

Luzern, 17.01.2024

Analyse von Materialproben mit schwieriger Matrix und geringen Asbestgehalten: Vorgehensweise und Empfehlungen der Suva

Ohne schriftliche Genehmigung des Bereichs Analytik darf diese Handlungsanleitung nicht auszugsweise kopiert werden.

Verfasser: Dr. Patrick Steinle, Teamleiter mineralische und biologische Stoffe Paul Roth, Spezialist Analytik Dr. Markus Schafer, Experte Analytik

Suva, Bereich Analytik, CH-6002 Luzern
--

Inhaltsverzeichnis

- 1. Ausgangslage**
 - 1.1 Schwierige Probematerialien
 - 1.2 Geringe Asbestgehalte
 - 1.3 Nachweisgrenze
 - 1.4 Grundzüge der Suva-Verfahren
- 2. Probenahme**
 - 2.1 Repräsentativität
 - 2.2 Mischproben
 - 2.3 Probenstück
- 3. Probenaufbereitung**
 - 3.1 Sichtung
 - 3.2 Homogenisierung, thermische- und Säure-Behandlung
 - 3.3 Aufbringen auf Probenträger
- 4. Analyse**
 - 4.1 Polarisationslichtmikroskopie
 - 4.2 Rasterelektronenmikroskopie
- 5. Berichterstattung**

Gesamtseitenzahl (ohne Deckblatt und ohne Beilagen): 9

Beilagen:

- 1 Schreiben an Asbestlabore der „FACH-Liste“ bezüglich Probenaufbereitung
- 2 E-mail Suva an Asbestlabore der „FACH-Liste“ mit Hinweisen zur Putz-Analyse
- 3 Methodvalidierung mit Referenzmaterial – Beispiel Suva Bereich Analytik

Kontakt:

Suva, Bereich Analytik

Dr. Patrick Steinle
Teamleiter mineralische und biolog. Stoffe
Rösslimattstrasse 39
6005 Luzern

Telefon: 041/419 53 68

E-Mail: patrick.steinle@suva.ch

1. Ausgangslage

1.1 Schwierige Probematerialien

Asbesthaltiger Fenster- und Fugenkitt, Plattenkleber, Spachtelmassen und ähnliche Materialien stellen seit einigen Jahren die Analyselabore vor Herausforderungen.

In letzter Zeit sind vermehrt auch asbesthaltige (Ver-)Putze bei Sanierungsarbeiten in den Fokus gerückt. Auch sie stellen bezüglich Diagnose, Analyse und Sanierung eine ganze Reihe von Herausforderungen.

Die Anzahl und Fläche von asbestverdächtigen Materialien im Gebäudebestand aus den 50er- bis 80er Jahren erhöht sich damit massiv. Es sind nicht nur einzelne Bauteile oder klar erkennbare Materialien, sondern praktisch die ganzen Innen- und Aussenflächen der Gebäude asbestverdächtig.

Die Putze selbst sind mehrschichtig, teils komplex aufgebaut, häufig mehrfach übermalt und stellen für die Analyse eine schwierige Matrix dar (störende Pigmente für die Lichtmikroskopie, nicht-asbestiforme Amphibole in Zuschlagstoffen, geringer Asbestgehalt etc.).

1.2 Geringe Asbestgehalte

Arbeitsplatz-Messungen der Suva beim Entfernen von asbesthaltigen Innen- und Aussenputzen ergaben teils sehr hohe Expositionen in der Luft (mehrere 100'000 bis > 1 Mio Fasern/m³) trotz geringen Asbestgehalten im Material (meist < 1%).

Ähnliche Feststellungen wurden bereits bei der Sanierung von Plattenklebern und anderen schwach asbesthaltigen Materialien gemacht.

Für den Gesundheitsschutz der Arbeitnehmenden sowie der Bewohner ist es deshalb sehr wichtig, dass solch geringe Asbestgehalte (bis in einen Bereich von ca. 0,01 Massenprozent) von den analysierenden Labors zuverlässig erkannt werden.

Deshalb hat das FACH¹⁾ bereits 2011 in einem Schreiben von allen gelisteten Laboren verlangt, dass insbesondere „schwierige“ Materialien mit oft tiefem Asbestgehalt mit geeigneten Methoden aufzubereiten seien, um die Zuverlässigkeit der Detektion zu erhöhen (siehe Beilage 1).

Aufgrund von Erfahrungen mit Putzproben gelangte die Suva im Herbst 2017 per E-Mail erneut an diese Labore und gab Hinweise zum Umgang damit (Beilage 2). Darin wurde ein Nachweis „bis in den Bereich <0,01 Massenprozent“ gefordert. Verschiedene Labore wandten sich daraufhin an die Suva mit dem Hinweis, eine solche Nachweisgrenze sei schwierig zu erreichen und noch schwieriger zu validieren.

1.3 Nachweisgrenze

Eine zuverlässige Quantifizierung oder nur schon eine verlässliche Gehaltsschätzung ist in diesem tiefen Bereich tatsächlich schwierig, wie ein kürzlich erfolgter Ringversuch des Fachverbands Gebäudeschadstoffe²⁾ sowie ein neu eingeführter internationaler Ringversuch aufzeigen (LACS, Low Asbestos Content Scheme von Health and Safety Laboratories, UK).

