

## Spurenbestimmung von Pb und Cd in Knochen — Vergleich von AAS und inverser Polarographie\*

Jürgen Simon<sup>1</sup> und Thomas Liese

Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie der Freien Univ. Berlin, Fabeckstr. 34/36, 1000 Berlin 33

### Trace Determination of Pb and Cd in Bones — Comparison of AAS and DPASV

**Summary.** The determination of Cd and Pb in human bones is used as an example to compare flameless AAS and DPASV. The results correspond with each other and it is shown that the influence of a strongly disturbing matrix can be reduced significantly if the decomposing procedure and the measuring parameters are selected suitably. This makes further steps of reprocessing unnecessary.

**Zusammenfassung.** Am Beispiel der Cd- und Pb-Bestimmung in menschlichen Knochen werden flammenlose AAS und DPASV verglichen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt, wie durch die Wahl des Aufschlusses und der Meßparameter der Einfluß einer stark störenden Matrix nahezu eliminiert werden kann, so daß weitere Aufarbeitungsschritte nicht erforderlich sind.

**Key words:** Best. von Schwermetallen, Cadmium und Blei in Knochen; Spektrometrie, Atomabsorption/Polarographie, inverse; Methodenvergleich

---

Biologische Fragestellungen erfordern immer häufiger eine hinreichend genaue Kenntnis der Spurenelementgehalte in verschiedenen Bereichen der belebten Natur, vor allem, wenn es darum geht, bestimmte Anreicherungen mit äußeren Einflüssen oder speziellen Krankheitsbildern in Zusammenhang zu bringen. Der Lösung solcher Aufgaben sind wegen der Interferenz der biologischen Matrix auf die jeweilige Bestimmungsmethode

ebenso wie durch die fast immer sehr große Zahl der erforderlichen Bestimmungen und die deshalb gebotene „Einfachheit“ der Analysenverfahren Grenzen gesetzt.

Aus dem größeren Zusammenhang herausgelöst soll hier über die Spurenbestimmung von Blei und Cadmium in menschlichen Knochen berichtet werden. Untersuchungsobjekt war jeweils der Rippenknochen, der einem Patienten bei der Operation eines Lungencarcinoms entfernt werden mußte. Zur Sicherstellung der Richtigkeit der Analysendaten wurden zwei voneinander unabhängige und in der Spurenanalyse bewährte Methoden, die flammenlose AAS und die DPASV angewendet und miteinander verglichen [1, 2]. Die biologische Matrix bewirkt bei der AAS Interferenzen wegen ihres hohen Calcium-Phosphatgehaltes [3] und bei der DPASV Schwierigkeiten, wenn die Aufschlußverfahren keine vollständige Mineralisierung erzielten oder wenn der zurückbleibende Säuregehalt so groß ist, daß er die Cd-Signale unterdrückt [4]. Optimale Erfolge wurden bei der Anwendung der nachfolgend angegebenen Aufschlußverfahren erreicht.

### Experimentelles

**Bestimmung mit der flammenlosen AAS.** Ein 70–600 mg schwerer Knochensplinter (Compacta) wurde in einem 50 ml Teflongefäß unter Zusatz von 4 ml HNO<sub>3</sub> (~ 65 %, suprapur) einem Druckaufschluß in der Tölg-Apparatur unterworfen (1 h bei Raumtemperatur, 1 h bei 70°C, 2 h bei 110°C, 2 h bei 130°C, Abkühlung über Nacht).

Unter Zugabe von zweimal 5 ml tridest. H<sub>2</sub>O wurde das Probenmaterial in ein verschließbares Gefäß überführt. Die Cadmium-Bestimmungen erfolgten nach der Methode der Standardaddition (injizierte Probenmenge 10 µl + jeweils 10 µl Standardlösung 1,0 ppb Cd) unter Verwendung der 228,8 nm Cd-Linie. (Trocknen: 110–120°C, Veraschen: 300–350°C, Atomisieren: 1200°C, Ausheizen: 2900°C). Blei wurde ebenfalls nach der Methode der Standardaddition bestimmt, die Lösung jedoch zuvor 1:10 verdünnt. (Injizierte Probenmenge 10 µl + 10 µl Standardlösung 5,0 ppb Pb). Verwendet wurde die Pb-Linie bei 217,0 gelegentlich auch die bei 283,3 nm.

\* Prof. Dr. Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet  
1 Korrespondenz-Anschrift

(Trocknen 110–120°C, Veraschen: 300–350°C, Atomisieren: 2000°C, Ausheizen: 2900°C.)

**Bestimmung mit der DPASV.** Ein 70–600 mg schwerer Knochen splitter (Compacta) wurde mit einem Gemisch aus 2 ml 65%iger HNO<sub>3</sub> und 2 ml 70%iger HClO<sub>4</sub> (beide suprapur) im Quarzkolben (25 ml) aufgeschlossen (im zunächst verschlossenen Kolben 8 h bei 70°C; anschließend wurde innerhalb von 8 h auf dem Sandbad bei 110–120°C auf ein Volumen von 1–1,5 ml eingengt). Mit tridest. H<sub>2</sub>O wurde die Probe auf 25 ml aufgefüllt. Wichtig war es, die Probe auf dem Sandbad nicht zur vollständigen Trockne einzudampfen, um Cd-Verluste zu vermeiden! Ins Meßgefäß wurden 5 ml dieser Lösung einpipettiert, die anschließend 10 min mit N<sub>2</sub> gespült wurde. (Der pH-Wert lag zwischen 0,5 und 1.) Die Cadmium-Elektrolyse benötigte 200–300 s bei einer Spannung von –1,2 V, die Oxidation erfolgte nach 30 s Ruhezeit im Spannungsbereich zwischen –1,2 gegen –0,7 V (Modulationsamplitude: 25 mV, Empfindlichkeit 0,5 oder 1,0 µA). Zur Eichung wurden jeweils ein bis zweimal 10 µl eines Cd-Standards von 0,5 ppm addiert. Entsprechend erfolgte die Blei-Elektrolyse während 20–30 s bei –1,0 V. Oxidiert wurde im Spannungsbereich zwischen –1,0 gegen –0,5 V (Modulationsamplitude: 25 mV, Empfindlichkeit je nach Bedarf zwischen 2 und 10 µA). Jeweils zweimal wurden 10 µl 20 bzw. 10 ppm Pb-Standard addiert.

**Geräte.** Pye Unicam AAS-System SP 9 mit Furnace und Autosampler, Computer und Video-Furnace Programmer.

PAR Polarograph 174 mit Kontrollgerät 315 und automatischer Elektrode 303.

## Ergebnisse

Das nur mit HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> im offenen Quarzkolben vollständig aufgeschlossene Material war zur Bestimmung vor allem von Cadmium mit der AAS ungeeignet, da HClO<sub>4</sub> in Verbindung mit der Ca/PO<sub>4</sub>-haltigen Matrix nicht zu beherrschende Interferenzen hervorruft, was eine sehr hohe Unsicherheit der Meßdaten nach sich zieht. Wegen der durch die Ca/PO<sub>4</sub>-Matrix allein verursachten Interferenzen erfolgte die Cd-Atomisierung bei der ungewöhnlich niedrigen Temperatur von 1200°C [5] an Proben, die dem o.a. Druckaufschluß unterworfen und somit HClO<sub>4</sub>-frei waren. Die nachfolgend angegebenen relativen Standardabweichungen der jeweiligen Einzelmessung kennzeichnen die Unsicherheiten, die sich bei der Anwendung der AAS bzw. der DPASV ergeben. Dieser methodisch bedingte Fehler resultiert aus der Bewertung von jeweils 50 Bestimmungen.

	RSD (%) bei AAS	RSD (%) bei DPASV
Pb	5	6
Cd	10	6

Bei der AAS bewegten sich die apparativ bestimmten Pb-Mengen im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 10 ppb, die Cd-Mengen im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 0,7 ppb.

Entsprechend waren die Konzentrationsbereiche bei der Bestimmung mit der DPASV für Pb 10–70 ppb, für Cd 0,05–0,4 ppb.

Durch ständiges Vermessen von „Blanks“ konnte sichergestellt werden, daß die angewendeten Aufschlußverfahren die Messungen praktisch nicht weiter verfälschten. Gelegentliche Cd-Einschleppungen wurden sicher erkannt, so daß sich geeignete Konsequenzen realisieren ließen (z. B. bestand bei Anwendung der DPASV auch die Füllung der Referenzelektrode aus suprapurer KCl-Lösung).

Um Knochen von insgesamt 66 Probanden zu analysieren, wurden nach jedem Verfahren (AAS bzw. DPASV) jeweils zwei Aufschlüsse durchgeführt, die wiederum je zweimal analysiert wurden. Die statistische Bewertung der Daten ergibt unabhängig vom jeweils angewendeten Verfahren die nachfolgend genannten relativen Standardabweichungen für die Einzelmessung:

bei Pb: ± 15 %  
und bei Cd: ± 30 %.

Der jetzt deutlich vergrößerte Fehler beruht auf Unzulänglichkeiten bei der Probennahme: es interessierte der jeweilige Elementgehalt in der Compacta der Knochen. Trotz sorgfältiger Auslese der Knochensplitter hafteten diesen stets geringe, nicht abtrennbare Mengen Spongiosa an. Bei der Einwaage von Frischknochen muß beachtet werden, daß die Spongiosa noch andere biologische Materie (Mark, Blut) enthält und somit der durchschnittliche Pb-Gehalt dort niedriger, der Cd-Gehalt jedoch erhöht ist. Ferner wird Pb bei der akuten oder subakuten Aufnahme bevorzugt in der Compacta deponiert [6].

