

mgr inż. DOROTA KONDEJ
dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Metale we frakcjach pyłu – metoda oznaczania

Numer CAS: 479-18-5

Słowa kluczowe: metale, frakcje pyłu, absorpcyjna spektrofotometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: metals, dust fractions, atomic absorption spectrometry, workplace air.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń: cynku, manganu, miedzi, niklu, ołowiu i żelaza we frakcjach pyłu o wymiarach cząstek: mniejszych od 0,25 μm , 0,25 ÷ 0,5 μm , 0,5 ÷ 1 μm , 1 ÷ 2,5 μm i większych od 2,5 μm , które są emitowane na przemysłowych stanowiskach pracy.

Metoda polega na wydzieleniu frakcji pyłu na filtrach PTFE umieszczonych w impaktorze kaskadowym. Filtry z osadzonymi frakcjami pyłu poddaje się wymywaniu z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego.

Poszczególne pierwiastki oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

UWAGI WSTĘPNE

Pyły emitowane na przemysłowych stanowiskach pracy zawierające metale i ich związki stanowią zagrożenie zarówno dla pracowników, jak i dla środowiska. Problemy zdrowotne związane z wdychaniem aerozoli zawierających metale mogą obejmować nie tylko zaburzenia funkcji układu oddechowego o niewielkim nasileniu, lecz także takie poważne choroby, jak: pylica, astma i wiele typów nowotworów.

Sz szczególnie istotnym parametrem jest wielkość cząstek pyłów zawierających metale i ich związki, wdychanych przez pracowników na stanowiskach pracy. Wielkość cząstek pyłów decyduje m.in. o miejscu ich depozycji w układzie oddechowym. Ponadto różna może być zawartość metali w poszczególnych frakcjach wymiarowych pyłu, a ich biodostępność wzrasta wraz ze zmniejszeniem wymiarów cząstek pyłu, w których są one zawarte.

Przedstawiono metodę oznaczania wybranych metali we frakcjach pyłów emitowanych na przemysłowych stanowiskach pracy, wydzielonych na filtrach PTFE z zastosowaniem impaktora kaskadowego.

PROCEDURA BADAWCZA

1. Zakres metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń: cynku, manganu, miedzi, niklu, ołowiu i żelaza we frakcjach pyłu o wymiarach cząstek: mniejszych od 0,25 μm , 0,25 ÷ 0,5 μm , 0,5 ÷ 1 μm , 1 ÷ 2,5 μm i większych od 2,5 μm . Oznaczanie przeprowadza się z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

2. Normy powołane

PN-Z-04008-07:2002 „Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

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

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez próbnik (impaktor kaskadowy), w którym następuje wydzielenie frakcji pyłu o zdefiniowanych zakresach wymiarów cząstek zawieszonych w zasysanym powietrzu, na filtrach PTFE umieszczonych na poszczególnych stopniach impaktora oraz na filtrze końcowym. Filtry z osadzonymi frakcjami pyłu poddaje się wmywaniu rozcieńczonym kwasem azotowym z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego. Poszczególne pierwiastki oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA):

- cynk, mangan, żelazo – metodą ASA z płomieniem powietrze-acetylen
- miedź, nikiel, ołów – metodą ASA z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana.

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. oraz wodę podwójnie destylowaną.

4.2. Naczynia laboratoryjne

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

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Argon sprężony

Stosować argon sprężony o stopniu czystości wg instrukcji do aparatu.

5.2. Acetylen rozpuszczony

Klasy czystości A wg zapisu w normie PN-C-84905: 1998.

5.3. Kwas azotowy

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór I

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

5.5. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.6. Środek powierzchniowo czynny

Stosować Triton X-100, cz.d.a.

5.7. Roztwory wzorcowe podstawowe pierwiastków

Stosować dostępne w handlu roztwory wzorcowe poszczególnych pierwiastków do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze poszczególnych pierwiastków

Stosować roztwory poszczególnych pierwiastków o następujących stężeniach w mikrogramach na mililitr:

- cynk: 0,1; 0,2; 0,5; 1
- mangan: 0,15; 0,3; 0,6; 1,8
- miedź: 0,008; 0,016; 0,032; 0,08
- nikiel: 0,008; 0,016; 0,04; 0,08
- ołów: 0,008; 0,016; 0,032; 0,064
- żelazo: 0,5; 1; 2; 5.

5.9. Filtry PTFE

Stosować filtry PTFE o wymiarach porów $0,5 \mu\text{m}$ oraz filtry o wymiarach porów $2 \mu\text{m}$.

