



# Kadm i jego związki nieorganiczne

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy<sup>1</sup>

### Cadmium and its inorganic compounds

#### Determination in workplace air<sup>1</sup>

mgr JOLANTA SURGIEWICZ  
<https://orcid.org/0000-0002-3936-5897>  
e-mail: josur@tlen.pl

Numer CAS 7440-43-9

#### Streszczenie

Kadm i jego związki nieorganiczne powodują raka płuc. Wykazano także zależność między narażeniem ludzi na kadm i jego związki a rakiem nerek i prostaty. Szacuje się, że na kadm i jego związki jest narażonych kilka tysięcy osób zatrudnionych w hutnictwie, przy produkcji akumulatorów, stopów, pigmentów, tworzyw sztucznych oraz przy spawaniu. W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla kadmu (CAS: 7440-43-9) i jego związków nieorganicznych została zmieniona. Wartość NDS mająca obowiązywać od 2027 roku odnosi się do frakcji wdychalnej i wynosi 0,001 mg/m<sup>3</sup>. W okresie przejściowym od lipca 2021 do 2027 roku przyjęto wartość NDS wynoszącą 0,004 mg/m<sup>3</sup>. Opracowano metodę oznaczania kadmu i jego nieorganicznych związków umożliwiającą oznaczanie tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją (ET-AAS), zgodną z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Kadm oznaczano w zakresie stężeń: 0,10 ÷ 1,00 i 0,50 ÷ 5,00 µg/l. Uzyskano oznaczalność metody w powietrzu na stanowiskach pracy wynoszącą 0,0001 mg/m<sup>3</sup> oraz możliwość oznaczania tej substancji w zakresie stężeń 0,00010 ÷ 0,0104 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza 480 l. Przedstawiona metoda umożliwia oznaczanie kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy w wymaganym zakresie 0,1 ÷ 2 nowych wartości NDS. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

**Słowa kluczowe:** kadm, związki kadmu, metale rakotwórcze, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

<sup>1</sup> Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr II.PB.02 pt. „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

This paper is published and based on the results of a research task carried out within the scope of the fifth stage of the National Programme “Improvement of safety and working conditions” supported from the resources of the National Centre for Research and Development. Task no. II.PB.02 entitled “Development of methods for the determination of 12 harmful chemical substances in the air at workplaces for occupational exposure assessment”. The Central Institute for Labour Protection – National Research Institute is the Programme’s main co-ordinator.

## Abstract

Cadmium and its inorganic compounds cause lung cancer. A relationship between human exposure to cadmium and its inorganic compounds and renal and prostate cancer has also been demonstrated. It is estimated that several thousand people employed in metal production are exposed to cadmium and its inorganic compounds; in metallurgy, in the production batteries, alloys, pigments, plastics and welders. The values of the maximum allowable concentration (NDS) for cadmium [7440-43-9] and its inorganic compounds in Poland were changed. The NDS value, which is meant to become obligatory from 2027, refers to the inhalable fraction and amounts to  $0.001 \text{ mg/m}^3$ . In the transition period from July 2021 to 2027, the NDS value was set at  $0.004 \text{ mg/m}^3$ . A method for the determination of cadmium and its inorganic compounds was developed, enabling the determination of this substance in the air at workplaces with the use of the atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ET AAS), in accordance with the requirements of the European standard PN-EN 482. Cadmium was determined in the concentration range:  $0.10\text{--}1.00 \text{ }\mu\text{g/l}$  and  $0.50\text{--}5.00 \text{ }\mu\text{g/l}$ . The method's determination in the air at workplaces of  $0.0001 \text{ mg/m}^3$  was obtained for, as well as the possibility of determining this substance in the concentration range of  $0.00010\text{--}0.0104 \text{ mg/m}^3$  for a 480-l air sample. The presented method enables the determination of this substance in the air at workplaces in the required range of 0.1–2 new NDS values. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

**Keywords:** cadmium, cadmium compounds, carcinogenic metals, analytical method, workplace air, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

## WPROWADZENIE

Kadm (CAS: 7440-43-9) należy do 12. grupy (cynkowej), (II grupa poboczna, metali przejściowych) i 5. okresu układu okresowego pierwiastków. Liczba atomowa kadmu wynosi 48, a masa atomowa 112,4. Kadm to srebrzystobiały o niebieskawym odcieniu, miękki metal o gęstości  $8,69 \text{ g/cm}^3$ . Temperatura topnienia tego metalu wynosi  $321,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura wrzenia –  $766,9 \text{ }^\circ\text{C}$ .

W skorupie ziemskiej kadm występuje w małych ilościach ( $0,1 \div 1 \text{ mg/kg}$ ), głównie w postaci rud siarczkowych innych metali: cynku, ołowiu i miedzi. Otrzymuje się go jako produkt uboczny podczas procesu rafinacji rud cynku.

Ważnym zastosowaniem kadmu jest produkcja akumulatorów nikielowo-kadmowych. Elektrody kadmowe stosuje się w ogniach fotoelektrycznych, lampach kadmowych i prostownikach selenowych. Kadm znajduje szerokie zastosowanie w stopach łożyskowych, lutach, metalach topliwych, przewodach elektrycznych i drutach do przesyłu mocy. Grafit impregnowany kadmem jest stosowany w przełącznikach sterowników elektrycznych, łożyskach bezolejowych i przewodach szynowych. Prętów kadmu używa się w reaktorach jądrowych do pochłaniania neutronów o małej energii. Również wiele związków kadmu ma szereg zastosowań handlowych, np.: w kąpielach galwanicznych, do elektropolerowania i do barwienia szkła i porcelany, w fotografii, w elektronice i optyce do produkcji

laserów i luminoforów, w akumulatorach nikielowo-kadmowych i srebrowo-kadmowych, do produkcji stabilizatorów termicznych PVC, jako dodatki do kauczuków oraz w ogniach fotowoltaicznych i słonecznych.

Najważniejszymi związkami nieorganicznymi kadmu są: chlorek kadmu (CAS: 10108-64-2,  $\text{CdCl}_2$ ), tlenek kadmu (CAS: 1306-19-0,  $\text{CdO}$ ), siarczan kadmu (CAS: 10124-36-4,  $\text{CdSO}_4$ ), węgiel kadmu (CAS: 513-78-0,  $\text{CdCO}_3$ ) i siarczek kadmu (CAS: 1306-23-6,  $\text{CdS}$ ). Związki kadmu są w różnym stopniu rozpuszczalne w wodzie – od dobrze rozpuszczalnych (octan, chlorek i siarczan) do praktycznie nierozpuszczalnych (tlenek, siarczek i węgiel), (GESTIS 2019; Patnaik 2002).

Szacuje się, że w Polsce na kadm i jego związki nieorganiczne jest narażonych kilka tysięcy osób. Do grup najbardziej narażonych zalicza się pracowników zatrudnionych przy produkcji metali w hutnictwie metali nieżelaznych, przy produkcji akumulatorów nikielowo-kadmowych, stopów, pigmentów kadmowych, przy barwieniu tworzyw sztucznych pigmentami oraz przy spawaniu (Sapota i in. 2019).

Kadm i jego związki nieorganiczne występujące na stanowiskach pracy są wchłaniane do organizmu przez układ oddechowy. Kadm jest bardzo toksyczny, powoduje uszkodzenie wielu narządów. Może powodować zapalenie górnych dróg

oddechowych, oskrzeli i płuc, przewlekły nieżyt oskrzeli, a niekiedy ciężki obrzęk płuc oraz zmiany zapalne błony śluzowej nosa i jej owrzodzenia oraz całkowitą utratę węchu. Kadm i jego związki powodują raka płuc. Narażenie na te substancje powoduje również zaburzenia czynności nerek oraz niedokrwistość. Wykazano także związek między narażeniem ludzi na kadm i jego związki a rakiem nerek i prostaty. Ponadto kadm działa mutagenie. Kumuluje się w wątrobie i nerkach, a jego eliminacja jest procesem długotrwałym. Biologiczny okres półtrwania u ludzi szacuje się na 20 ÷ 30 lat (HSDB 2019; Patnaik 2002; Sapota i in. 2019).

Według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP) ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi sam kadm niepiroforyczny (nieulegający samozapłonowi w kontakcie z powietrzem, tlenem) został sklasyfikowany jako substancja:

- rakotwórcza – kategoria zagrożenia 1B,
- wykazująca działanie mutagenne na komórki rozrodcze – kategoria zagrożenia 2,
- wykazująca działanie szkodliwe na rozrodczość – kategoria zagrożenia 2,
- wykazująca toksyczność ostrą – kategoria zagrożenia 2,
- wykazująca działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane (STOT RE) – kategoria zagrożenia 1,
- stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie ostre – kategoria zagrożenia 1,
- stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie przewlekłe – kategoria zagrożenia 1.

Identycznie sklasyfikowano niepiroforyczny tlenek kadmu (CAS: 1306-19-0).

Siarczek kadmu (CAS: 1306-23-6) sklasyfikowano również jako substancję: rakotwórczą – kategoria zagrożenia 1B, wykazującą działanie mutagenne na komórki rozrodcze – kategoria zagrożenia 2, wykazującą działanie szkodliwe na rozrodczość – kategoria zagrożenia 2.

Chlorek kadmu (CAS: 10108-64-2) i siarczan kadmu (CAS: 10124-36-4) wg CLP sklasyfikowano podobnie, jednak w przypadku mutagenności i wpływu na rozrodczość przypisano im inne klasy zagrożenia: przy działaniu mutagennym na

komórki rozrodcze – kategorię zagrożenia 1B, a przy działaniu szkodliwym na rozrodczość – kategorię zagrożenia 1B (Sapota i in. 2019).

Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/983 z dnia 5 czerwca 2019 r. zmieniającą dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy dla kadmu (CAS: 7440-43-9) i jego związków nieorganicznych została w Polsce znacznie zmieniona (Rozporządzenie... 2018). Dla frakcji wdychalnej wyznaczono wartość NDS wynoszącą 0,001 mg/m<sup>3</sup>. Jest to wartość mająca obowiązywać od 2027 roku. Ponieważ przewiduje się, że trudno będzie dostosować się w krótkim terminie do tej wartości dopuszczalnej, wyznaczono wartość NDS wynoszącą 0,004 mg/m<sup>3</sup> we wprowadzonym okresie przejściowym (11.07.2021-10.07.2027). Dla kadmu zalecana jest ponadto wartość dopuszczalnego stężenia substancji w materiale biologicznym (DSB) na poziomie 2 µg Cd/g kreatyniny w moczu (Dyrektywa... 2019).

Sposób oznaczania kadmu i jego związków na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego zawarto w znormalizowanej metodzie: PN-Z-04102-3:2013 – 10 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości kadmu i jego związków – Część 3: Oznaczanie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Najmniejsze stężenie kadmu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w powyższej normie, wynosi około 0,001 mg/m<sup>3</sup> (dla objętości powietrza 720 l), (Surgiewicz 2011). Norma została przeznaczona do nowelizacji.

Przedstawiona nowa metoda oznaczania niskich stężeń kadmu i jego związków nieorganicznych z wykorzystaniem innej techniki metody AAS, z elektrotermiczną atomizacją, umożliwia oznaczanie tych związków w powietrzu na stanowiskach pracy na wymaganym obecnie niskim poziomie 0,0001 mg/m<sup>3</sup>.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura i stosowany sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej AAnalyst 600 (Perkin Elmer Corporation, USA) umożliwiający oznaczanie kadmu za pomocą elektrotermicznej atomizacji w kuwecie grafitowej z korekcją tła metodą Zeemana, wyposażony w lampę z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL) do oznaczania kadmu, automatyczny podajnik próbek i kuwety z platformą, pokrywane pirolitycznie, odpowiednie do oznaczania pierwiastków lotnych. W badaniach stosowano wodę demineralizowaną o oporności 18,2 M $\Omega$  (w temp. 25 °C) z systemu Milli-Q (Millipore, USA). Badania sprawdzające przyjęty sposób przygotowania próbki do oznaczania przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z estrów celulozy (MCE) o średnicy porów 0,8  $\mu\text{m}$ . Badane próbki mineralizowano na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C. Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (Brand, Niemcy) oraz jednomiarowych pipet szklanych (ze szkła borowokrzemowego), (PZ HTL SA, Polska). Stosowano naczynia laboratoryjne wyłącznie ze szkła borowokrzemowego (lub polietylenu), a do przechowywania roztworów używano naczyń z polietylenu.

