

BGI 505-10

Verfahren zur Bestimmung von Nickel und seinen anorganischen Verbindungen

Deutsche gesetzliche Unfallversicherung

Fachausschuss Chemie – AG Analytik ¹

Januar 2009

Erprobte und von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektroskopie nach Nassaufschluss

Nickel – 01 – AAS

(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Oktober 2006)

- 02 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit Flammen- und Graphitrohrofentechnik nach Säureaufschluss

Nickel – 02 – AAS

(erstellt: Oktober 1992, zurückgezogen: Oktober 2006)

- [03](#) Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrofentechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Nickel – 03 – GFAAS

(erstellt: November 2007, ersetzt Verfahren 01 und 02)

Name:	Nickel
CAS-Nummer:	7440-02-0
Summenformel:	Ni
Molmasse:	58,69 g/mol

¹ Korrespondenzadresse: Berufsgenossenschaft Chemie – Bereich Prävention Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg E-Mail: analytik@bgchemie.de

03 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrofentechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Nickel und seinen Verbindungen im Arbeitsbereich bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Aerosol enthaltene Nickel wird nach Säureaufschluss mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrofentechnik bestimmt.

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,22 ng Nickel
relativ: 0,47 µg/m³ für 1,2 m³ Probeluftvolumen, 20 ml Probelösung, Verdünnungsfaktor 4 und 16 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge, der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Bedingungen bewährt.

Vorteile: Personenbezogene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich, einsetzbar bei Kurzzeitmessungen.

Nachteile: Hoher apparativer und personeller Aufwand.

Apparativer Aufwand: Probenahmeeinrichtung, bestehend aus Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Filterhalter mit Membranfilter, Aufschlussapparatur, Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofentechnik.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Personengetragenes Probenahmegerät für die einatembare Aerosol-Fraktion, Probenahmekopf GSP 10 (PGP nach BGIA), z. B. GSM Gesellschaft für Schadstoffmesstechnik GmbH, 41469 Neuss.
- Pumpe für personengetragene Probenahme mit einem Volumenstrom-Nennbereich von 10 l/min, Typ GSM/SG10, z. B. Leschke Messtechnik GmbH, 15230 Frankfurt (Oder).
- Membranfilter, d = 37 mm, Porenweite 8,0 µm, Cellulosenitrat, möglichst mit Prüfzeugnis über Metallgehalte, z. B. Sartorius AG, 37075 Göttingen.

- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger.

Für die Probenvorbereitung:

- Aluminium-Heizblockthermostat mit externer Zeit-/Temperatur-Regelung, Arbeitsbereich bis 200 °C, z. B. Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG, 33649 Bielefeld.
- Graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler (siehe [Abbildung 1](#)) aus Quarzglas (d = 19 mm, maximales Volumen = 25 ml) mit Schliffhülse (NS 19/26), säurefeste 0,2-ml-Graduierung im Bereich 15 bis 25 ml, z. B. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld.
- Verschlussstopfen aus Polyethylen für die Aufschlussgefäße (NS 19/26), z. B. Pöppelmann GmbH & Co. KG, 49378 Lohne.
- Siedestäbe (d: ca. 4 mm), hergestellt aus Quarzglas mit aufgesteckten, auswechselbaren Endstücken aus PTFE-Schlauch², z. B. VWR International GmbH.
- 5-l-Flasche aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit PTFE-Dispenser zur Luftkühlerspülung oder Herstellung von Verdünnungen, z. B. Optifix HF Dispenser 30 ml, Poulten & Graf GmbH (Fortuna), 97877 Wertheim.
- Messzylinder aus PFA, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. VIT-LAB GmbH, 64332 Seeheim-Jugenheim.
- Keramikpinzetten zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. PLANO, W. Plannet GmbH, 35578 Wetzlar.



Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Aufschlussgefäßes mit aufgesetztem Kühler

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohfen und Autosampler.
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen, mit Schraubverschluss und Ringmarke, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. VIT-LAB GmbH.
- Einweg-Polystyrolgefäße, Volumen: ca. 1,5 ml für automatischen Probengeber, z. B. Greiner Bio-One GmbH, 72636 Frickenhausen.

² Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

- Verstellbare Kolbenhub-Pipetten, z. B. Gilson Pipetman Ultra, Gilson International B.V., 65555 Limburg-Offheim, mit folgenden Volumenbereichen: 2 bis 20 µl, 20 bis 100 µl, 30 bis 200 µl, 200 bis 1000 µl, 1000 bis 5000 µl.
- Reinstwasseranlage, z. B. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen.

1.2 Chemikalien und Lösungen

Reinstwasser (spezifischer Widerstand $\geq 17,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, bei 25 °C).

Salpetersäure (65 %), metallarm, z. B. Suprapur, Merck KGaA, 64271 Darmstadt.

Salzsäure (30 %), metallarm, z. B. Suprapur, Merck KGaA.

Standard-Säureaufschlussgemisch nach DFG [\[1\]](#), hergestellt aus 1400 ml Salpetersäure, 570 ml Salzsäure und 130 ml Reinstwasser (entspricht 2 Vol.-Teilen Salpetersäure (65 %) und 1 Vol.-Teil Salzsäure (25 %)).

