



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 13001-6132

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 personenge tragen 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/m ³ bei 1,2 m ³ Probeluft (2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate sowie 25 ml Messlösung und 20 µl Injektionsvolumen)
Messbereich:	0,058 bis 95 µg/m ³ , validiert im Bereich von 0,058 bis 0,83 µg/m ³ bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m ³ und 0,17 bis 95 µg/m ³ 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:	Personenge tragene 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 Quarzfaserverfilter (Ø 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 lösbaaren 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-

lysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen.

Bei Cobaltkonzentrationen oberhalb der Kalibrierkurve werden die Probelösungen mit Wasser und Salpetersäure (65 %) verdünnt, so dass ein Säuregehalt in der Verdünnung von 0,65 % zur Stabilisierung vorliegt.

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 analysiert. Diese muss innerhalb definierter Grenzen (z. B. $\pm 10\%$) 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 Messungen der Kontrolllösung 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 2 ersetzt. Aus der Cobaltkonzentration der aufgestockten Probe abzüglich der Cobaltkonzentration der ursprünglichen Probe wird bezogen auf die aufgestockte Cobaltkonzentration 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: Cobaltkonzentration der Probelösung 19 µg/l, Cobaltkonzentration der aufgestockten Probe 30 µg/l, aufgestockte Cobaltkonzentration 10 µg/l, ergibt eine Wiederfindungsrate von 103 % ($= (30 / (19 + 10)) * 100$).

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 2 mit einer Konzentration von 40 µg/l Cobalt wird vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema zu den zehn Kalibrierstandards verdünnt. Zusätzlich wird entsprechend den Proben auch 5 µl Modifierlosung per Autosampler zupipettiert. 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 Co]	Nullwertlösung [µl]	Kalibrierlösung 2 [µl]
Cobaltnullwert	0	25	0
Kalibrierstandard 1	4	23	2
Kalibrierstandard 2	8	21	4
Kalibrierstandard 3	12	19	6
Kalibrierstandard 4	16	17	8
Kalibrierstandard 5	20	15	10
Kalibrierstandard 6	24	13	12
Kalibrierstandard 7	28	11	14
Kalibrierstandard 8	32	9	16
Kalibrierstandard 9	36	7	18
Kalibrierstandard 10	40	5	20

Zur Überprüfung der Kalibrierung wird die Kontrolllösung analysiert.

Standard-Additionskalibrierung

Bei Vorliegen eines Matrixeffektes muss mit der Probe eine Standard-Additionskalibrierung erfolgen. Die Cobaltkonzentration der Probe sollte zwischen 15 und 40 µg/l liegen. Die Kalibrierstandards ergeben sich durch Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Kalibrierlösung 2 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 Cobaltkonzentration der Probelösung.

Tabelle 3: Standard-Additionskalibrierung

	Konzentration [µg/l Co]	Nullwertlösung [µl]	Probelösung [µl]	Kalibrierlösung 2 [µl]
Cobaltnullwert	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 Analysenergebnisses

Die Cobaltkonzentration c in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ergibt sich aus:

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

Es bedeuten:

- c = Massenkonzentration von Cobalt in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- c_{LSG} = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Cobaltkonzentration in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
- c_{FB} = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Cobaltkonzentration 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 (=1,2)
- η = Wiederfindung (=1)

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 13890 [2], DIN EN 482 [3] und DIN 32645 [4] ermittelt.

5.1 Wiederholpräzision

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision wurden eine Standardlösung und eine aufgearbeitete Probe an sechs Tagen analysiert. Zur Quantifizierung wurde arbeitstäglich kalibriert. Die Cobaltkonzentration der Lösungen betrug 24 µg/l. Die Wiederholpräzision der Standardlösung betrug 1,4 % und die der Probe 2,6 %.

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 60 µl der Cobaltlösung 1 (10 mg/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, 60 µl Cobaltlösung 1 (10 mg/l) pipettiert. Die Messkolben wurden mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und gemäß Abschnitt 3.2 analysiert.

Die Cobaltkonzentrationen 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 statistisch nicht signifikant von den Referenzwerten und werden bei der Ergebnisberechnung mit $\eta=1$ berücksichtigt.