### Odczynniki i roztwory

Podczas badań stosowano następujące odczynniki: kwas azotowy(V) o stężeniu 65%,  $d = 1,42 \text{ g/ml}$ , Suprapure (Merck, Niemcy), kwas azotowy(V), roztwór o stężeniach 1 i 0,1 mol/l, kadm, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM, Polska), kadm, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu 10,0  $\mu\text{g/ml}$ , roztwory wzorcowe pośrednie kadmu o stężeniach: 0,1 i 0,5  $\mu\text{g/ml}$  oraz roztwory wzorcowe robocze kadmu o stężeniach: 1,00 i 5,00  $\mu\text{g/l}$ , a ponadto palladowy modyfikator matrycy, roztwór o  $c(\text{Pd}) = 10 \text{ g/l}$ , azotan palladu,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , (Merck, Niemcy) i magnezowy modyfikator matrycy, roztwór o  $c(\text{Mg}) = 10 \text{ g/l}$ , azotan magnezu,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , (Merck, Niemcy), roztwór azotanu palladu i azotanu magnezu w ilości 0,005 i 0,003 mg w analizowanej próbce. Badania sprawdzające sposób przygotowania próbki do oznaczania przeprowadzono z użyciem filtrów nitrocelulozowych membranowych z estrów celulozy

(MCE) o średnicy porów 0,8  $\mu\text{m}$  (SKC, USA). Ponadto stosowano argon sprężony N 5.0 o stopniu czystości – analizowany czysty lub wg instrukcji do aparatu.

### Parametry oznaczania

Oznaczanie kadmu przeprowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ET-AAS) z atomizacją w kuwecie grafitowej, z korekcją tła metodą Zeemana, przy długości fali 228,8 nm. Przyjęto parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie przez ich optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy. Badania dotyczyły wyboru zakresu pomiarowego, doboru modyfikatorów matrycy i parametrów programu atomizacji kadmu w kuwecie grafitowej, takich jak temperatura i czas suszenia, spopielenia i atomizacji próbki oraz czyszczenia kuwety.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania kadmu w przygotowanych roztworach uzyskano przy zastosowaniu podanych poniżej warunków pracy spektrofotometru:

- długość fali – 228,8 nm
- rodzaj lampy – lampa z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL) do oznaczania kadmu
- szerokość szczeliny – 0,7 nm
- objętość dozowanej próbki – 20  $\mu\text{l}$
- objętość dozowanego modyfikatora matrycy – 5  $\mu\text{l}$
- temperatura suszenia próbki – 110 i 130 °C, czas – 75 s
- temperatura spopielenia – 600 °C, czas – 25 s
- temperatura atomizacji – 2200 °C, czas – 3 s.

### Krzywa wzorcową oraz precyzja oznaczania kadmu metodą ET-AAS

Ze względu na wąski przedział krzywej kalibracji o charakterze liniowym, przydatny do celów analitycznych, wzorcowanie przeprowadzono w dwóch zakresach stężeń.

Pierwszą krzywą wzorcową w zakresie stężeń 0,10 ÷ 1,00  $\mu\text{g/l}$  sporządzano za pomocą automatycznego podajnika próbek z roztworu

wzorcowego roboczego o stężeniu 1,00 µg/l, bazując na roztworach o stężeniach: 0,10; 0,25; 0,50 i 1,00 µg/l. Każdy z roboczych roztworów dozowany był do kuwety grafitowej dwukrotnie. Do rozcieńczania stosowano roztwór kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Dodatkowo do kuwety do atomizacji każdej próbki dozowany był modyfikator matrycy – pallad i azotan magnezu, których zawartość w analizowanej próbce wynosiła odpowiednio 0,005 i 0,003 mg. Po atomizacji mierzona absorbancja integralna została skorygowana o wartość absorbancji integralnej dla próbki zerowej i wyznaczono jej średnią wartość.

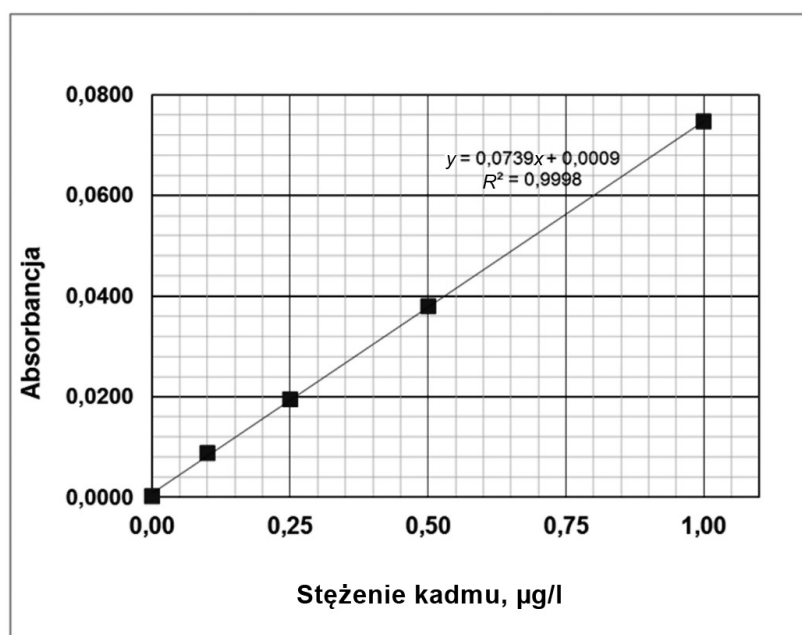
Do oceny powtarzalności wykonano trzy serie krzywych kalibracji z trzech niezależnych serii roztworów wzorcowych w badanym zakresie stężeń 0,10 ÷ 1,00 µg/l. Uzyskana uśredniona krzywa wzorcowa ma charakter liniowy i opisuje ją funkcja:  $y = 0,0739x + 0,0009$ . Współczynnik korelacji  $R^2$  wyniósł 0,9998. Krzywą kalibracji w zakresie stężeń kadmu 0,10 ÷ 1,00 µg/l przedstawiono na rycinie 1.

W celu oceny powtarzalności i dokładności wyników wykonano oznaczenia kadmu w roztworach modelowych. Po siedem próbek o tym samym stężeniu kadmu przygotowano dla trzech poziomów stężeń kadmu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,20; 0,40 i 0,80 µg/l. Wykonano oznaczenia

kadmu w roztworach modelowych, stosując zoptymalizowane parametry pomiarowe. Mierzona absorbancja, skorygowana o wartość absorbancji dla próbki zerowej, obliczana przez oprogramowanie aparatu, umożliwiła podanie stężenia kadmu w analizowanej próbce bezpośrednio w mikrogramach w litrze roztworu. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV wyniósł odpowiednio: 2,65; 2,04 i 0,85%. Średni błąd względny wyniósł odpowiednio: 2,23; 1,28 i 0,69%.

Drugą krzywą wzorcową w zakresie stężeń 0,50 ÷ 5,00 µg/l wykonano z roztworu wzorcowego roboczego o stężeniu 5,00 µg/l przy użyciu automatycznego podajnika próbek. Każdy z roboczych roztworów wzorcowych o stężeniach: 0,50; 1,50; 3,00 i 5,00 µg/l, w rozcieńczonym kwasie azotowym o stężeniu 0,1 mol/l dozowano do kuwety grafitowej dwukrotnie. Do kuwety dozowany był także modyfikator matrycy – pallad i azotan magnezu, których zawartość w analizowanej próbce wynosiła odpowiednio 0,005 i 0,003 mg.

Do oceny powtarzalności wykonano trzy serie krzywych kalibracji z trzech niezależnych serii roztworów wzorcowych w badanym zakresie stężeń 0,50 ÷ 5,00 µg/l. Uzyskana uśredniona krzywa ma charakter liniowy i opisuje ją funkcja:  $y = 0,0688x + 0,0036$ . Współczynnik korelacji



**Rycina 1.** Zależność absorbancji integralnej od stężenia kadmu w zakresie 0,10 ÷ 1,00 µg/l w roztworze 0,1 mol/l HNO<sub>3</sub>. Modyfikator: Pd – MgNO<sub>3</sub>. Temperatura spopielenia: 600 °C (25 s), temperatura atomizacji: 2200 °C (3 s)

$R^2$  dla krzywej uśrednionej wyniósł 0,9996. Krzywą kalibracji przedstawiono na rycinie 2.

W celu oceny powtarzalności i dokładności wyników pomiarów wykonano serie oznaczeń kadmu w roztworach modelowych. Po siedem próbek o tym samym stężeniu kadmu przygotowano dla trzech poziomów stężeń kadmu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,60; 2,00 i 4,00  $\mu\text{g/l}$ . Oznaczenia kadmu w roztworach modelowych wykonano, stosując zoptymalizowane parametry pomiarowe. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV wyniósł odpowiednio: 1,17; 0,76 i 0,59%. Średni błąd względny wyniósł odpowiednio: 0,89; 0,71 i 0,47%.

Zastosowanie rozszerzonego zakresu pomiarowego dla stężeń kadmu 0,10 ÷ 5,00  $\mu\text{g/l}$  w roztworze pozwala na oznaczanie kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy zarówno dla obecnie obowiązującej w Polsce wartości NDS – w okresie przejściowym trwającym jeszcze pięć lat do 2027 roku, jak i dla wartości docelowej NDS obowiązującej po 2027 roku.

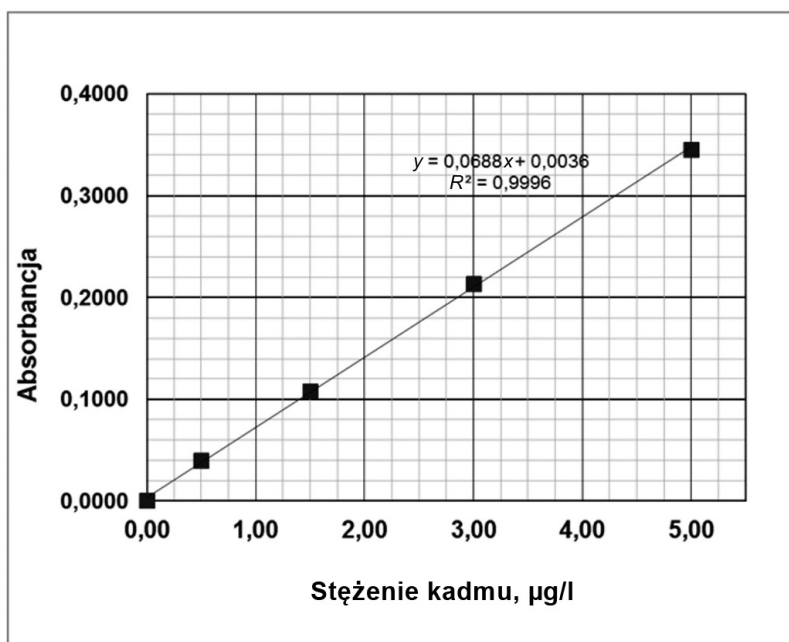
W okresie przejściowym (do 2027 roku), w którym wartość NDS wynosi 0,004  $\text{mg/m}^3$ , kadmu i jego nieorganiczne związki można ozna-

czyć w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie 0,00021 ÷ 0,0104  $\text{mg/m}^3$ , co oznacza możliwość oznaczania 0,05 ÷ 2,6 wartości NDS (dla objętości pobieranego powietrza 480 l oraz współczynnika rozcieńczenia  $k = 100$ ).

Po roku 2027, gdy wartość docelowa NDS będzie wynosiła 0,001  $\text{mg/m}^3$ , kadmu i jego nieorganiczne związki będzie można oznaczać w powietrzu na stanowiskach pracy w przedziale stężeń 0,00010 ÷ 0,0052  $\text{mg/m}^3$ , co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,10 ÷ 5,2 (dla objętości próbki powietrza – 480 l i współczynnika rozcieńczenia  $k = 50$ ).

