

Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), bezpośrednio na filtrach¹

Respirable crystalline silica: quartz
i cristobalite

Determination in workplace air with infrared
spectrometry (FT-IR), direct on filters

dr ALEKSANDRA MACIEJEWSKA

e-mail: altema@imp.lodz.pl

MAŁGORZATA KRÓL

e-mail: malkol@imp.lodz.pl

*Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera
91-348 Łódź*

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8



Numery CAS:

- kwarc 14808-60-7

- krystobalit 14464-46-1

Słowa kluczowe: respirabilna krystaliczna krzemionka, kwarc, krystobalit, powietrze na stanowiskach pracy, metoda spektrometrii w podczerwieni, metoda bezpośredniego oznaczania na filtrach.

Keywords: respirable crystalline silica, quartz, cristobalite, workplace air, infrared spectrometry, direct on filter.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników badań wykonanych w ramach zadania nr IMP/3.8/2013, finansowanego z dotacji na działalność statutową Instytutu Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera w Łodzi.

Streszczenie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy frakcji respirabilnych dwóch odmian krystalicznej krzemionki – kwarcu i krystobalitu pracy, z zastosowaniem techniki spektrometrii w podczerwieni.

Metoda polega na przepuszczeniu próbki badanego powietrza przez umieszczony w cylindrze filtr z polichloroku winylu (PVC) i bezpo-

średnim oznaczeniu kwarcu i krystobalitu w pyłe osadzonym na filtrze. Metoda umożliwia oznaczanie kwarcu w zakresie stężeń $0,01 \div 0,7 \text{ mg/m}^3$ oraz krystobalitu w zakresie stężeń $0,03 \div 0,7 \text{ mg/m}^3$ (podane wartości odnoszą się do próbek powietrza o objętości 700 l). Opracowaną metodę oznaczania kwarcu i krystobalitu zapisaną w postaci procedury analitycznej zamieszczono w Załączniku.

Summary

A new procedure has been developed for the assay of respirable quartz and cristobalite with infrared spectrometry. Method is based on filtering the sample air through a filter of polyvinyl chloride (PVC), and direct determination of quartz and cristobalite in the dust deposited on the filter. The method enables the determination of the concentration of quartz in the range

from $0,01 \text{ mg/m}^3$ to $0,7 \text{ mg/m}^3$ and cristobalite in the range of $0,03 \text{ mg/m}^3$ to $0,7 \text{ mg/m}^3$ (in both cases, these values relate to air samples volume of 700 l). The developed method of determining quartz and cristobalite has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

Krystaliczna krzemionka powszechnie występująca w środowisku pracy jest czynnikiem szkodliwym dla zdrowia. Kwarc, będący główną odmianą krystaliczną krzemionki, jest częstym składnikiem powszechnie stosowanych surowców: skalnych, mineralnych, energetycznych i z tej przyczyny występuje w pyłach, na które są narażeni pracownicy zatrudnieni niemal w całym przemyśle. Rzadko spotykany w przyrodzie krystobalit może powstawać w warunkach przemysłowych w wyniku wysokotemperaturowych ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$) przemian: kwarcu, krzemionki bezpostaciowej, kaolinitu czy minerałów ilastych (IARC Monograph 1997).

Narażenie inhalacyjne na respirabilną krystaliczną krzemionkę prowadzi do rozwoju: krzemiicy płuc, raka płuca i innych nienowotworowych chorób układu oddechowego, a także może być przyczyną chorób autoimmunizacyjnych i przewlekłych chorób nerek (NIOSH 2002). Krystaliczna krzemionka w postaci respirabilnego kwarcu i krystobalitu została uznana przez Międzynarodową Agen-

cję Badań nad Rakiem (IARC) za czynnik rakotwórczy dla ludzi (grupa 1.), (IARC Monograph 1997).

Krystaliczna krzemionka nie została sklasyfikowana w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady WE (nr 1272/2008). W 2013 r. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował zmianę dotychczas obowiązującego sposobu określenia i wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla krystalicznej krzemionki. Zaproponowana wartość NDS wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ (Skowroń 2014). Dotyczy ona wszystkich rodzajów pyłów zawierających krystaliczną krzemionkę i odnosi się do sumy stężeń respirabilnych frakcji kwarcu i krystobalitu.

Na świecie oznaczanie respirabilnej krystalicznej krzemionki w środowisku pracy prowadzi się dwiema technikami analitycznymi: dyfraktometrią rentgenowską (XRD) i spektrometrią w podczerwieni (FT-IR), (GESTIS Analytical 2014). W Polsce, w związku z

wprowadzaną zmianą wartości NDS, są wdrażane metody oparte na technice spektrometrii w podczerwieni. W 2012 r. opublikowano metodę oznaczania kwarcu i krystobalitu w pastylkach z bromkiem potasu taką metodą (Maciejewska 2012).

Celem obecnie podjętych badań było opracowanie metody bezpośredniego oznaczania dwóch podstawowych odmian krystalicznej krzemionki, tj. kwarcu i krystobalitu zebrane go na filtrach. Metoda ta poszerza analityczne możliwości oznaczania tego czynnika i stanowi alternatywę w stosunku do metody z pastylkami KBr.

Opracowana metoda charakteryzuje się nieco gorszą selektywnością w porównaniu z metodą pastylkową. Przyczyną tego jest poddawanie analizie nieminerlizowanych próbek, które są zwykle mieszaninami zarówno związków nieorganicznych, jak i organicznych, ulegających – w dużej części – rozkładowi w wysokiej temperaturze. Niektóre składniki próbek, szczególnie mineralne, mogą wpływać na wyniki oznaczeń krystalicznych odmian krzemionki. Składnikami matrycy wykazującymi interferencje spektralne z analitycznymi pasmami absorpcji kwarcu są głównie:

- kaolinit występujący w: glebie, węgla kamiennym i innych surowcach naturalnych, materiałach budowlanych i surowcach ceramicznych

- skalenie, np.: ortoklaz, mikroklin, plagioklasy, jak np.: albit, anortyt, obecne w surowcach skalnych, mineralnych i w glebie
- krzemionka bezpostaciowa, szczególnie, gdy występuje w ilości większej niż 20%.

W mniejszym stopniu zakłócenia w oznaczaniu kwarcu powodują:

- muskowit będący składnikiem gleby
- mullit powstający z surowców glinokrzemianowych w temperaturze wyższej od 1000 °C występujący – między innymi – w popiołach powstających w wyniku spalania węgla kamiennego
- inne krzemiany i glinokrzemiany, np.: cement portlandzki, cement hutniczy (ISO24095 2009; *Ojima* 2003; MDHS 101 200).

