Dieselmotoremissionen

Methodennummer	1	
Anwendbarkeit	Luftanalyse	
Analyt. Messprinzip	Coulometrie	
Abgeschlossen im	August 1994	(aktualisiert: Mai 2005)

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen
2.1	Geräte
2.2	Chemikalien und Lösungen
3	Probenahme und Probenaufbereitung
3.1	Vorbereitung der Filter
3.2	Probenahme
3.3	Probenaufbereitung
4	Arbeitsbedingungen
5	Analytische Bestimmung
5.1	Bestimmung des Blindwertes
5.2	Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs
5.3	Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs
5.4	Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs
6	Berechnung des Analysenergebnisses
7	Beurteilung des Verfahrens
7.1	Präzision
7.2	Wiederfindungsrate
7.3	Nachweis- und Bestimmungsgrenze
7.4	Störeinflüsse
7.5	Ergebnisse von Vergleichsmessungen
8	Diskussion
9	Literatur

1 Grundlage des Verfahrens

Die partikelförmigen Bestandteile von Dieselmotoremissionen werden mit Hilfe einer Pumpe auf Glasfaserfiltern abgeschieden. Dazu wird ein definiertes Luftvolumen durch ein bindemittelfreies Glas- oder Quarzglasfaserfilter gesaugt, wobei alveolengängiger Staub entsprechend EN 481 [1] erfasst wird.

Im ersten Schritt werden von den beladenen Filtern die flüchtigen organischen Verbindungen im Inertgasstrom desorbiert und an Kupferoxid zu Kohlendioxid oxidiert [2, 3]. Dieses wird coulometrisch titriert. Die thermisch desorbierbaren Verbindungen werden als organischer Kohlenstoff (OC – organic carbon) bezeichnet. Der auf dem Filter zurückgebliebene Kohlenstoff wird als elementarer Kohlenstoff (EC – elemental carbon) bezeichnet und in einem zweiten Schritt im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid verbrannt, das dann ebenfalls coulometrisch titriert werden kann.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs erfolgt ohne den vorherigen Desorptionsschritt durch Verbrennung der auf dem Filter abgeschiedenen partikelförmigen Bestandteile der Dieselmotoremissionen im Sauerstoffstrom und anschließende coulometrische Titration des gebildeten Kohlendioxids. Der Gesamtkohlenstoff (TC – total carbon) umfasst dabei die gesamte Menge des organischen (OC) und elementaren (EC) Kohlenstoffs ohne den Carbonatkohlenstoff.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Sammelgeräte für die alveolengängige Staubfraktion zur ortsfesten und personenbezogenen Probenahme, z. B. MPG II (Fa. Dr.-Ing. Georg Wazau, Berlin), PM 4F (Fa. GSM Schadstoffmesstechnik, Neuss), FSP 10 (Fa. GSM Schadstoffmesstechnik, Neuss), Casella-Zyklon-Gerät (Fa. GSM Schadstoffmesstechnik, Neuss)

Glasfaserfilter, bindemittelfrei (z. B. Fa. Schleicher & Schuell Nr. 6 oder Fa. Macherey-Nagel MN 85/90 BF) oder Quarzglasfaserfilter (z. B. Fa. Schleicher & Schuell QF 20 F)

Tieftemperatur-Verascher (Plasma-Verascher) bzw. Muffelofen

Coulometer mit Steuerteil (z. B. Coulomat 701 GA der Fa. Ströhlein GmbH & Co., Kaarst) bestehend aus:

- Gasreinigungsvorlage für Sauerstoff/Stickstoff
- Quarzglaslöffel zur Aufnahme der Glas- oder Quarzglasfaserfilter
- Kontaktrohr aus Quarzglas zur Aufnahme der Silberwolke und des Kupferoxids
- IR-Ofen I für die Verbrennung, Heiztemperatur variabel
- Ofen II mit CuO-Kontakt, Heiztemperatur 800 °C
- Ofen III mit Ag-Wolle, Heiztemperatur 400 °C
- Temperaturmessgeräte für die Ofenheizungen
- Förder- und Dosierpumpe
- Kolbenhahn
- Sorptionsgefäß mit Rührvorrichtung
- Einstabmesskette für pH-Messung
- Titrierzusatz
- pH-Meter

Plasma-Verascher (z. B. 200-G, Technics-Plasma) oder Muffelofen

Quarzglasgestell für die Filtervorbehandlung

Laborexikkator (Durchmesser 300 mm)