### Badanie wydajności mineralizacji

W celu określenia wydajności mineralizacji przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego z trzech poziomów stężeń kadmu: 0,60; 1,00 i 4,00  $\mu\text{g/l}$ ) nanoszono po 300 i 500  $\mu\text{l}$  roztworu kadmu o stężeniu 0,5  $\mu\text{g/ml}$  i po 500  $\mu\text{l}$  roztworu kadmu o stężeniu 2  $\mu\text{g/ml}$  i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 2 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C aż do odparowania kwasu prawie



**Rycina 2.** Zależność absorbancji integralnej od stężenia kadmu w zakresie 0,50 ÷ 5,00  $\mu\text{g/l}$  w roztworze 0,1 mol/l  $\text{HNO}_3$ . Modyfikator: Pd –  $\text{MgNO}_3$ . Temperatura spopielenia: 600 °C (25 s), temperatura atomizacji: 2200 °C (3 s)

do sucha. Operację powtarzano dwukrotnie z użyciem 2 ml kwasu azotowego. Następnie do zlewek dodawano 2 ml kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l i ich zawartość przenoszono ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l do kolb o pojemności 10 ml i uzupełniano do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Pobierano po 400 µl sporządzonych roztworów do kolb o pojemności 10 ml i uzupełniano do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Uzyskano w ten sposób roztwory kadmu o trzech stężeniach z zakresu krzywej wzorcowej: 0,60; 1,00 i 4,00 µg/l, które analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w kuwecie grafitowej. Mierzono absorbancję integralną kadmu, stosując do atomizowanej próbki dodatek 5 µl roztworu palladu i azotanu magnezu, i wyznaczano stężenie kadmu w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym równoległe z czystego filtra po mineralizacji – roztworze do ślepej próby – kontrolnym. Wartość stężenia próby ślepej odejmowano od wyniku oznaczenia. Roztwory porównawcze do badania stopnia odzysku przygotowano w identyczny sposób przez odmierzenie takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego kadmu, jakie nanoszono na filtry, bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml, a następnie przez ich rozcieńczenie (przygotowano po trzy roztwory porównawcze).

Wyniki badania wydajności mineralizacji jako stopnia odzysku kadmu i jego związków z filtrów zamieszczono w tabeli 1. Przy zastosowaniu podanego wyżej sposobu przygotowania próbki do oznaczania uzyskano bardzo dobry odzysk z filtra z estrów celulozy. Dla trzech poziomów stężeń kadmu: 0,60; 1,00 i 4,00 µg/l stopień odzysku wynosił odpowiednio: 1,00; 0,99 i 0,99, a współczynnik zmienności współczynnika odzysku CV wynosił odpowiednio: 1,08; 1,07 i 1,39%.

### Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano w kwasie azotowym o stężeniu 0,1 mol/l próbki zerowe niezawierające kadmu. Wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji integralnej roztworu i uzyskano wyniki: 0,0000; 0,0000; 0,0002; -0,0001; 0,0001; 0,0004; 0,0002;

-0,0000; 0,0002; 0,0001. Wyznaczono odchylenie standardowe absorbancji SD wynoszące 0,00014. Wyznaczona masa charakterystyczna ( $m_{ch}$ ) kadmu w opracowanej metodzie wynosiła: 1 pg/0,0044 A-s.

Granice wykrywalności wyznaczono wg wzoru:

$$LOD = \frac{3 \cdot SD \cdot m_{ch}}{0,0044}$$

Obliczona granica wykrywalności kadmu wyniosła 0,1 pg.

Granice oznaczania ilościowego LOQ w opracowanej metodzie wyznaczono na poziomie  $\sigma = 10$  i przyjęto masę 1,0 pg.

### Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie, czy obecność substancji współwystępujących wpływa w przyjętych warunkach na wynik oznaczania kadmu. Badania przeprowadzono dla tych czynników, które jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania, mogą występować wraz z kadmem w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz kadmu o stężeniu 4,00 µg/l inne pierwiastki: Zn, Cu, Pb, Cr, Ni w stężeniach  $4 \div 4000$  µg/l w analizowanej próbce. Stwierdzono, że obecność pierwiastków Cu, Pb, Cr i Ni w badanej próbce w wybranym zakresie stężeń nie wpływa na wynik oznaczania kadmu zastosowaną metodą. Oddziaływania dla większych nadmiarów wykazuje jedynie Zn, znacznie podwyższając absorbancję kadmu. W zakresie stężeń  $4 \div 400$  µg/l nie obserwowano tych oddziaływań.

### Walidacja

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej AAnalyst 600 (Perkin Elmer Corporation, USA) umożliwiającym oznaczanie kadmu za pomocą elektrotermicznej atomizacji w kuwecie grafitowej z korekcją tła metodą Zeemana, wyposażonego w lampę z wyładowaniem bez-elektrodowym (EDL) do oznaczania kadmu, automatyczny podajnik próbek i kuwety z płatką pokrywaną pirolitycznie, odpowiednie do oznaczania pierwiastków lotnych.

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482

**Tabela 1.** Badania odzysku kadmu i jego nieorganicznych związków z filtra membranowego

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie $c_c$ $\mu\text{g/l}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie $c_c$ $\mu\text{g/l}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie $c_c$ $\mu\text{g/l}$	Współczynnik odzysku	
	$c_c$ $\mu\text{g/l}$	CV, %				$c_c$ $\mu\text{g/l}$	CV, %				$c_c$ $\mu\text{g/l}$	CV, %			
1A	0,601	0,9	0,602		2A	1,128	0,9	1,118		3A	4,059	0,3	4,127		
1B	0,603	0,3			2B	1,116	0,8			3B	4,174	0,3			
1C	0,602	0,4			2C	1,110	1,1			3C	4,148	0,4			
1a	0,605	0,7	1,00	1,00	2a	1,087	1,7		0,97	3a	4,082	0,8		0,99	
1b	0,613	0,2			2b	1,115	0,4			3b	4,061	0,5			0,98
1c	0,596	0,4			2c	1,111	0,9			3c	4,090	0,2			
1d	0,599	0,0			2d	1,098	0,4			3d	4,202	0,5			
1e	0,604	0,4			2e	1,112	0,2			3e	4,074	0,4			
1f	0,609	0,5			2f	1,112	2,5			3f	4,126	0,90			
Średnia wartość współczynnika odzysku			1,00					0,99					0,99		
Odchylenie standardowe, S			0,01					0,01					0,01		
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			1,08					1,07					1,39		



i PN-EN ISO 21832:2020-10. W budżecie niepewności oznaczania kadmu i jego nieorganicznych związków w powietrzu na stanowiskach pracy uwzględniono składowe niepewności losowe i nielosowe, związane z etapem pobierania próbek i etapem badań laboratoryjnych.

Względną niepewność złożoną oznaczania kadmu i jego nieorganicznych związków  $u_{\text{crel}}$  obliczono wg wzoru:

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{u_{\text{rel}1}^2 + u_{\text{rel}2}^2 \dots + u_{\text{rel}n}^2}$$

w którym:

$u_{\text{rel}(1, \dots, n)}$  – względne niepewności wszystkich składowych niepewności wyznaczonych w budżecie niepewności.

W etapie pobierania próbek powietrza uwzględniono względne niepewności związane z: niepewnością przepływomierza ze świadectwa wzorcowania i niepewnością odczytu przepływu, niepewnością związaną ze stabilnością aspiratora podaną przez producenta, niepewnością czasu pobierania próbki dla pomiarów długoterminowych oraz niepewnością związaną z próbnikiem do pobierania frakcji wdychalnej, efektywnością pobierania tej frakcji i niepewnością związaną z transportem próbek.

Niepewność związana z pobieraniem próbek powietrza dla próbek długoterminowych (przy przepływie 2 l/min) wyniosła 9,46%.

Przy wyznaczaniu względnej niepewności procesu analitycznego uwzględniono niepewność funkcji kalibracji w dwóch zakresach krzywej wzorcowej 0,10 ÷ 1,00 i 0,50 ÷ 5,00 µg/l wyrażoną współczynnikiem zmienności krzywych kalibracji (dla funkcji liniowej) i niepewność precyzji oznaczania kadmu oraz odzysku wyrażone współczynnikiem zmienności, a także niepewność stosowanego wzorca kadmu ze świadectwa materiału odniesienia, niepewności pipet jednomiarowych i pipet automatycznych dla każdego z roztworów wzorcowych pośrednich i niepewności odmierzenia objętości przez automatyczny podajnik próbek, niepewności objętości stosowanych kolb miarowych, niepewność związaną z rozcieńczeniem próbek oraz niepewność dryfu sygnału spektrometru.

W procesie szacowania niepewności nie uwzględniono niepewności obciążenia wynikającej z niepełnego odzysku kadmu, gdyż w obli-

czaniu wyniku oznaczania uwzględniono współczynnik odzysku dla kadmu do korekty wyniku pomiaru (Dobecki 2012).

Obliczona niepewność złożona procesu analitycznego dla kadmu w dwóch zakresach krzywej wzorcowej 0,10 ÷ 1,00 i 0,50 ÷ 5,00 µg/l wyniosła odpowiednio 8,67 i 7,20%.

Względną niepewność rozszerzoną ( $U$ , w procentach) oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych obliczono dla poziomu ufności  $p = 0,95$  i współczynnika rozszerzenia  $k_p = 2$  wg wzoru:

$$U = k_p \cdot u_{\text{crel}}$$

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane z walidacji:

I. zakres pomiarowy metody analitycznej ET-AAS: 0,10 ÷ 1,00 µg/l

- krzywa wzorcowa:  $y = 0,0739x + 0,0009$
- kwadrat współczynnika korelacji  $R^2 = 0,9998$
- granica wykrywalności – 0,1 pg
- granica oznaczalności – 1,0 pg
- względna niepewność złożona etapu analitycznego oznaczania kadmu metodą ET-AAS w zakresie stężeń 0,10 ÷ 1,00 µg/l wyniosła 8,67%
- względna niepewność złożona pobierania próbki powietrza do oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu wyniosła 9,46 dla próbek długoterminowych (przy przepływie 2 l/min)

II. zakres pomiarowy metody analitycznej ET-AAS: 0,50 ÷ 5,00 µg/l

- krzywa wzorcowa:  $y = 0,0688x + 0,0036$
- kwadrat współczynnika korelacji  $R^2 = 0,9996$
- granica wykrywalności – 0,1 pg
- granica oznaczalności – 1,0 pg
- względna niepewność złożona etapu analitycznego oznaczania kadmu metodą ET-AAS w zakresie stężeń 0,50 ÷ 5,00 µg/l wyniosła 7,20%
- względna niepewność złożona pobierania próbki powietrza do oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu wyniosła 9,46 dla próbek długoterminowych (przy przepływie 2 l/min).

Względna niepewność złożona oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu wyniosła 12,83 i 11,89%, a względna niepewność rozszerzona oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu wyniosła 25,66 i 23,78%.

Rozszerzony zakres pomiarowy dla stężeń kadmu  $0,10 \div 5,00 \mu\text{g/l}$  w roztworze umożliwia oznaczanie kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy zarówno dla wartości NDS wynoszącej  $0,004 \text{ mg/m}^3$ , jak i  $0,001 \text{ mg/m}^3$  w przedziale  $0,1 \div 2$  każdej z wartości NDS.

Dla objętości pobieranego powietrza wynoszącej 480 l, objętości analizowanej próbki 10 ml oraz współczynnika rozcieńczenia  $k = 100$  można oznaczać kadm i jego związki nieorganiczne w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie  $0,00021 \div 0,01041 \text{ mg/m}^3$ , co stanowi  $0,05 \div 2,6$  wartości NDS wynoszącej  $0,004 \text{ mg/m}^3$  i obowiązującej w okresie przejściowym.

Dla objętości próbki powietrza wynoszącej 480 l, objętości analizowanej próbki 10 ml i współczynnika rozcieńczenia  $k = 50$  kadm i jego związki

nieorganiczne można oznaczać w powietrzu na stanowiskach pracy w przedziale stężeń  $0,00010 \div 0,00520 \text{ mg/m}^3$ , co w odniesieniu do wartości NDS wynoszącej  $0,001 \text{ mg/m}^3$ , obowiązującej po 2027 roku, stanowi  $0,10 \div 5,2$  jej krotności.

