

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Kobalt i jego związki

– metoda oznaczania

Słowa kluczowe: kobalt i jego związki, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrofotometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: cobalt, determination method, atomic absorption spectrometry, workplace air.

Metodę stosuje się do oznaczania kobaltu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr membranowy. Pobraną próbkę poddaje się początkowo działaniu wody królewskiej w temperaturze pokojowej, a następnie mineralizuje na płycie grzejnej kolejno w wodzie królewskiej oraz w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Kobalt w tym roztworze oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową.

Oznaczalność metody wynosi 0,002 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Kobalt jest metalem o srebrzystej barwie. Może też występować jako ciemnoszary proszek. Metaliczny kobalt jest składnikiem niektórych stopów o wysokich parametrach (tzw. nadstopy). W postaci metalicznej lub jako tlenek kobalt jest składnikiem elektrod akumulatorów litowo-jonowych, niklowo-kadmowych i niklowo-metalowo-wodorkowych.

Niesymetryczne sole kobaltu, np. K₃CoO₄, mają silne własności ferromagnetyczne oraz piezoelektryczne i są wykorzystywane w elektronice. Kompleksy karbonylkowe i fosfonowe są stosowane jako katalizatory wielu reakcji organicznych. Roztwory soli kobaltu (II) i (III) mają intensywną krwistoczerwoną lub niebieską barwę i są używane jako pigmenty farb oraz służą do barwienia ceramiki.

Kobalt jest substancją szkodliwą, słabo drażniącą i uczulającą. W postaci pyłu może wywo-

łać ból, łzawienie i zaczerwienienie oczu, kaszel, duszność, skurcz oskrzeli lub/i zapalenie płuc. Skazenie skóry wywołuje zaczerwienienie. Drogą pokarmową wywołuje mdłości, wymioty i ból brzucha. W wyniku zatrucia przewlekłego może wystąpić kontaktowe zapalenie skóry. Wdychanie pyłu kobaltu może spowodować: przewlekłą śródmiąższową chorobę układu oddechowego (*hard metal disease*), astmę oskrzelową i pylicę płuc oraz zapalenie spojówek i nieżyt nosa. Kobalt przewlekle przyjmowany doustnie może spowodować wystąpienie kardiomiopatii. Opisywano także wystąpienie policytēmii i wola tarczycy. Długotrwałe narażenie może być również przyczyną raka płuc.

Wartość NDS, jaką przyjęła dla kobaltu i jego związków nieorganicznych Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy, wynosi 0,02 mg/m³ i jest 2,5-krotnie mniejsza niż wartość podana dla kobaltu metalicznego w obowiązującym rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej w sprawie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania kobaltu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie kobaltu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi około 0,002 mg/m³ (dla objętości pobranego powietrza 720 l).

2. Norma powołana

PN-Z-04008-07:2002-Az1:2004 „Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia kobaltu i jego związków. Próbkę poddaje się najpierw działaniu wody królewskiej w temperaturze pokojowej, a następnie mineralizuje na płycie grzejnej kolejno w wodzie królewskiej oraz stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Kobalt w tym roztworze oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę podwójnie destylowaną, zwaną w dalszej części wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu, a do mineralizacji filtrów – zlewek teflonowych. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą destylowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Argon sprężony

Stosować argon sprężony o stopniu czystości według instrukcji do aparatu.

5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o $d = 1,42 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy, roztwór I

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

5.4. Kwas azotowy, roztwór II

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.5. Kwas chlorowodorowy

Stosować kwas chlorowodorowy stężony, 37-procentowy o $d = 1,19 \text{ g/ml}$.

5.6. Woda królewska

Stosować wodę królewską przygotowaną w proporcjach objętościowych: trzy części stężonego kwasu chlorowodorowego według punktu 5.5. i jedną część stężonego kwasu azotowego według punktu 5.2.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy kobaltu

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy kobaltu do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml .

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni kobaltu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego według punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie kobaltu w tak przygotowanym roztworze wynosi $1 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu wynosi 30 dni.

5.9. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe (nitrocelulozowe) o średnicy porów $0,85 \text{ } \mu\text{m}$.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości określonym według punktu 7.

