

Wodorotlenek wapnia

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Calcium hydroxid

Determination in workplace air

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

<https://orcid.org/0000-0002-3936-5897>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw

Numer CAS: 1305-62-0

Streszczenie

Wodorotlenek wapnia jest substancją stałą koloru białego. Jest stosowany w budownictwie, w przemyśle chemicznym, do oczyszczania wody i ścieków i do odsiarczania spalin.

Związek powoduje poważne uszkodzenie oczu, działa drażniąco na skórę i może powodować podrażnienie dróg oddechowych. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla wodorotlenku wapnia, dla frakcji wdychalnej, została ustalona na poziomie 2 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 6 mg/m³. Dla frakcji respirabilnej zaś wartość NDS wynosi 1 mg/m³, a wartość NDSCh – 4 mg/m³.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania stężeń wodorotlenku wapnia występującego w powietrzu na stanowiskach pracy, we frakcji wdychalnej i we frakcji respirabilnej, w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Opracowana metoda oznaczania polega na: pobraniu wodorotlenku wapnia zawartego w powietrzu we frakcji wdychalnej i we frakcji respirabilnej aerozolu na filtry membranowe, mineralizacji filtrów z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego oraz oznaczaniu wapnia w roztworach przygotowanych do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze (F-AAS). Metoda umożliwia oznaczenie wapnia w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń 0,50 ÷ 20,00 µg/ml. Uzyskana krzywa kalibracyjna wapnia charakteryzuje się wysoką wartością współczynnika korelacji ($R^2 = 1,0000$). Granica wykrywalności wapnia (LOD) wynosi 0,1 ng/ml, natomiast granica oznaczalności (LOQ) wynosi 0,3 ng/ml. Wyznaczony współczynnik odzysku wyniósł 1,00.

Opracowana metoda analityczna pozwala na oznaczanie stężenia wodorotlenku wapnia zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcji wdychalnej w zakresie stężeń 0,10 ÷ 4,11 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 720 l) i we frakcji respirabilnej w zakresie stężeń 0,07 ÷ 2,70 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 684 l), co stanowi 0,05 ÷ 2,06 wartości NDS dla frakcji wdychalnej i 0,07 ÷ 2,7 wartości NDS dla frakcji respirabilnej. Metoda charakteryzuje się dobrą dokładnością i precyzją, a także spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482.

Opracowana metoda oznaczania wodorotlenku wapnia została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: wapń i jego związki, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

Calcium hydroxide is a white color solid. It is used in construction, chemical industry, water purification and wastewater treatment, flue gas desulphurization. Calcium hydroxide causes serious damage to the eyes, irritates the skin and it can cause after-launch respiratory irritation. Maximum allowable concentration value (MAC) for calcium hydroxide in the work environment in Poland, for the inhalable and respirable fraction is 2 mg/m³ (STEL is 6 mg/m³) and 1 mg/m³ (STEL is 4 mg/m³), respectively. The aim of the study was to develop a method for determining the concentration of calcium hydroxide present in the inhalable and respirable fraction in the workplaces atmosphere, in the range from 1/10 to 2 MAC values in accordance with the requirements of European Standard PN-EN 482. The developed method is based on collecting, stopping calcium hydroxide (contained in the inhalable and the respirable fraction) on membrane filters, mineralizing filters with concentrated nitric acid and determining calcium of the resulted solution by atomic absorption spectrometry with atomization in acetylene-air flame (F-AAS). The described method allows the determination of calcium in workplace air concentrations in the range of 0.50–20.00 µg/ml. The calibration curve characterized by a high value of the correlation coefficient: $R^2 = 1.0000$. The limit of detection (LOD) is 0.1 ng/ml and the limit of quantification (LOQ) is 0.3 ng/ml. The determined coefficient of recovery is 1.00. An analytical method allows the determination of the concentration of the calcium hydroxide present in the workplace air in the inhalable fraction in the concentration range of 0.10–4.11 mg/m³ (sample air volume 720 L) and in the respirable fraction in the concentration range 0.07–2.70 mg/m³ (for a sample air volume of 684 L), which represents 0.05–2.1 MAC value for the inhalable fraction and 0.07–2.7 MAC value for the respirable fraction. The method has good precision and accuracy and meets the requirements of European Standard PN-EN 482 for procedures for determining chemical agents. The method for determining calcium hydroxide has been recorded in the form of an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: calcium and its compounds, atomic absorption spectrometry, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Wodorotlenek wapnia jest bezwoną substancją stałą koloru białego. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, w temperaturze 20 °C 1,7 g rozpuszcza się w litrze wody. Roztwór ma pH 12,6. Temperatura topnienia wodorotlenku wapnia wynosi 550 °C. Jest to substancja niepalna i stabilna w normalnych warunkach użytkowania i magazynowania (GESTIS 2016; PubChem 2018). Związek ten znajduje szerokie zastosowanie przemysłowe, np. w budownictwie do produkcji zaprawy murarskiej i tynkarskiej oraz suchych mieszanek. Stosowany jest także w przemyśle: papierniczym, garbarskim, cukrowniczym, włókienniczym, gumowym, metalurgicznym i chemicznym, a także do oczyszczania wody i ścieków oraz odsiarczania spalin (Kupczewska-Dobecka 2013; Patnaik 2002).

