



Verfahren zur Bestimmung von Cobalt und seinen Verbindungen

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

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 Juli 2019

DGUV Information 213-515 zu beziehen bei Ihrem zuständigen

Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Cobalt und seinen Verbindungen

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

Verfahren 04

Seite 5

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Mikrowellendruckaufschluss
Cobalt – 04 – GFAAS-MW
(erstellt: Juli 2019)

Eingeschränkt geeignete Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 4)

Verfahren 03

Seite 28

eingeschränkt geeignet – Kategorie E1 und E2 – November 2018

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrfentechnik (GFAAS) nach Säureaufschluss
Cobalt – 03 – GFAAS
(erstellt: März 2004)

Zurückgezogene Verfahren (Erläuterungen siehe Seite 4)

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie nach Nassaufschluss
Cobalt – 01 – AAS
(erstellt: August 1984, zurückgezogen: März 2004)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, flammenlose Atomabsorptionsspektrometrie nach Nassaufschluss
Cobalt – 02 – AAS
(erstellt: August 1984, zurückgezogen: März 2004)

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: Die Probenahme entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

Diese Verfahren sind unverändert in der Version der damals voll gültigen 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“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.XX und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-XX bzw. BGI/GUV-I 505-XX veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren der Reihe der DGUV Information 213-500 finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 04

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

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Cobalt und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen. In folgender Tabelle sind Cobalt sowie einige relevante Verbindungen exemplarisch aufgeführt:

| Stoff | CAS-Nummer |
|-----------------|------------|
| Cobaltmetall | 7440-48-4 |
| Cobaltdichlorid | 7646-79-9 |
| Cobaltsulfat | 10124-43-3 |

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

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-----------|
| Kurzfassung | 7 |
| 1 Geräte und Chemikalien | 9 |
| 1.1 Geräte | 9 |
| 1.2 Chemikalien | 10 |
| 1.3 Lösungen | 10 |
| 2 Probenahme | 12 |
| 3 Analytische Bestimmung | 13 |
| 3.1 Probenaufbereitung | 13 |
| 3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen | 14 |
| 4 Auswertung | 16 |
| 4.1 Kalibrierung | 16 |
| 4.2 Berechnung des Analysenergebnisses | 18 |
| 5 Beurteilung des Verfahrens | 19 |
| 5.1 Wiederholpräzision | 19 |
| 5.2 Vergleichspräzision und Wiederfindung | 19 |
| 5.3 Bestimmungsgrenze | 21 |
| 5.4 Lagerfähigkeit | 22 |
| 5.5 Selektivität | 22 |
| 5.6 Messunsicherheit | 23 |
| 5.7 Vergleich mit dem Konventionsaufschluss | 24 |
| 6 Literatur | 26 |

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Cobalt 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 Fraktion wird nach Mikrowellendruckaufschluss mit einem Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrentechnik auf Cobalt analysiert.
- Bestimmungsgrenze (berechnet als Co):** absolut: 56 pg Cobalt
pro Probenträger: 0,07 µg Cobalt
relativ: 0,058 µg/m³ bei 1,2 m³ Probeluft (2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate sowie 25 ml Messlösung und 20 µl Injektionsvolumen)
- Messbereich:** 0,058 bis 95 µg/m³, validiert im Bereich von 0,058 bis 0,83 µg/m³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m³ und 0,17 bis 95 µg/m³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 420 l.
- Selektivität:** Störungen durch andere Komponenten wurden nicht beobachtet. Mögliche Matrixeffekte können durch eine Kalibrierung mit der Probe per Standard-Additionsverfahren korrigiert werden. Eine Differenzierung der einzelnen Cobaltverbindungen 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 10,0 l/min, z. B. SG10-2, Fa. GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik mbH, 40880 Ratingen
- Probenahmekopf FSP, ausgelegt für einen Volumenstrom von 10 l/min
- Stützgitter und Filterhalter aus PTFE
- 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, 71296 Heimsheim