Nickel-Stammlösung 1: $c = 1000 \text{ }\mu\text{g/ml}$, z. B. Alfa Aesar GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe, Produkt Nr.: 13839.

Nickel-Stammlösung 2: $c = 50 \text{ }\mu\text{g/l}$ (25 µg Stammlösung 1 werden in einem 500-ml-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt).

Kalibrierlösungen, siehe [Abschnitt 4.1](#).

Argon (Reinheit mindestens 99,996 %).

2 Probenahme

Der Filterhalter wird mit dem Membranfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Die Probenahme kann stationär oder personengetragen erfolgen. Der Volumenstrom wird zu Beginn der Messung auf 10 l/min eingestellt. Bei zweistündiger Probenahme entspricht dies einem Probeluftvolumen von $1,2 \text{ m}^3$. 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 [BGI 505-0](#) „Allgemeiner Teil“, [Abschnitt 3](#)).

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Das beaufschlagte Filter wird mit Hilfe einer Keramik-Pinzette gefaltet, in ein 25-ml-Aufschlussgefäß überführt und mit einem Siedestab auf den Boden gedrückt. Anschließend wird mit 10 ml Standard-Säureaufschlussgemisch versetzt.

Das Gefäß wird – mit Luftkühler versehen – im Aluminium-Heizblockthermostaten zwei Stunden unter Rückfluss (ca. 125 °C Block-Temperatur) gehalten.

Nach einer Abkühlphase auf ca. 50 °C werden durch den Luftkühler vorsichtig 10 ml Reinstwasser zur Spülung des Kühlers und gleichzeitiger Verdünnung der unter Umständen leicht viskosen Lösung zugegeben.

Zur Homogenisierung wird noch einmal kurz erwärmt. Nach dem Abkühlen werden Luftkühler und Siedestab entfernt, das Aufschlussgefäß mittels Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Probelösung abgelesen. Danach wird diese Lösung unmittelbar vor der analytischen Bestimmung um den Faktor vier verdünnt (Messlösung).

Je Probenserie wird ein aktueller Blindwert ($\bar{c}_{Bl(akt)}$) bestimmt. Dazu wird ein unbeaufschlagtes Filter dem gesamten Aufbereitungsverfahren unterzogen und analysiert. Dieser Blindwert muss innerhalb der dreifachen Standardabweichung des im Rahmen der Methodenentwicklung bestimmten mittleren Blindwertes liegen. Ist dies nicht der Fall, so ist ein mittlerer Blindwert gemäß [Abschnitt 5.2](#) erneut zu bestimmen.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in [Abschnitt 5](#) angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen ermittelt:

Gerät:	Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohofenanregung (GFAAS) „AAS vario 6 EA“ der Firma Analytik Jena, „Mikropipettiereinheit MPE 50“, integrierter Umlaufkühler
Absorption:	231,1 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Lampenstrom:	5 mA
Untergrundkompensation:	Deuteriumlampe
Messlösung:	ein Aliquot der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1) wird mit drei Teilen Reinstwasser verdünnt ³
Injektionsvolumen:	16 µl Messlösung Injektion erfolgt durch den Autosampler

Tabelle 1: Temperatur-/Zeitprogramm

Programmschritt	Erläuterung	Heizrate [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon-Spülgas
1	Injektionen	15	90	10	max
2	Trocknen	5	105	15	max
3	Trocknen	15	120	15	max
4	Pyrolyse	15	1000	15	max
5	Nullabgleich	0	1000	6	min
6	Atomisierung/ Messung	3000	2200	5	min
7	Ausheizen	3000	2600	3	max

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden aus der Nickel-Stammlösung 2 (siehe [Abschnitt 1.2](#)) mit Hilfe der Mikropipettiereinheit MPE 50 des Autosamplers folgende Verdünnungen mit einem konstanten Injektionsvolumen von 16 µl hergestellt und vermessen. Die Verdünnung erfolgt dabei automatisch mit Reinstwasser.

Tabelle 2: Verdünnungen zur Erstellung der Kalibrierfunktion

Stammlösung 2 [µl]	2	4	6	8	10	12	14	16
Reinstwasser [µl]	14	12	10	8	6	4	2	0
m (Nickel) [ng]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Nickel-Konzentration [µg/l]	6,3	12,5	18,8	25,0	31,3	37,5	43,8	50,0

Die Extinktionen werden über die Peakhöhen bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen; die Kalibrierfunktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

Mit diesen Lösungen wird bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m³ ein Konzentrationsbereich von ca. 0,4 bis 3,4 µg/m³ abgedeckt. Durch geeignete Verdünnungsschritte oder durch Einsatz weniger empfindlicher Wellenlängen (z. B. 341,5 nm; 346,2 nm) lässt sich der Messbereich erweitern. Bei Verwendung von Mehrelementlampen können unter Umständen spektrale Interferenzen auftreten. Linien und Signale sind daher immer kritisch zu prüfen.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Über die gemessene Extinktion wird aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Messlösung entnommen und die Nickel-Masse in der Probe nach Formel (1) berechnet.

