

Srebro – związki rozpuszczalne

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Silver – soluble compounds Determination in workplace air

mgr JOLANTA SURGIEWICZ
e-mail: josur@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: srebro, rozpuszczalne związki srebra, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe.

Keywords: silver, soluble silver compounds, atomic absorption spectrometry, occupational exposure.

Streszczenie

Związki srebra na ogół nie rozpuszczają się w wodzie. Do nielicznych rozpuszczalnych związków srebra należą, np.: azotan srebra, fluorek srebra, nadchloran srebra. Związki te są stosowane w analizie chemicznej i katalizie organicznej, do produkcji: innych związków srebra (np. halogenków), materiałów wybuchowych, środków antyseptycznych (w medycynie), luster oraz w klasycznej technice fotograficznej.

Rozpuszczalne związki srebra wykazują działanie drażniące i żrące na skórę oraz błonę śluzową oczu, powodują również: trwałe uszkodzenia oczu, dysfunkcję układu oddechowego i nerwowego.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla rozpuszczalnych związków srebra, w przeliczeniu na srebro, została ustalona na poziomie 0,01 mg/m³.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania stężeń rozpuszczalnych związków srebra w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS.

Opracowana metoda oznaczania polega na: pobraniu próbki powietrza na filtr membranowy, wmywaniu rozpuszczalnych związków srebra z filtra za pomocą wody dejonizowanej oraz oznaczaniu związków srebra metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen (F-AAS).

Metoda umożliwia oznaczenie srebra w zakresie stężeń 0,070 ÷ 2,00 µg/ml. Uzyskana krzywa kalibracyjna srebra charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$. Granica wykrywalności srebra (LOD) wynosi 0,009 µg/ml, natomiast granica oznaczalności (LOQ) – 0,027 µg/ml. Wyznaczony współczynnik odzysku z filtrów wynosi 0,99.

Opracowana metoda pozwala na oznaczanie rozpuszczalnych związków srebra w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,001 ÷ 0,028 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 720 l), co odpowiada 0,1 ÷ 2,8 wartości NDS.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania substancji chemicznych.

Metoda oznaczania rozpuszczalnych związków srebra została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Silver compounds are generally insoluble in water. The few soluble silver compounds include, e.g. silver nitrate, silver fluoride, silver perchlorate. These compounds are used in chemical analysis and organic catalysis to produce other silver compounds (e.g. halides), explosives, antiseptics (in medicine), mirrors; they are also used in classical photographic technique. Soluble silver compounds are irritating and corrosive to the skin and mucous membranes of the eyes; they also cause permanent damage to the eyes and dysfunction of the respiratory and nervous systems.

Maximum admissible concentrations (MAC) for soluble silver compounds, expressed as silver, was set at 0,01 mg/m³.

The aim of the study was to develop a method for determination of concentrations of soluble silver compounds in the air at workstations in the range from 1/10 to 2 MAC value.

The developed method of determination consists in: taking an air sample on a membrane filter, washing out soluble silver compounds from the filter with

deionized water and determination of these compounds as silver by flame (air-acetylene) atomic absorption spectrometry (F-AAS).

The method enables the determination of silver in the concentration range of 0.070÷2.00 µg/ml. The obtained silver calibration curve is characterized by a correlation coefficient $R^2 = 1.0000$. The limit of silver detection (LOD) is 0.009 µg/ml, the limit of quantification (LOQ) is 0.027 µg/ml, and the recovery rate is 0.99.

The developed method allows the determination of soluble silver compounds in the air at workstations in the concentration range of 0.001÷0.028 mg/m³ (for an air sample with a volume of 720 l), which corresponds to 0.1÷2.8 times the MAC value.

The method is characterized by good precision and accuracy and meets the requirements of the European standard PN-EN 482 for chemical determination procedures.

The method for the determination of soluble silver compounds has been recorded in the form of the analytical procedure set out in the Annex.

WPROWADZENIE

Srebro jest mało aktywnym chemicznie srebrnym metalem. Tworzy związki głównie na +1 stopniu utlenienia. Związki na +2 i +3 stopniu utlenienia są nieliczne i nietrwałe. Związki srebra na ogół nie rozpuszczają się w wodzie np. siarczek srebra (Ag₂S) czy halogenki srebra (AgCl, AgBr, AgI). Do trudno rozpuszczalnych związków należą np. octan srebra Ag₂C₂H₃O₂ i siarczan srebra Ag₂SO₄. Nieliczne rozpuszczalne związki srebra to, np.: azotan srebra AgNO₃, fluorek srebra AgF i nadchloran srebra AgClO₄.

