

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin Fachausschuss „Chemie“	
Krebserzeugende Arbeitsstoffe Anerkannte Analysenverfahren	Bestell-Nr.: BGI 505-71 Ausgabe: Dezember 2004

Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure oder Oleum

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Ionenchromatographie (HPIC)
 Probenahme mit Waschflasche
 „Schwefelsäure oder Oleum – 01 – Ionenchromatographie“
 (erstellt: August 2001; zurückgezogen: Dezember 2004)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Ionenchromatographie (HPIC)
 Probenahme mit Waschflasche
 „Schwefelsäure oder Oleum – 02 – Ionenchromatographie“
 (erstellt: Dezember 2004; ersetzt Verfahren 01)

IUPAC-Name: **Schwefelsäure**
 Cas-Nr.: 7664-93-9
 Summenformel: H_2SO_4
 Molmasse: 98,07 g/mol

Carl Heymanns Verlag KG,
 Luxemburger Straße 449, 50939 Köln

Nachdruck verboten

BGI 505-71

02 Probenahme mit Pumpe und Absorption in Natriumcarbonat-/Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Ionenchromatographie nach Elution

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Schwefelsäure im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt. Schwefeltrioxid wird unter den Probenahmebedingungen mit erfasst.

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch eine Waschflasche gesaugt, die mit Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Lösung beschickt wurde. Die absorbierte Schwefelsäure wird ionenchromatographisch bestimmt.
Bestimmungsgrenze:	absolut: 5 ng Schwefelsäure relativ: 0,002 mg/m ³ an Schwefelsäure bei 560 l Probeluftvolumen, 10 ml Absorptionsmittelvolumen und 50 µl Injektionsvolumen
Selektivität:	Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den chromatographischen 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, Waschflasche, Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor.

Inhaltsverzeichnis

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

- 1.1 Geräte
- 1.2 Chemikalien und Lösungen

2 Probenahme

3 Analytische Bestimmung

- 3.1 Probenaufbereitung und Analyse
- 3.2 Ionenchromatographische Arbeitsbedingungen

4 Auswertung

- 4.1 Kalibrierung
- 4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

5 Beurteilung des Verfahrens

- 5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate
- 5.2 Bestimmungsgrenze
- 5.3 Selektivität
- 5.4 Lagerfähigkeit
- 5.5 Bemerkungen

6 Literatur

BGI 505-71

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe zur personengetragenen Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 70 l/h, z. B. Gilian PP5 ex, Vertrieb in Deutschland: z. B. Fa. DEHA – Haan & Wittmer GmbH, 71288 Frieolzheimer
- Auslaufsichere Waschflasche „Absorber B 70 nach BIA“, Bezug z. B. über Fa. GSM, 41469 Neuss
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Messkolben, 10 - 1000 ml
- verstellbare Kolbenhubpipetten, 10 - 5000 µL, z. B. Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg
- Autosamplergläschen, z. B. Polyvial 1 ml, Fa. Dionex
- Reinstwasseranlage zur Bereitung von ultrareinem Wasser, z. B. NANOpure ultrapure water system, Fa. Barnstead, Vertrieb in Deutschland: Fa. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen
- Ultraschallbad
- HPIC-Anlage mit Leitfähigkeitsdetektor, Fa. Dionex GmbH, 65510 Idstein

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Natriumsulfat, mind. 99 %, z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Natriumcarbonat wasserfrei, > 99 %, z. B. Fluka, Sigma Aldrich, 82024 Taufkirchen
- Natriumhydrogencarbonat, mind. 99,5 %, z. B. Fluka, Sigma Aldrich, 82024 Taufkirchen
- Natriumoxalat, 99,9 %, z. B. Fa. Merck, 64271 Darmstadt
- Reinstwasser

Eluentenstamm- Lösung von 0,5 mol/l Natriumcarbonat in Reinstwasser.
lösung A:

In einen 500-ml-Messkolben werden 26,49 g Na_2CO_3 eingewogen und mit ultrareinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Eluentenstamm- Lösung von 0,5 mol/l Natriumhydrogencarbonat in
lösung B: Reinstwasser.

In einen 500-ml-Messkolben werden 21,0 g NaHCO_3 eingewogen und mit ultrareinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

BGI 505-71

Eluent:	Lösung von 3,5 mmol/l Natriumcarbonat und 0,5 mmol/l Natriumhydrogencarbonat in Reinstwasser. In einen 1000-ml-Messkolben, der einige Milliliter ultrareines Wasser enthält, werden 7 ml der Eluentenstammlösung A und 1 ml der Eluentenstammlösung B einpipettiert, mit ultrareinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Stammlösung des internen Standards:	Lösung von 1 g/l Oxalat im Eluenten. In einen 100-ml-Kolben werden 152 mg Natriumoxalat auf 0,1 mg genau eingewogen, mit dem Eluenten bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Absorptionslösung:	Lösung von 3,5 mmol/l Natriumcarbonat, 0,5 mmol/l Natriumhydrogencarbonat und 0,01 g/l Oxalat in Reinstwasser. In einen 500-ml-Messkolben, der einige Milliliter Eluent enthält, werden 5 ml der Stammlösung des internen Standards einpipettiert, mit dem Eluenten bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Kalibrierstammlösung:	Lösung von 2 g/l Sulfat und 0,01 g/l Oxalat im Eluenten. In einen 100-ml-Messkolben werden 295,8 mg Natriumsulfat auf 0,1 mg genau eingewogen, mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.
Kalibrierlösungen:	Lösungen von 0,2 mg/l bis 12,5 mg/l Sulfat und 0,01 g/l Oxalat im Eluenten (genaue Konzentrationen siehe Tabelle 1). In 20-ml-Messkolben, die mit jeweils einigen Millilitern Absorptionslösung gefüllt sind, werden die in der Tabelle 1 angegebenen Volumina an Kalibrierstammlösung zugegeben, mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Mit diesen Lösungen wird bezüglich eines Probenahmevolumens von 140 l ein Konzentrationsbereich von ca. 0,004 mg/m³ bis 0,23 mg/m³ an Schwefelsäure in der Luft abgedeckt. Die genauen Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

BGI 505-71

Kalibrier- lösung-Nr.	Volumen Kalibrierstamm- lösung [µl]	Konzen- tration [mg SO ₄ ²⁻ /l]	Konzen- tration mg/m ³ H ₂ SO ₄
1	2	0,2	0,004
2	25	2,5	0,05
3	50	5,0	0,09
4	75	7,5	0,14
5	100	10,0	0,18
6	125	12,5	0,23

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Validierstamm-
lösung: Lösung von 0,12 g/l Sulfat und 0,01 g/l Oxalat
im Eluenten (genaue Konzentrationen siehe Tabelle 4
im Anhang 2).

In einen 100-ml-Messkolben werden 17,1 mg Natri-
umsulfat auf 0,1 mg genau eingewogen, mit Ab-
sorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umge-
schüttelt.

Die Kalibrierlösungen sind bei Raumtemperatur mindestens vier Wo-
chen haltbar.

Zur arbeitstäglichen Kontrolle der Kalibrierung wird z. B. eine Lösung
mit der Konzentration 5 mg/l an Sulfat verwendet.

2 Probenahme

Der Absorber B 70 wird mit 10 ml Absorptionslösung gefüllt und mit ei-
ner Pumpe verbunden. Pumpe und Absorber werden von einer Person
während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt. Der Volu-
menstrom wird auf 1,16 l/min eingestellt. Unter diesen Bedingungen er-
folgt die Probenahme gemäß der Definition des einatembaren Staubes
[1]. Bei einer Probenahmedauer von acht Stunden entspricht dies einem
Probeluftvolumen von etwa 560 l.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des Absorbers B 70 wird in einen 10-ml-Messkolben überführt und mit Eluent bis zur Marke aufgefüllt. Nach kurzem Schütteln wird ein aliquoter Teil abpipettiert und in ein Probengläschen überführt. 50 µl dieser Lösung werden in den Ionenchromatographen eingespritzt.

3.2 Ionenchromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Ionenchromatograph DIONEX DX 120 mit Autosampler
Detektor:	Leitfähigkeitsdetektor DIONEX CDM-1
Trennsäule:	Ion Pac AS 14, Fa. Dionex
Vorsäule:	Ion Pac AG 14, Fa. Dionex
Suppressor:	ASRS 1, Fa. Dionex
Eluent:	Natriumcarbonat ($c = 3,5 \text{ mmol/l}$)/Natriumhydrogencarbonat ($c = 0,5 \text{ mmol/l}$)-Lösung
Flussrate:	1,2 ml/min
Einspritzvolumen:	50 µl
Temperatur:	Raumtemperatur

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden jeweils 50 µl in den Ionenchromatographen eingespritzt. Durch Auftragung der ermittelten Peakflächenverhältnisse von Sulfat- und Oxalat-Ion als internem Standard über die in den jeweiligen Lösungen enthaltenen Massenverhältnisse an Sulfat- und Oxalat-Ion erhält man die Kalibrierfunktion.

BGI 505-71

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

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

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

Es bedeuten:

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

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Die Präzision im Mindestmessbereich nach DIN EN 482 [2] und die Wiederfindungsrate wurden für drei unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. Tabelle 2).

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden 49, 490 und 980 μl der unter 1.2 beschriebenen Validierstammlösung in je einen 10-ml-Messkolben pipettiert, mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Lösungen wurden jeweils in einen Absorber B 70 überführt. Anschließend wurden 560 l Laborluft mit 1,16 l/min durch den Absorber gesaugt und, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, aufgearbeitet. Für jede Konzentration wurden sechs Bestimmungen durchgeführt. Der auf diese Weise untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen 0,01 und 0,21 mg/m^3 .

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

Konzentration [mg/m ³]*	relative Standard- abweichung [%]	Wiederfindungsrate
0,01	4,3	1,06
0,10	3,2	1,09
0,21	3,2	1,07

Tabelle 2: Standardabweichungen und Wiederfindungsraten

* bezogen auf ein Probluftvolumen von 560 l.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde aus dem Signal/Rausch-Verhältnis (10:1) der Grundlinie des Chromatogramms ermittelt.

Die absolute Bestimmungsgrenze liegt für Sulfat bei 0,005 µg. Die relative Bestimmungsgrenze liegt umgerechnet auf Schwefelsäure bei 0,002 mg/m³ für ein Probenahmenvolumen von 560 l, ein Absorptionsmittelvolumen von 10 ml und ein Injektionsvolumen von 50 µl.

5.3 Selektivität

In Arbeitsbereichen vorhandenes Schwefeldioxid wird bei der Probenahme mit erfasst, oxidiert und als Sulfat mit analysiert.

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

5.4 Lagerfähigkeit

Die Lagerfähigkeit der Proben beträgt im Kühlschrank mindestens 4 Wochen.

5.5 Bemerkungen

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 [3].

BGI 505-71

In Arbeitsbereichen in denen mit Oleum (mit SO_3 angereicherte Schwefelsäure) umgegangen wird, wird der Summenwert aus SO_3 und Schwefelsäure bestimmt.

Mit dieser Methode können auch die Konzentrationen von Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure, und Bromwasserstoffsäure in der Luft in Arbeitsbereichen bestimmt werden.

6 Literatur

- [1] DIN EN 481 Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, Beuth Verlag, Berlin, 1993
- [2] DIN EN 482 Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag, Berlin, 1994
- [3] TRGS 901, Lfd-Nr. 104, BArbBl 2/2003, S. 92-96