

Dorota Kondej, Ewa Gawęda

**POMIARY STĘŻEŃ METALI
WE FRAKCJACH PYŁÓW EMITOWANYCH
W PROCESACH OBRÓBK
MATERIAŁÓW METALOWYCH**



Warszawa 2010

Opracowano i wydano w ramach I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowywanego w latach 2008-2010 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.
Główny Koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

mgr inż. Dorota Kondej, dr Ewa Gawęda – Zakład Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2010

ISBN 978-83-7373-097-7



Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (48-22) 623 36 98, fax (48-22) 623 36 93, www.ciop.pl

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Frakcje pyłów – definicje	6
3. Pobieranie próbek powietrza i separacja na frakcje	9
4. Materiały metalowe najczęściej poddawane obróbce	11
5. Przygotowanie próbek powietrza do oznaczania metali	12
6. Normatywy higieniczne	15
7. Stężenia metali we frakcjach pyłu emitowanych na stanowiskach obróbki materiałów metalowych – wyniki badań	18
8. Podsumowanie	22
9. Piśmiennictwo	23
Załącznik	25

1. Wprowadzenie

Zgodnie z danymi Głównego Urzędu Statystycznego ponad 383 tys. pracowników jest zatrudnionych w Polsce przy produkcji materiałów oraz wyrobów z metali i ich stopów [Rocznik, 2009]. Pracownicy zatrudnieni na stanowiskach obróbki materiałów metalowych często są narażeni na wdychanie pyłów, których szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka jest zależny zarówno od składu chemicznego, jak i od wymiarów cząstek tego pyłu. Na stanowiskach obróbki np. elementów stalowych pracownicy mogą być narażeni na wdychanie pyłów zawierających żelazo, miedź, nikiel, mangan, magnez i wiele innych pierwiastków stanowiących dodatki stopowe. Podczas obróbki detali wykonanych z mosiądzu pracownicy mogą być narażeni na wdychanie pyłów zawierających miedź, cynk, cynę, ołów, żelazo, mangan itd. Różnorodność materiałów metalowych poddawanych obróbce jest ogromna, a w związku z tym wyszczególnienie wszystkich czynników chemicznych, na które mogą być narażeni pracownicy na stanowiskach ich obróbki, jest trudne.

Szczególnie istotnym parametrem jest wymiar cząstek pyłu zawierających metale i ich związki, wdychanych przez pracowników. Badania wskazują, że drobne cząstki pyłów emitowane podczas obróbki materiałów metalowych pozostają zawieszane w powietrzu przez długi czas. Wynikiem przewlekłego narażenia inhalacyjnego na pyły zawierające metale i ich związki może być zaburzenie funkcji układu oddechowego pracowników. Wielkość cząstek pyłów decyduje m.in. o miejscu ich depozycji w układzie oddechowym. Ponadto zawartość metali w poszczególnych frakcjach pyłu może być różna, a ich biodostępność wzrasta wraz ze zmniejszeniem wymiarów cząstek pyłu, w których są zawarte. Z tego względu niezwykle ważne są wszelkie informacje dotyczące zawartości metali we frakcjach pyłu, które mogą przedostawać się do poszczególnych części układu oddechowego, a szczególnie do obszaru wymiany gazowej płuc.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono zagadnienia związane z pomiarami stężeń metali we frakcjach pyłów emitowanych w procesach obróbki materiałów metalowych. Dokonano przeglądu definicji frakcji pyłów używanych w dziedzinie badań środowiska pracy oraz zaprezentowano szeroki wachlarz próbników umożliwiających pobieranie frakcji pyłów o różnych zakresach wymiarów cząstek. Po-

nadto dokonano przeglądu metod przygotowania próbek do oznaczania metali z uwzględnieniem sposobu pobierania próbek na różnego rodzaju filtry i stosowanej metody instrumentalnej. Przedstawiono również wyniki badań zawartości metali we frakcjach pyłów emitowanych w wybranych procesach obróbki materiałów metalowych. Prezentowany materiał został przygotowany na podstawie przeglądu literatury oraz analizy wyników badań laboratoryjnych i wyników pomiarów przeprowadzonych na kilkudziesięciu stanowiskach pracy w zakładach wykonujących obróbkę materiałów metalowych.

Opracowanie przeznaczone jest dla laboratoriów wykonujących pomiary zanieczyszczeń powietrza w środowisku pracy, Państwowej Inspekcji Sanitarnej, Państwowej Inspekcji Pracy, oraz dla osób odpowiedzialnych za bezpieczeństwo i higienę pracy w przedsiębiorstwach.

2. Frakcje pyłów – definicje

Na podstawie licznych badań naukowych dowiedziono, że toksyczność pyłów metali zależy m.in. od rozkładu wymiarów cząstek pyłu oraz od ich składu chemicznego [Nordberg *et al.*, 2007]. Do oceny wielkości narażenia na metale i ich związki zawarte we frakcjach pyłów emitowanych w procesach obróbki metali konieczne jest więc pobranie próbek powietrza na stanowiskach pracy z uwzględnieniem separacji pyłu na poszczególne frakcje, a następnie przeprowadzenie analizy chemicznej w celu określenia stężenia poszczególnych metali w pobranych próbkach. W literaturze jest opisanych wiele metod pobierania próbek oraz próbników dostępnych również w Polsce, których zasada działania, ale również zakresy wymiarów wydzielanych frakcji oraz ich definicje, mogą być różne.

W obowiązującym aktualnie w Polsce rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy z dnia 29 listopada 2002 r. [Rozporządzenie, 2002] zdefiniowane jest pojęcie pyłu całkowitego oraz pyłu respirabilnego jako:

- **pył całkowity** – zbiór wszystkich cząstek otoczonych powietrzem w określonej objętości powietrza
- **pył respirabilny** – zbiór cząstek przechodzących przez selektor wstępny o charakterystyce przepuszczalności według wymiarów cząstek opisanej logarytmiczno-normalną funkcją prawdopodobieństwa, ze średnią wartością średnicy aerodynamicznej $3,5 \pm 0,3$ mm i z geometrycznym odchyleniem standardowym $1,5 \pm 0,1$.