Związkiem najczęściej stosowanym w przemyśle jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie (2 160 g/l w 20 °C) azotan srebra (AgNO₃) [7761-88-8]. Jest to substancja stała, krystaliczna, bezbarwna i bezwonna. Masa molowa azotanu srebra wynosi 169,87 g/mol, a gęstość 4,35 g/cm³ (19°C). Temperatura topnienia tego związku wynosi 212 °C, a temperatura rozkładu 444 °C. Podczas ogrzewania

AgNO₃ następuje rozkład termiczny związku z wydzieleniem tlenków azotu i metalu. Azotan srebra jest związkiem utleniającym. Sam nie spala się, ale w kontakcie z substancjami łatwopalnymi zwiększa ryzyko pożaru i może w znacznym stopniu stanowić paliwo. Może również niebezpiecznie reagować z takimi środkami redukującymi, jak: proszek arsenowy, kwas chlorosulfonowy, trifluorek chloru, węgiel, jodek fosfidowy. W kontakcie z: amoniakiem, wodorotlenkiem sodu, proszkiem magnezowym, glinem, miedzią, magnezem, solami antymonu i żelaza, metalami alkalicznymi, węglikiem miedzi czy takimi substancjami organicznymi, jak: etanol, aldehyd octowy, acetylen, akrylonitryl czy hydrazyna, stwarza niebezpieczeństwo wybuchu.

Azotan srebra działa toksycznie na organizm człowieka. Wykazuje działanie drażniące i żrące na błonę śluzową i skórę. W kontakcie z oczami powoduje: zaczerwienienie, swędzenie, łzawienie i zapa-

lenie spojówek, może też powodować: poparzenie, zmętnienie rogówki i utratę wzroku. W kontakcie ze skórą powoduje: zaczerwienienie, poparzenie i bąble. Podczas wdychania pyłów azotanu srebra szybko pojawiają się: pieczenie i zaczerwienienie w jamie ustnej, gardle, ból w płucach, a ponadto ból brzucha, ból głowy, ospałość, obrzęk płuc, a w ciężkich przypadkach utrata przytomności i drgawki. Może pojawić się zaparcie i niewydolność nerek. Po połknięciu azotan srebra powoduje: dolegliwości żołądkowo-jelitowe, zaburzenia układu sercowo-naczyniowego i dysfunkcje ośrodkowego układu nerwowego (GESTIS 2018a; HSB 2018).

W przemyśle, u ludzi przewlekłe narażonych na związki srebra, gdy poziom narażenia zawodowego na srebro i jego związki jest wysoki, występują przypadki srebrzycy objawiające się zmianą zabarwienia: skóry, twarzy, dłoni, oczu i błon śluzowych. Srebro i jego związki nie wykazują natomiast działania: mutagennego, rakotwórczego i teratogenego (Zespół Ekspertów... 1991).

Według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP) ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi azotan srebra został sklasyfikowany jako substancja: wykazująca działanie żrące/drażniące na skórę, (Skin Corr. 1B) i stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego (Aquatic Acute 1 i Aquatic Chronic 1).

Substancji tej przypisano następujące kody zwrotów wskazujących na rodzaj zagrożenia:

- H272: może intensyfikować pożar, utleniacz
- H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
- H400: działa toksycznie na organizmy wodne
- H410: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (Rozporządzenie... 2008).

Fluorek srebra (AgF) [7775-41-9] jest substancją bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie – 1 820 g/l (15,5 °C). Jest to brązowy, żółty, bezwonny proszek, o gęstości 5,85 g/cm³, o masie molowej 126,87 g/mol, temperaturze topnienia 435 °C i temperaturze wrzenia 1150 °C. Związek ten nie został sklasyfikowany zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008. Fluorek srebra powoduje również ostre lub chroniczne zagrożenie dla zdrowia. Europejska Agencja Chemikaliów przypisuje temu związkowi notyfikowaną klasyfikację – klasę zagrożeń i kod kategorii zgodnie z kryteriami CLP.: działanie żrące /drażniące na skórę (Skin Corr. kategoria 1B), (ECHA 2018b). W tej klasyfikacji fluorko-

wi srebra przypisano następujące zwroty zagrożenia:

- H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
- H302: działa szkodliwie po połknięciu
- H312: działa szkodliwie w zetknięciu ze skórą
- H314: powoduje poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu
- H332: działa szkodliwie w następstwie wdychania
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Nadchloran srebra (AgClO_4) [7783-93-9], bezwodny, jest substancją krystaliczną, higroskopijną, o masie molowej 207,32 g/mol, gęstości 2,806 g/cm³ i o temperaturze topnienia 486 °C. Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie – 5 570 g/l (25 °C) – a także w rozpuszczalnikach organicznych. Substancja może intensyfikować pożar i reagować z czynnikami redukującymi. Związek ten również nie został sklasyfikowany zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008. Według notyfikowanej klasyfikacji zgodnej z kryteriami CLP substancja ta wykazuje działanie żrące na skórę (Skin Corr., kategoria 1B) i przypisano jej następujące zwroty zagrożenia:

- H272: może intensyfikować pożar, utleniacz
- H314: powoduje poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne (ECHA 2018c).

