

Metoda oznaczania tlenków żelaza na stanowisku pracy¹

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

Numer CAS: 1309-37-1

Słowa kluczowe: żelazo, tlenki żelaza, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

Keywords: iron, iron oxides, analytical method, occupational exposure.

Streszczenie

Metoda polega na pobraniu tlenków żelaza na filtr membranowy w celu osadzenia na nim związków zawartych w powietrzu, następnie mineralizacji filtra stężonym kwasem azotowym i oznaczeniu żelaza w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen.

Opracowana metoda oznaczania tlenku żelaza stanowi podstawę projektu normy PN. Oznaczalność metody wynosi 0,35 mg/m³.

Opracowaną metodę oznaczania tlenku żelaza zapisaną w postaci procedury analitycznej zamieszczono w Załączniku.

Summary

This method is based on collecting iron oxides on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Iron oxides in the solution are determined as iron with flame

atomic absorption spectrometry. The detection limit for iron oxides in this method is 0.35 mg/m³.

The developed method of determining iron oxides has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

WPROWADZENIE

Żelazo jest najbardziej rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej metalem ciężkim. W przyrodzie występuje w stanie związanym – tworzy tlenki, wodorotlenki oraz hydroksytlenki na drugim i trzecim stopniu utlenienia. Techniczne znaczenie, jako rudy, mają tlenki żelaza: magnetyt (Fe_3O_4), hematyt (Fe_2O_3) i uwodniony tlenek żelaza – limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a także inne związki, jak syderyt (FeCO_3) i piryt (Fe_2S).

Tlenek żelaza(II) w przyrodzie występuje rzadko (minerał wustyt). Jest związkiem niestechiometrycznym, a wzór FeO jest przybliżeniem rzeczywistego składu. Otrzymuje się go w atmosferze beztlenowej w wyniku wysokotemperaturowego rozkładu szczawianu żelaza. Tlenek żelaza(II) podczas studzenia ulega dysproporcjonowaniu z utworzeniem magnetytu i żelaza metalicznego. W temperaturze pokojowej tlenek żelaza (II) jest trwały, a po podgrzaniu ulega rozkładowi. Znajduje zastosowanie jako czarny pigment farb i lakierów, a także jest stosowany w kosmetyce. Znany jest również żółto-brunatny hydroksytlenek żelaza(II).

Tlenek żelaza(III) występujący w przyrodzie jako hematyt jest znany w odmianie alfa (α , Fe_2O_3), która nie wykazuje własności ferromagnetycznych, i w odmianie gamma (γ , Fe_2O_3) wykazującej własności ferromagnetyczne. Odmiana alfa powstaje w wyniku prażenia wodorotlenku żelaza(III) oraz w wyniku rozkładu soli żelaza(III), a gamma – podczas ostrożnego utleniania magnetytu. Odmiana γ w temperaturze 400 °C przechodzi w odmianę α . Własności tlenków żelaza zależą od sposobu ich otrzymania, np. odmiana γ wolno rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, natomiast silnie wyprażony tlenek rozpuszcza się trudno, nawet na gorąco w stężonych kwasach. Odmiana γ jest stosowana do: wyrobu farb, polerowania metali i kamieni szlachetnych.

Tlenki żelaza występują w: kopalniach rud, procesach hutniczych, a także przy spawaniu. Wdychanie tlenków żelaza zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy ma działanie drażniące. Przy ciągłym narażeniu tlenki żelaza mogą osadzać się w płucach, powodując chorobę płuc – pylicę żelazową. Jest ona najstarszą znaną łagodną pylicą płuc, która na ogół nie powoduje zmian klinicznych. Jednak duże stężenia tlenków żelaza w powietrzu (ponad 10 mg Fe/m^3) mogą wywo-

ływać żelazicę płuc (syderozę) i uszkadzać drogi oddechowe. Często duże narażenie na tlenki żelaza występuje w procesach spawalniczych, powodując chorobę płuc, zwaną „płucem spawacza”.