$$(1) m = (c - \bar{c}_{\text{Bl(akt)}}) \cdot V \cdot f$$

Die Berechnung der Massenkonzentration von Nickel in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erfolgt nach Formel (2).

$$(2) c_m = \frac{m}{V_{\text{Luft}}}$$

Es bedeuten:

m = Nickel-Masse in der Probe in μg

c = Nickel-Konzentration der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$

$\bar{c}_{\text{Bl(akt)}}$ = aktueller Mittelwert der Nickel-Konzentration in der Blindwertlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$ (siehe [Abschnitt 3.1](#))

V = abgelesenes Volumen der Probelösung in l

f = Verdünnungsfaktor ($f = 4$, siehe [Abschnitt 3.1](#))

c_m = Massenkonzentration von Nickel in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

V_{Luft} = Probeluftvolumen in m^3

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Je sechs Filter wurden mit drei Lösungen unterschiedlicher Nickel-Konzentrationen dotiert und dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen.

Als Ausgangslösung zur Dotierung der Filter diente Nickel-Stammlösung 1 (siehe [Abschnitt 1.2](#)).

Tabelle 3: Ermittlung der relativen Standardabweichung

Aufdotierte Nickel-Masse [μg]	Luftkonzentration ⁴ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Relative Standardabweichung [%]
6	5	4,0
60	50	3,5
120	100	2,9

⁴ Die Konzentration ergibt sich für $1,2 \text{ m}^3$ Luftvolumen (zweistündige Probenahme, Volumenstrom $10 \text{ l}/\text{min}$).

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe zur Wiederfindungsrate des Gesamtverfahrens möglich.

Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN 13890 als 100 % definiert (Beschränkung auf die Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) [2], [3].

Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit zwei definierten Nickel-Verbindungen überprüft. Dazu wurden je dreimal ca. 2 mg Nickel-Pulver und ca. 0,6 mg Nickel(II)-oxid in je 80 ml Standardsäureaufschlussgemisch dem Aufschlussverfahren unterzogen. Es wurden stets optisch partikelfreie Lösungen erhalten. Die nachfolgende quantitative Analyse ergab 98 bzw. 96 % der berechneten Nickel-Konzentration.

5.2 Bestimmungsgrenzen

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN EN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet [4]. Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufbereitungsverfahren unterzogen, der Mittelwert (\bar{c}_{Bl}) der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Blindwerte sowie die zugehörige Standardabweichung ermittelt und zur Berechnung der Bestimmungsgrenze in folgende Formel eingesetzt:

$$X_{BG} = \bar{c}_{Bl} + 10 \cdot s$$

Die kleinste bestimmbare Konzentration in der Probeluft ist nach Abzug des mittleren Blindwertes nur noch abhängig von dessen zehnfacher Standardabweichung.

Tabelle 4: Bestimmungsgrenze und Blindwert

Bestimmungsgrenze [X_{BG}] in der Messlösung	[$\mu\text{g/l}$]	14
Mittlerer Blindwert [\bar{c}_{Bl}] in der Messlösung	[$\mu\text{g/l}$]	6,9
Standardabweichung [s] der Blindwerte in der Messlösung	[$\mu\text{g/l}$]	0,71
Bestimmungsgrenze absolut	[μg]	0,22
Kleinste bestimmbare Konzentration in der Probeluft ⁵	[$\mu\text{g/m}^3$]	0,47

⁵ für ein Probeluftvolumen von 1,2 m³, 20 ml Probelösung und einen Verdünnungsfaktor von 4

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge und der Abwesenheit spektraler Störungen durch Eisen und Chrom ab. Bei nichtspektralen Interferenzen wie komplexeren Matrixeffekten empfiehlt sich der Einsatz des Additionsverfahrens. Die angegebenen Bedingungen haben sich in der Praxis bewährt [5].

Das beschriebene Probenahmeverfahren ist für flüssig oder dampfförmig vorliegende Nickel-Verbindungen wie Nickel-tetracarbonyl nicht geeignet.

Sollten in der Luft am Arbeitsplatz Verbindungen vorliegen, die sowohl partikulär als auch dampfförmig auftreten können, lässt sich das Verfahren oft bereits durch Modifikation des Probenahmesystems (z. B. Variation des Filtermaterials oder Kombination verschiedener Sammelphasen) an die Erfordernisse einer simultanen Probenahme anpassen.

6 *Literatur*

- [1] R. Hebisch, H.-H. Fricke, J.-U. Hahn, M. Lahaniatis, C.-P. Maschmeier, M. Mattenklott
Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen, In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Luftanalysen
Wiley-VCH 2005, Band 1, 14. Lfg., Spezielle Vorbemerkungen, Abschn. 4, S. 1 40
- [2] DIN EN 482
Arbeitsplatzatmosphäre Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [3] DIN EN 13890
Workplace atmospheres Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles Requirements and test method Beuth Verlag GmbH, Berlin 2003
- [4] DIN EN 32645
Chemische Analytik Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [5] K. Doerffel, K. Eckschlager
Optimale Strategien in der Analytik Harri Deutsch, Thun 1981