

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin Fachausschuss „Chemie“	
Krebserzeugende Arbeitsstoffe Anerkannte Analyseverfahren	Bestell-Nr.: BGI 505-15 Ausgabe: März 2004

Verfahren zur Bestimmung von Cobalt und seinen Verbindungen

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte, diskontinuierliche Verfahren zur Bestimmung von Cobalt und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen.

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

- 01 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie nach Nassaufschluss, „COBALT – 01 – AAS“
(erstellt: August 1984, zurückgezogen: März 2004)
- 02 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, flammenlose Atomabsorptionsspektrometrie nach Nassaufschluss, „COBALT – 02 – AAS“
(erstellt: August 1984)
- 03 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Filter, elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) nach Säureaufschluss
„COBALT – 03 – GFAAS“
(erstellt: März 2004).

Name: **Cobalt**
 Cas-Nr.: 7440-48-4
 Molmasse: 58,93 g/mol
 Summenformel: Co

BGI 505-15

02 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter und Bestimmung durch flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie

Messprinzip:	Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Partikelfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Staub enthaltene Cobalt wird nach Nassaufschluss durch flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie (Graphitrohrtechnik) bestimmt.
Technische Daten	
Nachweisgrenze:	Absolute Nachweisgrenze: 1 ng Relative Nachweisgrenze: 0,02 mg/m ³ an Cobalt für 250 l Probeluft.
Spezifität:	Bei der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie treten im Gegensatz zur Flammentechnik mehr und stärkere Störungen auf, die unter Umständen nicht leicht zu erkennen sind und damit zu falschen Analyseergebnissen führen können [1]. Quantitative Angaben über die Störung der Cobaltbestimmung sind gegenwärtig nicht möglich.
Nachteile:	Hoher Zeitaufwand, erheblicher apparativer Aufwand.
Apparativer Aufwand:	Probenahmeeinrichtung, bestehend aus Partikelfilter ggf. mit Ansaugsonde, Pumpe; Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger; Grundausrüstung für flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie.

Zahlen in eckigen Klammern siehe Abschnitt 9 Literatur.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

- 1 Zusammenfassung**
- 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen**
 - 2.1 Geräte
 - 2.2 Chemikalien und Lösungen
- 3 Probenahme**
- 4 Probenaufbereitung und analytische Bestimmung**
- 5 Aufstellung der Kalibrierkurve**
- 6 Berechnen des Analyseergebnisses**
- 7 Beurteilung des Verfahrens**
 - 7.1 Präzision
 - 7.2 Nachweisgrenze
 - 7.3 Spezifität
- 8 Hersteller**
- 9 Literatur**

BGI 505-15

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Cobalt und säurelöslichen, partikelförmigen Cobaltverbindungen im Gesamtstaub des Arbeitsbereiches personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Partikelfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Staub enthaltene Cobalt wird nach Nassaufschluss durch flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 1 ng Cobalt.

Die relative Nachweisgrenze beträgt 0,02 mg/m³ an Cobalt für 250 l Probeluft.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme:
Staubsammelgerät:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Partikelfilter gesaugt, das sich in einem speziellen Sammelkopf befindet. Geeignet sind Probenahmegeräte, die Stäube mit einer Ansauggeschwindigkeit von 1,25 m/s ± 10 % erfassen und die hinsichtlich ihrer Erfassungscharakteristik vorgegebenen Empfehlungen [2], [3], [4] entsprechen. Es sind Pumpen einzusetzen, deren Förderleistung hinreichend unabhängig vom Druckabfall am Filter ist. Für die personenbezogene oder ortsfeste Probenahme sind jeweils Gesamtstaubsammelköpfe mit gleicher Erfassungscharakteristik zu verwenden.

Glasfaserfilter,
Membranfilter:

Filter dürfen gegenüber dem Testaerosol Paraffinölnebel einen Durchlassgrad von höchstens 0,5 % haben [5]; Volumenstrom siehe Abschnitt 3.

Binderfreie Glasfaserfilter können insbesondere bei großen Probeluftvolumina (>1 m³) eingesetzt werden.