Wodorotlenek wapnia działa szkodliwie na ustrój człowieka. Powoduje poważne uszkodzenie oczu, zmętnienie rogówki i może spowodować utratę wzroku. Wdychanie tej substancji może powodować podrażnienie dróg oddechowych. Związek działa również drażniąco na skórę (HSDB 2018; Kupczewska-Dobecka 2013).

Wodorotlenku wapnia nie sklasyfikowano według tzw. rozporządzenia CLP ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi (Rozporządzenie... 2008).

Według klasyfikacji notyfikowanej zgodnej z zasadami CLP związek ten uznano za:

- wykazujący działanie żrące/drażniące na skórę, kat. 2., (Skin Irrit. 2),
- powodujący poważne uszkodzenie oczu/wykazujący działanie drażniące na oczy, kat. 1., (Eye Dam. 1),
- wykazujący działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kat. 3., (STOT SE 3).

Wodorotlenkowi wapnia przypisano, zgodnie z zasadami CLP, następujące zwroty wskazujące na rodzaj zagrożenia (H):

- H315: Działa drażniąco na skórę.
- H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu.
- H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych (ECHA 2018).

Obowiązująca wartość normatywu higienicznego dla wodorotlenku wapnia podana w rozporządzeniu wynosi 2 mg/m³ dla frakcji wdychalnej i 1 mg/m³ dla frakcji respirabilnej (Rozporządzenie... 2018). Ustalono też wartość NDSch dla frakcji wdychalnej wynoszącą 6 mg/m³, a dla frakcji respirabilnej – 4 mg/m³ (Rozporządzenie... 2018).

Obecnie brak jest znormalizowanej metody oznaczania wodorotlenku wapnia służącej do celów oce-

ny narażenia zawodowego. Metoda opisana przez *Kołodęńską* (1997) pozwala na oznaczanie najmniejszej ilości wodorotlenku wapnia w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie $0,5 \text{ mg/m}^3$, co stanowi jedynie $\frac{1}{4}$ obecnie obowiązującej wartości NDS dla frakcji wdychalnej i $\frac{1}{2}$ wartości NDS dla frakcji respirabilnej. Metoda ta nie uwzględnia pobierania próbek powietrza z wykorzystaniem dozimetrii indywidualnej oraz z wyodrębnieniem frakcji aerozolu: wdychalnej i respirabilnej.

W literaturze światowej jest mało opisanych metod oznaczania wodorotlenku wapnia na stanowiskach pracy. Metody OSHA i NIOSH dotyczą ogólnie oznaczania wapnia i jego związków (NIOSH 1994; OSHA 2002). Do oznaczania wapnia stosowana jest zazwyczaj metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z techniką płomieniową atomizacji (F-AAS). Próbkę powietrza pobiera się na filtr membranowy z estrów celulozy MCE i mineralizuje za pomocą stężonego kwasu azotowego lub mieszaniny kwasów azotowego i nadchlorowego. W metodzie OSHA jako bufor spektralny stosowany jest cez (1 mg/ml), a w metodzie NIOSH cez i lantan (o stężeniu w próbce 1 mg/ml). Zastosowanie do atomizacji próbki płomienia podtlenek azotu-acetylen umożliwia uzyskanie niskiej granicy oznaczalności wapnia: $0,03 \text{ mg/ml}$, co w przeliczeniu na wodorotlenek wapnia, dla próbki powietrza 720 l , pozwala na oznaczanie wodorotlenku wapnia na poziomie $0,0002 \text{ mg/m}^3$.

Do oznaczania wodorotlenku wapnia w powietrzu na stanowiskach pracy wykorzystuje się obecnie również metodę chromatografii jonowej. Metoda umożliwia oznaczanie czterech wodorotlenków: LiOH, NaOH, KOH i Ca(OH)_2 , (ISO 17091:2013).

Próbkę powietrza pobiera się na filtr z włókna szklanego lub estrów celulozy (MCE), a związki wymywa się rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wodorotlenki można oznaczać w zakresie $0,002 \div 20 \text{ mg/m}^3$.

