

Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), w pastylkach z KBr¹

dr ALEKSANDRA MACIEJEWSKA
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego 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.

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

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania respirabilnych frakcji dwóch odmian krystalicznej krzemionki: kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na przepuszczeniu próbki badanego powietrza przez filtr mierniczy, następnie mineralizacji pobranej próbki, przygotowaniu pastylki ze zminerali-

zowanej próbki i bromku potasu oraz oddzielnym oznaczeniu kwarcu i krystobalitu w preparacie metodą spektrometrii w podczerwieni. Oznaczalność metody dla obu form krystalicznej krzemionki wynosi 0,015 mg/m³ (w przypadku próbki powietrza o objętości 700 l).

Summary

This method is based on measuring absorption bands in the infrared range for respirable quartz and respirable cristobalite. Samples are ashed and analysed after

the preparation of a standard disc with KBr. The working range of the analytical method is from 10 to 400 µg (0.015 – 0.5 mg/m³ for a 700-L air sample).

¹ Praca wykonana w ramach tematu PW I. B. 13 (Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy) oraz 3.7/2012 (Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera)

WPROWADZENIE

Krystaliczna krzemionka jest nazwą kilku minerałów zbudowanych z ditlenku krzemu. Najbardziej rozpowszechnioną odmianą jest kwarc, rzadziej – krystobalitu. Obie formy są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, charakteryzują się: wysoką tem-

peraturą topnienia, dużą twardością oraz dużą odpornością na działanie kwasów i słabych alkaliów (IARC 1997).

Właściwości fizykochemiczne kwarcu i krystobalitu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Właściwości fizykochemiczne kwarcu i krystobalitu

Właściwości fizykochemiczne kwarcu i krystobalitu		
	kwarc	krystobalitu
Wzór sumaryczny	SiO ₂	SiO ₂
Masa cząsteczkowa	60,09	60,08
Temperatura topnienia	1600 ÷ 1610	1713 ÷ 1723
Temperatura wrzenia	2230	2230
Gęstość	2,60 ÷ 2,65	2,27 ÷ 2,32
Twardość (w skali Mohsa)	7,0	6,5
Rozpuszczalność w wodzie	< 0,1 g/100g wody	< 0,1 g/100g wody
Reaktywność chemiczna	bardzo mała (z wyjątkiem fluorowodoru i alkaliów w wysokich temperaturach)	

Kwarc wraz ze skaleniami należy do najczęściej występujących minerałów w kontynentalnej skorupie ziemskiej, jego zawartość wynosi 12% wagowych. Surowce krzemionkowe, tj.: kwarc żyłowy, piaski, piaskowce, żwiry, kwarcyty i chaledonity, są stosowane przede wszystkim do produkcji: szkła, materiałów budowlanych, wyrobów ceramicznych, krzemu metalicznego i żelazokrzemu, materiałów ogniotrwałych i ciernych, form i rdzeni odlewniczych, krzemianu sodu, szkła wodnego, związków krzemooorganicznych (EUROSIL 2012).

Krystobalitu w przyrodzie jest spotykany rzadko, głównie wśród wylewnych skał magmowych. Poza środowiskiem naturalnym tworzy się w wyniku przemian fazowych innych form krystalicznej krzemionki, a także: kaolinitu, minerałów ilastych oraz krzemionki bezpostaciowej, jeżeli przemiany te przebiegają w temperaturze od około 800 do 11 000 °C (IARC 1997).

Narażenie zawodowe na pył zawierający powyżej 1% krystalicznej krzemionki może występować w niemal każdym środowisku pracy. Pył frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki wykazuje działanie zwłókniające w obszarze wymiany gazowej, prowadząc do rozwoju krzemowej pylicy płuc,

a także raka płuca. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakim (IARC) w 1997 r. zakwalifikowała krzemionkę krystaliczną: kwarc i krystobalitu do grupy 1. czynników rakotwórczych dla ludzi.

Krystaliczna krzemionka nie jest klasyfikowana zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającym i uchylającym dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającym rozporządzenie WE nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE L 353/2 z dnia 31.12.2008).

Planowana zmiana kryteriów oceny narażenia na krystaliczną krzemionkę, tj. wprowadzenie wartości NDS na poziomie 0,05 mg/m³ dla sumy stężeń kwarcu i krystobalitu w respirabilnej frakcji pyłów, powoduje konieczność zmiany dotychczas stosowanej metody analitycznej.

Celem pracy było opracowanie procedury oznaczania respirabilnego kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tych dwóch form krystalicznej krzemionki, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Założenia opracowanej metody

Do oznaczania respirabilnej krystalicznej krzemionki w środowisku pracy powszechnie są wykorzystywane metody wykorzystujące dwie techniki analityczne: dyfraktometrii rentgenowskiej i spektrometrii w podczerwieni. Ważnym czynnikiem różniącym obie techniki analityczne są koszty niezbędnego wyposażenia analitycznego laboratoriów, ponieważ aparatura do dyfraktometrii rentgenowskiej jest znacznie droższa do spektrometrii w podczerwieni, natomiast otrzymywane wyniki są w wystarczającym stopniu porównywalne (Kauffer 2005).