Korygowanie matrycowych skutków interferencyjnych można przeprowadzać różnymi sposobami. W przypadku występowania w próbce kaolinitu dobre efekty uzyskuje się za pomocą krzywej korygującej (NIOSH 7602 2003). W większości przypadków interferencji spowodowanych substancjami mineralnymi, z wyjątkiem substancji bezpostaciowych, można stosować metody wykorzystujące oprogramowanie komputerowe, np.: skalowane odejmowanie widm interferentów, metodę stosunku absorbancji analitu i przeszkadzającego w oznaczeniu składnika matrycy (*Ojima* 2003).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

Do oznaczania kwarcu i krystobalitu na filtrach zastosowano następującą aparaturę:

- spektrometr FT-IR firmy Bio-Rad Spectroscopy Division, model FTS 3000MX Excalibur wraz z komputerem i programem sterowania i zbierania danych

- aspiratory Gilian GilAir 5 firmy Sensidine, o zakresie strumienia objętości 0,75 ÷ 5 l/min oraz cyklony z kasetami na filtry o średnicy 25 mm do pobierania próbek powietrza z rozpylonymi wzorcami
- wagę mikroanalityczną Cubis Micro Balance MSA6.6S-0CE-DM firmy Sartol

rius do oznaczania masy wzorców na filtrach

- wagę półmikroanalityczną AP-250D-O firmy Ohaus do odważania wzorców.

Odczynniki, materiały i sprzęt pomocniczy

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano:

- 2-propanol cz.d.a. (POCH).

Wzorcami do kalibracji oznaczeń były:

- Respirable Alpha Quartz, SRM 1878a, NIST (National Institute of Standards and Technology)
- Respirable Cristobalite, SRM 1879a, NIST (National Institute of Standards and Technology).

W opracowywanej metodzie stosowano następujące materiały i sprzęt pomocniczy:

- filtry z polichlorku winylu (PVC) o średnicy 25 mm i średnicy porów 5 μm (SKC)
- mikrokomorę szklaną do napyłania wzorców na filtry (schemat komory – Załącznik, rys. Z-1.)
- pipety szklane wielomiarowe klasy A, o pojemności: 5; 10 i 25 ml
- pompę ssącą (membranową) do filtracji płynów
- łaźnię ultradźwiękową
- mieszadło magnetyczne
- zestaw filtracyjny: kolba filtracyjna próżniowa o pojemności 250 ml, lejek filtracyjny stożkowy ze szklanym spiekem o średnicy 25 mm
- suszarkę laboratoryjną
- eksykator z żelazem krzemionkowym
- gruszki gumowe z zaworami zwrotnymi
- parafilm

oraz szkło laboratoryjne i sprzęt laboratoryjny, w tym: statyw z metalowym prętem, łączniki, łapy, zlewki, pęsety, łopatkę, tryskawki i inne.

Kalibracja

Kalibracje oznaczeń respirabilnego kwarcu i respirabilnego krystobalitu wykonano dwiema metodami:

Metoda I – pobieranie wzorców na filtry w mikrokomorze

Do przygotowania krzywej wzorcowej dla kwarcu zastosowano 30 filtrów PVC o średnicy 25 mm i średnicy porów 5 μm , a dla krystobalitu – analogicznie – 20 filtrów. Dla każdego z filtrów wykonano pomiar spektrofotometryczny w zakresie 1000 ÷ 600 cm^{-1} i przy zastosowaniu następujących warunków pracy spektrometru FT-IR: rozdzielczość 4 cm^{-1} i 32 uśredniane skany. Widmo IR każdego filtra zapisywano dwukrotnie, zmieniając każdorazowo jego położenie w uchwycie o 120°. Otrzymane widma uśredniano, następnie filtry suszono w temperaturze 50±2 °C w ciągu 2 h i po ustabilizowaniu się masy ważono z dokładnością do 0,001 mg.

W kolbie mikrokomory umieszczano około 0,3 g wysuszonego w temperaturze 105±5 °C wzorca kwarcu lub krystobalitu, a w otworach pokrywy mocowano 2 cyklony z przygotowanymi do pobierania próbek filtrami PVC. Wzorzec w mikrokomorze rozpylano, wdmuchując powietrze do kolby za pomocą gruszek z zaworami zwrotnymi. Po wyrównaniu stężenia zawieszono pyłu (kilka sekund) pobierano próbki wzorca na filtry w czasie od kilku do kilkudziesięciu sekund. Filtry z pobranymi próbkami wzorca umieszczano na 2 h w suszarce o temperaturze 50±2 °C, następnie ponownie ważono z dokładnością do 0,001 mg. Zawartość kwarcu/krystobalitu w tak przygotowanych próbkach wzorcowych wynosiła około 5 ÷ 500 mg.