Istnieje również możliwość pobierania większej próbki powietrza, np. 720 l. Dla obecnie obowiązującej wartości NDS uzyskuje się możliwość oznaczania w przedziale  $0,00035 \div 0,01736 \text{ mg/m}^3$  (objętość analizowanej próbki 25 ml, współczynnik rozcieńczenia  $k = 100$ ), co stanowi  $0,09 \div 4,3$  obecnie obowiązującej wartości NDS.

Podobnie przy pobieraniu 720 l powietrza, objętości próbki analizowanej 10 ml i krotności rozcieńczenia  $k = 50$  uzyskuje się możliwość oznaczania tego związku w powietrzu w przedziale  $0,00007 \div 0,00347 \text{ mg/m}^3$ , co stanowi  $0,07 \div 3,5$  docelowej wartości NDS, która będzie obowiązująca po 2027 roku.

## PODSUMOWANIE

Metodę oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych zawartych w powietrzu opracowano na potrzeby oceny środowiska pracy z uwzględnieniem wprowadzonych w 2020 roku nowych, niskich wartości NDS wynoszących:  $0,004 \text{ mg/m}^3$  – wartość obowiązująca do 2027 roku (okres przejściowy) i  $0,001 \text{ mg/m}^3$  – wartość docelowa, obowiązująca po 2027 roku.

Metodę opracowano z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją (ET-AAS), która umożliwiła uzyskanie niskiej granicy oznaczalności na poziomie  $0,00010 \text{ mg/m}^3$ . Metoda polega na osadzeniu na filtrze membranowym umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej kadmu i jego nieorganicznych związków obecnych w badanym powietrzu na stanowiskach pracy. Filtry mineralizuje się na drodze mokrej, na gorąco, w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. W badanym roztworze kadm oznacza się przy długości fali 228,8 nm metodą absorpcyjnej spektrometrii

atomowej w kuwecie grafitowej w obecności modyfikatora matrycy – palladu i azotanu magnezu, w temperaturze spopielania  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  i temperaturze atomizacji  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Po opracowaniu sposobu przygotowania roztworu do analizy, zoptymalizowaniu parametrów analitycznych i wykonaniu walidacji metoda umożliwia oznaczanie bardzo niskich stężeń kadmu. Zwalirowano zakres pomiarowy dla stężenia kadmu w roztworze w zakresie stężeń  $0,10 \div 1,00$  i  $0,50 \div 5,00 \mu\text{g/l}$ . Rozszerzony zakres pomiarowy dla stężeń kadmu  $0,10 \div 5,00 \mu\text{g/l}$  pozwala na oznaczanie kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy w wymaganym przedziale  $0,1 \div 2$  wartości NDS zarówno dla obecnie obowiązującej w Polsce wartości NDS w okresie przejściowym, jak i dla wartości NDS obowiązującej po 2027 roku.

W okresie przejściowym, w którym wartość NDS wynosi  $0,004 \text{ mg/m}^3$ , kadm i jego związki nieorganiczne można oznaczać w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie  $0,00021 \div 0,0104 \text{ mg/m}^3$ ,

co oznacza możliwość oznaczania  $0,05 \div 2,6$  wartości NDS (dla objętości pobieranego powietrza 480 l oraz współczynnika rozcieńczenia  $k = 100$ ).

Po 2027 roku, przy wartości docelowej NDS wynoszącej  $0,001 \text{ mg/m}^3$ , kadm i jego związki nieorganiczne można oznaczać w powietrzu na stanowiskach pracy w przedziale stężeń  $0,00010 \div 0,0052 \text{ mg/m}^3$ , co w odniesieniu do wartości NDS stanowi  $0,10 \div 5,2$  tej wartości (dla objętości próbki powietrza 480 l i współczynnika rozcieńczenia  $k = 50$ ). Istnieje również możliwość pobierania większej ilości powietrza, np. 720 l, i oznaczania tej substancji w przedziale  $0,1 \div 2$  wartości NDS.

Wyznaczona niepewność rozszerzona metody spełnia wymagania normy PN-EN 482. Uzyskane parametry walidacyjne klasyfikują opracowaną metodę jako przydatną do pomiarów szkodliwych

substancji chemicznych zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń kadmu i jego związków nieorganicznych na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, co umożliwia przeprowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Metoda ta stanowi podstawę projektu Polskiej Normy dotyczącej oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy.



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA KADMU I JEGO ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania kadmu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie kadmu i jego związków nieorganicznych w przeliczeniu na kadm, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,0001 mg/m<sup>3</sup> (dla objętości powietrza 480 l).

### 2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

### 3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy umieszczony w próbniku w celu osadzenia na nim kadmu i jego związków nieorganicznych zawartych we frakcji wdychalnej aerozolu, mineralizacji filtra na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Kadm i jego związki nieorganiczne oznacza się w tym

roztworze jako kadm metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją.

### 4. Wytyczne ogólne

#### 4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

#### 4.2. Czystość szkła

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borokrzemowego lub z polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/l i wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

#### 4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się stężonych kwasów, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie substancje i roztwory należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

### 5. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a, a do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści procedury wodą.

#### 5.1. Argon sprężony

Stosować argon sprężony N 5.0 o stopniu czystości – analizowany czysty lub wg instrukcji do aparatu.

#### 5.2. Kwas azotowy(V), stężony, o ułamku masowym 65%, o gęstości 1,42 g/ml

#### 5.3. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 1 mol/l

5.4. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 0,1 mol/l

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy kadmu  
Roztwór wzorcowy kadmu do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml, dostępny w handlu.

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni I kadmu  
Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć za pomocą pipety jednomiarowej 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie kadmu w tak przygotowanym roztworze wynosi 10,00 µg/ml. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodziarce wynosi 14 dni.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni II kadmu  
Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego I wg punktu 5.6, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie kadmu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,10 µg/ml. Roztwór sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni III kadmu  
Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 500 µl roztworu wzorcowego pośredniego II wg punktu 5.6, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie kadmu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,50 µg/ml. Roztwór sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

5.9. Roztwór wzorcowy roboczy I kadmu  
Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego I wg punktu 5.7, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie kadmu w tak przygotowanym roztworze wynosi 1,00 µg/l. Roztwór sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

5.10. Roztwór wzorcowy roboczy II kadmu  
Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego I wg punktu 5.8, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie kadmu w tak przygotowanym roztworze wynosi 5,00 µg/l. Roztwór sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

5.11. Roztwór palladu  
Stosować roztwór palladu w postaci azotanu palladu, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o stężeniu 10 g/l do absorpcji atomowej.

5.12. Roztwór azotanu magnezu  
Stosować roztwór azotanu magnezu, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o stężeniu 10 g/l do absorpcji atomowej.

5.13. Roztwór palladu i azotanu magnezu  
Stosować roztwór palladu i azotanu magnezu: roztwór o stężeniu około 0,1% (m/m), (1 g/l) Pd i 0,06% (0,6 g/l) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sporządzony w następujący sposób: z roztworu Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o stężeniu 10 g/l wg punktu 5.11 pobrać 1 ml, a z roztworu Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o stężeniu 10 g/l wg punktu 5.12 pobrać 100 µl, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać.

5.14. Filtry membranowe  
Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,8 µm.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.2. Próbnik

Próbnik umożliwiający wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej kadmu i jego związków nieorganicznych.

6.3. Spektrometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej umożliwiający oznaczanie kadmu za pomocą elektrotermicznej atomizacji w kuwecie grafitowej, z korekcją tła metodą Zeemana, wyposażony w lampę z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL) do oznaczania kadmu, automatyczny podajnik próbek i kuwety z platformą, pokrywane pirolitycznie, do oznaczania pierwiastków lotnych.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-07. Przez filtry wg punktu 5.14 umieszczone w próbniku wg punktu 6.2 pobrać 480 l powietrza ze strumieniem objętości zalecanym przez producenta próbnika do wyodrębnienia z powietrza frakcji wdychalnej aerozolu (najczęściej 2 l/min).

## 8. Warunki pracy spektrometru

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

- długość fali – 228,8 nm
- szerokość szczeliny – 0,7 nm
- całkowita objętość dozowanej próbki – 20  $\mu\text{l}$
- objętość dozowanego modyfikatora matrycy – 5  $\mu\text{l}$
- temperatura suszenia próbki – 110 i 130  $^{\circ}\text{C}$ , czas – 75 s
- temperatura spopielenia – 600  $^{\circ}\text{C}$ , czas – 25 s
- temperatura atomizacji – 2200  $^{\circ}\text{C}$ , czas – 3 s.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

### 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Kalibracja zakres 1: stosować roztwory kadmu o stężeniach w mikrogramach na litr: 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; sporządzone z roztworu wzorcowego roboczego I kadmu o stężeniu 1,00  $\mu\text{g/l}$  wg punktu 5.9 przy użyciu automatycznego podajnika próbek. Wraz z roztworem wzorcowym roboczym I o stężeniu 1,00  $\mu\text{g/l}$  w obliczonej odpowiedniej objętości dozować 5  $\mu\text{l}$  roztworu palladu i azotanu magnezu wg punktu 5.13. Do rozcieńczania stosować roztwór kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Kalibracja zakres 2: stosować roztwory kadmu o stężeniach w mikrogramach na litr: 0,50; 1,50; 3,00; 5,00; sporządzone z roztworu wzorcowego roboczego II o stężeniu 5,00  $\mu\text{g/l}$  wg punktu 5.10 przy użyciu automatycznego podajnika próbek. Wraz z roztworem wzorcowym roboczym II o stężeniu 5,00  $\mu\text{g/l}$  w obliczonej odpowiedniej objętości dozować 5  $\mu\text{l}$  roztworu palladu i azotanu magnezu wg punktu 5.13. Do rozcieńczania stosować roztwór kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l.

Dla każdego roztworu przeprowadzić atomizację próbki i wykonać dwukrotny pomiar absorbancji kadmu po przyjęciu ustalonych wg rozdziału 8 warunków pracy spektrofotometru. Obliczyć wartość średnią pomiaru.

Sporządzić krzywe wzorcowe, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia kadmu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i próbce zerowej, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości

absorbancji integralnej. Krzywe wzorcowe należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

### 10. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140  $^{\circ}\text{C}$  aż do odparowania kwasu prawie do sucha. Operację powtórzyć dwukrotnie z użyciem 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. Następnie dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3 i pozostawić na około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4 do kolby o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4. Następnie:

- do pomiarów zgodności z NDS wynoszącym 0,004  $\text{mg/m}^3$  (do roku 2027)

Pobrać 100  $\mu\text{l}$  roztworu do kolby o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4, aby uzyskać roztwór do badania A lub

- do pomiarów zgodności z NDS wynoszącym 0,001  $\text{mg/m}^3$  (po roku 2027)

Pobrać 200  $\mu\text{l}$  roztworu do kolby o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4, aby uzyskać roztwór do badania B.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego filtra i w identyczny sposób jak roztwór do badania przygotować roztwór do ślepej próby.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Stężenie kadmu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

Spektrometr wyposażony w komputer należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania kadmu w roztworze do badania A lub B i roztworze do ślepej próby wzorcować, używając roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka i próbki zerowej wg rozdziału 9. Stężenie kadmu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie kadmu w roztworze badanej próbki przekroczy zakres krzywej wzorcowej 1, należy wykonać wzorcowanie 2 i wykonać analizę. Próbkę można również odpowiednio rozcieńczyć, sporządzając roztwór próbki rozcieńczonej lub skorzystać z automatycznego rozcieńczania przy użyciu podajnika próbek. Wykonać pomiar absorbancji roztworu próbki po rozcieńczeniu, odczytać stężenie kadmu jak w przypadku roztworu badanej próbki, a krotność rozcieńczenia próbek ( $k$ ) uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg rozdziału 12.