W Unii Europejskiej wykaz metod uznanych przez ekspertów za odpowiednie do badań czynników szkodliwych dla zdrowia został zamieszczony w bazie GESTIS Analytical Methods (GESTIS 2012). Spośród 9 metod analitycznych, wymienionych na liście nr 117 bazy GESTIS i przeznaczonych do oznaczania respirabilnej krystalicznej krzemionki, 4 metody są oparte na technice spektrometrii w podczerwieni: MDHS 101 (Wielka Brytania), BIA 8522 (Niemcy), MTA/MA – 057/A04 (Hiszpania) i NIOSH 7602 (Stany Zjednoczone). Wśród wymienionych metoda brytyjska jest przeznaczona do bezpośredniego oznaczania krzemionki na filtrach mierniczych, a w przypadku pozostałych metod niezbędne jest sporządzanie do badań pastylek z bromkiem potasu (metoda amerykańska i hiszpańska) lub chlorkiem potasu (metoda niemiecka). Wybór między bezpośrednią a pośrednią analizą próbki wiąże się z różnymi sposobami ich pobierania oraz kalibracji oznaczeń. Biorąc pod uwagę obecnie stosowaną w Polsce znormalizowaną metodę pobierania próbek frakcji respirabilnej pyłu według normy PN-Z-04030-05:1991 oraz wyposażenie w odpowiedni sprzęt co najmniej kilkunastu laboratoriów badań środowiska pracy, za podstawę do opracowania procedury oznaczania dwóch podstawowych form krystalicznej krzemionki – kwarcu i krystobalitu, przyjęto metodę z przygotowywaniem pastylek. Dzięki temu pobieranie próbek do badań będzie można nadal prowadzić zgodnie z dotychczas stosowanymi zasadami i z użyciem tych samych filtrów, a część laboratoriów będzie mogła bezpośrednio przystąpić do prowadzenia oznaczeń krystalicznej krzemionki zgodnie z nową metodą.

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania zastosowano następującą aparaturę i odczynniki:

- spektrometr FT-IR firmy Bio-Rad Spectroscopy Division, model FTS 3000MX Excalibur i komputer z programem sterowania i zbierania danych
- waga półmikroanalityczna AP-250D-O firmy Ohaus
- piec muflowy
- tygły platynowe z przykrywkami o pojemności 12 ml
- sprzęt do przygotowywania i badania pastylek: matryca odpowietrzana do pastylek o średnicy 13 mm, pompa próżniowa, moździerz agatowy, ręczna prasa hydrauliczna o sile nacisku 100 kN, uchwyt do pastylek
- filtry o średnicy 37 mm z polichloroku winylu (PVC) o średnicy porów 5 μ m, firmy SKC oraz z polipropylenu (FIPRO) produkowane przez Instytut Włókiennictwa w Łodzi
- suszarka laboratoryjna
- ekzykator z żelem krzemionkowym
- drobny sprzęt laboratoryjny
- respirable Alpha Quartz, SRM 1878a (National Institute of Standards and Technology, NIST, Stany Zjednoczone)
- respirable Cristobalite, SRM 1879a (National Institute of Standards and Technology, NIST, Stany Zjednoczone)
- bromek potasu do spektrometrii w podczerwieni firmy Merck
- etanol 96-procentowy cz.d.a.

Sporządzenie krzywych wzorcowych

Do sporządzenia krzywych wzorcowych dla respirabilnego kwarcu i krystobalitu przygotowano po 3 mieszaniny wzorcowe podstawowe obu oznaczanych form krzemionki, odważając i przenosząc do moździerza agatowego oddzielnie po 25 mg kwarcu i krystobalitu wzorcowego oraz 5 g bromku potasu. Następnie oba składniki mieszanin dokładnie ucierano.

Z każdej mieszaniny wzorcowej podstawowej przygotowano szereg próbek wzorcowych, odważając po 6 próbek o masie: 2; 4; 10; 20; 40 i 80 mg

(odważane ilości mieszanin odpowiadają następującym zawartościom respirabilnego kwarcu lub krystobalitu: 10; 20; 50; 100; 200 i 400 μg). Do każdej próbki dodawano bromek potasu w takiej ilości, aby łączna masa wynosiła 300 (± 1) mg.

Z próbek wzorcowych przygotowano pastylki o średnicy 13 mm w następujący sposób: każdą próbkę wzorcową z bromkiem potasu przenoszono ilościowo do moździerza agatowego i ucierano przez około 4 min, a następnie zawartość moździerza przenoszono ilościowo do matrycy, odpowietrzano i sprasowywano w prasie hydraulicznej pod naciskiem 100 kN. Otrzymane pastylki ważono i obliczano współczynniki straty masy w_s według wzoru:

$$w_s = m_p / m_{mw} + m_{KBr},$$

w którym:

- w_s – współczynnik straty masy próbki,
- m_p – masa pastylki,
- m_{mw} – odważona masa mieszaniny wzorcowej podstawowej,
- m_{KBr} – odważona masa bromku potasu.

Przygotowane pastylki poddawano badaniom spektrometrycznym w zakresie liczb falowych od 1000 do 600, a próbkę odniesienia stanowiła pastylka wykonana z bromku potasu. Widmo każdej pastylki zapisywano 3-krotnie, zmieniając każdorazowo położenie pastylki w uchwycie o 120° . Otrzymane widma uśredniano i mierzono wysokości pasm analitycznych:

- w przypadku kwarcu – 798; 779 i 696 cm^{-1}
- w przypadku krystobalitu – 795 i 621 cm^{-1} .

