

Tlenek wapnia

- metoda oznaczania

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

Numer CAS: 1305-78-8

Słowa kluczowe: wapń, tlenek wapnia, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

Keywords: calcium, calcium oxide, analytical method, occupational exposure.

Streszczenie

Metoda polega na pobraniu tlenku wapnia na filtr membranowy w celu osadzenia na nim związku zawartego w powietrzu, następnie mineralizacji filtra stężonym kwasem azotowym i oznaczeniu

wapnia w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem płomienia powietrze-acetylen. Oznaczalność metody wynosi 0,12 mg/m³.

Summary

This method is based on stopping selected calcium oxide on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid.

Calcium oxide in the solution is determined as calcium with flame atomic absorption spectrometry. The detection limit for calcium oxide in this method is 0.12 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Tlenek wapnia (CaO, wapno palone) jest ciałem stałym o strukturze krystalicznej należącym do grupy tlenków zasadowych. Temperatura topnienia tlenku wapnia wynosi 2572 °C.

Reaguje on energicznie z wodą z wydzieleniem znacznej ilości ciepła, a powstający wodorotlenek, którego wodna zawiesina jest nazywana mlekiem lub ciastem wapiennym, ma odczyn

silnie alkaliczny. Tlenek wapnia znajduje wszechstronne zastosowanie w budownictwie do produkcji: cementów, wyrobu fajansu wapiennego, kafli, porcelany miękkiej i szkliv. W przemyśle chemicznym jest używany do produkcji sody amoniakalnej i acetyleny, które należą do najważniejszych surowców syntezy organicznej w produkcji, np.: kauczuku syntetycznego, włókien czy PCV. Jest to najtańsza zasada stosowana do produkcji sody kaustycznej, wapna chlorowanego, a także w: cukrownictwie, garbarstwie, przemyśle mydlarskim i farbiarstwie. Tlenek wapnia jest używany również jako środek owadobójczy i nawóz sztuczny w rolnictwie do podwyższania pH gleby.

Tlenek wapnia działa toksycznie w sposób podobny do ługu sodowego. Drażni skórę i działa parząco. Oparzenia pogarsza podwyższona tem-

peratura reakcji, co powoduje bardzo bolesne i trudno gojące się rany. Przewlekłe narażenie na tlenek wapnia powoduje stany zapalne skóry, owrzodzenia i wtórne zakażenia. Może prowadzić także do przebicia przegrody nosowej i zapalenia płuc. Jest szczególnie niebezpieczny dla oczu.

Wartości normatywne pyłów tlenku wapnia, podane w obowiązującym rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, wynoszą: NDS – 2 mg/m^3 i NDSCh – 6 mg/m^3 .

Przedstawiona metoda oznaczania tlenku wapnia z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej stanowi nowelizację metody podanej w normie PN-90/Z-04157/03.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania tlenku wapnia w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie tlenku wapnia, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi $0,12 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Normy związane

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 obję-

tości badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy zawierającego cez i lantan w rozcieńczonym kwasie azotowym. Wapń oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen.

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

4.2. Naczynia laboratoryjne

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

końcu kilkakrotnie wodą wg punktu 4.1.

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 klasy czystości A zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

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

5.3. Kwas azotowy, roztwór I

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór II

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

W tak przygotowanym roztworze stężenie cezu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 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 $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 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 pomiarowej 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 $\mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu wynosi czternaście dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze wapnia

Stosować roztwory wapnia o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 i 20,0. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. w mililitrach: 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00 i 10,00, dodać po 4 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. oraz po 5 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5. i 2,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i wymieszać. W siódmej kolbie o pojemności 25 ml przygotować roztwór próbki zerowej, przez odmierzenie 4 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. oraz po 5 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5. i 2,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6., a następnie uzupełnić do kreski zawartość kolby roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4.. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.10. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 μm , przygotowane w następujący sposób: każdy z filtrów umieścić w osobnej zlewce z płaskim dnem o pojemności 100 ml, dodać 90 ml wody wg punktu 4.1., podgrzanej na płycie grzejnej do około 70 °C. Po 1 h wodę zlać z nad filtra, a filtry zalać nową porcją wody o temperaturze około 70 °C i pozostawić przez około 20 h. Po tym czasie zlać wodę i filtry pozostawić w zlewkach do wyschnięcia. Etap przygotowania filtrów można pominąć, jeżeli próbka ślepa nie zawiera znaczących ilości wapnia.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości określonym wg punktu 7.

6.2. Spektrofotometr

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

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

6.3. Płyta grzejna do podgrzewania wody do temperatury około 70 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

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

W miejscu pobierania próbki, przez umieszczony w oprawce filtr wg punktu 5.10., przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych wapnia wg punktu 5.9. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych wielkości stężeń wapnia w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i próbce zerowej, a na osi odciętych –

odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania. Można korzystać z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C do rozpuszczenia się filtru i odparowania kwasu prawie do sucha. Operację powtórzyć z 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. Następnie dodać do zlewki 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5 ÷ 6 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 25 ml, uzupełnić do kreski tym samym kwasem i wymieszać. Pięć mililitrów tego roztworu przenieść do następnej kolby o pojemności 25 ml i dodać: 3,2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3., 5 ml chlorku cezu wg punktu 5.5. i 2,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. Następnie uzupełnić kolbę do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4., uzyskując roztwór do badania.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego filtra i przygotować roztwór do ślepej próby w taki sam sposób jak wcześniej próbki.

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

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania wapnia w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka i próbki

zerowej wg punktu 5.9. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Stężenie wapnia w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V_1}{V} \cdot 1,399 \cdot k,$$

w którym:

- c – stężenie wapnia w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- c_0 – stężenie wapnia w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 25$ ml),
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- 1,399 – współczynnik przeliczeniowy wapnia na tlenek wapnia,
- k – krotność rozcieńczenia.

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 węgłową do oznaczania wapnia.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego 0,15 µg/ml
- współczynnik korelacji 1,0000
- precyzja całkowita metody 5,51%
- niepewność całkowita metody 11,39 %.

PIŚMIENNICTWO

PN-90/Z-04157/03. „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości tlenku wapnia. Oznaczanie

tlenku wapnia na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej”.