



## **Verfahren zur Bestimmung von Cadmium und seinen Verbindungen**

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

**kommmitmensch** ist die bundesweite Kampagne der gesetzlichen Unfallversicherung in Deutschland. Sie will Unternehmen und Bildungseinrichtungen dabei unterstützen eine Präventionskultur zu entwickeln, in der Sicherheit und Gesundheit Grundlage allen Handelns sind. Weitere Informationen unter [www.kommmitmensch.de](http://www.kommmitmensch.de)

---

## **Impressum**

### **Herausgegeben von:**

Deutsche Gesetzliche  
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40  
10117 Berlin  
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)  
Fax: 030 13001-9876  
E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)  
Internet: [www.dguv.de](http://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](mailto:analytik@bgrci.de)

Ausgabe August 2020

DGUV Information 213-554 zu beziehen bei Ihrem zuständigen  
Unfallversicherungsträger oder unter [www.dguv.de/publikationen](http://www.dguv.de/publikationen)

# Verfahren zur Bestimmung von Cadmium und seinen Verbindungen

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

## **Verfahren 02**

*Seite 6*

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, ICP-Massenspektrometrie nach Säureaufschluss  
Cadmium – 02 – ICP-MS  
(erstellt: Dezember 2015, ersetzt Verfahren 01)

## **Verfahren 03**

*Seite 32*

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (GFAAS) nach Mikrowellendruckaufschluss  
Cadmium – 03 – GFAAS-MW  
(erstellt: August 2020)

---

**Zurückgezogene Verfahren** (Erläuterungen siehe Seite 5)

**Verfahren 01**

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikelfilter,  
Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammen- und Graphitrohrtechnik  
nach Säureaufschluss

Cadmium – 01 – AAS

(erstellt: November 1994, zurückgezogen)

## 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: Probenahme entspricht nicht den aktuellen Anforderungen

Diese Verfahren sind unverändert in der Version der damaligen 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 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 auf 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-Nummer
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 personengetragene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>8</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>10</b>
1.1 Geräte .....	10
1.2 Chemikalien .....	12
1.3 Lösungen .....	13
1.4 Lagerfähigkeit der Lösungen .....	16
<b>2 Probenahme</b> .....	<b>17</b>
<b>3 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>18</b>
3.1 Probenaufbereitung .....	18
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen .....	19
<b>4 Auswertung</b> .....	<b>22</b>
4.1 Kalibrierung .....	22
4.2 Überwachung von Leerwerten .....	22
4.3 Berechnung des Analysenergebnisses .....	23
4.4 Laufende Qualitätskontrolle .....	24
<b>5 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>25</b>
5.1 Messunsicherheit .....	25
5.2 Bestimmungsgrenze .....	27
5.3 Linearität .....	28
5.4 Selektivität .....	28
5.5 Wiederfindungsrate .....	30
5.6 Lagerfähigkeit .....	30
<b>6 Literatur</b> .....	<b>31</b>

# Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Cadmium und seinen Verbindungen im Arbeitsbereich personengetragen 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/m<sup>3</sup> bei 1,2 m<sup>3</sup> Probeluft  
(2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate)
  - 0,13 µg/m<sup>3</sup> bei 4,8 m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup> bei 1,2 m<sup>3</sup> 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 nicht-spektraler Störungen ab. Bei den grundsätzlich unbekanntem 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:** Personengetragene 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, gegebenenfalls 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 falschen positiven Ergebnissen führen, siehe Abschnitt 5.4)
  - Zerstäuberkammer aus Quarz bzw. PFA, gegebenenfalls 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 Normschliffen 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 pipettiert 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	Pipettiervolumen [ $\mu$ l]	Lösungs- konzentration [ $\mu$ g/l]	Luftkonzentra- tion* [ $\mu$ g/m <sup>3</sup> ] (minimale Ver- dünnung)
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 m<sup>3</sup> 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 personengetragen 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 Intensitäten 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 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	1500W
Sample Depth	8 mm
Carrier Gas	0,72 L/min
Makeup Gas	0,34 L/min
Extract 1	0 V
Extract 2	-130V
Reaktionsgas	—
Analyt-Isotop	<sup>111</sup> Cd
Interne Standards	<sup>45</sup> Sc, <sup>175</sup> 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 Leerwert-