Gestell für Dünnschichtchromatographieplatten (200 x 200 mm)

Analysenwaage

Pinzette

Luftfeuchtemesser

Thermometer

Heizplatte

Petrischale

2.2 Chemikalien und Lösungen

Trockengel als Trockenmittel im Exsikkator

Ag-Wolle zur Bindung von Halogen- und Schwefelverbindungen

Natronkalk, gekörnt, zur Bindung von Kohlendioxid

Aktivkohle, Körnung 2 mm, zur Bindung von organischen Verunreinigungen

Sauerstoff 4.5, rein (mindestens 99,995 %)

Stickstoff 5.0 bzw. Helium 5.0 (mindestens 99,999 %)

Bariumperchlorat-Lösung, 20%-ig, p. a.
Bariumcarbonat als Bodenkörper, p. a.
Kupfer(II)-oxid, p. a.
Salzsäure, 3%-ig
Quarzglaswatte

3 Probenahme und Probenaufbereitung

3.1 Vorbereitung der Filter

Die bindemittelfreien Glas- oder Quarzglasfaserfilter sind zur Entfernung organischer Verunreinigungen vorzubehandeln. Dazu eignet sich ein Sauerstoffplasma (450 W für ca. 6 h) oder die Veraschung im Muffelofen. Glasfaserfilter neigen bei den erforderlichen Ofentemperaturen zur Versprödung [5].

Vor der Probenahme werden die Messfilter z. B. auf einem Gestell für Dünnschichtchromatographieplatten im Exsikkator aufbewahrt, der mit Trockengel gefüllt ist (siehe Abb. 1). Im Exsikkator wird mittels einer Probenahmepumpe ein leichter Unterdruck erzeugt. Vor der Wägung sollte nach Entnahme aus dem Exsikkator eine Konditionierungszeit von mindestens 2 Stunden eingehalten werden. Die zur Blindwertbestimmung erforderlichen Filter sind ebenfalls dieser Prozedur zu unterziehen.

Für die Handhabung der behandelten Filter sind Pinzetten zu verwenden.

Wenn ausgeschlossen werden kann, dass hygroskopische Stoffe auf den mit Staub beaufschlagten Filtern vorliegen, kann die Konditionierung und Wägung der Filter in einem unklimatisierten Wägeraum erfolgen. Dazu werden z. B. bei Ein- und Rückwaage Referenzfilter derselben Charge, die im Wägeraum verbleiben, gewogen und die Filterleermassen entsprechend der Massenänderung dieser Referenzfilter korrigiert [6].

3.2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl personen- als auch ortsbezogen erfolgen. Die Probenahmedauer ist dabei entsprechend der TRGS 402 [7] zu wählen. Das bedeutet, dass für die Bestimmung von Schichtmittelwerten bei einer einmaligen Probenahme eine Probenahmedauer von mindestens zwei Stunden für eine stationäre Probenahme vor-

zusehen ist. Bei Verwendung personengetragener Probenahmegeräte mit einem Volumenstrom von ca. 2 L/min ist eine Probenahmedauer von 8 Stunden empfehlenswert. Bei entsprechend hohen Konzentrationen ist die Probenahmedauer verkürzbar.

Der Luftvolumenstrom ist bei der Probenahme derart einzustellen, dass die Trennfunktion des Probenahmesystems der EN 481 [1] entspricht.

Für die Festlegung der Probenahmedauer sind Art und Dauer der Tätigkeiten zu berücksichtigen. Das bedeutet, dass bei entsprechend hohen Dieselmotoremissionskonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz das Verfahren auch zur Überwachung kurzzeitiger Expositionen eingesetzt werden kann.

3.3 Probenaufbereitung

Nach der Probenahme werden die beaufschlagten Filter mit einer Pinzette in den mit dem Trockenmittel versehenen Exsikkator zur Lagerung überführt. Nach der Lagerung erfolgt eine Wägung der konditionierten Messfilter [6]. Weiterhin werden die Blindfilter und die mit Probe beladenen Filter zweimal mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dazu werden je cm² Filterfläche etwa 45 µL dreiprozentige Salzsäure für eine Stunde bei 70 °C angewendet. Die Filterbehandlung wird in einer Petrischale auf einer thermostatisierten Heizplatte durchgeführt [8]. Diese Vorbehandlung dient der Unterdrückung der durch anorganische Verbindungen (natürliche Carbonate) hervorgerufenen Querempfindlichkeiten. Des Weiteren ergibt sich dabei als vorteilhafter Effekt eine Senkung des Filterblindwertes und daraus resultierend eine Verringerung der Bestimmungsgrenze.

