

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

Miedź i jej związki – metoda oznaczania

Numer CAS: 7440-50-8

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

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

Metodę stosuje się do oznaczania miedzi i jej związków w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Miedź oznacza się w tym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Oznaczalność metody wynosi 0,02 mg/m³ (dla objętości powietrza 500 l).

UWAGI WSTĘPNE

Miedź należy do metali szlachetnych. Ma barwę łososioworóżową, która na powietrzu zmienia się na czerwonawą wskutek tworzenia się cienkiej warstewki tlenku, chroniącej metal przed dalszym wpływem tlenu. Charakteryzuje się bardzo dobrą przewodnością elektryczną i cieplną.

Miedź ze względu na bardzo dobrą przewodność elektryczności jest używana głównie do wyrobu kabli i przewodów elektrycznych oraz części maszyn i urządzeń elektrycznych. Drugim ważnym jej zastosowaniem jest produkcja takich stopów, jak: mosiądze, brązy i brązy bezcynkowe, w których miedź jest głównym składnikiem. Jako dodatek stopowy miedź wchodzi w skład stopów łożyskowych, aluminiowych, cynkowych, niklowych i in. Powszechne zastosowanie mają rury i blachy miedziane. Związki miedzi są stosowane jako fungicydy, pestycydy, składniki nawozów mineralnych i dodatki paszowe.

Narażenie na pyły miedzi występuje przede wszystkim podczas: spawania i cięcia oraz szlifowania, toczenia i polerowania detali z miedzi i stopów miedzi. Natomiast narażenie na dymy występuje głównie w procesach wytapiania i odlewania.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi obec-

nie dla miedzi i jej związków nieorganicznych $0,2 \text{ mg/m}^3$. Wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania podanej w normie PN-79/Z-04106.02.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w normie stosuje się do oznaczania miedzi i jej związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie miedzi, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi $0,02 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 500 l).

2. Normy powołane

PN-C-84905:1998 „Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony”. PN-Z-04008-07 „Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim miedzi lub/i jej związków. Filtr po pobraniu próbki powietrza mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Miedź oznacza się w tym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

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) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać dwukrotnie destylowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

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

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A wg normy 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(V), roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1$ mol/l.

5.4. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy miedzi

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

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni miedzi

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego miedzi wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie miedzi w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,01 mg/ml. Trwałość roztworu wynosi 30 dni.

5.7. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 μm .

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. Płyta grzejna

Stosować płytę grzejną z termostatem umożliwiającą uzyskanie temperatury około 140 °C.

6.3. Spektrofotometr

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

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

- długość fali 324,8 nm
- płomień powietrze-acetylen utleniający.

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbki przez umieszczony w oprawce filtr wg punktu 5.7. należy przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

8. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno w mililitrach, następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego miedzi wg punktu 5.6.: 0,2; 0,5; 1; 2 i 5 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Otrzymane roztwory wzorcowe robocze miedzi zawierają odpowiednio: 0,2; 0,5; 1; 2 i 5 μg miedzi w 1 ml roztworu. Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji każdego z tak przygotowanych roztworów wzorcowych roboczych miedzi, przyjmując ustalone wg punktu 6.3. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

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

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania lub 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 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Dodać do zlewki 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Następnie zawartość przenieść ilościowo 2 ÷ 3 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać, uzyskując w ten sposób roztwór do badania.

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

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(V) wg punktu 5.4. Stężenie miedzi w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej przygotowanej wg punktu 8.

W przypadku uzyskania wyniku przekraczającego zakres krzywej wzorcowej roztwór do badania rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i w obliczeniach uwzględnić krotność rozcieńczenia.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania miedzi w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 8. oraz stosując

trzykrotny pomiar absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie miedzi w roztworze badanej próbki i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- C – stężenie miedzi w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- C_0 – stężenie miedzi w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- k – krotność rozcieńczenia próbki.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- | | |
|----------------------------------|------------|
| – granica oznaczania ilościowego | 0,05 µg/ml |
| – współczynnik korelacji | 1,000 |
| – precyzja całkowita metody | 5,01% |
| – niepewność całkowita metody | 11,09%. |

EWA GAWĘDA

Copper and its compounds - a determination method

Abstract

This method is based on stopping copper and its compounds on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Copper in the solution is determined with flame atomic absorption spectrophotometry.

The determination limit of the method is 0.02 mg/m³ (for an air sample of 500 l).