bestimmungen 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 Akzeptanzkonzentration, 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/m<sup>3</sup> 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  $\mu\text{g/l}$
- $c_L$  Massenkonzentration von Cadmium in der Probeluft in  $\mu\text{g/m}^3$
- $c_{LSG}$  die aus der Kalibrierkurve ermittelte Cadmiumkonzentration in der Messlösung in  $\mu\text{g/l}$
- $F_{VERD}$  Faktor, der die Verdünnung der Messlösung berücksichtigt (Minimalwert:  $F_{VERD} = 4$ )
- $V_{LSG}$  Ablesevolumen der Probelösung nach Aufschluss in ml
- $V_{LUFT}$  Probeluftvolumen in  $\text{m}^3$

#### 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  $\mu\text{g/l}$  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 einatembarer 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 einatembarer 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

$m_{Cd}$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{LSG}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]*	$V_{x0}$ [%]
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

$m_{Cd}$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{LSG}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c_L$ [ $\mu\text{g/m}^3$ ]	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

$m_{Cd}$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{LSG}$ [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	$c_L$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	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  $1\mu\text{g}/\text{l}$  Cd ermittelt. Die absolute Bestimmungsgrenze liegt bei  $0,11\mu\text{g}/\text{l}$ . Daraus lässt sich eine relative Bestimmungsgrenze für ein Probeluftvolumen von  $1,2\text{m}^3$ , ein Aufschlussvolumen von 20 ml und die minimal mögliche Probenverdünnung von 1 : 4 mit  $0,007\mu\text{g}/\text{m}^3$  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  $6\mu\text{g}/\text{l}$  und eine relative Bestimmungsgrenze von  $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Probeluftvolumen  $1,2\text{m}^3$ , 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 Verdünnungsschritt 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  $^{111}\text{Cd}$ -Isotop, können beispielsweise durch  $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$  und  $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^+\text{H}^+$  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 Ionenbeschaffenheit 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 Ionen 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 Überföhrungsrate 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 13890:2010-01  
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden  
in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren  
Beuth Verlag, Berlin 2010
  
- [3] DIN EN 13205:2010-10  
Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Samm-  
lern 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 Gefahrstof-  
fen: Inhalative Exposition  
GMBI 2014, Nr. 12, 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-arbeitsmappdigital.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.*

# Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Partikel-filter, Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik nach Mikrowellendruckaufschluss

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Cadmium und seinen Verbindungen in Arbeitsbereichen. In folgender Tabelle sind Cadmium und Cadmiumoxid exemplarisch aufgeführt:

Name	CAS-Nummer
Cadmium	7440-43-9
Cadmiumoxid	1306-19-0

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

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>34</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>36</b>
1.1 Geräte .....	36
1.2 Chemikalien .....	37
1.3 Lösungen .....	37
<b>2 Probenahme</b> .....	<b>40</b>
<b>3 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>41</b>
3.1 Probenaufbereitung .....	41
3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen .....	42
<b>4 Auswertung</b> .....	<b>45</b>
4.1 Kalibrierung .....	45
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses .....	47
<b>5 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>48</b>
5.1 Wiederholpräzision .....	48
5.2 Vergleichspräzision und Wiederfindung .....	48
5.3 Bestimmungsgrenze .....	50
5.4 Lagerfähigkeit .....	52
5.5 Selektivität .....	52
5.6 Messunsicherheit .....	52
5.7 Vergleichsmessung .....	56
<b>6 Literatur</b> .....	<b>57</b>

# Kurzfassung

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

**Messprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Quarzfaserfilter gesaugt. Die auf dem Filter zurückgehaltene alveolengängige bzw. einatembare Fraktion wird nach Mikrowellendruckaufschluss mit einem Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik auf Cadmium analysiert.