W artykule przedstawiono metodę oznaczania wodorotlenku wapnia zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcjach aerozolu: wdychalnej i respirabilnej. Opisana metoda jest zgodna z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Do analiz zastosowano metodę instrumentalną – absorpcyjną spektrometrię atomową (AAS) – która pozwala na oznaczanie wodorotlenku wapnia na poziomie $0,1 \text{ mg/m}^3$. Metoda polega na: przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtry membranowe (umieszczone w separatorach frakcji w celu wyodrębnienia frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu), mineralizacji filtrów na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego oraz sporządzeniu roztworów do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym, zawierającym bufor spektralne: cez i lantan. Wodorotlenek wapnia we frakcji wdychalnej i respirabilnej oznacza się w każdym z roztworów przygotowanych do analizy jako wapń metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją, w płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali $422,7 \text{ nm}$.

Metoda pozwala na oznaczanie tego związku we frakcjach aerozolu występującego w powietrzu stanowisk pracy w zakresie $0,10 \div 4,11 \text{ mg/m}^3$.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

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

Z systemu Milli-Q (Millipore, USA) uzyskiwano wodę demineralizowaną o oporności $18,2 \text{ M}\Omega$ (w temp. 25°C) stosowaną do wszystkich analiz.

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (PZH TL S.A., Polska) oraz jednomiarowych pipet ze szkła borowo-krzemowego, kl. A.

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego kl. A lub polietylenu. Do prze-

chowywania roztworów używano naczyń z polietylenu.

Badania sprawdzające sposób mineralizacji i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z nitrocelulozy, Pragopor 4, o średnicy porów $0,85 \mu\text{m}$ (PRAGOCHEMA, Czechy) oraz filtrów z estrów celulozy, MCE, o średnicy porów $0,80 \mu\text{m}$ (SKC, USA).

Badane próbki mineralizowano w zlewkach o pojemności 25 ml na płycie grzejnej, w temperaturze około 140°C .

Odczynniki, roztwory

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

- kwas azotowy, stężony (HNO_3), 65-procentowy ($\rho = 1,39 \text{ g/ml}$), (Merck),
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c = 1 \text{ mol/l}$,
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- wapń, roztwór wzorcowy podstawowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM),
- wapń, roztwór do badania skuteczności mineralizacji o stężeniu $0,5 \text{ mg/ml}$, przygotowany w następujący sposób: do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzone 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełniono do kreski roztworem kwasu azotowego $0,1 \text{ mol/l}$,
- wapń, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu $50 \text{ } \mu\text{g/ml}$, przygotowany w następujący sposób: do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzone 5 ml roztworu

wzorcowego podstawowego i uzupełniono do kreski roztworem kwasu azotowego $0,1 \text{ mol/l}$,

- roztwory wzorcowe robocze wapnia o stężeniach: $0,0$; $0,50$; $1,00$; $2,00$; $5,00$; $10,0$; $15,00$ i $20,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$,
- roztwór do badania skuteczności mineralizacji wapnia o stężeniu $0,5 \text{ mg/ml}$, sporządzony w roztworze kwasu azotowego $0,1 \text{ mol/l}$,
- roztwór chlorku cezu o stężeniu 1-procentowym (m/m) w przeliczeniu na cez, przygotowany w następujący sposób: $1,28 \text{ g CsCl}$ rozpuścić w $98,7 \text{ ml}$ roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu 10-procentowym (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: $26,8 \text{ g LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w $73,2 \text{ ml}$ roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A według wymagań zawartych w normie PN-C-84905:1998.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

W zastosowanej metodzie absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) atomizacja próbki zachodzi w płomieniu powietrze-acetylen, który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka – wapnia. Według przyjętej metody oznaczanie wapnia prowadzono przy długości fali $422,7 \text{ nm}$ z wykorzystaniem deuterowej korekcji tła.