Wartości normatywne dymów tlenków żelaza, podane w obowiązującym rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, wynoszą: NDS – 5 mg/m^3 i NDSCh – 10 mg/m^3 (DzU 2002, nr 217, poz. 1833; ze zm.). W 2012 r. powstał projekt nowego rozporządzenia uwzględniający, zgodne ze światowymi, definicje dla zawartych w powietrzu różnie zdyspergowanych frakcji aerozoli oraz ustalający wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla wielu chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy we frakcjach. Dla tlenków żelaza ustalono wartość NDS jedynie dla frakcji respirabilnej wynoszącą – 5 mg/m^3 i wartość NDSCh – 10 mg/m^3 (rozporządzenie 2002; ze zm.).

Sposób oznaczania tlenków żelaza na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego jest zawarty w dwóch znormalizowanych metodach:

- PN-78/Z-0466.03: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości tlenków żelaza i jego związków. Oznaczanie tlenków żelaza metodą kolorymetryczną z rodankiem potasowym
- PN-79/Z-04066.02: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości żelaza i jego związków. Oznaczanie tlenków żelaza na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Wymienione normy należą do najstarszych norm polskich (PN) z zakresu ochrony czystości powietrza na stanowiskach pracy. W wyniku okresowego przeglądu obie normy zostały zakwalifikowane do wycofania. Normy te nie spełniają wymagań wprowadzonej do polskiego systemu normalizacyjnego normy europejskiej EN 482, zgodnie z którą zwalidowana metoda oznaczania substancji chemicznej powinna umożliwiać oznaczanie najmniejszej ilości substancji w powietrzu na poziomie 1/10 wartości NDS (PN-EN 482). Wymienione normy nie są również dostosowane

do wykonywania pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej określonymi w normie PN-Z-04008-7:2002.

Przedstawiona metoda oznaczania tlenków żelaza z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej stanowi nowelizację metody podanej w normie PN-79/Z-040066.02. W opracowanej

metodzie oznaczania tlenków żelaza uwzględniono wymagania zawarte w normie europejskiej EN 482 i normie PN-Z-04008-7:2002. Ponadto, zaproponowano sposób pobierania próbki odpowiedni dla frakcji respirabilnej tlenków żelaza, dla której w projekcie rozporządzenia ministra pracy i polityki społecznej ustanowiono wartości NDS i NDSCh.

METODA OZNACZANIA TLENKÓW ŻELAZA W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

Przeprowadzono badania w celu znowelizowania metody² podanej w normie PN-79/Z-040066.02. Zgodnie z tą normą powietrze stanowisk pracy zanieczyszczone tlenkami żelaza przepuszcza się przez filtr membranowy, próbkę mineralizuje się z użyciem stężonego kwasu azotowego, sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym i oznacza żelazo w otrzymanym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy długości fali 271,9 nm.

Przeprowadzone badania obejmowały:

- sprawdzenie i walidację sposobu przygotowania do oznaczania próbki analizowanego powietrza zawierającego tlenki żelaza (mineralizacja próbki w temperaturze około 140 °C w kwasie azotowym)
- opracowanie i walidację metody oznaczania żelaza w roztworze przygotowanym do analizy, zawierającym bufor spektralny, z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii z płomieniem powietrze-acetylen, przy długości fali 248,3 nm, w zakresie stężeń umożliwiającym oznaczanie tlenków żelaza w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 0,1 do 2 wartości NDS

Podane w obowiązującym rozporządzeniu ministra pracy w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych w środowisku pracy wartości normatywów higienicznych dotyczą dymów tlenków żelaza i wynoszą: NDS – 5 mg/m³ i NDSCh – 10 mg/m³. W przygotowanym projekcie nowego rozporządzenia wartości te odnoszą się do frakcji respirabilnej.

