



Verfahren zur Bestimmung von Cadmium und seinen Verbindungen

Von den Unfallversicherungsträgern
anerkannte Analysenverfahren
zur Feststellung der Konzentrationen
krebserzeugender, erbgutverändernder
oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe
in der Luft in Arbeitsbereichen

Impressum

Herausgeber:
Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
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: Juni 2016

DGUV Information 213-554
zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger
oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Cadmium und seinen Verbindungen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammen- und Graphitrohrentechnik nach Säureaufschluss

Cadmium – 01 – AAS

(erstellt: November 1994, zurückgezogen)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, ICP-Massenspektrometrie nach Säureaufschluss

Cadmium – 02 – ICP-MS

(erstellt: Dezember 2015, ersetzt Verfahren 01)



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 2013 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505-xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren aus der DGUV Information 213-5xx-Reihe finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung an einem Partikelfilter, ICP-Massenspektrometrie nach Säureaufschluss

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Cadmium und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen. In der Begründung zu der in der TRGS 910 veröffentlichten Expositions-Risiko-Beziehung (ERB) für Cadmium werden folgende technisch bedeutsame Stoffe exemplarisch aufgeführt:

Name	CAS-Nr.
Cadmium	7440-43-9
Cadmiumacetat	543-90-8
Cadmiumchlorid	10108-64-2
Cadmiumoxid	1306-19-0
Cadmiumsulfat	10124-36-4
Cadmiumsulfid	1306-23-6

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung	7
1	Geräte und Chemikalien	9
1.1	Geräte	9
1.2	Chemikalien	10
1.3	Lösungen	11
1.4	Lagerfähigkeit der Lösungen	13
2	Probenahme	14
3	Analytische Bestimmung	15
3.1	Probenaufbereitung	15
3.2	Instrumentelle Arbeitsbedingungen	16
4	Auswertung	19
4.1	Kalibrierung	19
4.2	Überwachung von Leerwerten	19
4.3	Berechnung des Analysenergebnisses	20
4.4	Laufende Qualitätskontrolle	21
5	Beurteilung des Verfahrens	22
5.1	Messunsicherheit	22
5.2	Bestimmungsgrenze	24
5.3	Linearität	24
5.4	Selektivität	24
5.5	Wiederfindungsrate	26
5.6	Lagerfähigkeit	26
6	Literatur	27

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Cadmium und seinen Verbindungen im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip: Mithilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Cellulosenitrat-Membranfilter gesaugt. Das auf der Sammelphase zurückgehaltene Aerosol wird nach drucklosem Säureaufschluss über Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert.

Bestimmungsgrenze (berechnet als Cd): Die Bestimmungsgrenze wird maßgeblich durch die eingesetzte Sammelphase beeinflusst.

a) Verwendung handelsüblicher Cellulosenitrat-Membranfilter:

absolut: 6 µg/l

relativ: 0,5 µg/m³ bei 1,2 m³ Probeluft
(2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate)
0,13 µg/m³ bei 4,8 m³ Probeluft
(8 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate)
sowie 20 ml Messlösung und Verdünnungsfaktor 5

b) Verwendung chargenkontrollierter Cellulosenitrat-Membranfilter:

absolut: 0,1 µg/l

relativ: 0,007 µg/m³ bei 1,2 m³ Probeluft
(2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate)
sowie 20 ml Messlösung und Verdünnungsfaktor 4

Selektivität: In den Proben enthaltenes Molybdän kann insbesondere bei hoher Oxidbildungsrate im Plasma zu überhöhten Messwerten führen. Eine Speziation einzelner Cadmiumverbindungen lässt dieses Verfahren nicht zu. Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Isotope, der Abwesenheit spektraler Störungen und der Minimierung nichtspektraler Störungen ab. Bei den grundsätzlich unbekann-

ten Proben müssen die Messergebnisse auf mögliche relevante Interferenzen geprüft und gegebenenfalls ein geeigneter Verdünnungsschritt zur Erzielung eines validen Ergebnisses ausgewählt werden.

Eine Vielzahl polyatomarer Interferenzen kann durch Einsatz einer Kollisions- bzw. Reaktionszelltechnik minimiert werden. Isobare Interferenzen sollten möglichst durch Auswahl alternativer Isotope vermieden werden.

