



Kobalt i jego związki

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Cobalt and its compounds

Determination in workplace air

mgr PAWEŁ WASILEWSKI

<https://orcid.org/0000-0001-6735-4207>

e-mail: pawas@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 7440-48-4

Streszczenie

Kobalt ze względu na swoje fizykochemiczne właściwości w formie metalicznej jest wykorzystywany przy produkcji stopów odpornych na temperaturę, będących magnesami trwałymi i odlewniczych. Dodatkowo szerokie zastosowanie znajdują sole kobaltu, które są stosowane przy produkcji pigmentów, sykatyw do farb olejnych oraz baterii. Kobalt metaliczny w formie drobnego proszku w kontakcie ze skórą może wywoływać odpowiedź alergiczną. Głównym zagrożeniem dla zdrowia pracownika są rozpuszczalne sole kobaltu, które zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE 1272/2008) są sklasyfikowane jako substancje rakotwórcze. Celem badań było opracowanie metody oznaczania kobaltu do oceny narażenia zawodowego w zakresie $1/10 \div 2$ zaproponowanej wartości NDS. Metoda polega na pobraniu aerozolu kobaltu i jego związków zawartych w powietrzu na filtr, mineralizacji filtra w kwasie azotowym(V) i kwasie chlorowodorowym w podwyższonej temperaturze, a następnie oznaczeniu zawartości kobaltu w próbce z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją (ET-AAS). Podczas wykonywania badań spełniono wymagania walidacyjne przedstawione w normie europejskiej PN-EN 482. Metoda umożliwia oznaczanie kobaltu i jego związków w powietrzu w stężeniach $0,0001 \div 0,002 \text{ mg/m}^3$ dla frakcji respirabilnej. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu i inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: kobalt, sole kobaltu, substancje rakotwórcze, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Due to its physicochemical properties, cobalt in metallic form is used in the production of the following alloys: heat resistant, permanent magnets and foundry alloys. Moreover, cobalt salts are widely used in the production of pigments, oil drying agents and batteries. Metallic cobalt in the form of fine powder in contact with skin can cause an allergic response.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej. Zadanie nr 1.SP.03 pt. „Opracowanie znowelizowanych metod oznaczania 9 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

However, the main danger are soluble cobalt salts, which are classified as carcinogens according to the European Union Commission Regulation (WE 1272/2008). The aim of this study was to develop a method for determining cobalt to assess occupational exposure within $1/10 \pm 2$ of the proposed MAC value. The method consists in taking an aerosol of cobalt and its compounds contained in the air onto a filter, mineralization of the filter in nitric acid (V) and hydrochloric acid at elevated temperature and then determination of cobalt content in the sample using atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ET-AAS). Validation requirements presented in Standard No. PN-EN 482 were fulfilled during the tests. The method allow the determination of cobalt and its compounds in workplace air at concentrations of $0.0001 \div 0.002 \text{ mg/m}^3$ for the respirable fraction. LOQ is $0.017 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. The overall precision of the study was 5.39% and the expanded uncertainty was 23.56%. The method for determining cobalt and its compounds 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: cobalt, cobalt salts, carcinogens, atomic absorption spectrometry, occupational exposure, workplace air, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Właściwości, zastosowanie i metody oznaczania kobaltu i jego związków

Kobalt (CAS: 7440-48-4) należy do grupy metali przejściowych, w układzie okresowym pierwiastków znajduje się w grupie 9 i w okresie 4. Liczba atomowa wynosi 27, a masa atomowa wynosi 58,93. Temperatura topnienia kobaltu wynosi $1495 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura wrzenia $2927 \text{ }^\circ\text{C}$ (ChemPył 2021; GESTIS 2021).

Kobalt występuje naturalnie w skorupie ziemskiej i stanowi zaledwie 0,0025% jej masy. Występuje w formie minerałów wraz z innymi pierwiastkami, takimi jak siarka, arsen, żelazo, miedź i nikiel. Do najliczniej występujących minerałów zawierających kobalt zaliczane są: smaltyn (CoAs_2), linneit (Co_3S_4) oraz kobaltyn (CoAsS). Głównym źródłem otrzymywania kobaltu na skalę przemysłową jest wydzielanie go z rud miedzi i żelaza. Otrzymuje się w ten sposób tlenki kobaltu, które są pośrednim produktem ekstrakcji; aby uzyskać kobalt metaliczny, sole należy poddać redukcji węglem lub wodorem. Mniej popularną metodą jest elektrolityczne wydzielanie kobaltu z roztworów jego soli (Bielański 2005).