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. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wielkości strumienia objętości powietrza zasysanego przez pompę, określonego wg punktu 7.

6.3. Próbnik

Stosować impaktor kaskadowy umożliwiający separację cząstek pyłu zawieszonych w zasysanym powietrzu i wydzielenie frakcji pyłu o wymiarach cząstek mniejszych od $0,25 \mu\text{m}$, z zakresów: $0,25 \div 0,5 \mu\text{m}$, $0,5 \div 1 \mu\text{m}$ i $1 \div 2,5 \mu\text{m}$, a także większych od $2,5 \mu\text{m}$.

6.4. Spektrofotometr I

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej z kuwetą grafitową i korekcją tła Zeemana, wyposażony w lampy z katodą wnątkową do oznaczania: miedzi, niklu i ołowiu.

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

- miedź:
 - długość fali 327,4 nm
 - objętość wstrzykiwanej próbki 10 μ l
 - temperatura atomizacji 2300 °C
 - czas atomizacji 2 s
- nikiel:
 - długość fali 232 nm
 - objętość wstrzykiwanej próbki 10 μ l
 - temperatura atomizacji 2400 °C
 - czas atomizacji 2 s
- ołów:
 - długość fali 283,3 nm
 - objętość wstrzykiwanej próbki 10 μ l
 - temperatura atomizacji 2100 °C
 - czas atomizacji 2 s.

Pozostałe parametry pracy: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, przepływy argonu, szczegółowy program temperaturowy pracy kuwety (z uwzględnieniem powyższych wymagań), należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu i zaleceń producenta.

6.5. Spektrofotometr II

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampy z katodą wnekową do oznaczania: cynku, manganu i żelaza.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania poszczególnych pierwiastków należy przyjąć następujące parametry pracy aparatu:

- cynk:
 - długość fali 213,9 nm
- mangan:
 - długość fali 279,5 nm
- żelazo:
 - długość fali 248,3 nm.

Pozostałe optymalne parametry pracy: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny oraz przepływ objętości powietrza i acetyleny, należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza w celu oznaczania metali we frakcjach pyłu należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07:2002.

W miejscu pobierania próbki przez próbnik wg punktu 6.3. przepuścić odpowiednią objętość badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości odpowiednim dla stosowanego próbnika, umożliwiającym prawidłową separację cząstek pyłu zawieszonych w badanym powietrzu na frakcje wymiarowe.

Do zbierania frakcji pyłu o wymiarach cząstek z zakresów: 0,25 ÷ 0,5 μ m, 0,5 ÷ 1 μ m, 1 ÷ 2,5 μ m i większych od 2,5 μ m, stosować filtry PTFE o wymiarach porów 0,5 μ m, które są umieszczone

na poszczególnych stopniach próbnika. Do zbierania frakcji pyłu o wymiarach cząstek mniejszych od 0,25 μm należy stosować filtr PTFE o wymiarach porów 2 μm umieszczony w próbniku jako filtr końcowy.

8. Wzorcowanie spektrofotometrów

Bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania danego pierwiastka w roztworze badanej próbki należy dokonać wzorcowania spektrofotometru, używając czterech roztworów wzorcowych o stężeniach tego pierwiastka wg punktu 5.8.

Do zerowania wskazań spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.5.

W przypadku gdy spektrofotometr wg punktu 6.4. umożliwia wykonanie wzorcowania z jednego roztworu wzorcowego, należy użyć roztworu wzorcowego o stężeniu:

- miedź 0,040 $\mu\text{g/ml}$
- nikiel 0,040 $\mu\text{g/ml}$
- ołów 0,040 $\mu\text{g/ml}$.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr PTFE, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w naczyniu polipropylenowym z zamknięciem, dodać 3 ml mieszaniny kwasu azotowego wg punktu 5.3 i wody dwukrotnie destylowanej w proporcjach objętościowych 1: 2 oraz 3 μl środka powierzchniowo czynnego wg punktu 5.6. Zamknięte naczynie umieścić w płuczce ultradźwiękowej na 30 min. Roztwór z nad filtra zlać do kolby o pojemności 25 ml. Operację powtórzyć z użyciem 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.4. Następnie do naczynia dodać 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.5. i przenieść ilościowo do kolby. Zawartość kolby uzupełnić do kreski rozcieńczonym kwasem azotowym wg punktu 5.5, uzyskując roztwór badanej próbki.

U w a g a

Jeżeli zachodzi potrzeba oznaczania danej substancji poza zakresem stężeń krzywej wzorcowej, należy roztwór rozcieńczyć i odpowiednią krotność rozcieńczenia uwzględnić w końcowych obliczeniach.