¹ Forum Asbest Schweiz, Plattform der mit Asbest befassten Behörden, führt u.a. eine Adressliste mit Analyselaboren

² FAGES FR17 – Asbesthaltige Putze, Bericht 20 / 289 W. Studer, Wetzikon, 2018

Angesichts der nicht vorhersagbaren Aufkonzentration durch die Aufbereitung und der meist nicht genau dosierbaren Probenmenge kann keine allgemein gültige Nachweisgrenze für die Analysenverfahren bestimmt werden. Für jede einzelne, konkrete Probe kann – unter Beizug von «Standardfasern» - aber sehr wohl eine untere Nachweisgrenze (UNG) berechnet und auch erreicht werden.

Zur Verifikation der Leistungsfähigkeit der angewandten Methoden können – mangels zertifizierter realer Proben - künstlich hergestellte Referenzmaterialien mit bekannt tiefem Asbestgehalt herangezogen werden. Damit kann aufgezeigt werden, dass zumindest der qualitative Nachweis auch in diesem tiefen Konzentrationsbereich gelingt, trotz aller Unsicherheiten bei der Gehaltsschätzung (Beilage 3).

Für das Verfahren gemäss IFA-Arbeitsmappe 7487³⁾ respektive VDI 3866 Blatt 5 Anhang B⁴⁾ wird eine Nachweisgrenze von 0,008% angegeben. Dabei wird von einer 100%igen Fasererkennung ausgegangen und mit «Bezugsfasern» von bestimmten Dimensionen gerechnet. In ⁴⁾ findet sich eine detaillierte Herleitung der UNG.

1.4 Grundzüge der Suva-Verfahren

Auf Wunsch interessierter Labore werden in diesem Dokument die Grundzüge der Suva-internen Verfahren mit Polarisationslichtmikroskopie (PLM) und Rasterelektronenmikroskopie-energie dispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) beschrieben. Gemäss langjähriger Erfahrung (verifiziert mit oben erwähnten Referenzmaterialien) kann davon ausgegangen werden, dass damit zumindest der qualitative Asbestnachweis auch bei sehr geringen Gehalten für die in der Praxis relevanten Proben zuverlässig erfolgt. Das REM-EDX-Verfahren der Suva ermöglicht das Erreichen tiefer Nachweisgrenzen auf Standardprobenträgern statt auf Filtern wie in ³⁾ und ⁴⁾ beschrieben.

Das Dokument beschreibt die Eckwerte der Aufbereitungs- und Analyseverfahren. Es ist weder eine detaillierte Standardarbeitsanweisung noch eine Analysenvorschrift. Andere Verfahren (wie etwa ³⁾ oder laborinterne Methoden) können ebenso geeignet sein.

2. Probenahme

2.1 Repräsentativität

Vorschläge für die notwendige Anzahl Proben je nach Art und Fläche des Verdachtsmaterials bzw. Anzahl betroffener Räume finden sich in ⁵⁾ und ⁶⁾. Die Vereinigung Asbestberater Schweiz (VABS) und der Schweizerische Fachverband Gebäudeschadstoffe (FAGES) geben in einem Positionspapier ⁷⁾ ebenfalls Empfehlungen. In der Praxis dürften die Vorschläge von ⁵⁾ und ⁶⁾ eher selten umgesetzt werden. Umso wichtiger ist die sorgfältige Analyse der tatsächlich entnommenen Proben.

³⁾ Verfahren zur analytischen Bestimmung geringer Massengehalte von Asbestfasern in Pulvern, Pudern und Stäuben mit REM/EDX. Institut für Arbeitsschutz (IFA), St. Augustin (D). IFA-Arbeitsmappe 18. Lfg. IV/97

⁴⁾ Bestimmung von Asbest in technischen Produkten - Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren. VDI 3866 Blatt 5. Verein Deutscher Ingenieure (VDI). Beuth Verlag, Berlin, 2017.

⁵⁾ Asbesthaltige Putze, Spachtelmassen und Fliesenkleber in Gebäuden. Diskussionspapier zur Erkundung, Bewertung und Sanierung. Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Juni 2015.

⁶⁾ Cahier des charges à l'attention du donneur d'ordre et de l'expert en diagnostic amiante, version 1.4, Service cantonal de toxicologie de l'environnement bâti (STEB) du Canton de Genève

⁷⁾ Asbesthaltige Spachtelmassen, Putze, Fliesenkleber (SPF) – Good Practice zur Ermittlung, Bewertung und Sanierung. VABS/FAGES, Version 10.07.2018.

2.2 Mischproben (siehe dazu insbesondere die Empfehlungen in ⁷⁾)

Von Mischungen verschiedener Materialien (z.B. Decke-, Wand-, Innen-/Aussenputz) wird aufgrund der Verschlechterung der Nachweisgrenze abgeraten.

Auch Mischproben von verschiedenen anscheinend gleichen Flächen (z.B. Proben aus verschiedenen Räumen eines Gebäudes) sollen nur sehr zurückhaltend eingesetzt werden.

Hingegen ist die Probenentnahme von mehreren Stellen eines zu analysierenden Materials zu befürworten, allfällige Inhomogenitäten werden damit ausgeglichen.

2.3 Probenstück

Es gelten die üblichen Vorsichtsmassnahmen für die Probenahme.