Inne związki srebra, jak octan srebra ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) [563-63-3] czy siarczan srebra (Ag_2SO_4) [10294-26-5], to substancje słabo rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność octanu srebra to 10,2 g/l (20 °C). Octan srebra jest to beżowy, krystaliczny proszek, o gęstości 3,26 g/cm³, o masie molowej 166,91 g/mol i temperaturze rozkładu 220 °C. Związek jest wrażliwy na światło. Substancja ta powoduje ostre lub chroniczne zagrożenie dla zdrowia: podrażnienie skóry, podrażnienie oczu oraz działanie toksyczne na narządy docelowe i jest niebezpieczny dla środowiska wodnego. Siarczan srebra (Ag_2SO_4) jest substancją słabo rozpuszczalną w wodzie – zaledwie 8 g/l (25 °C). Jest to bezwonny, biały proszek, o gęstości 5,45 g/cm³, o masie molowej 311,79 g/mol i temperaturze rozkładu 1 085 °C. Związek ten również powoduje ostre lub chroniczne zagrożenie dla zdrowia: poważne zagrożenie dla oczu oraz zagrożenie dla środowiska wodnego (ECHA 2018a; GESTIS 2018b; 2018c).

Związki rozpuszczalne srebra są stosowane do produkcji innych związków srebra, np.: halogenków (jak bromek srebra), do produkcji materiałów wybuchowych, do produkcji lusterek i w klasycznej technice fotograficznej do produkcji materiałów światłoczułych. Azotan srebra ze względu na właściwości bakteriobójcze jest stosowany jest w medycynie do produkcji środków antyseptycznych i składnik preparatów farmaceutycznych. Stosowany jest także w analizie chemicznej (argentometrii) i jako katalizator przy otrzymywaniu tlenku etylenu. Siarczan srebra jest stosowany jako środek utleniający w katalizie organicznej (Patnaik 2002; PubChem 2017).

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla srebra – związków rozpuszczalnych, w przeliczeniu na Ag wynosi 0,01 mg/m³ Rozporządzenie... 2018).

Sposób oznaczania srebra i jego związków na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego był zawarty w znormalizowanej normie PN-Z-04216-02:1991 Badania zawartości srebra i jego związków – Oznaczanie srebra i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metoda ta została zastąpiona inną, zawartą w normie PN-Z-04216-2:2012 Oznaczanie srebra i jego związków nierozpuszczalnych na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Znowelizowana norma nie opisuje jednak sposobu oznaczania związków rozpuszczalnych srebra.

Obecnie brak jest znormalizowanej metody oznaczania rozpuszczalnych związków srebra spełniającej wymagania EN 482 i dostosowanej do wykonywania pomiarów, również zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej. Jest więc potrzeba opracowania znormalizowanej metody oznaczania tych związków, gdyż wartość NDS dla srebra i jego związków jest zróżnicowana: dla srebra frakcji wdychalnej oraz związków nierozpuszczalnych srebra (w przeliczeniu na srebro) wynosi 0,05 mg/m³, a dla srebra – związków rozpuszczalnych (w przeliczeniu na srebro) – wynosi 0,01 mg/m³.

W artykule przedstawiono metodę oznaczania związków rozpuszczalnych srebra z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (ang. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, F-AAS). Zgodnie z opracowaną metodą badane powietrze przepuszcza się przez filtr membranowy, a następnie pobrane na filtr związki wymywa się z użyciem wody dejonizowanej. Rozpuszczalne związki srebra oznacza się jako srebro przy długości fali 328,1 nm, w płomieniu acetylen-powietrze. W przypadku występowania oddziaływań do analizowanej próbki należy zastosować bufor spektralny – chlorek lantanu.

Opracowana metoda pozwala na oznaczenie rozpuszczalnych związków srebra w powietrzu stanowisk pracy w zakresie 0,001 ÷ 0,028 mg/m³, co stanowi od 0,1 ÷ 2,8 wartości NDS.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej SOLAAR M (Thermo Electron Corporation, USA) wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania srebra.

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

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (PZHTL S.A., Polska i Brand, Niemcy) oraz jednomiarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego, klasa A).

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

Badania sprawdzające sposób mineralizacji i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z estrów celulozy o średnicy

porów 0,8 mm (SKC, USA) i 0,85 mm (Pragopor 4, Czechy).

Próbki pobrane na filtry wymywano w zlewkach o pojemności około 50 ml wykonanych z polietylenu.