W badaniach stosowano warunki pracy aparatu wyznaczone eksperymentalnie, przez optymalizację takich parametrów, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) i szerokość szczeliny.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania wapnia uzyskano przy zastosowaniu następujących warunków pracy spektrometru:

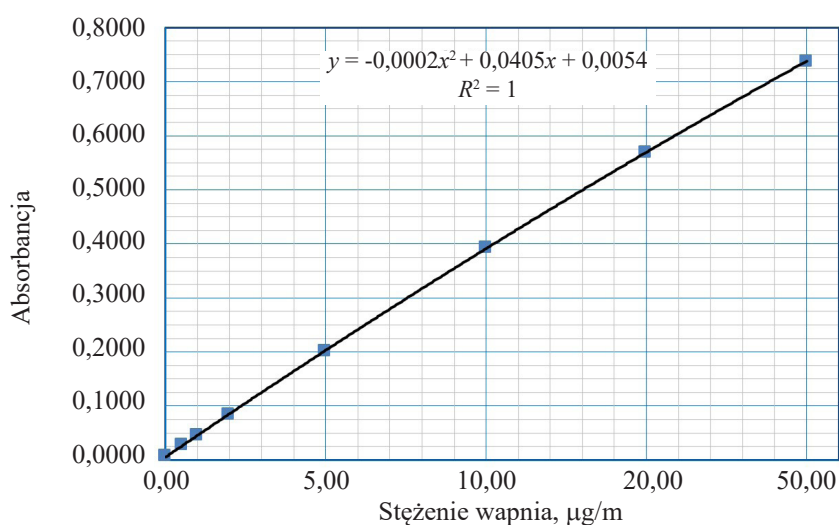
- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| – długość fali | 422,7 nm |
| – typ lampy | z katodą węgłową (HDL) |
| – natężenie prądu lampy | 6 mA |
| – szerokość szczeliny | 0,5 nm |
| – wysokość palnika | 11 mm |
| – strumień objętości acetyleny | 1,1 l/min |
| – strumień objętości powietrza | 5 l/min. |

Krzywa wzorcowo oraz precyzja oznaczeń

Bezpośrednio przed wykonaniem analizy wzorcowano aparat z użyciem roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach wapnia: $0,50$; $1,00$; $2,00$; $5,00$; $10,00$; $15,00$ i $20,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ (zawierających ponadto cez (Cs) o stężeniu 0,2-procentowym i lantan (La) o stężeniu 1-procentowym) oraz próbki zerowej niezawierającej wapnia, sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Uzyskana krzywa wzorcowo, opisana funkcją: $y = 0,0002x^2 + 0,0405x + 0,0054$, charakteryzuje się wysokim współczynnikiem korelacji ($R^2 = 1,0000$). Stężenie charakterystyczne oznaczania wapnia wyniosło $0,11 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Krzywą wzorcową oznaczania wapnia metodą F-AAS przedstawiono na rysunku 1.

W celu dokonania oceny powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu wapnia, dla siedmiu poziomów stężenia wapnia z zakresu krzywej wzorcowej: $0,50$; $1,00$; $2,00$; $5,00$; $10,00$; $15,00$ i $20,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Uzyskane wyniki dla poszczególnych poziomów stężeń wykazywały dobrą powtarzalność, współczynnik zmienności (CV) wynosił odpowiednio: $1,89$; $0,70$; $0,29$; $0,38$; $0,21$; $0,39$ i $0,28\%$.

W celu dokonania oceny dokładności metody i powtarzalności wyników wykonano oznaczenia wapnia w roztworach modelowych. Przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu wapnia,



Rys. 1. Krzywa wzorcowa oznaczania wapnia metodą F-AAS, przy długości fali 422,7 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze

z zakresu krzywej wzorcowej, dla czterech poziomów stężeń wapnia: 1,50; 3,00; 6,00 i 12,00 µg/ml zawierających, podobnie jak wzorce, cezu, lantan i rozcieńczony kwas azotowy. Współczynniki zmienności (CV) dla poszczególnych poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 0,65; 0,45; 0,47 i 0,59%. Średni błąd względny dla oznaczanych poziomów stężeń wynosił odpowiednio: 0,43; 0,39; 0,41 i 0,45%.

Zakres pomiarowy oznaczania wapnia 0,50 ÷ 20,00 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń wodorotlenku wapnia w powietrzu zawartego we frakcji wdychalnej aerozolu, czyli 0,10 ÷ 4,11 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l i współczynnika rozcieńczenia próbki, $k = 8$) oraz zakresowi stężeń wodorotlenku wapnia w powietrzu zawartego we frakcji respirabilnej aerozolu 0,07 ÷ 2,70 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 684 l i współczynnika rozcieńczenia próbki, $k = 5$). Zakres ten pozwala na oznaczanie wodorotlenku wapnia we frakcji wdychalnej i respirabilnej odpowiednio: 0,05 ÷ 2,06 i 0,07 ÷ 2,70 wartości NDS. Opracowana metoda pozwala na wykonywanie pomiarów z wykorzystaniem dozymetrii indywidualnej (PN-Z-04008-7/Az1:2004).