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik, Autosampler und Cobalthohlkathodenlampe
- Mikrowellendruckaufschlusssystem, z. B. MarsXpress, Fa. CEM, 47475 Kamp-Lintford, mit Aufschlussgefäßen und Verschlüssen aus PTFE
- Analysenwaage
- Plastikpinzette
- variable Kolbenhubpipetten im verwendeten Volumenmessbereich von 100 – 50000 µl, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Messkolben 10, 25 ml
- 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
- Autosamplergläschen 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
- Magnesiumnitrat-Hexahydrat, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck
- Wasser zur Spurenanalyse, metallarm, z. B. Tracepur, Fa. Merck
- Cobaltstandard für die AAS mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Cobaltgehalt von 1000 mg/l in verdünnter Salpetersäure, z. B. Fa. Merck (Bestell-Nr. 05205)
- Multielement-Standard-Lösung 4 für ICP, mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Cobaltgehalt von 10 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.

Modifizierlösung: Lösung von 3 g Magnesiumnitrat/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser zur Spurenanalyse vorgelegt. Ca. 130 mg Magnesiumnitrathexahydrat werden eingewogen und in den 25-ml-Messkolben überführt. Der Messkolben wird geschüttelt und bis zur Marke aufgefüllt.

Nullwertlösung: Lösung von 0,65 % Salpetersäure in Wasser

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

Kalibrierlösung 1: Lösung von 4 mg Cobalt/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 100 µl des Cobaltstandards (1000 mg Co/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 2: Lösung von 40 µg Cobalt/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. Danach werden 250 µl der Kalibrierlösung 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.

Kontrolllösung: Lösung von 20 µg Cobalt/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. Danach werden 50 µl Multi-element-Standard-Lösung 4 (10 mg Co/l) in den Messkolben pipettiert, dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt. Diese Lösung ist über einen Zeitraum von mindestens drei Wochen verwendbar.

Cobaltlösung 1: Lösung von 10 mg Cobalt/l Wasser

In einen 10-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 100 µl des Cobaltstandards (1000 mg Co/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser 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 (\varnothing 37 mm) mit Stützsieb in das FSP-Probenahmesystem eingelegt. 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]).

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 Aufschlussgefäß gegeben und mit je 6 ml Salpetersäure (65 %) und 3 ml Salzsäure (30 %) versetzt. Die Gefäße werden mit dem Deckel abgedeckt und dem Schraubdeckel verschlossen. Anschließend werden diese gleichmäßig im Probeteller des Mikrowellenaufschlussgerätes verteilt und der abgeschiedene Staub auf den Filtern aufgeschlossen.

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

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 Weithalsflasche aus PE abgefüllt. Bei Ausflockungen oder nicht lösbaeren Bestandteilen wird die Probelösung über einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Einwegspritze filtriert. Ein Teil der Probelösung wird unmittelbar vor der Analyse in ein Autosamplergläschen abgefüllt.

Liegt die Cobaltkonzentration des Feldblindwertes oberhalb des Chargenblindwertes 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 (Perkin Elmer PinAAcle 900Z mit Zeemannuntergrundkompensation und querbeheiztem Graphitrohr inklusive L'VOV Plattform)
Cobalthohlkathodenlampe, Einbrenndauer mindestens 15 Minuten

Wellenlänge: 242,49 nm

Spaltbreite: 0,2 nm

Injektion: 20 µl Probelösung + 5 µl Modifizierlösung + 5 µl Nullwertlösung

Tabelle 1: Ofenprogramm

| Schritt | Temperatur [°C] | Heizdauer [s] | Haltezeit [sec] | Gasfluss [ml/min] |
|--------------|-----------------|---------------|-----------------|-------------------|
| Trocknung 1 | 120 | 1 | 30 | 250 |
| Trocknung 2 | 140 | 20 | 40 | 250 |
| Pyrolyse | 1350 | 10 | 20 | 250 |
| Atomisierung | 2350 | 0 | 3 | 0 |
| Ausheizen | 2400 | 1 | 3 | 250 |

Die aufbereiteten Proben, der Feldblindwert, ein Reagenzienblindwert, bestehend aus Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 2:1, die Nullwertlösung und gegebenenfalls ein Chargenblindwert werden per AAS analysiert. Dazu werden jeweils 20 µl der zu untersuchenden Lösung mit 5 µl Nullwertlösung und 5 µl Modifizierlösung in das AAS per Autosampler injiziert und mit den aufgeführten AAS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird doppelt ana-