BGI 505-15

	Bei kleinen Probeluftvolumina (< 1m ³) werden Membranfilter mit 0,8 µm Porenweite verwendet.
Magnetrührer:	Mit Heizung und regelbarer Temperatureinstellung sowie PTFE-überzogene Rührstäbchen.
Kunststoffpinzette. Atomabsorptionsspektral- photometer:	Handelsübliches Gerät mit Untergrundkompensation und Graphitrohrküvette, Hohlkathodenlampe für Cobalt.
Registrier- und/oder Auswerteeinheit:	Kompensationsschreiber oder Rechnerintegrator, 90 % des Vollausschlages innerhalb 0,5 s.
Argon, reinst. Glasgeräte:	Die Bechergläser müssen aus Borsilikatglas gefertigt sein. Bechergläser, 500 ml. Messkolben der Volumina 50 ml, 100 ml, 1000 ml Vollpipetten der Volumina 2 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml. Präzisionspipetten der Volumina 10 µl, 20 µl, 100 µl, 200 µl, 500 µl. 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.

- 2.2 *Chemikalien und Lösungen*
Cobalt-Standard, enthaltend 1 g Cobalt*)
Salpetersäure, 65 %, mit einem Cobaltgehalt max. $2 \cdot 10^{-7}$ % **)

*) z. B. Tritrisol-Ampulle der Firma E. Merck.

***) z. B. Salpetersäure, mind. 65 %, Suprapur der Firma E. Merck.

BGI 505-15

Cobalt-Stammlösung I:	1 g Cobalt pro Liter. Das im Standard enthaltene Cobalt wird in einen 100 ml-Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt.
Cobalt-Stammlösung II:	1000 µg Cobalt pro Liter. 1 ml Cobalt-Stammlösung I wird in einem Messkolben mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt. Die Lösung ist vor Gebrauch frisch anzusetzen.
Cobalt-Kalibrierlösungen:	Lösungen mit 5 µg, 6 µg bis 9 µg/100 ml an Cobalt. Jeweils 5 ml, 6 ml bis 9 ml der Cobalt-Stammlösung II werden mit destilliertem Wasser im Messkolben auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösungen sind vor Gebrauch frisch anzusetzen.

3 Probenahme

In Abbildung 1 ist ein Beispiel für den Aufbau einer Probenahmereinrichtung dargestellt. Die Probenahme richtet sich nach den unter Abschnitt 2.1 genannten Bedingungen. Das pro Quadratzentimeter Filterfläche in einer Minute durchgesaugte Probeluftvolumen soll 2,4 l nicht übersteigen.

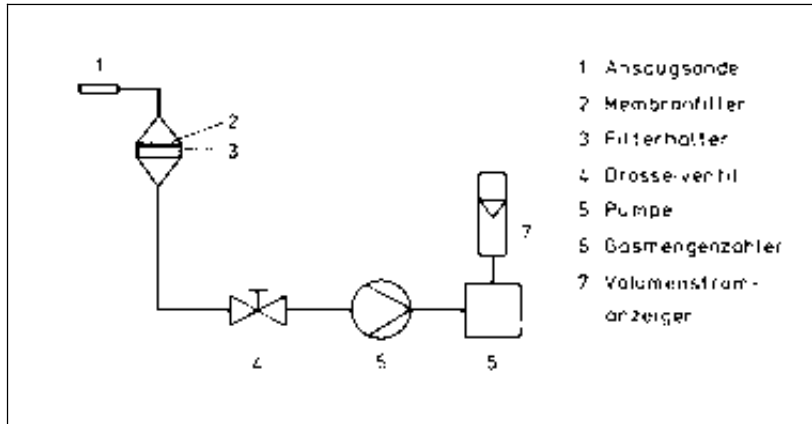


Abb. 1: Probenahmereinrichtung

4 Probenaufbereitung und analytische Bestimmung

Das beaufschlagte Partikelfilter wird mit einer Kunststoffpinzette in ein 500 ml-Becherglas überführt und je nach Filtergröße mit 10-15 ml destilliertem Wasser und 10-15 ml Salpetersäure (65 %) versetzt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt. Die Lösung wird unter Rühren und Erhitzen bis auf etwa 3 ml eingeeengt. Dieser Vorgang wird nach erneuter Zugabe von 10 ml Salpetersäure (65 %) wiederholt. Nach Zugabe von 10 ml destilliertem Wasser wird weiter 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Innenseite des Uhrglases sowie die Becherglasinnenseite vorsichtig mit wenig destilliertem Wasser abgespült und die Lösung in einem 100 ml-Messkolben (bei Trübung durch ein Papierfilter der Klasse 2) gegeben und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt (Messlösung).