6.2. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana wyposażony w lampę z katodą węgłową do oznaczania kobaltu.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania należy przyjąć następujące warunki pracy aparatu:

- długość fali $242,5 \text{ nm}$
- objętość wstrzykiwanej próbki $10 \text{ } \mu\text{l}$
- temperatura spopielania $750 \text{ } ^\circ\text{C}$

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| – czas spopielania | 8 s |
| – temperatura atomizacji | 2300 °C |
| – czas atomizacji | 3,1 s |
| – kuwety grafitowe | pokrywane pirolitycznie. |

Pozostałe parametry pracy: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, przepływy argonu i szczegółowy program temperaturowy pracy kuwety (z uwzględnieniem powyższych wymagań), należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu i zaleceń producenta.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbki, przez filtr według punktu 5.9. umieszczony w oprawce, należy przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

Filtry z pobranymi próbkami można przechowywać w chłodziarce przez 2 tygodnie.

8. Przygotowanie skali wzorców i wzorcowanie spektrofotometru

Do czterech kolb pomiarowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego kobaltu według punktu 5.8., w mililitrach: 0,4; 0,8; 1,6 i 4, a następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego według punktu 5.4. Tak przygotowane roztwory wzorcowe robocze zawierają w nanogramach odpowiednio: 4; 8; 16 i 40 ng kobaltu w 1 ml. Roztwór kontrolny (niezawierający kobaltu) stanowi roztwór przygotowany przez odmierzenie 10 ml roztworu kwasu azotowego według punktu 5.3. do kolby o pojemności 100 ml i uzupełnienie jej zawartości do kreski roztworem kwasu azotowego według punktu 5.4. Przyjmując ustalone według punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru, należy wykonać wzorcowanie aparatu. Pomiar absorpcji każdego roztworu wzorcowego roboczego (w trybie – wysokość piku) trzeba wykonać dwukrotnie, wstrzykując po 10 µl roztworu. Do zerowania aparatu używać roztworu kontrolnego.

Dopuszcza się wykonanie wzorcowania spektrometru (na podstawie czterech punktów) z zastosowaniem jednego roztworu wzorcowego roboczego o stężeniu 20 ng/ml (objętość wstrzykiwanej próbki 10 µl, objętość całkowita 20 µl).

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml. Następnie do zlewki dodać 3 ml wody królewskiej według punktu 5.6. i pozostawić na około 30 min w temperaturze pokojowej. Po tym czasie ogrzewać roztwór na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C aż do odparowania roztworu prawie do sucha. Do zlewki dodać po 3 ml stężonego kwasu azotowego według punktu 5.2. i ponownie ogrzewać w temperaturze około 140 °C do odparowania kwasu prawie do sucha. Czynność tę powtórzyć, odparowując tym razem roztwór do sucha. Suchą pozostałość rozpuścić w 3 ml roztworu kwasu azotowego według punktu 5.3., następnie przenieść ilościowo 2 ÷ 3 porcjami roztworu kwasu azotowego według punktu 5.4. do kolby o pojemności 50 ml. Zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego według punktu 5.4. Aby uzyskać roztwór do badania, należy odmierzyć 8 ml tego roztworu do kolby pomiarowej o pojem-

ności 50 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego według punktu 5.4. Krotność rozcieńczenia wynosi w takim przypadku 6,25. W tym samym czasie przygotować (w identyczny sposób) roztwór do ślepej próby z czystego, nieużywanego filtra.

Wykonać wzorcowanie spektrofotometru według punktu 8., a następnie wstrzykiwać dwa razy roztwór do badania oraz roztwór do ślepej próby. Odczytać stężenie kobaltu w roztworze do badania oraz w roztworze do ślepej próby.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie kobaltu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V_1 \cdot 6,25}{V},$$

w którym:

- c – stężenie kobaltu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- c_0 – stężenie kobaltu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 50$ ml),
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 6,25 – krotność rozcieńczenia.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej SpectrAA 880 wyposażonego w:

- automatyczny dozownik próbek
- lampę z katodą wnątkową do oznaczania kobaltu
- kuwety grafitowe pokrywane pirolitycznie.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczanie ilościowego 3 ng/ml
- współczynnik korelacji 1,0000
- precyzja całkowita metody 5,5%
- niepewność całkowita metody 14,8%.

EWA GAWĘDA

Cobalt and its compounds – determination method

Abstract

This method is based on stopping cobalt and its compounds on a membrane filter, dissolving the sample in aqua-regia and then mineralizing it with aqua-regia and concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis. Cobalt in the solution is determined with atomic absorption spectrophotometry with a graphite tube.

The determination limit of this method is 0.002 mg/m³.