Die gute Übereinstimmung der jeweiligen Mittelwerte aller vermessenen Proben zeigt, daß die Anwendung beider Methoden (AAS und DPASV) gerechtfertigt ist.

	AAS	DPASV	Mittl. Übereinstimmung
Mittlerer Gehalt an Pb	7,4 ppm	7,7 ppm	± 11 %
Mittlerer Gehalt an Cd	24,4 ppb	24,7 ppb	± 25 %

Da der Zeitbedarf der Cd-Elektrolyse bei der DPASV relativ hoch ist, wird man bei der Aufgabe, Cadmium in Knochen zu bestimmen, der Anwendung der AAS jedoch den Vorzug geben.

Die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren ermittelten individuellen Blei- bzw. Cadmium-Gehalte der Rippenknochen aller Probanden zeigen die Abb. 1

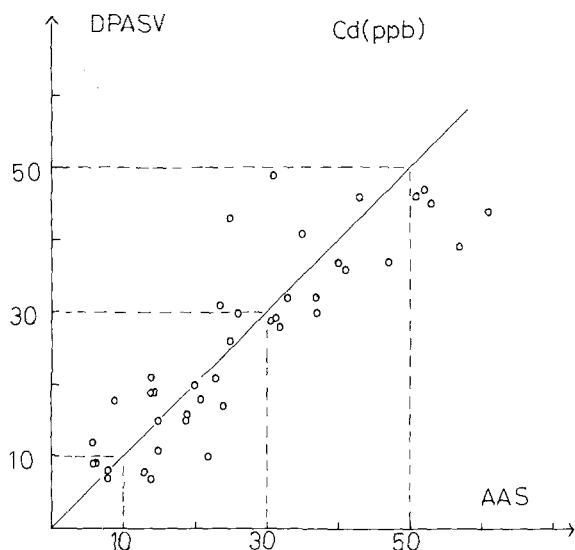


Abb. 1. Übereinstimmung der mit AAS und DPASV ermittelten Cd-Gehalte in Knochen

und 2. Im Prinzip kann die Langzeitbelastung eines Probanden durch Blei bei der Analyse seiner Knochen erkannt werden, da bei den normalerweise im ppm-Bereich liegenden Pb-Gehalten bereits Unterschiede ab 2 ppm analytisch erfaßt werden. Im Fall einer Cd-Belastung ist diese wegen des physiologisch bedingt im ppb-Bereich liegenden Cadmium-Gehaltes und der analytischen Möglichkeit, Unterschiede erst oberhalb von mindestens 10 ppb erfassen zu können, nur in Extremfällen möglich.

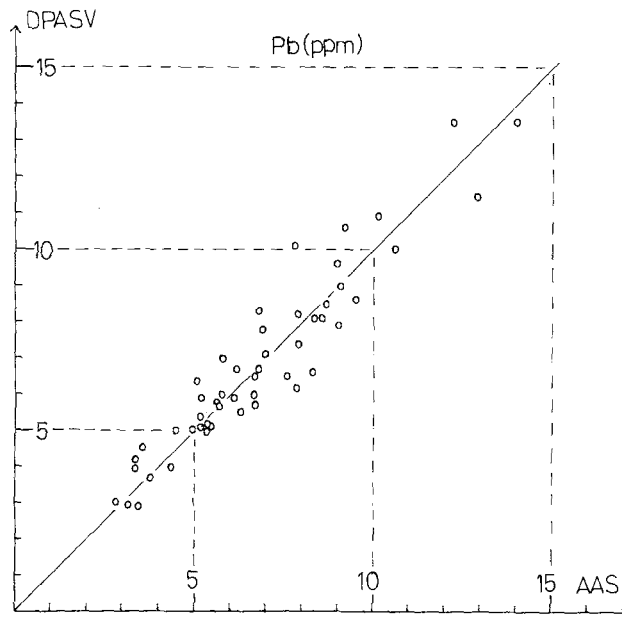


Abb. 2. Übereinstimmung der mit AAS und DPASV ermittelten Pb-Gehalte in Knochen

#### Literatur

1. Tölg, G.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **283**, 257–267 (1977)
2. Stoepler, M., Valenta, P., Nürnberg, H. W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **297**, 22–34 (1979)
3. Oelschläger, W., Lautenschläger, W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **287**, 28–36 (1977)
4. Oelschläger, W., Gilg, R.: *Landwirtschaftl. Forsch.* **22**, 218–228 (1969)
5. Ross, R. J., Gonzalez, J. G.: *Anal. Chim. Acta* **70**, 443 (1974)
6. Wenig, E., Börner, B.: *Arch. Toxikol.* **19**, 34–48 (1961)

Eingegangen am 6. Juni 1981