

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

Beryl i jego związki – metoda oznaczania

Numer CAS: 7440-41-7

Słowa kluczowe: beryl i jego związki, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrofotometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: beryllium and its compounds, a determination method, atomic absorption spectrometry, workplace air.

Metodę stosuje się do oznaczania berylu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki powietrza na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego z dodatkiem kwasu siarkowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Beryl oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetwą grafitową.

Oznaczalność metody wynosi $0,00002 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

UWAGI WSTĘPNE

Beryl należy do tzw. pierwiastków deficytowych, czyli występujących w globie ziemskim w bardzo małych ilościach. Beryl jest kruchym, stalowoszarym metalem, o wysokiej temperaturze topnienia, niskiej gęstości, znakomitej przewodności elektrycznej i termicznej, który łatwo ulega działaniu kwasów i ługów (nawet rozcieńczonych). Na powietrzu beryl pokrywa się cienką, dobrze przylegającą warstwą tlenku, która chroni metal przed dalszą korozją. W temperaturze $900 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ beryl można obrabiać plastycznie.

Beryl jest obecnie stosowany w wielu nowoczesnych technologiach wykorzystywanych m.in. w: przemyśle lotniczym, kosmicznym i zbrojeniowym, a także w energetyce jądrowej i elektronice. Dodatek berylu (do 2%) w stopach miedzi, niklu czy aluminium nadaje im większą twardość i wytrzymałość na zrywanie, a także kruchość zmęczeniową oraz odporność na powtarzające się wstrząsy. Stopy zawierające beryl są odporne na wysoką temperaturę, korozję, iskrzenie, a ponadto nie są magnetyczne.

Beryl wchłania się do organizmu głównie w układzie oddechowym. Narażenie na działanie berylu i jego związków może być przyczyną ostrego toksycznego zapalenia płuc oraz przewlekłej choroby berylowej, zwanej berylozą. Bezpośredni kontakt miejscowy może być przyczyną kontak-

towego zapalenia skóry z owrzodzeniami i podskórnymi ziarninami. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) w 1993 r. zakwalifikowała beryl do grupy 1. substancji kancerogennych dla ludzi. Zgodnie z polskimi przepisami beryl i jego związki także uznano za czynniki o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla berylu i jego związków nieorganicznych $0,0002 \text{ mg/m}^3$, natomiast nie ustalona jest wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh).

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania podanej w normie PN-Z-04013-3:2003.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania berylu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie berylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi około $0,00002 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości pobranego powietrza 720 l).

2. Normy powołane

PN-Z-04008-07:2002/Az1:2004 „Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim berylu i jego związków. Próbkę mineralizuje na płycie grzejnej w kwasie azotowym z dodatkiem kwasu siarkowego i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Beryl w tym roztworze oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę podwójnie destylowaną, zwaną wodą w dalszej części procedury.

4.2. Naczynia laboratoryjne

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

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe berylu należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4 Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprężonym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać je uprawnionym instytucjom do unieszkodliwienia.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Argon sprężony

Stosować argon sprężony o stopniu czystości wg instrukcji do aparatu.

5.2. Kwas azotowy(V)

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

5.3. Kwas azotowy(V), roztwór

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

5.4. Kwas siarkowy(VI)

Stosować kwas siarkowy(VI) stężony, o ułamku masowym 98%, o $d = 1,84$ g/ml.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy berylu

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

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni I berylu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5., następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie berylu w tak przygotowanym roztworze wynosi 10 $\mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu wynosi 30 dni.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni II berylu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego pośredniego I wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie berylu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,5 $\mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu wynosi 30 dni.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni III berylu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego II wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie berylu w tak przygotowanym roztworze wynosi 5 ng/ml . Trwałość roztworu wynosi 30 dni.

5.9. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe (nitrocelulozowe) 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. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej z kuwetą grafitową i korekcją tła Zeemana, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania berylu.

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

- długość fali 234,9 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki 10 μ l
- temperatura spopielania 1000, czas 8 s
- temperatura atomizacji 2500 °C, czas atomizacji 2,7 s
- kuwety grafitowe pokrywane pizolitycznie.

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbki przez filtr wg punktu 5.9. umieszczony w oprawce należy przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

Filtry z pobranymi próbkami można przechowywać w chłodziarce do 2 tygodni.

8. Przygotowanie skali wzorców i wzorcowanie spektrofotometru

Do trzech kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno w mililitrach następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego III berylu wg punktu 5.8.: 1, 2 i 4 μ l i następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. Czwarty roztwór wzorcowy roboczy berylu stanowi roztwór wzorcowy pośredni III wg punktu 5.8. Tak przygotowane roztwory wzorcowe robocze berylu zawierają w nanogramach odpowiednio: 0,5; 1; 2 i 5 ng berylu w 1 mililitrze. Przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru, należy wykonać wzorcowanie aparatu. Wykonać pomiary absorbancji każdego roztworu wzorcowego roboczego berylu (w trybie – wysokość piku), wstrzykując dwukrotnie po 10 μ l roztworu. Do zerowania aparatu używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3.

Dopuszcza się wykonanie wzorcowania spektrometru (na podstawie czterech punktów) z zastosowaniem jednego roztworu wzorcowego. Należy w tym celu użyć roztworu wzorcowego roboczego o stężeniu 5 ng/ml (objętość wstrzykiwanej próbki – 10 μ l, objętość całkowita – 20 μ l). Roztwór stosowany do rozcieńczania wzorca (*make up*) stanowi roztwór kwasu azotowego wg punktu 5.3.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. Następnie do zlewki dodać 0,5 ml kwasu siarkowego wg punktu 5.4. oraz 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C przez około 30 min. Następnie zwiększyć temperaturę do około 200 °C i ogrzewać do odparowania roztworu prawie do sucha. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 2 ÷ 3 porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3., uzyskując roztwór do badania.

W tym samym czasie przygotować (w identyczny sposób) z czystego, nieużywanego filtra roztwór do próby ślepej.

Wykonać wzorcowanie spektrofotometru wg punktu 8., a następnie wstrzykiwać dwukrotnie roztwór do badania oraz roztwór do próby ślepej. Odczytać stężenie berylu w roztworze do badania oraz roztworze do próby ślepej.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie berylu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_1}{V},$$

w którym:

C – stężenie berylu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,

C_0 – stężenie berylu w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,

V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 25$ ml),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

DANE WALIDACYJNE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej SpectrAA 880 firmy Varian wyposażonego w:

- automatyczny dozownik próbek
- lampę z katodą wnątkową do oznaczania berylu
- kuwety grafitowe pokrywane pirolitycznie.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczanie ilościowego 0,4 ng/ml
- współczynnik korelacji 0,9999
- precyzja całkowita metody 5,7%
- niepewność całkowita metody 13,4%.

EWA GAWĘDA

Beryllium and its compounds – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on stopping beryllium and its compounds on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric and sulphuric acid mixture and preparing the solution for analysis. Beryllium in the solution is determined with atomic absorption spectrophotometry with a graphite tube.

The determination limit of the method is 0.00002 mg/m³ (for an air sample of 720 l).