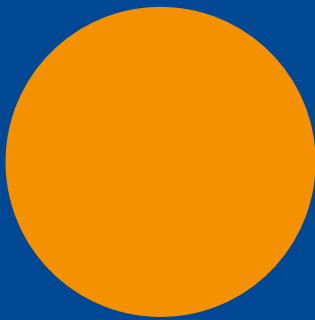


213-529

DGUV Information 213-529

Verfahren zur Bestimmung von Antimontrioxid



BGI 505-29

Verfahren zur Bestimmung von Antimontrioxid

Deutsche gesetzliche Unfallversicherung

Fachausschuss Chemie – AG Analytik ¹

Januar 2009

Erprobte und von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Verfahren zur Bestimmung von Antimontrioxid in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit Flammentechnik Antimontrioxid – 01 -AAS
(erstellt: August 1987, zurückgezogen: Oktober 2006)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit Hydridtechnik Antimontrioxid – 02 – AAS
(erstellt: August 1987, zurückgezogen: Oktober 2006)
- [03](#) Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie (AAS – Hydridtechnik mit Anreicherung im Graphitrohr) nach Säureaufschluss
Antimontrioxid – 03 – AAS
(erstellt: November 2007, ersetzt Verfahren 02)

Name: Antimontrioxid

Synonyme: Diantimontrioxid, Antimon(III)-oxid, Tetraantimonhexoxid, Antimonweiß

CAS-Nummer: 1309-64-4

Summenformel: Sb_2O_3

Molmasse: 291,50 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 (AAS – Hydridtechnik mit Anreicherung im Graphitrohr) nach Säureaufschluss

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Antimontrioxid im Arbeitsbereich bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Aerosol enthaltene Antimontrioxid wird nach Nassaufschluss mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS – Hydridtechnik mit Anreicherung im Graphitrohr) bestimmt.

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,03 µg Antimon
relativ: 0,26 µg/m³ Antimon (0,31 µg/m³ für Sb₂O₃) für 1,2 m³ Probeluftvolumen, 20 ml Probelösung und 1 ml Messvolumen.

Selektivität: Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge, spektralen Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab.
Die angegebenen Bedingungen haben sich zur Bestimmung von Antimon in der Praxis bewährt. Bei Anwendung des beschriebenen Aufschlussverfahrens wird fünfwertiges Antimon nur in vernachlässigbaren Mengen gelöst.

Vorteile: Personenbezogene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich.

Nachteile: Hoher apparativer und personeller Aufwand.

Apparativer Aufwand: Probenahmeeinrichtung bestehend aus Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Filterhalter mit Membranfilter, Aufschlussapparatur, Atomabsorptionsspektrometer (AAS – Hydridtechnik mit Anreicherung im Graphitrohr).

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 Schliiffhülse (NS 19/26), säurefeste 0,2-ml-Graduierung im Bereich 15 bis 25 ml, z. B. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld.
- Einweg-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.

² Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.



Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Aufschlussgefäßes mit aufgesetztem Kühler

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Hydridsystem und elektrothermischer Atomisierung in Iridium beschichtetem Graphitrohr (siehe [Abschnitt 3.2](#)).
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen, mit Schraubverschluss und Ringmarke, 1000 ml, 100 ml, 25 ml, 10 ml, z. B. VIT-LAB GmbH.
- Probengefäße:
 - Einweg-Polystyrolgefäße, Volumen: ca. 1,5 ml für automatischen Probengeber, z. B. Greiner Bio-One GmbH, 72636 Frickenhausen.
 - PFA-Gefäße, Volumen ca. 1,5 ml für automatischen Probengeber, z. B. AHF Analysenteknik AG, 72074 Tübingen.
- Verstellbare Kolbenhub-Pipetten, z. B. 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 .
- 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).

Salzsäure (36 %), metallarm, z. B. Suprapur, Merck KGaA, 64271 Darmstadt.

Salzsäure (3 %) zum Aufschluss; dazu werden 80 ml Salzsäure (36 %) in einem 1000-ml-Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Natriumhydroxid, p. a., z. B. Merck KGaA, Produkt Nr.: 106498.

Natronlauge (2 %), dazu werden 20 g Natriumhydroxid in einem 1000-ml-Messkolben in Wasser gelöst und anschließend mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Natriumborhydrid, p. a., z. B. Sigma-Aldrich Chemie, 82024 Taufkirchen, Fluka-Produkt Nr.: 71321.

Reduktionslösung: 5 g Natriumborhydrid werden in einem 100-ml-Messkolben in Natronlauge (2 %) gelöst und danach mit Natronlauge (2 %) bis zur Marke aufgefüllt.

Antimon-Stammlösung: $c = 1000 \mu\text{g}$ Antimon/ml (Antimon als SbCl_3 in Salzsäure $c(\text{HCl}) = 7 \text{ mol/l}$), z. B. Merck KGaA, Produkt Nr.: 170302.

Kalibrierlösung: $c = 1 \mu\text{g/ml}$ (1 ml Stammlösung werden in einem 1000-ml-Messkolben mit Salzsäure (3 %) bis zur Marke aufgefüllt), diese Lösung dient der Kalibrierung und ist vor Gebrauch stets neu anzusetzen.

Argon (Reinheit mindestens 99,996 %).

Iridiumlösung (zur Graphitrohrbeschichtung), AAS Standardlösung specpure: $c = 1000 \mu\text{g Iridium/ml}$ (Iridium als IrCl_3 in 20 % HCl), z. B. Alfa Aesar, 76185 Karlsruhe, Produkt Nr.: 88072.

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*

Der 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 Salzsäure (3 %) versetzt.

Das Gefäß wird – mit Luftkühler versehen – im Aluminium-Heizblockthermostaten zwei Stunden unter Rückfluss (ca. $125 \text{ }^\circ\text{C}$ Block-Temperatur) gehalten.

Nach einer Abkühlphase auf ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ werden durch den Luftkühler vorsichtig 10 ml Salzsäure (3 %) zur Spülung des Kühlers zugegeben; danach 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 der analytischen Bestimmung zugeführt.

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 „AAS vario 6 EA“ der Firma Analytik Jena und Spezialvariante eines Hydridsystems zur Kopplung der Hydridherzeugung mit elektrothermischer Atomisierung, Firma Analytik Jena „HS 55“; die Anreicherung der gasförmigen Hydride erfolgt in einem mit Iridium beschichteten Graphitrohr (siehe Abschnitt 3.3).
Absorption:	231,2 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Lampenstrom:	5 mA
Untergrundkompensation:	Deuteriumlampe
Messvolumen:	1 ml der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1), Einleitung der Hydride erfolgt automatisch.

Tabelle 1: Programmschritte für das Hydridsystem bei diskontinuierlicher Betriebsart. Der Argon-Gasfluss beträgt 10 l/h.

Programmschritt	Zeit	Erläuterung
Vorspülen	20 s	Verdrängen von Luft nach Probenzugabe
Pumpen	10 s	Zugabe von Reduktionslösung
Reaktion	30 s	Hydridbildung und Überleitung der Hydride in Graphitrohr
Spülen	15 s	Verdrängen restlicher Hydride

Tabelle 2: Betriebsbedingungen Graphitrohröfen

Programmschritt	Erläuterung	Heizrate [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon- Spülgas
1	Vortrocknen	300	300	10	stopp
2	Trocknen	0	300	20	mittel
3	Pyrolyse	500	1000	5	max
4	Nullabgleich	0	1000	5	stopp

Programmschritt	Erläuterung	Heizrate [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon- Spülgas
5	Atomisierung/ Messung	1200	2100	4	stopp
6	Ausheizen	1000	2200	4	max

3.3 Graphitrohrbeschichtung

Die mit Iridium beschichteten Graphitrohre sind käuflich nicht zu erwerben und müssen selbst präpariert werden.

Dazu werden 50 µl Iridiumlösung (c = 1 mg/ml) in das leere Graphitrohr pipettiert und nach untenstehendem Programm getrocknet. Der gesamte Vorgang wird dreimal durchgeführt.

Tabelle 3: Graphitrohrbeschichtungsprogramm

Programmschritt	Erläuterung	Heizrate [°C/s]	Ofentemperatur [°C]	Haltezeit [s]	Argon- Spülgas
1	Vortrocknen	5	90	40	max
2	Trocknen	1	110	40	max
3	Pyrolyse	1	130	40	max
4	Atomisieren	300	1200	26	stopp
5	Ausheizen	500	2100	8	stopp
6	Ausheizen	0	2100	45	mittel

Die Qualität der Beschichtung wird zu Beginn jeder Probenserie durch Vermessen von zwei Lösungen bekannter Antimon-Konzentration überprüft. Sollte das Messergebnis um mehr als 5 % vom Sollwert abweichen, muss das Graphitrohr gegen ein frisch imprägniertes ausgetauscht werden.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden 50, 100, 200 bzw. 500 µl der Antimon-Kalibrierlösung (siehe [Abschnitt 1.2](#); entsprechend 50, 100, 200 bzw. 500 ng Antimon) mit Hilfe von Mikroliterpipetten in das Reaktionsgefäß des Hydridsystems gegeben und vermessen. Im Reaktionsgefäß sind je 10 ml Salzsäure (3 %) vorgelegt.

Die Extinktionen werden über die Peakflächen 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. 0,8 bis 8,4 µg/m³ abgedeckt.

Durch geeignete Verdünnungsschritte oder durch Einsatz anderer Wellenlängen lässt sich der Messbereich verändern.

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 Antimon-Masse in der Probe nach Formel (1) berechnet.

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

Die Berechnung der Massenkonzentration von Antimon in der Probeluft in µg/m³ erfolgt nach Formel (2).

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

Es bedeuten:

m = Antimon-Masse in der Probe in µg

c = Antimon-Konzentration der Messlösung in µg/l

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

V = abgelesenes Volumen der Probelösung in l

c_m = Massenkonzentration von Antimon in der Probeluft in µg/m³

V_{Luft} = Probeluftvolumen in m³

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

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

Als Ausgangslösung zur Dotierung der Filter diene die Antimon-Kalibrierlösung (siehe [Abschnitt 1.2](#)).

Tabelle 4: Ermittlung der relativen Standardabweichung

Aufdotierte Antimon-Masse [µg]	Antimon-Kalibrierlösung [ml]	Luftkonzentration ³ [µg/m ³]	Relative Standardabweichung [%]
6	6	5	5,2
12	12	10	3,9
24	24	20	2,9

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) [\[1\]](#), [\[2\]](#).

Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit Antimontrioxid überprüft. Dazu wurden je dreimal ca. 1,5 mg der Verbindung in 20 ml Salzsäure dem vollständigen Analysenverfahren unterzogen. Es wurden optisch partikelfreie Lösungen erhalten. Die nachfolgende quantitative Analyse ergab 95 % der berechneten Antimon-Konzentration.

5.2 Bestimmungsgrenzen

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN EN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet [\[3\]](#). Dazu wurden zehn unbeaufsichtigte 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:

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

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

³ Die Konzentration ergibt sich für 1,2 m³ Luftvolumen (zweistündige Probenahme, Volumenstrom 10 l/min).

Tabelle 5: Bestimmungsgrenze und Blindwert

Bestimmungsgrenze [X_{BG}] in der Messlösung	[$\mu\text{g/l}$]	30
Mittlerer Blindwert [\bar{c}_{Bl}] in der Messlösung	[$\mu\text{g/l}$]	14
Standardabweichung [s] der Blindwerte in der Messlösung	[$\mu\text{g/l}$]	1,6
Bestimmungsgrenze absolut	[μg]	0,03
Kleinste bestimmbare Konzentration in der Probeluft ⁴	[$\mu\text{g/m}^3$]	0,26

5.3 Selektivität

Die angegebenen Bedingungen haben sich zur Bestimmung von Antimon in der Praxis bewährt. Das Verfahren ist weitgehend spezifisch für Antimon(III)-Verbindungen. Bei Anwendung des beschriebenen Aufschlussverfahrens wird fünfwertiges Antimon nur in vernachlässigbaren Mengen gelöst. Außerdem bildet sich das entsprechende Hydrid aus der Oxidationsstufe III des Antimons wesentlich schneller als aus fünfwertigem Antimon.

Das Verfahren ist für Antimon spezifisch. Bei der Atomisierung im Graphitrohr gibt es im Gegensatz zu der im Quarzrohr keine Störungen durch Arsen, Selen oder Wismut.

6 Literatur

[1] DIN EN 482

Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994

[2] DIN EN 13890

Workplace atmospheres – Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles – Requirements and test method Beuth Verlag GmbH, Berlin 2003

[3] DIN EN 32645

Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung

Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994

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

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

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de