



Verfahren zur Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

kommmitmensch ist die bundesweite Kampagne der gesetzlichen Unfallversicherung in Deutschland. Sie will Unternehmen und Bildungseinrichtungen dabei unterstützen eine Präventionskultur zu entwickeln, in der Sicherheit und Gesundheit Grundlage allen Handelns sind. Weitere Informationen unter www.kommmitmensch.de

Impressum

Herausgegeben von:

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-9876

E-Mail: info@dguv.de

Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,

Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV

Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Prävention – Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe

Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik

Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg

E-Mail: analytik@bgrci.de

Ausgabe August 2020

DGUV Information 213-510 zu beziehen bei Ihrem zuständigen
Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 03

Seite 6

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

Nickel – 03 – GFAAS

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

Verfahren 04

Seite 21

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Mikrowellendruckaufschluss

Nickel – 04 – GFAAS-MW

(erstellt: August 2020)

Zurückgezogene Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 5)

Verfahren 01

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

Nickel – 01 – AAS

(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Oktober 2006)

Verfahren 02

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

Nickel – 02 – AAS

(erstellt: Oktober 1992, zurückgezogen: Oktober 2006)

Erläuterungen zur Gültigkeit

Einige Messverfahren dieser Reihe entsprechen bezüglich der Validierung, der Bestimmungsgrenze und der Probenahme nicht mehr den Anforderungen an das aktuelle Regelwerk, können aber für spezielle Aufgabenstellungen oder als Grundlage für eine Weiterentwicklung der Verfahren herangezogen werden. Diese sind als eingeschränkt geeignet mit den folgenden Kategorien gekennzeichnet:

- E1: Validierung entspricht nicht den aktuellen Anforderungen
- E2: Bestimmungsgrenze genügt nicht den aktuellen Anforderungen
- E3: Probenahme entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

Diese Verfahren sind unverändert in der Version der damaligen Ausgabe im Anhang wiedergegeben.

Als zurückgezogen werden Messverfahren bezeichnet, wenn das Verfahren durch ein neueres anerkanntes Verfahren gleicher Methodik ersetzt oder die angewandte Methode veraltet, nicht mehr nachvollziehbar oder fehlerbehaftet ist.

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2013 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505-xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren aus der DGV Information 213-5xx-Reihe finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 03

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

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen. In folgender Tabelle sind Nickel und Nickeloxid exemplarisch aufgeführt:

Name	CAS-Nummer
Nickel	7440-02-0
Nickeloxid	11099 -02-8

Es sind personengetragene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	8
1 Geräte, Chemikalien und Lösungen	9
1.1 Ger äte	9
1.2 Chemikalien und Lösungen	11
2 Probenahme	11
3 Analytische Bestimmung	12
3.1 Probenaufbereitung und Ana lyse	12
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen	13
4 Auswertung	15
4.1 Kalibrierung	15
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses	16
5 Beurteilung des Verfahrens	17
5.1 Präzision und Wiederfindung	17
5.2 Bestimmungsgrenzen	18
5.3 Selektivität	19
6 Literatur	20

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 Graphitrohrtechnik bestimmt.

**Bestimmungs-
grenze:**

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: Personengetragene 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 Graphitrohrtechnik

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-Schlauch¹
- 5-l-Flasche aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit PTFE-Dispenser zur Luftkühlerspülung oder Herstellung von Verdünnungen, z. B. Optifix HF Dispenser 30 ml, Poulsen & Graf GmbH (Fortuna), 97877 Wertheim.

¹ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

- 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.



Abb. 1
Schematische Darstellung
eines Aufschlussgefäßes mit
aufgesetztem Kühler

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohren 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.
- 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: $c = 1000 \mu\text{g/ml}$, z. B. Alfa Aesar GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe, Produkt Nr.: 13839.
- Nickel-Stammlösung 2: $c = 50 \mu\text{g/l}$ (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 DGUV Information 213-500 „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 ($\bar{c}_{\text{Bl(akt)}}$) bestimmt. Dazu wird ein unbeaufschlagtes Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren 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 Graphitrohranregung (GFAAS) „AAS vario 6 EA“ der Firma Analytik Jena, „Mikropipettier-einheit MPE 50“, integrierter Umlaufkühler
Absorption:	231,1 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Lampenstrom:	5 mA
Untergrund-kompensation:	Deuteriumlampe
Messlösung:	ein Aliquot der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1) wird mit drei Teilen Reinstwasser verdünnt ²
Injektions-volumen:	16 µl Messlösung Injektion erfolgt durch den Autosampler

² Eine Verdünnung 1 : 4 ist in der Regel für eine störungsfreie Messung ausreichend. Sollte die Matrix der Messlösung noch zu konzentriert oder der Nickel-Gehalt zu hoch sein, so muss stärker verdünnt werden.

