

Srebro i jego związki nierozpuszczalne

- metoda oznaczania

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

Numer CAS: 7440-22-4

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

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

Streszczenie

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

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym.

Srebro oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen. Obecne w badanym powietrzu rozpuszczalne związki srebra usuwa się wodą z pobranej na filtr próbki.

Oznaczalność metody wynosi 0,003 mg/m³ (dla objętości powietrza 720 l).

Summary

This method is used for determining silver and its insoluble compounds in the workplace air. It is based on stopping silver and its compounds on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Silver in the

solution is determined with atomic absorption spectrophotometry with an air-acetylene flame. Soluble compounds of silver present in the air sample are initially removed with water. The determination limit of this method is 0.003 mg/m³ (720 L for air sample volume).

UWAGI WSTĘPNE

Srebro (Ag) jest metalem szlachetnym występującym w przyrodzie jako siarczek w minerale – argentycie. Częściej siarczek srebra towarzyszy rudom: cynku, ołowiu i miedzi. W czasie rafinowania tych metali srebro jest pozyskiwane jako produkt uboczny.

Srebro jest metalem nadzwyczaj ciągliwym i kowalnym. Najlepiej ze wszystkich metali przewodzi prąd elektryczny i ciepło. Jest bardzo odporne na czynniki chemiczne i atmosferyczne. W szczególności jest odporne na działanie alkaliów i kwasów organicznych o wszystkich stężeniach, zarówno w normalnej, jak i w podwyższonej temperaturze. Srebro silnie reaguje jedynie na kwas azotowy oraz gorący kwas siarkowy (o stężeniu większym niż 80-procentowe). Srebro nie reaguje z czystym powietrzem i wodą, ale matowieje w zetknięciu z: ozonem, siarkowodorem i powietrzem zanieczyszczonym związkami siarki.

Srebro jest używane do wyrobu aparatury odpornej na działanie kwasów organicznych (głównie octowego) i alkaliów lub ich platerowania cienką powłoką czystego metalu oraz do produkcji sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Srebro jest też stosowane jako katalizator reakcji utleniania w przemyśle

chemicznym. Czyste srebro lub w stopach (np. z miedzią czy ołowiem) służy do wyrobu i powlekania różnego rodzaju akcesoriów i detali oraz ozdób i przedmiotów ozdobnych. Jest też składnikiem wielu spoiw.

Srebro wchłania się do organizmu głównie w układzie oddechowym. Jest substancją toksyczną. Działa toksycznie po połknięciu, a bardzo toksycznie przez drogi oddechowe. Działa drażniąco na: oczy, drogi oddechowe i skórę. Srebro i jego związki mogą być wchłaniane do układu krwionośnego i po długotrwałym narażeniu spowodować srebrzycę, która przejawia się przebarwieniem: skóry, oczu, paznokci i błon śluzowych na kolor niebieskoszary. Choć stan ten nie ma negatywnego wpływu na zdrowie ogólnie, to jednak szpeci wygląd zewnętrzny i bardzo często jest nieodwracalny.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) srebra (dymy i pyły) oraz jego związków nierozpuszczalnych (np. tlenku srebra) wynosi 0,05 mg/m³. Wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) srebra nie ustalono.

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania srebra i jego związków zawartę w normie PN-91/Z-04216/02.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w normie stosuje się do oznaczania srebra i jego związków nierozpuszczalnych w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie należy stosować w obecności kwasu solnego oraz chlorków w badanym powietrzu.

Najmniejsze stężenie srebra, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,003 mg/m³ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Normy powołane

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

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim srebra lub/i jego związków. Filtr po pobraniu próbki powietrza mine-

ralizuje się w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Srebro oznacza się w tym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

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 podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną wodą w dalszej części procedury.

4.2. Naczynia laboratoryjne

Do analizy należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła boroworkrzemowego 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 wypłukać dwukrotnie destylowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe 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 zasadami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

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

5.3 Kwas azotowy, roztwór I

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

5.4 Kwas azotowy, roztwór II

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

5.5 Roztwór wzorcowy podstawowy srebra

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

5.6 Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów $0,85 \mu\text{m}$.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości określonym w punkcie 7.

6.2. Płyta grzejna

Stosować płytę grzejną z termostatem umożliwiającą uzyskanie temperatury około $140 \text{ }^\circ\text{C}$ i około $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.3. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania srebra.

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

- długość fali: $328,1 \text{ nm}$
- płomień powietrze-acetylen: stechiometryczny.

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

7. Pobieranie próbek powietrza

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

W miejscu pobierania próbki przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny) przez umieszczony w oprawce filtr wg punktu 5.6.

8. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno, następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego srebra wg punktu 5.5. w mikrolitrach: 25; 50; 100; 250 i 750, następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Otrzymane roztwory wzorcowe robocze srebra zawierają odpowiednio w mikrogramach: 0,25; 0,50; 1,00; 5,00 i 7,50 srebra w 1 ml roztworu. Wykonać trzykrotnie pomiar absorbancji każdego z tak przygotowanych roztworów wzorcowych roboczych srebra, przyjmując ustalone wg punktu 6.3. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze srebra zachowują trwałość przez siedem dni.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych stężenia srebra w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Dopuszcza się, zgodnie z instrukcją do aparatu, korzystanie z automatycznego wzorcowania lub komputerowego zbierania danych analitycznych.

9. Wykonanie oznaczania

Jeśli w badanym powietrzu nie ma rozpuszczalnych związków srebra (np. azotanu srebra),

to filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Następnie należy podnieść temperaturę płyty do około 200 °C i ogrzewać próbkę przez 5 min. Do zlewki dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i ogrzewać przez około 15 min w temperaturze około 140 °C. Następnie dodać 2 ml wody i ogrzewać do uzyskania suchej pozostałości. Po ostudzeniu zawartość zlewki przenieść ilościowo 2 ÷ 3 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać, uzyskując w ten sposób roztwór do badania. W przypadku nieuzyskania klarownego przezroczystego roztworu należy zastosować inny, bardziej wydajny sposób mineralizacji.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, należy przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego (nieużywanego) filtra i przygotować, jak podano wcześniej, roztwór do ślepej próby oznaczanego pierwiastka.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie srebra w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej przygotowanej wg punktu 8.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania srebra w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych roboczych przygotowanych wg punktu 8. i wykonać trzykrotnie pomiar absorbancji. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie srebra w roztworze badanej próbki i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

W przypadku uzyskania wyniku przekraczającego zakres krzywej wzorcowej, należy roz-

cieńszy roztwór do badania roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i w obliczeniach uwzględnić krotność rozcieńczenia.

Gdy w badanym powietrzu znajdują się rozpuszczalne związki srebra, należy zalać filtr umieszczony w zlewce o pojemności 50 ml 3 ml wody i pozostawić przez około 30 min, poruszając co pewien czas zawartością zlewki. Roztwór wylać, a całą operację powtórzyć. Po wylaniu drugiej porcji roztworu należy filtr starannie wycisnąć za pomocą plastikowej bagietki, a pozostałą wodę wylać. Do zlewki dodać 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i dalej tak postępować, jak przy oznaczaniu srebra, gdy w badanym powietrzu nie występują związki rozpuszczalne.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

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

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

V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

k – krotność rozcieńczenia próbki.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczania ilościowego	0,10 µg/ml
– współczynnik korelacji	1,000
– precyzja całkowita metody	5,6%
– niepewność całkowita metody	11,1%.