Metoda II – pobieranie wzorców na filtry w postaci zawiesiny pyłu w 2-propanolu

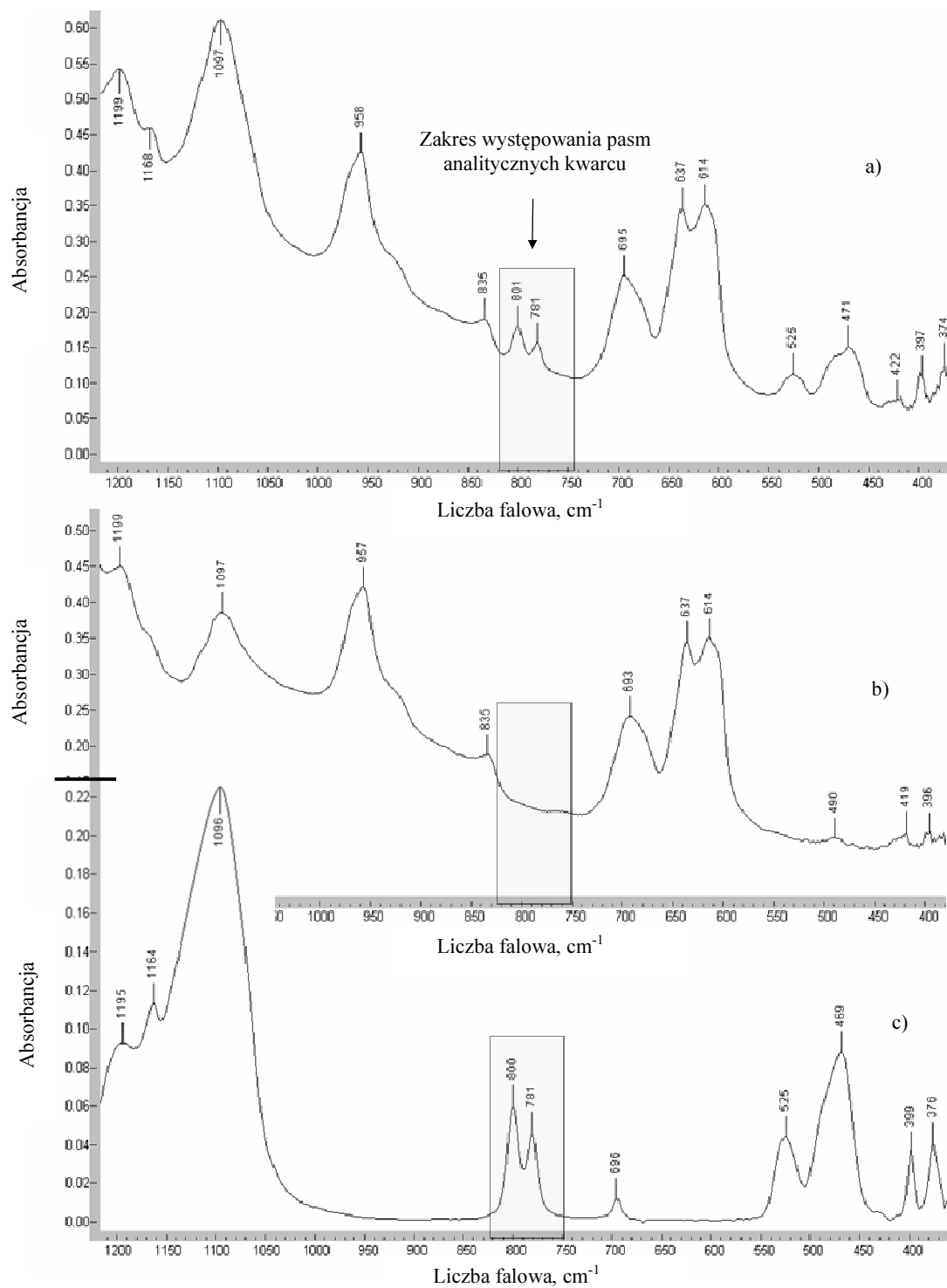
Do sporządzenia krzywych wzorcowych dla

kwarcu i krystobalitu przygotowano 42 filtry PVC o średnicy 25 mm i średnicy porów 5 μm . Każdy z filtrów poddano badaniu spektrometrycznemu w taki sam sposób, jak omówiono wcześniej w metodzie kalibracji I.

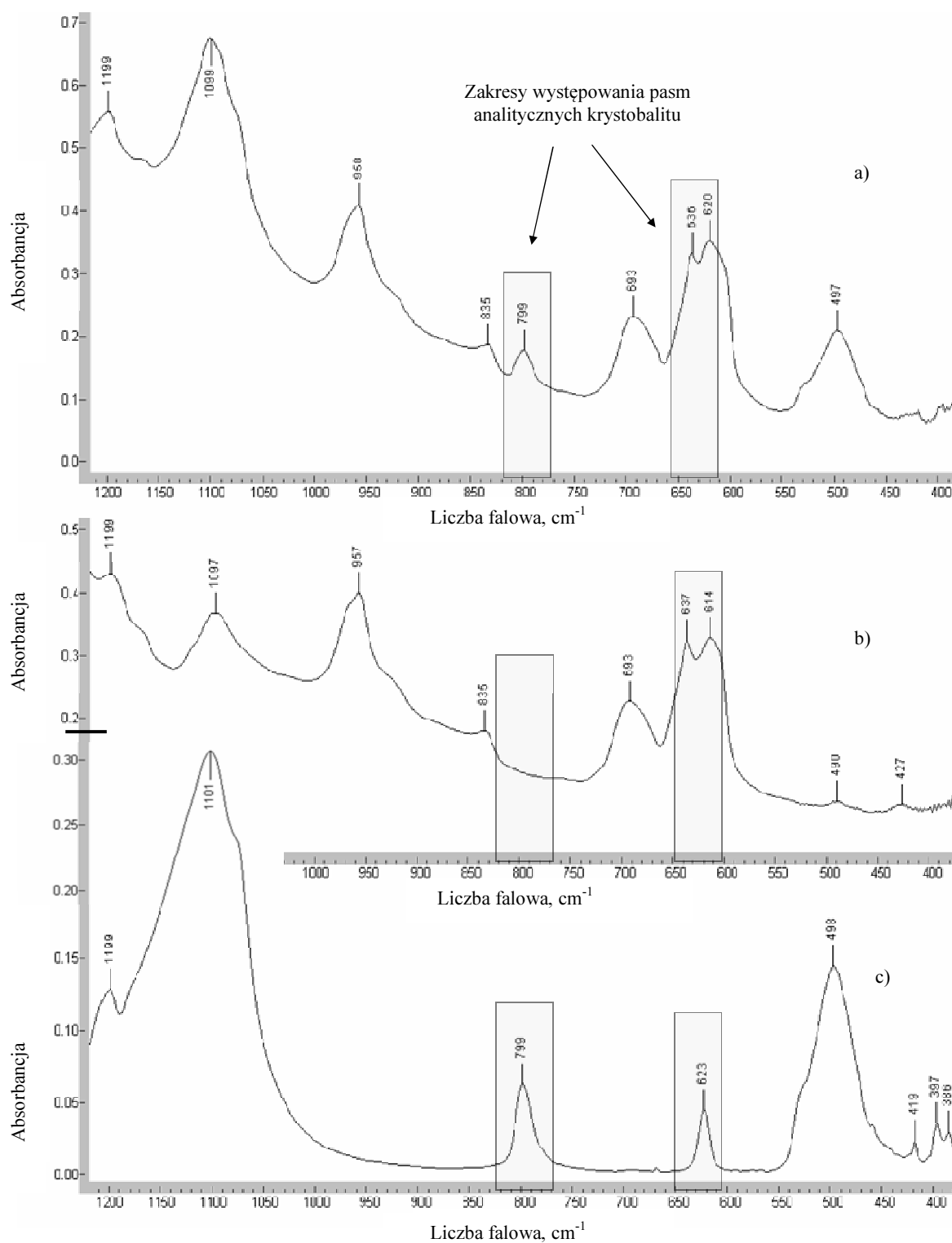
Zawiesiny wzorców przygotowano, odważając $5,00 \pm 0,1$ mg respirabilnego kwarcu lub krystobalitu wysuszonego w temperaturze 105 ± 5 °C. Odważony wzorzec umieszczono w wysokiej zlewce wraz z 500 ml 2-propanolu. Zlewkę przykryto parafilmem i wstawiono do łaźni ultradźwiękowej na okres 45 min. Po tym czasie, nie przerywając dalszego mieszania mieszadłem magnetycznym, zawartość zlewki schłodzono do temperatury 20 ± 2 °C i następnie pobierano porcje zawiesiny o objętości: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 i 50,0 ml. Każdą odmierzoną objętość zawiesiny przepuszczano przez przygotowane filtry PVC, kolejno umieszczane w lejku stożkowym ze spiekim szklanym o średnicy 25 mm. Lejek mocowano w kolbie filtracyjnej próżniowej, połączonej z pompą membranową do filtracji płynów. Filtry z osadzonym pyłem suszono w temperaturze 50 ± 2 °C w ciągu 2 h. Zawartość kwarcu lub krystobalitu w tak przygotowanych próbkach wzorcowych wynosiła około 5 ÷ 500 mg. W opisany sposób przygotowano po 3 serie wzorców dla respirabilnego kwarcu i respirabilnego krystobalitu.