Uwzględniono to w opisanej metodzie, zalecając odpowiedni sposób pobierania próbki powietrza.

W przypadku obecności innych związków żelaza w powietrzu, opracowaną metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oznaczania tlenków żelaza oznacza się sumę zawartego w powietrzu żelaza.

Stosowana aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M wyposażony w lampę z katodą wewnęką do oznaczania żelaza.

W badaniach stosowano wodę demineralizowaną o oporności 18,2 MΩ (w temp. 25 °C) z systemu Milli-Q firmy Millipore (prod. USA).

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych firmy PZHTL S.A. (prod. polskiej) oraz jednomiarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego).

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego (lub polietylenu). Do przechowywania roztworów używano naczyń z polietylenu.

Badania sprawdzające przyjęty sposób przygotowania próbki do oznaczania przeprowadzono z użyciem filtrów: nitrocelulozowych membranowych Pragopor 4 o średnicy porów 0,85 μm (prod. czeskiej).

Badane próbki mineralizowano w zlewkach o pojemności około 50 ml na płycie grzejnej; temperatura mineralizacji około 140 °C.

Odczynniki, roztwory

Podczas badań stosowano następujące roztwory oraz odczynniki o stopniu czystości przynajmniej cz.d.a.:

² Zasada i parametry zwalidowanej metody oznaczania tlenków żelaza w powietrzu na stanowiskach pracy zostały zasygnalizowane w konsultacji opublikowanej w 2012 r. w miesięczniku Bezpieczeństwo Pracy nr 11.

- kwas azotowy, stężony 65-procentowy ($\rho = 1,42 \text{ g/ml}$).
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1$ oraz $0,1 \text{ mol/l}$
- żelazo, roztwór wzorcowy podstawowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (prod. GUM)
- żelazo, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu $50 \text{ }\mu\text{g/ml}$
- roztwory wzorcowe robocze żelaza o stężeniach: $0,50$; $1,50$; $5,00$; $10,0$; $15,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu około 10-procentowym (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: $26,8 \text{ g LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w $73,2 \text{ ml}$ w roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A wg normy PN-C-84905:1998.

Parametry oznaczania

W zastosowanej metodzie ASA atomizacja próbki zachodzi w płomieniu powietrze-acetylen, o długości palnika 5 cm , który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka. Według przyjętej metody oznaczanie żelaza prowadzono przy długości fali $248,3 \text{ nm}$. W badaniach stosowano parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie, przez ich optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy. Optymalizacja dotyczyła takich parametrów, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) i szerokość szczeliny. Najlepszą czułość i precyzję oznaczania żelaza w przygotowanych roztworach uzyskano przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrofotometru:

- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| – natężenie prądu lampy | $4,5 \text{ mA}$ |
| – wysokość nad palnikiem | $9,4 \text{ mm}$ |
| – strumień objętości acetyleny | $1,1 \text{ l/min}$ |
| – strumień objętości powietrza | 5 l/min |
| – szerokość szczeliny | $0,2 \text{ nm}$. |

Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczania

W opracowanej metodzie wyniki pomiarów stężeń żelaza w badanych roztworach próbek należy od-

nosić do sporządzanej krzywej wzorcowej. W obecnie stosowanych spektrofotometrach stężenie pierwiastka w podawanym do aparatu roztworze jest obliczane automatycznie. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy dokonuje się wzorcowania aparatu z użyciem roztworów wzorcowych oznaczanego pierwiastka (skala wzorców).

Do wzorcowania aparatu użyto pięciu roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach żelaza: $0,50$; $1,50$; $5,00$; $10,0$ i $15,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$, zawierających La o stężeniu około 0,5-procentowym oraz próbki zerowej nie zawierającej żelaza, sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Analizy były wykonywane w wymienionych powyżej warunkach pracy spektrofotometru. Dla każdego roztworu podawanego do palnika aparatu wykonywano po trzy odczyty absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.