### 11. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.14 umieszczonych w zlewkach o pojemności 25 ml nanieść po 300  $\mu$ l roztworu wzorcowego pośredniego III o stężeniu 0,50  $\mu$ g/ml wg punktu 5.8 i pozostawić do wyschnięcia do następnego dnia. Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności mineralizacji, tj. do każdej zlewki dodać po 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2 i ogrzewać na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C aż do uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć dwukrotnie z użyciem 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. Następnie do zlewek dodać po 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3 i pozostawić na około 30 min. Następnie przenieść ilościowo ich zawartość pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4 do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4 i wymieszać. Odmierzyć po 200  $\mu$ l uzyskanych roztworów do kolb o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l.

Jednocześnie przygotować w kolbach o pojemności 10 ml roztwór kontrolny z czystego filtra oraz roztwór porównawczy przez odmierzenie do kolby 300  $\mu$ l roztworu wzorcowego pośredniego III wg punktu 5.8. Następnie roztwór rozcieńczyć i postępować jak przy sporządzaniu roztworów do badania wydajności mineralizacji.

Po przyjęciu ustalonych wg rozdziału 8 warunków pracy spektrofotometru wykonać dwukrotny pomiar absorbancji roztworów próbek do badania wydajności mineralizacji, roztworu

kontrolnego oraz roztworu porównawczego. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu próbki zerowej. Współczynnik wydajności mineralizacji dla kadmu ( $w_m$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w_m = \frac{C_d - C_o}{C_p}$$

w którym:

- $C_d$  – stężenie kadmu w roztworze do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na litr,
- $C_o$  – stężenie kadmu w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na litr,
- $C_p$  – stężenie kadmu w roztworze porównawczym, w mikrogramach na litr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji  $w$  dla kadmu jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości  $w_m$ . Współczynnik ten powinien wynosić  $1,00 \pm 0,05$ . W przeciwnym razie należy zastosować inny, bardziej wydajny sposób mineralizacji próbki.

### 12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie kadmu i jego związków nieorganicznych w przeliczeniu na kadm ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_m \cdot 1000}$$

w którym:

- $C$  – stężenie kadmu w roztworze do badania A lub B, w mikrogramach na litr,
- $C_0$  – stężenie kadmu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na litr,
- $V_1$  – objętość roztworu po mineralizacji, w mililitrach ( $V_1 = 10$  ml),
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- $\bar{w}_m$  – współczynnik odzysku, wartość średnia,
- $k$  – krotność rozcieńczenia ( $k = 100$  lub  $k = 50$ ).



## INTRODUCTION

Cadmium (CAS: 7440-43-9) belongs to group 12 (zinc group) (side group 2, transition metals) and period 5 of the periodic table. The atomic number of cadmium is 48 and the atomic mass is 112.4. Cadmium is a soft bluish-silver metal with a density of 8.69 g/cm<sup>3</sup>. The melting point of this metal is 321.1°C, and the boiling point is 766.9°C.

In the earth shell, cadmium is present in small quantities (0.1–1 mg/kg), mainly in the form of sulphide ores of other metals: zinc, lead and copper. It is obtained as a by-product during the zinc ore refining process.

The production of nickel-cadmium batteries is an important application of cadmium. Cadmium electrodes are used in photovoltaic cells, cadmium lamps and selenium rectifiers. Cadmium is widely used in bearing alloys, solders, fusible metals, electrical leads and power transfer wires. Cadmium-impregnated graphite is used in electrical switches, oil-free bearings and bus ducts. Cadmium rods are used in nuclear reactors to absorb low-energy neutrons. A number of cadmium compounds also have a number of commercial applications, e.g.: in galvanic baths, for electropolishing and glass and porcelain dyeing, in photography, electronics and optics for laser and luminophores production, in nickel-cadmium and silver-cadmium batteries, for the manufacture of PVC heat stabilisers, as additives for rubber, and in photovoltaic and solar cells.

The most important inorganic compounds of cadmium are: cadmium chloride (CAS: 10108-64-2, CdCl<sub>2</sub>), cadmium oxide (CAS: 1306-19-0, CdO<sub>2</sub>), cadmium sulphate (CAS: 10124-36-4, CdSO<sub>4</sub>), cadmium carbonate (CAS: 513-78-0, CdCO<sub>3</sub>) and cadmium sulphide (CAS: 1306-23-6, CdS). Cadmium compounds are soluble in water to various extents – from highly soluble (acetate, chloride and sulphate) to practically insoluble (oxide, sulphide and carbonate), (GESTIS 2019; Patnaik 2002).

It is estimated that several thousands of people are exposed to cadmium and its inorganic compounds in Poland. The most vulnerable groups include employees employed in the production of metals in non-ferrous metallurgy, in the production of nickel-cadmium batteries, alloys,

cadmium pigments, in the dyeing of plastics with pigments and during welding (Sapota et al. 2019).

Cadmium and its inorganic compounds present at workplaces are absorbed into the body through the respiratory system. Cadmium is very toxic and causes damage to many organs. It may cause infections of the upper respiratory tract, bronchi and lungs, chronic bronchitis and sometimes severe lung oedema, and inflammatory lesions of the nasal mucosa and its ulceration, as well as total loss of smell. Cadmium and its compounds cause lung cancer. Exposure to these substances also causes disorders to the kidney function and anaemia. A link has also been established between human exposure to cadmium and its compounds and kidney and prostate cancers. Furthermore, cadmium is mutagenic. It accumulates in the liver and kidneys and its elimination is a long-term process. The biologic half-life in humans is estimated at 20–30 years (HSDB 2019; Patnaik 2002; Sapota et al. 2019).

According to Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council (CLP), due to a risk to human health, non-pyrophoric cadmium (not self-igniting in contact with air, oxygen) has been classified as a substance which is:

- carcinogenic – hazard category 1B,
- showing germ cell mutagenicity – hazard category 2,
- showing reproductive toxicity – hazard category 2,
- showing of acute toxicity – hazard category 2,
- showing specific target organ toxicity – repeated exposure (STOT RE) – hazard category 1,
- hazardous to aquatic environment – acute hazard – hazard category 1,
- hazardous to aquatic environment – chronic hazard – hazard category 1.

Non-pyrophoric cadmium oxide has been classified identically (CAS: 1306-19-0).

Cadmium sulphide (CAS: 1306-23-6) was also classified as: carcinogenic – hazard category 1B, showing germ cell mutagenicity – hazard category 2, showing reproductive toxicity – hazard category 2.

Cadmium chloride (CAS: 10108-64-2) and cadmium sulphate (CAS: 10124-36-4) according to CLP were classified similarly; however, in the case of mutagenicity and reproductive effects, they were assigned other hazard classes: in the case of germ cell mutagenicity – hazard category 1B, and in the case of reproductive toxicity – hazard category 1B (Sapota et al. 2019).

In accordance with Directive (EU) 2019/983 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers against risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work, the threshold limit value (TLV) in air at workplaces for cadmium (CAS: 7440-43-9) and its inorganic compounds has been significantly changed in Poland (Rozporządzenie ... 2018). The TLV of 0.001 mg/m<sup>3</sup> was determined for the inhalable fraction. This is the value to be valid from 2027. Since it is expected that it will be difficult to adapt to this exposure limit value in a short period of time, the TLV value of 0.004 mg/m<sup>3</sup> has been determined during the introduced transition period (11.07.2021 – 10.07.2027). The exposure

limit value of 2 µg Cd/g of creatinine in urine (Directive ... 2019) for substance in the biological material (BLV) is also recommended for cadmium.

The method of determination of cadmium and its compounds at workplaces for the purpose of occupational exposure assessment is included in a standardised method: PN-Z-04102-3:2013 – 10 Air purity protection – Tests for content of cadmium and its compounds – Part 3: Determination of cadmium and its compounds in workplaces by flame atomic absorption spectrometry. The lowest concentration of cadmium that can be determined under the conditions of air sampling and determination described in the above standard is ca. 0.001 mg/m<sup>3</sup> (for air volume of 720 l), (Surgiewicz 2011). The standard is intended for revision.

The presented new method for determination of low concentrations of cadmium and its inorganic compounds using another technique of the AAS method, with electrothermal atomisation, enables determination of those compounds in the air at workplaces at the currently required low level of 0.0001 mg/m<sup>3</sup>.

## EXPERIMENTAL PART

### Instruments and equipment used

The tests were performed using AAnalyst 600 atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer Corporation, USA) allowing the determination of cadmium by means of electrothermal atomisation in a graphite tray with Zeeman background correction, equipped with an electrodeless discharge lamp (EDL) for the determination of cadmium, an automatic sample feeder and platform tray, pyrolytically coated, suitable for the determination of volatile elements. Demineralised water with a resistance of 18.2 MΩ (at 25°C) from the Milli-Q system (Millipore, USA) was used in the tests. Verification tests of the adopted method of sample preparation for determination were carried out using membrane filters made of mixed cellulose esters (MCE) with pore diameter of 0.8 µm. The tested samples were mineralised on a heating plate at the temperature of approx. 140°C. Automatic pipettes (Brand, Germany) and glass transfer pipettes (borosilicate glass) (PZ HTL SA, Poland) were used to prepare the solutions. Only laboratory vessels made of borosilicate glass (or polyethylene)

were used, and polyethylene vessels were used to store solutions.

### Reagents and solutions

The following reagents were used during the tests: nitric acid (V) with a concentration of 65%,  $d = 1.42$  g/ml, Suprapure (Merck, Germany), nitric acid (V), solution with concentrations of 1 and 0.1 mol/l, cadmium, standard solution for atomic absorption with concentration of 1 mg/ml (GUM, Poland), cadmium, intermediate standard solution with a concentration of 10.0 µg/ml, intermediate cadmium standard solutions with concentrations of: 0.1 and 0.5 µg/ml and working standard solutions of cadmium with concentrations of: 1.00 and 5.00 µg/l, and palladium array modifier, solution  $c(\text{Pd}) = 10$  g/l, palladium nitrate, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (Merck, Germany) and magnesium array modifier, solution  $c(\text{Mg}) = 10$  g/l, magnesium nitrate, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck, Germany), solution of palladium nitrate and magnesium nitrate in the amount of 0.005 mg and 0.003 mg in the analysed sample. The tests verifying the method of preparing the sample

for determination were carried out with the use of nitrocellulose membrane filters made of cellulose esters (MCE) with pore diameter of 0.8  $\mu\text{m}$  (SKC, USA). Moreover, compressed argon N 5.0 was used with purity grade – analysed clean or according to the instructions of the apparatus.

### Determination parameters

Cadmium was determined using the atomic absorption spectrometry (ET-AAS) method with atomization in a graphite tray, with Zeeman background correction, with a wavelength of 228.8 nm. Determination parameters set experimentally through their optimisation for the sample prepared for analysis were adopted. The tests concerned the selection of the measurement range, the selection of array modifiers and parameters of the cadmium atomisation programme in the graphite tray, such as temperature and time of drying, ash and atomisation of the sample and cleaning of the tray.

The best sensitivity and precision of the determination of cadmium in the prepared solutions were obtained using the following operating conditions of the spectrometer:

- wavelength – 228.8 nm
- type of lamp – electrodeless discharge lamp (EDL) for cadmium determination
- slot width – 0.7 nm
- dosed sample volume – 20  $\mu\text{l}$
- dosed array modifier volume – 5  $\mu\text{l}$
- sample temperature of drying – 110 and 130°C, time – 75 sec
- temperature of ashing – 600°C, time – 25 sec

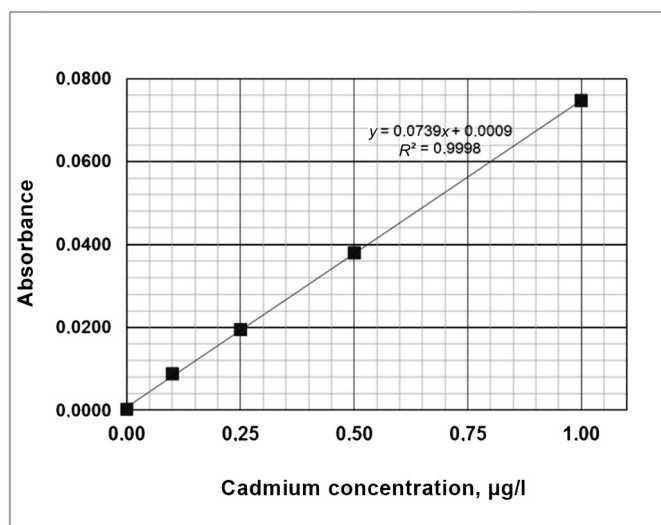
- temperature of atomisation – 2,200°C,
- time – 3 sec.