Zestawy filtrów z naniesionymi wzorcami (metoda I i II) poddano badaniom spektrometrycznym w podczerwieni, rejestrując ponow-

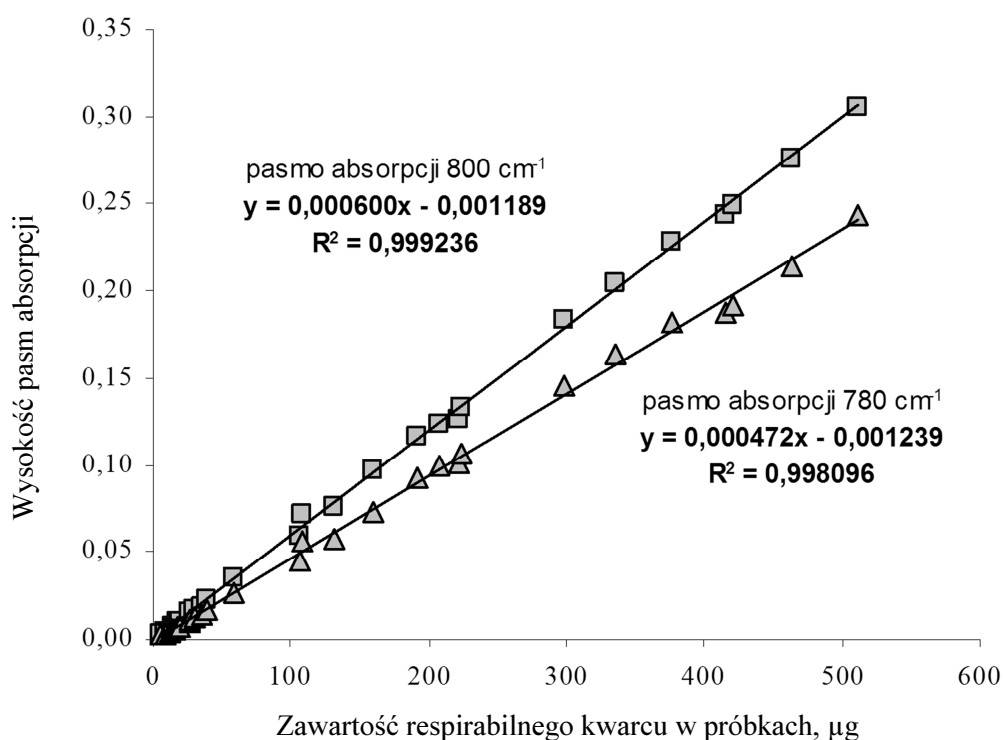
nie widma IR w zakresie $1000 \div 600$ cm^{-1} i stosując takie same warunki pracy spektrometru FT-IR, jakie zastosowano dla filtrów czystych, tj. rozdzielczość 4 cm^{-1} i 32 uśredniane skany. Biorąc za podstawę widmo różnicowe powstałe po odjęciu widm IR filtrów przed naniesieniem wzorca od widm IR filtrów z wzorcem, mierzono następnie wysokości pasm absorpcji w ich maksimach położonych przy liczbach falowych: około 800 i 780 cm^{-1} w przypadku kwarcu lub około 796 i 622 cm^{-1} w przypadku krystobalitu. Na rysunku 1. i 2. przedstawiono widma IR próbek wzorców przygotowanych do kalibracji. Na podstawie uzyskanych widm różnicowych sporządzono wykresy zależności wysokości pasm absorpcji od zawartości kwarcu lub krystobalitu w próbkach. Dla każdego pasma analitycznego wzorców wyznaczono współczynnik determinacji r^2 i równanie regresji, stosując metodę najmniejszych kwadratów. Na rysunku 3. i 4. przedstawiono krzywe wzorcowe dla 2 pasm absorpcji respirabilnego kwarcu SMR 1878a z NIST, a na rysunku 5. i 6. krzywe wzorcowe dla 2 pasm absorpcji respirabilnego krystobalitu SRM 1879a z NIST. Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń, zarówno w przypadku kwarcu, jak i krystobalitu, zależności wysokości pasm absorpcji od stężeń obu odmian respirabilnej krystalicznej krzemionki mają charakter liniowy, a współczynniki korelacji r mieszają się w granicach $0,9996 \div 0,9989$.



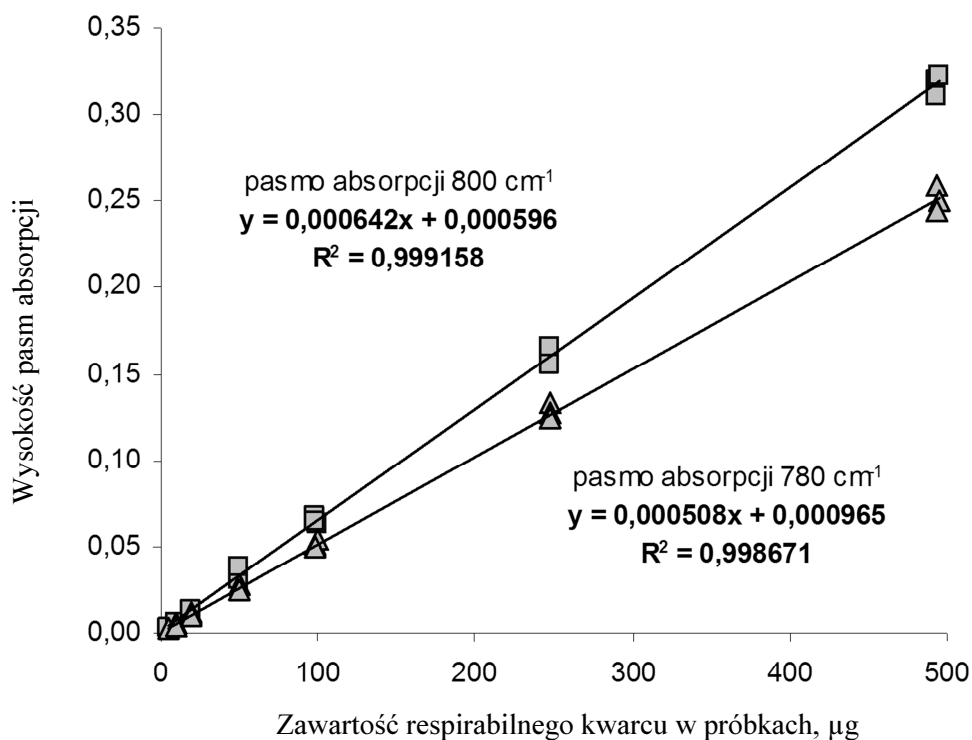
Rys. 1. Widma IR próbki przygotowanej do kalibracji kwarcu: a) uśrednione widmo IR filtra PVC z kwarcem pobranym w mikrokomorze; b) uśrednione widmo IR filtra PVC przed pobraniem kwarcu; c) różnicowe widmo IR do kalibracji oznaczeń kwarcu