## Bestimmungsgrenze

**(berechnet als Cd):** absolut: 1,8 pg Cadmium  
pro Probenträger: 0,0023 µg Cadmium

relativ: 0,0019 µg/m<sup>3</sup> bei 1,2 m<sup>3</sup> Probeluft (2 h Probenahme bei 10 l/min Ansaugrate sowie 25 ml Messlösung und 20 µl Injektionsvolumen)

**Messbereich:** 0,0019 bis 0,167 µg/m<sup>3</sup> bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m<sup>3</sup> und 0,006 bis 23,8 µg/m<sup>3</sup> bezogen auf ein Probeluftvolumen von 420 l.

**Selektivität:** Störungen durch andere Komponenten wurden nicht beobachtet. Mögliche Matrixeffekte können durch die Messung mit Zeemannkorrektur und auch durch eine Kalibrierung mit der Probe per Standard-Additionsverfahren korrigiert werden. Eine Differenzierung der einzelnen Cadmiumverbindungen ist nicht möglich.

- Vorteile:** Personengetragene Messungen sind mit großer Empfindlichkeit möglich, die Bestimmung weiterer Analyten aus der Probelösung mit entsprechend angepassten atomspektrometrischen Parametern ist möglich.
- Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen, großer technischer Aufwand.
- Apparativer Aufwand:** Probenahmeeinrichtung:  
bestehend aus Pumpe und Probenahmekopf, Filterhalter mit Quarzfaserfilter und Stützgitter  
Volumenstrommessgerät  
Mikrowellendruckaufschlusssystem  
Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik

# 1 Geräte und Chemikalien

## 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 – 10,0 l/min, z. B. SG10-2, Fa. GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik mbH, 40880 Ratingen
- PGP-System mit Probenahmekopf FSP 10, ausgelegt für einen Volumenstrom von 10 l/min, Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Probenahmekopf GSP, ausgelegt für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, Fa. DEHA Haan & Wittmer
- Filterhalter und Deckel aus PTFE mit Stützgitter
- 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

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrtechnik, Autosampler und Cadmiumhohlkathodenlampe
- Mikrowellendruckaufschlusssystem, z. B. MarsXpress mit Aufschlussgefäßen und Verschlüssen aus PTFE, Fa. CEM, 47475 Kamp-Lintford
- Analysenwaage
- Plastikpinzette
- variable Kolbenhubpipette 1 – 50 000 µl, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Messkolben 10 ml, 25 ml, 50 ml aus Duranglas
- 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
- Autosamplervials 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
- Wasser zur Spurenanalyse, metallarm, z. B. Tracepur, Fa. Merck
- Magnesiumnitrat-Hexahydrat, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck
- Ammoniumdihydrogenphosphat, metallarm, z. B. Suprapur, Fa. Merck
- Cadmiumstandard für die AAS mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Cadmiumgehalt von 1000 mg/l in verdünnter Salpetersäure, z. B. Fa. Merck (Bestell-Nr. 1.19777)
- Multielement-Standard-Lösung 4 für ICP, mit einem zertifizierten, auf ein Standard-Referenzmaterial rückführbaren Cadmiumgehalt 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 0,6 g/l Magnesiumnitrat und 10 g/l Phosphat in Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. Ca. 26 mg Magnesiumnitrat-Hexahydrat und 303 mg Ammoniumdihydrogenphosphat 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 vorgelegt werden, wird 0,1 ml Salpetersäure (65 %) pipettiert. Der Messkolben wird bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 1: Lösung von 2,5 mg Cadmium/l Wasser

In einen 50-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 125 µl des Cadmiumstandards (1000 mg Cd/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 2: Lösung von 0,125 mg Cadmium/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 1,25 ml der Kalibrierlösung 1 werden in den Messkolben pipettiert und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt.

Kalibrierlösung 3: Lösung von 2,5 µg Cadmium/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. Danach werden 500 µl der Kalibrierlösung 2 in den Messkolben pipettiert, dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt. Diese Lösung ist über einen Zeitraum von mindestens zwei Wochen verwendbar.

Kontrolllösung 1: Lösung von 0,2 mg Cadmium/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt. 0,5 ml der Multielement-Standard-Lösung 4 (10 mg Cd/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt.