### Calibration curve and precision of the determination of cadmium using the ET-AAS method

Due to the narrow range of the linear calibration curve, useful for analytical purposes, the calibration was performed in two concentration ranges.

The first calibration curve in the concentration range of 0.10–1.00  $\mu\text{g/l}$  was prepared with the use of an automatic sample feeder from the operating standard solution with the concentration of 1.00  $\mu\text{g/l}$ , based on solutions with the following concentrations: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00  $\mu\text{g/l}$ . Each of the working solutions was dosed to a graphite tray twice. A 0.1 mol/l nitric acid solution was used for dilution. Additionally, an array modifier – palladium and magnesium nitrate – the content of which in the analysed sample amounted to 0.005 and 0.003 mg, respectively, were dosed into the tray for the atomisation of each sample. After the atomisation, the measured integral absorbance was corrected by the value of the integral absorbance for the zero sample and its average value was determined.

Three series of calibration curves from three independent series of standard solutions were performed for the assessment of repeatability within the tested concentration range of 0.10–1.00  $\mu\text{g/l}$ . The obtained averaged calibration curve is linear and described by the function:  $y = 0.0739x + 0.0009$ . The correlation factor  $R^2$  was 0.9998. The calibration curve for concentrations of cadmium of 0.10–1.00  $\mu\text{g/l}$  is presented in Figure 1.



**Figure 1.** Dependence of integral absorbance on cadmium concentration in the range of 0.10–1.00  $\mu\text{g/l}$  in a solution of 0.1 mol/l  $\text{HNO}_3$ , Modifier: Pd –  $\text{MgNO}_3$ , Ashing temperature: 600°C (25 sec), atomization temperature: 2,200°C (3 sec)

In order to assess the repeatability and the accuracy of the results, the determination of cadmium in model solutions was performed. Seven samples with the same cadmium concentration were prepared for three levels of cadmium concentrations from the calibration curve range: 0.20, 0.40 and 0.80 µg/l. Cadmium determinations were made in model solutions, using optimised measurement parameters. The measured absorbance, corrected by the value of absorbance for the zero sample, calculated by the software of the instrument, allowed the determination of the concentration of cadmium in the analysed sample directly in micrograms in one litre of solution. The obtained concentration values show good repeatability. The coefficient of variation CV was: 2.65, 2.04 and 0.85%, respectively. The average relative error was: 2.23, 1.28 and 0.69%, respectively.

The second calibration curve within the concentration range of 0.50–5.00 µg/l was made from the operating standard solution with a concentration of 5.00 µg/l using an automatic sample feeder. Each of the working standard solutions with concentrations of: 0.50, 1.50, 3.00 and 5.00 µg/l, in the diluted nitric acid with a concentration of 0.1 mol/l, was dosed twice into a graphite tray. Also, an array modifier – palladium and magnesium nitrate – the content of which in the analysed sample amounted to 0.005 and 0.003 mg, respectively, was dosed into the tray.

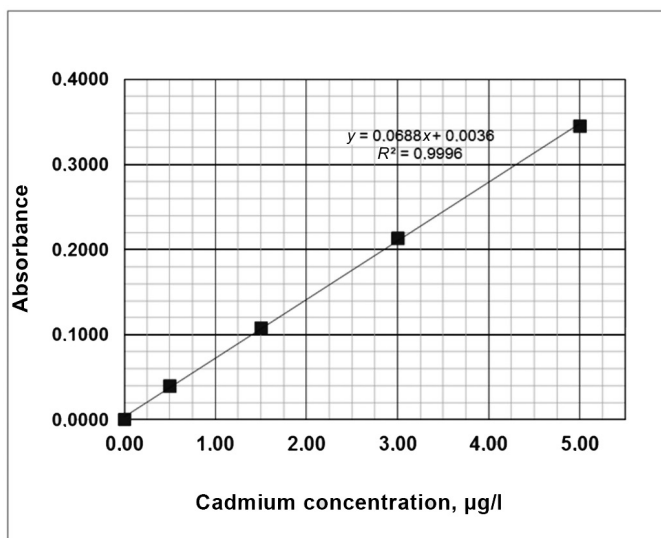
Three series of calibration curves from three independent series of standard solutions within the tested concentration range of 0.50–5.00 µg/l, were performed for the assessment of repeatability. The

obtained averaged curve is linear and described by the function:  $y = 0.0688x + 0.0036$ . The correlation factor  $R^2$  for the averaged curve was 0.9996. The calibration curve is shown in Figure 2.

In order to assess the repeatability and the accuracy of the measurement results, a series of determinations of cadmium in model solutions was performed. Seven samples with the same cadmium concentration were prepared for three levels of cadmium concentrations within the range of the standard curve: 0.60, 2.00 and 4.00 µg/l, respectively. Cadmium determinations were made in model solutions, using optimised measurement parameters. The obtained concentration values show good repeatability. The coefficient of variation CV was: 1.17, 0.76 and 0.59%, respectively. The average relative error was: 0.89, 0.71 and 0.47%, respectively.

The use of the extended measurement range for concentrations of cadmium 0.10–5.00 µg/l in the solution allows for determination of cadmium and its inorganic compounds in the air at workplaces both for the current TLV value in Poland – in the transitional period of five years until 2027, as well as for the target value of the TLV in force after 2027.

During the transitional period (until 2027), in which the TLV value is 0.004 mg/m<sup>3</sup>, cadmium and its inorganic compounds may be determined in the air at workplaces within the range of 0.00021–0.0104 mg/m<sup>3</sup>, which means the possibility of determining 0.05–2.6 of TLV values (for air input volume 480 l and dilution factor  $k = 100$ ).



**Figure 2.** Dependence of integral absorbance on cadmium concentration in the range of 0.50–5.00 µg/l in a solution of 0.1 mol/l HNO<sub>3</sub>. Modifier: Pd – MgNO<sub>3</sub>. Ashing temperature: 600°C (25 sec), atomization temperature: 2,200°C (3 sec)

After 2027, when the target value of the TLV is 0.001 mg/m<sup>3</sup>, cadmium and its inorganic compounds may be determined in the air at workplaces within the concentration range of 0.00010–0.0052 mg/m<sup>3</sup>, which for the TLV value is 0.10–5.2 (for air sample volume – 480 l and dilution factor  $k = 50$ ).

### Mineralisation efficiency testing

The following tests have been carried out to determine the mineralisation efficiency. On the prepared membrane filters placed in beakers (six samples for each of the three levels of concentration of cadmium: 0.60, 1.00 and 4.00 µg/l) 300 and 500 µl of cadmium solution with a concentration of 0.5 µg/ml and 500 µl of cadmium solution with a concentration of 2 µg/ml were applied and left to dry. Then, 2 ml of concentrated nitric acid was added up to each beaker and it was heated on a heating plate at a temperature of about 140°C until acid evaporation almost to dryness. The operation was repeated twice using 2 ml of nitric acid. Then 2 ml of nitric acid with a concentration of 1 mol/l were added to the beakers and their contents were quantitatively transferred in five or six portions of 0.1 mol/l nitric acid to 10 ml flasks and filled up to the mark with a 0.1 mol/l nitric acid solution. 400 µl of prepared solutions were collected into 10 ml flasks and filled up to the mark with a 0.1 mol/l nitric acid solution. This produced solutions of cadmium with three concentrations from the range of the calibration curve: 0.60, 1.00 and 4.00 µg/l, which were analysed using the atomic absorption spectrometry method with atomisation in a graphite tray. An integral cadmium absorption was measured using an addition of 5 µl of palladium and magnesium nitrate solution to the atomised sample, and the concentration of cadmium was determined in the prepared solutions and in the solution prepared in parallel from a clean filter after mineralisation – blank sample control solution. The blank sample concentration value is subtracted from the determination result. The reference solutions for the recovery rate test were prepared in the same way by measuring the same quantities of the basic standard solution for cadmium which were applied to the filters directly to the 10 ml flasks, and then by diluting them (three reference solutions were prepared).

The results of the test of mineralisation efficiency as a degree of recovery of cadmium and its compounds from filters are presented in Table 1. Using the method of preparation of the sample for determination specified above, very good recovery from cellulose ester filters was obtained. For three levels of cadmium concentration: 0.60, 1.00 and 4.00 µg/l, the recovery rate was respectively: 1.00, 0.99 and 0.99, and the coefficient of variation of the recovery rate CV was: 1.08, 1.07 and 1.39%, respectively.

### Determination of the limit of quantification

In order to determine the limit of quantification, zero samples not containing cadmium were prepared in 0.1 mol/l nitric acid. Ten measurements of the integral absorbance of the solution were performed and the following results were obtained: 0.0000; 0.0000; 0.0002; –0.0001; 0.0001; 0.0004; 0.0002; –0.0000; 0.0002; 0.0001. Standard deviation (SD) of absorbance of 0.00014 was determined. The determined characteristic mass ( $m_{ch}$ ) of cadmium in the developed method was: 1 pg/0.0044 A-s.

The limit of detection was determined according to the formula:

$$LOD = \frac{3 \cdot SD \cdot m_{ch}}{0,0044}$$

The calculated limit of detection of cadmium was 0.1 pg.

The limit of quantification (LOQ) in the developed method was determined at the level of  $\sigma = 10$  and a mass of 1.0 pg was adopted.

### Impact of associated substances

Tests have been carried out in order to verify whether the presence of co-occurring substances affects the result of the determination of cadmium under the adopted conditions. The tests were carried out for those factors which, based on the conducted diagnosis, may occur along with cadmium in the technological processes. For this purpose, sample solutions were prepared, which were containing, in addition to cadmium at a concentration of 4.00 µg/l, also other elements: Zn, Cu, Pb, Cr, Ni at concentrations of 4–4,000 µg/l in the analysed sample. It was found that the presence of elements Cu, Pb, Cr and Ni in the tested sample in the selected range of concentrations does not affect the result of determination of cadmium with

**Table 1.** Studies on the recovery of cadmium and its inorganic compounds from a membrane filter

Sample number	Determined concentration		Average concentration $c_i$ , $\mu\text{g/l}$	Recovery rate	Sample number	Determined concentration		Average concentration $c_i$ , $\mu\text{g/l}$	Recovery rate	Sample number	Determined concentration		Average concentration $c_i$ , $\mu\text{g/l}$	Recovery rate		
	$c_i$ , $\mu\text{g/l}$	CV, %				$c_i$ , $\mu\text{g/l}$	CV, %				$c_i$ , $\mu\text{g/l}$	CV, %			$c_i$ , $\mu\text{g/l}$	CV, %
1A	0.601	0.9	0.602		2A	1.128	0.9	1.118		3A	4.059	0.3	4.127			
1B	0.603	0.3				2B	1.116				0.8	3B			4.174	0.3
1C	0.602	0.4				2C	1.110				1.1	3C			4.148	0.4
1a	0.605	0.7	0.602	1.00	2a	1.087	1.7	1.118	0.97	3a	4.082	0.8	4.127	0.99		
1b	0.613	0.2		1.02	2b	1.115	0.4		1.00	3b	4.061	0.5		0.98		
1c	0.596	0.4		0.99	2c	1.111	0.9		0.99	3c	4.090	0.2		0.99		
1d	0.599	0.0		1.00	2d	1.098	0.4		0.98	3d	4.202	0.5		1.02		
1e	0.604	0.4		1.00	2e	1.112	0.2		0.99	3e	4.074	0.4		0.99		
1f	0.609	0.5		1.01	2f	1.112	2.5		0.99	3f	4.126	0.90		1.00		
Average value of the recovery rate			1.00				0.99				0.99					
Standard deviation, S			0.01				0.01				0.01					
Coefficient of variation of the recovery rate, CV, %			1.08				1.07				1.39					

the method used. The effects for larger excess are only demonstrated by Zn, which significantly increases cadmium absorption. In the range of concentrations from 4 to 400 µg/l, these impacts were not observed.

