

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Kationen (Gruppe E)Bestimmung von Cobalt
mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 24)**DIN**
38 406
Teil 24

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of cobalt by atomic absorption spectrometry (AAS) (E 24)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; cations (groupe E); dosage du cobalt avec la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) (E 24)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

1 Allgemeine Angaben

Begriffe zur Atomabsorptionsspektrometrie siehe DIN 51401 Teil 1, zum Aufbau von Atomabsorptionsspektrometern siehe DIN 51401 Teil 2.

**2 Bestimmung von Cobalt mittels
Atomabsorptionsspektrometrie in der Luft-Acetylen-Flamme****2.1 Anwendungsbereich**

Das Verfahren ist geeignet für die Bestimmung von Cobalt in Wasser in Massenkonzentrationen von 0,2 bis 4,0 mg/l.

Nach Verdünnen der Wasserprobe können auch höhere Massenkonzentrationen bestimmt werden. Durch schonendes Eindampfen der mit Salpetersäure angesäuerten Wasserprobe kann der Anwendungsbereich zu kleineren Gehalten hin erweitert werden. In Schlämmen und Sedimenten kann Cobalt nach entsprechenden Aufschlußverfahren bestimmt werden (z.B. nach DIN 38 414 Teil 7).

2.2 Grundlage des Verfahrens

Die Meßlösung wird in die Luft-Acetylen-Flamme eines Atomabsorptionsspektrometers gesprüht. Die Extinktion wird bei einer Wellenlänge von 240,7 nm gemessen. Bei 241,2 nm besitzt Cobalt eine weitere Absorptionslinie mit geringerer Empfindlichkeit.

Fortsetzung Seite 2 bis 14

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.


AVA Documents
Document Sharing Hub

2.3 Störungen

Folgende Ionen können die Bestimmung stören, wenn die hier angegebenen Massenkonzentrationen in der Wasserprobe überschritten werden:

Sulfat	3 000 mg/l
Chlorid	10 000 mg/l
Phosphat	2 000 mg/l
Natrium	10 000 mg/l
Calcium	10 000 mg/l ¹⁾
Magnesium	3 000 mg/l ²⁾
Eisen	1 000 mg/l
Kupfer	1 000 mg/l
Nickel	1 000 mg/l
Cadmium	1 000 mg/l
Blei	1 000 mg/l

Der Gesamtsalzgehalt der Meßlösung sollte 15 g/l oder die elektrische Leitfähigkeit 20 mS/cm nicht überschreiten. Bei Proben, deren Matrixeinfluß nicht bekannt ist, muß dieser geprüft und gegebenenfalls kompensiert werden, z.B. durch Verdünnen der Probe oder durch Anwendung des Additionsverfahrens [1].

2.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Cobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (E 24) in der Luft-Acetylen-Flamme (1):

Verfahren DIN 38 406 — E 24-1

2.5 Geräte

Die Glasgeräte unmittelbar vor Gebrauch mit warmer verdünnter Salpetersäure, etwa 2 mol/l, reinigen und anschließend mit Wasser (nach Abschnitt 2.6) spülen. Pipettenspitzen und Einweggefäße aus Kunststoff sind chargenweise auf Verunreinigungen durch Cobalt zu prüfen.

- Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkompensation und Strahlungsquelle für die Cobaltbestimmung
- Gasversorgung mit Luft und Acetylen

Bei Acetylen-Flaschen muß der Restgasdruck mindestens 5 bar betragen.

- Luft-Acetylen-Brenner
- Meßkolben, Nennvolumen 10, 100 und 1000 ml, z.B. Meßkolben DIN 12 664 — MS A 10
- Vollpipetten, Mikroliterpipetten oder Diluter, z.B. Pipetten nach DIN 12 691
- Becherglas, Nennvolumen 250 ml, z.B. Becher DIN 12 331 — H 250
- Heizquelle, z.B. elektrische Heizplatte

¹⁾ In Abhängigkeit vom verwendeten Gerätetyp können Störungen auch bei niedrigeren Konzentrationen auftreten.