Kontrolllösung 2: Lösung von 2 µg Cadmium/l Wasser

In einen 25-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,25 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. Danach werden 0,25 ml Kontrolllösung 1 in den Messkolben pipettiert, dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und geschüttelt. Diese Lösung ist über einen Zeitraum von mindestens zwei Wochen verwendbar.

Cadmium-  
lösung 1:

Lösung von 5 mg Cadmium/l Wasser

In einen 10-ml-Messkolben wird Wasser vorgelegt und 0,1 ml Salpetersäure (65 %) zur Stabilisierung der Verdünnung zupipettiert. 50 µl des Cadmiumstandards (1000 mg Cd/l) werden in den Messkolben pipettiert und dieser mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

## 2 Probenahme

Die verwendete Filtercharge ist vor Durchführung der Messungen auf ihre Eignung zu überprüfen (siehe Abschnitt 4.2).

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Die Deckel der Filtertransportkapsel werden abgenommen und ein Quarzfaserfilter (Ø 37 mm) mit Stützsieb in das FSP-Probenahmesystem eingelegt. Ein Membranfilter ist ebenfalls geeignet. 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]).

Entsprechend der Probenahme der alveolengängigen Fraktion kann mit dem GSP-Probenahmekopf mit einem Volumenstrom von 3,5 l/min die einatembare Fraktion gesammelt werden. Bei einer Probenahmezeit von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 420 l. Alternativ kann auch der Probenahmekopf mit dem passenden Kegel für 10 l/min verwendet werden.

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

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

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 50-ml-Weithalsflasche aus PE abgefüllt. Bei Ausflockungen oder nicht lösbaren Bestandteilen wird die Probelösung über einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Einwegspritze filtriert. Ein Teil der Probelösung wird unmittelbar vor der Analyse in ein Autosamplervial abgefüllt. Gegebenenfalls wird eine geeignete Vorverdünnung durchgeführt.

Liegt die Cadmiumkonzentration des Feldblindwertes oberhalb des Chargenblindwertes der Filter 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 (PerkinElmer PinAAcle 900Z mit Zeemannuntergrundkompensation und querbeheiztem Graphitrohr inklusive L'VovPlattform)  
 Cadmiumhohlkathodenlampe, Einbrenndauer mindestens 15 Minuten

Wellenlänge: 228,8 nm

Spaltbreite: 0,7 nm

Injektion: 20 µl Probelösung + 5 µl Modifierlösung + 5 µl Nullwertlösung (jeweils Doppelinjektion)

**Tabelle 1** Ofenprogramm

Schritt	Temperatur [°C]	Heizdauer [s]	Haltezeit [sec]	Gasfluss [ml/min]
Trocknung 1	120	1	30	250
Trocknung 2	140	15	40	250
Pyrolyse	700	10	20	250
Atomisierung	1500	0	3	0
Ausheizen	2450	1	3	250

Die aufbereiteten Proben, der Feldblindwert, ein Reagenzienblindwert, bestehend aus Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 2 : 1 (analog zum Aufschluss), die Nullwertlösung und gegebenenfalls ein Filterchargenblindwert werden per AAS analysiert. Dazu werden jeweils 20 µl der zu

untersuchenden Lösung mit 5 µl Nullwertlösung und 5 µl Modifierlösung in das AAS per Autosampler injiziert und mit den aufgeführten AAS-Bedingungen analysiert. Jede Probe wird doppelt analysiert und der Mittelwert zur Ergebnisberechnung herangezogen.

Bei Cadmiumkonzentrationen oberhalb der Kalibrierkurve werden die Probelösungen mit Wasser und Salpetersäure (65 %) verdünnt, so dass ein Säuregehalt in der Verdünnung von mindestens 0,65 % zur Stabilisierung vorliegt. Der Verdünnungsfaktor kann durch Voranalysen abgeschätzt werden.

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 2 analysiert. Die Konzentrationen müssen innerhalb definierter Grenzen (hier  $\pm 10\%$ ) 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 periodische Messungen der Kontrolllösung 2 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 3 ersetzt. Aus der Cadmiumkonzentration der aufgestockten Probe abzüglich der Cadmiumkonzentration der ursprünglichen Probe wird bezogen auf die aufgestockte Cadmiumkonzentration 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: Cadmiumkonzentration der Probelösung 1,5 µg/l, Cadmiumkonzentration der aufgestockten Probe 2,2 µg/l, aufgestockte Cadmiumkonzentration 0,625 µg/l, ergibt eine Wiederfindungsrate von 104 % (Berechnung:  $2,2 / (1,5 + 0,625) * 100$ ).