Zur Analyse werden die Filter dann mittels eines Quarzglaslöffels in den IR-Ofen überführt. Je nach Filtergröße und Größe des Löffels müssen die beaufschlagten Filter gegebenenfalls vorher gefaltet und geschnitten werden (s. Abb. 2).

4 Arbeitsbedingungen

Während der Wägung sind die relative Luftfeuchte und die Raumtemperatur zu überprüfen. Sie sollten zwischen 30 % und 60 % bzw. 18 °C und 25 °C liegen. Die Bariumperchlorat-Lösung wird durch Elektrolyse auf einen pH-Wert von etwa 9,7 bis 10,0 eingestellt. Das pH-Meter mit Einstabmesskette dient der Kontrolle des pH-Verlaufs während der coulometrischen Titration. Der pH-Wert sollte 9 nicht unterschrei-

ten, da ansonsten bei höheren Kohlendioxidkonzentrationen Verluste durch unvollständige Absorption auftreten können.

Der Gasstrom des Desorptionsgases (Stickstoff 5.0 bzw. Helium 5.0) und der verwendete Sauerstoffstrom werden auf ca. 54 L/h eingestellt. Vor dem Erreichen des IR-Ofens wird der Gasstrom durch eine Gasreinigungsvorlage geleitet, die zur Abtrennung vorhandenen Kohlendioxids und organischer Verunreinigungen mit Natronkalk bzw. Aktivkohle gefüllt ist.

Das Gas wird durch eine mit Phosphorsäure (10 %-ig) getränkte Quarzglaswattenvorlage geleitet.

Für die Einstellung der Ofentemperaturen gelten die folgenden Werte:

IR-Ofen I: zur Thermodesorption und Verbrennung, 500 °C bzw. 700 °C

Ofen II: CuO-Kontakt zur Nachverbrennung, 800 °C

Ofen III: mit Ag-Wolle zur Chemisorption von Schwefel und Halogene, 400 °C

Das Coulometer (s. Abb. 3) ist entsprechend den Herstellerbedingungen in Betrieb zu nehmen. Wird der Messmotor mit 321,4 mA eingesetzt, so entsprechen 100 Impulse einer Kohlenstoffmenge von 0,02 mg.

Mit einer Pufferlösung von pH = 10 ist eine regelmäßige Überprüfung der Elektrodenkonstanz durchzuführen.

5 Analytische Bestimmung

Zur analytischen Bestimmung des organisch gebundenen sowie des elementaren Kohlenstoffs wird die in Abbildung 3 dargestellte Apparatur verwendet.

5.1 Bestimmung des Blindwertes

Die Bestimmung des Blindwertes wird mit den nach Abschnitt 3.1 vorbehandelten Blindfiltern durchgeführt. Dazu wird der Quarzglaslöffel mit dem Blindfilter beschickt und dann in den IR-Ofen I eingesetzt, der 3 Minuten mit Stickstoff 5.0 oder Helium 5.0 gespült wird. Anschließend startet man das Coulometer und erhitzt gleichzeitig den IR-Ofen I innerhalb von 8 Minuten auf 500 °C bei Verwendung von Stickstoff 5.0 bzw. auf 600 °C bei Verwendung von Helium 5.0. Nach Registrierung des Blindwertes für den Desorptionsschritt und dem Abkühlen des Verbrennungs-

rohres wird auf den Sauerstoffstrom umgeschaltet. Zeitgleich damit wird das Coulometer gestartet. Der IR-Ofen I wird innerhalb von 30 Sekunden auf 500 °C und anschließend über einen Zeitraum von 4,5 Minuten auf 700 °C hochgeheizt. Zur Kontrolle der vollständigen Verbrennung kann danach die Temperatur entweder für 5 bis 8 Minuten gehalten oder der gleiche Aufheizenschritt nochmals wiederholt werden. Der Blindwert für den Verbrennungsschritt wird ebenfalls registriert.