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 Mikropipettierereinheit 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 [$\mu\text{g/l}$]	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 m^3 ein Konzentrationsbereich von ca. 0,4 bis 3,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 Analyseergebnisses

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.

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

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

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

Es bedeuten:

m	Nickel-Masse in der Probe in μg
c	Nickel-Konzentration der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
$\bar{c}_{Bl(akt)}$	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* [µg/m ³]	Relative Standard- abweichung [%]
6	5	4,0
60	50	3,5
120	100	2,9

* Die Konzentration ergibt sich für 1,2 m³ Luftvolumen (zweistündige Probe-
nahme, Volumenstrom 10 l/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 [4] nach der Leerwertmethode berechnet. Dazu wurden zehn unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitungsverfahren 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*	[$\mu\text{g/m}^3$]	0,47

* für ein Probeluftvolumen von $1,2\text{ m}^3$, 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 Nickeltetracarbonyl 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] Hebisch, R., Fricke, H.-H., Hahn, J.-U., Lahaniatis, M., Maschmeier, C.-P.,
Mattenklott, M.
Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen
In: Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG (Hrsg.)
Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
Band 1: Luftanalysen
Teil II „Spezielle Vorbemerkungen“, Abschnitt 4
Wiley-VCH, Weinheim, 14. Lieferung 2005
- [2] DIN EN 482:1994-09
Arbeitsplatzatmosphäre Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die
Messung von chemischen Arbeitsstoffen
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [3] DIN EN 13890:2003-02
Workplace atmospheres – Procedures for measuring metals and metalloids
in airborne particles Requirements and test method
Beuth Verlag GmbH, Berlin 2003
- [4] DIN EN 32645:1994-05
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

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik nach Mikrowellendruckaufschluss

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen.

In folgender Tabelle sind Nickel und Nickeloxid exemplarisch aufgeführt:

Name	CAS-Nummer
Nickel	7440-02-0
Nickeloxid	11099 -02-8

Es sind personengetragene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	23
1 Geräte und Chemikalien	25
1.1 Geräte	25
1.2 Chemikalien	26
1.3 Lösungen	26
2 Probenahme	29
3 Analytische Bestimmung	30
3.1 Probenaufbereitung	30
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen	31
4 Auswertung	34
4.1 Kalibrierung	34
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	35
5 Beurteilung des Verfahrens	37
5.1 Wiederholpräzision	37
5.2 Vergleichspräzision und Wiederfindung	37
5.3 Bestimmungsgrenze	39
5.4 Lagerfähigkeit	39
5.5 Selektivität	39
5.6 Messunsicherheit	40
5.7 Vergleichsmessung	43
6 Literatur	44

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Quarzfaserfilter gesaugt. Die auf dem Filter zurückgehaltene alveolengängige bzw. einatembare Fraktion wird nach Mikrowellendruckaufschluss mit einem Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik auf Nickel analysiert.

Bestimmungsgrenze

(berechnet als Ni): absolut: 82 pg Nickel
pro Probenträger: 0,10 µg Nickel

relativ: 0,098 µg/m³ bei 1,2 m³ Probeluft (2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate sowie 25 ml Messlösung und 20 µl Injektionsvolumen)

Messbereich: 0,10 bis 19 µg/m³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m³ und 0,29 bis 283 µg/m³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 420 l

Selektivität: Störungen durch andere Komponenten wurden nicht beobachtet. Mögliche Matrixeffekte können durch die Messung mit Zeemannkorrektur und auch durch eine Kalibrierung mit der Probe per Standard-Additionsverfahren korrigiert werden. Eine Differenzierung der einzelnen Nickelverbindungen ist nicht möglich.