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 3 mit einer Konzentration von 2,5 µg/l Cadmium wird vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema zu den sechs Kalibrierstandards verdünnt. Zusätzlich wird entsprechend den Proben jedem Standard 5 µl Modifizierlösung 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 Cd]	Nullwertlösung [µl]	Kalibrierlösung 3 [µl]
Cadmiumnullwert	0	25	0
Kalibrierstandard 1	0,25	23	2
Kalibrierstandard 2	0,75	19	6
Kalibrierstandard 3	1,25	15	10
Kalibrierstandard 4	1,75	11	14
Kalibrierstandard 5	2,25	7	18
Kalibrierstandard 6	2,75	3	22

Zur Überprüfung der Kalibrierung wird die Kontrolllösung 2 analysiert (siehe Abschnitt 3.2).

**Standard-Additionskalibrierung**

Zur Eliminierung eines möglichen Matrixeffektes muss mit der Probe eine Standard-Additionskalibrierung erfolgen. Die Cadmiumkonzentration der Probe sollte zwischen 1 und 2,75 µg/l liegen. Die Kalibrierstandards ergeben sich durch Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Kalibrierlösung 3 zur Probe (siehe Tabelle 3). Auch bei dieser Kalibrierung wird jedem Standard und der Probe zusätzlich 5 µl Modifizierlösung per Autosampler zupipettiert. 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 Cadmiumkonzentration der Probelösung.

**Tabelle 3** Standard-Additionskalibrierung

	Konzentration [µg/l Cd]	Nullwertlösung [µl]	Probelösung [µl]	Kalibrierlösung 3 [µl]
Cadmiumnullwert	0	25	0	0
Probe		15	10	0
Kalibrierstandard 1	1	11	10	4
Kalibrierstandard 2	1,75	8	10	7
Kalibrierstandard 3	2,5	5	10	10

## 4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

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

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

Es bedeuten:

$c$	Massenkonzentration von Cadmium in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$c_{LSG}$	die aus der Kalibrierkurve ermittelte Cadmiumkonzentration in der Messlösung in $\mu\text{g}/\text{l}$
$c_{FB}$	die aus der Kalibrierkurve ermittelte Cadmiumkonzentration 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 $\text{m}^3$
$\eta$	Wiederfindung (1,0, siehe Abschnitt 5.2)

## 5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der ISO 21832 [2], DIN EN 482 [3] und DIN 32645 [4] ermittelt.

### 5.1 Wiederholpräzision

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision wurden eine Standardlösung (hergestellt aus Cadmiumlösung 1) und eine aufgearbeitete Probe an sechs Tagen analysiert. Zur Quantifizierung wurde arbeitstäglich kalibriert. Die Cadmiumkonzentration der beiden Lösungen betrug 8 µg/l, daher wurde anstatt 20 µl Probelösung 5 µl injiziert, um innerhalb der Kurve auswerten zu können. Die Wiederholpräzision der Standardlösung betrug 4,1 % und die der Probe 5,4 %.

### 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 40 µl der Cadmiumlösung 1 (5 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, 40 µl Cadmiumlösung 1 (5 mg/l) pipettiert. Die Lösungen wurden mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und gemäß Abschnitt 3.2 analysiert.

Die Cadmiumkonzentrationen 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 nach *t*-Test statistisch nicht signifikant von den Referenzwerten und werden bei der Ergebnisberechnung mit  $\eta = 1$  berücksichtigt.

Die dotierte Menge an Cadmium entsprach, bezogen auf ein Probeluftvolumen von 1,2 m<sup>3</sup>, 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 1%.