Odczynniki, roztwory

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

- kwas azotowy(V), stężony 65-procentowy ($r = 1,39 \text{ g/ml}$), (Merck, Niemcy)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1,0 \text{ mol/l}$
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- srebro, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM)
- srebro, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu 10 mg/ml, przygotowany w następujący sposób: do kolby pomiarowej o pojemności

- 100 ml odmierzone 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełniono do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l
- srebro, roztwór do sprawdzania wydajności wymywania o stężeniu 100 mg/ml, przygotowany w następujący sposób: do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzone 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełniono do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l
 - roztwory wzorcowe robocze srebra o stężeniach: 0,070; 0,150; 0,500; 1,00; 1,50; i 2,00 mg/ml
 - w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l
 - roztwór chlorku lantanu, roztwór o stężeniu 10-procentowym (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: 26,8 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 73,2 ml w roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
 - acetylen rozpuszczony klasy czystości A według wymagań zawartych w normie PN-C-84905: 1998.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

Według przyjętej metodyki oznaczanie srebra przeprowadza się przy długości fali wynoszącej 328,1 nm. W badaniach przyjęto parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie, przez ich optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy. Optymalizacja dotyczyła takich parametrów, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) i szerokość szczeliny.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania srebra w roztworach przygotowanych do analizy uzyskano po zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrometru:

- lampa z katodą wnątkową (HDL) do oznaczania srebra
- deuterowa korekcja tła
- analityczna długość fali 328,1,0 nm
- szerokość szczeliny 0,5 nm
- natężenie prądu lampy 3 mA
- rodzaj płomienia acetylen-powietrze
- skład płomienia ubogi
- strumień objętości acetylen 0,9 l/min
- strumień objętości powietrza 5 l/min
- wysokość nad palnikiem 6,2 mm.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczeń

Bezpośrednio przed wykonaniem analizy wykonywano wzorcowanie aparatu z użyciem roztworów wzorcowych roboczych. Użyto sześciu roztworów

wzorcowych roboczych o stężeniach srebra: 0,070; 0,150; 0,500; 1,00; 1,50 i 2,00 $\mu\text{g/ml}$, oraz próbki zerowej nie zawierającej srebra, a sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Wszystkie roztwory sporządzono w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Analizy były wykonywane w wymienionych wcześniej warunkach pracy spektrometru. Do zerowania aparatu używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Dla każdego poziomu stężenia wykonywano trzy pomiary absorbancji. Sporządzono trzy niezależne krzywe wzorcowe. Do zerowania spektrofotometru używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Krzywa wzorcowa opisana funkcją: $y = -0,0025x^2 + 0,1386x - 0,0006$, charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$. Stężenie charakterystyczne oznaczania srebra wynosiło 0,03 $\mu\text{g/ml}$.

W celu oceny powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu srebra, dla sześciu poziomów stężenia srebra z krzywej wzorcowej: 0,070; 0,150; 0,500; 1,00; 1,50 i 2,00 $\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wartości stężenia wykazały dobrą powtarzalność oznaczeń. Współczynniki zmienności CV wynosiły odpowiednio: 2,23; 2,31; 1,82; 1,60; 0,54 i 0,86%. Krzywą wzorcową przedstawiono na rysunku 1.

W celu oceny dokładności metody i powtarzalności wyników, wykonano oznaczenia srebra w roztworach modelowych. Przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu srebra, dla czterech poziomów stężenia srebra z zakresu krzywej wzorcowej: 0,200; 0,800; 1,20 i 1,80 $\mu\text{g/ml}$. Po każdorazowym wzorcowaniu oznaczano srebro w sporządzonych roztworach. Współczynniki zmienności

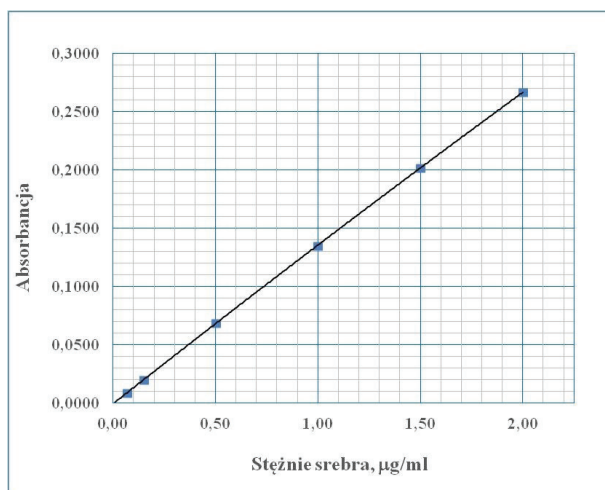
CV dla poszczególnych poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 1,31; 2,05; 1,53 i 0,86%. Średni błąd względny dla każdego poziomu stężeń wynosił odpowiednio: 1,00; 1,79; 1,23 i 0,54%.

