
BGI 505.21 (bisher ZH 1/120.21)

Verfahren zur Bestimmung von Nickelcarbonyl

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Dezember 1983

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Nickelcarbonyl in Arbeitsbereichen.

DISKONTINUIERLICHE VERFAHREN

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

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle,
Atomabsorptionsspektroskopie nach Naßaufschluß.

Für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen sind Prüfröhrchen nicht geeignet. Für die Suche nach Undichtigkeiten in Anlagen oder für Kontrollmessungen bei Reinigungs- und Reparaturarbeiten sowie zur Orientierung können Prüfröhrchen in Verbindung mit Vorwissen verwendet werden.

KONTINUIERLICHE VERFAHREN

Zur Konzentrationsüberwachung in Arbeitsbereichen können Ionisationsgeräte eingesetzt werden.

KONTINUIERLICHES VERFAHREN

1 Ionisationsgerät zur ortsfesten Messung

Meßprinzip: Nickelcarbonyl in Luft wird bei 300 °C zu einem Aerosol zerlegt, das den durch ein radioaktives Präparat in einer Meßkammer erzeugten Ionisationsstrom verringert. Die Änderung des Ionisationsstromes wird gemessen.

Technische Daten

Kleinster Meßbereich: 0 ... 1 ml/m³ (ppm).

Nachweisgrenze: 0,02 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 0,15 mg/m³ an Nickelcarbonyl.

Spezifität: Andere Carbonyle und gasförmige Verbindungen, die sich bei 300 °C unter Bildung von Feststoffen zersetzen, werden mitangezeigt.

Anzeigeverzögerung: 5 sec.

Vorteile: Angabe örtlicher und zeitlicher Änderungen der Konzentration möglich; rasche und unmittelbare Anzeige.

Betriebsmittel: Keine.

Hersteller: z.B. Auergesellschaft mbH, Berlin
(Billion Aire-Gerät),
BASF AG, Ludwigshafen.

DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

1 Probenahme mit Adsorption an Aktivkohle und atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen nach Vorabscheidung nickelhaltiger Partikel durch Aktivkohle gesaugt. Das im sorbierten Nickelcarbonyl enthaltene Nickel wird nach Naßaufschluß atomabsorptionsspektroskopisch bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: relativ: $0,05 \text{ mg/m}^3$ an Nickel $\hat{=}$ $0,15 \text{ mg/m}^3$ $\hat{=}$ $0,02 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an Nickelcarbonyl für 100 l Probeluft.

Niedrigste nachweisbare Konzentration in der Meßlösung: $1 \text{ }\mu\text{g/ml}$ an Nickel $\hat{=}$ $3 \text{ }\mu\text{g/ml}$ an Nickelcarbonyl.

Spezifität: Spezifisch, Störungen sind nicht bekannt.

Vorteile: Spezifische Messung möglich.

Nachteile: Hoher Zeitaufwand;
erheblicher apparativer Aufwand.

Apparativer Aufwand: Probenahmeeinrichtung,
bestehend aus Partikelfilter,
Sorptionsröhrchen mit Aktivkohle,
Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger;
Grundausrüstung für die Atomabsorptionsspektroskopie.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Nickelcarbonyl im Arbeitsbereich ortsfest oder personenbezogen bestimmt.

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Partikelfilter zum Abscheiden möglicherweise vorhandener nickelhaltiger Partikel und dann durch ein nachgeschaltetes, mit Aktivkohle gefülltes Röhrchen gesaugt. Der Inhalt des Röhrchens wird naß verascht. Dabei wird das im sorbierten Nickelcarbonyl enthaltene Nickel in eine wäßrige Lösung überführt. Der Nickelgehalt der Lösung wird atomabsorptionsspektroskopisch bestimmt.

Die relative Nachweisgrenze beträgt
 $0,05 \text{ mg/m}^3$ an Nickel $\hat{=}$ $0,15 \text{ mg/m}^3$ $\hat{=}$ $0,02 \text{ ml/m}^3$ an Nickelcarbonyl für 100 l Probeluft.