Es werden mindestens drei Blindfilter analysiert. Die für jeden Blindfilter ermittelten Impulse am Coulometer werden zur Ermittlung der Mittelwerte zusammengefasst, die die Blindwerte der Filter darstellen. Zur Vermeidung von Kontaminationen sind die Apparatur und das Verbrennungsrohr im kalten Zustand verschlossen zu halten, bzw. vor Gebrauch mit dem angegebenen Temperaturprogramm auszuheizen.

5.2 Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs

Der organisch gebundene Kohlenstoff wird im Inertgasstrom thermisch von dem beaufschlagten Filter desorbiert, zu CO₂ oxidiert und danach coulometrisch bestimmt. Dazu wird ein beladener Filter – nach ggf. erforderlicher Teilung (siehe Abb. 2) – mittels eines Quarzglaslöffels in das Verbrennungsrohr des IR-Ofens I eingebracht. Zur Desorption des organisch gebundenen Kohlenstoffs wird der IR-Ofen I für 8 Minuten auf 500 °C (bei Verwendung von Stickstoff 5.0) bzw. auf 600 °C (bei Helium 5.0) eingestellt.

Nach dem Ablesen der Coulometerimpulse für den organisch gebundenen Kohlenstoff wird der Filter für die nachfolgende Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs im Verbrennungsrohr belassen.

Vor der Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs nach einer Umschaltung von Sauerstoff- auf Stickstoffstrom ist sicher zu stellen, dass das Coulometer ausreichend lange (ca. 3 min) mit Stickstoff gespült wurde.

5.3 Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs

Nach thermischer Desorption des organisch gebundenen Kohlenstoffs wird der auf dem Filter verbliebene elementare Kohlenstoff im Sauerstoffstrom verbrannt und das entstehende Kohlendioxid nach dem Einleiten in die alkalische Bariumperchlorat-Lösung ebenfalls coulometrisch titriert.

Dazu wird der Gasstrom von Inertgas auf Sauerstoff umgeschaltet. Zeitgleich startet

man das Coulometer und erhitzt das Filter im IR-Ofen I innerhalb von 30 Sekunden auf 500 °C und danach innerhalb von 4,5 Minuten auf 700 °C. Dabei erfolgt eine Verbrennung des elementaren Kohlenstoffs zu Kohlendioxid. Gleichzeitig wird durch den Sauerstoffstrom der bei der Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs partiell zu Kupfer reduzierte CuO-Kontakt im Ofen II reoxidiert. Zur Kontrolle der vollständigen Verbrennung kann entweder die Temperatur für 5 bis 8 Minuten gehalten oder der gleiche Aufheisschritt nochmals wiederholt werden. Im Anschluss daran wird der IR-Ofen I geöffnet und das Verbrennungsrohr gekühlt.

Mit dem Ablesen der Coulometerimpulse für den elementaren Kohlenstoff und dem Abkühlen des Verbrennungsrohres ist die analytische Bestimmung beendet. Das Verbrennungsrohr kann nun geöffnet und entladen werden.

5.4 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs erfolgt analog der Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs, wobei jedoch vorher keine thermische Desorption des organisch gebundenen Kohlenstoffs erfolgt.

Das beladene Filter wird mit dem Quarzglaslöffel in den IR-Ofen I eingebracht. Es wird mit Sauerstoff oxidiert. Das Coulometer wird gestartet und das Filter im IR-Ofen I innerhalb von 30 Sekunden auf 500 °C und danach innerhalb von 4,5 Minuten auf 700 °C erhitzt. Zur Kontrolle der vollständigen Verbrennung kann entweder die Temperatur für 5 bis 8 Minuten gehalten oder der gleiche Aufheisschritt nochmals wiederholt werden. Im Anschluss daran wird der IR-Ofen I geöffnet und das Verbrennungsrohr abgekühlt.

Nach dem Ablesen der Coulometerimpulse für den Gesamtkohlenstoff und dem Abkühlen des Verbrennungsrohres kann dieses geöffnet und entladen werden.