Zakres pomiarowy oznaczania srebra w roztworze $0,070 \div 2,00 \mu\text{g/ml}$ odpowiada zakresowi stężeń rozpuszczalnych związków srebra (w przeliczeniu na srebro) w powietrzu $0,001 \div 0,028 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości roztworu po wymywaniu – 10 ml i objętości próbki powietrza – 720 l).

W odniesieniu do wartości NDS opracowana metoda pozwala na oznaczanie srebra i jego związków

w zakresie $0,1 \div 2,8$ tej wartości. Opracowana metoda pozwala na wykonywanie pomiarów z wykorzystaniem dozymetrii indywidualnej (PN-Z-04008-7/Az1:2004).

Zmianę zakresu oznaczania rozpuszczalnych związków srebra w powietrzu umożliwia zastosowanie rozcieńczania roztworu badanej próbki. Roztwory rozcieńczone należy sporządzić w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l, a współczynnik rozcieńczenia należy uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania.



Rys. 1. Krzywa wzorcową oznaczania srebra metodą F-AAS, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze, uzyskana przy długości fali 328,1 nm

Badanie skuteczności wymywania

W celu badania wydajności wymywania rozpuszczalnych związków srebra z filtra i określenia stopnia odzysku z filtra, przeprowadzono następujące badania. Na sześć filtrów (dla trzech poziomów stężeń) umieszczonych w zlewkach z polietylenu o pojemności 50 ml nanoszono po 200 i 800 ml roztworu wzorcowego pośredniego srebra o stężeniu 10 mg/ml oraz po 150 ml roztworu srebra do sprawdzania wydajności wymywania o stężeniu 100 mg/ml, które pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 3 ml wody dejonizowanej i pozostawiano na dwie godziny, potrząsając co pewien czas zlewką. Roztwory z nad filtrów przenoszono ilościowo do kolb o pojemności 10 ml. Operację powtarzano z użyciem 3 ml wody i pozostawiając filtry w wodzie na jedną godzinę. Roztwór z nad filtra zlewano do tej samej kolby. Do kolby dodawano 1 ml kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l. Każdy filtr przemywano jeszcze 3-krotnie 0,9 ml wody, którą przenoszono ilościowo do tej samej kolby i uzupełniano do kreski wodą.

Uzyskano roztwory srebra o stężeniach: 0,200; 0,800 i 1,50 $\mu\text{g/ml}$. Stężenie srebra w roztworach oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen, w ustalonych wcześniej warunkach pomiarowych.

Mierzono również absorbancję srebra w roztworze przygotowanym z czystego filtra po wymywaniu (roztwór kontrolny). Roztwory porównawcze do badania wydajności wymywania (po trzy dla każdego stężenia) przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml takich samych ilości roztworów srebra, jakie nanoszono na filtry. Następnie próbki przygotowano w identyczny sposób jak roztwory do badania wymywania. Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badania wydajności wymywania i wyznaczenia stopnia odzysku rozpuszczalnych związków srebra, naniesionych na filtry, zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1.
Badania skuteczności wymywania związków srebra z filtra

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie <i>c</i> , µg/ml	Współczynnik wydajności mineralizacji	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie <i>c</i> , µg/ml	Współczynnik wydajności mineralizacji	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie <i>c</i> , µg/ml	Współczynnik wydajności mineralizacji	Współczynnik wydajności mineralizacji
	<i>c</i> , µg/ml	<i>CV</i> , %				<i>c</i> , µg/ml	<i>CV</i> , %				<i>c</i> , µg/ml	<i>CV</i> , %			
1A	0,197	1,2	0,197		2A	0,794	0,5	0,795		3A	1,43	1,3	1,46		
1B	0,202	1,5			2B	0,795	0,5			3B	1,46	0,2			
1C	0,201	0,9			2C	0,797	0,9			3C	1,48	3,1			
1a	0,191	2,2		0,96	2a	0,795	0,8		1,00	3a	1,45	0,5		1,00	
1b	0,198	1,6		0,99	2b	0,800	0,8		1,01	3b	1,44	1,6		0,99	
1c	0,195	0,2		0,98	2c	0,790	0,9		0,99	3c	1,46	1,1		1,00	
1d	0,197	1,1		0,99	2d	0,783	0,4		0,98	3d	1,49	1,9		1,02	
1e	0,200	1,2		1,00	2e	0,790	0,5		0,99	3e	1,45	0,3		1,00	
1f	0,198	2,5		0,99	2f	0,784	0,4		0,99		1,44	0,8		0,99	
Średnia wartość współczynnika odzysku		0,99		Średnia wartość współczynnika odzysku		0,99		0,99		Średnia wartość współczynnika odzysku		1,00			
Odchylenie standardowe, <i>SD</i>		0,02		Odchylenie standardowe, <i>SD</i>		0,01		0,01		Odchylenie standardowe, <i>SD</i>		0,01			
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, <i>CV</i> , %		1,59		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, <i>CV</i> , %		0,82		0,82		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, <i>CV</i> , %		1,29			