- Vorteile:** Personengetragene Messungen sind mit großer Empfindlichkeit möglich, die Bestimmung weiterer Analyten aus der Probelösung mit entsprechend angepassten atomspektrometrischen Parametern ist möglich.
- Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, großer technischer Aufwand.
- Apparativer Aufwand:**
- Probenahmeeinrichtung:
bestehend aus Pumpe und Probenahmekopf, Filterhalter mit Quarzfaserfilter und Stützgitter
 - Volumenstrommessgerät
 - Mikrowellendruckaufschlusssystem
 - Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 – 10,0 l/min, z. B. SG10-2, Fa. GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik mbH, 40880 Ratingen
- PGP-System mit Probenahmekopf FSP 10, ausgelegt für einen Volumenstrom von 10 l/min, Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Probenahmekopf GSP, ausgelegt für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, Fa. DEHA Haan & Wittmer
- Filterhalter und Deckel aus PTFE mit Stützgitter
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm, z. B. QM-A von Whatman, Fa. VWR, 64295 Darmstadt
- Volumenstrommessgerät, z. B. Schwebekörperdurchflussmesser Influx 1 – 13 Liter, Fa. DEHA Haan + Wittmer

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik, Autosampler und Nickelhohlkathodenlampe
- Mikrowellendruckaufschlusssystem, z. B. MarsXpress, Fa. CEM, 47475 Kamp-Lintford, mit Aufschlussgefäßen und Verschlüssen aus PTFE
- Analysenwaage
- Plastikpinzette
- variable Kolbenhubpipette 1 – 50 000 µl, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Messkolben 10 ml, 25 ml, 50 ml aus Duranglas
- Glastrichter, z. B. Durchmesser 55 mm
- Weithalsflaschen 50 ml aus PE
- Einmalspritzen 5 ml aus PE
- Spritzenvorsatzfilter aus regenerierter Cellulose, Porenweite 0,45 µm, Durchmesser 30 mm, z. B. Fa. Roth, 76185 Karlsruhe
- Autosamplervials aus PE oder PTFE

1.2 Chemikalien

- Salpetersäure, 65 %, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Salzsäure, 30 %, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck
- Wasser zur Spurenanalyse, metallarm, z. B. Tracepur, Fa. Merck
- Nickelstandard für die AAS mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Nickelgehalt von 1000 mg/l in verdünnter Salpetersäure, z. B. Fa. Merck (Bestell-Nr. 1.19792)
- Multielement-Standard-Lösung 4 für ICP, mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Nickelgehalt von 20 mg/l in verdünnter Salpetersäure, z. B. Fa. Merck (Bestell-Nr. 51844)
- Argon 5.0 (Reinheit mindestens 99,999 %)

1.3 Lösungen

Anmerkung: Alle Glasgeräte müssen vor der Verwendung mit verdünnter Salpetersäure vorgereinigt und mit Wasser zur Spurenanalyse nachgespült werden, um die Gefäße von Metallspuren zu befreien.

Nullwertlösung: Lösung von 0,65 % Salpetersäure in Wasser

In einen 10-ml-Messkolben, in den ca. 5 ml Wasser vorgelegt werden, wird 0,1 ml Salpetersäure (65 %) pipettiert. Der Messkolben wird bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 1: Lösung von 40 mg Nickel/l Wasser

In einen 50-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 2 ml des Nickelstandards (1000 mg Ni/l) werden in den Mess-

kolben pipettiert und dieser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 2: Lösung von 2 mg Nickel/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 1,25 ml der Kalibrierlösung 1 werden in den Messkolben pipettiert und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 3: Lösung von 40 µg Nickel/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. Danach werden 500 µl der Kalibrierlösung 2 in den Messkolben pipettiert, dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt. Diese Lösung ist über einen Zeitraum von mindestens drei Wochen verwendbar.

Kontrolllösung 1: Lösung von 400 µg Nickel/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 0,5 ml der Multielement-Standard-Lösung 4 (20 mg Ni/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt.

Kontrolllösung 2: Lösung von 20 µg Nickel/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. Danach werden 1,25 ml Kontrolllösung 1 in den Messkolben pipettiert, dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt. Diese Lösung ist über einen Zeitraum von mindestens drei Wochen verwendbar.