In der Praxis haben sich die angegebenen Bedingungen bewährt.

- Vorteile:** Personenbezogene Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich, gegebenenfalls simultane Bestimmung weiterer Analyten.
- Nachteile:** Erheblicher apparativer und logistischer Aufwand. Hohe Konzentrationen anderer Elemente und Verbindungen können Interferenzen hervorrufen. Die Abwesenheit von relevanten Interferenzen muss durch fachkundiges Personal überprüft werden.
- Apparativer Aufwand:** Probenahmeeinrichtung, bestehend aus Pumpe und Probenahmekopf, Filterhalter mit Partikelfilter, Volumenstrommessgerät, Aufschlussapparatur, ICP-MS-System.

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 GSP, ausgelegt für einen Volumenstrom von 10 l/min
- Probenahmekopf FSP, ausgelegt für einen Volumenstrom von 10 l/min
- Cellulosenitrat-Membranfilter, Porenweite 8 µm, Durchmesser 37 mm, z. B. MF 11301, Fa. Sartorius AG, 37075 Göttingen
- Volumenstrommesser, z. B. Gilibrator II, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- ICP-Massenspektrometer, ggf. mit automatischem Probenwechsler (die Ausrüstung mit einer dynamischen Reaktions- bzw. Kollisionszelle ist nicht zwingend erforderlich, der Verzicht darauf kann jedoch bei Anwesenheit bestimmter Matrixkomponenten zu falsch positiven Ergebnissen führen, siehe Abschnitt 5.4)
 - Zerstäuberammer aus Quarz bzw. PFA, ggf. mit Peltier-Kühlung
 - Zerstäuber, z. B. konzentrischer Zerstäuber, vorzugsweise aus PFA
- graduierte Aufschlusszylinder (Nennvolumen 25 ml, Teilung 0,2 ml, Genauigkeitsklasse A oder B) aus Quarzglas mit Norminnenschliff NS 19/26 (der Blindwert muss vor jeder erneuten Verwendung gesondert überprüft werden)
- Verschlusskappen für Aufschlussgefäße (z. B. PE)
- Siedestäbe (z. B. Quarzglasstäbe, deren Spitze/Endstück mit auswechselbarem PTFE-Schlauchstück versehen ist)
- Luftkühler aus Quarzglas (Länge ca. 30 – 40 cm) mit Normaußen- und Innenschliffen NS 19/26
- Metallblockthermostat mit herausnehmbaren Heizblöcken, die mit passenden Bohrungen für Aufschlussgefäße versehen sind, Arbeitsbereich bis 200 °C
- Einweg-Röhren (PP) mit konischem Boden und Schraubverschluss, 15 und 50 ml, passend für den verwendeten Probenwechsler
- Keramikpinzette
- Kunststoff-Einwegpipetten, 5 ml, graduiert
- variable Kolbenhubpipetten 0,5 – 10 µl, 10 – 100 µl, 100 – 1000 µl und 500 – 2500 µl (z. B. Transferpette®, Fa. BRAND GmbH & Co. KG, 97877 Wertheim oder Reference®, Fa. Eppendorf AG, 22339 Hamburg)

- Messzylinder (z. B. PP bzw. PMP), 100 und 250 ml
- Messkolben (PP), 10, 50, 100 und 250 ml
- Messkolben (PFA), 50 ml
- Einmalfilterhalter (PTFE-Membran)
- Reinstwasseranlage mit Umkehrosmose-Anlage und Reinstwassersystem zur Bereitung von Reinstwasser ($p \geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25 °C)
- Temperatur- und zeitprogrammierbare korrosionsfeste Spülmaschine für basische und saure Spülgänge, mit Reinstwasser-Abschluss-Spülgängen

(Abkürzungen: PTFE = Polytetrafluorethylen
PE = Polyethylen
PP = Polypropylen
PMP = Polymethylpenten
PFA = Perfluoralkoxy-Polymer)

(Bei Verwendung von Einwegmaterialien ist auf den Einsatz cadmiumfreier Kunststoffe zu achten, deren Blindwert zu prüfen ist.)