Następnie wykreślono krzywe wzorcowe, odkładając na osi odciętych zawartości respira-

bilnego kwarcu i krystobalitu z uwzględnieniem strat masy podczas przenoszenia próbek, a na osi rzędnych – odpowiadające im wysokości pasm absorpcji. Dla każdego pasma analitycznego kwarcu i krystobalitu wyznaczono równanie regresji, stosując metodę najmniejszych kwadratów.

Wyznaczenie granic oznaczalności

Wartości granic oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analiz 10 próbek ślepych, które stanowiły pastylki przygotowane z bromku potasu i 10 zmineralizowanych filtrów: 5 z polichloroku winylu oraz 5 polipropylenowych. Po zapisaniu widm IR pastylek wykonano pomiary amplitudy szumów w zakresach występowania pasm analitycznych kwarcu: 798; 779 i 696 cm^{-1} oraz krystobalitu: 795 i 621 cm^{-1} . Za podstawę obliczeń granic oznaczalności w przypadku każdego pasma absorpcji przyjęto 10 odchyleń standardowych amplitudy szumów. Granice oznaczalności respirabilnego kwarcu i krystobalitu wyznaczono, przyjmując po zaokrągleniu w górę największą z wartości obliczonych dla poszczególnych pasm absorpcji.

Wyznaczenie precyzji oznaczeń

Precyzję oznaczeń respirabilnego kwarcu w warunkach powtarzalności wyznaczono na podstawie 12-krotnego oznaczenia kwarcu w próbce węgla kamiennego, rozdrobnionego do wielkości ziaren odpowiadających frakcji respirabilnej. Każdorazowo na filtr z polichloroku winylu odważano około 0,20 ÷ 0,30 mg pyłu węglowego. Uzyskane wyniki oznaczeń poddano analizie, obliczając: wartość średnią, odchylenie standardowe i względne odchylenie standardowe (współczynnik zmienności).

WYNIKI BADAŃ

Krzywa wzorcowa

Dane liczbowe uzyskane w ramach wzorcowania oznaczeń respirabilnego kwarcu i krystobalitu przedstawiono w tabelach 2. ÷ 6., a krzywe kalibracji na rysunkach 1. i 2. Otrzymane wyniki świadczą o liniowym charakterze zależności mię-

dzy zawartością respirabilnego kwarcu i krystobalitu w próbce a intensywnością ich głównych pasm absorpcji w zakresie podczerwieni. Równania regresji wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów mają następującą postać:

- respirabilny kwarc, pasmo 798 cm^{-1} : $y = 1,396 \cdot 10^{-3} x + 0,000573$; $r = 0,99996$
- respirabilny kwarc, pasmo 779 cm^{-1} : $y = 1,027 \cdot 10^{-3} x + 0,000566$; $r = 0,99994$
- respirabilny kwarc, pasmo 696 cm^{-1} : $y = 0,296 \cdot 10^{-3} x + 0,000531$; $r = 0,99995$

- respirabilny krystobalit, pasmo 795 cm^{-1} : $y = 0,787 \cdot 10^{-3} x + 0,000630$; $r = 0,9995$
 – respirabilny krystobalit, pasmo 621 cm^{-1} : $y = 0,694 \cdot 10^{-3} x + 0,000475$; $r = 0,9996$.

Tabela 2.
Wyniki wzorcowania respirabilnego kwarcu, pasmo absorpcji 798 cm^{-1}

Mieszanina wzorcowa I	Stężenia respirabilnego kwarcu, μg					
	9,5	20,5	52,9	99,7	195,2	399,3
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,013897	0,028510	0,075224	0,139329	0,272899	0,556367
Mieszanina wzorcowa II	Stężenia respirabilnego kwarcu, μg					
	6,9	26,7	49,2	97,4	195,6	400,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,009187	0,036314	0,068025	0,135839	0,274660	0,560445
Mieszanina wzorcowa III	Stężenia respirabilnego kwarcu, μg					
	11,9	17,2	49,1	91,2	193,8	388,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,016451	0,023938	0,069695	0,129751	0,275918	0,539179
Współczynnik kalibracji, b Granice przedziału ufności, b (dla $P = 0,95$ i liczby stopni swobody, $f = 16$) Współczynnik przesunięcia, a Współczynnik regresji, r Odchylenie standardowe, s Współczynnik zmienności, V			$1,396 \cdot 10^{-3}$ $(1,390 \div 1,402) \cdot 10^{-3}$ $0,000573$ (a nie różni się istotnie od 0 przy $P = 0,95$ i $f = 16$) $0,99996$ $1,24058$ $0,0097$			

Tabela 3.
Wyniki wzorcowania respirabilnego kwarcu, pasmo absorpcji 779 cm^{-1}

Mieszanina wzorcowa I	Stężenia respirabilnego kwarcu, μg					
	9,5	20,5	52,9	99,7	195,2	399,3
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,010159	0,021062	0,055447	0,102939	0,201059	0,408955
Mieszanina wzorcowa II	Stężenia respirabilnego kwarcu, μg					
	6,9	26,7	49,2	97,4	195,6	400,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,006801	0,026753	0,049674	0,099459	0,202891	0,412862
Mieszanina wzorcowa III	Stężenia respirabilnego kwarcu, μg					
	11,9	17,2	49,1	91,2	193,8	388,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,012359	0,017583	0,051627	0,096102	0,203541	0,396169
Współczynnik kalibracji, b Granice przedziału ufności, b (dla $P = 0,95$ i liczby stopni swobody, $f = 16$) Współczynnik przesunięcia, a Współczynnik regresji, r Odchylenie standardowe, s Współczynnik zmienności, V			$1,027 \cdot 10^{-3}$ $(1,021 \div 1,033) \cdot 10^{-3}$ $0,000566$ (a nie różni się istotnie od 0 przy $P = 0,95$ i $f = 16$) $0,99994$ $1,55261$ $0,012$			

Tabela 4.