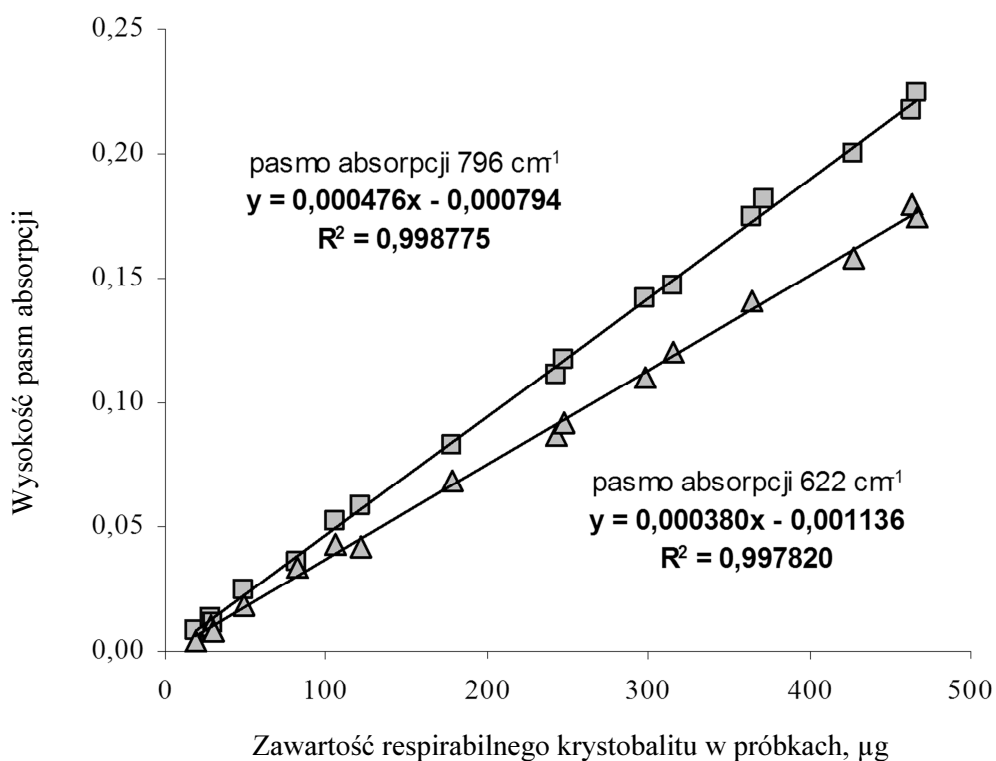
Rys. 2. Widma IR próbki przygotowanej do kalibracji krystalalitu: a) uśrednione widmo IR filtra PVC z krystalalitem pobranym w mikrokomorze; b) uśrednione widmo IR filtra PVC przed pobraniem krystalalitu; c) różnicowe widmo IR do kalibracji oznaczeń krystalalitu



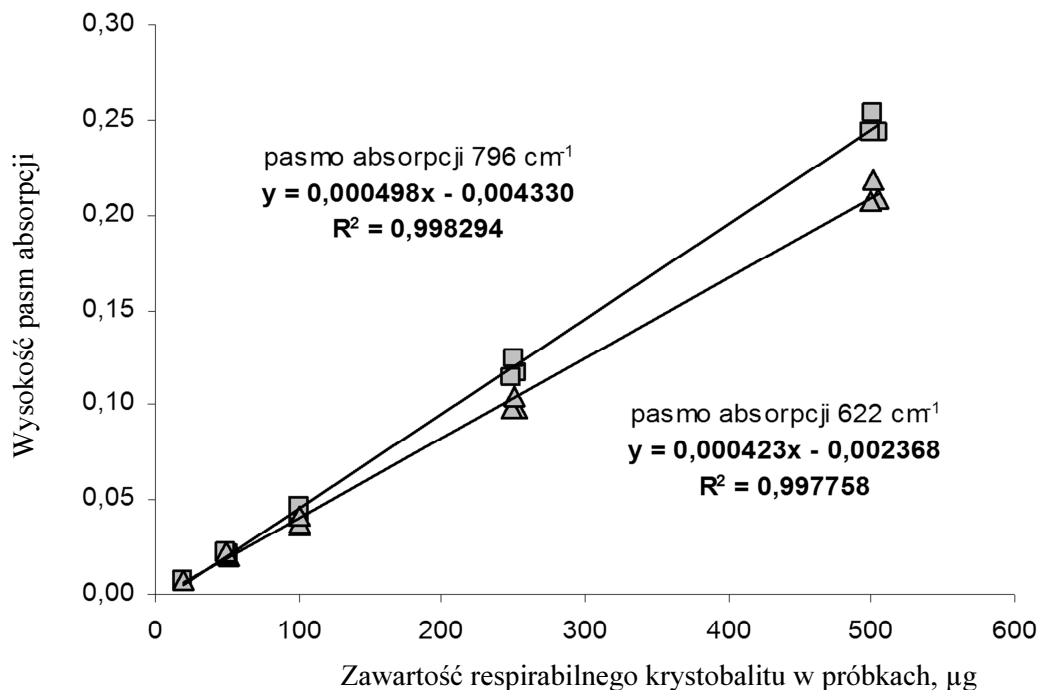
Rys. 3. Krzywe wzorcowe kwarcu pobieranego na filtry w mikrokomorze, w zakresie 5 ÷ 500 µg



Rys. 4. Krzywe wzorcowe kwarcu pobieranego na filtry w postaci zawiesiny w 2-propanolu, w zakresie 5 ÷ 500 µg



Rys. 5. Krzywe wzorcowe krystobalitu pobieranego na filtry w mikrokomorze, w zakresie 20 ÷ 500 μg



Rys. 6. Krzywe wzorcowe krystobalitu pobieranego na filtry w postaci zawiesiny w 2-propanolu, w zakresie 20 ÷ 500 μg

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w poradniku „Zapewnienie jakości analiz chemicznych” (Dobecki 2004). Granice oznaczalności metody wyznaczono na podstawie wyników badań 10 próbek ślepych, które stanowiły filtry przez które przepuszczano 700 l powietrza niezawierającego krystalicznej krzemionki, a obliczenia wykonano na podstawie zmierzonych w widmach IR

amplitudach szumów, w zakresie występowania pasm absorpcji kwarcu i krystobalitu. Precyzję oznaczeń kwarcu w warunkach powtarzalności obliczono na podstawie wyników 13-krotnych badań próbek pyłu popiołu pochodzącego z elektrociepłowni opalanej węglem kamiennym, pobieranych na filtry PVC umieszczone w cyklonach zamocowanych w pokrywie mikrokomory, w której rozpylono analizowany pył. Wyniki przeprowadzonej walidacji przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Dane walidacyjne metody oznaczania kwarcu i krystobalitu

Parametry walidacyjne	Kwarc	Krystobalit
Zakres pomiarowy	5 ÷ 500 µg w próbce; 0,01 ÷ 0,7 mg/m ³	20 ÷ 500 µg w próbce; 0,03 ÷ 0,7 mg/m ³
	dla próbki powietrza o objętości 700 l	
Granica oznaczania ilościowego (LOQ)	5 µg w próbce; 0,01 mg/m ³ (dla próbki powietrza o objętości 700 l)	20 µg w próbce; 0,03 mg/m ³ (dla próbki powietrza o objętości 700 l)
Liniowość krzywych wzorcowych (<i>r</i>)	Kalibracja metodą I: 0,9996 – pasmo 800 cm ⁻¹ 0,9990 – pasmo 780 cm ⁻¹ Kalibracja metodą II: 0,9996 – pasmo 800 cm ⁻¹ 0,9993 – pasmo 780 cm ⁻¹	Kalibracja metodą I: 0,9994 – pasmo 796 cm ⁻¹ 0,9989 – pasmo 622 cm ⁻¹ Kalibracja metodą II: 0,9991 – pasmo 796 cm ⁻¹ 0,9989 – pasmo 622 cm ⁻¹
Precyzja oznaczania (<i>V_c</i>)	6,0% (na podstawie 13 oznaczeń kwarcu w próbkach popiołu pochodzącego z elektrociepłowni; poziom zawartości kwarcu w próbkach około 9%)	nie oznaczano