1.2 Chemikalien

- Salpetersäure, 65 %, < 0,5 ppb Cd (Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert), z. B. Suprapur®, Fa. Merck
- Salzsäure, 30 %, < 0,5 ppb Cd (Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert), z. B. Suprapur®, Fa. Merck
- kommerziell verfügbare ICP-MS-Standardlösung mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Cadmiumgehalt von 1000 mg/l in verdünnter Salpetersäure, z. B. ICP-Mehrelementstandardlösung IV (Merck 111355)
- kommerziell verfügbare ICP-MS-Standardlösung mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Cadmiumgehalt von 10 mg/l in verdünnter Salpetersäure, z. B. ICP-Mehrelementstandardlösung VI (Merck 110580)
- Tuning-Stammlösungen nach Empfehlung des Geräteherstellers, z. B. Agilent 5184-3566 und 5188-6524
- Scandium-Standardlösung 1000 µg/ml (interner Standard), z. B. Plasma Standard Solution, Specpure®, Fa. AlfaAesar

- Lutetium-Standardlösung 1000 µg/ml (interner Standard), z. B. Plasma Standard Solution, Specpure®, Fa. AlfaAesar
- Reinstwasser, $p > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25 °C
- Argon 5.0 (Reinheit mindestens 99,999 %)

1.3 Lösungen

- Salzsäure, 25 %: 204 ml (Messzylinder) 30%ige Salzsäure werden in einem PP-Messkolben mit Reinstwasser auf 250 ml aufgefüllt.
- Aufschlussgemisch: 33,5 ml 25%ige Salzsäure (Messzylinder) werden in einem PP-Messkolben mit 65%iger Salpetersäure auf 100 ml aufgefüllt.
- Tuning- und Spüllösungen: Diese Lösungen werden nach den Empfehlungen des Geräteherstellers vorbereitet. Für das zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten verwendete System Agilent 7500cx werden folgende Lösungen benötigt:
 Tuning-Lösung 1: 50 µl Tune Lösung Agilent 5184-3566 werden mit 1 ml 65%iger Salpetersäure und 250 µl 30%iger Salzsäure versetzt und mit Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt.
 Tuning-Lösung 2 (zur Bestimmung des PA-Faktors): Je 500 µl beider Teillösungen des Sets Agilent 5188-6524 werden mit 1,5 ml 65%iger Salpetersäure angesäuert und mit Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt.
 Spüllösung: 2,5 g Ethylentetraminessigsäure (EDTA), 0,2 g Triton X-100, 15 g 25%ige Ammoniaklösung und 20 g 30%iges Wasserstoffperoxid werden mit Reinstwasser auf 250 ml aufgefüllt. Diese Lösung ist im Kühlschrank aufzubewahren und wird unmittelbar vor Gebrauch 10-fach verdünnt.
- Interner Standard: 200 µl Scandium-Standardlösung 1000 µg/ml, 10 µl Lutetium-Standardlösung 1000 µg/ml und 500 µl 65%ige Salpetersäure werden in einen 100 ml-Messkolben pipetiert und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

- **Kalibrierlösung 1 mg/l:** 50 µl einer kommerziell verfügbaren ICP-MS-Standardlösung (1000 mg/l Cd) sowie 500 µl 65%ige Salpetersäure werden in einen 50-ml-Messkolben (PFA) pipettiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Diese Lösung ist über einen Zeitraum von zwei Wochen verwendbar.
- **Kontrollprobe:** 25 µl einer kommerziell verfügbaren ICP-MS-Standardlösung (10 mg/l Cd), 500 µl 65%ige Salpetersäure sowie 500 µl 25%ige Salzsäure werden in einem 50-ml-Messkolben (PP) mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Kontrolllösung ist arbeitstäglich neu anzusetzen.
- **Kalibrierstandards:** Ausgehend von der Kalibrierlösung (1 mg/l Cd) werden die in der Tabelle 1 aufgeführten Kalibrierlösungen angesetzt. Die in der Tabelle angegebenen Volumina der Kalibrierlösung werden in 50-ml-Messkolben (PP) pipettiert, zur Matrixangleichung mit 500 µl 65%iger Salpetersäure sowie 500 µl 25%iger Salzsäure angesäuert und bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt.