W badaniach środowiska pracy są stosowane m. in. takie próbniki, które umożliwiają pobranie frakcji wdychanej, tchawicznej i respirabilnej. Podział na te frakcje jest ściśle związany z wymiarami cząstek, które ulegają depozycji w różnych częściach układu oddechowego [Vincent, 2005; Kenny, 2000]. Definiuje się je następująco [EN 481:1993; ISO 7708:1995]:

- **frakcja wdychana** (ang. *inhalable*) – udział masowy wszystkich cząstek zawieszonych, wdychanych przez nos i usta; zawartość procentowa E_w cząstek zawieszonych o średnicy aerodynamicznej d_a [μm], jaką należy pobrać wynika ze wzoru $E_w = 50[1 + \exp(-0,06d_a)]$
- **frakcja tchawiczna** (ang. *thoracic*) – udział masowy cząstek frakcji wdychanych wnikaających poza krtań; zawartość procentowa E_t frakcji wdychanej o średnicy aerodynamicznej d_a [μm] jaką należy pobrać wynika ze skumulowanego rozkładu normalnego o wartości mediany $11,64$ μm i geometrycznego odchylenia standardowego $1,5$
- **frakcja respirabilna** (ang. *respirable*) – udział masowy cząstek frakcji wdychanych docierających (wnikaających) aż do bezrzęskowych dróg oddechowych; zawartość procentowa E_r frakcji wdychanej, jaką należy pobrać przy średnicy aerodynamicznej d_a [μm], wynika ze skumulowanego rozkładu logarytmiczno-normalnego o wartości mediany $4,25$ μm i geometrycznego odchylenia standardowego $1,5$.

Ponadto w badaniach pyłów występujących na stanowiskach pracy wykorzystuje się próbniki stosowane w badaniach środowiska zewnętrznego i środowiska wewnętrznego, umożliwiające wydzielenie frakcji PM_{10} , frakcji $\text{PM}_{2,5}$ lub frakcji PM_1 [US EPA, 2004]. Są one określane w dwojaki sposób:

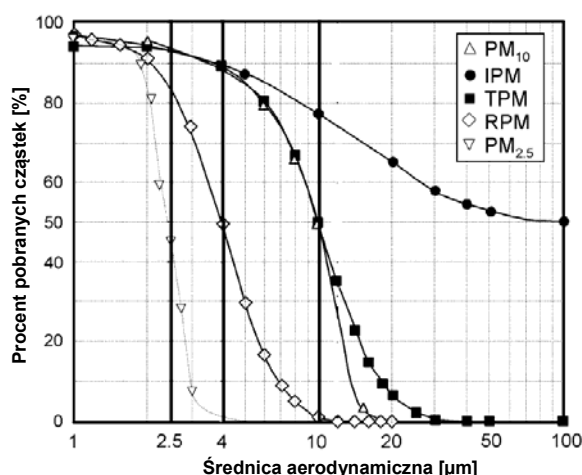
- **frakcja PM_{10}** – frakcja zawierająca cząstki o średnicy do 10 μm pobierane z 50% skutecznością z użyciem przyrządów do pobierania frakcji PM_{10} lub często jako frakcja zawierająca cząstki o średnicy aerodynamicznej równej lub mniejszej niż 10 μm

- **frakcja PM_{2,5}** – frakcja zawierająca cząstki o średnicy do 2,5 μm pobierane z 50% skutecznością z użyciem przyrządów do pobierania frakcji PM_{2,5} lub jako frakcja zawierająca cząstki o średnicy aerodynamicznej równej lub mniejszej niż 2,5 μm
- **frakcja PM₁** – frakcja zawierająca cząstki o średnicy do 1,0 μm pobierane z 50% skutecznością z użyciem przyrządów do pobierania frakcji PM₁ lub jako frakcja zawierająca cząstki o średnicy aerodynamicznej równej lub mniejszej niż 1,0 μm.

W badaniach aerozoli stosuje się również podział cząstek zawieszonych w powietrzu dokonany na podstawie górnych wymiarów granicznych frakcji oraz właściwości cząstek (m.in. depozycja i retencja w drogach oddechowych, efekty zdrowotne obserwowane w badaniach epidemiologicznych), w którym wyróżnia się [Schwela *et al.*, 2002; Sarnat *et al.*, 2003]:

- **cząstki grube** (ang. *coarse particles*) – o średnicy aerodynamicznej d_a z zakresu $2,5 \mu\text{m} < d_a \leq 10 \mu\text{m}$
- **cząstki drobne** (ang. *fine particles*) – o średnicy aerodynamicznej d_a z zakresu $0,1 \mu\text{m} < d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$
- **cząstki bardzo drobne** (ang. *ultrafine particles*) – o średnicy aerodynamicznej $d_a \leq 0,1 \mu\text{m}$.

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe rozkładu frakcji wdychanej (IPM), tchawicznej (TPM), respirabilnej (RPM), PM₁₀ i PM_{2,5} obrazujące zakresy omawianych frakcji.



Rys. 1. Rozkłady wymiarów frakcji wdychanej (IPM), tchawicznej (TPM), respirabilnej (RPM), PM₁₀ i PM_{2,5} [US EPA, 2004]

3. Pobieranie próbek powietrza i separacja na frakcje

Strategia i zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy oraz interpretacja wyników pomiarów są określone w normie PN-Z-04008-7 [PN-Z-04008-7:2002], zgodnie z którą próbki można pobierać w sposób stacjonarny lub stosując dozymetrię indywidualną. Najbardziej wiarygodne wyniki uzyskuje się za pomocą dozymetrii indywidualnej, gdyż zastosowanie umieszczonego na pracowniku dozymetru (pompka z próbnikiem) gwarantuje, że próbka jest pobierana w strefie oddychania pracownika bez względu na charakter jego pracy i wykonywane czynności [Gromiec, 2004]. Stacjonarne pobieranie próbek powinno być stosowane jedynie wówczas, gdy pracownik przez cały czas trwania zmiany roboczej wykonuje czynności zawodowe w jednym miejscu i charakter tych czynności jest w miarę jednorodny.

Zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej podanymi w tej normie próbki powietrza powinny być pobierane w sposób ciągły, przez okres równy co najmniej 75% czasu trwania zmiany roboczej. W tym okresie należy pobrać kolejno od 1 do 5 próbek powietrza.

W celu pobrania próbki powietrza zawierającej określoną frakcję pyłu konieczne jest zastosowanie odpowiedniego próbnika umożliwiającego separację pyłu zawieszonego w powietrzu na stanowisku pracy na odpowiednie frakcje. Pobieranie frakcji pyłów polega na zassaniu zapyłonego powietrza ze znanym strumieniem objętości w określonym czasie i wydzieleniu odpowiedniej frakcji pyłu na filtrze, umieszczonym zwykle w górnej części cyklonu lub na odpowiednich stopniach impaktora.