6 Berechnung des Analyseergebnisses

Bei der coulometrischen Bestimmung ist eine Kalibrierung nicht erforderlich, da es sich um eine Absolutmethode handelt. Es wird mit Elektronen „titriert“, die über eine exakt definierte elektrische Ladung verfügen. Der Zusammenhang zwischen den in Form der Coulometerimpulse registrierten „verbrauchten“ elektrischen Ladungen und der Stoffmenge an Kohlenstoff ist gemäß dem 1. Faradayschen Gesetz gegeben. Zur Bestimmung der entsprechenden Kohlenstoffmasse werden die in den Abschnitten 5.1 bis 5.3 am Coulometer registrierten Impulse verwendet. Die Kohlenstoffmasse

wird dann folgendermaßen berechnet:

- Organisch gebundener Kohlenstoff:

$$X_A = k \times (q_A - q_S) \quad (1.1)$$

- elementarer Kohlenstoff:

$$X_B = k \times (q_B - q_O) \quad (1.2)$$

- Gesamtkohlenstoff:

$$X_G = k \times (q_G - q_{OG}) \quad (1.3)$$

Es bedeuten:

- X_A Masse des organisch gebundenen Kohlenstoffs (OC) in mg
- X_B Masse des elementaren Kohlenstoffs (EC) in mg
- X_G Masse des Gesamtkohlenstoffs (TC) in mg
- q_S mittlerer Blindwert der Desorption in Impulsen
- q_O mittlerer Blindwert der Oxidation in Impulsen
- q_{OG} mittlerer Blindwert der Gesamtkohlenstoffbestimmung in Impulsen
- q_A Verbrauch an elektrischer Ladung für organisch gebundenen Kohlenstoff in Impulsen
- q_B Verbrauch an elektrischer Ladung für elementaren Kohlenstoff in Impulsen
- q_G Verbrauch an elektrischer Ladung für den Gesamtkohlenstoff in Impulsen
- k coulometrischer Faktor, ausgedrückt in mg/Impuls
(1 Impuls = 2×10^{-7} g Kohlenstoff)

Die Konzentrationen des organisch gebundenen, des elementaren und des Gesamtkohlenstoffs in den partikelförmigen Dieselmotoremissionen errechnen sich dann aus:

$$\rho_A = X_A/V \quad (2.1)$$

bzw.

$$\rho_B = X_B/V \quad (2.2)$$

bzw.

$$\rho_G = X_G/V \quad (2.3)$$

Es bedeuten:

- ρ_A Massenkonzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs in den partikelförmigen Dieselmotoremissionen in mg/m^3
- ρ_B Massenkonzentration des elementaren Kohlenstoffs in den partikelförmigen Dieselmotoremissionen in mg/m^3
- ρ_G Massenkonzentration des Gesamtkohlenstoffs in den partikelförmigen Dieselmotoremissionen in mg/m^3
- V Luftvolumen in m^3 bezogen auf 20 °C und 1013 hPa

Die Gesamtmasse an alveolengängigem Staub ergibt sich zu:

$$X_F = m_n - m_v \quad (3)$$

Es bedeuten:

- m_v Masse des konditionierten Filters vor der Probenahme in mg
- m_n Masse des konditionierten Filters nach der Probenahme in mg
- X_F Masse des alveolengängigen Staubes in mg

Die Konzentration an alveolengängigem Staub ρ_F ergibt sich zu:

$$\rho_F = X_F / V \quad (4)$$

Eine Korrektur unter Einbeziehung der Wiederfindungsrate wurde im vorliegenden Fall nicht vorgenommen, da diese bei 100 % liegt.

7 Beurteilung des Verfahrens

Die im Folgenden angegebenen Verfahrenskenngrößen beziehen sich auf die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. Beim Desorptionsverfahren und bei der Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs liegen sie in der gleichen Größenordnung.

7.1 Präzision

Zur Ermittlung der Präzision wurde die Standardabweichung des analytischen Teilschrittes an mit Oxalsäure beaufschlagten Filtern bei einer Beladung mit 100 µL einer 0,05 molaren Oxalsäurelösung ermittelt. Aus fünf Messungen ergab sich bei einem mittleren Messwert von 118 µg eine Wiederholstandardabweichung von 3,3 µg Kohlenstoff absolut bzw. 2,8 % relativ.

Dieser Wert wurde durch Messungen an kontrolliert mit Dieselmotoremissionen beaufschlagten Filtern bestätigt. Die ermittelten Werte für die Standardabweichung lagen bei mittleren Kohlenstoffmassen von ca. 1,6 mg je Filter für jeweils 8 Wiederholmessungen zwischen 1,0 % und 6,5 %.