Die niedrigste nachweisbare Konzentration in der Meßlösung beträgt $1 \text{ }\mu\text{g/ml}$ an Nickel $\hat{=}$ $3 \text{ }\mu\text{g/ml}$ an Nickelcarbonyl.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme:

Partikelfilter: Zum Abscheiden evtl. vorhandener nickelhaltiger Partikel, z.B. Filterhalter mit Glasfaserfilter oder Membranfilter (0,8 µm), Durchmesser: 20 – 40 mm, je nach Geometrie des Filterhalters.

Sorptionsgefäße: Mit Aktivkohle gefüllte Glasröhrchen, z.B. Aktivkohleröhrchen nach NIOSH.

Pumpe: Geeignet für einen Volumenstrom von 100 l in 8 Stunden.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

Atomabsorptionsspektrophotometer:

Handelsübliches Gerät für die Flammentechnik mit Hohlkathodenlampe für Nickel.

Registrier- und/oder Auswerteeinheit:

Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator.

Glasgeräte: Die Glasgeräte müssen aus Borsilikatglas gefertigt sein.

Bechergläser der Volumina 125 ml, 250 ml, 500 ml.

Uhrgläser zum Bedecken der Bechergläser.

Meßkolben der Volumina 5 ml, 50 ml, 100 ml, 1000 ml.

Vollpipetten oder Meßpipetten der Volumina 1 ml, 5 ml, 10 ml.

Vor Gebrauch sind die Glasgeräte zunächst mit einer tensidhaltigen Lösung vorzureinigen und mit destilliertem Wasser zu spülen. Danach werden sie mit heißer konzentrierter Salpetersäure gereinigt und anschließend nochmals mit destilliertem Wasser gespült.

Nickelverunreinigte Reinigungsmittel dürfen nicht verwendet werden.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Nickel, Reinheit > 99,9 %,

Konzentrierte Salpetersäure, mindestens 65 % (Dichte etwa 1,40)

Nickelgehalt max. $2 \cdot 10^{-7}$ %,

Konzentrierte Salzsäure, mindestens 30 % (Dichte etwa 1,15)

Nickelgehalt max. $2 \cdot 10^{-5}$ %,

Konzentrierte Schwefelsäure, mindestens 96 % (Dichte etwa 1,84)

Nickelgehalt max. $2 \cdot 10^{-7}$ %.

Salzsäure (1+1): 500 ml konzentrierte Salzsäure werden mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt.

Salpetersäure-Salzsäure-Gemisch:

Gemisch aus 50 ml konzentrierter Salpetersäure und 50 ml konzentrierter Salzsäure.

Nickel-Stammlösung:

Lösung mit 1 mg/ml an Nickel:

Z.B. werden 1000 mg Nickel in 25 ml Salpetersäure-Salzsäure-Gemisch gelöst und nach dem Eindampfen der Lösung auf ein Volumen von 50 ml mit Salzsäure (1+1) auf 1000 ml im Meßkolben verdünnt.

Diese Lösung ist – in einer Polyethylenflasche aufbewahrt – etwa ein Jahr haltbar.

Brenngas: Acetylen,

Oxidans: Luft.

3 Probenahme

Das geöffnete Aktivkohleröhrchen wird mit der Pumpe verbunden. An der Eingangsseite des Röhrchens wird das Partikelfilter angeschlossen. Der Luftvolumenstrom wird so eingestellt, daß in 8 Stunden etwa 100 l Probeluft durch die Probenahmeeinrichtung gesaugt werden.

4 Probenaufbereitung und analytische Bestimmung

Das beaufschlagte Aktivkohleröhrchen wird mit einem Glasschneider im Bereich der Glasfaserschicht an der Eingangsseite angeritzt und der ungefüllte Teil abgebrochen; eine dort evtl. befindliche Metallklammer wird mit Hilfe einer Pinzette entfernt. Dann wird der gesamte Inhalt des Röhrchens in ein 250 ml-Becherglas gegeben. Die Probe wird mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure überschichtet und 15 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Zugabe von 10 ml konzentrierter Schwefelsäure wird auf einem Sandbad vorsichtig erhitzt und der Röhrcheninhalt naß verascht. Durch mehrmalige Zugabe von 1 – 2 ml konzentrierter Salpetersäure wird die Oxidation gefördert. Wenn die Aufschlußlösung klar geworden ist, wird bis fast zur Trockne eingedampft. Den verbliebenen Rückstand nimmt man mit 2 ml Salzsäure (1+1) auf und bringt die Lösung quantitativ in einen 5 ml-Meßkolben, den man mit destilliertem Wasser zur Marke auffüllt.

Die Nickelbestimmung in dieser Lösung erfolgt danach atomabsorptionsspektroskopisch mit Hilfe einer Acetylen/Luft-Flamme bei der Wellenlänge 232,0 nm.

5 Aufstellen der Kalibrierkurve

Man stellt aus der Nickel-Stammlösung durch Verdünnen mit Salzsäure (1+1) Kalibrierlösungen von bekannten Massenkonzentrationen her und gibt diese in das Atomabsorptionsspektrophotometer ein. Durch Auftragen der ermittelten Extinktionen über den zugehörigen Nickelmassen wird die Kalibrierkurve erstellt.

Es ist unbedingt erforderlich, mit ungebrauchten Aktivkohleröhrchen aus der gleichen Charge durch Verarbeiten nach den in Abschnitt 4 genannten Anweisungen den mittleren Leerwert zu ermitteln und bei der Berechnung der Ergebnisse zu berücksichtigen.

6 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus der Extinktion der Meßlösung wird mit Hilfe der Kalibrierkurve die Nickelmasse (m) bestimmt.

Die Nickelcarbonyl-Konzentration in der Probeluft c_a in mg/m^3 errechnet sich aus:

$$c_a = \frac{m - \bar{m}_L}{V} \cdot 2,91$$

Es bedeuten:

- c_a = Massenkonzentration von Nickelcarbonyl in der Probeluft in mg/m^3 ,
- m = Die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse an Nickel in der Meßlösung in μg ,
- V = Probeluftvolumen in l,
- \bar{m}_L = Mittlerer Leerwert an Nickel in μg ,
- 2,91 = Faktor zur Umrechnung der Nickelmasse in Nickelcarbonylmasse.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Die relative Standardabweichung des Meßverfahrens wurde bei einem mittleren Nickelcarbonylgehalt von $50 \mu\text{g}$ pro Probe aus 36 Einzelmessungen zu 6 % bestimmt. Der Streubereich berechnet sich zu 12 %.

7.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze hängt außer von der Geräteausstattung und dem Gerätezustand auch von der Qualität der verwendeten Chemikalien ab, insbesondere von der Streuung der Leerwerte der Aktivkohleröhrchen.

Die niedrigste nachweisbare Konzentration in der Meßlösung beträgt $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ an Nickel $\hat{=}$ $3 \mu\text{g}/\text{ml}$ an Nickelcarbonyl.

Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 100 l einer relativen Nachweisgrenze von $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ an Nickel $\hat{=}$ $0,15 \text{ mg}/\text{m}^3$ $\hat{=}$ $0,02 \text{ ml}/\text{m}^3$ an Nickelcarbonyl bei 5 ml Meßlösung.

7.3 Spezifität

Die Methode ist spezifisch. Störungen sind nicht bekannt.

8 Hersteller

Pumpe: z.B. Bendix Super Sampler B DX 44 Pumpe,
Firma Bendix,
Vertrieb in Deutschland:
Umwelt- und Prozeßkontroll GmbH (UPK), Bad Nauheim,
Personal Air Sampler P 4000,
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim;

Atomabsorptionsspektralphotometer:

z.B. Beckman Instruments GmbH, München,
Bodenseewerk Perkin Elmer & Co GmbH, Überlingen,
Philips GmbH, Kassel.