## Validation

The tests were performed using AAnalyst 600 atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer Corporation, USA) allowing the determination of cadmium by means of electrothermal atomisation in a graphite tray with Zeeman background correction, equipped with an electrodeless discharge lamp (EDL) for the determination of cadmium, an automatic sample feeder and platform tray, pyrolytically coated, suitable for the determination of volatile elements.

The method was validated in accordance with the requirements of European standards PN-EN 482 and PN-EN ISO 21832:2020-10. In the uncertainty budget of determination of cadmium and its inorganic compounds in air at workplace, the components of random and non-random uncertainties associated with the sampling and laboratory testing phases, were taken into account.

The relative composite uncertainty of the determination of cadmium and its inorganic compounds  $u_{\text{crel}}$  was calculated according to the formula:

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{u_{\text{rel}1}^2 + u_{\text{rel}2}^2 \dots + u_{\text{rel}n}^2}$$

where:

$u_{\text{rel} (1, \dots, n)}$  – relative uncertainties of all the components of uncertainties determined in the uncertainty budget.

The relative uncertainties associated with the following are taken into account during the sampling of the air: the uncertainty of the flow meter from the calibration certificate and the uncertainty of the flow reading, the uncertainty related to the aspirator stability given by the manufacturer, the uncertainty of the sampling time for long-term measurements and the uncertainty related to the inhalable fraction sampler, the efficiency of collecting this fraction and the uncertainty related to the transport of samples.

The uncertainty related to the collection of air samples for long-term samples (at the flow rate of 2 l/min) was 9.46%.

When determining the relative uncertainties of the analytical process, the uncertainty of the calibration function in the two ranges of the calibration curve 0.10–1.00 and 0.50–5.00 µg/l expressed by the coefficient of variation of calibration curves (for the linear function) and the uncertainty of precision of cadmium determination and recovery expressed by the coefficient of variation, as well as the uncertainty of the cadmium standard used from the reference material certificate, uncertainties of transfer pipettes and automatic pipettes for each of the intermediate standard solutions and uncertainty of volume measurement by the automatic sample feeder, the uncertainty of the volume of the measuring flasks used, the uncertainty related to the dilution of samples and the uncertainty of the spectrometer signal drift.

The uncertainty estimation process did not take into account the load uncertainty resulting from incomplete cadmium recovery, since the recovery rate for cadmium for the correction of the measurement result was taken into account in the calculation of determination result (Dobecki 2012).

The calculated composite uncertainty of the analytical process for cadmium in two ranges of the calibration curve of 0.10–1.00 and 0.50–5.00 µg/l amounted to 8.67 and 7.20%, respectively.

The relative expanded uncertainty ( $U$ , in percentage) of determination of cadmium and its inorganic compounds was calculated for the confidence level  $p = 0.95$  and the expansion coefficient  $k_p = 2$  according to the formula:

$$U = k_p \cdot u_{\text{crel}}$$

The following validation data were obtained from the results of the tests performed:

I. measurement range of the analytical method ET-AAS: 0.10–1.00 µg/l

- calibration curve:  $y = 0.0739x + 0.0009$
- squared coefficient of determination  $R^2 = 0.9998$
- limit of detection – 0.1 pg
- limit of quantification – 1.0 pg
- relative composite uncertainty of the analytical stage for determination of cadmium using the ET-AAS method within the range of concentrations of 0.10–1.00 µg/l amounted to 8.67%

- relative composite uncertainty of collecting a sample of air for determination of cadmium and its inorganic compounds in the air amounted to 9.46 for long-term samples (at a flow of 2 l/min)

II. measurement range of the analytical method ET-AAS: 0.50–5.00 µg/l

- calibration curve:  $y = 0.0688x + 0.0036$
- squared coefficient of determination  $R^2 = 0.9996$
- limit of detection – 0.1 pg
- limit of quantification – 1.0 pg
- relative composite uncertainty of the analytical stage for determination of cadmium using the ET-AAS method within the range of concentrations of 0.50–5.00 µg/l amounted to 7.20%
- relative composite uncertainty of collecting a sample of air for determination of cadmium and its inorganic compounds in the air amounted to 9.46 for long-term samples (at a flow of 2 l/min).

The relative composite uncertainty of the determination of cadmium and its inorganic compounds in the air was 12.83 and 11.89%, and the relative expanded uncertainty of the determination of cadmium and its inorganic compounds in the air was 25.66 and 23.78%.

The extended measurement range for cadmium concentrations of 0.10–5.00 µg/l in the solution

allows the determination of cadmium and its inorganic compounds in the air at workplaces, both for the TLV value of 0.004 mg/m<sup>3</sup> and 0.001 mg/m<sup>3</sup> within the range of 0.1–2 of each TLV value.

For the collected air sample volume of 480 l, the volume of the analysed sample of 10 ml and the dilution factor  $k = 100$ , cadmium and its inorganic compounds in the air at workplaces can be determined within the range of 0.00021–0.01041 mg/m<sup>3</sup>, which constitutes 0.05–2.6 of the TLV value of 0.004 mg/m<sup>3</sup> and in force in the transition period.

For the air sample volume 480 l, the volume of the analysed sample of 10 ml and the dilution factor  $k = 50$ , cadmium and its inorganic compounds may be determined in the air at workplaces within the concentration range of 0.00010–0.00520 mg/m<sup>3</sup>, which for the TLV value of 0.001 mg/m<sup>3</sup>, applicable after 2027, is 0.10–5.2 times its value.

It is also possible to collect a larger sample of air, e.g. 720 l. For the currently valid TLV value, it is possible to determine within the range of 0.00035–0.01736 mg/m<sup>3</sup> (volume of the analysed sample 25 ml, dilution factor 100), which is 0.09–4.3 of the currently valid TLV value.

Similarly, when collecting 720 l of air, the volume of the analysed sample 10 ml and the factor of dilution of 50, it is possible to determine this compound in the air within the range of 0.00007–0.00347 mg/m<sup>3</sup>, which constitutes 0.07–3.5 of the target TLV value, which will be in force after 2027.

## CONCLUSION

The method of determination of cadmium and its inorganic compounds contained in the air was developed for the purpose of evaluating the working environment, taking into account the new low TLV values introduced in 2020 amounting to: 0.004 mg/m<sup>3</sup> – value valid until 2027 (transition period) and 0.001 mg/m<sup>3</sup> – target value, valid after 2027.

The method was developed using electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS), which allowed to achieve a low limit of quantification of 0.00010 mg/m<sup>3</sup>. The method consists of depositing cadmium and its inorganic

compounds present in the test air at workplaces on a membrane filter placed in a sampler for the collection of the inhalable fraction. The filter is mineralised in wet conditions, in hot temperature, in concentrated nitric acid (V), and the solution for analysis in dilute nitric acid (V) is prepared. In the test solution cadmium is determined with the wavelength of 228.8 nm using the atomic absorption spectrometry in a graphite tray in the presence of an array modifier – palladium and magnesium nitrate – at the temperature of ashing of 600°C and the temperature of atomisation of 2,200°C.

After developing the method of preparing the



solution for analysis, optimising the analytical parameters and performing the validation, the method enables determination of very low concentrations of cadmium. The measurement range for the concentration of cadmium in the solution was validated within the range of concentrations of 0.10–1.00 and 0.50–5.00 µg/l. The extended measurement range for concentrations of cadmium 0.10–5.00 µg/l allows for determination of cadmium and its inorganic compounds in the air at workplaces within the required range of 0.1–2 of the TLV both for the current TLV value in Poland in the transitional period as well as for the TLV in force after 2027.

During the transitional period, in which the TLV value is 0.004 mg/m<sup>3</sup>, cadmium and its inorganic compounds may be determined in the air at workplaces within the required range of 0.00021–0.0104 mg/m<sup>3</sup>, which means the possibility of determining 0.05–2.6 of TLV values (for air input volume 480 l and dilution factor  $k = 100$ ).

After 2027, with the target TLV of 0.001 mg/m<sup>3</sup>, cadmium and its inorganic compounds may be determined in the air at workplaces within the concentration range of 0.00010–0.0052 mg/m<sup>3</sup>,

which in reference to TLV is 0.10–5.2 of this value (for air sample volume of 480 l and dilution factor  $k = 50$ ). It is also possible to collect larger volumes of air e.g. 720 l, and determine this substance within the range of 0.1–2 of TLV.

The determined expanded uncertainty of the method meets the requirements of PN-EN 482 standard. The obtained validation parameters classify the developed method as useful for measuring harmful chemicals contained in the air at workplaces.

The method is adapted to measure concentrations of cadmium and its inorganic compounds at workplaces in accordance with the principles of individual dosimetry, which allows the most objective occupational exposure assessment to be carried out.

The method for the determination of cadmium and its inorganic compounds has been recorded in the form of an analytical procedure set out in the annex. This method constitutes the basis for the draft Polish Standard on the determination of cadmium and its inorganic compounds in the air at workplaces.



## ANALYTICAL PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF CADMIUM AND ITS INORGANIC COMPOUNDS IN THE AIR AT WORKPLACES

### 1. Scope of method use

The method given in this procedure is used for the determination of cadmium and its inorganic compounds in the air at workplaces using atomic absorption spectrometry. The method is used during the inspection of sanitary and hygiene conditions.

The lowest concentration of cadmium and its inorganic compounds converted to cadmium that can be determined under the conditions of air sampling and determination described in this procedure is 0.0001 mg/m<sup>3</sup> (for air volume of 480 l).

### 2. Normative references

In order to use this document, the below listed documents which have been normatively referred to in whole or in part are required. In the case of dated references, only quoted issue shall apply. In the case of not dated references, the last issue of the listed document (as amended) shall be used.

PN-Z-04008-7 Air purity protection – Sampling – Rules for sampling air in the working environment and interpretation of the results.

### 3. Method principle

The method consists in passing a known volume of the tested air through a membrane filter placed in a sampler in order to deposit cadmium and its inorganic compounds contained in the aerosol inhalable fraction, hot mineralisation of the filter using concentrated nitric acid and preparation of a solution for analysis in dilute nitric acid. Cadmium and its inorganic compounds are determined in this solution as cadmium using electrothermal atomic absorption spectrometry.

### 4. General guidelines

#### 4.1. Weighing accuracy

Unless otherwise indicated, the substances used in

the analysis should be weighed to the accuracy of 0.0002 g.

#### 4.2. Glass purity

Only laboratory vessels made of borosilicate glass or polyethylene should be used in the analysis. The vessels should be washed sequentially: with a detergent solution, warm water, nitric acid(V) solution at a concentration of 1 mol/l and distilled water, and then rinsed multiple times with double distilled or deionised water.

#### 4.3. Handling of dangerous substances

Operations involving the use of concentrated acids should be carried out with personal protective equipment under a well-functioning laboratory fume hood.

After analysis, substances and solutions should be collected in specially designated containers and transferred for disposal to authorised institutions.

### 5. Reagents, solutions and materials

During the analysis, if no other requirements are available, substances with purity of at least the analytical grade should be used, and double distilled or deionised water, hereinafter referred to as water, should be used for the preparation of all solutions.

#### 5.1. Compressed argon

Use compressed argon N 5.0 with purity degree – analysed clean or according to instructions to the instrument.

5.2. Nitric acid (V), concentrated, with mass fraction 65%, with density of 1.42 g/ml

5.3. Nitric acid (V), solution at a concentration of 1 mol/l

5.4. Nitric acid (V), solution at a concentration of 0.1 mol/l

5.5. Basic standard solution of cadmium

Standard solution of cadmium for atomic absorption at a concentration of 1 mg/ml, available in trade.

5.6. Intermediate standard solution of cadmium I  
Measure 1 ml of basic standard solution as per

Section 5.5 into a 100 ml measuring flask with a transfer pipette, fill up to the mark with nitric acid solution according to Section 5.4 and mix thoroughly. The concentration of cadmium in the solution prepared in such a manner is 10.00 µg/ml. The lifetime of the solution stored in the refrigerator is 14 days.

5.7. Intermediate standard solution of cadmium II  
Measure 100 µl of intermediate standard solution I as per Section 5.6 into a 10 ml measuring flask, fill up to the mark with nitric acid solution according to Section 5.4 and mix thoroughly. The concentration of cadmium in the solution prepared in such a manner is 0.10 µg/ml. Prepare the solution immediately before making the determination.