W tabeli 1 przedstawiono, w porządku alfabetycznym, wybrane próbki umożliwiające wydzielenie różnych frakcji pyłów. Podano ich nazwy angielskie, ponieważ przede wszystkim te są używane. W tabeli zestawiono również podstawowe informacje dotyczące wydzielanych frakcji, wymaganego strumienia objętości powietrza (tzw. 50% punkt odcięcia, tj. wartość średnicy aerodynamicznej cząstek, które zatrzymywane są w danym próbniku z 50% skutecznością) oraz średnice filtrów, na których osadzane są cząstki pyłów.

Tabela 1. Próbki umożliwiające wydzielenie frakcji pyłów zgodnie z ich zakresami

Lp.	Nazwa próbnika	Frakcja	Strumień objętości [dm ³ /min.]	50% punkt odcięcia [μm]	Średnica filtra [mm]
1.	CAVI (Cascade Virtual Impactor)	PM ₁₀	12,5	10	37
		PM _{2,5}		2,5	
		PM ₁		1	
2.	CIS (Conical Inhalable Sampler)	PM ₁₀ /tchawiczna	3,5	10	37
		PM _{2,5}		2,5	
		respirabilna		4	
3.	Dorr-Oliver Cyclone	respirabilna	1,7	4	37
4.	GS-3 Cyclone	respirabilna	3,7	3,5	25
			2,75	4	37
5.	IOM Personal Sampler	wdychana	2	100	25
		respirabilna	2	4	
6.	Parallel Particle Impactor	respirabilna lub tchawiczna	2	4	37
			2	10	
7.	PCIS (Personal Sioutas Cascade Impactor)	2,5-10	9	2,5	25
		1,0-2,5		1,0	
		0,5-1,0		0,5	
		0,25-0,5		0,25	
		<0,25		0,25	37
8.	PEM (Personal Environmental Monitor)	PM _{2,5}	2	2,5	37
			4		
			10		
		PM ₁₀	2	10	
			4		
			10		
9.	RespiCon	respirabilna tchawiczna wdychana	3,11	4	37
				10	
				100	
10.	SKC Aluminum Cyclone	respirabilna	2,8	3,5	25
			2,5	4	37
11.	SKC Plastic Cyclone	respirabilna	2,2	4	25
					37

4. Materiały metalowe najczęściej poddawane obróbce

Pracownicy zatrudnieni na stanowiskach obróbki materiałów metalowych są narażeni na wdychanie pyłów zawierających różne, w zależności od składu obrabianego materiału, metale i ich związki. Obróbce poddawane są najczęściej brązy, mosiądze, stale, stopy aluminium (stopy glinu), żelazo (stopy cynku i glinu) oraz żeliwo. Poniżej przedstawiono skład chemiczny najczęściej stosowanych materiałów metalowych:

- **brązy** – stopy miedzi, w których głównym składnikiem stopowym jest cyna, glin, krzem, beryl, ołów lub inne (z wyjątkiem cynku i niklu) w ilości co najmniej 2%. W zależności od nazwy głównego składnika stopowego wyróżnia się brązy cynowe, aluminiowe, krzemowe, berylowe, niklowe, manganowe, ołowiowe itp.
- **mosiądze** – stopy miedzi, w których głównym składnikiem stopowym jest cynk i jego zawartość jest większa od 2%. W celu podwyższenia własności wytrzymałościowych do mosiądzu wprowadza się jeszcze inne składniki stopowe, np. glin, cynę, krzem, mangan, nikiel, ołów, żelazo
- **stale** – stopy żelaza z węglem, krzemem, manganem, siarką i fosforem, a często również z innymi pierwiastkami wprowadzanymi w celu otrzymania żądanych własności mechanicznych lub technologicznych, elektrycznych, magnetycznych, chemicznych i innych. Rozróżnia się stale węglowe i stopowe. Stale węglowe zawierają, poza węglem, tylko pierwiastki pochodzące z przerobu hutniczego, takie jak: krzem do ok. 0,4%, mangan do ok. 0,8%, siarkę do ok. 0,1%, fosfor do ok. 0,1%. Stale stopowe zawierają oprócz pierwiastków pochodzących z przerobu hutniczego pierwiastki wprowadzone celowo, takie jak: nikiel, chrom, wolfram, molibden, wanad, mangan (powyżej 0,8%), krzem (powyżej 0,4%), kobalt, glin, miedź, tytan, bor
- **stopy aluminium** (stopy glinu) – w stopach tych (z wyjątkiem nielicznych, w których znajduje się znacząca ilość krzemu – nawet do 20%), jest na ogół ponad 90% glinu. Inne metale stanowiące dodatki stopowe to np.: miedź, magnez, mangan, nikiel, cynk, żelazo

- **znale** (ZnAl) – stopy cynku i glinu (do 30%), miedzi (do 3,5%) i magnezu (setne procenta). Obecność innych metali (np. ołowiu, cyny, kadmu jako przypadkowych zanieczyszczeń) przyspiesza proces starzenia stopu i wpływa na obniżenie jego własności mechanicznych
- **żeliwo** – stop odlewniczy żelaza z węglem (zwykle od ok. 2,0 do 3,8% węgla), krzemem, manganem, siarką, fosforem i innymi pierwiastkami. Ze względu na skład chemiczny rozróżnia się żeliwo węglowe i żeliwo stopowe. Żeliwo węglowe zawiera około: 3 – do 3,5% węgla, do 3% krzemu, do 0,7% manganu, do 1% fosforu i do 0,12% siarki. Żeliwa stopowe, oprócz wymienionych składników, zawierają takie dodatki stopowe jak: nikiel, chrom, molibden, glin, miedź, kobalt oraz zwiększone ilości krzemu i manganu.

5. Przygotowanie próbek powietrza do oznaczania metali

Przy pobieraniu próbki powietrza w sposób umożliwiający separację cząstek o różnych wymiarach, należy mieć też możliwość oznaczenia zawartości określonych metali w poszczególnych frakcjach. Jednak aby oznaczyć dany metal z zastosowaniem wybranej techniki instrumentalnej, trzeba uwzględnić odpowiedni sposób przygotowania roztworu próbki do oznaczania. Korzystne jest zastosowanie takiego sposobu, który byłby uniwersalny w odniesieniu do wielu metali i umożliwił oznaczanie kilku metali z jednej próbki powietrza – w tym przypadku w jednej frakcji pyłu.