²⁾ In Gegenwart höherer Sulfatmassenkonzentrationen können Störungen bereits bei niedrigeren Massenkonzentrationen an Magnesium auftreten.

2.6 Chemikalien

Als Chemikalien werden mindestens solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird bidestilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet. Der Gehalt des Wassers und der Reagenzien an Cobalt muß im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

2.6.1 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$

2.6.2 Wasserstoffperoxid (Dihydrogendioxid), $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$

2.6.3 Cobalt-Stammlösung, $\beta(\text{Co}) = 1000 \text{ mg/l}$

- $(1,000 \pm 0,002) \text{ g}$ Cobalt mit 10 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) und 10 ml Wasser in einem 1000-ml-Meßkolben lösen; die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Diese Cobalt-Stammlösung kann auch unter Verwendung eines handelsüblichen Cobalt-Standards, der $(1,000 \pm 0,002) \text{ g}$ Cobalt enthält, hergestellt werden.

2.6.4 Cobalt-Standardlösung, $\beta(\text{Co}) = 10 \text{ mg/l}$

- 10 ml der Cobalt-Stammlösung (nach Abschnitt 2.6.3) in einen 1000-ml-Meßkolben pipettieren.
- 10 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) zugeben; Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist mindestens einen Monat haltbar.

2.6.5 Cobalt-Bezugslösungen

Entsprechend den zu erwartenden Cobalt-Konzentrationen in den Meßlösungen sind Bezugslösungen herzustellen.

Für den Bereich 0,5 bis 4,0 mg/l folgendermaßen vorgehen:

- In je einen 100-ml-Meßkolben 5, 10, 20, 30 und 40 ml der Cobalt-Standardlösung (nach Abschnitt 2.6.4) pipettieren.
- Jeder Lösung 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) zufügen.
- Die Lösungen mit Wasser bis zur Marke auffüllen und mischen.

Die Bezugslösungen enthalten 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 und 4,0 mg/l Cobalt. Die Bezugslösungen sind wenige Tage haltbar.

2.6.6 Blindwertlösung

- In einen 100-ml-Meßkolben 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Wird die Probe aufgeschlossen, ist auch für die Blindwertlösung die gleiche Vorbehandlung (siehe Abschnitt 2.7) notwendig.

2.6.7 Nullwertlösung

- Als Nullwertlösung Wasser (nach Abschnitt 2.6) verwenden.

Die Blindwertlösung (nach Abschnitt 2.6.6) kann als Nullwertlösung verwendet werden, wenn ihr Gehalt an Cobalt vernachlässigbar klein ist.

2.7 Probenahme und Probenvorbehandlung

2.7.1 Probenahme

Bei der Probenahme von Wasser sind die Festlegungen in DIN 38 402 Teil 11 bis Teil 15 zu berücksichtigen.

- Probe in Glas-, Kieselglas- oder Kunststoffbehältern nehmen.

Bei der Probenahme von Schlamm und Sediment sind die Festlegungen in DIN 38 414 Teil 1 und Teil 7 zu berücksichtigen.

2.7.2 Probenvorbehandlung

2.7.2.1 Vorbehandlung bei der Bestimmung des Gehalts an gelöstem Cobalt

- Die Wasserprobe möglichst bald nach der Probenahme (nach Abschnitt 2.7.1) durch ein Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, filtrieren.
- Zur Stabilisierung das Filtrat mit 10 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) je l Wasserprobe ansäuern.

Der pH-Wert muß < 2 sein, gegebenenfalls die Säurezugabe erhöhen.

2.7.2.2 Vorbehandlung bei der Bestimmung des Gesamtgehalts an Cobalt

- Je 1000 ml Probe die Wasserprobe sofort nach der Probenahme mit 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) versetzen.