Zur Leerwertfindung werden drei unbeaufschlagte Filter derselben Charge auf gleiche Weise einzeln aufgearbeitet.

Das Atomabsorptionsspektralphotometer wird bei der Wellenlänge 240,7 nm und der Spaltbreite 0,2 nm mit Untergrundkompensation betrieben. Die Graphitrohrküvette muss im Strahlengang auf maximalen Energiedurchgang justiert werden. Tabelle 1 enthält ihre Betriebsdaten:

Tabelle 1: Betriebsdaten für die Graphitrohrküvette.

	Trocknung	Thermische Zersetzung	Atomisierung	Ausheizen
Temperatur (°C)	120	1000	2600	2700
Aufheizzeit (s)	10	20	0 ¹⁾	1
Haltezeit (s)	15	25	10	2
Gas (ml/min)	normal ²⁾	normal	30	normal

1) Superschnelle Aufheizung des Graphitrohres auf die vorgewählte Atomisierungstemperatur. Mit dieser Messart werden für Cobalt höhere Empfindlichkeiten erreicht.

2) Nach Angaben des Geräteherstellers.

Es werden 20 µl Messlösung in die Graphitrohrküvette injiziert. Die Extinktion sollte nicht über 0,1 liegen.

BGI 505-15**5 Aufstellen der Kalibrierkurve**

Man analysiert mindestens dreimal hintereinander jeweils 20 µl jeder einzelnen Kalibrierlösung von 5 µg/100 ml, 6 µg/100 ml, 7 µg/100 ml, 8 µg/100 ml und 9 µg/100 ml an Cobalt. Durch Auftragen der um den Leerwert korrigierten Extinktionsmittelwerte jeder einzelnen Kalibrierlösung über der Cobaltmasse pro 100 ml Messlösung wird die Kalibrierkurve erstellt.

6 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus der Extinktion der Messlösung wird mit Hilfe der Kalibrierkurve die um den Leerwert korrigierte Cobaltmasse bestimmt.

Die Cobalt-Konzentration in der Probeluft C_a in mg/m³ errechnet sich nach:

$$C_a = \frac{m}{V}$$

Es bedeuten:

C_a = Massenkonzentration von Cobalt in der Probeluft in mg/m³,

m = Die aus der Kalibrierkurve ermittelte und um den Leerwert korrigierte Cobaltmasse in der Messlösung in µg.

V = Probeluftvolumen in l.

7 Beurteilung des Verfahrens**7.1 Präzision**

Wegen unterschiedlicher Zusammensetzung und sonstiger unterschiedlicher Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist eine allgemein gültige Aussage über die Präzision des Gesamtverfahrens nicht möglich.

7.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze hängt außer von der Qualität der verwendeten Chemikalien von der Geräteausstattung sowie dem Gerätezustand ab. Unter Routinebedingungen kann 1 ng Cobalt sicher nachgewiesen werden. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 250 l einer relativen Nachweisgrenze von 0,02 mg/m³ an Cobalt bei 100 ml Messlösung sowie 20 µl Injektionsvolumen.

7.3 Spezifität

Bei der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie treten im Gegensatz zur Flammentechnik mehr und stärkere Störungen auf, die unter

BGI 505-15

Umständen nicht leicht zu erkennen sind und damit zu falschen Analyseergebnissen führen können. Quantitative Angaben über die Störungen der Cobaltbestimmung sind gegenwärtig nicht möglich.