Przy zastosowaniu podanego sposobu przygotowania próbek do oznaczania wydajności wymywania uzyskano bardzo dobre wartości współczynników odzysku badanego związku z filtra. Dla trzech poziomów stężeń srebra: 0,200; 0,800 i 1,50 mg/ml stopień odzysku wynosił odpowiednio: 0,99; 0,99 i 1,00, a wskaźniki *CV* wynosiły odpowiednio: 1,59; 0,82 i 1,29%. Średni współczynnik odzysku z filtra wynosił 0,99.

Wyznaczanie granicy oznaczalności

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach srebra: 0,00; 0,010; 0,020 i 0,030 µg/ml. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Wyznaczony współczynnik zmienności *CV* dla każdego poziomu stężeń wynosił odpowiednio: 66,9; 58,1; 11,14 i 4,36%.

Na podstawie zależności *CV* od absorbancji wyznaczono (na poziomie *CV* 5%) stężenie srebra wynoszące 0,027 µg/ml jako granicę oznaczania ilościowego (LOQ). Granica wykrywalności srebra (LOD) wyniosła 0,009 µg/ml.

Wpływ substancji towarzyszących

W oznaczaniu rozpuszczalnych związków srebra mogą przeszkadzać takie związki chemiczne, jak: chlorki, bromki, jodki, jodany, chromiany, kwas solny, które mogą wytrącać srebro z badanego roztworu.

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie, czy obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania. Badania przeprowadzono dla takich czynników chemicznych, jak: glin(Al.), ołów(Pb), cynk(Zn), nikiel(Ni), cyna(Sn), miedź(Cu), sód(Na) wapń(Ca) oraz kwasów. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające, oprócz srebra (o stężeniu 2 µg/ml), inne pierwiastki w nadmiarze (od 5 do 100 µg/ml).

Obserwowano oddziaływania glinu w zakresie stężeń tego pierwiastka (do 20 µg/ml) jako zmniejszenie absorbancji srebra do 22%. Obecność: Sn, Cu

i Na w próbce zmienia absorbancję srebra o kilka procent. Niewielkie oddziaływania wapnia występują tylko w przypadku wysokich nadmiarów tego pierwiastka. W przyjętych warunkach analitycznych na absorbancję srebra nie wpływają: Ni, Zn i Pb. Obecność w analizowanej próbce kwasu siarkowego znacząco zmniejsza absorbancję srebra o stężeniu 0,5%(v/v), zmniejsza absorbancję już o 3%, a wyższe stężenie kwasu (np. 5%, v/v) zmniejsza absorbancję o ponad 9%. Badania dotyczące wpływu kwasu azotowego i nadchlorowego na oznaczanie srebra wykazały, że w zakresie stężeń kwasów od 0,5 ÷ 5% nie występują oddziaływania chemiczne.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek buforu spektralnego w postaci chlorku lantanu o stężeniu lantanu 1% w analizowanej próbce skutecznie eliminuje wpływy innych pierwiastków. Jednak zastosowanie chlorku lantanu w większości przypadków nie jest konieczne, ponieważ próbkę do analizy przygotowuje się przez wymywanie wodą z filtra związków rozpuszczalnych srebra, wykluczając tym samym wiele oddziaływań.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej SOLARM firmy Thermo Electron Corporation przystosowanego do pracy z płomieniem acetylen-powietrze i wyposażonego w lampę z katodą wnątkową do oznaczania srebra.

Na podstawie wyników badań oznaczania uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczalności, LOQ 0,027µg/ml
- granica wykrywalności, LOD 0,009 µg/ml
- współczynnik korelacji, R^2 1,0000
- precyzja całkowita metody 5,37%
- niepewność całkowita metody 11,89%
- niepewność rozszerzona metody 23,78%.

PODSUMOWANIE

Opracowana metoda oznaczania polega na: pobraniu próbki powietrza na filtr membranowy, wymywaniu rozpuszczalnych związków srebra z filtra za pomocą wody dejonizowanej oraz oznaczaniu związków

srebra metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen (F-AAS).

Opracowano metodę oznaczania rozpuszczalnych związków srebra zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy. W celu uzyskania wymaganej granicy oznaczalności na poziomie 1/10 wartości NDS do oznaczania srebra zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze. Podano sposób przygotowania roztworu do analizy, zoptymalizowano parametry analityczne i wykonano walidację opracowanej metody.