Tabelle 1 Kalibrierlösungen

Bezeichnung	Pipettivolumen [µl]	Lösungskonzentration [µg/l]	Luftkonzentration* [µg/m³] (minimale Verdünnung)
Blank	0	0	—
Standard 1	25	0,5	0,03
Standard 2	250	5	0,3
Standard 3	2500	50	3

* bei einem Aufschlussvolumen von 20 ml, einem Probenahmeluftvolumen von 1,2 m³ und einem minimalen Verdünnungsfaktor von 4

1.4 Lagerfähigkeit der Lösungen

Die Haltbarkeit der Elementlösungen, insbesondere verdünnter Elementlösungen, ist begrenzt. Bei kommerziell erhältlichen Ausgangslösungen sind die Haltbarkeitsangaben der Hersteller zu beachten. Verdünnte Elementlösungen sind in regelmäßigen Abständen zu erneuern (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 Lagerfähigkeit

Konzentration c_{Cd} [$\mu\text{g/l}$]	maximale Lagerzeit in Tagen
$100 \geq c > 0,1$	2
$1000 \geq c > 100$	14
$10000 \geq c > 1000$	30

2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl orts- als auch personenbezogen erfolgen. Die Deckel der Filtertransportkapsel werden abgenommen und ein Cellulosenitrat-Membranfilter (\varnothing 37 mm) in das GSP- bzw. 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]). Die relative Luftfeuchte sollte $\leq 50\%$ betragen [5].

Für die Überwachung des Akzeptanzwertes ist die verwendete Filtercharge vor Durchführung der Messungen auf ihre Eignung zu überprüfen (siehe Abschnitt 4.2). Für die Probenahme dürfen in diesem Fall nur Filter der kontrollierten Charge zum Einsatz kommen.

Die beaufschlagten Filter werden anschließend aus dem Probenahmesystem entnommen und mit den Deckeln der Transportkapsel verschlossen.

Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll vermerkt.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Die beaufschlagten Filter werden mithilfe einer Keramikpinzette und je eines Quarz-/PTFE-Siedestabes in einen Quarzglasaufschlusszylinder überführt (siehe Abbildung 1) und mit 10 ml Aufschlussgemisch versetzt. Nach Aufsetzen des Luftkühlers werden die Gefäße im Aluminium-Heizblockthermostaten über 1,5 Stunden unter Rückfluss (ca. 130 °C Block-Temperatur) gehalten. Im Anschluss wird der Block aus dem Thermostaten entfernt und nach einer Abkühlphase auf ca. 50 °C über jedes Kühlrohr vorsichtig 10 ml Reinstwasser zur Kühlerspülung und gleichzeitigen Primärverdünnung hinzugefügt. Darauf folgend wird zur Homogenisierung über weitere 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt.



Abb. 1
Aufschlussapparatur

Nach Abkühlen und Sedimentation werden die Gefäße mit PE-Kappen verschlossen und die Volumina der Aufschlusslösungen (Probelösungen) abgelesen. Um Resorptionseffekte gering zu halten, erfolgt die analytische Bestimmung unmittelbar nach der Sedimentation. Bei stabilen Suspensionen werden Teilvolumina vor der Analyse über Einmalfilter filtriert.

Um eine messfertige Lösung zu erhalten, ist die Probe mindestens im Verhältnis 1 : 4 (v/v) mit Reinstwasser zu verdünnen. Dazu wird ein Aliquot von 2500 µl in einen 10-ml-Messkolben pipettiert und mit Wasser aufgefüllt.

Um von jeder Probe innerhalb einer Sequenz mit hoher Wahrscheinlichkeit mindestens einen Messwert im Kalibrierbereich zu erhalten, empfiehlt es sich, für jede Probe auch stärker verdünnte Lösungen (z. B. 1 : 40 und 1 : 400, Pipettiervolumen 250 bzw. 25 µl auf 10 ml, angesäuert mit 100 µl 65%iger Salpetersäure sowie 100 µl 25%iger Salzsäure) für die Messung bereitzustellen.

Zur Leerwertbestimmung werden nicht beaufschlagte Filter wie oben beschrieben dem gesamten Aufarbeitsverfahren unterzogen, wobei ebenfalls entsprechende Aliquotierungen vorzunehmen sind.