- 8 **Hersteller**
- Partikelfilter: z. B. Glasfaserfilter MN 85-90 BF,
Macherey-Nagel GmbH & Co KG;
Düren;
- Papierfilter: z. B. Schleicher & Schüll GmbH,
Dassel;
- Staubsaammelgerät: z. B. V C 25 G
Ströhlein GmbH & Co,
Düsseldorf;
- Staubsaammelkopf: z. B. BIA-Gesamtstaubsammelkopf,
Ströhlein GmbH & Co,
Düsseldorf;
- Pumpe: z. B. Personal Air Sampler P 4000,
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland :
DEHA-Haan & Wittmer GmbH,
Friolzheim;
- Präzisionspipetten: z. B. Eppendorfpipetten 4700
mit Einwegspitzen,
Eppendorfer Gerätebau
Netheler & Hinz GmbH, Hamburg;
- Atomabsorptionsspektral-
Photometer: z. B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co
GmbH, Überlingen,
Beckman Instruments GmbH,
München
Philips GmbH, Kassel.

- 9 **Literatur**
- [1] Analytiker-Taschenbuch, Band 1. Herausgegeben von Kienitz, H.,
Bock, R., Fresenius, W., Huber, W., Tölg, G. Berlin, Heidelberg,
New York: Springer, S. 149-163;
- [2] Vincent, J.H., und Armbruster, L.: Ann. Occup. Hyg. Vol. 24
(1981), S. 245-248;

BGI 505-15

- [3] Coenen, W.: Staub – Reinhalt. Luft 41 (1981), S. 472-479;
- [4] Riediger, G., Tobys, H.-U., und Schwaß, D.: Arbeitshygienische Staubmesstechnik, Staub – Reinhalt. Luft 42 (1982), S. 89;
- [5] VDI-Richtlinie 2265 „Feststellung der Staubsituation am Arbeitsplatz zur gewerbehygienischen Beurteilung“.

03 Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrfentechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Cobalt und seinen Verbindungen im Arbeitsbereich bestimmt.

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Membranfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Aerosol enthaltene Cobalt wird nach Säureaufschluss mittels flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,44 ng
relativ: 1,8 µg/m³ bei 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: Personenbezogene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich

Nachteile: Hoher apparativer und personeller Aufwand; eingeschränkt einsetzbar bei Kurzeitmessungen

Apparativer Aufwand: Probenahmeeinrichtung bestehend aus Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Filterhalter mit Membranfilter.
Aufschlussapparatur, Atomabsorptionsspektrometer mit elektrothermischer Atomisierung (GFAAS).

BGI 505-15

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

Inhaltsverzeichnis

- 1 Geräte, Chemikalien und Lösungen**
 - 1.1 Geräte
 - 1.2 Chemikalien und Lösungen
- 2 Probenahme**
- 3 Analytische Bestimmung**
 - 3.1 Probenaufbereitung
 - 3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen
- 4 Auswertung**
 - 4.1 Kalibrierung
 - 4.2 Berechnen des Analysenergebnisses
- 5 Beurteilung des Verfahrens**
 - 5.1 Präzision und Wiederfindungsrate
 - 5.2 Bestimmungsgrenze
 - 5.3 Selektivität
- 6 Literatur**

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Personengetragenes Probenahmegerät für die einatembare Aerosol-Fraktion, Probenahmekopf GSP 10 (PGP nach BIA), 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. Fa. 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, 33649 Bielefeld
- Graduierte Aufschlussgefäße mit Luftkühler (s. Abb. 1) aus Quarzglas ($d = 19$ mm, max. 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, 49378 Lohne
- Siedestäbe (d : ca. 4 mm), hergestellt aus Quarzglas mit aufgesteckten, auswechselbaren Endstücken aus PTFE-Schlauch¹, z. B. VWR International GmbH, 40764 Langenfeld
- 5-l-Flasche aus PFA² mit PTFE-Dispenser zur Luftkühlerspülung oder Herstellung von Verdünnungen, z. B. „Optifix HF Dispenser 30 ml“, Poulten & Graf GmbH (Fortuna), 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

¹ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen

² Perfluoralkoxy-Copolymer

BGI 505-15



Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Aufschlussgefäßes mit aufgesetztem Kühler

Für die analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofen und Autosampler
- Messkolben aus PFA für Standard- und Kalibrierlösungen, mit Schraubverschluss und Ringmarke, 500 ml, 100 ml, 50 ml, z. B. VIT-LAB GmbH, 64332 Seeheim-Jugenheim

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 Analysentechnik AG, 72074 Tübingen
- Verstellbare Kolbenhub-Pipetten, z. B. Gilson Pipetman