Przedstawiona metoda polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym związków srebra obecnych w badanym powietrzu na stanowiskach pracy. Rozpuszczalne związki srebra wmywa się za pomocą wody dejonizowanej, sporządza roztwór do analizy w roztworze słabego kwasu azotowego i oznacza w tym roztworze, jako srebro, metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w ubogim płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali 328,1 nm.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy dla stężenia srebra w roztworze $0,070 \div 2,00 \mu\text{g/ml}$. Przeprowadzono badania odzysku z filtra spraw-

dzające zastosowany sposób wmywania związków rozpuszczalnych srebra. Średni współczynnik odzysku dla trzech poziomów stężeń z zakresu krzywej wzorcowej wynosi 0,99.

Wyznaczony zakres pomiarowy odpowiada zakresowi stężeń rozpuszczalnych związków srebra obecnych w powietrzu $0,001 \div 0,028 \text{ mg/m}^3$ (dla badanej próbki 10 ml i objętości pobranego powietrza 720 l), co stanowi $0,1 \div 2,8$ wartości NDS.

Uzyskano dobre parametry walidacji metody: precyzję całkowitą wynoszącą 5,37% i niepewność całkowitą wynoszącą 11,89 %.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń rozpuszczalnych związków srebra zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, co umożliwi przeprowadzenie obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania rozpuszczalnych związków srebra zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- ECHA, European Chemicals Agency (2018a). Silver acetate [https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/49001].
- ECHA, European Chemicals Agency (2018b). Silver fluoride [https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/101267].
- ECHA, European Chemicals Agency (2018c). Silver perchlorate [https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/207758].
- GESTIS (2018a). Substance Database. Silver nitrate. Sankt Augustin. BG Institute for Occupational Safety Health [Germany].
- GESTIS (2018b). Substance Database. Silver acetate. Sankt Augustin. BG Institute for Occupational Safety Health [Germany].
- GESTIS (2018c). Substance Database. Silver sulfate. Sankt Augustin. BG Institute for Occupational Safety Health [Germany].
- HSDB (2018). Hazardous Substances Data Bank. Silver nitrate. U.S. National Library of Medicine (NLM) Toxicology Data Network (TOXNET) [USA].
- Patmaik P. (2002). Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 836–842.
- PN-C-84905: 1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony.
- PN-EN 482+A1: 2016 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.
- PN-Z-04216-02:1991 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości srebra i jego związków – Oznaczanie srebra i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- PN-Z-04216-2:2012 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości srebra i jego związków. Część 2: Oznaczanie srebra i jego związków nierozpuszczalnych na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- PubChem (2017). Database. Silver nitrate. National Center for Biotechnology Information (NCBI), U.S. National Library of Medicine. United States National Institutes of Health (NIH) [USA].
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie

najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2011, nr 33, poz. 166).

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. Aktualizacji Wykazu NDS i NDN (1991). Srebro i jego związki [skrótowa wersja dokumentacji proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego, CIOP].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA ROZPUSZCZALNYCH ZWIĄZKÓW SREBRA W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania związków rozpuszczalnych srebra w powietrzu na stanowiskach pracy, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie związków rozpuszczalnych srebra w przeliczeniu na srebro, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,001 mg/m³ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Powołania normatywne

PN-C-84905: 1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony.

PN-Z-04008-07 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim związków srebra zawartych w powietrzu. Rozpuszczalne związki srebra wymywa się z użyciem wody dejonizowanej i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Rozpuszczalne związki srebra zawarte w powietrzu na stanowiskach pracy oznacza się jako srebro metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści „wodą”.

4.2. Naczynia laboratoryjne

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub po-

lietylenu. Naczynia należy kolejno myć: 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 lub demineralizowaną wodą.

4.3. Przechowywanie roztworów

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

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

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

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen rozpuszczony (grupa N 25) zgodnie z wymaganiami określonymi w normie PN-C-84905: 1998.

5.2. Kwas azotowy(V)

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o $r = 1,39 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy(V)

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

5.4. Kwas azotowy(V)

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

5.5. Roztwór chlorku lantanu

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

5.6. Roztwór wzorcowy srebra

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

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni srebra

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego

srebra wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie srebra w tak przygotowanym roztworze wynosi 10 µg/ml.

5.8. Roztwór srebra sprawdzania wydajności wymywania

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego srebra wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie srebra w tak przygotowanym roztworze wynosi 100 µg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez dwa tygodnie.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze srebra

Stosować roztwory srebra o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,070; 0,150; 0,500; 1,00; 1,50; i 2,00 µg/ml. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego srebra wg punktu 5.7. w mililitrach: 0,070; 0,150; 0,500; 1,00; 1,50 i 2,00, następnie dodać po 1 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3.. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. W siódmej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próby zerowej niezawierający srebra.

Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania oznaczenia.