Mithilfe eines automatischen Probengebers wird die aufgearbeitete und verdünnte Probe in das ICP-Massenspektrometer überführt und bei möglichst interferenzarmen Elementisotopen analysiert.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

In einer Probensequenz werden nacheinander mindestens zwei Leerwerte (Blanks), die Kalibrierstandards und die Proben bearbeitet. Nach jeweils zehn Messlösungen unbekannter Konzentration sowie am Ende der Sequenz ist eine Kontrollprobe einzufügen. Vor dem Starten des Analysenlaufs ist ein Tuning des ICP-Massenspektrometers entsprechend den Vorgaben des Herstellers durchzuführen.

Für die Überwachung stabiler Messbedingungen wird während der Analysen kontinuierlich eine Lösung interner Standards dosiert. Alternativ besteht die Möglichkeit, die internen Standards den Kalibrier- und Probelösungen direkt zuzusetzen.

Als interner Standard sollten Elemente gewählt werden, die einerseits in Masse und Ionisationspotential dem Analyten ähneln und andererseits mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in den Proben enthalten sind. Diese Forderung muss bei unbekanntem Proben geprüft werden, z. B. auf der Basis der absoluten Intensitäten oder durch Vergleichsrechnungen mehrerer interner Standards. Außerdem sollten ihre Intensi-

täten in Größenordnungen liegen, bei denen ihre Signalstreuungen möglichst klein sind. Gleichzeitig sollten sie selbst nicht Ursache für Interferenzen und unerwünschte Matrixeinflüsse sein.

Die Wahl fiel im beschriebenen Beispiel auf die Elemente Scandium und Lutetium, um diese Methode auch für die simultane Bestimmung einer größeren Zahl weiterer Analyten einsetzbar zu machen.

Bei der Festlegung des internen Standards für die Auswertung ist die Abwesenheit dieses Elements in allen Lösungen zu prüfen. Alternativ kann nach Prüfung auf Abwesenheit der zweite interne Standard verwendet werden. Wegen der erheblichen Unterschiede in der technischen Konzeption der Gerätesysteme sind allgemein gültige detaillierte Angaben zu den instrumentellen Parametern nicht möglich. In Tabelle 3 (siehe nächste Seite) sind daher exemplarisch die Arbeitsbedingungen zusammengefasst, die für die Ermittlung der Verfahrenskenndaten Anwendung fanden.

Bei Anwendung der genannten Parameter betrug die Oxidrate 0,76 % und der Anteil von Doppelladungen 1,24 %.

Tabelle 3 Apparative Einstellungen (Beispiel)

Instrument	Agilent 7500 cx
Autosampler	ASX-500
Sampler-Cone	Ni
Skimmer-Cone	Ni
Zerstäuber	Agilent MicroMist
Plasma-Torch	Quarz 2,5 mm
Integration Time	0,5 s
Sampling Period	0,31 s
RF Power	1500 W
Sample Depth	8 mm
Carrier Gas	0,72 L/min
Makeup Gas	0,34 L/min
Extract 1	0 V
Extract 2	-130 V
Reaktionsgas	—
Analyt-Isotop	¹¹¹ Cd
Interne Standards	⁴⁵ Sc, ¹⁷⁵ Lu
Flussrate (Probe)	1,2 ml/min
Argon-Fluss	18 l/min

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Unter den gewählten Arbeitsbedingungen ist die Kalibrierfunktion über mehrere Dekaden linear. Durch Auswertung von Kalibrierpunkten und Leerwerten übergibt die vom Hersteller gelieferte Auswertesoftware in der Regel direkt die Lösungskonzentrationen der Proben in $\mu\text{g/l}$.

Liegt der Messwert oberhalb des Kalibrierbereichs, so ist die Analyse eines entsprechend verdünnten Aliquots anzuschließen.

4.2 Überwachung von Leerwerten

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens wird maßgeblich durch die Streuung der Blindwerte in den verwendeten Sammelphasen beeinflusst.

Bei der Ausführung einer größeren Anzahl von Messungen über längere Zeiträume hinweg ist es erforderlich, den Leerwert chargenübergreifend zu kontrollieren. Dazu empfiehlt es sich, im Rahmen der Routineanalytik in jeder Probensequenz mindestens einen Leerwert mit zu bestimmen.