5.8. Intermediate standard solution of cadmium III  
Measure 500 µl of intermediate standard solution II as per Section 5.6 into a 10 ml measuring flask, fill up to the mark with nitric acid solution according to Section 5.4 and mix thoroughly. The concentration of cadmium in the solution prepared in such a manner is 0.50 µg/ml. Prepare the solution immediately before making the determination.

5.9. Working standard solution of cadmium I  
Measure 100 µl of intermediate standard solution I as per Section 5.7 into a 10 ml measuring flask, fill up to the mark with nitric acid solution according to Section 5.4 and mix thoroughly. The concentration of cadmium in the solution prepared in such a manner is 1.00 µg/ml. Prepare the solution immediately before making the determination.

5.10. Working standard solution of cadmium II  
Measure 100 µl of intermediate standard solution I as per Section 5.8 into a 10 ml measuring flask, fill up to the mark with nitric acid solution according to Section 5.4 and mix thoroughly. The concentration of cadmium in the solution prepared in such a manner is 5.00 µg/ml. Prepare the solution immediately before making the determination.

#### 5.11. Palladium solution

Use palladium solution in the form of palladium nitrate, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, with a concentration of 10 g/l for atomic absorption.

#### 5.12. Magnesium nitrate solution

Use solution of magnesium nitrate, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, with a concentration of 10 g/l for atomic absorption.

#### 5.13. Palladium and magnesium nitrate solution

Use palladium and magnesium nitrate solution: solution with a concentration of approximately 0.1% (m/m), (1 g/l) of Pd and 0.06% (0.6 g/l) of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, prepared as follows: take 1 ml from the solution of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with a concentration of 10 g/l according to Section 5.11, and take 100 µl from the solution of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with a concentration of 10 g/l according to Section 5.12, transfer to a 10 ml volumetric flask, fill up to the mark with a solution of nitric acid according to Section 5.4 and mix thoroughly.

#### 5.14. Membrane filters

Use 0.8 µm cellulose ester membrane filters.

## 6. Measuring instruments and auxiliary equipment

Use typical laboratory equipment and the following devices:

#### 6.1. Suction pump

Suction pump for air intake with constant volumetric flow rate in accordance with Chapter 7.

#### 6.2. Sampler

A sampler allowing to separate the inhalable fraction of cadmium and its inorganic compounds from the air.

#### 6.3. Spectrometer

Use atomic absorption spectrometer allowing the determination of cadmium by means of electrothermal atomisation in a graphite tray with Zeeman background correction, equipped with an electrodeless discharge lamp (EDL) for the determination of cadmium, an automatic sample feeder and platform tray, pyrolytically coated, for the determination of volatile elements.

## 7. Collection of air samples

Air samples should be collected in accordance with PN-Z-04008-07 standard. Collect 480 l of air through the filters according to Section 5.14 located in the sampler according to Section 6.2 with a flow rate recommended by the sampler manufacturer to separate aerosol inhalable fraction from the air (typically 2 l/min).

## 8. Spectrometer operating conditions

In order to ensure the required sensitivity and precision of determination of cadmium, the

following operating conditions of the instrument should be adopted:

- wavelength – 228.8 nm
- slot width – 0.7 nm
- total volume of the dosed sample – 20  $\mu\text{l}$
- dosed array modifier volume – 5  $\mu\text{l}$
- sample temperature of drying – 110 and 130°C, time – 75 sec
- temperature of ashing – 600°C, time – 25 sec
- temperature of atomisation – 2,200°C, time – 3 sec.

Other operating parameters of the spectrometer will be selected depending on the individual capabilities of the instrument.

### 9. Drawing up a calibration curve

Calibration range 1: use cadmium solutions with concentrations in micrograms per litre: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00; made from a working standard solution of cadmium I with a concentration of 1.00  $\mu\text{g/l}$  according to Section 5.9 using an automatic sample feeder. Dose 5  $\mu\text{l}$  of palladium and magnesium nitrate solution according to Section 5.13 together with the working standard solution I with a concentration of 1.00  $\mu\text{g/l}$  in the calculated volume. Use nitric acid solution according to Section 5.4 for dilution.

Calibration range 2: use cadmium solutions with concentrations in micrograms per litre: 0.50, 1.50, 3.00, 5.00; made from a working standard solution of cadmium II with a concentration of 5.00  $\mu\text{g/l}$  according to Section 5.10 using an automatic sample feeder. Dose 5  $\mu\text{l}$  of palladium and magnesium nitrate solution according to Section 5.13 together with the working standard solution II with a concentration of 5.00  $\mu\text{g/l}$  in the calculated volume. A 0.1 mol/l nitric acid solution was used for dilution.

For each solution atomise the sample and perform two measurements of cadmium absorption after adopting the operating conditions of the spectrometer determined according to Chapter 8. Calculate the mean value of the measurement.

Create calibration curves by means of an automatic calibration and computerised analytical data collection, according to the instrument manual, by placing on the abscissa axis the

concentrations of cadmium in individual working standard solutions and the zero sample, and on the ordinate axis – the corresponding values of the integral absorbance. The standard curves should be drawn up immediately prior to determination.

### 10. Marking

The filter on which the air sample was collected should be placed in a 25 ml beaker, 2 ml of nitric acid should be added according to Section 5.2 and heated on a heating plate at a temperature of approx. 140°C until acid evaporation almost to dryness. Repeat the operation twice with 2 ml of nitric acid according to Section 5.2. Then add 2 ml of nitric acid according to Section 5.3 to a beaker and leave for approximately 30 minutes. Transfer the contents of the beaker quantitatively with five or six portions of nitric acid according to Section 5.4 into a 10 ml flask and fill up to the mark with nitric acid according to Section 5.4. Then:

- for TLV compliance measurements of 0.004  $\text{mg/m}^3$  (until 2027)

Collect 100  $\mu\text{l}$  of the solution into a 10 ml flask and fill up to the mark with nitric acid according to Section 5.4 to obtain test solution A.

or

- for TLV compliance measurements of 0.001  $\text{mg/m}^3$  (after 2027)

Collect 200  $\mu\text{l}$  of the solution into a 10 ml flask and fill up to the mark with nitric acid according to Section 5.4 to obtain test solution B.

Simultaneously with the mineralisation of the filter onto which the air sample was collected, mineralise the clean filter identically and prepare identically as the blank sample solution.

Measure the absorbance of the test solution and the blank sample solution, while maintaining the same measurement conditions as when preparing the standard curve. The concentration of cadmium in the test solution and blank sample solution should be read out from the calibration curve.

A computer-equipped spectrometer should be calibrated immediately prior to the determination of cadmium in test solution A or B and blank sample solution, using standard solutions with concentrations of the element and the zero sample according to Chapter 9. The concentration of cadmium in the test solution and the blank

sample solution is automatically calculated by a programme operating the spectrometer.

If the determined concentration of cadmium in the solution of the tested sample exceeds the range of the standard curve 1, calibration 2 should be performed and analysis should be conducted. The sample can also be diluted appropriately by making a diluted sample solution or through automated dilution using a sample feeder. Measure the absorption of the sample solution after dilution, read out the concentration of cadmium as in the case of a solution of the tested sample, and take into account the factor of dilution of the sample ( $k$ ) when calculating the determination result according to Chapter 12.

### 11. Checking mineralisation efficiency

Place 300  $\mu\text{l}$  of the intermediate standard solution III with a concentration of 0.50  $\mu\text{g/ml}$  according to Section 5.8 in each of the six filters according to Section 5.14 placed in 25 ml beakers, and allow to dry until the following day. Then prepare solutions for mineralisation efficiency testing, i.e. add 2 ml of nitric acid (V) according to Section 5.2 to each beaker and heat on a heating plate at a temperature of about 140°C until obtaining dry residue. Repeat the operation twice with 2 ml of nitric acid according to Section 5.2. Then add 2 ml of nitric acid (V) solution according to Section 5.3 to the beakers and leave for about 30 min. Then transfer their contents quantitatively with five or six portions of nitric acid according to Section 5.4 into a 10 ml flask and fill up to the mark with nitric acid according to Section 5.4 and mix. Measure 200  $\mu\text{l}$  of the obtained solutions into 10 ml flasks and fill up to the mark with a 0.1 mol/l nitric acid solution.

At the same time, prepare in 10 ml flasks the control solution from a clean filter and the reference solution by measuring into the flask 300  $\mu\text{l}$  of the intermediate standard solution III according to Section 5.8. Then dilute the solution and proceed as in the preparation of solutions for the mineralisation efficiency test.

After adopting the operating conditions of the spectrometer determined according to Chapter 8, it is necessary to measure twice the absorption of sample solutions for testing the efficiency of mineralisation, the control solution and the reference solution. Use a zero sample solution to zero the spectrometer. The mineralisation

efficiency ratio for cadmium ( $w_m$ ) will be calculated from the following formula:

$$w_m = \frac{C_d - C_o}{C_p}$$

where:

- $C_d$  – concentration of cadmium in the solution for mineralisation efficiency test, in micrograms per litre,
- $C_o$  – concentration of cadmium in the control solution, in micrograms per litre,
- $C_p$  – concentration of cadmium in the reference solution, in micrograms per litre.

Then calculate the average value of the metal mineralisation efficiency ratio  $w$  for cadmium as the arithmetic mean of the obtained  $w_m$  values. This factor should be  $1.00 \pm 0.05$ . Otherwise, use a different, more efficient way of mineralising the sample.

### 12. Calculation of the determination result

The concentration of cadmium and its inorganic compounds per cadmium ( $X$ ) in the tested air will be calculated in milligrams per cubic metre from the following formula:

$$X = \frac{(C - C_o) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_m \cdot 1000}$$

where:

- $C$  – concentration of cadmium in test solution A or B, in micrograms per litre,
- $C_o$  – concentration of cadmium in the blank sample solution, in micrograms per litre,
- $V_1$  – volume of the solution after mineralisation, in millilitres ( $V_1 = 10$  ml),
- $V$  – volume of air passed through the filter, in litres,
- $\bar{w}_m$  – recovery rate, mean value,
- $k$  – factor of dilution ( $k = 100$  or  $k = 50$ ).

## PIŚMIENNICTWO / REFERENCES

- Dobecki M.* (2012). Walidacja metod pomiarowych i szacowanie niepewności pomiaru czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy [Validation of measurement methods and estimation of uncertainty of measurement of chemical agents in the air at workstations]. *Med. Pr.* 63(6), 723–732.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/983 z 5 czerwca 2019 r. zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy. *Dz. Urz. UE L 164/23 z 20.06.2019* [Directive (EU) 2019/983 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work. *OJEU L 164/23*].
- GESTIS (2019). GESTIS Substance database. BG Institute for Occupational Safety Health. Sankt Augustin. Germany.
- HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2019). U.S. National Library of Medicine (NLM). Toxicology Data Network (TOXNET). USA.
- Patnaik P.* (2002). Handbook of inorganic chemicals. McGraw-Hill. New York.
- PN-EN ISO 21832:2020-10 – wersja angielska. Powietrze na stanowiskach pracy – Metale i metaloidy w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania dotyczące oceny procedur pomiarowych [Workplace air – Metals and metalloids in airborne particles – Requirements for evaluation of measuring procedures].
- PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady [Polish standard].
- PN-Z-04102-3:2013-10 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości kadmu i jego związków – Część 3: Oznaczenie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej [Polish standard].
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU 2018 poz. 1286 wraz z późn. zm. DzU 2020 poz. 61* [Polish legal act].
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EEG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 zwane rozporządzeniem GHS. *Dz. Urz. UE 353 z 31.12.2008 r.* [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. *OJEU L 353*].
- Sapota A., Daragó A., Jakubowski M.* (2019). Kadm i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Cd – frakcja wdychalna. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Cadmium and its inorganic compounds – as Cd – inhalable fraction. Documentation of proposed values of occupational exposure limits (OELs)] *Podst. Metod. Ocen. Srod. Pr.* 4(102), 5–41.
- Surgiewicz J.* (2011). Kadm i jego związki nieorganiczne [Cadmium and its inorganic compounds]. *Podst. Metod. Ocen. Srod. Pr.* 1(67), 123–128.