Metaliczny kobalt ma zabarwienie niebiesko-białe i jest jednym z najtwardszych metali. Jest ferromagnetykiem o najwyższej temperaturze Curie: 1388 K . Silnie rozdrobniony proszek kobaltowy może mieć właściwości piroforyczne. Kobalt występuje na stopniach utlenienia od $-I$ do V . Najważniejszymi stopniami utlenienia są II – występujący w postaci jonów Co^{2+} w roztworze wodnym, oraz III – odgrywający istotną rolę w tworzeniu kom-

pleksów. Kobalt jest bierny chemicznie, nie reaguje z wodą, wodorem i azotem. Przy podwyższonej temperaturze reaguje z tlenem, siarką, węglem, fosforem, chlorowcami oraz z parą wodną. Aby roztworzyć metaliczny kobalt, należy podzielać na niego rozcieńczonym kwasem mineralnym, gdyż w reakcji ze stężonymi kwasami ulega pasywacji (Lee 1997).

Kobalt ma dwie odmiany alotropowe. W temperaturze pokojowej występuje odmiana α o sieci heksagonalnej $A3$, powyżej temperatury $492 \text{ }^\circ\text{C}$ występuje odmiana β o sieci regularnej ściennie centrowanej typu $A1$. Kobalt jest wykorzystywany do elektrolitycznego powlekania metali i stopów o dużej odporności na korozję (co powoduje ich zwiększoną odporność na korozję), jako lepszycze w produkcji węglików spiekanych, do wyrobu twardych spieków i jako dodatek stopowy w stalach szybko tnących. Kobalt wykorzystuje się przy produkcji stopów: żarowytrzymałych, na magnesy trwałe i odlewniczych. W postaci tlenku kobaltu jest wykorzystywany jako niebieski pigment w przemyśle ceramicznym. Kobalt wchodzi w skład witaminy B_{12} ; jest również składnikiem sykatyw przyspieszających proces wysychania farb olejnych (Bielański 2005; Dobrzański 1999).

Główną drogą przedostawania się do organizmu metalicznego kobaltu w formie drobnego pyłu są drogi oddechowe. Rozdrobniony kobalt jest uwalniany podczas obróbki minerałów i stopów metali zawierających ten metal. W wyniku jego kontaktu ze skórą może występować odpowiedź alergiczna organizmu. Przy długotrwałym narażeniu na kobalt zaobserwowano: astmę oskrzelową,

przewlekłą obturacyjną chorobę płuc, zwłóknienie płuc, alergię i uszkodzenie mięśnia sercowego. Kobaltu w formie metalicznej nie sklasyfikowano ani jako substancji rakotwórczej, ani mutagennej (GESTIS 2021).

Kobalt został sklasyfikowany jako substancja działająca drażniąco na skórę kat. zagrożenia 1, działająca uczulająco kat. zagrożenia 1, zagrażająca środowisku wodnemu – toksyczność przewlekła kat. zagrożenia 4. Zostały również przypisane zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry,
- H334: może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania,
- H413: może powodować długotrwałe szkodliwe skutki dla organizmów wodnych.

Głównym zagrożeniem są rozpuszczalne sole kobaltu, takie jak: dichlorek kobaltu(II), siarczan(VI) kobaltu(II), azotan(V) kobaltu(II) i węgiel kobaltu(II), które zostały sklasyfikowane jako rakotwórcze kat. zagrożenia 1A, mutagenne kat. zagrożenia 2, działające szkodliwie na rozrodczość kat. zagrożenia 1B, działające uczulająco na drogi oddechowe kat. zagrożenia 1, działające uczulająco na skórę kat. zagrożenia 1, stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego kat. zagrożenia 1 i stwarzające chroniczne zagrożenie dla środowiska wodnego kat. zagrożenia 1. Przypisano również tym substancjom zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry,
- H341: podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne,
- H334: może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania,
- H350i: wdychanie może spowodować raka,
- H360F: może działać szkodliwie na płodność,
- H400: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne,
- H410: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (WE 1272/2008).

Rozpuszczalne sole kobaltu stosuje się głównie przy produkcji farb i lakierów, w przemyśle

szklarskim i ceramicznym, jako katalizatory przy produkcji aldehydów i kwasu tereftalowego oraz przy galwanizacji, anodowaniu aluminium i pasywacji stali.