Volumenbereiche:

min. Volumen [μ l]	max. Volumen [μ l]
20	100
30	200
200	1000
1000	5000

BGI 505-15

- Reinstwasseranlage, z. B. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen

1.2 *Chemikalien und Lösungen*

- Reinstwasser ($\delta \geq 17,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, bei 25°C)
- Salpetersäure, 65 %, metallarm, z. B. Suprapur Merck KGaA, 64271 Darmstadt
- Salzsäure, 30 %, metallarm, z. B. Suprapur Merck KGaA, 64271 Darmstadt
- Standard-Säureaufschlussgemisch nach DFG, hergestellt aus 570 ml Salzsäure, 1400 ml Salpetersäure und 130 ml Reinstwasser (= 2 Vol.-Teile Salpetersäure (65 %) und 1 Vol.-Teil Salzsäure (25 %))
- Kalibrierlösungen
 - Cobalt-Stammlösung 1: $c = 1000 \text{ }\mu\text{g/ml}$, z. B. Alfa Aesar, 76057 Karlsruhe, Produkt Nr.: 013828
 - Cobalt-Stammlösung 2: $c = 50 \text{ }\mu\text{g/l}$ (25 μl Stammlösung 1 werden in einem 500 ml Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt)
- Matrixmodifizier
 - Magnesiumnitrat-Stammlösung $c = 10 \text{ g/l}$, z. B. Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Produkt-Nr.: 1.05813.0050
 - Magnesiumnitrat-Lösung $c = 2,5 \text{ g/l}$ (hergestellt aus 25 ml Magnesiumnitrat-Stammlösung und 75 ml Reinstwasser)
- 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 $1,20 \text{ m}^3$. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $> \pm 5 \%$, wird empfohlen, die Messung zu verwerfen.

3 **Analytische Bestimmung**3.1 *Probenaufbereitung*

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.

BGI 505-15

Das Gefäß wird – mit Luftkühler versehen – im Aluminium-Heizblock-Thermostaten 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 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 die Lösung der analytischen Bestimmung zugeführt.

Je Probenserie wird der Blindwert experimentell bestimmt. Dazu wird ein unbeaufschlagter Filter dem gesamten Aufbereitungsverfahren unterzogen und analysiert. Der so erhaltene Blindwert muss in die Berechnung des Messergebnisses einbezogen werden.

3.2 *Instrumentelle Arbeitsbedingungen*

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

Gerät:	Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofenanregung (GFAAS) „AAS vario 6 EA“ der Firma Analytik Jena, „Mikropipettiereinheit MPE 50“, integrierter Umlaufkühler
Absorption:	240,7 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Lampenstrom:	4 mA
Untergrundkompensation:	Deuteriumlampe
Messlösung:	ein Aliquot der Probelösung (siehe Abschnitt 3.1) wird mit drei Teilen Reinstwasser verdünnt ³
Injektionsvolumen:	16 µl Messlösung und 5 µl Matrixmodifier (c(Mg) = 2,5 g/l), Injektion und Durchmischung erfolgen durch Autosampler

³ Eine Verdünnung 1:4 ist in der Regel für eine störungsfreie Messung ausreichend. Sollte die Matrix der Messlösung noch zu konzentriert sein, so muss stärker verdünnt werden.

BGI 505-15

Temperatur-/Zeitprogramm:

Programmschritt:	1	2	3	4	5	6	7
Erläuterung:	Injektion	Trocknen	Trocknen	Pyrolyse	Nullabgleich	Atomisierung/ Messung	Ausheizen
Heizrate [°C/s]	10	5	15	400	0	1500	3000
Ofentemperatur [°C]	90	105	120	1000	1000	2200	2500
Haltezeit [s]	5	30	10	10	5	5	4
Argon-Spülgas	max	max	max	max	min	min	max

4 Auswertung4.1 *Kalibrierung*

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden aus der Cobalt-Stammlösung 2 (siehe Abschnitt 1.2) mit Hilfe der Mikropipettiereinheit MPE 50 des Autosamplers folgende Kalibrierlösungen mit einem konstanten Injektionsvolumen von 16 µl hergestellt und vermessen. Verdünnung der Stammlösung mit Reinstwasser, die Zugabe des Matrixmodifiziers erfolgt automatisch.