Wyniki wzorcowania respirabilnego kwarcu, pasmo absorpcji 696 cm⁻¹

Mieszanina wzorcowa I	Stężenia respirabilnego kwarcu, µg					
	9,5	20,5	52,9	99,7	195,2	399,3
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,003064	0,006359	0,016325	0,030001	0,058461	0,118646
Mieszanina wzorcowa II	Stężenia respirabilnego kwarcu, µg					
	6,9	26,7	49,2	97,4	195,6	400,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,002534	0,007970	0,014594	0,028901	0,058344	0,118641
Mieszanina wzorcowa III	Stężenia respirabilnego kwarcu, µg					
	11,9	17,2	49,1	91,2	193,8	388,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,004363	0,005812	0,015017	0,027868	0,059007	0,114770
Współczynnik kalibracji, <i>b</i> Granice przedziału ufności, <i>b</i> (dla $P = 0,95$ i liczby stopni swobody, $f = 16$) Współczynnik przesunięcia, <i>a</i> Współczynnik regresji, <i>r</i> Odchylenie standardowe, <i>s</i> Współczynnik zmienności, <i>V</i>			$0,296 \cdot 10^{-3}$ $(0,295 \div 0,297) \cdot 10^{-3}$ 0,000531 (<i>a</i> różni się istotnie od 0 przy $P = 0,95$ i $f = 16$) 0,99995 1,37129 0,011			

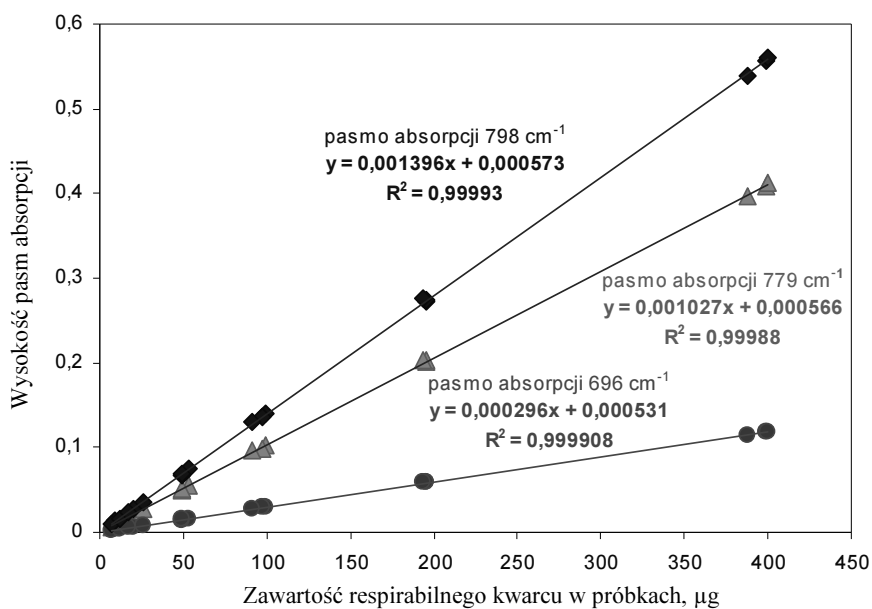
Tabela 5.

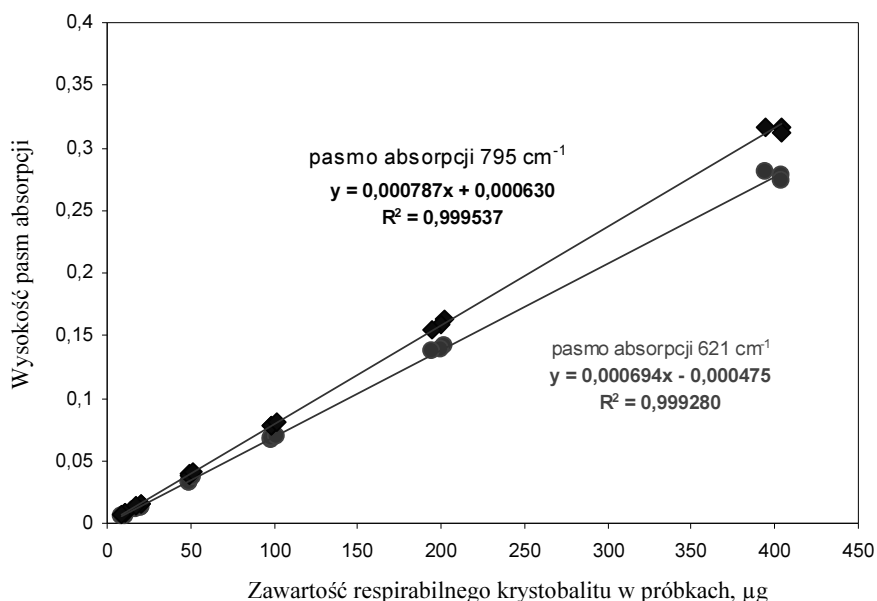
Wyniki wzorcowania respirabilnego krystobalitu, pasmo absorpcji 795 cm⁻¹