**Tabelle 4** Kenndaten der Validierung

Dotiertes Volumen pro Filter [ $\mu$ l]	Dotiermasse pro Filter [ $\mu$ g]	Konzentration in der Probeluft [ $\mu$ g/m <sup>3</sup> ]	Überführung	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
40	0,2	0,167	0,97	0,99	1,0

Wiederfindungsversuche mit einer Dotierung von 10  $\mu$ l des Cadmiumstandards (1g/l) und einem Probeluftvolumen von 420 l ergaben nach *t*-Test eine statistisch nicht signifikante Wiederfindung von 0,96 und eine Vergleichspräzision von 6,3%.

**Tabelle 5** Kenndaten der Validierung bei hoher Konzentration

Dotiertes Volumen pro Filter [ $\mu\text{l}$ ]	Dotiermasse pro Filter [ $\mu\text{g}$ ]	Konzentration in der Probeluft [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Überführung	Wiederfindung	Relative Standardabweichung [%]
10	10	23,8	1,0	0,96	6,3

Die Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß ISO 21832 [2] als 100 % definiert (Beschränkung auf die Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind).

### 5.3 Bestimmungsgrenze

Da die Filter keine Cadmiumblindwerte aufwiesen, wurde die absolute Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 [4] aus einer Kalibrierkurve im unteren Konzentrationsbereich ermittelt. Dazu wurde die Kalibrierlösung 3 mit einer Konzentration von  $2,5 \mu\text{g}/\text{l}$  vom Autosampler entsprechend dem folgenden Schema zu den zehn Kalibrierstandards verdünnt. Zusätzlich wurden den entsprechenden Proben auch  $5 \mu\text{l}$  Modifierlösung per Autosampler zupipetiert. 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 Cd]	Nullwertlösung [µl]	Cadmium- lösung 3 [µl]
<b>Cadmiumnullwert</b>	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>0</b>
Kalibrierstandard 1	0,125	24	1
Kalibrierstandard 2	0,250	23	2
Kalibrierstandard 3	0,375	22	3
Kalibrierstandard 4	0,500	21	4
Kalibrierstandard 5	0,625	20	5
Kalibrierstandard 6	0,750	19	6
Kalibrierstandard 7	0,875	18	7
Kalibrierstandard 8	1,000	17	8
Kalibrierstandard 9	1,125	16	9
Kalibrierstandard 10	1,250	15	10

Die absolute Bestimmungsgrenze für eine statistische Sicherheit von 95 % und einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % bzw.  $k = 3,33$  beträgt 0,09 µg/l bzw. 1,8 pg Cadmium pro Injektion.

Für ein Probeluftvolumen von 1,2 m<sup>3</sup>, 25 ml Probelösung und 20 µl Injektionsvolumen der Probelösung ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von 0,0019 µg/m<sup>3</sup> Cadmium bzw. von 0,0023 µg Cadmium pro Probenträger.

## 5.4 Lagerfähigkeit

Die verlustfreie Lagerfähigkeit des Cadmiums auf dem Filter beträgt bei Raumtemperatur mindestens 22 Tage. Eine aufgearbeitete Probelösung mit einer Konzentration von ca. 8 µg/l Cadmium war bei Raumtemperatur mindestens 40 Tage stabil.

## 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. Nicht spektrale Matrixeffekte können ebenfalls durch die Zeemannkorrektur effektiv beseitigt werden.

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 Cadmiumverbindungen 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  $u_V$ , Verdünnung der Probelösung  $u_F$ , Wiederfindung und Lagerverluste  $u_{Wf}$ , konzentrationsabhängige Einflüsse der Messwerte  $u_{\text{Messwert}}$  bedingt durch Streuung der Kalibrierfunktion, Unsicherheit der Kalibrierlösung und die laborinterne Reproduzierbarkeit).

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu den konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten  $u_{\text{komb}}$ . 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 C der ISO 21832 [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 Probenahmegeräts:	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 ermittelten kombinierten Messunsicherheiten.