Aus den zwölf letzten Leermessungen wird nach Weglassen der beiden Extremwerte die Standardabweichung der verbleibenden zehn Blindproben berechnet. Als Bestimmungsgrenze des Verfahrens ohne Chargenkontrolle der Sammelphasen wird nach DIN EN 13890 [2] der zehnfache Wert der so ermittelten Standardabweichung zugrunde gelegt.

Die Höhe der Bestimmungsgrenze des Verfahrens ohne Chargenkontrolle lässt im Allgemeinen die Beurteilung der Einhaltung des Akzeptanzwertes für Cadmium nicht zu. Für diese Aufgabenstellung müssen für Leerwertbestimmungen und Probenahmen die Sammelphasen einer einheitlichen Charge entstammen.

Aus dieser sind zunächst zehn Blindproben aufzuarbeiten und für die Ermittlung der chargenspezifischen Bestimmungsgrenze nach DIN EN 13890 [2] zu analysieren. Liegt diese unter Berücksichtigung der Probenahmebedingungen nach Abschnitt 2 und minimaler Verdünnung der Messlösung unterhalb von 20 % der Akzeptanz-

konzentration, so ist die Charge für deren Überwachung geeignet (vergleiche TRGS 402, Anhang 3, 3.1 (8) [4]).

4.3 Berechnung des Analyseergebnisses

Aus der Zählrate für das Cadmiumisotop mit Masse/Ladung = 111 wird über die Kalibrierkurve die Lösungskonzentration in µg/l bestimmt.

Die Cadmiumkonzentration c_L in der Probeluft in µg/m³ ergibt sich aus:

$$c_L = \frac{c_{LSG} \cdot F_{VERD} \cdot V_{LSG}}{1000 \cdot V_{LUFT}}$$

Liegt ein signifikanter und reproduzierbarer Blindwert vor, so ist dieser in der Berechnung zu berücksichtigen:

$$c_L = \frac{(c_{LSG} - c_{BW}) \cdot F_{VERD} \cdot V_{LSG}}{1000 \cdot V_{LUFT}}$$

Es bedeuten:

c_{BW} = mittlere Cadmiumkonzentration in den verdünnten Messlösungen aus aufgearbeiteten Blindproben in µg/l

c_L = Massenkonzentration von Cadmium in der Probeluft in µg/m³

c_{LSG} = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Cadmiumkonzentration in der Messlösung in µg/l

F_{VERD} = Faktor, der die Verdünnung der Messlösung berücksichtigt (Minimalwert: $F_{VERD} = 4$)

V_{LSG} = Ablesevolumen der Probelösung nach Aufschluss in ml

V_{LUFT} = Probeluftvolumen in m³

4.4 Laufende Qualitätskontrolle

Die Kontrolle der Stabilität der physikalischen Messbedingungen ist durch die Messung interner Standards möglich. Die Wiederfindung beider verwendeter Isotope sollte während der Probenmessung zwischen 95 und 105 % liegen.

Die Qualitätskontrolle erfolgt innerhalb eines Analysenlaufs und wird mithilfe kommerziell erhältlicher Lösungen (Qualitätskontrollstandards) durchgeführt. Ziel ist es, die Richtigkeit der Kalibrierung über die gesamte Messdauer zu prüfen. Hierzu werden die in Abschnitt 1.3 aufgeführten Kontrollproben angesetzt und regelmäßig vermessen. Die Abweichung der Kontrollproben darf ebenso höchstens um 5 % von der Nominalkonzentration (unter den angegebenen Bedingungen 5 µg/l Cd) abweichen.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Messunsicherheit

Für die Abschätzung der von der Probenahme abhängenden Messunsicherheitskomponenten lassen sich nach Anhang B der DIN EN 13890 [2] folgende Anteile zugrunde legen:

- | | |
|--|---------------|
| a) für die Probenahme einatembare Stäube: | |
| Kalibrierung des Prüfsystems: | 0,5 % |
| Abschätzung der gesammelten Konzentration: | 4 % |
| systematische Abweichung von der Probenahmekonvention: | 7,5 % |
| <i>Fehleranteil Probenahme:</i> | <i>8,5 %</i> |
| b) für die Probenahme alveolengängiger Stäube: | |
| Kalibrierung des Prüfsystems: | 1 % |
| Abschätzung der gesammelten Konzentration: | 1 % |
| systematische Abweichung von der Probenahmekonvention: | 8 % |
| Abweichung vom Nenndurchfluss des Zyklons: | 6 % |
| individuelle Variabilität des Probenahmegeräts: | 7 % |
| <i>Fehleranteil Probenahme:</i> | <i>12,3 %</i> |

Unter Berücksichtigung einer Probenahmezeit von 120 Minuten ergibt sich ein Gesamtfehler von 9,0 % für die Probenahme einatembare und von 12,6 % für die Probenahme alveolengängiger Stäube.