Zmianę zakresu oznaczania wodorotlenku wapnia w powietrzu umożliwia rozcieńczenie roztworu badanej próbki. Roztwory rozcieńczone należy sporządzić, stosując odpowiedni do rozcieńczenia dodatek cezu i lantanu, a współczynnik rozcieńczenia należy uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania.

Badanie skuteczności mineralizacji

W celu zbadania skuteczności mineralizacji wodorotlenku wapnia osadzonego na filtrze i wyznaczenia współczynnika odzysku przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach o pojemności 25 ml (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 30; 120 i 350 µl roztworu do badania skuteczności mineralizacji wapnia o stężeniu 0,5 mg/ml i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 2 µl stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C w celu odparowania kwasu prawie do sucha. Operację powtarzano. Następnie do zlewek dodawano po 2 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l i pozostawiano na około 30 min. Zawartość zlewek przenoszono ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu o stężeniu 0,1 mol/l do kolb miarowych o pojemności 10 ml, stosując dodatek cezu i lantanu o stężeniu końcowym odpowiednio 0,2 i 1% w próbce. Uzyskano roztwory wapnia o stężeniach z zakresu krzywej wzorcowej: 1,50; 6,00 i 18,00 µg/ml, które analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen, w ustalonych wcześniej warunkach pracy aparatu.

Mierzono stężenie wapnia w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym jednocześnie z czystego filtra po mineralizacji – roztworze próby ślepej. Wartość stężenia roztworu ślepej próby odejmowano od wyniku oznaczania. Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do

Tabela 1.
Badania skuteczności mineralizacji z związków wapnia osadzonych na filtrach membranowych

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c, mg/ml	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c, mg/ml	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c, mg/ml	Współczynnik odzysku
	c, mg/ml	CV, %				c, mg/ml	CV, %				c, mg/ml	CV, %		
1A	1,48	0,8	1,48	-	2A	5,83	0,4	5,91	-	3A	18,09	0,5	17,99	-
1B	1,45	0,3			2B	5,94	0,4			3B	18,10	0,9		
1C	1,52	1,5			2C	5,96	0,8			3C	17,77	0,5		
1a	1,51	0,3	1,48	1,02	2a	6,01	0,8	5,91	1,02	3a	17,80	0,9	17,99	0,99
1b	1,53	0,5			2b	5,93	0,1			3b	17,49	0,2		
1c	1,54	0,6			2c	5,97	0,9			3c	17,52	0,4		
1d	1,53	0,6			2d	5,91	0,1			3d	17,97	0,1		
1e	1,47	0,3			2e	5,85	0,5			3e	17,32	0,3		
1f	1,48	0,4			2f	5,94	0,6			3f	17,57	0,4		
Średnia wartość współczynnika odzysku			1,02	Średnia wartość współczynnika odzysku			1,00	Średnia wartość współczynnika odzysku			0,98			
Odchylenie standardowe, SD			0,02	Odchylenie standardowe, SD			0,01	Odchylenie standardowe, SD			0,01			
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			1,92	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			0,92	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			1,33			

kolb o pojemności 10 ml takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego wapnia, jakie nanoszono na filtry. Następnie próbkę przygotowano w identyczny sposób jak roztwory do badania skuteczności mineralizacji. Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badań skuteczności mineralizacji związków wapnia naniesionych na filtry zamieszczono w tabeli 1. Zastosowanie podanego wcześniej sposobu mineralizacji i przygotowania próbki do oznaczania pozwala na uzyskanie bardzo dobrych współczynników wydajności mineralizacji. Dla stężeń wapnia: 1,50; 6,00 i 18,00 $\mu\text{g/ml}$ uzyskano współczynniki wydajności mineralizacji wynoszące odpowiednio: 1,02; 1,00 i 0,98 oraz dla każdego badanego stężenia wskaźniki zmienności (CV) wynoszące odpowiednio: 1,92; 0,92 i 1,33%. Średni współczynnik wydajności mineralizacji wynosił 1,00.

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach wapnia: 0,000; 0,002; 0,004 i 0,008 $\mu\text{g/ml}$. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Wyznaczony współczynnik zmienności wynosił odpowiednio: 5,26; 2,03; 1,02 i 1,00%. Na podstawie zależności CV od absorbancji wyznaczono (na poziomie CV 5%) stężenie wapnia 0,3 ng/ml jako granicę oznaczania ilościowego (LOQ) w opracowanej metodzie. Granica wykrywalności wapnia (LOD) wyniosła 0,1 ng/ml .