Stosowane w Polsce znormalizowane metody oznaczania stężeń różnych metali i/lub ich związków w powietrzu na stanowiskach pracy dotyczą zwykle pojedynczych metali. W metodach oznaczania większości metali występujących w procesach przemysłowych (ołów, kadm, nikiel, miedź, glin, srebro, antymon, chrom, cynk, żelazo i in.) do pobierania próbek powietrza na ogół zaleca się stosowanie nitrocelulozowych filtrów membranowych o średnicy porów 0,8 μm (ewentualnie 1,5 μm). W stacjonarnym pobieraniu próbek strumień objętości zasysanego po-

wietrza wynosi na ogół do 20 l/min, a z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej – 2 l/min lub mniej.

Pobraną na filtr membranowy próbkę mineralizuje się zwykle na gorąco (najczęściej ogrzewając na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C), przy użyciu kwasów nieorganicznych. Do mineralizacji próbki stosuje się stężony kwas azotowy, a także: siarkowy, chlorowodorowy, fluorowodorowy oraz mieszaniny tych kwasów. W niektórych przypadkach należy użyć kwasów rozcieńczonych. W większości metod podanych w Polskich Normach do mineralizacji próbki zaleca się zastosowanie stężonego kwasu azotowego, a następnie do przygotowania roztworu analizowanej próbki rozcieńczonego kwasu azotowego, ale np. w przypadku oznaczania kobaltu należy użyć do mineralizacji próbki wody królewskiej. Z kolei próbki zawierające cynę mineralizuje się w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego. Jednak nawet wtedy, gdy mineralizację prowadzi się z zastosowaniem kwasu azotowego, a roztwór analitu jest roztworem rozcieńczonego kwasu azotowego, sposób jego przygotowania w poszczególnych metodach znormalizowanych nie jest identyczny. Dlatego stosując metody podane w Polskich Normach nie można na ogół oznaczać więcej niż jednego metalu z jednej próbki powietrza. Poszczególne metale oznacza się w przygotowanym roztworze z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem acetylen-powietrze lub rzadziej z płomieniem acetylen-podtlenek azotu, również metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetwą grafitową (np. beryl, pentatlenek wanadu). W starszych Polskich Normach oznaczanie niektórych metali przeprowadza się też metodą spektrofotometrii konwencjonalnej, w widzialnym zakresie światła lub w nadfiolecie.

Oznaczenie wielu metali z jednej próbki powietrza umożliwiała opracowana w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym metoda oznaczania 16 metali i metaloidów oraz ich związków w powietrzu na stanowiskach pracy [Gawęda, 2007]. Metoda ta obejmuje oznaczanie takich substancji, jak: ołów, miedź, nikiel, arsen, selen, kadm, żelazo, chrom, srebro, antymon, mangan i glinu oraz ich związki, a także tlenków: cynku, wapnia i magnezu (oznaczane odpowiednio jako cynk, wapń i magnez) i pentatlenku wanadu. Próbkę powietrza są pobierane z użyciem filtrów membranowych o wymiarach porów 0,85 µm i średnicy 37 mm, ze strumieniem objętości zasysanego powietrza do 2 l/min. W tej metodzie oznaczania zaproponowano następujący sposób przygotowania do oznaczania roztworu próbki. Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce teflonowej o pojemności 100 ml, dodać 3 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C, aż

filtr się rozpuści i dalej ogrzewać aż do odparowania kwasu prawie do sucha. Ponownie dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego i ogrzewać aż do odparowania kwasu. Następnie dodać do zlewki 4 ml 1 mol/l roztworu kwasu azotowego i pozostawić na około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 2÷3 porcjami 0,1 mol/l kwasu azotowego do kolby o pojemności 25 ml i uzupełnić do kreski 0,1 mol/l kwasem azotowym, uzyskując roztwór zmineralizowanej próbki. Zaproponowany sposób mineralizacji z zastosowaniem kwasu azotowego może nie być dostatecznie skuteczny w przypadku obecności w badanym powietrzu niektórych związków ołowiu, antymonu, srebra i selenu, ponieważ nie uzyskuje się wówczas przezroczystego, klarownego roztworu zmineralizowanych próbek. Należy wówczas zastosować inny, bardziej efektywny sposób mineralizacji, np. z dodatkiem kwasu chlorowodorowego. Po powtórzeniu operacji z kwasem azotowym, do próbki dodaje się 1 ml stężonego kwasu chlorowodorowego, ogrzewa roztwór przez kilka minut w temperaturze 140 °C i po ostudzeniu zawartość zlewki przenosi się do kolb pomiarowych o pojemności 25 ml. Dalej należy postępować w identyczny sposób jak w przypadku mineralizacji z samym kwasem azotowym. Poszczególne metale oznacza się w przygotowanym roztworze z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej: w płomieniu powietrze-acetylen – chrom, cynk, wapń, magnez, żelazo, mangan oraz z kusetą grafitową (wersja bezpłomieniowa) – ołów, kadm, nikiel, arsen, srebro, selen, miedź, antymon, glin, wanad.

Do pobierania próbek powietrza w celu oznaczenia metali stosowane są również filtry inne niż celulozowe, np. z włókien szklanych czy filtry PTFE (Teflon).

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym opracowano metodę oznaczania wybranych metali we frakcjach pyłów pobranych na filtry PTFE. Metodę tę można stosować 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 emitowanych na przemysłowych stanowiskach pracy. Polega ona 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. Procedura oznaczania wybranych metali we frakcjach pyłu jest zamieszczona w załączniku do niniejszego opracowania.

6. Normatywy higieniczne

Ocenę narażenia zawodowego na czynniki chemiczne występujące w powietrzu na stanowisku pracy, przeprowadza się przez porównanie wielkości narażenia inhalacyjnego pracownika, określonego na podstawie pomiarów stężeń tych czynników, z odpowiednimi wartościami dopuszczalnymi. Na świecie występuje tendencja do oznaczania zawartości czynnika chemicznego zarówno w pyłe całkowitym, jak i w drobniejszych frakcjach pyłu. W wykazach normatywów higienicznych czynników chemicznych publikowanych w innych krajach podaje się wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń metali i ich związków dla pyłu całkowitego lub respirabilnego, a w niektórych przypadkach dla obu tych frakcji. Obecnie obowiązujące w Polsce wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) i najwyższych dopuszczalnych stężeń chwilowych (NDSCh) szkodliwych dla zdrowia substancji chemicznych są określone w wykazie stanowiącym załącznik nr 1 do rozporządzenia ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy z dnia 29 listopada 2002 r. [Rozporządzenie, 2002]. Pojęcia NDS oraz NDSCh są zdefiniowane następująco:

- **najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)** – wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, określonego w Kodeksie pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń
- **najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh)** – wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina.

W tabeli 2 podano aktualnie obowiązujące w Polsce wartości NDS i NDSCh dla metali i ich związków, najczęściej występujących w powietrzu na stanowiskach obróbki materiałów metalowych.

Tabela 2. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) i najwyższych dopuszczalnych stężeń chwilowych (NDSCh) metali najczęściej występujących w powietrzu na stanowiskach obróbki materiałów metalowych

Nazwa i numer CAS substancji chemicznej	NDS [mg/m ³]	NDSCh [mg/m ³]
Beryl [7440-41-7] i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Be	0,0002	-
Chrom metaliczny [7440-47-3] związki chromu (II) – w przeliczeniu na Cr związki chromu (III) – w przeliczeniu na Cr	0,5	-
Cyna [7440-31-5] i jej związki nieorganiczne, z wyjątkiem stannanu (cyny wodorku) – w przeliczeniu na Sn – dymy i pyły	2	-
Cynku tlenek - w przeliczeniu na Zn – dymy [1314-13-2]	5	10
Glinu tritlenek [1344-28-1] – w przeliczeniu na Al: - dymy, pył całkowity - dymy, pył respirabilny	2,5 1,2	
Glin metaliczny, glin proszek (niestabilizowany) [7429-90-5] - dymy, pył całkowity - dymy, pył respirabilny	2,5 1,2	
Glinu wodorotlenek [21645-51-2] – w przeliczeniu na Al: - dymy, pył całkowity - dymy, pył respirabilny	2,5 1,2	
Kadm [7440-43-9] i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Cd – pyły i dymy	0,01	-
Kobalt metaliczny [7440-48-4] – dymy i pyły	0,05	0,2
Magnezu tlenek: a) dymy b) pyły [1309-48-4]	5 10	- -
Mangan [7439-96-5] i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Mn	0,3	-
Miedź [7440-50-8] i jej związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Cu	0,2	-

Nazwa i numer CAS substancji chemicznej	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]
Molibden [7439-98-7] i jego związki – w przeliczeniu na Mo	4	10
Nikiel [7440-02-0] i jego związki, z wyjątkiem tetrakarbonylku niklu (niklu karbonylku) – w przeliczeniu na Ni	0,25	-
Ołów [7439-92-1] i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Pb	0,05	-
Tytan [7440-32-6] i jego związki – w przeliczeniu na Ti	10	30
Wolfram – dymy i pyły [7440-33-7]	5	-
Wolframu związki nierozpuszczalne – w przeliczeniu na W	5	-
Wolframu związki rozpuszczalne – w przeliczeniu na W	1	
Żelaza tlenki - w przeliczeniu na Fe – dymy [1309-37-1]	5	10
Żelazowanad – pyły [12604-58-9]	1	3

W obowiązującym w Polsce wykazie najwyższych dopuszczalnych stężeń w większości przypadków wartości normatywów higienicznych dla metali i ich związków odnoszą się tylko do frakcji całkowitej. Dla glinu i jego związków (tritylenek glinu, wodorotlenek glinu), na mocy rozporządzenia ministra gospodarki i Pracy z dnia 10 października 2005 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy z dnia 29 listopada 2002 r., wprowadzono wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (w przeliczeniu na Al) również dla frakcji respirabilnej.

7. Stężenia metali we frakcjach pyłu emitowanych na stanowiskach obróbki materiałów metalowych – wyniki badań

Badania stężeń metali we frakcjach pyłów emitowanych na stanowiskach obróbki materiałów metalowych przeprowadzono w zakładach pracy reprezentujących średnie i duże przedsiębiorstwa. Badaniami objęto kilkadziesiąt stanowisk pracy zróżnicowanych pod względem materiałów poddawanych obróbce oraz stosowanych procesów technologicznych. Elementy wykonane z mosiądzu, żeliwa oraz stali poddawano cięciu, frezowaniu, gwintowaniu, kuciu, odlewaniu, okrawaniu, polerowaniu, szlifowaniu, toczeniu oraz wierceniu materiały metalowe.

Próbki powietrza pobierano zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002. Na każdym stanowisku pracy pobierano próbki powietrza do oznaczania wybranych metali w:

- pyle całkowitym
- pyle respirabilnym

oraz frakcjach pyłu o następujących zakresach wymiarowych cząstek:

- <0,25 μm
- 0,25 – 0,5 μm
- 0,5 – 1 μm
- 1 – 2,5 μm
- 2,5 – 10 μm .

Pobieranie próbek pyłu całkowitego i pyłu respirabilnego polegało na zasysaniu zapyłonego powietrza ze strumieniem objętości powietrza 1,9 dm³/min. przez okres minimum 6 godzin i wydzieleniu pyłu na filtrach znajdujących się w głowicach pomiarowych. W przypadku pyłu respirabilnego separację wstępną pyłu przeprowadzano z użyciem mikrocyklonu (TWO-MET, Polska). Zanieczyszczone powietrze zasysano z zastosowaniem aspiratorów indywidualnych AP-2 (TWO-MET, Polska). Pył całkowity i pył respirabilny wydzielano na filtrach membranowych nitrocelulozowych PragoPor 4 o średnicy porów 0,85 μm (Pragochema, Czechy).

Do pobierania próbek powietrza i separacji pyłu na frakcje wymiarowe stosowano próbnik Sioutas Personal Cascade Impactor Sampler – PCIS (SKC Inc., USA). Pobieranie próbek polegało na zasysaniu zapyłonego powietrza ze strumieniem

objętości powietrza $9 \text{ dm}^3/\text{min}$. przez okres minimum 6 godzin i impakcyjnym wydzieleniu cząstek zawieszonych w zasysanym powietrzu na filtrach umieszczonych na płytkach zbierających poszczególnych stopni próbnika PCIS. Powietrze zasysano do próbnika PCIS z użyciem aspiratorów Leland Legacy Sample Pump (SKC Inc., USA). Zgodnie z zaleceniem producenta do zbierania cząstek z zakresu $0,25 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ stosowano filtry PTFE o wymiarach porów $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ i o średnicy krążka 25 mm (SKC Inc., USA). Cząstki o wymiarach mniejszych niż $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ pobierano na filtry PTFE o wymiarach porów $2 \text{ }\mu\text{m}$ i średnicy krążka 37 mm (SKC Inc., USA).

Metale w próbkach pobranych na stanowiskach pracy i zawierających wydzielone frakcje pyłów oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA):

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

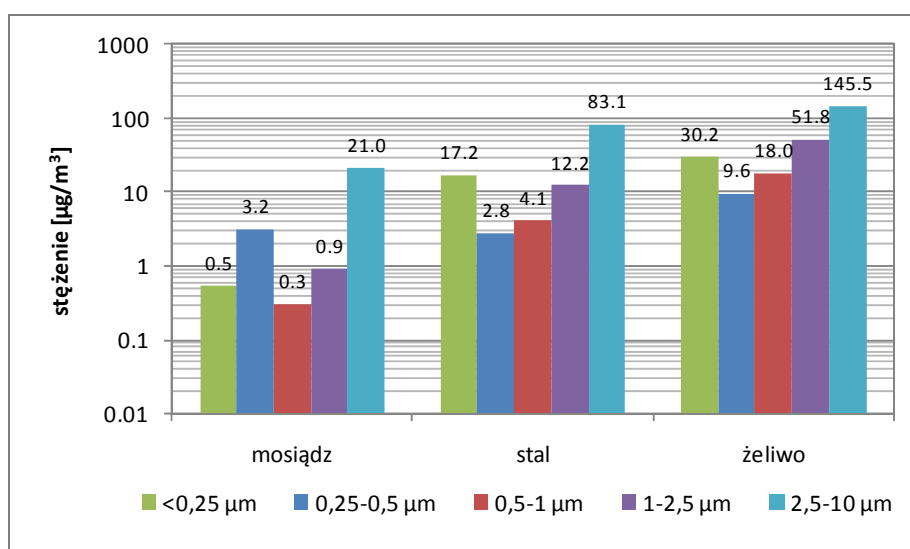
Roztwory analizowanych próbek przygotowywano dwoma sposobami stosując w przypadku próbek zawierających pył całkowity i respirabilny mineralizację próbki z użyciem kwasu azotowego, natomiast w przypadku próbek zawierających frakcje pyłu o wymiarach cząstek mniejszych niż $0,25 \text{ }\mu\text{m}$; od $0,25$ do $0,5 \text{ }\mu\text{m}$; od $0,5$ do $1 \text{ }\mu\text{m}$; od 1 do $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ i od $2,5$ do $10 \text{ }\mu\text{m}$ stosując wymywanie filtrów PTFE z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego z dodatkiem środka powierzchniowego.

Na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych na 50 stanowiskach obróbki materiałów metalowych stwierdzono, że stężenia oznaczanych metali w pyłe całkowitym i respirabilnym oraz we frakcjach pyłów o wymiarach cząstek mniejszych niż $0,25 \text{ }\mu\text{m}$; w zakresie od $0,25$ do $0,5 \text{ }\mu\text{m}$; od $0,5$ do $1 \text{ }\mu\text{m}$; od 1 do $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ i od $2,5$ do $10 \text{ }\mu\text{m}$ były bardzo zróżnicowane (od setnych części mikrograma na metr sześcienny do około jednego miligrama na metr sześcienny).

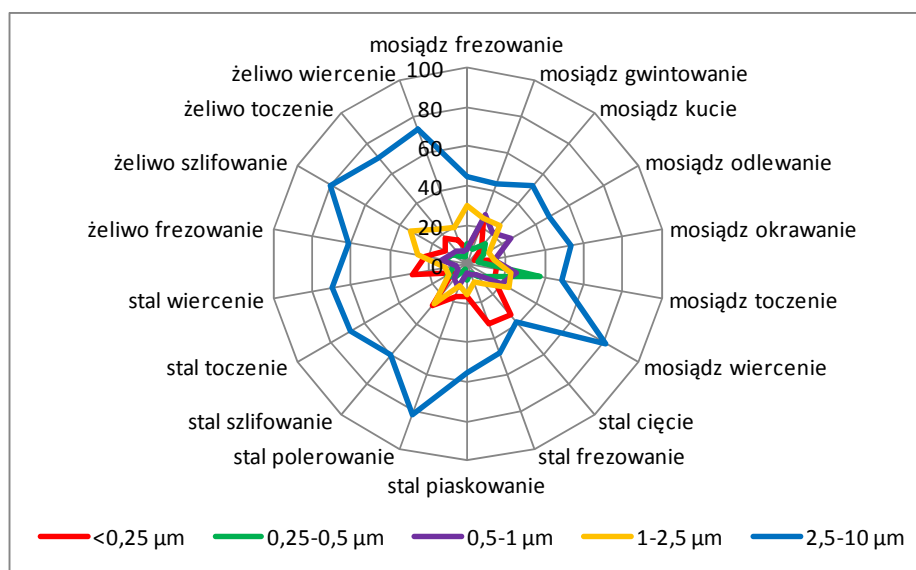
Największe stężenia badanych metali we frakcjach pyłów emitowanych na stanowiskach obróbki elementów wykonanych z mosiądzu oznaczono we frakcji o wymiarach cząstek od $2,5$ do $10 \text{ }\mu\text{m}$ dla: cynku ($36,8 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ kucie), miedzi ($90,6 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; toczenie), ołowiu ($48,4 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; wiercenie) i żelaza ($21,0 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, wiercenie), natomiast dla niklu – we frakcji o wymiarach cząstek od $0,5$ do $1 \text{ }\mu\text{m}$ ($1,7 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; kucie). Największe stężenie w pyłe respirabilnym oznaczono w przypadku cynku ($77,7 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; toczenie), natomiast w pyłe całkowitym – miedzi ($339,2 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; toczenie). Największe stężenia badanych metali we frakcjach pyłów emitowanych na stanowiskach obróbki elementów wykonanych ze stali oznaczono na stanowisku

polerowania we frakcji o wymiarach cząstek od 2,5 do 10 μm dla: manganu ($12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), miedzi ($26,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), niklu ($8,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i żelaza ($151,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Największe stężenia w pyłe respirabilnym i w pyłe całkowitym oznaczono w przypadku żelaza – odpowiednio $497,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (szlifowanie) i $1090,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (szlifowanie). Największe stężenia badanych metali we frakcjach pyłów emitowanych na stanowiskach obróbki elementów wykonanych z żeliwa oznaczono we frakcji o wymiarach cząstek od 2,5 do 10 μm dla: manganu ($29,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$; frezowanie), niklu ($4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$; toczenie) i żelaza ($287,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$; szlifowanie), natomiast dla miedzi we frakcji o wymiarach cząstek mniejszych niż 0,25 μm ($6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$; szlifowanie). Największe stężenia w pyłe respirabilnym i w pyłe całkowitym oznaczono w przypadku żelaza – odpowiednio $414,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (toczenie) i $979,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (szlifowanie).

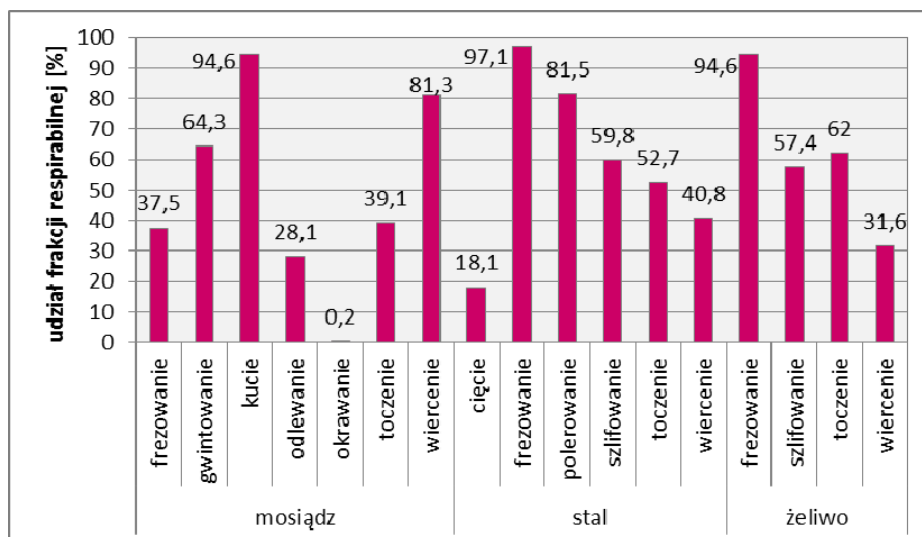
Przykładowe wyniki badań przedstawiono na poniższych wykresach: na rysunku 2 – wartości stężeń żelaza we frakcjach pyłu o wymiarach cząstek mniejszych niż 0,25 μm ; od 0,25 do 0,5 μm ; od 0,5 do 1 μm ; od 1 do 2,5 μm i od 2,5 do 10 μm , emitowanych na wybranym stanowisku wiercenia elementów wykonanych z mosiądzu, stali i żeliwa, na rysunku 3 – największe wartości udziałów procentowych żelaza we frakcjach pyłów uzyskane dla różnych typów obróbki materiałów metalowych, a na rysunku 4 – największe wartości udziałów procentowych zawartości żelaza we frakcji respirabilnej w stosunku do zawartości we frakcji całkowitej pyłu, uzyskane dla poszczególnych typów obróbki materiałów z mosiądzu, stali i żeliwa.



Rys. 2. Stężenie żelaza we frakcjach pyłu na stanowisku wiercenia elementów wykonanych z mosiądzu, stali i żeliwa



Rys. 3. Największe wartości udziałów procentowych żelaza we frakcjach pyłu uzyskane na stanowiskach obróbki elementów z mosiądzu, stali i żeliwa



Rys. 4. Największe wartości udziałów procentowych żelaza we frakcji respirabilnej na stanowiskach obróbki materiałów metalowych

8. Podsumowanie

Na objętych badaniami stanowiskach pracy stężenia oznaczanych metali w pyłe całkowitym były stosunkowo niewielkie i w większości przypadków wskaźniki narażenia (czyli w przypadku pobierania próbek zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej – średnie stężenia ważone) nie przekraczały 0,5 wartości odpowiednich najwyższych dopuszczalnych stężeń NDS. Przekroczenie tych wartości stwierdzono jedynie na stanowisku toczenia elementów z mosiądzu, na którym stężenie miedzi w pyłe całkowitym wynosiło $0,339 \text{ mg/m}^3$. Na dwóch stanowiskach pracy wyznaczone wskaźniki narażenia były większe od 0,5 wartości NDS – na stanowisku okrawania elementów z mosiądzu stężenie miedzi w pyłe całkowitym wynosiło $0,150 \text{ mg/m}^3$ oraz na stanowisku wiercenia elementów z mosiądzu stężenie ołowiu w pyłe całkowitym wynosiło $0,036 \text{ mg/m}^3$.

Na podstawie analizy wartości wskaźników łącznego narażenia na metale (przy uwzględnieniu stężeń metali oznaczanych w pyłe całkowitym) stwierdzono, że na dwóch stanowiskach pracy – stanowisku toczenia elementów z mosiądzu oraz na stanowisku wiercenia elementów z mosiądzu – współczynniki łącznego narażenia na oznaczane metale przekraczały wartość 1 i wynosiły odpowiednio 1,955 oraz 1,033. Na innych stanowiskach obróbki elementów z mosiądzu – stanowisku okrawania i dwóch stanowiskach wiercenia – współczynniki łącznego narażenia również miały duże wartości (odpowiednio 0,945; 0,911 i 0,853), ale mniejsze od 1. Na pozostałych objętych badaniami stanowiskach obróbki materiałów metalowych, współczynniki łącznego narażenia na oznaczane metale nie przekraczały wartości 0,5.

Analiza zawartości poszczególnych metali we frakcji respirabilnej w stosunku do zawartości tych metali we frakcji całkowitej pyłu wykazała wysoką wartość udziałów procentowych poszczególnych metali w pyłe respirabilnym (ponad 50%) szczególnie na stanowiskach frezowania, gwintowania, kucia, polerowania, szlifowania, toczenia oraz wiercenia elementów metalowych.

Na podstawie analizy zawartości procentowej metali w poszczególnych frakcjach stwierdzono, że udziały procentowe metali we frakcjach pyłów o wymiarach cząstek mniejszych niż $0,25 \mu\text{m}$, od $0,25$ do $0,5 \mu\text{m}$, od $0,5$ do $1 \mu\text{m}$, od 1 do $2,5 \mu\text{m}$ były bardzo zróżnicowane. Na objętych badaniami stanowiskach obróbki materiałów metalowych największe wartości udziałów procentowych cynku, manganu, ołowiu i żelaza występowały zwykle we frakcji o wymiarach $2,5\text{-}10 \mu\text{m}$. Niemniej zawartość procentowa poszczególnych metali łącznie we frakcjach o wymiarach mniejszych niż $2,5 \mu\text{m}$ była znacząca w przypadku wszystkich oznaczanych metali.

9. Piśmiennictwo

1. EN 481:1993. *Workplace atmospheres – Size fraction definitions for measurement of airborne particles.*
2. Gawęda E. (2007) *Metale i metaloidy oraz ich związki – rozszerzona metoda oznaczania.* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(54), 69-78.
3. Gromiec J.P. (2004) *Pomiary i ocena stężeń czynników chemicznych i pyłów w środowisku pracy. Wytyczne i zalecenia.* CIOP-PIB, Warszawa.
4. ISO 7708:1995 *Air quality – Particle size fraction definitions for health-related sampling.*
5. Kenny L.C. (2000) *The international conventions for health-related sampling of aerosols – a review of current status and future evolution.* Appl. Occup. Environ Hyg. 15(1), 68-71.
6. Nordberg F.G., Fowler B.A., Nordberg M., Friberg L.T. (Eds.) (2007) *Handbook on the toxicology of metals.* Elsevier, New York.
7. PN-Z-04008-7:2002 *Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.*
8. *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2009* (2009) Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa.
9. Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 2002 nr 217 poz. 1833) wraz ze zmianami (DzU 2005 nr 212, poz. 1769; DzU 2007 nr 161, poz. 114; DzU 2009 nr 105, poz. 873 oraz DzU 2010 nr 141, poz. 950).
10. Sarnat J.A., Demokrotiu P., Koutrakis P. (2003). *Measurement of fine, coarse and ultrafine particles.* Ann Ist Super Sanita. 39(3), 351-355.
11. Schwela D., Morawska L., Kotzias D. (Eds.). (2002). *Guidelines for concentration and exposure – response measurement of fine and ultra fine particulate matter in epidemiological studies.* WHO, Italy.

12. US EPA. (2004). *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF.
13. Vincent J.H. (2005). *Health-related aerosol measurement: a review of existing sampling criteria and proposals for new ones*. J Environ Monit. 7(11), 1037-1053.

Procedura oznaczania wybranych metali we frakcjach pyłu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

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 niż 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 płytkach zbierających poszczególnych stopni impaktora oraz na filtrze końcowym. Filtry z osadzonymi frakcjami pyłu poddaje się wmywaniu z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego 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, zwaną w dalszej treści wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

Do analizy 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 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 PN-C-84905 : 1998.

5.3. Kwas azotowy

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór I

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

5.5. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.6. Środek powierzchniowo-czynny

Stosować Triton X-100, cz.d.a.

5.7. Roztwory wzorcowe podstawowe pierwiastków

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

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; 1,0
- mangan: 0,15; 0,30; 0,60; 1,80
- miedź: 0,008; 0,016; 0,032; 0,080
- nikiel: 0,008; 0,016; 0,040; 0,080
- ołów: 0,008; 0,016; 0,032; 0,064
- żelazo: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0.

5.9. Filtry PTFE

Stosować filtry PTFE o wymiarach porów 0,5 μm oraz filtry o wymiarach porów 2,0 μm .

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 niż 0,25 μm , z zakresów 0,25 – 0,5 μm , 0,5 – 1 μm i 1 – 2,5 μm oraz większych od 2,5 μm .

6.4. Spektrofotometr I

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana, wyposażony w lampy z katodą wnąkową 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 sek.

nikiel

- długość fali 232 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki – 10 μ l
- temperatura atomizacji – 2400 °C, czas atomizacji – 2 sek.

ołów

- długość fali 283,3 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki – 10 μ l
- temperatura atomizacji – 2100 °C, czas atomizacji – 2 sek.

Pozostałe parametry pracy – natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, przepływy argonu, szczegółowy program temperatury pracy kuetety (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 wnąkową 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 279,5nm

żelazo

- długość fali 248,3 nm.

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu 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 μm , 0,5 – 1 μm , 1 – 2,5 μm i większych od 2,5 μm stosować filtry PTFE o wymiarach porów 0,5 μm umieszczone na poszczególnych płytkach impakcyjnych próbnika. Do zbierania frakcji pyłu o wymiarach cząstek mniejszych od 0,25 μm stosować filtr PTFE o wymiarach porów 2,0 μm umieszczony w próbniku jako filtr końcowy.

8. Wzorcowanie spektrofotometrów

Bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania danego pierwiastka w roztworze badanej próbki dokonać wzorcowania spektrofotometru, używając czterech roztworów wzorcowych o stężeniach tego pierwiastka wg punktu 5.7., które należy wstrzyknąć dwukrotnie do kuwety grafitowej i przyjmując warunki ustalone wg punktu 6.4 – miedź, nikiel i ołów oraz wg punktu 6.5 – cynk, mangan i żelazo.

Do zerowania wskazań spektrofotometru 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 oznaczenia

Filtr PTFE, na który pobrano próbkę powietrza należy umieścić w naczyniu poli-propylenowym z zamknięciem, dodać 3 ml mieszaniny kwasu azotowego, wg punktu 5.3, i wody w proporcjach objętościowych 1:2 oraz 3 μ l środka powierzchniowo-czynnego, wg punktu 5.6. Zamknięte naczynie umieścić w płuczce ultradźwiękowej na 30 min. Roztwór znad 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.

Uwaga: Jeżeli zachodzi potrzeba oznaczenia 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 μ m oraz filtr PTFE o wymiarach porów 2,0 μ m. Następnie przygotować, jak podano powyżej, roztwory odniesienia dla każdego oznaczanego pierwiastka.

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

W celu oznaczenia cynku, chromu, manganu i żelaza należy wykonać dla każdego z nich wzorcowanie spektrofotometru II wg punktu 8. Następnie podać do palnika spektrofotometru roztwór badanej próbki i odpowiedniej próbki odniesienia. Stężenie oznaczanego pierwiastka w badanej próbce i próbce odniesienia podawane jest automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie metalu (X) w badanej frakcji pyłu oblicza się w mg/m^3 wg wzoru:

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

w którym:

c – stężenie oznaczanego pierwiastka w roztworze badanej próbki, w $\mu\text{g}/\text{l}$

c_0 – stężenie oznaczanego pierwiastka w roztworze próbki odniesienia, w $\mu\text{g}/\text{l}$

V_1 – objętość roztworu badanej próbki, w ml ($V_1 = 25$ ml)

V – objętość powietrza zassanego do próbnika, w l.