Allgemein ist darauf zu achten, dass eine Probe möglichst wenig asbestfreies «Umgebungsmaterial», hingegen genug vom potenziell asbesthaltigen Material enthält. Wo viel Umgebungsmaterial geliefert wird, ist es Aufgabe des Labors, möglichst nur die verdächtigen Schichten zu präparieren, um eine unnötige Verdünnung der Probe zu vermeiden.

Ist zu wenig Material für eine zuverlässige Analyse vorhanden, so wird idealerweise eine ausreichende Menge angefordert. Zumindest soll bei einem Negativbefund in solchen Proben auf dem Analysenbericht ein Vorbehalt angebracht werden.

Bei mehrschichtigen Materialien (gewisse Bodenbeläge, Putz, teilweise auch Plattenkleber (= alles zwischen Tragstruktur und Keramikplatte)) ist es wichtig, alle potenziell asbesthaltigen Schichten zu erfassen. Dies kann durch separate Präparation erfolgen; in der Regel wird aber eine gemeinsame Probe erstellt, die von allen Schichten ungefähr gleich viel Material enthält. Damit wird eine unnötige Verdünnung des Asbests vermieden, falls ausgerechnet nur die dünnste Schicht Asbest enthält.

Folgende Empfehlungen gelten speziell für Putze, lassen sich sinngemäss aber auch auf andere Materialien übertragen:

Von einem Putz ist möglichst ein intaktes Teilstück zu entnehmen, anhand dessen der gesamte Aufbau erkennbar ist. Es muss genug Probenmaterial zur Verfügung stehen, um auch von dünnen Schichten nach Aufbereitung (Reduktion häufig 50 – 95%) ausreichend Material für die Erst-, eine allfällige Nachanalyse sowie ein Rückstellmuster zu gewährleisten. Ein Einzelstück sollte alle Putzschichten umfassen und mindestens 2 x 2 cm (etwa Einfränkler-) gross sein. Bei mehreren Proben von derselben Fläche können auch kleinere Bruchstücke genommen werden.

Putzproben sind in der Regel mehrschichtig, mit einer Zentimeter-dicken Grundputzschicht, darauf ein- bis einige Millimeter Deckputz/Abrieb und häufig mehreren Farbschichten. Eine saubere Trennung der einzelnen Schichten ist meist schwer zu bewerkstelligen und verursacht grossen Vorbereitungs- und Analysenaufwand.

Es wird - wie oben ausgeführt - empfohlen, abgesehen von Sonderfällen, von Deck- und Grundputz (resp. von allen als relevant erachteten Schichten) ungefähr gleich viel Material für die gemeinsame Analyse zu präparieren.

Bei positivem Befund empfiehlt sich eine Nachanalyse der einzelnen Schichten oder zumindest des Grundputzes, da es für die Sanierung und Entsorgung meist entscheidend ist, ob dieser ebenfalls asbesthaltig ist (was erfahrungsgemäss nur in Ausnahmefällen zutrifft, in der Regel ist der Asbest im Abrieb/Anstrich/Deckputz enthalten).

3. Probenaufbereitung

Für Labore, die auf der Adressliste des FACH aufgeführt sind, ist die Probenaufbereitung bekanntermassen «schwieriger» Materialien obligatorisch, zumindest falls im Rohmaterial kein Asbest gefunden wird.

Sowohl für die thermische- wie die Säurebehandlung gibt es verschiedene Protokolle. Folgende Prozedur hat sich bei der Suva bewährt:

3.1 Sichtung

Eingegangene Proben werden von blossen Auge und unter dem Stereomikroskop gesichtet. Eventuell sind dabei an Bruchflächen bereits Fasern erkennbar, die mit einer Pinzette herausgezupft und auf dem Probenträger präpariert werden können.

Beurteilt wird der Schichtaufbau und ob die unten skizzierte Präparation angewandt werden soll oder sich eine andere Vorgehensweise aufdrängt/ anbietet.

3.2 Homogenisierung, thermische- und Säure-Behandlung

Häufig lohnt es sich, intakte Teilstücke der Probe im Ofen (4 – 12 h, 450°C) thermisch zu behandeln. Das Material wird spröde, organische Fasern und Bindemittel werden beseitigt, Schichten lassen sich einfacher unterscheiden und allenfalls trennen. Nach der thermischen Behandlung kann die Probe erneut unter dem Stereomikroskop gesichtet werden.

Mit geeignetem Werkzeug wird aus einem mehrschichtigen Probenstück zuerst eine grob-, dann mit Mörsern eine feinkörnige Pulverprobe hergestellt, in der die asbestverdächtigen Schichten (z.B. Grund- und Deckputz) zu etwa gleichen Teilen vorhanden sind.

Diese Probe wird anschliessend mit Säure behandelt. Folgendes Vorgehen hat sich bewährt, um sicherzustellen, dass allenfalls vorhandener Gips nicht rekristallisiert:

- Ca. 1 g in ein Becherglas geben, ca. 50 ml 10%ige HCl zugeben
- Mit Magnetrührer auf max. 50°C (handwarm) aufheizen, Heizung ausschalten, 5-10 min.iterrühren
- Mit dH₂O auf 100 ml auffüllen, 10 – 15 Minuten weiter rühren.