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania sprawdzające, czy w przyjętych warunkach analitycznych obecność substan-

cji współwystępujących w różnych procesach technologicznych w powietrzu na stanowiskach pracy ma wpływ na wynik oznaczania wapnia. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz wapnia inne pierwiastki w nadmiarze w stosunku do wapnia.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że kilkakrotny nadmiar pierwiastków: Al, Mg, Ba, Na, zawartych w badanej próbce, nie wpływa na wynik oznaczenia zastosowaną metodą. Większe nadmiary innych pierwiastków, praktycznie niespotykane na stanowiskach pracy, np. 50-krotne, 100-krotne i 200-krotne, powodują błędy względne rzędu kilkunastu procent. Obecność kwasów, a szczególnie kwasu siarkowego i fosforowego, znacznie zaniża absorbancję wapnia. Oddziaływanie innych związków na wapń skutecznie eliminuje zastosowanie gorącego płomienia podtlenek azotu-acetylen (Price 1993).

Dane walidacyjne opracowanej metody

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczania ilościowego, LOQ	0,3 ng/ml
– granica wykrywalności, LOD	0,1 ng/ml
– współczynnik korelacji, R^2	1,0000
– precyzja całkowita metody	5,45%
– niepewność całkowita metody	11,31%
– niepewność rozszerzona metody	22,62%

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania wodorotlenku wapnia występującego w powietrzu stanowisk pracy we frakcjach wdychalnej i respirabilnej aerozolu. W celu uzyskania wymaganej granicy oznaczalności na poziomie 1/10 wartości NDS dla obu frakcji zastosowano do oznaczania związku metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu. Opracowano sposób przygotowania roztworu do

analizy, zoptymalizowano parametry analityczne i wykonano walidację opracowanej metody.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrach membranowych aerozolu wodorotlenku wapnia obecnego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcjach wdychalnej i respirabilnej. Probki powietrza pobiera się równocześnie, z wykorzystaniem separatorów frakcji. Filtry, na które pobrano frakcje aerozolu,

mineralizuje się na gorąco w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwory do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym, zawierające dodatkowo bufony spektralne: chlorek cezu i chlorek lantanu. Wodorotlenek wapnia, w roztworach do oznaczania frakcji wdychalnej i respirabilnej, oznacza się jako wapń metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w stechiometrycznym płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali 422,7 nm. Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy stężeń wapnia w roztworach 0,50 ÷ 20,00 µg/ml. Wyznaczony zakres pomiarowy odpowiada zakresowi stężeń wodorotlenku wapnia w powietrzu dla frakcji wdychalnej w przedziale 0,10 ÷ 4,11 mg/m³ (dla objętości powietrza 720 l), co stanowi 0,05 ÷ 2,1 wartości NDS

dla tej frakcji, a dla frakcji respirabilnej w przedziale 0,07 ÷ 2,70 mg/m³ (dla objętości powietrza – 684 l), co stanowi 0,07 ÷ 2,7 wartości NDS dla tej frakcji.

Uzyskano dobre parametry walidacji opracowanej metody: precyzję całkowitą wynoszącą 5,45% i niepewność całkowitą wynoszącą 11,31%.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń wodorotlenku wapnia na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, co umożliwia przeprowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania wodorotlenku wapnia zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- ECHA (2018). European Chemicals Agency. Calcium dihydroxide [https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.013.762].
- GESTIS (2016). Substance Database. Calcium hydroxide. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety Health.
- HSDB (2018). Hazardous Substances Data Bank. Calcium hydroxide. USA, U.S. National Library of Medicine (NLM), Toxicology Data Network (TOXNET).
- ISO 17091:2013 Workplace air – Determination of lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and calcium dihydroxide. Method by measurement of corresponding cation by ion chromatography.
- Kołodźńska U. (1997). Wodorotlenek wapnia [Calcium hydroxid]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] Z. 17, 130–133.
- Kupczewska-Dobeka M. (2013). Wodorotlenek wapnia. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Calcium hydroxid. Documentation of proposed values of occupational exposure limits (OELs)]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 3(77), 111–127.
- NIOSH (1994). Manual of Analytical Methods (NMAM). Method No. 7020. Calcium and compounds, as Ca. Salt Lake City.
- OSHA (2002). Analytical Chemical Method. Method No. ID121. Metal and Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (Atomic Absorption). Division of Physical Measurements and Inorganic Analyses. Salt Lake City, OSHA Technical Center.
- Patnaik P. (2002). Handbook of Inorganic Chemicals. Calcium hydroxide. McGraw-Hill, 167.
- PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony [Polish standard].
- PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical].
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of air sampling in work place and interpretation of results].
- Price W.J. (1993). Spectrochemical by Atomic Absorption. John Wiley & Sons. Cambridge-Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, Pye Unicam Ltd.
- PubChem (2018). Database. Calcium dihydroxide. National Center for Biotechnology Information (NCBI). USA, U.S. National Library of Medicine, United States National Institutes of Health (NIH).
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU 2018, poz. 1286) [Polish legal act].
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r. [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA WODOROTLENKU WAPNIA W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania wodorotlenku wapnia występującego we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako metody instrumentalnej. Metodę wykorzystuje się podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie należy stosować w obecności innych związków wapnia.

Najmniejsze stężenie wodorotlenku wapnia, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,10 \text{ mg/m}^3$ we frakcji wdychalnej aerozolu (dla objętości powietrza 720 l) i $0,07 \text{ mg/m}^3$ we frakcji respirabilnej aerozolu (dla objętości powietrza 684 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 filtry membranowe umieszczone w separatorach frakcji w celu wyodrębnienia frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu, mineralizacji filtrów na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego oraz sporządzeniu roztworów do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym, zawierającym cez i lantan. Próbkę do oznaczania frakcji pobiera się równocześnie. Wodorotlenek wapnia w sporządzonych roztworach oznacza się osobno dla każdej frakcji, oznaczając wapń 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 części procedury wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno: roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V), (HNO_3) o stężeniu $c = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub demineralizowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwór wzorcowy podstawowy i pośredni wapnia 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 wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony (HNO_3), 65-procentowy(m/m) o $\rho = 1,39 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy, roztwór I, roztwór rozcieńczony

Stosować roztwór kwasu azotowego o stężeniu $c = 1 \text{ mol/l}$.

5.4. Kwas azotowy, roztwór II, roztwór rozcieńczony

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

5.5. Roztwór chlorku cezu

Stosować roztwór chlorku cezu przygotowany w następujący sposób: 1,28 g CsCl rozpuścić w 98,7 ml roztworu kwasu azotowego(V), (HNO_3) o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$. W tak przygotowanym roztworze stężenie cezu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 1%.

5.6. Roztwór chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób: 26,8 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 73,2 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu

$c = 0,1$ mol/l. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 10%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy wapnia
Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy wapnia do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni wapnia
Do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie wapnia w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 µg/ml. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodziarce wynosi 30 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze wapnia
Stosować roztwory wapnia o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00; 15,00 i 20,00 µg/ml. Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8., w mililitrach: 0,10; 0,20; 0,40; 1,00; 2,00; 3,00 i 4,00. Dodać po 2 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5., 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. oraz 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. Zawartość kolby dopełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. W ósmej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie: 2 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5., 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6., 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski zawartość kolby roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. 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, przygotowane w następujący sposób: każdy z filtrów umieścić w osobnej zlewce ze szkła borowo-krzemowego lub w naczyniu z polietylenu o pojemności 100 ml. Do naczynia odmierzyć 90 ml wody dwukrotnie destylowanej, podgrzanej na płycie grzejnej do około 70 °C. Po 1 h wodę zlać z nad filtrów, a filtry zalać nową porcją wody o temperaturze około 70 °C i pozostawić na około 20 h. Po tym czasie zlać wodę i filtry pozostawić w zlewkach do wyschnięcia. Tak przygotowane filtry stosować do pobierania próbek powietrza. Etap przygotowania filtrów można pominąć, jeżeli roztwór próby ślepej wg punktu 8. nie zawiera znaczących ilości wapnia.

Wszelkie operacje przy filtrach należy wykonywać wyłącznie za pomocą szczypec z tworzywa sztucznego.

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. Próbniki i separatory frakcji

Stosować próbnik i separator frakcji umożliwiające wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu zawierającego wodorotlenek wapnia.

6.3. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wartości strumienia objętości powietrza zasysanego przez separatory frakcji zalecane przez producenta do wyodrębniania z powietrza frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu.

6.4. Spektrometr

Stosować spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażony w lampę z katodą wnękową (HDL) do oznaczania wapnia.

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

- długość fali: 422,7 nm,
- płomień powietrze-acetylen: stechiometryczny.

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

6.5. Płyta grzejna do mineralizacji filtrów w temperaturze około 140 °C.

Stosować płytę grzejną do mineralizacji filtrów w temperaturze około 140 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. Próbki powietrza do oznaczania wodorotlenku wapnia we frakcjach aerozolu: wdychalnej i respirabilnej należy pobierać równocześnie, umieszczając próbnik i separator frakcji w pobliżu siebie.

Przed przystąpieniem do pomiarów skalibrować układ do pobierania próbek powietrza zgodnie z instrukcją producenta kalibratora przepływu wg punktu 6.3., dla strumienia objętości powietrza wymaganego przez producenta próbniaka lub separatora frakcji.