Nickellösung 1: Lösung von 0,18 g Nickel/l Wasser

In einen 10-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,1 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. 1,8 ml des Nickelstandards (1000 mg Ni/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

2 Probenahme

Die verwendete Filtercharge ist vor Durchführung der Messungen auf ihre Eignung zu überprüfen (siehe Abschnitt 4.2).

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Die Deckel der Filtertransportkapsel werden abgenommen und ein Quarzfaserfilter (Ø 37 mm) mit Stützsieb in das FSP-Probenahmesystem eingelegt. Ein Membranfilter ist ebenfalls geeignet. Anschließend wird ein Volumenstrom von 10 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1200 l. 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 DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [1]).

Entsprechend der Probenahme der alveolengängigen Fraktion kann mit dem GSP-Probenahmekopf mit einem Volumenstrom von 3,5 l/min die einatembare Fraktion gesammelt werden. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 420 l. Alternativ kann auch der Probenahmekopf mit dem passenden Kegel für 10 l/min verwendet werden.

Zusätzlich zu den Proben wird eine Blindprobe (Feldblindwert) mitgeführt. Diese dient zur Transportkontrolle und unterscheidet sich von der Probe lediglich dadurch, dass keine Probeluft durch den Filter gesaugt wird.

Die beaufschlagten Filter werden anschließend aus dem Probenahmesystem entnommen und mit den Deckeln der Transportkapsel verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Die beaufschlagten Filter und der Feldblindwert werden mit Hilfe einer Plastikpinzette in je ein PTFE-Aufschlussgefäß gegeben und mit je 6 ml Salpetersäure (65 %) und 3 ml Salzsäure (30 %) versetzt. Die Gefäße werden mit dem Deckel versehen und dem Schraubdeckel verschlossen. Anschließend werden diese gleichmäßig im Probeteller des Mikrowellendruckaufschlussgerätes verteilt und der auf den Filtern abgeschiedene Staub aufgeschlossen.

Zum Aufschluss wird innerhalb von 10 Minuten die Mikrowellenleistung auf 800 W gesteigert und diese für 10 Minuten gehalten. Die maximal zulässige Kontrolltemperatur liegt bei 210 °C. Nach Aufschluss der Probe verbleibt diese zur Abkühlung im Mikrowellengerät. Der Quarzfaserfilter wird dabei nicht rückstandslos aufgeschlossen.

Über einen vorgereinigten Glastrichter wird die Aufschlusslösung mit metallarmem Wasser quantitativ in einen 25-ml-Messkolben überführt. Der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Probelösung wird zur Aufbewahrung in eine 50-ml-Weithalsflasche aus PE abgefüllt. Bei Ausflockungen oder nicht lösbaren Bestandteilen wird die Probelösung über einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Einwegspritze filtriert. Ein Teil der Probelösung wird unmittelbar vor der Analyse in ein Autosamplervial abgefüllt. Gegebenenfalls wird eine geeignete Vorverdünnung durchgeführt.

Liegt die Nickelkonzentration des Feldblindwertes oberhalb des Chargenblindwertes der Filter und der Bestimmungsgrenze, wird zusätzlich ein Chargenblindwert, also ein nicht beaufschlagter Filter der gleichen Charge aus dem Labor, aufbereitet und analysiert.

Mithilfe eines Autosamplers werden die aufgearbeiteten Proben, der Feldblindwert und Chargenblindwert in das AAS injiziert und analysiert.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

AAS-Parameter: Graphitrohr-AAS mit Autosampler (PerkinElmer PinAAcle 900Z mit Zeemannuntergrundkompensation und querbeheiztem Graphitrohr inklusive L'Vov Plattform)
Nickelhohlkathodenlampe, Einbrenndauer mindestens 15 Minuten

Wellenlänge: 232 nm

Spaltbreite: 0,2 nm

Injektion: 20 µl Probelösung + 5 µl Nullwertlösung (jeweils Doppelinjektion)

Tabelle 1 Ofenprogramm

Schritt	Temperatur [°C]	Heizdauer [s]	Haltezeit [s]	Gasfluss [ml/min]
Trocknung 1	120	1	30	250
Trocknung 2	140	15	40	250
Veraschen	1100	10	20	250
Atomisierung	2150	0	4	0
Ausheizen	2450	1	3	250

Die aufbereiteten Proben, der Feldblindwert, ein Reagenzienblindwert, bestehend aus Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 2 : 1 (analog zum Aufschluss), die Nullwertlösung und gegebenenfalls ein Filterchargenblindwert werden per AAS analysiert. Dazu werden jeweils 20 µl der zu

untersuchenden Lösung mit 5 µl Nullwertlösung in das AAS per Autosampler injiziert und mit den aufgeführten AAS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird doppelt analysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen.

Bei Nickelkonzentrationen oberhalb der Kalibrierkurve werden die Probelösungen mit Wasser und Salpetersäure (65 %) verdünnt, so dass mindestens ein Säuregehalt in der Verdünnung von 0,65 % zur Stabilisierung vorliegt. Der Verdünnungsfaktor kann durch Voranalysen abgeschätzt werden.

Der Nullwert wird regelmäßig über eine Messung der Nullwertlösung, spätestens alle 8 Proben analysiert und das Signal (Fläche) auf Null gesetzt.

Vor der Analyse der Probelösungen und am Ende der Sequenz wird die Kontrolllösung 2 analysiert. Die Konzentrationen müssen innerhalb definierter Grenzen (hier $\pm 10\%$) liegen, ansonsten ist die Kalibrierung zu überprüfen und die Analyse der Probelösungen zu wiederholen. Damit werden die Stabilität des Analysegerätes und die Richtigkeit der Ergebnisse überprüft. Bei großen Probenserien empfiehlt es sich, weitere periodische Messungen der Kontrolllösung 2 durchzuführen.

Pro Probenserie ist ein möglicher Matrixeinfluss mindestens einmal zu überprüfen. Dazu wird mindestens eine Probe nochmals analysiert und die 5 µl Nullwertlösung durch 5 µl Kalibrierlösung 3 ersetzt. Aus der Nickelkonzentration der aufgestockten Probe abzüglich der Nickelkonzentration der ursprünglichen Probe wird bezogen auf die aufgestockte Nickelkonzentration die Wiederfindungsrate berechnet. Diese muss zwischen 90 und 110 % liegen, ansonsten ist von einem Matrixeffekt auszugehen. Dabei ist darauf zu achten, dass die aufgestockte Probe innerhalb der Kalibrierkurve liegt.

Beispiel: Nickelkonzentration der Probelösung 16 µg/l, Nickelkonzentration der aufgestockten Probe 27,5 µg/l, aufgestockte Nickelkonzentration 10 µg/l, ergibt eine Wiederfindungsrate von 106 % (Berechnung: $27,5 / (16 + 10) * 100$).

Hat die Matrix der Probe einen wesentlichen Einfluss, ist mit der Probelösung eine Auswertung nach dem Standard-Additionsverfahren nötig.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Externe Kalibrierung

Die Kalibrierung ist arbeitstäglich durchzuführen. Die Kalibrierlösung 3 mit einer Konzentration von 40 µg/l Nickel wird vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema zu den fünf Kalibrierstandards verdünnt. Die Standards werden unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen AAS-Bedingungen analysiert und eine lineare Kalibrierfunktion erstellt.

Tabelle 2 Kalibrierstandards externe Kalibrierung

	Konzentration [µg/l Ni]	Nullwertlösung [µl]	Kalibrierlösung 3 [µl]
Nickelnullwert	0	25	0
Kalibrierstandard 1	8	21	4
Kalibrierstandard 2	16	17	8
Kalibrierstandard 3	24	13	12
Kalibrierstandard 4	32	9	16
Kalibrierstandard 5	40	5	20

Zur Überprüfung der Kalibrierung wird die Kontrolllösung 2 analysiert (siehe Abschnitt 3.2).

Standard-Additionskalibrierung

Zur Eliminierung eines möglichen Matrixeffektes muss mit der Probe eine Standard-Additionskalibrierung erfolgen. Die Nickelkonzentration der Probe sollte zwischen 15 und 40 µg/l liegen. Die Kalibrierstandards ergeben sich durch Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Kalibrier-

lösung 3 zur Probe (siehe Tabelle 3). Alle Standards und Lösungen werden doppelt analysiert.

Die AAS-Bedingungen bleiben ansonsten unverändert.

Der Betrag des Achsenabschnittes der Kalibriergerade mit der x-Achse entspricht der Nickelkonzentration der Probelösung.

Tabelle 3 Standard-Additionskalibrierung

	Konzentration [µg/l Ni]	Nullwertlösung [µl]	Probelösung [µl]	Kalibrierlösung 3 [µl]
Nickelnullwert	0	25	0	0
Probe		15	10	0
Kalibrierstandard 1	16	11	10	4
Kalibrierstandard 2	28	8	10	7
Kalibrierstandard 3	40	5	10	10

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Nickelkonzentration c in der Probeluft in µg/m³ ergibt sich aus:

$$c = \frac{((c_{LSG} \times F) - c_{FB}) \times V_{LSG}}{1000 \times \eta \times V}$$

Es bedeuten:

c	Massenkonzentration von Nickel in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
c_{LSG}	die aus der Kalibrierkurve ermittelte Nickelkonzentration in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
c_{FB}	die aus der Kalibrierkurve ermittelte Nickelkonzentration in der Messlösung des Feldblindwertes in $\mu\text{g}/\text{l}$
F	Verdünnungsfaktor
V_{LSG}	Volumen der aufgearbeiteten Probelösung in ml (= 25)
V	Probeluftvolumen in m^3
η	Wiederfindung (0,87 siehe Abschnitt 5.2)

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der ISO 21832 [2], DIN EN 482 [3] und DIN 32645 [4] ermittelt.

5.1 Wiederholpräzision

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision wurden eine Standardlösung (hergestellt aus Nickellösung 1) und eine aufgearbeitete Probe an sechs Tagen analysiert. Zur Quantifizierung wurde arbeitstäglich kalibriert. Die Nickelkonzentration der beiden Lösungen betragen 29 µg/l. Die Wiederholpräzision der Standardlösung betrug 1,4 % und die der Probe 2,1%.

5.2 Vergleichspräzision und Wiederfindung

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

Zur Bestimmung der Wiederfindung wurden 12 Quarzfaserfilter mit je 40 µl der Nickellösung 1 (0,18 g/l) dotiert. 6 Filter wurden, wie in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschrieben, aufgearbeitet und analysiert. Durch die 6 anderen wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden Laborluft mit einem Volumenstrom von 10 l/min gesaugt. Anschließend wurden auch diese aufgearbeitet und analysiert.

Als Referenzwerte wurden in je sechs 25-ml-Messkolben, die mit Wasser und 0,25 ml 65%iger Salpetersäure beschickt waren, 40 µl Nickellösung 1 (0,18 g/l) pipettiert. Die Lösungen wurden mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und gemäß Abschnitt 3.2 analysiert.

Die Nickelkonzentrationen der dotierten Filter wurden auf die Referenzwerte bezogen und daraus die analytische Wiederfindung (Überführung) und die Wiederfindung mit Luftprobenahme ermittelt. Die so bestimmten

analytischen Wiederfindungen sowie die Wiederfindung mit Probenahme unterscheiden sich nach *t*-Test statistisch signifikant von den Referenzwerten und werden bei der Ergebnisberechnung mit $\eta = 0,87$ berücksichtigt.

Die dotierte Menge an Nickel entsprach, bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m³, der in Tabelle 4 angegebenen Konzentration in der Probeluft. Die Vergleichspräzision als relative Standardabweichung wurde aus den sechs dotierten Filtern mit Probenahme ermittelt und lag bei 2,4 %.

Tabelle 4 Kenndaten der Validierung

Dotiertes Volumen pro Filter [µl]	Dotiermasse pro Filter [µg]	Konzentration in der Probeluft [µg/m ³]	Überführung	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
40	7,2	6,0	0,89	0,87	2,4

Wiederfindungsversuche mit einer Dotierung von 100 µl des Nickelstandards (1 g/l) und einem Probeluftvolumen von 420 l ergaben nach *t*-Test eine statistisch signifikante Wiederfindung von 0,84 und eine Vergleichspräzision von 7,1 %, womit eine Korrektur der Wiederfindung vorzunehmen ist.

Tabelle 5 Kenndaten der Validierung bei hoher Konzentration

Dotiertes Volumen pro Filter [µl]	Dotiermasse pro Filter [µg]	Konzentration in der Probeluft [µg/m ³]	Überführung	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
100	100	238	0,85	0,84	7,1

Die Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß ISO 21832 [2] als 87 % definiert (Beschränkung auf die Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind).

5.3 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 [4] aus sechs Filterblindwerten zweier Chargen ermittelt. Dazu wurden die sechs Filter gemäß Abschnitt 3.1 und 3.2 aufgearbeitet und analysiert. Die absolute Bestimmungsgrenze berechnet nach DIN 32645 nach der Leerwertmethode für eine statistische Sicherheit von 95 % und einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % bzw. $k = 3,33$ beträgt $4,1 \mu\text{g/l}$ Nickel bzw. 82 pg Nickel pro Injektion. Für ein Probeluftvolumen von $1,2 \text{ m}^3$, 25 ml Probelösung und $20 \mu\text{l}$ Injektionsvolumen der Probelösung ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von $0,098 \mu\text{g/m}^3$ Nickel bzw. von $0,10 \mu\text{g}$ Nickel pro Probenträger.

Bei Verwendung einer neuen Filtercharge ist die Bestimmungsgrenze neu zu ermitteln.

5.4 Lagerfähigkeit

Die verlustfreie Lagerfähigkeit des Nickels auf dem Filter beträgt bei Raumtemperatur mindestens 22 Tage. Eine aufgearbeitete Probelösung mit einer Konzentration von ca. $29 \mu\text{g/l}$ Nickel war bei Raumtemperatur mindestens 40 Tage stabil.

5.5 Selektivität

Hohe Konzentrationen anderer Elemente und Verbindungen können Interferenzen hervorrufen. Bei den grundsätzlich unbekanntem Proben müssen die Messergebnisse auf mögliche Interferenzen geprüft und gegebenenfalls ein geeigneter Verdünnungsschritt zur Erzielung eines validen Ergebnisses ausgewählt werden. Durch eine geeignete Verdünnung erreicht man

eine Reduzierung von nicht spektralen Interferenzen und Matrixeffekten. Nicht spektrale Matrixeffekte können ebenfalls durch die Zeemannkorrektur effektiv beseitigt werden.

Interferenzen durch andere Komponenten, insbesondere bei hohen Konzentrationen, wurden bislang nicht beobachtet, sind aber nicht auszuschließen. Mögliche Matrixeffekte können durch eine Kalibrierung mit der Probelösung per Standard-Additionsverfahren eliminiert werden. Eine Differenzierung der Nickelverbindungen ist nicht möglich.

5.6 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen („bottom-up“-Verfahren) ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeiträgen der Probenahme u_{pN} und der analytischen Bearbeitung (Aufarbeitungsvolumen u_V , Wiederfindung und Lagerverluste u_{Wf} , konzentrationsabhängige Einflüsse der Messwerte u_{Messwert} bedingt durch Streuung der Kalibrierfunktion, Unsicherheit der Kalibrierlösung und die laborinterne Reproduzierbarkeit).

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu den konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten u_{komb} . Durch Multiplikation mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor ($k = 2$ für 95 % Sicherheit) erhält man die entsprechenden erweiterten Messunsicherheiten, die die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens darstellen.

Für die Abschätzung der von der Probenahme abhängenden Messunsicherheitskomponenten lassen sich nach Anhang C der ISO 21832 [2] für die Probenahme alveolengängiger Stäube folgende Anteile zu Grunde legen:

Kalibrierung des Prüfsystems:	1 %
Abschätzung der gesammelten Konzentration:	1 %
systematische Abweichung von der Probenahmekonvention:	8 %
Abweichung vom Nenndurchfluss des Zyklons:	3 %
individuelle Variabilität des Probenahmegeräts:	7 %

Es resultiert eine kombinierte Unsicherheit des Probenahmesystems von 11,1%.

Unter Berücksichtigung einer Probenahmezeit von 120 Minuten ergibt sich eine Gesamtmessunsicherheit für die Probenahme alveolengängiger Stäube u_{PN} von 11,7 %.

In Tabelle 6 sind die einzelnen Unsicherheitsbeiträge zusammengestellt und die sich daraus ergebenden kombinierten Messunsicherheiten.

Tabelle 6 Unsicherheitsbeiträge in % für eine Nickelbestimmung in der alveolengängigen Fraktion

u_{PN}	u_V	u_{Wf}	u_{Messwert}		u_{komb}	
			C_1 (20 µg Ni/l)	C_2 (40 µg Ni/l)	C_1	C_2
11,7	0,1	3,0	4,4	3,9	12,8	12,7

In Tabelle 7 sind die konzentrationsabhängigen erweiterten Messunsicherheiten u_{erw} mit den dazugehörigen Nickelkonzentrationen der Probelösung und den entsprechenden Nickelkonzentrationen in der Luft bei einem Probeluftvolumen von 1,2 m³ mit und ohne Verdünnung dargestellt. Die Messunsicherheiten wurden nur für den mittleren bis hohen Kalibrierbereich betrachtet, da bei höheren Nickelkonzentrationen in der Luft die Proben in diesen kalibrierten Bereich verdünnt werden.

Tabelle 7 Erweiterte konzentrationsabhängige Messunsicherheiten

	C ₁	C ₂
Erweiterte Messunsicherheit [%]	26	25
Nickelkonzentration der Probelösung [µg/l]	20	40
Nickelkonzentration in der Luft [µg/m³]	0,48	0,96
Nickelkonzentration in der Luft mit Verdünnung der Proben um Faktor 20 [µg/m³]	9,6	19

Für die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit für die Nickelbestimmung in der einatembaren Fraktion wurde die Abschätzung der Messunsicherheitskomponente für die Probenahme nach Anhang C der ISO 21832 [2] folgende Größen berücksichtigt:

Kalibrierung des Prüfsystems:	0,5 %
Abschätzung der gesammelten Konzentration:	4,0 %
systematische Abweichung von der Probenahmekonvention:	7,5 %

Es resultiert eine kombinierte Unsicherheit des Probenahmesystems von 8,5%.

Bei der Berechnung der kombinierten Messunsicherheit wurde zusätzlich die Unsicherheit für eine Verdünnung der Probelösung berücksichtigt und die Ergebnisse der Wiederfindung mit der hohen Dotiermenge. Die daraus resultierenden konzentrationsabhängigen erweiterten Messunsicherheiten u_{erw} sind mit den dazugehörigen Nickelkonzentrationen der Probelösung und den entsprechenden Nickelkonzentrationen in der Luft bei einem Probeluftvolumen von 0,42 m³ mit und ohne Verdünnung in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8 Erweiterte konzentrationsabhängige Messunsicherheiten für eine Nickelbestimmung in der einatembaren Fraktion

	C_1	C_2
Erweiterte Messunsicherheit [%]	26	25
Nickelkonzentration der Probelösung [$\mu\text{g}/\text{l}$]	20	40
Nickelkonzentration in der Luft [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1,4	2,8
Nickelkonzentration in der Luft mit Verdünnung der Proben um Faktor 50 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	71	142

5.7 Vergleichsmessung

Im Rahmen eines Ringversuchs im Jahr 2017 [5] wurde der hier beschriebene Mikrowellendruckaufschluss mit dem offenen DFG-Aufschluss verglichen. Dabei wurden zwei Schleifstäube auf Cellulosenitratfilter eingewogen, aufgearbeitet und analysiert. Die Nickelkonzentrationen der Stäube lagen mit dem offenen DFG-Aufschluss bei durchschnittlich 0,31% und 0,099% mit relativen Standardabweichungen von 9,2% und 10,7% bei 6 beteiligten Laboren. Mit dem beschriebenen Messverfahren wurden Konzentrationen von 0,28% und 0,11% ermittelt. Die Vergleichbarkeit zwischen dem beschriebenen Mikrowellendruckaufschluss und dem offenen DFG-Aufschluss ist somit gegeben.

6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2015

- [2] ISO 21832:2018-11
Workplace air – Metals and metalloids in airborne particles – Requirements for evaluation of measuring procedures
Beuth Verlag, Berlin 2018

- [3] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2015

- [4] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [5] Pitzke, K., Gusbeth, K., Breuer, D., Hebisch, R., Kirchner, M., Schuh, C., Schwank, T., Sonnenburg, R., Timm, K.
Projektstudien: Vergleich von Aufschlussverfahren für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes in Stäuben – Teil 2: Ringversuch Teil 1, DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“
Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, Nr. 4, 138 – 150 (2018)

Eingereicht durch Claudia Schuh, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, Mannheim.

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

**Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)**

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-9876

E-Mail: info@dguv.de

Internet: www.dguv.de