

JOLANTA SURGIEWICZ  
Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy  
00-701 Warszawa  
ul. Czerniakowska 16

# Kadm i jego związki nieorganiczne

## – metoda oznaczania

Numer CAS: 7440-43-9

---

**Słowa kluczowe:** kadm, związki kadmu, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

**Keywords:** cadmium, cadmium compounds, analytical method, occupational exposure.

Metoda polega na pobraniu kadmu i jego związków na filtr membranowy, mineralizacji filtra stężonym kwasem azotowym i oznaczeniu kadmu w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu acetylen-powietrze.

Oznaczalność metody wynosi 0,001 mg/m<sup>3</sup>.

### UWAGI WSTĘPNE

Kadm (Cd, liczba atomowa 48, względna masa atomowa 112,4) jest srebrzystobiałym metalem o niebieskawym odcieniu. Temperatura topnienia tego metalu wynosi 321,1 °C, a temperatura wrzenia 766,9 °C. Kadm tworzy związki na drugim stopniu utlenienia. Związki kadmu są w różnym stopniu rozpuszczalne w wodzie – od dobrze rozpuszczalnych (octan, chlorek i siarczan) do praktycznie nierozpuszczalnych (tlenek i siarczki, węglan).

Kadm i jego związki są stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Szacuje się, że na kadm i jego związki jest narażonych kilka tysięcy osób. Do grup największego ryzyka zalicza się pracowników zatrudnionych: w hutnictwie metali nieżelaznych, przy produkcji stopów, w przemyśle elektrotechnicznym i przy spawaniu oraz przy produkcji akumulatorów niklowo-kadmowych i pigmentów kadmowych.

Kadm i jego związki występujące na stanowiskach pracy są wchłaniane w układzie oddechowym. Kadm o większych stężeniach może powodować zapalenie górnych dróg oddechowych oskrzeli i płuc, a niekiedy także ciężki obrzęk płuc oraz zmiany zapalne błony śluzowej nosa i jej owrzodzenia, a nawet całkowitą utratę węchu. Długotrwałe narażenie na kadm i jego związki powoduje: zaburzenia czynności nerek, przewlekły nieżyt oskrzeli i rozedmę płuc oraz niedokrwistość.

Kadm i jego związki zostały uznane za kancerogenne dla ludzi i umieszczone przez ekspertów IARC w pierwszej grupie czynników o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym.

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla kadmu i jego związków nieorganicznych (pyłów i dymów) wynosi  $0,01 \text{ mg/m}^3$ . Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy, w grudniu 2010 r., przyjęła dwie wartości NDS dla kadmu i jego związków: oprócz wartości NDS dla „pyłów i dymów” – na obecnie obowiązującym poziomie stężeń, również wartość NDS dla „frakcji respirabilnej” wynoszącą  $0,002 \text{ mg/m}^3$ .

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania kadmu i jego związków podanej w normie PN-85/Z-04102/03.

U w a g a: pismem pochyłym przyjęto w podanej procedurze wariant oznaczania kadmu i jego związków po wprowadzeniu dodatkowej wartości NDS dla dymu i pyłu respirabilnego.

## PROCEDURA ANALITYCZNA

### 1. Zakres stosowania metody

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

Najmniejsze stężenie kadmu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi  $0,001 \text{ mg/m}^3$  (dla objętości powietrza 720 l).

### 2. Normy powołane

PN-C-84905:1998 „Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony”.

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

PN-91/Z-04030/06 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową”.

### 3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim kadmu lub/i jego związków – dymów i pyłu (całkowitego) oraz dymów, pyłu respirabilnego. Filtry po pobraniu próbki powietrza do oznaczania każdej z frakcji mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym. Kadm oznacza się w roztworze przygotowanym do analizy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

## 4. Wytyczne ogólne

### 4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną wodą w dalszej części procedury.

### 4.2. Naczynia laboratoryjne

Podczas analizy należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o  $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ , wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą wg punktu 4.1.

### 4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

### 4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności, które wymagają stosowania stężonych kwasów, należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawię działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do unieszkodliwienia uprawnionym instytucjom.

## 5. Odczynniki, roztwory i materiały

### 5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A zgodnie z zapisem w normie PN-C-84905:1998.

### 5.2. Kwas azotowy

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

### 5.3. Kwas azotowy, roztwór I

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

### 5.4. Kwas azotowy, roztwór II

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

### 5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy kadmu

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy kadmu do absorpcji atomowej o stężeniu  $1 \text{ mg/ml}$ .

### 5.6. Roztwór wzorcowy pośredni kadmu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 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  $10 \text{ } \mu\text{g/ml}$ .

Trwałość roztworu wynosi 14 dni.

### 5.7. Roztwory wzorcowe robocze kadmu

Stosować roztwory kadmu o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,07; 0,15; 0,30; 0,70 i 1,50. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć w mililitrach następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6.: 0,07; 0,15; 0,30; 0,70 i 1,50, dodać 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3., zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i wymieszać. W szóstej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej, przez odmierzenie 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3., uzupełnienie

zawartości kolby do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i wymieszanie. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

#### 5.8. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85  $\mu\text{m}$ .

### 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

#### 6.1. Pompa ssąca

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

#### 6.2. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, który jest wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania kadmu.

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

- długość fali 228,8 nm
- płomień powietrze-acetylen stechiometryczny.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru – natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny i obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

### 7. Pobieranie próbek powietrza

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

W miejscu pobierania próbki do oznaczania kadmu w *dymie i pyłe* przez umieszczony w oprawce filtr wg punktu 5.8. przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

*Próbki powietrza do oznaczania kadmu w dymie, pyłe respirabilnym należy pobierać w następujący sposób. W miejscu pobierania próbki przez filtr wg punktu 5.8. umieszczony w mikrocyklonie (jak przy pobieraniu pyłu respirabilnego zgodnie z zapisem w normie PN-91/Z-04030/06) przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości odpowiednim do stosowanego mikrocyklonu umożliwiającym prawidłową separację pyłu respirabilnego.*

### 8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych kadmu, przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać próbki zerowej.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych stężenia kadmu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania lub komputerowego zbierania danych analitycznych zgodnie z instrukcją do aparatu.

## 9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C do rozpuszczenia filtra i dalej ogrzewać do odparowania kwasu prawie do sucha. Następnie dodać do zlewki 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 4 ÷ 5 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4., aby uzyskać roztwór do badania.

*W identyczny sposób postępować z filtrem, na który pobrano próbkę powietrza do oznaczania kadmu w dymie, pyłe respirabilnym, uzyskując roztwór do badania A.*

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

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania, *roztworu do badania A* i roztworu do ślepej próbki, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej. Stężenie kadmu w roztworze do badania, *roztworze do badania A* i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej wg punktu 8.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania spektrofotometru zgodnie z instrukcją do aparatu. Bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania kadmu w roztworze do badania i *roztworze do badania A* oraz w roztworze do ślepej próby dokonać wzorcowania spektrofotometru, używając pięciu roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka wg punktu 5.7., stosując trzykrotny pomiar absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej wg punktu 5.7. Stężenie kadmu w roztworze do badania, *roztworze do badania A* i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

## 10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

$c$  – stężenie kadmu w roztworze do badania oraz *roztworze do badania A*, w mikrogramach na mililitr,

$c_0$  – stężenie kadmu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,

$V_1$  – objętość roztworu do badania, w mililitrach ( $V_1 = 10$  ml),

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

## INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażonego w lampę z katoda wnątkową do oznaczania kadmu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczanie ilościowego	0,02 µg/ml
– współczynnik korelacji	1,0000
– precyzja całkowita metody	5,2%
– niepewność całkowita metody	11,9%.

---

*JOLANTA SURGIEWICZ*

### **Cadmium and its compounds – a determination method**

#### **A b s t r a c t**

This method is based on stopping cadmium and its compounds on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Cadmium and its compounds in the solution are determined as cadmium with flame atomic absorption spectrometry.

The detection limit of determined cadmium in this method is 0.001 mg/m<sup>3</sup>.