Bei Arbeitsplatzmessungen wurde die Standardabweichung des vollständigen Analysenverfahrens entsprechend der VDI 2449, Blatt 1 [9], aus Doppelbestimmungen ermittelt (es wurden 2 Probenahmegeräte parallel betrieben). Im Konzentrationsbereich von 0,1 mg/m³ bis 0,2 mg/m³ lag die relative Standardabweichung (berechnet nach [9]) bei 19 % (5 Doppelbestimmungen), im Bereich von 0,2 mg/m³ bis 0,5 mg/m³ bei 13 % (6 Doppelbestimmungen).

7.2 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate wurde bei einer Beladung mit 100 µL einer 0,05 molaren Oxalsäurelösung ermittelt. Für die beaufschlagten Filter wurde nach Blindwertkorrektur aus 5 Wiederholungsmessungen eine Wiederfindung η von 1,01 (100,7 %) ermittelt.

7.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden nach DIN 32645 [10] aus der Leerwertstreuung von nicht beaufschlagten Filtern aus 10 Wiederholungsmessungen ermittelt. Typische Werte liegen zwischen 5 µg und 20 µg Kohlenstoff absolut je nach verwendeter Filtercharge. Bei 20 µg Kohlenstoff absolut errechnet sich bei achsstündiger Probenahme personenbezogen mit 2 L/min eine Nachweisgrenze von 20 µg/m³ bzw. stationär mit 46,5 L/min eine Nachweisgrenze von 3,5 µg/m³. Die entsprechenden Bestimmungsgrenzen betragen 60 µg/m³ bzw. 11 µg/m³.

7.4 Störeinflüsse

Störungen sind möglich durch alveolengängige kohlenstoffhaltige Partikel, z. B. Papierstaub, Reifenabrieb.

Störungen durch anorganische Kohlenstoffverbindungen, z. B. Carbonate, werden durch die Vorbehandlung mit Salzsäure weitgehend eliminiert.

Organische Stoffe, die nicht dieselmotorspezifisch sind, können an feinsten Partikeln adsorbiert vorliegen und werden somit im Desorptionsschritt der Bestimmung ebenfalls mit erfasst. In diesen Fällen ist grundsätzlich von einer möglichen Überbewertung der Konzentration durch die angegebenen Störquellen auszugehen.

7.5 Ergebnisse von Vergleichsmessungen

Zur Überprüfung des Verfahrens wurden Vergleichsmessungen mit dem IR-Verfahren (Methode Nr.2 [11]) durchgeführt.

Im Rahmen von Immissionsmessungen wurden an 8 Tagen an einem Stativ jeweils zwei MPG II-Geräte parallel und zeitgleich betrieben (Probenahmedauer ca. 4 h). Sich entsprechende Filter wurden jeweils mit Coulometrie bzw. nichtdispersiver

Infrarot-Spektrometrie analysiert. Die Ergebnisse, die aus den blindwertkorrigierten absoluten Kohlenstoffgehalten (TC) und den durch die Filter gesaugten Luftmengen als $\mu\text{g Kohlenstoff/m}^3$ Luft berechnet wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tab. 1. Ergebnisse der Vergleichsmessungen.

Tag	Coulometrie-Messung $\mu\text{g Kohlenstoff/m}^3$ Luft	IR-Messung $\mu\text{g Kohlenstoff/m}^3$ Luft
1	7	7
2	8	8
3	8	7
4	5	4
5	8	9
6	13	19
7	7	8
8	8	7

Im Rahmen internationaler Ringversuche wurde gezeigt, dass zwischen verschiedenen Messverfahren (verschiedene Probenahmesysteme, unterschiedliche Varianten coulometrischer Bestimmungsverfahren) gute Übereinstimmungen bestehen [12]. Die bei diesen Ringversuchen eingesetzten Analysenverfahren fanden Eingang in die europäische Normung zur Bestimmung von Dieselmotoremissionen an Arbeitsplätzen [13].

8 Diskussion

Bei der Bestimmung der partikelförmigen Bestandteile von Dieselmotoremissionen können sowohl der Gesamtkohlenstoff als auch der Anteil der flüchtigen organischen Verbindungen und des elementaren Kohlenstoffs bestimmt werden. Durch Filterbehandlung mit verdünnter Salzsäure werden die durch anorganische Verbindungen (Carbonate) hervorgerufenen Querempfindlichkeiten unterdrückt.