**Tabelle 7** Unsicherheitsbeiträge in % für eine Cadmiumbestimmung in der alveolengängigen Fraktion

u <sub>PN</sub>	u <sub>V</sub>	u <sub>F</sub>	u <sub>WF</sub>	u <sub>Messwert</sub>		u <sub>komb</sub>	
				C <sub>1</sub> (1 µg Cd/l)	C <sub>2</sub> (2,5 µg Cd/l)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
11,7	0,1	0,75	2,1	6,1	5,9	13,4	13,2

In Tabelle 8 sind die konzentrationsabhängigen erweiterten Messunsicherheiten u<sub>erw</sub> mit den dazugehörigen Cadmiumkonzentrationen der Probelösung und den entsprechenden Cadmiumkonzentrationen in der Luft bei einem Probeluftvolumen von 1,2 m<sup>3</sup> mit und ohne Verdünnung dargestellt. Die Messunsicherheiten wurden nur für den mittleren bis hohen Kalibrierbereich betrachtet, da bei höheren Cadmiumkonzentrationen in der Luft die Proben in diesen kalibrierten Bereich verdünnt werden.

**Tabelle 8** Erweiterte konzentrationsabhängige Messunsicherheiten

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Erweiterte Messunsicherheit [%]	27	26
Cadmiumkonzentration der Probelösung [µg/l]	1	2,5
Cadmiumkonzentration in der Luft [µg/m <sup>3</sup> ]	0,021	0,052
Cadmiumkonzentration in der Luft mit Verdünnung der Proben um Faktor 10 [µg/m <sup>3</sup> ]		0,52

Für die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit für die Cadmiumbestimmung in der einatembaren Fraktion wurde die Abschätzung der Messunsicherheitskomponente für die Probenahme nach Anhang C der ISO 21832 [2] folgende Größen berücksichtigt:

Kalibrierung des Prüfsystems:	0,5 %
Abschätzung der gesammelten Konzentration:	4 %
systematische Abweichung von der Probenahmekonvention:	7,5 %

Es resultiert eine kombinierte Unsicherheit des Probenahmesystems von 8,5%.

Bei der Berechnung der kombinierten Messunsicherheit wurden die Ergebnisse der Wiederfindung mit der hohen Dotiermenge berücksichtigt. Die daraus resultierenden konzentrationsabhängigen erweiterten Messunsicherheiten  $u_{erw}$  sind mit den dazugehörigen Cadmiumkonzentrationen der Probelösung und den entsprechenden Cadmiumkonzentrationen in der Luft bei einem Probeluftvolumen von  $0,42 \text{ m}^3$  mit und ohne Verdünnung in Tabelle 9 dargestellt.

**Tabelle 9** Erweiterte konzentrationsabhängige Messunsicherheiten für eine Cadmiumbestimmung in der einatembaren Fraktion

	$C_1$	$C_2$
Erweiterte Messunsicherheit [%]	27	26
Cadmiumkonzentration der Probelösung [ $\mu\text{g/l}$ ]	1	2,5
Cadmiumkonzentration in der Luft [ $\mu\text{g/m}^3$ ]	0,06	0,15
Cadmiumkonzentration in der Luft mit Verdünnung der Proben um Faktor 20 [ $\mu\text{g/m}^3$ ]	1,2	3,0

## 5.7 Vergleichsmessung

Im Rahmen eines Ringversuchs im Jahr 2017 [5] wurde der hier beschriebene Mikrowellendruckaufschluss mit dem offenen DFG-Aufschluss verglichen. Dabei wurde ein Schleifstaub auf Cellulosenitratfilter eingewogen, aufgearbeitet und analysiert. Die Cadmiumkonzentration des Staubes lag mit dem offenen DFG-Aufschluss bei durchschnittlich 0,002 % mit einer relativen Standardabweichung von 9,2 % bei 6 beteiligten Laboren. Mit dem beschriebenen Messverfahren wurde eine Konzentration von 0,0019 % ermittelt. Die Vergleichbarkeit zwischen dem beschriebenen Mikrowellendruckaufschluss und dem offenen DFG-Aufschluss ist somit gegeben.

## 6 Literatur

- [1] DGUV Information 213-500  
Allgemeiner Teil  
DGUV, Berlin 2015
- [2] ISO 21832:2018-11  
Workplace air – Metals and metalloids in airborne particles – Requirements for evaluation of measuring procedures  
Beuth Verlag, Berlin 2018
- [3] DIN EN 482:2015-12  
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit 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] 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, 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.*





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

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-9876

E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)

Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)