Mieszanina wzorcowa I	Stężenia respirabilnego krystobalitu, µg					
	10,7	20,4	48,9	97,9	202,1	404,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,008481	0,016136	0,039315	0,078113	0,16376	0,316787
Mieszanina wzorcowa II	Stężenia respirabilnego krystobalitu, µg					
	10,5	20,6	49,0	98,0	200,4	403,6
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,007851	0,015862	0,037895	0,078646	0,158358	0,311812
Mieszanina wzorcowa III	Stężenia respirabilnego krystobalitu, µg					
	8,7	17,0	51,5	101,2	195,0	394,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,00677	0,014466	0,041229	0,080563	0,155316	0,315942
Współczynnik kalibracji, <i>b</i> Granice przedziału ufności, <i>b</i> (dla $P = 0,95$ i liczby stopni swobody, $f = 16$) Współczynnik przesunięcia, <i>a</i> Współczynnik regresji, <i>r</i> Odchylenie standardowe, <i>s</i> Współczynnik zmienności, <i>V</i>			$0,787 \cdot 10^{-3}$ $(0,795 \div 0,779) \cdot 10^{-3}$ 0,000630 (<i>a</i> nie różni się istotnie od 0 przy $P = 0,95$ i $f = 16$) 0,9998 3,12112 0,024			

Tabela 6.
Wyniki wzorcowania respirabilnego krystobalitu, pasmo absorpcji 621 cm⁻¹

Mieszanina wzorcowa I	Stężenia respirabilnego krystobalitu, µg					
	10,7	20,4	48,9	97,9	202,1	404,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,007323	0,013205	0,033211	0,067056	0,142472	0,277722
Mieszanina wzorcowa II	Stężenia respirabilnego krystobalitu, µg					
	10,5	20,6	49,0	98,0	200,4	403,6
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,005717	0,012454	0,031985	0,067965	0,138298	0,273271
Mieszanin A wzorcowa III	Stężenia respirabilnego krystobalitu, µg					
	8,7	17,0	51,5	101,2	195,0	394,0
	Wysokości pasma analitycznego					
	0,006073	0,01168	0,036389	0,069731	0,137041	0,280151
Współczynnik kalibracji, <i>b</i>			0,694 · 10 ⁻³			
Granice przedziału ufności, <i>b</i> (dla <i>P</i> = 0,95 i liczby stopni swobod, <i>f</i> = 16)			(0,703 – 0,685) · 10 ⁻³			
Współczynnik przesunięcia, <i>a</i>			-0,000475 (<i>a</i> nie różni się istotnie od 0 przy <i>P</i> = 0,95 i <i>f</i> = 16)			
Współczynnik regresji, <i>r</i>			0,9996			
Odchylenie standardowe, <i>s</i>			3,88961			
Współczynnik zmienności, <i>V</i>			0,030			


Rys. 1. Krzywe wzorcowe respirabilnego kwarcu



Rys. 2. Krzywe wzorcowe respirabilnego krystobalitu

Granice oznaczalności

W tabeli 7. przedstawiono wyniki, na których podstawie wyznaczono granice oznaczalności respira-

bilnego kwarcu i krystobalitu. Otrzymane wartości są takie same dla obu form krystalicznej krzemionki i wynoszą 10 µg w próbce pyłu bądź 0,015 mg/m³ dla objętości 700 l powietrza.

Tabela 7.

Wyznaczenie granic oznaczalności respirabilnego kwarcu i krystobalitu

Poziomy szumów	Filtry PVC			Filtry FIPRO		
	pasma: – 798, 795 – 779 cm ⁻¹	pasmo 696 cm ⁻¹	pasmo 621 cm ⁻¹	pasma: – 798, 795 – 779 cm ⁻¹	pasmo 696 cm ⁻¹	pasmo 621 cm ⁻¹
	0,0002563	0,000337	0,0009029	0,0006610	0,000650	0,0008809
	0,0013104	0,000169	0,0003240	0,0001331	0,000377	0,0006352
	0,0001240	0,000181	0,0001220	0,0001490	0,000354	0,0005280
	0,0001014	0,000135	0,0003590	0,0008750	0,000132	0,0001240
	0,0014052	0,000229	0,0003620	0,0010820	0,000111	0,0001856
Średnie poziomy szumów:						
– pasma: 798, 795 i 779 cm ⁻¹				0,0006097		
– pasmo 696 cm ⁻¹				0,0002675		
– pasmo 621 cm ⁻¹				0,0004424		
Odchylenia standardowe szumów:						
– pasma: 798, 795 i 779 cm ⁻¹				0,0005248		
– pasmo 696 cm ⁻¹				0,0001666		
– pasmo 621 cm ⁻¹				0,0002880		
Granice oznaczalności:						
– respirabilny kwarc, pasmo 798 cm ⁻¹				3,8, µg		
– respirabilny krystobalit, pasmo 795 cm ⁻¹				6,7, µg		
– respirabilny kwarc, pasmo 779 cm ⁻¹				5,1, µg		
– respirabilny kwarc, pasmo 696 cm ⁻¹				5,6, µg		
– respirabilny krystobalit, pasmo 621 cm ⁻¹				4,2, µg		
Oznaczalność respirabilnego kwarcu				10 µg		