Durch umfangreiche Messserien konnte gezeigt werden, dass sich bei der Anwendung der Filterteilung die Summe des Kohlenstoffs in flüchtigen organischen Verbindungen und des elementaren Kohlenstoffs nicht signifikant von der Menge an

Gesamtkohlenstoff (TC) unterscheidet [14].

Das Verfahren ist in weiten Konzentrationsbereichen einsetzbar. Untersuchungen haben ergeben, dass anstelle von Glasfaserfiltern auch Quarzglasfaserfilter (Munktell MK 360, Pall QAO 2500, Schleicher und Schuell QF 20) mit gleichem Erfolg eingesetzt werden können. Quarzglasfaserfilter zeigen im Gegensatz zu Glasfaserfiltern bei einer thermischen Vorbehandlung bei Temperaturen über 500 °C im Muffelofen keine Versprödung und damit einhergehende Änderungen der Abscheidecharakteristik des Filters. Im Vergleich zu den Glasfaserfiltern weisen die Quarzglasfaserfilter niedrigere Blindwerte auf. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität bei Temperaturen bis über 900 °C erfolgt unter den Bedingungen der Sauerstoffoxidation kein Anschmelzen des Filters, was in der Regel bei sehr hohen DME-Belegungen auf Glasfaserfiltern zu Kohlenstoffeinschlüssen führt, die nur durch Wiederholung der Sauerstoffoxidation freigesetzt werden können.

Beim Einsatz von Probenahmegeräten mit Zyklonvorabscheidern ist zu beachten, dass diese in bestimmten Arbeitsbereichen, z. B. Metallbearbeitung [15], Unterschiede zum stationär eingesetzten MPG II (Horizontal-Plattenelutriator als Vorabscheider) aufweisen.

9 Literatur

- [1] DIN EN 481 (September 1993) Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Beuth Verlag, Berlin
- [2] *Lehmann E., Rentel K.-H., Allescher W., Hohmann R.* (1991): Messung der beruflichen Exposition gegenüber Dieselabgas. 2. Auflage, Nr. GA 33, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Dortmund
- [3] *Krebserzeugende Arbeitsstoffe* (1995) Anerkannte Analysenverfahren: Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff im Feinstaub – anwendbar für partikelförmige Dieselmotor-Emissionen in Arbeitsbereichen (BGI 505-44). Carl Heymanns Verlag, Köln
- [4] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2006) MAK- und BAT-Werte-Liste 2006. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 42. WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [5] *Bauer H.-D., Dahmann D., Fricke H.-H.* (1991) Coulometrische Bestimmung von Dieselmotor-Emissionen im Nichtkohlenbergbau. Staub - Reinhaltung Luft 51, 319-525
- [6] *Hebisch R., Fricke H.-H., Hahn J.-U., Lahaniatis M., Maschmeier C.-P.,*

- Mattenklott M.* (2005) Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. In: "Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe", Band 1: Luftanalysen (Greim, H., Hrsg.), 14. Lieferung. Teil II: Spezielle Vorbemerkungen Kap. 4, WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [7] TRGS 402 (1997) Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (BArbBl. 11/1997 S. 27)
- [8] *Bauer H.-D., Dahmann D., Fricke H.-H.* (1991) Berufliche Exposition gegenüber Dieselmotor-Emissionen im Vergleich zu der in PKW-Innenräumen. VDI Berichte 888, 849-860
- [9] VDI 2449 (1970) Blatt 1: Prüfkriterien von Messverfahren; Datenblatt zur Kennzeichnung von Analysenverfahren für Immissionsmessungen. Beuth Verlag, Berlin
- [10] DIN 32645 (1994) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. . Beuth Verlag, Berlin
- [11] *Messmer W., Wieschenkämper I.* (2007) Dieselmotor-Emissionen Meth.-Nr. 2. In: (Greim, H., Hrsg.) "Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe", Band 1 Luftanalysen, 15. Lieferung, Teil III: Analytische Methoden, WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [12] *Hebisch R., Dabill D., Dahmann D., Diebold F., Grosjean R., Mattenklott M., Perret V., Guillemin M.* (2003) Sampling and analysis of carbon in diesel exhaust particulates – an international comparison. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 76, 137-142
- [13] Deutsches Institut für Normung (DIN) prEN 14530 (2002) Arbeitsplatzatmosphäre – Bestimmung von teilchenförmigen Emissionen von Dieselmotoren. Beuth Verlag, Berlin
- [14] *Bauer H.-D., Dahmann D., Fricke H.-H.* (1993) Elementarer und organisch-gebundener Kohlenstoff im Feinstaub – Messen von Dieselmotor-Emissionen. Staub - Reinhaltung Luft 53, 3-5
- [15] *Bauer H.-D., Baumgardt S., Berger D., Dahmann D., Fricke H.-H., Schriever E.* (1995) Dieselmotor-Emissionen am Arbeitsplatz - Probleme beim Vergleich verschiedener Probenahmeverfahren. Staub-Reinhalt. Luft 55, 103-106

Autoren: *H.-D. Bauer, D. Dahmann, H.-H. Fricke, R. Hebisch,
E. Lehmann, K.-H. Rentel*

Prüfer: *W. Messmer, I. Wieschenkämper*

Aktualisierung: *H.-H. Fricke, R. Hebisch, M. Lahaniatis, M. Mattenklott, W. Riepe*

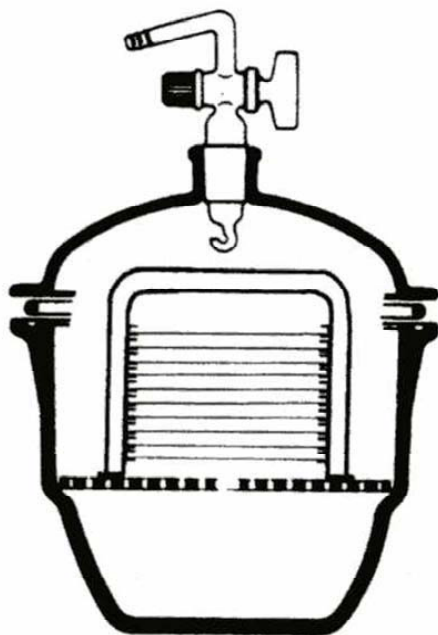


Abb. 1. Laborexikkator mit eingesetztem Gestell für Dünnschichtchromatographieplatten.

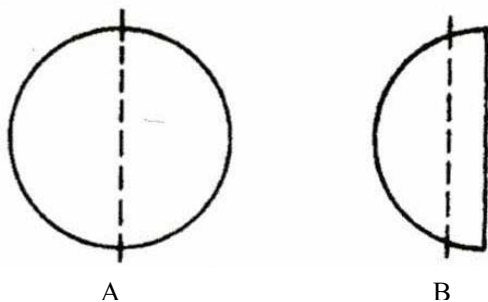


Abb. 2. Vorschlag zum Falten großer Glasfaser- und Quarzglasfaserfilter für die coulometrische Bestimmung (A: Faltlinie; B: Schnittlinie).

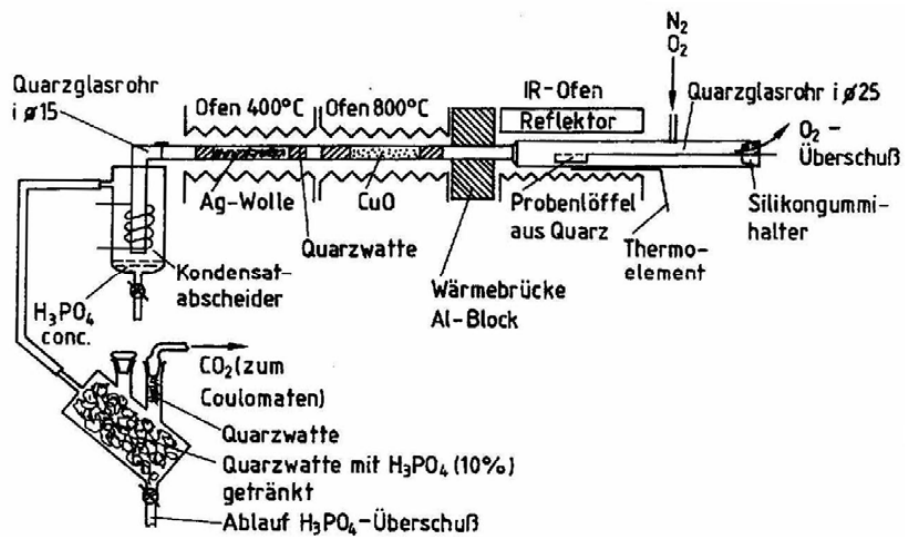


Abb. 3. Schematische Darstellung der Verbrennungseinheit des Coulomaten [8].