Stammlösung 2 [µl]:	2	4	6	8	10	12	14	16
Reinstwasser [µl]:	14	12	10	8	6	4	2	0
m (Co) [ng]:	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8

Die Extinktionen werden über die Peakflächen bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen; die Kalibrierfunktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear.

Durch geeignete Verdünnungsschritte und durch Einsatz weniger empfindlicher Wellenlängen lässt sich der Messbereich erweitern.

4.2 *Berechnen des Analyseergebnisses*

Für die gemessene Extinktion wird aus der Kalibrierkurve der zugehörige Wert für die Masse in der Probe entnommen. Die Massenkonzentration von Cobalt in der Probeluft errechnet sich wie folgt:

BGI 505-15

$$(1) \quad m = (C - C_{Bl}) \cdot V \cdot f$$

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

Es bedeuten:

- m Cobaltmasse in der Probe in μg
 C Cobaltkonzentration der Messlösung in $\mu\text{g/l}$
 C_{Bl} Cobaltkonzentration in der Blindwertlösung in $\mu\text{g/l}$
 V abgelesenes Volumen der Probelösung in l
 f Verdünnungsfaktor ($f = 4$, siehe Abschnitt 3.2)
 C_m Massenkonzentration von Cobalt in der Probeluft in $\mu\text{g/m}^3$
 V_{Luft} Probeluftvolumen in m^3

5 Beurteilung des Verfahrens**5.1 Präzision und Wiederfindungsrate**

Je sechs Filter wurden mit drei unterschiedlichen Cobaltmassen dotiert und dem vollständigen Verfahren unterworfen.

Als Ausgangslösung zur Dotierung der Filter diene Cobalt-Stamm-lösung 1 (siehe Abschnitt 1.2).

Aufdotierte Co-Masse	Konzentration* [mg/m ³]	Relative Standardabweichung [%]
12 μg	0,01	2,3
120 μg	0,1	1,9
240 μg	0,2	1,8

* Die Konzentration ergibt sich für zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 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 EN 13890 als 100 % definiert (Beschrän-

BGI 505-15

kung auf die Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) [2, 3].

Die beschriebene Aufarbeitungsmethode wurde mit zwei definierten Cobaltverbindungen überprüft. 1,6 mg Cobalt-Pulver und 0,4 mg Cobalt(II)oxid wurden in je 80 ml Standardsäureaufschlussgemisch dem vollständigen Aufschlussverfahren unterzogen. In beiden Fällen wurde eine optisch partikelfreie Lösung erhalten. Die nachfolgende quantitative Analyse ergab 96 % bzw. 102 % der berechneten Cobaltkonzentration.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an die DIN EN 32645 nach der Leerwertmethode berechnet [4]. Dazu wurde bei zehn cobaltfreien Proben der Mittelwert der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Blindwerte und die zugehörige Standardabweichung ermittelt. Die Bestimmungsgrenze lässt sich dann nach folgender Formel berechnen:

$$X_{BG} = \bar{X}_{BL} + 10 \cdot s$$

Bestimmungsgrenze in der Messlösung	[µg/l]	27,3
Mittlerer Blindwert in der Messlösung	[µg/l]	15,3
Standardabweichung der Blindwerte in der Messlösung	[µg/l]	1,2
Bestimmungsgrenze absolut	[ng]	0,44
Bestimmungsgrenze in der Probeluft	[µg/m ³]	1,82
Probeluftvolumen	[m ³]	1,2
Volumen der Probelösung	[ml]	20
Verdünnungsfaktor		4

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Wellenlänge, der Abwesenheit spektraler Störungen durch Ruthenium ab. Die angegebenen Bedingungen haben sich in der Praxis bewährt [5].

BGI 505-15

6 Literatur

- [1] B. Welz, M. Sperling, Atomabsorptionsspektrometrie; Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [2] DIN EN 482 Arbeitsplatzatmosphäre; Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen; Berlin 1994
- [3] EN 13890 Workplace atmospheres – Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles – Requirements and test method; Berlin 2003
- [4] DIN EN 32645 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [5] K. Doerffel, K. Eckschlager, Optimale Strategien in der Analytik; Harri Deutsch, Thun 1981