5.10 Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,80 lub 0,85 mm.

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. Próbnik

Stosować próbnik umożliwiający wyodrębnienie z powietrza rozpuszczalnych związków srebra.

6.3 Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażony w lampę z katodą wewnętrzną (HDL) do oznaczenia srebra.

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

- długość fali 328,1 nm
- płomień acetylen-powietrze ubogi.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru: 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 do badań należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 5.10., umieszczony w próbniku, przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości zalecanym przez producenta próbnika (najczęściej 2 l/min.).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych srebra wg punktu 5.9. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.3. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z funkcji wzorcowania spektrometru i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją użytkownika.

Krzywą wzorcową należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

9. Wykonanie oznaczenia

Filtr (wg punktu 5.10.), na który pobrano próbkę powietrza, należy: umieścić w zlewce z polietylenu o pojemności 50 ml, dodać 3 ml wody dejonizowanej i pozostawić na dwie godziny, potrząsając co pewien czas ich zawartością. Roztwór z nad filtra przenieść ilościowo do kolby o pojemności 10 ml. Operację powtórzyć z użyciem 3 ml wody i pozostawiając filtr w wodzie na jedną godzinę. Roztwór z nad filtra zlać do tej samej kolby i dodać 1 ml kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l wg. punktu 5.3. Następnie filtr przemyć jeszcze trzykrotnie po 0,9 ml wody, przenieść roztwór do kolby i uzupełnić do kreski wodą.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbki powietrza, należy przeprowadzić w identyczny sposób wymywanie czystego filtra wg punktu 5.10. i przygotować roztwór do ślepej próby.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując warunki pomiarowe wg punktu 6.3.

Do zerowania spektrometru stosować roztwór kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie srebra w roztworze do badania odczytane z krzywej wzorcowej podawane jest przez aparat automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie srebra w roztworze badanej próbki przekroczy zakres krzywej wzorcowej, to roztwór należy odpowiednio rozcieńczyć, sporządzając roztwór zawierający kwas azotowy(V) wg punktu 5.4. Krotność rozcieńczenia (k) uwzględnić w obliczaniu wyniku oznaczania.

W przypadku obecności w powietrzu rozpuszczalnych związków: glinu, cyny, miedzi lub innych substancji mogących wpływać na wynik oznaczania, należy do roztworów wzorów i próbek do badania dodać 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5.

10. Sprawdzenie wydajności wymywania związków srebra

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w zlewkach z polietylenu o pojemności 50 ml nanieść po 100 ml roztworu srebra do badania wydajności wymywania wg punktu 5.8. i pozostawić do następnego dnia, do wyschnięcia.

Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności wymywania związków z filtra, tj. do każdej zlewki dodać po 3 ml wody, pozostawić na dwie godziny, potrząsając co pewien czas zlewką. Roztwór z nad filtra przenieść do kolby o pojemności 10 ml. Operację powtórzyć, używając 3 ml wody. Filtr pozostawić w roztworze na jedną godzinę. Roztwór z nad filtra zlać do tej samej kolby i dodać 1 ml kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l wg punktu 5.3. Filtr przemyć jeszcze trzykrotnie po 0,9 ml wody, przenieść ilościowo do tej samej kolby i uzupełnić do kreski wodą. Stężenie srebra w próbkach wynosi 1,00 µg/ml.

Srebro w roztworach oznaczyć ilościowo metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen w ustalonych wcześniej warunkach pomiarowych wg punktu 6.3.

Zmierzyć również stężenie srebra w roztworze przygotowanym jednocześnie z czystego filtra po wymywaniu – roztwór kontrolny.

Ponadto, przygotować trzy roztwory porównawcze, odmierzając bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml, po 100 ml roztworu srebra wg punktu 5.8., następnie dodać 1 ml kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski wodą i wymieszać.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów próbek do badania wydajności wymywania,

roztworu kontrolnego oraz roztworu porównawczego, przyjmując ustalone warunki pracy spektrometru wg punktu 6.4. Do zerowania spektrometru należy stosować roztwór kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Współczynnik wydajności odzysku dla rozpuszczalnych związków srebra (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w_m = \frac{C_d - C_o}{C_p}$$

w którym:

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

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

C_p – stężenie srebra w roztworze porównawczym, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji \bar{w}_m dla rozpuszczalnych związków srebra jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w_m . Współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie rozpuszczalnych związków srebra (X), w badanym powietrzu na stanowisku pracy obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_1 \cdot k}{V \cdot \bar{w}_m}$$

w którym:

C – stężenie srebra w roztworze badanej próbki, w mikrogramach na mililitr,

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

V_1 – objętość roztworu po wymyciu, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

\bar{w}_m – średnia wartość współczynnika wydajności wymywania,

k –rotność rozcieńczenia.