Poziomy szumów	Filtry PVC			Filtry FIPRO		
	pasma: – 798, 795 – 779 cm^{-1}	pasmo 696 cm^{-1}	pasmo 621 cm^{-1}	pasma: – 798, 795 – 779 cm^{-1}	pasmo 696 cm^{-1}	pasmo 621 cm^{-1}
Oznaczalność respirabilnego krystobalitu				10 μg		
Oznaczalność respirabilnego kwarcu i krystobalitu w próbce powietrza o objętości 700 l				0,015 mg/m^3		

Precyzja oznaczeń

Wyniki przeprowadzonych badań precyzji oznaczeń respirabilnego kwarcu w próbce pyłu wę-

glowego zamieszczono w tabeli 8. Uzyskane dane wskazują, że precyzja oznaczeń respirabilnego kwarcu znajduje się na poziomie 5%.

Tabela 8.

Wyznaczenie precyzji oznaczania respirabilnego kwarcu na podstawie badań próbki pyłu węglowego

Wyniki oznaczeń respirabilnego kwarcu, $\mu\text{g}/100 \mu\text{g}$ próbki	20,2; 20,3; 21,8; 22,4; 20,1; 21,2; 19,3; 19,9; 19,5; 20,3; 22,2; 21,8
Wartość średnia \bar{X}	20,8
Odchylenie standardowe s	1,08
Współczynnik zmienności V	0,052

Selektywność metody

W próbkach pyłu pobranego w środowisku pracy mogą występować składniki mineralne, które w widmach IR wykazują pasma absorpcji w zakresie występowania pasm analitycznych kwarcu i krystobalitu. W takich przypadkach, w zależności od intensywności pasm absorpcji oraz proporcji czynnika oznaczanego i interferentów, pogarszają się wartości granicy oznaczalności, precyzji i nie-

pełności wyników. W każdym przypadku występowania w próbce czynników zakłócających, należy starać się ograniczać ich wpływ na wynik oznaczenia respirabilnego kwarcu i krystobalitu za pomocą wyboru pasm analitycznych nieobciążonych wpływem składników matrycy bądź innych metod, np.: skalowanego odejmowania widm interferentów itp. (International Standard ISO 24095:2009; *Ojima* 2003; *Virji* i in. 2002).

WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania respirabilnego kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni, w pastylkach z bromkiem potasu.

Pomiary wysokości pasm absorpcji w funkcji stężenia zarówno respirabilnego kwarcu, jak i krystobalitu w badanym zakresie stężeń, mają charakter liniowy.

Metoda umożliwia oznaczanie respirabilnego kwarcu i krystobalitu w powietrzu o stężeniach od 0,015 mg/m^3 , co odpowiada 1/3 proponowanej wartości NDS, do 0,5 mg/m^3 (10-krotna wartość NDS).

Współwystępowanie w próbce z kwarcem i/lub krystobalitem czynników interferujących wymaga minimalizowania ich wpływu na otrzymywane wyniki oznaczeń.

PIŚMIENNICTWO

- EUROSIL, The European Association of Industrial Producers [cyt. dnia 10.07.2012 r., <http://www.ima-europe.eu/eurosil.html>].
- GESTIS Analytical methods. Analytical methods for chemical agents at workplaces: crystalline silica (quartz, tridymite, cristobalite) [cyt. dnia 10.07.2012 r., <http://bgiaonline.hvbg.de/AMCAW/substance/methoden/117-L-Crystalline%20silica.pdf>].
- IARC (1997) Monograph. Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. Vol. 68.
- International Standard ISO 24095:2009(E). Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica.
- Kauffer E., Masson A., Moulut J. C., Lecaque T., Protois J. C.* (2005) Comparison of (X-ray diffraction and infrared spectrophotometry) and indirect (infrared spectrophotometry) methods for the analysis of α -quartz in airborne dusts. *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 49, 661–671.
- Ojima J.* (2003) Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences. *J. Occup. Health*, vol. 45, 94–103.
- Virji M.A., Bello D., Woskie S.R., Liu X.M., Kalil A.J.* (2002) Analysis of quartz by FT-IR in air samples of construction dust. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 17, 165–175.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA RESPIRABILNEJ KRystalicznej KRZEMIONKI: KWARCU I KRystalobalITU

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania respirabilnych frakcji dwóch odmian krystalicznej krzemionki: kwarcu i krystobalitu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem spektrometrii w podczerwieni, w pastylkach z bromkiem potasu. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie respirabilnego kwarcu i krystobalitu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczeń opisanych w procedurze, wynosi $0,015 \text{ mg/m}^3$.

2. Powołania normatywne

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

PN-Z-04030-06:1991 „Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości pyłu – Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową”.