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań doświadczalnych opracowano metodę bezpośredniego oznaczania na filtrach PVC respirabilnego kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni. Metoda umożliwiła oznaczanie kwarcu w zakresie stężeń 0,01 ÷ 0,7 mg/m³, co odpowiada 0,1- ÷ 7-krotnościom wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) zaproponowanego dla sumy stężeń obu odmian krystalicznej

krzemionki oraz krystobalitu o stężeniach 0,03 ÷ 0,7 mg/m³, co odpowiada 0,3- ÷ 7-krotnościom wartości NDS.

Opracowana metoda poszerza analityczne możliwości laboratoriów badań środowiska pracy wykonujących pomiary wymienionych wcześniej czynników w porównaniu do metody z użyciem pastylek z bromkiem potasu i może być stosowana do prowadzenia pomiarów stężeń krystalicznej krzemionki w powietrzu na stanowiskach pracy w celu przeprowadzenia

oceny narażenia pracowników, a następnie oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez ten czynnik szkodliwy dla zdrowia.

Na podstawie uzyskanych wyników badań

opracowano procedurę analityczną oznaczania kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- Dobecki M.* (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Łódź, Instytut Medycyny Pracy, wyd. III popr.
- GESTIS Analytical methods (2014) Analytical methods for chemical agents at workplaces: Crystalline silica (Quartz, Tridymite, Cristobalite) [cyt. 8.04. 2014; <http://bgja-online.hvbg.de/AMCAW/substance/methoden/117-L-Crystalline%20silica.pdf>].
- IARC Monograph (1997) Vol. 68; Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils.
- ISO 24095:2009(E) International standard. Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica.
- Maciejewska A.* (2012) Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), w pastylkach z KBr. PiMOŚP 4(74), 117–130.
- MDHS 101 (2005) Crystalline silica in respirable airborne dusts. Direct on filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Health and Safety Laboratory, UK [cyt. 8.04.2014; <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs101.pdf>].
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2002) NIOSH Hazard Review. Health effects of occupational exposure to respirable crystalline silica. Publication 2002-129. Cincinnati, OH.
- NIOSH 7602 (2003) Silica, crystalline, by IR (KBr pellet) [cyt. 8.04. 2014; <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7602.pdf>].
- Ojima J.* (2003) Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences. J. Occup. Health. t. 45, 94–103.
- Skowroń J.* (2014) Sprawozdanie z działalności Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w latach 2011-2013. PiMOŚP 1(79), 161–184.
- WE 1272/2008. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353/2 z dnia 31.12.2008.

**PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA RESPIRABILNEJ
KRZEMIONKI: KWARCU I KRYSOBALITU
W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ
SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI (FT-IR),
BEZPOŚREDNIO NA FILTRACH**

1. Zakres stosowania procedury

Metodę opisaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania frakcji respirabilnych dwóch odmian krystalicznej krzemionki: kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem spektrometrii w podczerwieni, bezpośrednio na filtrach pomiarowych. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

W przypadku współwystępowania w badanej próbce pyłu składników wykazujących interferencje spektralne z kwarcem i/lub krystobalitem, należy podjąć działania korygujące obserwowane skutki matrycowe.

Najmniejsze stężenie respirabilnego kwarcu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczeń opisanych w procedurze wynosi $0,01 \text{ mg/m}^3$, a krystobalitu – $0,03 \text{ mg/m}^3$, przy pobieraniu próbki powietrza o objętości 700 l.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7:2002 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu określonej objętości badanego powietrza przez filtr PVC i oznaczeniu kwarcu i/lub krystobalitu na podstawie widma IR zebranej próbki pyłu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Należy bezwzględnie unikać wdychania pyłów wzorców oraz pyłów stosowanych podczas potwierdzania charakterystyki metody. Wszystkie czynności związane z nanoszeniem wymienionych wcześniej pyłów na filtry należy prowadzić pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Wszystkie czynności, podczas których jest używany 2-propanol, należy wykonywać w rękawicach ochronnych, pod sprawnie działającym wyciągiem.

Zużyty 2-propanol należy gromadzić w przeznaczonych do tego pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

4.2. Dokładność odważania

Masy wzorców oraz pyłów pobieranych na filtry w mikrokomorze oznaczać z dokładnością do 0,001 mg.

Masy wzorców odważanych w celu przygotowania zawiesin w 2-propanolu odważać z dokładnością nie mniejszą niż 0,01 mg.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Kwarc wzorcowy, frakcja respirabilna

5.2. Krystobalit wzorcowy, frakcja respirabilna

5.3. 2-Propanol cz.d.a.

Stosować 2-propanol cz.d.a. – w przypadku kalibracji metodą II.

5.4. Woda destylowana lub dejonizowana

5.5. Filtry z polichlorku winylu (PVC) do pobierania próbek powietrza

Średnica filtrów 25 mm, średnica porów 5 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Spektrometr w zakresie podczerwieni

Stosować spektrometr fourierowski w zakresie podczerwieni (FT-IR) wyposażony w komputer z programem zbierania i analizy widm.

6.2. Uchwyt do filtrów o średnicy 25 mm

6.3. Waga mikroanalityczna (o dokładności do 0,001 mg) – w przypadku kalibracji metodą I.

6.4. Waga półmikroanalityczna (o dokładności do 0,01 mg) lub mikroanalityczna

Stosować wagę półmikroanalityczną (o dokładności do 0,01 mg) lub mikroanalityczną – w przypadku kalibracji metodą II.

6.5. Pompa ssąca do pobierania próbek powietrza w środowisku pracy

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem, umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości w strefie oddychania pracownika, zgodnie z zasadami określonymi w punkcie 7.

6.6. Selektor wstępny (cyklon) z kasetą na filtr

Stosować selektor wstępny (cyklon) z kasetą na filtr o średnicy 25 mm, do wyodrębnienia frakcji respirabilnej pyłu pobieranego z powietrza.

6.7. Suszarka laboratoryjna

6.8. Eksykator z żelazem krzemionkowym lub innym środkiem suszącym

6.9. Parafilm

W przypadku kalibracji metodą I dodatkowo stosować sprzęt pomocniczy wymieniony w punktach 6.10. – 6.12.

6.10. Mikrokomora szklana do nanoszenia wzorców na filtry

Stosować mikrokomorę szklaną do nanoszenia wzorców na filtry przygotowaną według schematu zamieszczonego na rysunku rys. Z-1. w Załączniku.