Für die Analyse gemäss IFA 7487 werden direkt aus dieser (gut gerührten!) Stammlösung 2 – 5 ml auf ein goldbedampftes Kernporenfilter abfiltriert, mit dH₂O nachgespült und das Filter im Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert.

Für die Analyse mit Polarisationslichtmikroskop (PLM) oder auf einem REM-Standard-Probenträger (Alu-Stub):

- Lösung auf ein Membranfilter abfiltrieren, Becherglas und Trichter mit dH₂O nachspülen
- Filter in eine Petrischale überführen und im Trockenschrank während 30 - 60 min. bei 70°C trocknen.

3.3 Aufbringen auf Probenträger

Bei der Sichtung identifizierte Faserbüschel oder sonstige spezielle Strukturen werden separat präpariert. Hier wird beschrieben wie gemäss Kap. 3.2 hergestellte Pulver am besten für die Analyse präpariert werden.

PLM:

Rund die Hälfte des Rückstands wird vom Filter abgeschabt und im Mörser nochmals pulverisiert bis die Korngrösse maximal 0.1 mm beträgt. Auf einem Objektträger werden zwei Präparate mit verschiedenen Brechungsindizes vorbereitet. Rund 1 mg Pulver wird mit der Pinzette in die Einbettungsflüssigkeit gemischt und gut verrührt, so dass eine monopartikuläre Belegung entsteht. Diese Mischung wird mit einem Deckglas von 22 mm x 22 mm abgedeckt.

Es wird empfohlen, neben der Einbettungsflüssigkeit, welche die Identifikation der Asbestart erlaubt (z.B. $n=1.55$ für Chrysotil), als zweite Einbettungsflüssigkeit routinemässig Glyzerin-Triacetat mit dem Brechungsindex von 1.43 zu benutzen. In dieser Einbettungsflüssigkeit weisen alle Asbestarten ein starkes Relief auf. Selbst sehr kleine Asbestfasern mit Längen um die 10 μm und Dicken um 0.5 μm sind in diesem Medium nachweisbar.

REM:

Alu-Stub mit Leittab versehen, leicht auf den Filterkuchen drücken (evtl. mehrfach), gut abklopfen, überstehenden, losen Staub in der Kapelle mit Druckluft abblasen. Es resultiert eine feine Pulverschicht auf dem Probenträger, Bedeckungsgrad idealerweise ca. 50% (1 – 2 mg/Stub; für eine Volumen- oder Masse-basierte Gehaltsschätzung ist die Pulvermenge auf dem Stub gravimetrisch zu erfassen).

4. Analyse

4.1 Polarisationslichtmikroskopie

Identifikation:

Die Identifikation des Asbests wird gemäss den Grundsätzen der Methoden EPA/600 oder HSG 248 vorgenommen. Das gesamte Präparat wird bei 100facher Vergrösserung untersucht, 2-3 „Bahnen“ zusätzlich bei 200- und 500facher Vergrösserung.

Bei rein qualitativer Analyse kann die Untersuchung beendet und die Probe als asbesthaltig deklariert werden, wenn in beiden mikroskopischen Präparaten je mindestens 3 eindeutige Asbestfasern identifiziert wurden.

Umgekehrt gilt Asbest als nicht nachgewiesen, wenn in beiden Präparaten zusammen bei vollständiger Untersuchung keine oder nur eine Faser gefunden wurde.

Werden mehr als eine, aber weniger als jeweils drei Fasern detektiert (z.B. ein Präparat mit 4 Fasern, das zweite nur 1 oder keine), wird zur Entscheidung ein drittes Präparat hergestellt. Wird darin mindestens eine Faser gefunden, gilt die Probe als asbesthaltig, sonst nicht.

Gehaltsschätzung:

Prinzipiell kann bei der Untersuchung einer Materialprobe bei jedem einzelnen Aufbereitungsschritt parallel zu der im Vordergrund stehenden Identifizierung eine Gehaltsschätzung vorgenommen werden. Es ist möglich, in drei Material-Zuständen, nämlich im Ausgangsmaterial, im thermischen und im säurelöslichen Rückstand am Stereomikroskop und/oder am Polarisationsmikroskop Gehaltsschätzungen zu machen und diese zu einem definitiven Befund zusammenzuführen. Dabei spielt die Gewichtung der verschiedenen Beobachtungen durch den Analytiker eine grosse Rolle. So können z.B. stereomikroskopische Gehaltsschätzungen unter bestimmten Umständen bessere Resultate liefern als polarisationsmikroskopische Schätzungen, da viel grössere Probenmengen betrachtet werden.

Bei Putzen liegen die Asbestgehalte meist zwischen einigen ppm und einigen Prozent. Wegen des oft hohen Anteils an Karbonat und Gips werden durch die Säurebehand-

lung 50 – 95% der Matrix eliminiert, was Aufkonzentrationsfaktoren von 2 bis 20 ergibt. Höhere Gehalte sind grundsätzlich genauer abzuschätzen als geringe. Deshalb liefert die Analyse des säurelöslichen Rückstands meist die besten Ergebnisse. Wenn Pigmente, v.a. Titanoxide, von einem Farbanstrich vorhanden sind, wird der Asbest allerdings in opaken Aggregaten „versteckt“. In solchen Fällen eignet sich der thermische Rückstand besser für die Gehaltsschätzung.

Die Gehaltsschätzung am PLM beruht auf der visuellen Abschätzung des Anteils an Asbest, entweder im Vergleich zur Matrix oder im Vergleich mit Referenzproben mit bekanntem Asbestgehalt. Einfachheitshalber werden aus den beobachteten Flächen direkt die Massenprozentage geschätzt. Da in wie oben beschrieben aufbereiteten Materialien die Komponenten meistens eine ähnliche Körnigkeit und Dichte aufweisen, sind keine Korrekturen aufgrund von Volumen- oder Dichte-Unterschieden nötig.

Als Referenzproben eignen sich:

- Externe Referenzmaterialien, z.B. HSL-Standards, LACS-Ringversuche
- Interne Referenzmaterialien, z.B. selbst hergestellte Mischungen

Das Referenzmaterial soll in folgender Form zum Vergleichen zur Verfügung stehen:

- Ausgangsmaterial und säurelöslicher Rückstand in Mineralienbox montiert
- Mikroskopisches Permanent-Präparat mit Kanada-Balsam
- Fotografische Dokumentation bei 100- und 500-facher Vergrößerung

Durchführung der Gehaltsschätzung:

- Das Mikroskopie-Präparat, auf welchem ca. 1 mg Pulver auf einer Fläche von 484 mm² verteilt ist, wird bei 100facher Vergrößerung komplett untersucht. Damit erfasst man die gewichtsmässig relevanten Asbestfasern ab ca. 100 µm Länge und/oder mit Durchmessern ≥ 4 µm.
- 2 - 3 Bahnen sind bei 200- und 500-facher Vergrößerung zu analysieren, um kleinere Fasern im Bereich von 10 – 1000 µm Länge und Durchmessern von 0.5 – 3.5 µm zu erfassen.
- Die Gehaltsschätzung des Präparats wird aufgrund der Beobachtungen auf der gesamten Fläche vorgenommen und daraus der wahrscheinliche Streubereich mit einem approximativen Minimal- und Maximalwert festgelegt.
- Erfahrungsgemäss kann man in Material mit $>1\%$ Asbest einen Streubereich mit Faktor 5 zwischen Minimal- und Maximalwert angeben (z.B. 2 – 10%); bei Pulvern mit $<1\%$ Asbest ist ein Streubereich von einer Grössenordnung realistisch (z.B. 0.01 – 0.1%).
- Für die Bestimmung des Asbestgehalts im Ausgangsmaterial ist der Gewichtsverlust bei der thermischen und säurelöslichen Aufbereitung gravimetrisch zu ermitteln (Ein- und Auswaage der Tiegel für die thermische Behandlung und der Filter für das Abfiltrieren nach der Säurebehandlung). Der im Rückstand bestimmte Asbestgehalt wird durch den Aufkonzentrationsfaktor dividiert und gerundet.

Die Gehaltsschätzung mit PLM kann durch Zählen und Vermessen der aufgefundenen Fasern verfeinert werden. Dieser Ansatz ist jedoch sehr zeitaufwändig und wird hier nicht weiter ausgeführt.

Schätzung der Nachweisgrenze:

Wird kein Asbest gefunden, so könnten gemäss Poisson-Verteilung dennoch bis zu 3 Fasern vorkommen. Die «Bezugsfaser» für 100fache Vergrößerung gemäss ⁸⁾ weist ein Gewicht von 5 ng auf. Geteilt durch 1 mg Material resultiert eine Nachweisgrenze von 15 ppm.

Unter der Annahme, dass nur feine Fasern vorhanden sind, die erst bei 500facher Vergrößerung erkannt würden, resultiert theoretisch sogar eine noch tiefere Nach-

⁸ VDI 3866 Blatt 5, Anhang B.

weissgrenze: Bei 500facher Vergrößerung wird eine Bahn analysiert. Dabei wird ca. 1/50 der Probe erfasst. Bei dieser Vergrößerungsstufe kann mit der kleinsten Bezugsfaser (0,02 ng) gerechnet werden, die resultierende Nachweisgrenze beträgt 3 ppm.

Für die UNG wird der ungünstigere der beiden obigen Schätzwerte (15 ppm) verwendet. Sofern bei der Probenaufbereitung eine signifikante Aufkonzentration erfolgte, liegt die Nachweisgrenze um den Aufkonzentrationsfaktor tiefer.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchung der Präparate erfolgt bei 15 kV und Geräteeinstellungen, die eine gute Bildqualität und das Aufnehmen von EDX-Spektren kleiner Strukturen erlauben. Eine (Gold- oder Kohlenstoff-) Beschichtung ist meist nicht notwendig.

Tabelle 1: Vergrößerung und Auswerte-Flächen bei Asbestanalyse in Material⁹⁾

Vergrößerung (auf Bildschirm)	Anzahl Bildfelder (REM Suva)	entspricht mm ²
100 x	6	40
200 x	12	20
1000 x	24	1,67
2'000 x	100*	1,69

* Bei > 10 gefundenen Asbeststrukturen kann die Suche nach mindestens 30 Bildfeldern abgebrochen werden, auch wenn das Untersuchungsziel eine Gehaltsschätzung ist.

Werden Asbest-verdächtige Strukturen erkannt, so wird bei Vergrößerungen von 10'000 – 50'000fach die Morphologie beurteilt sowie an einer geeigneten Stelle (möglichst frei von Fremdpartikeln) ein EDX-Spektrum aufgenommen. Dieses kann zur Identifikation mit dem Excel-Tool von Mattenklott¹⁰⁾ ausgewertet oder mit Referenzspektren der verschiedenen Asbestarten verglichen werden.

Bei rein **qualitativer Untersuchung** kann nach Auffinden von mindestens 3 nicht aneinandergrenzenden eindeutigen Asbest-Strukturen abgebrochen werden. Werden selbst bei der vollen Bildfeldzahl weniger als 3 Asbeststrukturen gefunden, so gilt Asbest als nicht nachgewiesen. Damit wird vermieden, dass Materialien aufgrund von Zufallsfunden geringster Kontaminationen als asbesthaltig eingestuft werden.

Zur **Gehaltsschätzung** wird von mehreren Bildfeldern bei 100 und 1'000facher Vergrößerung das Verhältnis von Asbest zu übrigem Staub direkt in % abgeschätzt. Alternativ (aufwändigere Methode) wird bei 100- und 1'000facher Vergrößerung auf mindestens 3 Bildfeldern die Fläche von allen erkennbaren Fasern/Faserbündeln sowie die allgemeine Belegung abgeschätzt. Werden weniger als 10 Fasern gefunden, so wird die Suche (bis 10) fortgesetzt. Der Gehalt wird dann errechnet aus der Gesamtfläche der gefundenen Asbeststrukturen, dividiert durch die mit Pulver belegte Fläche des abgesuchten Bereichs, dividiert durch den Aufkonzentrationsfaktor aus der Aufbereitung.

⁹⁾ In Anlehnung an: VDI Richtlinie 3866 Blatt 5, Anhang B. Unterschied: Analyse auf REM-Standardprobenträger, nicht auf Kernporenfilter

¹⁰⁾ Mattenklott, M.: Identifizierung von Asbestfasern in Stäuben, Pulvern und Pudern mineralischer Rohstoffe. Teil 1: Grundlagen, Kriterienkatalog. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 58 (1998) Nr. 1/2, S. 15-22.

Schätzung der Nachweisgrenze:

Der ganze Probenträger misst 110 mm² und ist mit ca. 1 mg Pulver belegt. Bei 100facher Vergrößerung werden 40 mm² (0,36 mg Material) analysiert. Mit 3 (Poisson-Verteilung) grossen Bezugsfasern à 5 ng resultiert eine UNG von 40 ppm.

Bei 1'000- und 2'000facher Vergrößerung werden je ca. 1,67 mm² (2 x 15 µg Material) analysiert. Aufgrund der hohen Belegung (ca. 50%) wird angenommen, dass von den hier zu ermittelnden feinen Fasern jede zweite verdeckt ist resp. bei der Analyse übersehen wird. Mit 6 feinen Bezugsfasern (0.02 ng) resultiert eine UNG von 4 ppm.

Auch hier wird für die UNG der Methode vom ungünstigeren der beiden obigen Schätzwerte (40 ppm) ausgegangen.

Sofern bei der Probenaufbereitung eine signifikante Aufkonzentration erfolgte, liegt die Nachweisgrenze nochmals um den Aufkonzentrationsfaktor tiefer.

5. Berichterstattung

Wenn die Probe die Anforderungen für eine ordentliche Analyse nicht erfüllte (z.B. zu wenig Material, unklare Herkunft, bereits gemischt mit evtl. zu hohem Anteil Fremdmaterial etc.), und dennoch analysiert wurde, ist dies im Analysenbericht resp. bei jeder Mitteilung von Resultaten entsprechend zu vermerken.

Wenn es sich um eine Mischprobe mit verschiedenen Materialien handelte, ist dies hervorzuheben. Bei einem positiven Ergebnis sind keine Schlussfolgerungen auf die einzelnen Materiale zulässig, bei einem negativen Ergebnis verschlechtert sich die Nachweisgrenze um das Verhältnis zwischen der Gesamtprobe und dem Material mit dem geringsten Anteil.

Wird im Analysenbericht nicht nur das qualitative Ergebnis festgehalten (enthält Asbest / kein Asbest nachgewiesen), sondern eine Gehaltsangabe gemacht, so soll sich diese auf das Ausgangsmaterial beziehen und es ist darauf hinzuweisen, dass es in der Schweiz keine Untergrenze für Asbesthaltigkeit von Materialien gibt, da auch Materialien mit geringem Asbestgehalt bei der Bearbeitung sehr hohe Faserzahlen freisetzen können.

Wird nach den oben beschriebenen Verfahren vorgegangen und dabei kein Asbest nachgewiesen, so kann von einer Nachweisgrenze im Bereich von 0,01 Massenprozent ausgegangen werden. Die Angabe „kein Asbest nachgewiesen (<0,01%)“ ist legitim.

Werden nur sehr wenige, kleine Asbeststrukturen gefunden, so kann als Resultat der Gehaltsschätzung ebenfalls eine Konzentration <0,01% resultieren. Diese ist klar von obigem Negativ-Befund zu unterscheiden („Asbest nachgewiesen, Gehalt <0,01%“).



Forum Asbest Schweiz
Postfach
6002 Luzern

Anbieter von Dienstleistungen bei der
Identifikation von Asbest
(Adresse Prüflabor)

Ihr Zeichen	Dokument	Ihre Ansprechperson	Datum
	wor	Dr. Robert Wolf Tel.: 041 419 57 23 Fax: 041 419 57 57 robert.wolf@suva.ch	07.10.2011

Neue Anforderungen an die Analyse von Materialproben auf Asbest

Anrede

Wir haben in letzter Zeit in einigen Fällen die Erfahrung gemacht, dass die Materialanalysen von Asbestproben in den verschiedenen Laboratorien unterschiedlich durchgeführt werden und teilweise bei gleichem Material unterschiedliche Ergebnisse resultierten.

Viele Materialien können Asbest in niedrigen Konzentrationen (unterhalb von 1 %) enthalten. Beispiele dafür sind Fensterkitte, Rohrisolationen, Holzzementböden oder Kleb- oder Fugenmörtel für Keramikplatten. Zudem können die Fasern auch im Material sehr unterschiedlich verteilt sein.

In manchen Fällen finden einzelne Labors in Proben keinen Asbest, während in anderen Labors bei der Analyse des gleichen Materials Asbest gefunden wird. Probleme ergeben sich insbesondere dann, wenn bei Produkten mit geringem Asbestgehalt und/oder mit ungleichmässig verteilten Fasern das Material vor der Untersuchung nicht durch einen sauren/thermischen Aufschluss vorbehandelt wurde (Details siehe unten). Ohne vorangehendes Entfernen der Matrix werden Asbestfasern unter Umständen nicht erkannt und es kann zu falsch negativen Befunden kommen.

Luftmessungen haben gezeigt, dass bei der Bearbeitung teilweise trotz des geringen Asbestgehaltes im Material relevante Asbestfaserfreisetzung auftreten können, d.h. es ist erforderlich, auch vergleichsweise geringe Asbestkonzentrationen im Material zuverlässig zu detektieren. Kritische Materialien sind z.B. Rohrisolationen, Holzzementböden oder Klebe- oder Fugenmörtel. Wenn in solchen Fällen bei Materialproben, die nicht entsprechend vorbehandelt wurden, kein Asbest nachgewiesen werden kann, so genügt dies nicht für eine abschliessende Beurteilung. In diesen Fällen ist das Material zwingend einer Aufbereitung und einer weiteren Analyse zu unterziehen.

Es gibt verschiedene mögliche Verfahren für die Probenaufbereitung, z.B. die in den 2 folgenden Methoden beschrieben:

- EPA 600/R-93/116, 1993 „Method for the determination of asbestos in bulk building materials“
- HSG 248/Appendix 2 (früher MDHS 77) „Asbestos in Bulk Materials - Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM)“.

Zukünftig werden nur noch Labors auf der entsprechenden Webseite des FACH aufgeführt, welche Materialien als asbestfrei bezeichnen, wenn sie dies durch eine entsprechende Probenaufbereitung sichergestellt haben. Dies gilt insbesondere für Materialien, die erfahrungsgemäss trotz geringem Asbestgehalt bei der Bearbeitung ein relevantes Faserfreisetzungspotenzial haben können. Ein entsprechender Hinweis wird auf der Webseite des FACH publiziert.

Dürfen wir Sie bitten, uns bis zum 15.11.2011 mitzuteilen, ob Sie Ihre Analytik entsprechend durchführen (Ansprechperson: Dr. Robert Wolf, Tel 041 419 57 23). Ab diesem Zeitpunkt wird das FACH die Liste aufgrund der Rückmeldungen der Laboratorien anpassen und den beiliegenden Hinweis aufschalten.

Für Rückfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Freundliche Grüsse

FACH
Forum Asbest Schweiz



Dr. Martin Gschwind

Deutsche Version:

Sehr geehrte Damen und Herren

In letzter Zeit sind asbesthaltige Putze/Spachtelmassen vermehrt in den Fokus gerückt. Dazu möchten wir auf folgende Punkte hinweisen, die bei der Analytik von Bedeutung sind:

- Die Asbestgehalte sind in der Regel tief, meist deutlich < 1 % (siehe Publikation von F. Pfister und Ko-Autoren in Umwelttechnik Schweiz, http://www.jaeckli.ch/fileadmin/pdf/Publikationen/Umwelttechnik_Schweiz_Asbest_in_Putzen.pdf).
- Trotz der tiefen Asbestgehalte treten beim Abspitzen und Abschleifen solcher Putze teils sehr hohe Expositionen (im Bereich von mehreren hunderttausend Fasern/Kubikmeter) auf. Deshalb ist eine gründliche Materialanalyse bis in den Bereich von < 0,01 Massenprozent unerlässlich.
- Der Asbest (oft Chrysotil, teils Anthophyllit) ist meist im Deckputz oder gar im Anstrich enthalten, selten im Grundputz.
- Der Anteil asbestfreier Putzproben ist gemäss Pfister et al. mit ca. 90 % relativ hoch. In der Regel reicht die Analyse einer Mischprobe aus. Dabei ist darauf zu achten, nicht zu viel vom Grundputz zu nehmen, um eine unnötige Verdünnung zu vermeiden.
- Bei asbesthaltigen Putzen ist es für die Planung der Sanierungsmassnahmen bzw. der Entsorgung meist wichtig zu wissen, in welcher Schicht der Asbest enthalten ist. Wir empfehlen, bei positiven Proben in Absprache mit dem Auftraggeber zumindest eine separate Nachanalyse des Grundputzes vorzunehmen.
- Ein Aufschluss der Proben ist angezeigt. Mit Hitzebehandlung kann die Probe versprödet und z.B. organischer Binder eliminiert werden. Wichtig ist insbesondere die Säurebehandlung: Kalk- und Gips-Putze können damit um den Faktor 10 und mehr aufkonzentriert werden.
- Ansonsten gelten die üblichen Regeln und Vorsichtsmassnahmen wie für andere Materialproben auch.
- Regeln für eine repräsentative Probenahme von Putzen sind schwierig zu formulieren. Derzeit wird durch den VDI (Verein Deutscher Ingenieure) eine entsprechende Richtlinie (3866 Blatt 1) überarbeitet. Sie betrifft allerdings weniger das Labor als vielmehr die Diagnostiker.
- An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der VDI die Richtlinie 3866 Blatt 5 (Materialanalyse mit REM) überarbeitet und per Juni 2017 in Kraft gesetzt hat. Ausgebaut wurden die Hinweise zur Probenvorbereitung und zur Analyse niedriger Asbestgehalte.

Wir danken Ihnen für das Beachten der oben aufgeführten Punkte. Eine korrekte Analytik ist Voraussetzung für einen effizienten Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz.

Dr. Patrick Steinle | Stv.BL/TL Fasern/Nano/Biologie
Suva | Bereich Analytik | Rösslimattstrasse 39 | CH-6002 Luzern
+41 41 419 53 68

Zur Validierung von Verfahren zur Bestimmung von geringen Asbestgehalten in schwieriger Matrix stehen keine realen Proben zur Verfügung. Ersatzweise wird empfohlen, die Leistungsfähigkeit der Methoden mit künstlich hergestellte Referenzmaterialien zu überprüfen, die z.B. von HSL (UK), Microanalitica (I) resp. FAGES (CH) erhältlich sind. Als relevant wird dabei der qualitativ richtige Befund angesehen und nicht die Z-Scores wie sie etwa im LACS-Ringversuch vergeben werden. Tabelle 2 zeigt als Beispiel die Resultate der Suva bei entsprechenden Proben.

Tabelle 2: Qualitative Ergebnisse (+/-: Enthält Asbest/kein Asbest nachweisbar) und Schätzwerte für verschiedene Referenzmaterialien mit tiefem Asbestgehalt. Die Versuche wurden blind durchgeführt. Die meisten «HSL» und «FAGES»-Proben wurden am REM von zwei resp. drei Analytikern unabhängig untersucht, ausgewiesen werden die Einzelwerte.

Bezugsquelle	Bezeichnung	Material	Asbestart	Gehalt (‰)	Resultate Suva Bereich Analytik					
					PLM (qual.)	REM-EDX (qual.)	PLM (‰)	REM-EDX (‰)		
Health and Safety Laboratories (HSL) (UK)	HSL 042 AIMS Quality Control samples	Zement	Amosit	1	+	+	0,69	0,21	1,60	
				0,5	+	+	0,31	0,10	1,1	
				0,1	+	+	0,13	0,05	0,13	
			Chrysotil	1	+	+	0,28	0,36	6,6	
				0,5	+	+	0,11	0,55	4,4	
				0,1	+	+	0,01	0,04	1,30	
	LACS Low Asbestos Content Scheme	1) Mörtel 2) Talk 3) Marmor 4) Zement 5) Mörtel	Anthophyllit - (Wollastonit)	0,5	n.b.	+		0,1		
				0	-	-	0	0		
				0,7	+	+		6,0		
				0,9	+	+	0,3	2,5		
0,9				+	+	1,9	2,4			
Microanalitica (I)	Soil 01	Boden, gesiebt	Chrysotil	3,1	n.b.	+		3,0		
	Soil 05	Eisenbahnschotter	Chrysotil	3,6	n.b.	+		0,3		
	Asbestos 01	Fensterkitt		0	-	-	0	0		
Fachverband Ge- bäudeschadstoffe (FAGES), Fach- gruppe Analytik	Ringversuch FR17 – Asbest- haltige Putze	Kalkputz auf Fer- macell-Platten	Chrysotil	0	-	-	0	0		
					n.b.	-	n.b.	0		
					n.b.	-	n.b.	0		
				0,02	+	+	0,0001	0,008		
					+	+	0,0001	0,005		
					n.b.	+	n.b.	0,003	0,01	0,01
				0,08	+	+	0,001	0,02	0,03	0,08
					+	+	0,001	0,05	0,11	0,18
					+	+	0,002	0,04	0,06	0,11
				0,5	+	+	0,1	0,08	0,13	0,17
					+	+	0,5	0,49	0,50	0,53
					n.b.	+	n.b.	0,21	0,28	0,75
				2,0	+	+	1,2	0,38	1,0	2,0
					+	+	0,6	0,62	0,75	2,5
					n.b.	+	n.b.	1,20	1,2	2,9