Entspricht die Obergrenze für den Probenverlust während des Transports den Anforderungen der DIN EN 13205 [3], ist eine damit verbundene weitere Unsicherheitskomponente von maximal 2,9 % einzukalkulieren.

Zur Ermittlung der Variationskoeffizienten von Probenaufarbeitung und analytischer Bestimmung wurden je 10 Cellulosenitrat-Membranfilter auf drei Konzentrationsniveaus mit je 40 µl unterschiedlich konzentrierter Cd-Standardlösungen (1, 25 und 100 mg/l) dotiert und wie beschrieben aufgearbeitet:

Tabelle 4 Variationskoeffizienten bei drei unterschiedlichen Konzentrationen und jeweils 10 Bestimmungen

m_{Cd} [μg]	c_{LSG} [$\mu\text{g}/\text{l}$]*	V_{x0} [%]
0,04	0,5	2,8
1	12,5	1,3
4	50	0,7

* Die Konzentrationen ergeben sich für ein Aufschlussvolumen von 20 ml und Verdünnungsfaktor 4

Werden alle aufgeführten Fehleranteile zusammengeführt, ergeben sich folgende Werte für die kombinierte und die erweiterte Messunsicherheit bei einer zweistündigen Probenahme mit einem Luftvolumenstrom von 10 l/min:

Tabelle 5 Messunsicherheit für die Bestimmung in einatembarem Staub

m_{Cd} [μg]	c_{LSG} [$\mu\text{g}/\text{l}$]	c_L [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	kombinierte Messunsicherheit u [%]	erweiterte Messunsicherheit U [%]
0,04	0,5	0,033	9,9	19,7
1	12,5	0,83	9,5	19,1
4	50	3,3	9,5	19,0

Tabelle 6 Messunsicherheit für die Bestimmung in alveolengängigem Staub

m_{Cd} [μg]	c_{LSG} [$\mu\text{g}/\text{l}$]	c_L [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	kombinierte Messunsicherheit u [%]	erweiterte Messunsicherheit U [%]
0,04	0,5	0,033	13,2	26,5
1	12,5	0,83	13,0	26,0
4	50	3,3	12,9	25,9

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze des analytischen Grundverfahrens wurde aus einer äquidistanten 10-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich 0,1 bis 1 µg/l Cd ermittelt. Die absolute Bestimmungsgrenze liegt bei 0,11 µg/l. Daraus lässt sich eine relative Bestimmungsgrenze für ein Probeluftvolumen von 1,2 m³, ein Aufschlussvolumen von 20 ml und die minimal mögliche Probenverdünnung von 1 : 4 mit 0,007 µg/m³ ableiten.

Diese Angaben gelten jedoch nur bei Einsatz einer homogenen Probenträgercharge mit kontrolliertem niedrigen und nur schwach streuendem Blindwert, der in diesem Fall vernachlässigt werden kann.

Aus der Streuung des Langzeitblindwerts nach DIN EN 13890 [2] ergab sich eine absolute Bestimmungsgrenze für nicht chargenkontrollierte Probenträger von 6 µg/l und eine relative Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/m³ (Probeluftvolumen 1,2 m³, Aufschlussvolumen 20 ml, Verdünnungsfaktor 5).

Bei nur gering staubbelasteten Arbeitsplätzen lässt sich die Bestimmungsgrenze durch Verlängerung der Probenahmedauer weiter absenken. Dabei sollte die Probenahmedauer vier Stunden nur in Ausnahmefällen übersteigen.