6.11. Gruszki gumowe z zaworami zwrotnymi

6.12. Statyw z podstawą i metalowym prętem, łapy, łączniki, pierścień metalowy, łopatkę, pęsety, tace melaminowe, itp.

W przypadku kalibracji metodą II dodatkowo stosować sprzęt pomocniczy wymieniony w punktach 6.13 – 6.19.

6.13. Łażnia ultradźwiękowa

6.14. Mieszadło magnetyczne

6.15. Termometr laboratoryjny

Stosować termometr laboratoryjny o zakresie pomiaru 0 ÷ 50 °C.

6.16. Pompa ssąca (membranowa) do filtracji płynów

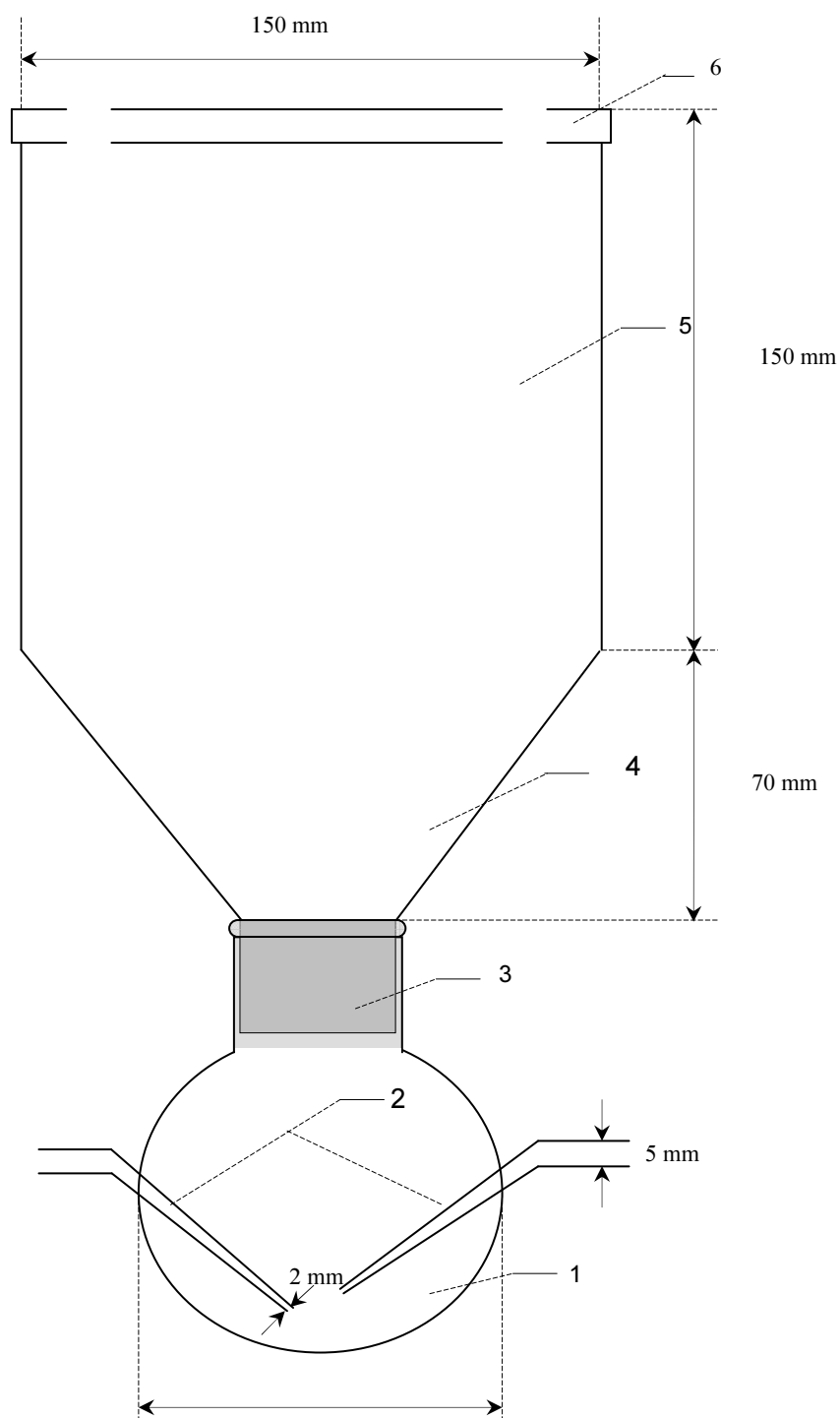
6.17. Zestaw filtracyjny

Stosować następujący zestaw filtracyjny: kolba filtracyjna próżniowa o pojemności 250 ml, lejek filtracyjny stożkowy ze szklanym spiekem (średnica spieku – 25 mm).

6.18. Pipety wielomiarowe szklane klasy A

Stosować pipety wielomiarowe szklane klasy A, skalowane na wylew, o pojemności: 5; 10 i 25 ml.

6.19. Zlewka wysoka o pojemności 600 ml, tryskawki, łopatkę, pęsety, tace melaminowe itp.



Rys. Z-1. Schemat szklanej mikrokomory do nanoszenia pyłów na filtry: 1 – kolba z dyszami, 2 – dysze połączone z gumowymi gruszkami zaopatrzone w zawory zwrotne, 3 – połączenie na szlif, 4 – część stożkowa, 5 – część cylindryczna, 6 – pokrywa z otworami na części wlotowe cyklonów

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-

-04008-7:2002. W miejscu pobierania próbek, przez filtr umieszczony w głowicy pomiarowej z selektorem wstępnym (cyklonem) przepuścić 400 ÷ 900 l badanego powietrza przy przepły-

wie 1,9 l/min. Masy próbek zbieranych na filtrach nie powinny przekraczać 1 mg.

8. Warunki pracy spektrometru FT-IR

Oznaczenia kwarcu i krystobalitu można prowadzić, stosując następujące parametry pracy spektrometru FT-IR:

- rozdzielczość – 4 cm^{-1}
- liczba uśrednianych skanów do otrzymania jednego widma IR – 32.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Metoda I – pobieranie wzorców na filtry w mikrokomorze

Przygotować do badań co najmniej 40 filtrów PVC. W tym celu dla każdego z filtrów zapisać po 2 widma IR w zakresie nie mniejszym niż $1000 \div 600\text{ cm}^{-1}$, różniące się położeniem filtra w uchwycie o kąt 120° i następnie poszczególne pary widm uśrednić. Filtry suszyć w temperaturze $50 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 2 h, a po ustabilizowaniu się masy zważyć z dokładnością do 0,001 mg. Filtry przechowywać w eksykatorze. W kolbie szklanej mikrokomory umieścić około 0,3 g wzorca respirabilnego kwarcu wysuszonego w temperaturze $105 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. W otworach pokrywy zamocować selektory wstępne (cyklony) z przygotowanymi do pobierania próbek filtrami PVC. Wierch mikrokomory przykryć parafilmem. Następnie rozpylić kwarc w mikrokomorze, wdmuchując powietrze do kolby za pomocą gruszek z zaworami zwrotnymi. Po wyrównaniu stężenia zawieszzonego pyłu (kilka sekund) pobierać próbki wzorca na filtry w czasie od kilku do kilkudziesięciu sekund. Masy pyłu zebranego na filtrach (w przedziale $5 \div 500\text{ }\mu\text{g}$) oznaczać po wysuszeniu filtrów w temperaturze $50 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 2 h i po ustabilizowaniu się ich masy. W podany sposób przygotować co najmniej 20 filtrów z respirabilnym kwarcem. Analogicznie pobrać na filtry respirabilny krystobalit w zakresie $20 \div 500\text{ }\mu\text{g}$.

Filtry z naniesionymi wzorcami poddać badaniom spektrometrycznym, rejestrując – z zachowaniem takiego samego położenia filtrów w uchwycie i parametrów pracy spektrometru – po 2 widma IR. Pary widm dla każdego filtra należy uśrednić. Następnie od uzyskanych widm IR próbek z pyłem kwarcu i krystobalitu odjąć uśrednione widma IR tych samych filtrów, zapisane przed naniesieniem wzorca.

W widmach różnicowych zmierzyć wysokości pasm absorpcji w ich maksimach położonych przy liczbach falowych: $800 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ i $780 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (w przypadku kwarcu) oraz $796 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ i $622 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (w przypadku krystobalitu). Na podstawie otrzymanych danych wykreślić krzywe kalibracyjne, odkładając na osi odciętych masy wzorców, a na osi rzędnych odpowiadające im wysokości pasm absorpcji. Dla wszystkich pasm analitycznych wyznaczyć współczynniki korelacji r oraz równania regresji.

Metoda II – pobieranie wzorców na filtry w postaci zawiesin w 2-propanolu

Przygotować co najmniej 36 filtrów PVC (21 do kalibracji oznaczeń kwarcu i 15 do kalibracji oznaczeń krystobalitu), zapisując ich widma IR w sposób podany w metodzie I. W wysokiej zlewce sporządzić zawiesinę $5,0 \pm 0,1\text{ mg}$ respirabilnego kwarcu wysuszonego w temperaturze $105 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ i odważonego z dokładnością nie mniejszą niż 0,01 mg, w 500 ml 2-propanolu. Zlewkę przykryć parafilmem i pozostawić na łaźni ultradźwiękowej przez 45 min. Następnie, nie przerywając dalszego mieszania mieszadłem magnetycznym, zawartość zlewki schłodzić do temperatury $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Po uzyskaniu wymaganej temperatury odmierzać kolejno następujące objętości zawiesiny: 0,5; 1; 2; 5; 10; 25 i 50 ml i sączyć przez przygotowane do badań filtry PVC, umieszczane w lejku stożkowym ze spiekem szklanym o średnicy 25 mm. Lejek zamocować w kolbie filtracyjnej próżniowej, połączonej z pompą membranową do filtracji płynów. Filtry z naniesionym kwarcem suszyć

przez 2 h w temperaturze 50 ± 2 °C. W opisany wcześniej sposób niezależnie przygotować 3 zawiesiny i 3 serie filtrów z wzorcowym kwarcem.

Analogicznie sporządzić 3 zawiesiny i 3 serie filtrów z wzorcowym krystobalitem, pobierając do filtrowania: 2; 5; 10; 25 i 50 ml każdej zawiesiny.

Filtry z kwarcem i krystobalitem poddać badaniom spektrometrycznym i wykonać kalibrację w sposób opisany w metodzie I.

10. Wykonanie oznaczenia

Przygotować do badań filtry przeznaczone do pobierania próbek pyłu respirabilnego w celu oznaczenia krystalicznej krzemionki, zapisując ich widma IR w taki sam sposób, jak do kalibracji. Po pobraniu pyłu na stanowiskach pracy, dla każdego filtra z pyłem powtórnie zarejestrować 2 widma IR, zachowując takie samo położenie filtra w uchwycie. Otrzymane widma uśrednić, odjąć widmo zarejestrowane dla czystego filtra, a na podstawie widma różnicowego zidentyfikować występowanie kwarcu i/lub krystobalitu oraz innych składników próbki, które mogłyby wykazywać interferencje spektralne z oznaczanymi formami krystalicznej krzemionki, np. kaolinitu, skaleni i innych. W przypadku stwierdzenia interferencji, należy podjąć – w miarę możliwości – działania zmierzające do zmniejszenia ich wpływu na wynik oznaczenia krystalicznej krzemionki. Następnie zmierzyć w widmach różnicowych wysokość pasm analitycznych kwarcu i/lub krystobalitu.

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie respirabilnej krystalicznej krzemionki w badanej próbce powietrza obliczyć jako sumę stężeń respirabilnego kwarcu i krystobalitu, w miligramach na metr sześcienny powietrza.

Stężenia respirabilnego kwarcu (lub krystobalitu) dla poszczególnych pasm absorpcji obliczać na podstawie wzoru:

$$X = \frac{A}{b \cdot V},$$

w którym:

A – wysokość określonego pasma absorpcji,

b – współczynnik nachylenia krzywej wzorcowej dla danego pasma absorpcji, w miligramach do potęgi $^{-1}$

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w metrach sześciennych.

Stężenie respirabilnego kwarcu w próbce niezawierającej krystobalitu obliczyć jako średnią wartość stężeń otrzymanych na podstawie pasm absorpcji położonych przy liczbach falowych: 800 ± 3 cm^{-1} i 780 ± 3 cm^{-1} .

Stężenie respirabilnego krystobalitu w próbce niezawierającej kwarcu obliczyć jako średnią wartość stężeń otrzymanych na podstawie pasm absorpcji położonych przy liczbach falowych: 796 ± 3 cm^{-1} i 622 ± 3 cm^{-1} .

Stężenie respirabilnej krystalicznej krzemionki w próbce zawierającej kwarc i krystobalit obliczyć jako sumę ich zawartości na podstawie pasma wypadkowego dla obu składników, występującego przy liczbie falowej 798 ± 4 cm^{-1} .

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując spektrometr FT-IR, model FTS 3000MX Excalibur firmy Bio-Rad Spectroscopy Division.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy:

- kwarc: $5 \div 500$ μg w próbce, co odpowiada $0,01 \div 0,7$ mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 700 l

- krystobalit: $20 \div 500 \mu\text{g}$ w próbce, co odpowiada $0,03 \div 0,7 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 700 l
- granica oznaczania ilościowego (LOQ):
 - kwarc: $5 \mu\text{g}$ w próbce, co odpowiada $0,01 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 700 l
 - krystobalit: $20 \mu\text{g}$ w próbce, co odpowiada $0,03 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 700 l
- współczynniki korelacji charakteryzujące liniowość krzywych wzorcowych, r :
 - metoda I: kwarc: pasmo $800 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9996$, pasmo $780 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9990$
krystobalit: pasmo $796 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9994$, pasmo $622 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9989$
 - metoda II: kwarc: pasmo $800 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9996$, pasmo $780 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9993$
krystobalit: pasmo $796 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9991$, pasmo $622 \pm 3 \text{ cm}^{-1} - 0,9989$
- precyzja oznaczania, V_c : 6% dla próbki zawierającej około 9% kwarcu
- względna niepewność całkowita metody: 10%.