Der pH-Wert muß < 2 sein, gegebenenfalls ist die Säurezugabe zu erhöhen.

- 100 ml der homogenisierten Probe in einem 250-ml-Becherglas mit 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) und 1 ml Wasserstoffperoxid (nach Abschnitt 2.6.2) versetzen.
- Das Gemisch bis zu einem noch feuchten Rückstand einengen.

Eine vollständige Trocknung kann zu Minderbefunden führen.

Bei starker organischer Belastung der Wasserprobe kann eine Wiederholung der Wasserstoffperoxidzugabe erforderlich sein.

- Den Rückstand mit 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.1) und etwas Wasser aufnehmen und in einem Meßkolben mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

Bei Anwendung anderer Probenvolumina sind die Geräte und Reagenzien den Volumenverhältnissen anzupassen.

Auf einen Aufschluß kann verzichtet werden, wenn auch ohne diese Vorbehandlung Cobalt vollständig erfaßt wird. Die Wasserprobe muß dann lediglich angesäuert werden.

2.8 Durchführung

- Vor Beginn der Messung die apparativen Parameter nach der Betriebsanleitung des Geräteherstellers einstellen.

- Den Nullpunkt des Gerätes durch Einsprühen der entsprechenden Nullwertlösung (nach Abschnitt 2.6.7) in die Flamme abgleichen.

Es kann mit oxidierender oder reduzierender Flamme gearbeitet werden.

- Zur Aufstellung der Bezugsfunktion die Bezugslösungen (nach Abschnitt 2.6.5) nacheinander in steigender Konzentration einsprühen.
- Nach jeder Bezugslösung zur Kontrolle des Nullpunktes die Nullwertlösung (nach Abschnitt 2.6.7) messen.
- Anschließend die Blindwertlösung (nach Abschnitt 2.6.6) sowie die Meßlösungen (nach Abschnitt 2.7) messen.
- Nach jeder Probenserie, mindestens jedoch nach 10 bis 20 Messungen, mit der Blindwertlösung und einer Bezugslösung mittlerer Konzentration prüfen, ob die Meßwerte noch mit der Bezugsfunktion übereinstimmen.

Falls der Cobaltgehalt der Meßlösung über den Gültigkeitsbereich der Bezugsfunktion hinausgeht, muß die Meßlösung entsprechend verdünnt werden.

2.9 Auswertung

- Die Bezugsfunktion durch lineare Regressionsrechnung aus den Meßdaten der Bezugslösungen ermitteln.
- Die Massenkonzentrationen an Cobalt in der Wasserprobe anhand der Extinktion aus der Bezugsfunktion nach folgender Gleichung berechnen:

$$\beta = \frac{(A_s - A_{so}) \cdot V_m}{b \cdot V_p}$$

Hierin bedeuten:

- β Massenkonzentration der Wasserprobe an Cobalt, in mg/l
- A_s Extinktion der Meßlösung
- A_{so} Extinktion der Blindwertlösung
- V_m angewandtes Volumen der Meßlösung, in ml
- b Steigung der Bezugsfunktion als Maß für die Empfindlichkeit des Verfahrens, in l/mg
- V_p angewandtes Volumen der Wasserprobe zur Herstellung der Meßlösung, in ml

Andere Verdünnungsschritte als hier angegeben sind in der Berechnung zu berücksichtigen.

2.10 Angabe des Ergebnisses

Alle Meßergebnisse sind mit einer gewissen Unschärfe behaftet; diese relative Unschärfe ist häufig im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens am größten.

Die vorliegende Norm hat zur Ermittlung der Meßergebnisunschärfe (ausgedrückt als Vergleichsvariationskoeffizient VR) den Konzentrationsbereich von 1,91 bis 3,32 mg/l gewählt. Wie aus den Werten der Tabelle 1 zu ersehen ist, beträgt die Meßergebnisunschärfe zwischen 2,6 und 6,7 %.