5.3 Linearität

Eine äquidistante 10-Punkt-Kalibrierung unter Einschluss des Leerwerts im Bereich 0 bis 90 µg/l zeigte bei einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,9999$ im Linearitätstest nach Mandel keine signifikant bessere Anpassung durch eine nicht lineare Kalibrierfunktion.

5.4 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 Ver-

dünnungsschritt zur Erzielung eines validen Ergebnisses ausgewählt werden. Durch eine geeignete Verdünnung erreicht man eine Reduzierung von nicht spektralen Interferenzen und Matrixeffekten.

Eine Vielzahl polyatomarer Interferenzen kann durch Einsatz unterschiedlicher Zelltechniken minimiert werden.

Isobare Interferenzen sollten möglichst durch Auswahl alternativer Isotope vermieden werden. Stehen keine alternativen Isotope zur Verfügung und führt der Einsatz einer Zelltechnik nicht zu einer hinreichenden Minimierung der Interferenzen, sollten robuste Plasmabedingungen gewählt werden, um eine rechnerische Interferenzkorrektur zu ermöglichen.

Die Cadmiumbestimmung mittels ICP-Massenspektrometrie wird bei dem Isotop mit der Masse 111 durchgeführt, das in dem natürlich vorkommenden Metall mit einem Anteil von 12,8 % vorliegt. Polyatomare Interferenzen, die das gleiche Masse/Ladungsverhältnis ausweisen wie das ^{111}Cd -Isotop, können beispielsweise durch $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ und $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ hervorgerufen werden.

Bei prinzipiell unbekanntem Proben ist eine Cadmiumanalytik auf Basis der ICP-Massenspektrometrie ohne Reaktionstechnik nicht zielführend. Da die Cadmiumisotope massiv durch Molybdänoxid gestört werden, sind falsch positive Ergebnisse nicht auszuschließen. Die Interferenzminimierung durch Einsatz von Sauerstoff als Reaktant hat sich hier bewährt. Die Kollisionsmodi der unterschiedlichen Spektrometer-Hersteller führen in Gegenwart interferierender thermodynamisch stabiler Metalloxide nicht zu hinreichend sicheren Ergebnissen.

Durch den Einsatz des internen Standards können Matrixprobleme bei unbekanntem Proben sowie eine zeitliche Veränderung der Konenbeschaffenheit beobachtet werden. Aufgrund unbekannter Probenmatrices und einer Belastung des Systems bei unbekannt hohen Analyt-Konzentrationen sollten eine möglichst lange Spülzeit nach jeder Messung und ein regelmäßiger Austausch der Konen erfolgen.

Gegebenenfalls müssen auch weitere geeignete Verdünnungsschritte durchgeführt werden, um ein valides Ergebnis zu erhalten.

5.5 Wiederfindungsrate

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe über Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens möglich.

Die analytische 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, 4].

Den Empfehlungen der DIN EN 13890 [2] folgend wurde die Überführungsrate des Aufschlussverfahrens am Beispiel der schwerlöslichen Verbindungen Cadmiumsulfid und Cadmiumoxid untersucht. Dazu wurden je sechs Proben (Einwaage ca. 10 mg, Toleranz $\pm 0,01$ mg) beider Verbindungen wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben aufgearbeitet. Die so bestimmte mittlere Wiederfindung lag sowohl für Cadmiumsulfid als auch für Cadmiumoxid bei 102 %.

5.6 Lagerfähigkeit

Es kann davon ausgegangen werden, dass Cadmium und seine anorganischen Verbindungen hinsichtlich der Massenkonzentration des Elements auf dem Probenträger stabil sind. Verluste während der Lagerung zwischen Probenahme und Analysen können daher vernachlässigt werden.

6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2014

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

- [3] DIN EN 13205
Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern für
die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 6: Prüfungen zum
Transport und zur Handhabung
Beuth Verlag, Berlin 2012

- [4] TRGS 402
Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen:
Inhalative Exposition
GMBI 2014, Nr. 12, S. 254 – 257 (02.04.2014)

- [5] Metalle (Arsen, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Nickel) und ihre Verbindungen
(ICP-Massenspektrometrie)
in: IFA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen – Kennzahl 7808, Lfg. 3/13
Erich Schmidt Verlag, Berlin 2013
auch unter: <http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de>

*Eingereicht durch Kurt Timm, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie.
Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des
Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.*

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

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de