Jednocześnie z przygotowaniem roztworów próbek zawierających odpowiednie frakcje pyłu należy sporządzić w identyczny sposób roztwory odniesienia po wymywaniu, wykorzystując czysty, nieużywany filtr PTFE o wymiarach porów 0,5 μm oraz filtr PTFE o wymiarach porów 2 μm . Następnie należy przygotować, jak podano wcześniej, roztwory odniesienia dla każdego oznaczanego pierwiastka.

W celu oznaczania: miedzi, niklu i ołowiu, należy wykonać dla każdego z metali wzorcowanie spektrofotometru I wg punktu 8., a następnie wstrzyknąć dwukrotnie określony roztwór badanej próbki i odpowiedniej próbki odniesienia. Stężenie oznaczanego pierwiastka w badanej próbce i próbce odniesienia jest podawane automatycznie.

W celu oznaczania: cynku, manganu i żelaza, należy wykonać dla każdego z nich wzorcowanie spektrofotometru II wg punktu 8., a następnie podać do palnika spektrofotometru roztwór

badanej próbki i odpowiedniej próbki odniesienia. Stężenie oznaczanego pierwiastka w badanej próbce i próbce odniesienia jest podawane automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie metalu (X) w badanej frakcji pyłu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- c – stężenie oznaczanego pierwiastka w roztworze badanej próbki, w mikrogramach na mililitr,
- c_0 – stężenie oznaczanego pierwiastka w roztworze próbki odniesienia, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu badanej próbki, w mililitrach ($V_1 = 25$ ml),
- V – objętość powietrza zassanego do próbnika, w litrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując:

- impaktor kaskadowy Sioutas Personal Cascade Impactor Sampler firm (SKC Inc. USA) zapewniający separację cząstek pyłu zawieszonych w zasysanym powietrzu na frakcje o wymiarach cząstek: mniejszych od $0,25 \mu\text{m}$, z zakresów $0,25 \div 0,5 \mu\text{m}$, $0,5 \div 1 \mu\text{m}$, $1 \div 2,5 \mu\text{m}$ oraz większych od $2,5 \mu\text{m}$, przy strumieniu objętości powietrza 9 l/min
- filtry PTFE o wymiarach porów $2 \mu\text{m}$ i średnicy krążka 37 mm (SKC Inc. USA)
- filtry PTFE o wymiarach porów $0,5 \mu\text{m}$ i średnicy krążka 25 mm (SKC Inc. USA)
- spektrofotometr SpectrAA 880 firmy Varian z kuwetą grafitową i korekcją tła Zeemana wyposażony w lampy z katodą wnękową do oznaczania: niklu, miedzi oraz ołowiu
- spektrofotometr Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażony w lampy z katodą wnękową do oznaczania: cynku, manganu i żelaza.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano w badanym zakresie stężeń poszczególnych metali następujące wartości współczynników odzysku w z filtrów PTFE o wymiarach porów $0,5 \mu\text{m}$:

- cynk $w \geq 97\%$
- mangan $w \geq 96,1\%$
- miedź $w \geq 97,1\%$
- nikiel $w \geq 97,1\%$
- ołów $w \geq 95,3\%$
- żelazo $w \geq 98\%$

oraz filtrów PTFE o wymiarach porów $2 \mu\text{m}$:

- cynk $w \geq 98,2\%$
- mangan $w \geq 97,1\%$

- miedź $w \geq 98,2\%$
- nikiel $w \geq 96,9\%$
- ołów $w \geq 95,2\%$
- żelazo $w \geq 97\%$.

Najmniejsze stężenia metali, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza przy zastosowaniu wymienionego impaktora kaskadowego (objętość powietrza 14 400 l) i wykonania oznaczania opisanego w niniejszej procedurze, wynoszą:

- cynk $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- mangan $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- miedź $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- nikiel $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ołów $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- żelazo $0,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

DOROTA KONDEJ, EWA GAWĘDA

Determining metals in dust fractions - a determination method

A b s t r a c t

This method is used to determine the concentrations of zinc, manganese, copper, nickel, lead and iron in the dust fractions with dimensions smaller than 0.25 microns, 0.25 ÷ 0.5 micron, 0.5 ÷ 1 micron, 1 ÷ 2.5 microns and larger than 2.5 microns emitted at industrial workplaces. The method is based on separation of dust fractions on PTFE filters placed in a cascade impactor. The samples are extracted with diluted nitric acid with an addition of a surface active agent.

Concentrations of metals are determined with atomic absorption spectrometry.