Obecnie ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla kobaltu i jego związków wynosi 0,02 mg/m³. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) nie została ustalona (Rozporządzenie MRPiPS 2018).

W literaturze światowej do oznaczania kobaltu i jego związków zgodnie ze wskazaniami amerykańskiego Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (NIOSH) zaleca się stosowanie metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Przy wykorzystaniu tej metody można uzyskać niską granicę wykrywalności kobaltu na poziomie 0,5 µg/l (NIOSH 2003a; 2003b) lub 3 µg/l (NIOSH 2003c) w zależności od sposobu przygotowania próbki. Do mineralizacji z użyciem płyty grzejnej wykorzystuje się kwas nadchlorowy z kwasem azotowym(V) lub wodę królewską, a dla metody „hot block” filtr mineralizuje się z użyciem kwasu solnego z kwasem azotowym(V).

Do oznaczania kobaltu wykorzystuje się również absorpcyjną spektrometrię atomową z elektrotermiczną atomizacją z kuetą grafitową, metoda ta jest zalecana przez niemiecki Instytut Ustawowego Ubezpieczenia Wypadkowego i Zapobiegania Wypadkom (HVBG). W przypadku oznaczania kobaltu granica oznaczalności dla tej metody wynosi 27,3 µg/l (HVBG 2012).

Obecnie w Polsce obowiązuje norma PN-Z-04454:2014 Oznaczanie kobaltu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją z kuetą grafitową (ET-AAS). W normie tej oznaczalność kobaltu wynosi 0,002 mg/m³. Norma wymaga nowelizacji, ponieważ Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN zaproponowała obniżenie dopuszczalnej wartości NDS dla frakcji respirabilnej aerozolu do 0,001 mg/m³.

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania związków kobaltu w zakresie 1/10 ÷ 2 dla nowej wartości NDS, co odpowiada stężeniom 0,0001 ÷ 0,002 mg/m³, a także wyznaczenie parametrów walidacyjnych oraz ustalenie warunków pobierania próbek powietrza dla frakcji respirabilnej aerozolu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

Przy wykonywaniu badań korzystano ze spektrofotometru absorpcji atomowej AAnalyst 600 z podajnikiem próbek AS 800 firmy Perkin Elmer Corporation, przy pomiarach wykorzystywano oprogramowanie załączone z aparaturą przez producenta. Spektrofotometr umożliwia oznaczanie kobaltu i jego związków przez zastosowanie elektrotermicznej atomizacji w kuwecie grafitowej, z korekcją tła metodą Zeemana. Przy oznaczaniu kobaltu korzystano z lampy z wyładowaniem bez-elektrodowym (EDL) o długości fali 242,5 nm.

Do sporządzania roztworów stosowano pipety automatyczne (Brand, Niemcy), do analiz wykorzystywano wysokiej jakości wodę demineralizowaną z systemu Milli-Q (Millipore, USA). Filtry

membranowe użyte w analizie były wykonane z mieszaniny estrów celulozowych (SKC, USA) o średnicy porów 0,45 μm . Do mineralizacji użyto płyty grzejnej (IKA, Japonia).

Odczynniki i roztwory

Podczas wykonywanych badań stosowano następujące odczynniki i roztwory o czystości przynajmniej cz.d.a.: kwas azotowy(V) 65-procentowy o gęstości 1,42 g/ml (Merck, USA), kwas chlorowodorowy 30-procentowy o gęstości 1,15 g/ml (Merck, USA), roztwór wzorcowy kobaltu o stężeniu 1 mg/ml do absorpcji atomowej (GUM, Polska), modyfikator matrycy – azotan(V) magnezu o stężeniu 10 g/l (Sigma-Aldrich, USA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

W zastosowanej technice metody AAS atomizacja próbki zachodzi w kuwecie grafitowej, która znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla analizowanego metalu. Podczas oznaczania kobaltu wykorzystuje się promieniowanie o długości fali 242,5 nm. Podczas wykonywania analiz wykorzystano parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie przez optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy. Zoptymalizowano objętość modyfikatora matrycy i parametry programu atomizacji.

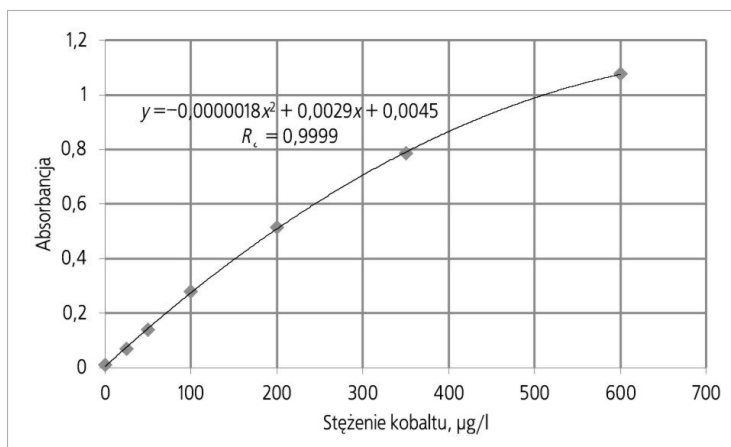
Najlepszą czułość i precyzję oznaczeń uzyskano przy zastosowaniu następujących parametrów:

- długość fali: 242,5 nm
- rodzaj lampy: lampa z wyładowaniem bez-elektrodowym (EDL) do oznaczania kobaltu
- szczelina: 0,2 nm
- całkowita objętość dozowanej próbki: 16 μl
- objętość dozowanego modyfikatora matrycy: 5 μl
- temperatura suszenia próbki: 110 °C i 130 °C, czas – 75 s
- temperatura spoielenia: 1400 °C, czas – 20 s
- temperatura atomizacji: 2400 °C, czas – 5 s.

Krzywa wzorcowa i precyzja

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej zastosowano sześć roztworów wzorcowych roboczych o stężeniu kobaltu: 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 350,0 i 600,0 $\mu\text{g/l}$ oraz próbkę zerową sporządzoną tak samo jak roztwory wzorcowe, lecz bez dodatku kobaltu. Pomiar prowadzono przy podanych parametrach spektrofotometru AAS. Podczas aplikowania roztworów przez podajnik do kuwety grafitowej dodawano 16 μl analizowanego roztworu i 5 μl modyfikatora matrycy – azotanu(V) magnezu o stężeniu 2,5 g/l. W trakcie analiz dla każdej próbki wykonywano i uśredniano dwa odczyty absorbancji. Sporządzono trzy serie roztworów do krzywej kalibracyjnej, których wyniki uśredniono. Zależność absorbancji od analizowanego stężenia opisuje funkcja nieliniowa o wzorze: $R^2 = 0,9999$ i współczynnika korelacji $y = 0,0000018x^2 + 0,0029x + 0,0045$ (ryc. 1).

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano po osiem roztworów modelowych na trzech następujących poziomach: 35,0; 150,0 i 500,0 $\mu\text{g/l}$ stężenia kobaltu. Każdy pomiar przeprowadzono w takich samych warunkach jak przy wykonywaniu oznaczeń kalibracyjnych. Wyniki badań precyzji przedstawiono w tabeli 1. Współczynnik zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynosi odpowiednio: 2,25; 1,69 i 2,09%.



Rycina 1. Krzywa wzorcowa oznaczania kobaltu metodą ET-AAS, przy długości fali 242,5 nm, z atomizacją w kuwecie grafitowej
Figure 1. Calibration curve for determining cobalt with ET-AAS method, 242,5 nm, with graphite furnace

Tabela 1. Precyzja oznaczeń kobaltu metodą GF-AAS, przy długości fali 242,5 nm, z atomizacją w kuwecie grafitowej
Table 1. Precision of calibration determinations of cobalt with GF-AAS method, 242,5 nm, with graphite furnace

Badany parametr	Seria pomiarów (n = 8)		
	35 µg/l	150 µg/l	500 µg/l
Średnie zmierzone stężenie (n = 8), µg/l	35,06	151,06	505,63
Odchylenie standardowe	2,56	0,79	10,55
Współczynnik zmienności, %	2,25	1,69	2,09

Badanie skuteczności mineralizacji

Mineralizację filtrów MCE przeprowadzono z użyciem stężonych kwasów: azotowego(V) i chlorowodorowego (OSHA 1985). W celu zbadania współczynnika odzysku przeprowadzono pomiary na trzech poziomach stężeń kobaltu (sześć próbek na każdy poziom). Do wyznaczenia współczynnika mineralizacji naniesiono na filtry po 350,0; 2500,0 i 4500,0 ng kobaltu dla każdego poziomu w celu otrzymania roztworów o następujących stężeniach: 35,0; 250,0 i 450,0 µg/l. Po wyschnięciu filtrów dodawano do zlewek z filtrami po 2 ml stężonego kwasu azotowego(V) i ogrzewano na płycie grzejnej w temperaturze około 150 °C aż do odparowania kwasu prawie do sucha. Proces był prowadzony w dygestorium. Proces powtarzano trzykrotnie, dodatkowo do ostatniej porcji kwasu azotowego(V) dodano kroplę stężonego kwasu chlorowodorowego i odparowano prawie do sucha. Po wystudzeniu dodano 2 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l i wymieszano. Roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 ml, zlewkę po mineralizacji

przemyto pięcioma niewielkimi porcjami kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l. Następnie uzupełniono do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l. Równoległe zmineralizowano czysty filtr bez naniesionego roztworu kobaltu – ślepą próbę, której wynik był odejmowany od wyniku oznaczenia.

Przygotowano również po trzy roztwory porównawcze dla każdego poziomu stężeń. Do kolby o pojemności 10 ml dodano taką samą objętość roztworu wzorcowego kobaltu, jaką nanoszono na filtry, następnie uzupełniono do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l.

Do wyznaczenia skuteczności mineralizacji analizowano próbki metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy zastosowaniu takich samych parametrów jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Dane dotyczące skuteczności mineralizacji zamieszczono w tabeli 2. Dla otrzymanych roztworów na trzech poziomach stężeń wyznaczono odzysk odpowiednio: 0,99; 0,99 i 1,00 oraz współczynnik zmienności odzysku: 2,13; 2,00 i 0,61%. Średni współczynnik odzysku wyniósł 0,99.

Tabela 2. Badania odzysku związków kobaltu z filtra membranowego
Table 2. Studies on recovery of cobalt compounds from a membrane filter

Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla $n = 3$ stężenie średnie, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Stężenie średnie, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla $n = 3$ stężenie średnie, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Stężenie średnie, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla $n = 3$ stężenie średnie, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Stężenie średnie, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Współczynnik odzysku	Współczynnik odzysku
1A	35,57	35,39		2A	253,02	252,29		3A	438,19	450,88		
1B	32,06			2B	251,60			3B	457,06			
1C	38,54			2C	252,26			3C	457,38			
1a	34,70	35,02	0,98	2a	253,56	251,99	0,98	3a	445,38	451,61	0,99	0,99
1b	34,06			2b	252,00			3b	447,82			
1c	35,60			2c	249,85			3c	451,64			
1d	36,15			2d	254,39			3d	455,15			
1e	34,63			2e	251,60			3e	452,43			
1f	34,97			2f	250,55			3f	457,22			
Średnia wartość współczynnika odzysku			0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku			0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku			1,00	1,00
Odchylenie standardowe, SD			0,021	Odchylenie standardowe, SD			0,020	Odchylenie standardowe, SD			0,006	0,006
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			2,13	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			2,00	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %			0,61	0,61

Pobieranie próbek

Do pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy metodą dozymetrii indywidualnej do oznaczania frakcji respirabilnej kobaltu i jego związków należy zastosować próbnik z impaktorem frakcji respirabilnej cząstek stałych dla przepływu 8 l/min z filtrem MCE o średnicy 37 mm oraz aspirator umożliwiający pobieranie powietrza ze stałym przepływem 8 l/min.

Wpływ substancji współtowarzyszących

Przeprowadzono badania w celu sprawdzenia, czy obecność substancji współwystępujących ma w przyjętych warunkach analizy wpływ na wynik oznaczania kobaltu. Badania przeprowadzono dla metali, które mogą występować wraz z kobaltem w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające w nadmiarze inne pierwiastki niż kobalt.

W toku badań ustalono, że nadmiar pierwiastków: Mn, Cu, Fe i Ni w stężeniach do 50 µg/ml nie wpływa na wynik oznaczania z wykorzystaniem opisanej metody.

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego (LOQ) wykreślono zależności współczyn-

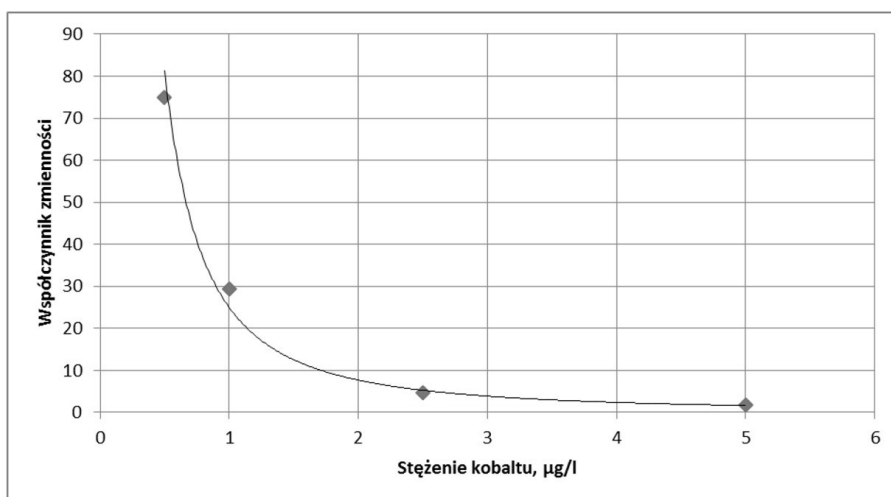
nika zmienności CV od absorbancji kobaltu, następnie na podstawie metody graficznej określono LOQ na poziomie 5% współczynnika zmienności (Koniczka 2004).

Do wyznaczenia granicy oznaczania zastosowano próbki zawierające: 0,5; 1,0; 2,5 i 5,0 µg/l kobaltu, następnie wykonano dla każdego roztworu po sześć pomiarów absorbancji w takich samych warunkach jak podczas wykonywania oznaczeń. Współczynniki zmienności wynosiły kolejno: 75,06; 29,49; 4,68 i 1,66% (ryc. 2).

Określono granicę oznaczalności (LOQ) na poziomie 2,55 µg/l, do obliczenia granicy wykrywalności (LOD) zastosowano wzór: $LOQ = 3 \cdot LOD$. Wartość LOD wyniosła 0,85 µg/l.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482. Badania oznaczania kobaltu przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej AAnalyst 600 z podajnikiem próbek AS 800 firmy Perkin Elmer Corporation. Zastosowano lampę z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL) do oznaczania kobaltu o długości fali 242,5 nm. Uzyskane dane walidacyjne przedstawiono w tabeli 3.



Rycina 2. Wykres zależności współczynnika zmienności sygnału od stężenia kobaltu
Figure 2. Dependence of coefficient of variation of signal on cobalt

Tabela 3. Parametry walidacyjne metody oznaczania kobaltu i jego związków**Table 3.** Validation parameters of the method for determining cobalt and cobalt compounds

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy metody	0,0001 ÷ 0,002 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	2880 l
Zakres krzywej wzorcowej	25 ÷ 600 µg/ml
Granica wykrywalności	0,85 µg/l
Granica oznaczalności	2,55 µg/l
Całkowita precyzja badania	5,39%
Względna niepewność całkowita	11,78%
Niepewność rozszerzona	23,56%

PODSUMOWANIE

Ze względu na wprowadzenie nowej niższej wartości NDS dla frakcji respirabilnej kobaltu i jego związków konieczne było znowelizowanie normy PN-Z-04454:2014 do oznaczania kobaltu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej. Zakres znowelizowanej metody oznaczania wynosi 0,0001 ÷ 0,002 mg/m³, co odpowiada zakresowi 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS dla frakcji respirabilnej przy pobraniu 2880 l badanego powietrza.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze MCE umieszczonym w próbniku umożliwiającym pobranie frakcji respirabilnej kobaltu i jego związków obecnych w powietrzu na stanowiskach pracy. Po mineralizacji filtra oznacza się ilościowo kobalt z użyciem absorpcyjnej spektrometrii atomowej

z atomizacją w kuwecie grafitowej przy długości fali 242,5 nm.

Metoda spełnia wymagania zawarte w normie PN-EN 482 i charakteryzuje się wysoką czułością oraz dobrą precyzją oznaczeń. Metoda może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy przy oznaczaniu zawartości kobaltu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowaną metodę oznaczania kobaltu i jego związków zamieszczono w załączniku w formie procedury analitycznej.

PIŚMIENNICTWO

Bieleński A. (2005). Podstawy chemii nieorganicznej 2. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.

ChemPył (2021). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. CIOP-PIB, Warszawa.

Dobrzański L.A. (1999). Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.

GESTIS (2021). GESTIS Substance database. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety and Health.

HVBG (2012). Method for the determination of cobalt and its compounds [Air Monitoring Methods, 2007]. The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, 80–88. doi:10.1002/3527600418.am744048vere0010

Konieczka P. (2004). Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych. Gdańsk, CEEAM Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.

Lee J.D. (1997). Związła chemia nieorganiczna. [Tłum.] J. Kuryłowicz. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2003a). Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Method 7300. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2003b). Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Method 7301. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2003c). Elements by ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion) – Method 7303. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), (1985). Method No ID-121. Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (atomic absorption) (sampling and analytical method, revised February 2002). Organic Methods Evaluation Branch. OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah.

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.

PN-Z-04454:2014-08 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie kobaltu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową.

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Dz. Urz. UE z dnia 4.05.2018 r. (L 115/1).

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 ze zm.

Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Kobalt i jego związki. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN [praca niepublikowana].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA KOBALTU I JEGO ZWIĄZKÓW NA STANOWISKACH PRACY METODĄ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ Z ATOMIZACJĄ W KUWECIE GRAFITOWEJ

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania kobaltu (CAS: 7440-48-4) i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetą grafitową. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie kobaltu i jego związków w przeliczeniu na kobalt, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisywanych w procedurze, wynosi $0,0001 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 2880 l).

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu aerozolu frakcji respirabilnej kobaltu i jego związków na filtrze z mieszaniny estrów celulozy (MCE). Filtr mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym(V) i stężonym kwasie chlorowodorowym, a następnie sporządza roztwór w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Kobalt i jego związki oznacza się w tym roztworze jako kobalt metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetą grafitową.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.2. Czystość szkła

W analizie używano wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub z polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem

kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/l i wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się stężonych kwasów, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki i roztwory

Należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści procedury wodą.

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Acetylen rozpuszczony, acetylen klasy czystości A wg PN-C-84905:1998

5.2. Kwas azotowy(V), stężony, o stężeniu 65%, o gęstości $1,42 \text{ g/ml}$

5.3. Kwas chlorowodorowy, stężony, o stężeniu 30%, o gęstości $1,15 \text{ g/ml}$

5.4. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$

5.5. Roztwór wzorcowy kobaltu, o stężeniu 1 mg/ml do absorpcji atomowej

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni I kobaltu, o stężeniu $20\,000 \text{ }\mu\text{g/l}$

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml dodać 2 ml roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg/ml wg punktu 5.5, a następnie uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni II kobaltu, o stężeniu $2500 \text{ }\mu\text{g/l}$

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml dodać $12,5 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego pośredniego I o stężeniu $20\,000 \text{ }\mu\text{g/l}$ wg punktu 5.6, a następnie uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze kobaltu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 25 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego II kobaltu wg punktu 5.7 w mililitrach: 0,250; 0,500; 1,000; 2,000; 3,500 i 6,000, a następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać.

5.9. Modyfikator matrycy – azotan(V) magnezu, o stężeniu 10 g/l do absorpcji atomowej

5.10. Roztwór azotanu(V) magnezu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml pobrać azotan(V) magnezu wg punktu 5.9 i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Aspirator umożliwiający pobieranie powietrza ze stałym przepływem 8 l/min

6.2. Próbnik zapewniający pobranie frakcji respirabilnej dla przepływu 8 l/min

6.3. Pipety i mikropipety do sporządzania roztworów

6.4. Filtry z mieszaniny estrów celulozy (MCE) o średnicy porów 0,45 µm

6.5. Spektrometr

Spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z kuetą grafitową, wyposażony w lampę z wyładowaniem bezelektrodowym do oznaczania kobaltu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przez filtr MCE wg punktu 6.3 umieszczony w próbniku wg punktu 6.2 przepuścić 2880 l badanego powietrza ze strumieniem przepływu 8 l/min.

8. Warunki pracy spektrometru

Spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z kuetą grafitową, wyposażony w lampę z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL) do oznaczania kobaltu.

Aby zapewnić wymaganą czułość i precyzję spektrometru podczas oznaczania kobaltu, należy przyjąć następujące warunki pracy:

- długość fali: 245,5 nm
- szczelina: 0,2 nm
- całkowita objętość dozowanej próbki: 16 µl

- objętość dozowanego modyfikatora matrycy: 5 µl

- temperatura suszenia próbki: 110 °C i 130 °C, czas – 75 s

- temperatura spopielenia: 1400 °C, czas – 20 s

- temperatura atomizacji: 2400 °C, czas – 5 s.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wzorcowanie spektrometru przeprowadzić z wykorzystaniem roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8 i modyfikatora matrycy wg punktu 5.10. Przyjąć warunki pracy spektrofotometru wg rozdziału 8. Każdy pomiar wykonywać dwukrotnie i uśrednić wynik oznaczeń. Różnica pomiędzy wynikami nie powinna być większa niż 5%.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z funkcji wzorcowania oprogramowania przeznaczonego dla spektrometru zgodnie z instrukcją użytkownika, odkładając na osi odciętych stężenia kobaltu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji. Stosować przybliżenie krzywej wzorcowej „nie liniowe przechodzące przez zero”.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W celu wyznaczenia wydajności mineralizacji należy nanieść po 125 µl roztworu wzorcowego pośredniego I kobaltu wg punktu 5.6 na sześć filtrów wg punktu 6.3 umieszczonych w zlewkach i pozostawić do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodać 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 150 °C do prawie całkowitego odparowania kwasu azotowego(V). Operację powtarzać dwukrotnie. Po wystygnięciu zlewek dodać do nich ponownie 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2 i kroplę kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.3 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 150 °C aż do uzyskania suchej pozostałości. Po ostygnięciu dodać do zlewek po 2 ml kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l wg punktu 5.4 i pozostawić na 30 min. Następnie całość przenieść ilościowo do kolby o pojemności 10 ml, przemyć pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4 i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4. Równolegle wykonać w taki sam sposób roztwór kontrolny

z czystego filtra z pominięciem nanoszenia 125 μ l roztworu wzorcowego pośredniego kobaltu wg punktu 5.6.

Należy przygotować trzy roztwory porównawcze poprzez odmierzenie do kolb o pojemności 10 ml po 125 μ l roztworu wzorcowego pośredniego I kobaltu wg punktu 5.6 i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4.

Wykonać dwukrotny pomiar absorbancji roztworu do badania oraz roztworu próby ślepej, pomiar należy wykonać w takich samych warunkach jak pomiary krzywej wzorcowej wg rozdziału 9.

Współczynnik wydajności mineralizacji kobaltu (w_m) obliczyć wg wzoru:

$$w_m = \frac{C_m - C_0}{C_p},$$

gdzie:

C_m – odczytane z krzywej stężenie kobaltu w roztworach do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na litr;

C_0 – odczytane z krzywej stężenie kobaltu w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na litr;

C_p – odczytane z krzywej stężenie kobaltu w roztworach porównawczych, w mikrogramach na litr.

11. Wykonanie oznaczania

Filtr wg punktu 6.3, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w zlewce, dodać 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 150 °C do prawie całkowitego odparowania kwasu azotowego(V). Operację powtarzać dwukrotnie. Po wystygnięciu dodać ponownie 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2 i kroplę kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.3 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 150 °C aż do uzyskania suchej pozostałości. Po ostygnięciu dodać po 2 ml kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l wg punktu 5.4 i pozostawić na 30 min. Następnie całość przenieść ilościowo do kolby o pojemności 10 ml, przemyć pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4 i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4. Równoległe przygotować w taki sam sposób mineralizację czystego filtra wg punktu 6.3 w celu przygotowania roztworu do próby ślepej.

Wykonać dwukrotny pomiar absorbancji roztworu do badania oraz roztworu próby ślepej, pomiar należy wykonać w takich samych warunkach jak pomiary krzywej wzorcowej wg rozdziału 9.

12. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie kobaltu i jego związków (X) w badanym powietrzu należy obliczyć wg podanego wzoru w miligramach na metr sześcienny:

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

gdzie:

C – stężenie kobaltu w roztworze do badania, w mikrogramach na litr;

C_0 – stężenie kobaltu w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na litr;

V_1 – objętość roztworu do badania, w litrach ($V_1 = 10$ ml);

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach;

w_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji;

k – krotność rozcieńczenia roztworu do badania.

Adres do korespondencji/Contact details:

mgr PAWEŁ WASILEWSKI

e-mail: pawas@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND