

# Asbest in Putzen, Spachtelmassen und Fliesenklebern – Aufarbeitung von Materialproben

N. Lamm, M. Mattenklott

## Einleitung

Ein wesentlicher Fokus des aktuellen nationalen Asbestdiagnostics liegt auf den in Wänden und Decken verarbeiteten bauchemischen Produkten (Putzen, Spachtelmassen, Fliesenklebern; kurz „PSF“), die bei Arbeiten im Baubestand angetroffen werden und unbeabsichtigt zu Asbestexpositionen führen können. Die Verteilung und das Vorhandensein asbesthaltiger Produkte ist bei Bestandsgebäuden nicht einfach zu erkennen und bedarf einer speziellen Erkundung [1; 2]. Da die Materialproben aus solchen Bereichen häufig inhomogen sind und die zu erwartenden Asbestgehalte sehr gering sein können (teils deutlich unter 0,1 Masse-%), ist ein besonderes Augenmerk auf eine optimierte und standardisierte Aufbereitung der Proben für die Analyse zu

legen. Im bereits vorliegenden Blatt 5 der Richtlinie VDI 3866 zur rasterelektronenmikroskopischen Analyse von Materialproben [3] werden im Anhang B Hinweise hierfür gegeben. Mit dem Ziel, die Nachweisgrenze von 1 Masse-% auf einen Wert von unter 0,1 Masse-% zu reduzieren, werden Aufbereitungsschritte und eine erweiterte Auswertung beschrieben. Eine Präzisierung der Aufbereitungsschritte erfolgt nun in der Überarbeitung des Blattes 1 der Richtlinie VDI 3866 [3]. Als standardisierte Vorgehensweise zur Aufbereitung von PSF-Proben wird eine Anreicherung von Asbest in den Proben durch Glühen und Säurebehandlung sowie eine anschließende Überführung der suspendierten Probe auf einen Analysenfilter zur REM-EDX-Analyse<sup>1)</sup> vorgeschlagen (**Bild**). Die Konkretisierung der Parameter der einzelnen Aufbereitungsschritte ist das Resultat eines Optimierungsprozesses. Er erfolgte in den letzten Jahren durch eine Reihe von Versuchen in verschiedenen Laboren, die an der Erarbeitung der Richtlinie im Arbeitskreis „Messen anorganischer faserförmiger Partikel“ beteiligt sind. Im Folgenden sollen anhand der Versuchsreihen im Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) die Randbedingungen und die Gründe für die Festlegung bestimmter Aufbereitungsparameter erläutert werden.

<sup>1)</sup> REM-EDX: Energiedispersive Röntgenmikroanalyse.

Nils Lamm, M.Sc., Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen  
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

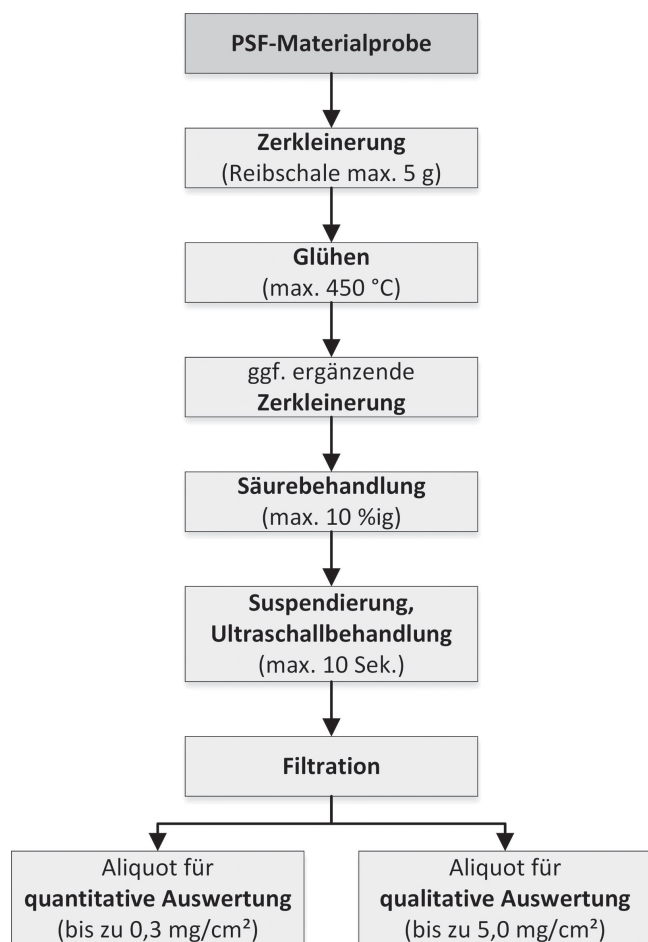


Bild. Ablaufschema der Aufbereitung von Materialproben von Putzen, Spachtelmassen und Fliesenklebern (PSF) aus dem Baubestand gemäß VDI-Richtlinie 3866 Blatt 1 mit Nennung wesentlicher Randbedingungen.

## Zerkleinerung

Teilweise werden in Laboren Materialproben zur Bestimmung von Asbest mit Mikronisier- oder Kugelmøhlen zerkleinert. Die Mahldauern liegen häufig bei ca. zwei Minuten. In bestimmten Fällen mag diese Vorgehensweise geeignet sein (Proben mineralischer Rohstoffe; Folgeanalyse mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie – FTIR). Für die bei PSF-Proben folgende Analyse ist diese Aufbereitung jedoch ungeeignet, da vorhandene Chrysotilfasern durch Zerkleinerung in Elementarfibrillen von ca. 50 nm Durchmesser zerlegt werden können. Diese werden bei der REM-EDX-Analyse unter den vorgegebenen Geräteparametern [3] typischerweise nicht erkannt.

Das Probenmaterial wird stattdessen in einer Reibschale zerdrückt, sodass die Oberfläche des Probenmaterials vergrößert wird und der nachfolgende Glühprozess eine bessere Wirkung erzielen kann. Dabei wird mindestens so viel

Probenmaterial, wie zur Verfügung steht, maximal jedoch 5 g, eingewogen. Durch diese Vorgehensweise lässt sich im Anschluss der Glühverlust besser bestimmen.

Bei anhaftenden Tapetenresten oder anderen Beschichtungen/Imprägnierungen sind der Zerkleinerung vorerst Grenzen gesetzt, sodass ggf. eine ergänzende Zerkleinerung nach dem Glühen der Probe durchgeführt wird.

## Glühen

Das Glühen der Proben sollte vier Stunden andauern oder effektiv über Nacht erfolgen. Als maximale Glühtemperatur werden 450 °C ausgewiesen [2]. Obwohl für Chrysotil eine Zersetzung der Kristallstruktur erst ab ca. 600 °C angegeben wird, treten bereits ab ca. 480 °C Veränderungen im Chrysotil auf, die sich mechanisch durch eine deutliche Versprödung bemerkbar machen. Bei Temperaturen von über 500 °C kann sich je nach Matrix, in der sich der Chrysotil befindet, z. B. ein schwach hydratisiertes amorphes Magnesiumsilikat bilden, aus dem bei Temperaturen von mehr als 600 °C dann Olivin hervorgeht [4]. In calciumreicher Matrix entsteht aus Chrysotil offensichtlich auch Monticellit [5].

Aus diesem Grund ist die Temperatur im Glühofen zu überprüfen. Die Temperaturanzeige von Glühöfen kann durchaus deutlich von der im Glühraum tatsächlich herrschenden Temperatur abweichen. Zudem ist zu bedenken, dass Öfen in der Aufheizphase zunächst über die gewählte Temperatur hinaus aufheizen können und sich die gewählte Temperatur erst nach einer bestimmten Zeit einpendelt. Die Limitierung auf 450 °C soll deshalb sicherstellen, dass der in Proben vorhandene Chrysotil nicht zu stark thermisch belastet wird.

## Säurebehandlung

Bereits seit Jahren wird über die Säurebehandlung von Chrysotil diskutiert, da dieser als nicht säurebeständig gilt. Üblicherweise beziehen sich diese Angaben aber auf den Einsatz konzentrierter Säuren. Für die Aufbereitung von Materialproben wird bislang häufig 10%ige Salzsäure verwendet. Bisherige Tests zum Verfahren der Aufbereitung zeigten dabei keine erkennbaren Verluste von Chrysotil. Mit weiteren Testreihen sollte nun versucht werden, die Säurebehandlung so zu gestalten, dass auch der dabei entstehende Materialverlust und somit die Anreicherung des möglicherweise vorhandenen Chrysotils ermittelt werden kann.

### Erste Versuchsreihe

Für die Versuche wurden homogene Pulver von Putzen und Spachtelmassen verwendet. Diese wurden bei 400 °C geglüht, um organische Bestandteile zu zersetzen. Dieser

Vorgang führt schon zu einer besseren Sichtbarkeit von Asbestfasern bei der Analyse.

Danach wurde der Staub in einem Becherglas mit ca. 10%iger Salzsäure versetzt. Mithilfe der Salzsäure sollen z. B. Carbonate aufgelöst werden, damit ein zusätzlicher Massenverlust neben dem Glühverlust erzielt werden kann. Um den Überschuss an Säure in den Proben zu neutralisieren, wurden diese im Anschluss in mehreren Schritten mit Wasser und Ethanol gespült und zentrifugiert. Nach dem Trocknen und Rückwiegen der Proben würde eine Einwäge für das Suspensionsverfahren (siehe [3]) erfolgen.

Diese Aufarbeitung wurde aufgrund des sehr hohen Zeitaufwandes durch viele und teilweise unhandliche Überführungsschritte und relativ lange Trocknungszeiten nicht weiter konkretisiert. Dieses Vorgehen lässt sich nur schwer in einen effektiven alltäglichen Probenablauf einplanen.

### Zweite Versuchsreihe

Im nächsten Schritt wurde der Säuregehalt deutlich verringert und eine 1-molare Salzsäure eingesetzt. Eine Neutralisierung der Säure sollte somit vereinfacht werden. Außerdem wurde versucht, die Salzsäure mittels einer Natronlauge zu neutralisieren. Dabei bildeten sich allerdings Neutralisationsalze und andere Reaktionsprodukte, sodass bei einer Rückwaage der Proben eine Massenzunahme festgestellt wurde. Von einer rechnerisch verbesserten Nachweisgrenze kann somit nicht ausgegangen werden. Zusätzliche Spülschritte, um die Reaktionsprodukte zu beseitigen, würden wiederum einen sehr hohen Zeitaufwand fordern.

### Schlussfolgerung

Zur Aufarbeitung von PSF-Materialproben ist in der Regel eine 1-molare Salzsäure ausreichend. Der Aufwand, den Grad der Aufkonzentrierung der Proben durch die Säurebehandlung zu ermitteln, wird als unverhältnismäßig hoch bewertet. Bei den getesteten Verfahren entstehen zu viele andere Reaktionsprodukte, die die Bestimmung der verbleibenden Probenmasse beeinflussen. Neben der Beseitigung von Störkomponenten verbessert sich allerdings die Sichtbarkeit der Fasern bei der späteren REM-EDX-Auswertung deutlich.

Um eine ausreichende, aber auch für den Chrysotil schonende Säurebehandlung zu erreichen, wird gemäß Richtlinie VDI 3866 Blatt 1 [2] deshalb empfohlen, eine Menge von 20 bis 50 mg einer Probe mit Salzsäure einer Konzentration von 1 Mol/l (3,8 %) bis maximal 10 % (2,9 mol/l) für 10 bis 30 Minuten unter Schwenken bzw. Rühren zu behandeln, z. B. in einem Erlenmeyerkolben. Eine Menge von 10 ml der verdünnten HCl ist dabei ausreichend.

### Suspendierung

Die Suspension wird vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben überführt und mit vollentsalztem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Durch die große Wassermenge wird die

1-molare Salzsäure um den Faktor 100 verdünnt und hat keinen relevanten Einfluss auf das weitere Verfahren. Eine kurze Ultraschallbehandlung dient zur besseren Suspendierung. Die Dauer der Ultraschallbehandlung sollte aber zehn Sekunden nicht überschreiten, da mit zunehmender Dauer die Chrysotilfasern in ihre Elementarfibrillen zerlegt werden können und sich damit der Auswertung mittels REM-EDX entziehen.

### Filtration

Je nach dem Ziel der Auswertung wird ein definiertes Aliquot der Suspension entnommen und über ein Kernporenfilter (Porenweite 0,2 bis 0,8 µm) filtriert: für eine quantitative Bestimmung 0,1 bis 0,5 mg Probe/cm<sup>2</sup> Filter, für eine qualitative Bestimmung bis zu 5 mg Probe/cm<sup>2</sup> Filter. Das Nachspülen mit Wasser sollte erfolgen, bevor die Suspension vollständig durch den Filter gesaugt wurde. Eine spätere Zugabe von Wasser direkt auf den Filter kann zu einer inhomogenen Belegung führen, da bereits abgelagerte Partikel der Probe am Aufgabepunkt wieder weggespült und umgelagert werden können. Die Zugabe von Wasser zum Nachspülen sollte deshalb vorsichtig mit einer Spritzflasche über die Innenwände des Absaugtubus erfolgen. Ob ein weiteres Nachspülen mit Ethanol sinnvoll ist, sollte durch Versuche ermittelt werden. Während einige Labore gute Erfahrungen damit gemacht haben, stellte es sich in eigenen Tests als ungeeignet heraus, da sich die Kernporenfilter im Anschluss beim Trocknen wellten.

### Literatur

- [1] Asbesthaltige Putze, Spachtelmassen und Fliesenkleber in Gebäuden. Diskussionspapier zu Erkundung, Bewertung und Sanierung. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Düsseldorf, und Gesamtverband Schadstoffsanierung (GVSS), Berlin 2015. [http://www.gesamtverband-schadstoff.de/files/z04-diskussionspapier\\_asbest\\_web\\_2015\\_06\\_16.pdf](http://www.gesamtverband-schadstoff.de/files/z04-diskussionspapier_asbest_web_2015_06_16.pdf)
- [2] VDI 3866 Blatt 1: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten – Grundlagen – Entnahme und Aufbereitung der Proben (in Vorbereitung).
- [3] VDI 3866 Blatt 5: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren (6/2018). Beuth: Berlin 2018.
- [4] Asbest-Feinstaub und asbesthaltiger Feinstaub. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. 2. Lfg., Ausg. 1973. Hrsg.: MAK-Kommission, Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: Verlag Chemie.
- [5] *Mattenkloft, M.*: Analyse thermisch behandelten Asbestzements. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 64 (2004) Nr. 11/12, S. 480-484.