W celu wykonania oznaczania wodorotlenku wapnia we frakcji wdychalnej aerozolu przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w próbniku wg punktu 6.2. przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem

objętości powietrza zalecanym przez producenta próbnika, najczęściej 2 l/min (dozymetria indywidualna).

Próbki powietrza do oznaczania wodorotlenku wapnia we frakcji respirabilnej aerozolu pobierać w następujący sposób: w miejscu pobierania próbki powietrza przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w separatorze frakcji wg punktu 6.2. przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta separatora frakcji do prawidłowego wyodrębnienia frakcji respirabilnej.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych wapnia wg punktu 5.9. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia wapnia w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i próbce zerowej, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji.

Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

9. Wykonanie oznaczania

Do oznaczania należy przygotować następujące roztwory do badania:

- wapń – frakcja wdychalna, roztwór do badania I,
- wapń – frakcja respirabilna, roztwór do badania II.

Filtr wg punktu 5.10., na który pobrano próbkę powietrza do badania zawartości wodorotlenku wapnia we frakcji wdychalnej aerozolu, umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C, aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć. Dodać do zlewki 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Następnie zawartość zlewki przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolby miarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu

5.4. i wymieszać. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść 1,25 ml przygotowanego roztworu, dodać: 2 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., 1,7 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Uzyskuje się w ten sposób roztwór do badania I.

W identyczny sposób postępować z filtrem, na który pobrano próbkę powietrza do oznaczania wodorotlenku wapnia we frakcji respirabilnej aerozolu, aż do uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć. Po uzyskaniu suchej pozostałości dodać do zlewki 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolby miarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść 2 ml przygotowanego roztworu, dodać 2 ml chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., 1,6 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4., uzyskując roztwór do badania II.

Jednocześnie z mineralizacją filtrów, na które pobrano próbki powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego filtra wg punktu 5.10. i przygotować roztwór do próby ślepej dla roztworu do badania I i roztworu do badania II.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania I, roztworu do badania II i roztworu do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie wapnia w roztworze do badania I, roztworze do badania II i roztworze do próby ślepej odczytane z krzywej wzorcowej jest podawane automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie w roztworze do badania I lub II przekroczy zakres krzywej wzorcowej, roztwór należy odpowiednio rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu, odczytać stężenie, a krotność rozcieńczenia (*k*) uwzględnić w obliczaniu wyniku oznaczania.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w zlewkach o pojemności 25 ml nanieść po 400 ml roztworu wzorcowego podstawowego wapnia wg punktu

tu 5.7. i pozostawić do wyschnięcia, do następnego dnia. Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności mineralizacji, tj. do każdej zlewki dodać po 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzewczej o temperaturze około 140 °C, aż do uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć. Następnie do zlewek dodać po 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Potem przenieść ilościowo ich zawartość pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolb miarowych o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. Następnie 1,25 ml tak przygotowanych roztworów przenieść do następnych kolb miarowych o pojemności 10 ml, dodać do każdej 2 ml chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., 1,7 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Jednocześnie przygotować z czystego filtra roztwór do próby ślepej. Przygotować również trzy roztwory porównawcze przez odmierzenie do zlewek o pojemności 50 ml po 400 ml roztworu wzorcowego podstawowego wapnia wg punktu 5.7. Dalej postępować jak przy sporządzaniu roztworów do badania wydajności mineralizacji.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów do badania wydajności mineralizacji, roztworu kontrolnego oraz roztworów porównawczych, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Współczynnik wydajności mineralizacji wapnia (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w_m = \frac{C_d - C_o}{\bar{C}_p},$$

w którym:

C_d – stężenie wapnia w roztworach do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,

C_o – stężenie wapnia w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
 \bar{C}_p – średnie stężenie wapnia w roztworach porównawczych, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji wapnia (w_m) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w_m . Dla opisanego sposobu mineralizacji współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie wodorotlenku wapnia we frakcji wdychalnej i we frakcji respirabilnej (X) w badanym powietrzu obliczyć osobno dla każdej z frakcji, w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_s) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_m} \cdot k \cdot 1,849,$$

w którym:

- C – stężenie wapnia w roztworze do badania I lub w roztworze do badania II, w mikrogramach na mililitr,
- C_s – stężenie wapnia w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- \bar{w}_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji,
- K – krotność rozcieńczenia (dla frakcji wdychalnej $k = 8$, dla frakcji respirabilnej $k = 5$),
- 1,849 – współczynnik przeliczeniowy wapnia na wodorotlenek wapnia.

Adres do korespondencji/Contact details:

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

e-mail: josur@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND