
BGI 505-68

Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure

(bisher ZH 1/120.68)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuss "Chemie"

August 2001

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, Ionenchromatographie (HPIC) nach Elution.

"Schwefelsäure-1-Ionenchromatographie"

Probenahme mit Quarzfaserfilter

(Ausgabe: August 2001).

IUPAC-Name: **Schwefelsäure**

CAS-Nr.: 7664-93-9

Summenformel: H_2SO_4

Molmasse: 98,07 g/mol

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, Ionenchromatographie nach Elution

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Quarzfaserfilter gesaugt. Die abgeschiedene Schwefelsäure wird mit einer Natriumcarbonat-/Natriumhydrogencarbonatlösung eluiert und ionenchromatographisch bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 50 ng Schwefelsäure
relativ: 0,01 mg/m³ an H_2SO_4 bei 420 l Probeluftvolumen, 4 ml Elutionsvolumen und 50 µl Injektionsvolumen.

Selektivität:	Die Selektivität des chromatographischen Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den Trennbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.
Vorteile:	Personenbezogene und selektive Messungen möglich.
Nachteile:	Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, bindemittelfreier Quarzfaserfilter mit Filterhalter zur Probenahme der einatembaren Fraktion, Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor.

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 210 l/h, z.B. Gilian PP5 ex, Vertrieb in Deutschland: z.B. Fa. DEHA – Haan & Wittmer GmbH, 71288 Friolzheim
- Filterhalter zur Erfassung der einatembaren Fraktion, z.B. Typ GSP [1], Fa. GSM, 41469 Neuss
- Polyethylenflaschen mit Schraubverschluss, 16x56 mm, Volumen 6 ml
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger
- Quarzfaserfilter, Bindemittelfrei, Durchmesser 37 mm, z.B. Ederol T 293, Fa. Binzer & Munktel, 35088 Battenberg

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben, 10 bis 2000 ml
- verstellbare Kolbenhubpipetten, 10 bis 5000 ml, z.B. Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Einmalspritzen, Volumen 5 ml mit Einmalkanülen (1,20-75 mm)
- Einmalfilter zur Filtration wässriger Proben, Durchmesser 25 mm, Porengröße 0,45 µm, z.B. Acrodisc für Ionenchromatographie, Fa. Gelman Science, 64380 Roßdorf
- Autosamplergefäße aus Glas, z.B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Schraubkappen mit Loch und Silicon-PTFE-Septen, z.B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Reinstwasseranlage zur Bereitung von Reinstwasser, z.B. NANO-pure ultrapure water system, Fa. Barnstead, Vertrieb in Deutschland: Fa. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen
- Ultraschallbad
- HPIC mit Leitfähigkeitsdetektor, z.B. Fa. Merck-Hitachi, 64271 Darmstadt

Die in dieser Liste genannten Messkolben und Polyethylenflaschen werden (auch vor dem erstmaligen Gebrauch) in der Spülmaschine gereinigt, mit ultrareinem Wasser nachgespült und abschließend im Trockenschrank getrocknet.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Sulfat – Standard
w = 1,000 ± 0,002 g/l, z.B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Natriumcarbonat, wasserfrei z. A.,
z.B. Fa. Fluka, Sigma Aldrich, 82024 Taufkirchen
- Natriumhydrogencarbonat z. A.,
z.B. Fa. Fluka, Sigma Aldrich, 82024 Taufkirchen
- Reinstwasser

Eluentenstammlösung:

Lösung von 0,62 mol/l an Natriumcarbonat und 0,069 mol/l an Natriumhydrogencarbonat in Reinstwasser
13,14 g Natriumcarbonat und 1,15 g Natriumhydrogencarbonat werden in einem 200-ml-Messkolben in Reinstwasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

Eluent: Lösung von 3,1 mmol/l an Natriumcarbonat und 0,35 mmol/l an Natriumhydrogencarbonat in Reinstwasser

In einen 2-l-Messkolben wird Reinstwasser vorgelegt und 10 ml Eluentenstammlösung zupipettiert. Anschließend wird zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Stammlösung: Lösung von 200 mg/l an Sulfat in Reinstwasser

In einen 20-ml-Messkolben werden 4,0 ml Sulfat-Standard pipettiert und mit Eluent zur Marke aufgefüllt.

Die Lösung ist bei Raumtemperatur mindestens vier Wochen haltbar.

Kalibrierlösungen: Lösungen von 0,8 bis 20 mg/l an Sulfat im Eluenten

In 20-ml-Messkolben werden die in Tabelle 1 beispielhaft angegebenen Volumina an Stammlösung pipettiert und anschließend mit Eluent bis zur Marke aufgefüllt.

Tabelle 1

Kalibrierlösung-Nr.	Volumen Kalibrierstammlösung [µl]	Konzentration [mg SO ₄ ²⁻ /l]
1	80	0,8
2	200	2,0
3	400	4,0
4	600	6,0
5	900	9,0
6	1200	12,0
7	1400	14,0
8	1600	16,0
9	1800	18,0
10	2000	20,0

Bei einem Probeluftvolumen von 420 l wird mit diesen Lösungen der Konzentrationsbereich von 0,008 mg/m³ bis 0,19 mg/m³ abgedeckt.

Die Kalibrierlösungen sind bei Raumtemperatur mindestens vier Wochen haltbar.

Zur arbeitstäglichen Kontrolle der Kalibrierung wird z.B. eine Lösung mit der Konzentration 9 mg/l an Sulfat verwendet.

2 Probenahme

Der Filterhalter wird mit dem Quarzfaserfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Mit Hilfe einer durchflussstabilisierten Pumpe wird die Probeluft über einen Zeitraum von 2 Stunden mit einem Volumenstrom von 210 l/h durch den Filterhalter gesaugt.

Unmittelbar nach der Probenahme ist der Filter in die Polyethylenflaschen zu überführen und mit 4 ml Eluent zu überschichten. Die Polyethylenflaschen sind mit Schraubkappen zu verschließen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Die in Elutionslösung stabilisierten Proben werden abschließend 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und zur Abkühlung auf Raumtemperatur circa 30 Minuten stehen gelassen. Von der Elutionslösung wird soviel wie möglich (3,2 – 3,5 ml) mit einer

5-ml-Einmalspritze aufgenommen. Die Lösung wird durch einen Einmalfilter in ein Autosamplergefäß und in ein weiteres Gefäß, für eventuelle Wiederholungen der Messung oder Verdünnungen der Probe, filtriert. 50 µl dieser Lösung werden in den Ionenchromatographen eingespritzt.

Es ist notwendig sich an diese Aufarbeitung zu halten, sonst kann die in Kapitel 5.1 beschriebene Wiederfindungsrate nicht erreicht werden.

3.2 Ionenchromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Ionenchromatographiesystem bestehend aus Niederdruckgradientenpumpe L-7100, Autosampler L-7200, Säulenofen L-7350, Leitfähigkeits-Detektor L-7470 Serie LaChrom und Chromatographie Software D-7000 HSM-Manager, Fa. Merck Hitachi, Darmstadt
Vorsäule:	IonPac AG12A (4-50 mm),
Trennsäule:	IonPac AS12A (4-200 mm), Fa. Dionex, 65510 Idstein
Suppressor:	Anion Self-Regenerating Suppressor ASRS-Ultra, 4 mm, Fa. Dionex,
Eluent:	Na ₂ CO ₃ (3,1 mmol/l)/NaHCO ₃ (0,35 mmol/l)-Lösung
Flussrate:	1,5 ml/min
Injektionsvolumen:	50 µl
Säulentemperatur:	35 °C

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 50 µl in den Ionenchromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Lösungen enthaltenen Massen an Sulfat erhält man die Kalibrierkurve. Im angegebenen Konzentrationsbereich ist die Kalibrierfunktion linear.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Die Konzentration an Schwefelsäure in der Probeluft wird wie folgt berechnet:

$$c_m = 1,021 \frac{m}{V \cdot n} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- c_m = Massenkonzentration von Schwefelsäure in der Probeluft in mg/m^3
 m = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse an Sulfat in μg pro Probe
1,021 = Umrechnungsfaktor Sulfat in Schwefelsäure
 V = Probeluftvolumen in Liter
 η = Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

Das Verfahren wurde nach den Maßgaben der DIN 32645 und der DIN EN 482 entwickelt [2], [3].

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 und die Wiederfindungsrate wurden für vier unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. Tabelle 2). Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden 21 μl , 42 μl , 168 μl und 420 μl der Stammlösung (vgl. Abschnitt 1.2) auf jeweils einen Quarzfaserfilter dotiert. Die Filter wurden anschließend getrocknet und 420 l Laborluft (30-40% relative Luftfeuchtigkeit) durchgesaugt. Unmittelbar danach wurden die Filter in die Polyethylenflaschen überführt und mit 4 ml Eluent überschichtet. Abschließend wurden die Polyethylenflaschen mit Schraubkappen verschlossen. Die weitere Aufarbeitung der Proben erfolgte wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben. Für jede Konzentration wurden jeweils 10 Einzelbestimmungen vorgenommen.

Es ergaben sich die aus der Tabelle 2 zu entnehmenden Werte für Präzision und Wiederfindungsrate:

Tabelle 2

Masse	Validierkonzentration^{1*}	relative Standardabweichung	Wiederfindungsrate
[μg]	[mg/m^3]	[%]	
4,2	0,01	2,6	1,03
8,4	0,02	1,6	1,00
33,6	0,08	0,5	1,00
84,0	0,20	0,6	0,97

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze für Schwefelsäure beträgt unter den angegebenen Analysenbedingungen 50 ng für 420 l Probeluft, 4 ml Elutionsvolumen und 50 µl Injektionsvolumen. Diese wurde entsprechend der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 [2] ermittelt. Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 420 l.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des chromatographischen Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den Trennbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

5.4 Lagerfähigkeit

Zur Kontrolle der Lagerfähigkeit wurden jeweils 12 Filter mit unterschiedlichen Massen an Schwefelsäure dotiert, entsprechend einer hohen (0,2 mg/m³) und einer niedrigen Konzentration (0,02 mg/m³) an Schwefelsäure in der Luft (Vorbereitung der Proben vgl. Abschnitt 5.1). Die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Probelösungen wurden 7 Tage bei Raumtemperatur und anschließend im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Am 1., 5., 8., 15., 22. und 29. Tag wurde jeweils eine Doppelbestimmung der Probelösungen vorgenommen. Eine Konzentrationsabnahme war nicht feststellbar.

5.5 Bemerkungen

Der Arbeitsbereich der beschriebenen Methode kann bis zu einer Konzentration von 2 mg/m³ erweitert werden.

Die Methode eignet sich für Arbeitsbereiche, in denen Schwefelsäureaerosole auftreten.

In Arbeitsbereichen, in denen Lösungen verwendet werden, die neben Schwefelsäure noch Sulfate enthalten, muss bei der Berechnung des Messergebnisses die Lösungszusammensetzung berücksichtigt werden [4], [5].

In Arbeitsbereichen, in denen mit Oleum (mit SO₃ angereicherte Schwefelsäure) umgegangen wird, ist zur Bestimmung des Summenwertes aus SO₃ und Schwefelsäure ein anderes Verfahren einzusetzen (vgl. Schwefelsäure-2 oder BIA Arbeitsmappe Blatt 8580 Verfahren Nr. 3 [6]).

Schwefeldioxid wird bei der Probenahme nicht mit erfasst.

Mit dieser Methode können auch die Konzentrationen von Phosphorsäure und Oxalsäure in der Luft in Arbeitsbereichen bestimmt werden.

6 Literatur

- [1] BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 3010, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- [2] DIN 32645, Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Deutsche Norm, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1994.
- [3] DIN EN 482 Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag, Berlin, September 1994.
- [4] Ankündigung eines Luftgrenzwertes für Schwefelsäure, Bek. des BMA vom 5. Feb. 2001, BArbBl. (2001) Nr. 4, S. 106.
- [5] Hinweise für die Messtechnische Bewertung von Säuren und Hydroxiden in Arbeitsbereichen. BArbBl. 2001, im Druck
- [6] BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt 8580, Verfahren Nr. 3, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, 27. Lieferung 2001

¹bezogen auf ein Probluftvolumen von 420 l.