Die dotierte Menge an Cobalt 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 0,8%.

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 [%]
60	0,6	0,5	0,99	1,01	0,8

Wiederfindungsversuche mit einer Dotierung von 40 µl des Cobaltstandards (1 g/l) und einem Probeluftvolumen von 420 l ergaben eine statistisch signifikante Wiederfindung von 0,95 und eine Vergleichspräzision von 3,3%.

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 [%]
40	40	95	0,92	0,95	3,3

Die Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN 13890 [2] als 100 % definiert (Beschränkung auf die Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) [2, 5].

5.3 Bestimmungsgrenze

Da die Filter keine Cobaltblindwerte aufwiesen, wurde die absolute Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 [4] aus einer Kalibrierkurve im unteren Konzentrationsbereich ermittelt. Dazu wurde die Kalibrierlösung 2 mit einer Konzentration von 40 µg/l vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema zu den zehn Kalibrierstandards verdünnt. Zusätzlich wurden entsprechend den Proben auch 5 µl Modifierlösung per Autosampler zupipettiert. Die Standards und der Nullwert wurden unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen AAS-Bedingungen analysiert und eine lineare Kalibrierfunktion erstellt.

Tabelle 6: Kalibrierstandards externe Kalibrierung zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze

	Konzentration [µg/l Co]	Nullwertlösung [µl]	Cobaltlösung 2 [µl]
Cobaltnullwert	0	25	0
Kalibrierstandard 1	2	24	1
Kalibrierstandard 2	4	23	2
Kalibrierstandard 3	6	22	3
Kalibrierstandard 4	8	21	4
Kalibrierstandard 5	10	20	5
Kalibrierstandard 6	12	19	6
Kalibrierstandard 7	14	18	7
Kalibrierstandard 8	16	17	8
Kalibrierstandard 9	18	16	9
Kalibrierstandard 10	20	15	10

Die absolute Bestimmungsgrenze für eine statistische Sicherheit von 95 % und einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % bzw. $k=3$ beträgt $2,8 \mu\text{g/l}$ bzw. $56 \text{ pg Cobalt pro Injektion}$.

Für ein Probeluftvolumen von $1,2 \text{ m}^3$, 25 ml Probelösung und $20 \mu\text{l}$ Injektionsvolumen ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von $0,058 \mu\text{g/m}^3$ Cobalt bzw. von $0,07 \mu\text{g Cobalt pro Probenträger}$.

5.4 Lagerfähigkeit

Die verlustfreie Lagerfähigkeit des Cobalts auf dem Filter beträgt bei Raumtemperatur mindestens 22 Tage.

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.

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 Cobaltverbindungen 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 B der DIN EN 13890 [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 Probenahmegerätes:	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 7 sind die einzelnen Unsicherheitsbeiträge zusammengestellt und die sich daraus ergebenden kombinierten Messunsicherheiten.

Tabelle 7: Unsicherheitsbeiträge in %

u_{PN}	u_V	u_{Wf}	$u_{Messwert}^*$				u_{komb}			
			C_1	C_2	C_3	C_4	C_1	C_2	C_3	C_4
11,7	0,1	1,2	16,2	6,9	4,5	3,9	20,0	13,7	12,6	12,4

* Die Konzentrationen C_1 bis C_4 sind in Tabelle 8 aufgeführt.

In Tabelle 8 sind die konzentrationsabhängigen erweiterten Messunsicherheiten u_{erw} mit den dazugehörigen Cobaltkonzentrationen der Probelösung und den entsprechenden Cobaltkonzentrationen in der Luft bei einem Probeluftvolumen von 1,2 m³ dargestellt. Die Messunsicherheiten wurden nur für den Kalibrierbereich betrachtet, da bei höheren Cobaltkonzentrationen in der Luft die Proben in den kalibrierten Bereich verdünnt werden.

Tabelle 8: Erweiterte konzentrationsabhängige Messunsicherheiten

	C_1	C_2	C_3	C_4
Erweiterte Messunsicherheit [%]	40	27	25	25
Cobaltkonzentration der Probelösung [µg/l]	4,8	12	24	40
Cobaltkonzentration in der Luft [µg/m ³]	0,1	0,25	0,5	0,83

5.7 Vergleich mit dem Konventionsaufschluss

Im Rahmen eines Ringversuchs im Jahr 2017 [6] – vom IFA organisiert und von Mitgliedern der DFG-Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ durchgeführt – wurde der hier beschriebene Mikrowellendruckaufschluss mit dem offenen

Konventionsaufschluss verglichen. Dabei wurden zwei Schleifstäube aufgearbeitet und analysiert. Die Cobaltkonzentrationen der Stäube lagen mit dem offenen Konventionsaufschluss bei durchschnittlich 3,7% und 0,015% mit relativen Standardabweichungen von 4,9% und 22,1% bei 5 bis 6 beteiligten Laboren. Mit dem beschriebenen Messverfahren wurden Konzentrationen von 3,7% und 0,016% ermittelt. Die Vergleichbarkeit zwischen dem beschriebenen Mikrowellendruckaufschluss und dem offenen Konventionsaufschluss ist danach gegeben.

6 Literatur

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

- [2] DIN EN 13890:2010-01
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luft-
getragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2010

- [3] DIN EN 482:2015-12
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungs-
fähigkeit 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] TRGS 402
Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen:
Inhalative Exposition
GMBI, Nr. 43, 843 – 846 vom 21.10.2016 (2016)

- [6] 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, Vol. 78, 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.

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf Partikel-
filter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohren-
technik (GFAAS) nach Säureaufschluss

Unveränderter Nachdruck
Messverfahren eingeschränkt geeignet

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	30
1 Geräte, Chemikalien und Lösungen	31
1.1 Geräte.....	31
1.2 Chemikalien und Lösungen.....	33
2 Probenahme	34
3 Analytische Bestimmung	35
3.1 Probenaufbereitung.....	35
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen.....	35
4 Auswertung	37
4.1 Kalibrierung.....	37
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses.....	37
5 Beurteilung des Verfahrens	39
5.1 Präzision und Wiederfindungsrate.....	39
5.2 Bestimmungsgrenze.....	40
5.3 Selektivität.....	40
6 Literatur	41

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 Kurzzeitmessungen.

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

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 Schliiffhülse (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. VITLAB GmbH, 64332 Seeheim-Jugenheim

¹⁾ Herkömmliche Siedestäbe lassen sich nicht rückstandsfrei reinigen.

²⁾ Perfluoralkoxy-Copolymer

- Keramikpinzetten zur Überführung der Membranfilter in die Aufschlussgefäße, z. B. PLANO, W. Plannet GmbH, 35578 Wetzlar



Abbildung 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. VITLAB 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 Analystechnik 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

- 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: $c = 1000 \mu\text{g/ml}$, z. B. Alfa Aesar, 76057 Karlsruhe, Produkt Nr.: 013828
- Cobalt-Stammlösung 2: $c = 50 \mu\text{g/l}$ (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 m³. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $> \pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu verwerfen.

Unveränderter Nachdruck
Messverfahren eingeschränkt geeignet

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.

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 Aufarbeitsverfahren 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 Graphitrohrföfenanregung (GFAAS) „AAS vario 6 EA“ der Firma Analytik Jena, „Mikropipettierereinheit MPE 50“, integrier-

ter 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 verdünnt¹⁾
- Injektionsvolumen: 16 µl Messlösung und 5 µl Matrixmodifizier (c(Mg) = 2,5 g/l), Injektion und Durchmischung erfolgen durch Autosampler
- 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

¹⁾ 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.

4 Auswertung

4.1 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 Matrixmodifiers 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 Analysenergebnisses

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:

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

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

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

Unveränderter Nachdruck
Messverfahren eingeschränkt geeignet

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 diente Cobalt-Stammlösung 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 13 890 als 100 % definiert (Beschränkung 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 32 645 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/m³]	1,82
Probeluftvolumen	[m³]	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].

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

Unveränderter Nachdruck
Messverfahren eingeschränkt geeignet

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

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
Fax: 030 13001-6132
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de