W celu dokonania oceny powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu żelaza, dla pięciu poziomów stężenia żelaza z zakresu krzywej wzorcowej: $0,50$; $1,50$; $5,00$; $10,00$; i $15,00 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynniki zmienności CV wynoszą odpowiednio: $2,88$; $1,09$; $0,41$; $0,63$ i $0,30\%$.

Wykonano oznaczenia żelaza w roztworach modelowych o stężeniach: $1,00$; $2,5$; $7,50$ i $12,50 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1. Współczynnik zmienności CV wynosi odpowiednio: $0,78$; $0,81$; $0,43$ i $0,35\%$. Średni błąd względny wynosi odpowiednio: $0,65$; $0,46$; $0,38$ i $0,30\%$. Maksymalny błąd względny wynosi odpowiednio: $1,42$; $0,80$; $0,53$ i $0,45\%$.

Zakres pomiarowy oznaczania żelaza $0,50 \div 15,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$ odpowiada zakresowi stężeń tlenków żelaza w powietrzu w przeliczeniu na żelazo $0,35 \div 10,42 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 50 ml , objętości próbki powietrza – 720 l i krotności rozcieńczenia 10), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi $0,07 \div 2,1$ wartości NDS. Zmianę zakresu oznaczania tlenków żelaza w powietrzu umożliwia zastosowanie innej krotności rozcieńczania roztworu badanej próbki. Roztwory rozcieńczone należy sporządzić, stosując odpowiedni do końcowej objętości rozcieńczonej próbki dodatek lantanu, a precyzję rozcieńczania należy uwzględnić przy wyznaczaniu niepewności metody.

Tabela 1.

Parametry walidacji krzywej wzorcowej żelaza – roztwory modelowe

Numer roztworu	Stężenie żelaza, µg/ml							
	1,00		2,50		7,50		12,50	
	Średnie wartości oznaczonych stężeń (n = 3)							
	c, µg/ml	V, %	c, µg/ml	V, %	c, µg/ml	V, %	c, µg/ml	V, %
1	1,01	1,0	2,50	0,3	7,53	0,5	12,57	0,5
2	1,00	0,8	2,49	1,1	7,59	0,3	12,55	0,2
3	1,01	0,4	2,47	0,3	7,52	0,8	12,55	0,2
4	1,01	0,4	2,51	0,3	7,57	0,7	12,53	0,2
5	0,99	0,2	2,47	0,7	7,53	0,4	12,61	0,1
6	1,01	1,0	2,49	0,9	7,52	0,2	12,64	0,4
7	1,00	1,1	2,50	0,4	7,59	0,2	12,63	0,4
Średnia wartość oznaczonego stężenia	1,00		2,49		7,55		12,58	
Odchylenie standardowe, S	0,01		0,02		0,03		0,04	
Współczynnik zmienności, CV, %	0,78		0,81		0,43		0,35	
Średnia wartość błędu względnego, %	0,65		0,46		0,38		0,30	

Badanie wydajności mineralizacji

W celu określenia wydajności mineralizacji dla żelaza z filtrów przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 0,25; 0,50 i 3,00 ml roztworu wzorcowego podstawowego żelaza o stężeniu 1 mg/ml i 0,60 ml roztworu wzorcowego podstawowego żelaza o stężeniu 10 mg/ml, które pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 2 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C w celu odparowania kwasu prawie do sucha. Operację powtarzano dwukrotnie z użyciem 2 ml kwasu azotowego. Następnie do zlewek dodawano po 4 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l i pozostawiano na około 30 min. Potem ich zawartość przenoszono ilościowo 5 ÷ 6 porcjami 0,1 mol/l HNO₃ do kolb o pojemności 50 ml i uzupełniano do kreski 0,1 mol/l roztworem kwasu azotowego. Aby uzyskać roztwór do badania, roztwory rozcieńczano 10-krotnie, stosując dodatki La o stężeniu około 0,5-procentowym w

próbce oraz 1 mol/l kwasu azotowego jak do roztworów wzorcowych, uzyskując cztery roztwory o stężeniach żelaza z zakresu krzywej wzorcowej: 0,50; 1,00; 6,0 i 12,0 µg/ml, które analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen, w ustalonych wcześniej warunkach.

Mierzono stężenie żelaza w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym jednocześnie z czystego filtra po mineralizacji – roztwór do ślepej próby – roztwór kontrolny. Wartość stężenia próbki ślepej odejmowano od wyniku oznaczania. Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 50 ml takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego żelaza, jakie nanoszono na filtry. Następnie próbkę rozcieńczano i przygotowywano w identyczny sposób jak roztwory do badania mineralizacji. Przygotowano dla każdego stężenia po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badań wydajności mineralizacji (stopnia odzysku) żelaza z filtrów zamieszczono w tabeli 2. Przy zastosowaniu podanego wcześniej sposo-

bu przygotowania próbki do oznaczania odzysk z filtra jest bardzo dobry. 0,99 i wskaźniki CV odpowiednio: 1,68; 1,35; 2,00 i 1,22%.

Dla czterech poziomów stężenia żelaza: 0,50; 1,00; 6,0 i 12,0 µg/ml uzyskano stopień odzysku

Tabela 2 .

Badania wydajności mineralizacji – odzysku związków żelaza z filtra membranowego

Numer próbki	Oznaczone stężenie	Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie	Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie	Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie	Średnie stężenie	Współczynnik odzysku
Stężenia Fe oznaczone w roztworach porównawczych (n = 3)															
	c	V	c		c	V	c		c	V	c		c	V	c
	µg/ml	%	µg/ml		µg/ml	%	µg/ml		µg/ml	%	µg/ml		µg/ml	%	µg/ml
1A	0,48	0,6	0,49	2A	0,99	1,1	1,00	3A	6,11	0,7	6,11	4A	11,95	1,6	12,14
1B	0,50	1,5		2B	1,01	0,7		3B	6,15	0,7		4B	12,02	1,9	
1C	0,49	1,8		2C	1,01	0,7		3C	6,07	0,3		4C	12,45	2,3	
Stężenia Fe oznaczone w roztworach z filtrów po ich mineralizacji															
1a	0,50	0,9	1,02	2a	1,01	0,6	1,01	3a	6,02	0,2	0,99	4a	12,07	0,4	0,99
1b	0,48	1,5	0,98	2b	1,01	0,7	1,01	3b	6,05	0,9	0,99	4b	11,85	1,6	0,98
1c	0,48	2,0	0,98	2c	1,00	0,5	1,00	3c	5,96	0,6	0,98	4c	12,04	1,0	0,99
1d	0,49	0,2	1,00	2d	0,98	0,6	0,98	3d	6,12	0,3	1,00	4d	12,12	1,0	1,00
1e	0,49	1,3	1,00	2e	0,98	0,8	0,98	3e	6,11	0,7	1,00	4e	11,95	1,8	0,98
	0,48	0,6	0,98		1,00	0,6	1,00	3f	6,12	0,3	1,00		12,23	0,8	1,01
Średnia wartość współczynnika odzysku			0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku			0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku			0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku			0,99
Odchylenie standardowe, S			0,02	Odchylenie standardowe, S			0,01	Odchylenie standardowe, S			0,02	Odchylenie standardowe, S			0,01
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			1,68	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			1,35	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			2,00	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			1,22

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach żelaza: 0,01; 0,05; 0,10 i 0,50 µg/ml. Współczynnik zmienności wynosi odpowiednio: 40,83; 7,27; 6,21 i 1,47%. Stężenie żelaza 0,10 µg/ml przyjęto za granicę oznaczania ilościowego w opracowanej metodzie.

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie,

czy w przyjętych warunkach obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania żelaza. Badania przeprowadzono dla tych czynników, które jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania, mogą występować wraz z żelazem w powietrzu na stanowiskach pracy. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz żelaza inne pierwiastki w nadmiarze w stosunku do żelaza. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność pierwiastków: Mn, Ni, Cr i Cu w badanej próbce, w zakresie stężeń 50 ÷ 200 µg/ml, nie wpływa na wynik oznaczenia zastosowaną metodą.

PODSUMOWANIE

Znowelizowano metodę oznaczania tlenków żelaza zamieszczoną w normie PN-79/Z-04066.02.

Opracowano sposób przygotowania roztworu do analizy, zoptymalizowano parametry analityczne i wykonano walidację opracowanej metody.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym frakcji respirabilnej tlenków żelaza obecnych w badanym powietrzu na stanowiskach pracy. Filtry mineralizuje się na gorąco w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Roztwór ten zawiera dodatkowo bufor spektralny – chlorek lantanu. Żelazo oznacza się w roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w ubogim płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali 248,3 nm.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy dla stężenia żelaza w roztworze $0,50 \div 15 \mu\text{g/ml}$. Wyznaczony zakres pomiarowy odpowiada zakresowi stężeń tlenków żelaza w powietrzu od około 0,35 do $10,4 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości po-

wietrza – 720 l), co stanowi około $0,07 \div 2,1$ wartości NDS.

Uzyskano dobre parametry walidacji: precyzję całkowitą metody wynoszącą 5,51% i niepewność całkowitą metody wynoszącą 11,39 %.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń tlenków żelaza na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, co umożliwi przeprowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda oznaczania tlenków żelaza została zapisana w postaci procedury analitycznej i jest zamieszczona w Załączniku. Metoda ta stanowi podstawę projektu normy PN. Po jej ustanowieniu norma ta zastąpi normę PN-79/Z-04066.02

W przedstawionej procedurze zaproponowano sposób pobierania próbki powietrza ze stanowisk pracy umożliwiającą wyodrębnienie frakcji respirabilnej aerozolu tlenków żelaza.

PIŚMIENNICTWO

Gawęda E. (2012) Znowelizowane metody oznaczania substancji chemicznych. Bezpieczeństwo Pracy nr 11, 30.

PN-EN 482: Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04008-7:2002: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.

PN-79/Z-04066.02: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości żelaza i jego związków. Oznaczanie tlenków żelaza na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833; ze zm.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA TLENKÓW ŻELAZA W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania tlenków żelaza we frakcji respirabilnej aerozolu występującego na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie tlenków żelaza we frakcji respirabilnej w przeliczeniu na żelazo, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi $0,35 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Normy związane

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.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy umieszczony w głowicy cyklonu lub głowicy z nim zintegrowanej, lub innym separatorze frakcji, w celu osadzenia na nim frakcji respirabilnej tlenków żelaza, mineralizacji filtra na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym zawierającym lantan. Żelazo oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen.

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 dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści wodą.

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(V) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać dwukrotnie destylowaną lub demineralizowaną wodą.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwór wzorcowy podstawowy i pośredni należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawnie 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 wymaganiami określonymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

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

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 chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób: $26,8 \text{ g LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w $73,2 \text{ ml}$ roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 10%.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy żelaza

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy żelaza do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml.

5.7. Roztwór wzorcowy żelaza do badania wydajności mineralizacji

Do badań wydajności mineralizacji stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy żelaza do absorpcji atomowej o stężeniu 10 mg/ml.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni żelaza

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyc 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie żelaza w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 µg/ml. Trwałość roztworu wynosi czternaście dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze żelaza

Stosować roztwory żelaza o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,50; 1,50; 5,00; 10,0 i 15,0 µg/ml. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyc następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. w mililitrach: 0,10; 0,30; 1,00; 2,00 i 3,00, następnie dodać po 0,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5. 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 0,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.5. i uzupełnienie do kreski zawartość kolby roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.10. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 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. Cyklon lub separator

Stosować cyklon lub separator frakcji umożliwiający wyodrębnienie z aerozolu frakcji respirabilnej tlenków żelaza.

6.3. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wielkości strumienia objętości powietrza zasysanego przez cyklon lub separator frakcji

zalecany przez producenta cyklonu lub separatora frakcji.

6.4. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażony w lampę z katodą węgłową do oznaczania żelaza.

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

- długość fali 248,3 nm
- płomień powietrze-acetylen ubogi.

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

6.5. Płyta grzejna do mineralizacji filtrów

Stosować płytę grzejną do mineralizacji filtrów w temperaturze około 140 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

Przed przystąpieniem do pomiarów skalibrować układ do pobierania frakcji respirabilnej według instrukcji producenta kalibratora dla przepływu wymaganego przez producenta cyklonu lub separatora frakcji. Stosować kalibrator przepływu wg punktu 6.3.

Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek, przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w górnej części cyklonu, w jego głowicy lub głowicy zintegrowanej z cyklonem, lub innym separatorze frakcji przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości zalecanym przez producenta cyklonu czy separatora frakcji odpowiednim do prawidłowej separacji frakcji respirabilnej.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych żelaza wg punktu 5.9. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi odczytanych stężenia żelaza w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i próbce zerowej, a

na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i 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 aż do odparowania kwasu prawie do sucha. Operację powtórzyć dwukrotnie z 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. Następnie, po wystudzeniu zlewki, dodać 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5 ÷ 6 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski, uzyskując roztwór po mineralizacji. Do kolby o pojemności 10 ml przenieść 1 ml tego roztworu, dodać 0,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.5. i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4., uzyskując roztwór do badania.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego filtra i przygotować w sposób identyczny jak roztwór do badania, 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. Do zerowania spektrofotometru stosować roztwór kwasu azotowego wg punktu 5.4. Stężenie żelaza w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania żelaza w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka i próbki zerowej wg punktu 5.9. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Stężenie żelaza w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w zlewkach o pojemności 50 ml nanieść po 600 µl roztworu do badania odzysku wg punktu 5.7. i pozostawić do następnego dnia do wyschnięcia. 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. Następnie do zlewek dodać po 4 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Przenieść następnie ilośćowo ich zawartość 5 ÷ 6 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski tym samym kwasem i wymieszać. Jeden mililitr tego roztworu przenieść do następnej kolby o pojemności 10 ml, dodać 0,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4. i wymieszać.

Jednocześnie przygotować w kolbach o pojemności 50 ml roztwór kontrolny z czystego filtra oraz roztwory porównawcze przez odmierzenie do trzech kolb po 600 µl roztworu do badania odzysku wg punktu 5.7. Następnie roztwory rozcieńczyć i tak postępować, jak przy sporządzaniu roztworów do badania wydajności mineralizacji.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów próbek do badania wydajności mineralizacji, roztworu kontrolnego oraz roztworów porównawczych, przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu próbki zerowej. Współczynnik wydajności mineralizacji dla żelaza(w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w_m = \frac{C_d - C_o}{\bar{C}_p},$$

w którym:

C_d – stężenie żelaza w roztworze do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,

C_o – stężenie żelaza w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,

\bar{C}_p – średnie stężenie żelaza w roztworach porównawczych, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji dla żelaza 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.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie żelaza (X) w badanym powietrzu we frakcji respirabilnej aerozolu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- c – stężenie żelaza w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- c_0 – stężenie żelaza w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu po mineralizacji, w mililitrach ($V_1 = 50$ ml),
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- k – krotność rozcieńczenia ($k = 10$).

DANE WALIDACYJNE

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

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego 0,10 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji 1,0000
- precyzja całkowita metody 5,29%
- niepewność całkowita metody 11,02%.