3. Zasada metody

Metody polega na przepuszczeniu określonej objętości badanego powietrza przez filtr mierniczy, mineralizacji pobranej próbki i sporządzeniu pastylki z bromkiem potasu. Następnie w przygotowanej pastylce oznacza się oddzielnie respirabilny kwarc i krystobalitu metodą spektrometrii w podczerwieni.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do badań należy stosować bromek potasu przeznaczony do spektrometrii w podczerwieni. Pozostałe odczynniki – jeśli nie podano inaczej – powinny być czystości cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy odważać z dokładnością do $0,001 \text{ mg}$. Dopuszcza się odważanie z dokładnością do $0,01 \text{ mg}$.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Kwarc wzorcowy, frakcja respirabilna

5.2. Krystobalitu wzorcowy, frakcja respirabilna

5.3. Bromek potasu do spektrometrii w podczerwieni

Odczynnik suszyć przez kilka godzin w temperaturze $110 \text{ }^\circ\text{C}$ i przechowywać w eksykatorze.

5.4. Mieszanina wzorcowa podstawowa respirabilnego kwarcu

Odważyć i przenieść do moździerza agatowego 25 mg kwarcu wzorcowego i 5 g bromku potasu. Oba składniki dokładnie utrzeć i wymieszać.

W podany sposób przygotować trzy mieszaniny.

5.5. Mieszanina wzorcowa podstawowa respirabilnego krystobalitu

Przygotować analogicznie jak mieszaninę wzorcową podstawową respirabilnego kwarcu, odważając krystobalitu i bromek potasu. Sporządzić trzy mieszaniny.

5.6. Etanol 96-procentowy o czystości cz. d. a.

5.7. Kwas solny, roztwór 9-procentowy (w/w)

Do 74 ml wody dodać 20 ml kwasu solnego $35 \div 38$ -procentowego.

5.8. 2-Propanol

5.9. Woda destylowana lub dejonizowana

5.10. Filtry miernicze do pobierania próbek powietrza

Stosować filtry z polichlorku winylu (PVC) o średnicy porów $5 \mu\text{m}$, filtry z polipropylenu (FIPRO) lub inne niehigroskopijne i niskopopiołowe, przeznaczone do pobierania frakcji respirabilnej.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

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

6.2. Spektrometr w zakresie podczerwieni

Stosować spektrometr fourierowski (FT-IR) wyposażony w komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.3. Matryca odpowietrzalna do sporządzania pastylek o średnicy 13 mm

Matrycę należy przemywać etanolem według punktu 5.6.

- 6.4. Uchwyt do pastylek o średnicy 13 mm
- 6.5. Ręczna prasa hydrauliczna o sile nacisku do 100 kN
- 6.6. Pompa próżniowa
- 6.7. Moździerz agatowy z tłuczkiem o średnicy moździerza około 120 mm
- 6.8. Młynek wibracyjny z kapsułą agatową lub moździerz agatowy z tłuczkiem o średnicy moździerza około 50 mm
- 6.9. Piec muflowy do mineralizacji próbek w temperaturze 600 i 800 °C
- 6.10. Tygle platynowe lub porcelanowe o pojemności 12 ÷ 15 ml
- 6.11. Zestaw filtracyjny: pompka wodna, kolba filtracyjna, lejek ze spiekem szklanym
- 6.12. Suszarka laboratoryjna
- 6.13. Eksykator z żelazem krzemionkowym lub innym środkiem suszącym
- 6.14. Waga mikroanalityczna (dopuszcza się stosowanie wagi półmikroanalitycznej).

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przepuścić, przez filtr mierniczy umieszczony w głowicy pomiarowej z selektorem wstępnym (cyklonem), od 400 do 900 l badanego powietrza przy przepływie 1,9 l/min. Masy próbek zbieranych na filtrach nie powinny przekraczać 2 mg.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Z mieszanin wzorcowych podstawowych respirabilnego kwarcu i z mieszanin wzorcowych podstawowych respirabilnego krystobalitu przygotować szereg próbek wzorcowych. W tym celu odważać próbki o masie: 2; 4; 10; 20; 40 i 80 mg (odważane ilości mieszanin odpowiadają następującym zawartościom respirabilnego kwarcu lub krystobalitu: 10; 20; 50; 100; 200 i 400 µg). Do każdej próbki dodać bromek potasu, odważając taką ilość, aby masa obu składników wynosiła 300 (±1) mg.

Z próbek wzorcowych przygotować pastylki o średnicy 13 mm w następujący sposób: każdą próbkę wzorcową z bromkiem potasu przenieść ilościowo do kapsuły agatowej młynka wibracyjnego lub do moździerza agatowego, w celu utar-

cia i wymieszania obu składników; mieszanie i ucieranie prowadzić przez około 3 ÷ 5 min. Zawartość kapsuły lub moździerza przenieść ilościowo do matrycy, odpowietrzyć i sprasować w prasie hydraulicznej, stosując siłę 100 kN. Otrzymaną pastylkę zważyć i obliczyć współczynnik straty masy w_s na podstawie wzoru:

$$w_s = m_p / m_{mw} + m_{KBr}$$

w którym:

- w_s – współczynnik straty masy próbki,
- m_p – masa pastylki, w miligramach
- m_{mw} – odważona masa mieszaniny wzorcowej podstawowej, w miligramach
- m_{KBr} – odważona masa bromku potasu, w miligramach.

Przygotowane pastylki poddać badaniom spektrometrycznym w zakresie liczb falowych od 1000 do 600, próbkę odniesienia stanowi pastylka wykonana z 300 ± 1 mg bromku potasu. Widmo każdej pastylki zapisywać 3-krotnie, zmieniając każdorazowo położenie pastylki w uchwycie o 120°. Otrzymane widma uśrednić. Dla widm średnich zmierzyć wysokości pasm analitycznych:

- w przypadku kwarcu – 798, 779 i 696 cm⁻¹
- w przypadku krystobalitu – 795 i 621 cm⁻¹.

Wykreślić krzywe wzorcowe, odkładając na osi odciętych zawartości respirabilnego kwarcu i krystobalitu z uwzględnieniem strat masy podczas przenoszenia próbek, a na osi rzędnych – odpowiadające im wysokości pasm absorpcji. Dla każdego pasma analitycznego kwarcu i krystobalitu wyznaczyć równanie regresji, stosując metodę najmniejszych kwadratów.

9. Wykonanie oznaczenia

W przypadku próbek pobranych według punktu 7. i zawierających duże ilości kalcytu (> 20%) filtr umieścić w lejku filtracyjnym i przemyć 10 ml kwasu solnego według punktu 5.7. oraz 5 ml 2-propanolu. Po 5 min filtr przemyć trzema porcjami po 10 ml wody i osuszyć. Następnie tak postępować, jak opisano w dalszej części procedury.

Filtr, na który pobrano próbkę, przenieść do zważonego uprzednio tygla i zmineralizować, umieszczając próbkę w piecu muflowym w temperaturze 600 °C przez 2 h. W przypadku spodziewanego występowania w próbce grafitu,

mineralizację należy prowadzić w temperaturze 800 °C. Tygiel ze spopieloną próbką umieścić w eksykatorze do ustabilizowania się masy, następnie zważyć. Jeśli masa próbki nie przekracza 1 mg, to do tygla wsypywać porcjami 300 mg bromku potasu i ilościowo przenosić wraz z próbką do kapsuły agatowej lub moździerza. Całość dokładnie utrzeć i wymieszać, a następnie przenieść do matrycy, przygotować pastylkę, zważyć ją i obliczyć współczynnik straty masy.

W przypadkach próbek o masie większej od 1 mg, do sporządzenia pastylki odważyć nie więcej niż 1 mg zmineralizowanej próbki.

Przygotowaną pastylkę zbadać spektrometrycznie, zapisując najpierw widmo w funkcji transmisji, w celu zidentyfikowania w próbce form występowania krystalicznej krzemionki oraz innych składników próbki, które mogłyby interferować z kwarcem lub krystobalitem. Następnie wykonać spektrometryczne badanie próbki w sposób opisany w punkcie 8. i zmierzyć wysokości 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.

Stężenie respirabilnego kwarcu w próbce niezawierającej krystobalitu obliczyć jako średnią war-

tość stężeń obliczonych dla pasm absorpcji położonych przy liczbach falowych: 798 i 779. Stężenie respirabilnego krystobalitu w próbce niezawierającej kwarcu obliczyć jako średnią wartość stężeń obliczonych dla pasm absorpcji położonych przy liczbach falowych: 795 i 621.

Stężenie respirabilnego kwarcu w próbce zawierającej kwarc i krystobalit obliczyć na podstawie pasma położonego przy liczbie falowej 696, a stężenie respirabilnego krystobalitu na podstawie pasma położonego przy liczbie falowej 621.

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

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

w którym:

- A – wysokość pasma absorpcji,
- m_p – całkowita masa próbki po mineralizacji, w miligramach,
- b – współczynnik nachylenia krzywej wzorcowej dla danego pasma analitycznego, w miligramach do potęgi -1 ,
- m_o – masa próbki wzięta do oznaczenia, w miligramach,
- w_s – współczynnik straty masy podczas sporządzenia pastylki,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w metrach sześciennych.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne dla respirabilnego kwarcu:

- zakres pomiarowy $10 \div 400 \mu\text{g}$
 $0,015 \div 0,5 \text{ mg/m}^3$
dla próbki powietrza o objętości 700 l
- granica oznaczalności, X_{ozn} $10 \mu\text{g}$
- współczynniki regresji

charakteryzujące liniowość krzywych

- wzorcowych, r $0,9999$ – pasmo 798 cm^{-1}
- $0,9998$ – pasmo 779 cm^{-1}
- $0,9999$ – pasmo 696 cm^{-1}

- precyzja oznaczenia, V_c 5% dla próbki zawierającej około $50 \mu\text{g}$ kwarcu
- niepewność rozszerzona oznaczenia stężenia kwarcu w powietrzu na stanowiskach pracy 22% ($k = 2$; $P = 0,95$).

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne dla respirabilnego krystobalitu:

- zakres pomiarowy $10 \div 400 \mu\text{g}$
 $0,015 \div 0,5 \text{ mg/m}^3$
dla próbki powietrza o objętości 700 l
- granica oznaczalności, X_{ozn} 10 μg
- współczynniki regresji charakteryzujące

liniowość krzywych

wzorcowych, r 0,9998 – pasmo 795 cm^{-1}
0,9996 – pasmo 621 cm^{-1}

– precyzja oznaczania, V_c 5% dla próbki zawierającej około 50 μg kwarcu

– niepewność rozszerzona oznaczania stężenia kwarcu w powietrzu na stanowiskach pracy

22% ($k = 2$; $P = 0,95$).