

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

Bar i jego związki rozpuszczalne – metoda oznaczania

Numer CAS: 7440-39-3

Słowa kluczowe: bar, rozpuszczalne związki baru, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

Keywords: barium, barium soluble compounds, analytical method, occupational exposure.

Metoda polega na pobraniu baru i jego związków na filtr membranowy, wymyciu z filtra baru i jego związków rozpuszczalnych gorącą wodą dejonizowaną i oznaczeniu baru w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu podtlenek azotu-acetylen.

Oznaczalność metody wynosi 0,03 mg/m³.

WPROWADZENIE

Bar (Ba, liczba atomowa 56, masa atomowa 137,34) jest srebrzystobiałym metalem alkalicznym, który reaguje z wodą z wydzieleniem wodoru i ulega rozkładowi w wilgotnym powietrzu.

Do dobrze rozpuszczalnych w wodzie związków baru należą jego sole, np.: octan (884 g/l w temp. 25 °C), chlorek i azotan, a do słabiej rozpuszczalnych związków należą tlenek baru (34,8 g/l w temp. 25 °C) i wodorotlenek baru (55 g/l w temp. 15 °C). Rozpuszczalność tych związków znacząco wzrasta w podwyższonej temperaturze, np. rozpuszczalność azotanu baru w temperaturze 100 °C wzrasta prawie czterokrotnie. Związkiem praktycznie nierozpuszczalnym w wodzie jest węglan baru (0,022 g/l w temp. 18 °C i 0,065g/l w temp. 100 °C) oraz siarczan baru.

Bar i jego związki mają zastosowanie w przemyśle chemicznym do produkcji: pigmentów, mydeł i rodentycydów, katalizatorów do syntez organicznych, aluminium i żywic syntetycznych, do otrzymywania chloru i ługów. Związki baru są także stosowane w: przemyśle elektrotechnicznym do produkcji lamp kineskopowych, przemyśle włókienniczym do produkcji barwników, przemyśle garbarskim do przygotowania i wykańczania skór, przemyśle szklarskim, ceramicznym i elektrochemicznym oraz w cukrownictwie do obróbki cukru buraczanego, a także jako dodatek do olejów i smarów oraz do elektrod spawalniczych.

Największe narażenie zawodowe na bar i jego związki rozpuszczalne występuje w przemyśle stalowym podczas spawania w łuku elektrycznym elektrodami zawierającymi bar jako topnik oraz w przemyśle: szklarskim, metalurgicznym, rafineryjnym, wydobywczym i samochodowym.

Bar i jego związki rozpuszczalne działają toksycznie na układ sercowo-naczyniowy, powodując nadciśnienie i arytmie serca. Zatrucie związkami baru prowadzi do ostrych zaburzeń żołądkowo-jelitowych, osłabienia siły mięśniowej i porażenia mięśni. W wyniku ostrego zatrucia związkami baru może wystąpić: niewydolność nerek, rabdomiliza, dysfagia i nadciśnienie tętnicze. Na skutek porażenia mięśni oddechowych następuje zatrzymanie oddechu i śmierć. Bar i jego rozpuszczalne związki nie wykazują działania mutagennego, genotoksycznego ani rakotwórczego.

Obecnie w Polsce dla baru i jego związków rozpuszczalnych przyjęto wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynoszącą $0,5 \text{ mg/m}^3$.

Przedstawiona metoda oznaczania baru i jego związków rozpuszczalnych z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej stanowi nowelizację metody podanej w normie PN-91/Z-04024-1/03.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania baru i jego związków rozpuszczalnych w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie baru, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi $0,03 \text{ mg/m}^3$ (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 objętości badanego powietrza przez filtr membranowy, wymyciu z filtra rozpuszczalnych związków baru gorącą wodą i sporządzeniu roztworu do analizy zawierającego chlorek potasu w rozcieńczonym kwasie azotowym. Bar oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu podtlenek azotu-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 podwójnie 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 kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą wg punktu 4.1.

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 wytycznych zawartych w normie PN-C-84905: 1998.

5.2. Podtlenek azotu

Stosować podtlenek do celów medycznych.

5.3. Kwas azotowy

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór I

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol/l}$.

5.5. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.6. Roztwór chlorku potasu

Stosować roztwór chlorku potasu przygotowany w następujący sposób: około 9,6 g KCl rozpuścić w 90,4 ml wody. Roztwór ten zawiera potas o stężeniu około 5-procentowym.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy baru

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

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni baru

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 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie baru w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 $\mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu wynosi 14 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze baru

Stosować roztwory baru o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 i 15,00. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. w mililitrach: 0,50; 1,00; 2,50; 5,00 i 7,50, następnie dodać po 0,4 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. i po 2,5 ml roztworu chlorku potasu wg punktu 5.6. Zawartość każdej kolby uzupełnić wodą do kreski wg punktu 4.1. i wymieszać. W szóstej kolbie o pojemności 25 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 0,4 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. oraz 2,5 ml roztworu chlorku potasu wg punktu 5.6. i uzupełnienie wodą wg punktu 4.1. zawartości kolby do kreski. 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 .

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 podtlenek azotu acetylen-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania baru.

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

- długość fali 553,6 nm
- płomień podtlenek azotu-acetylen stechiometryczny (czerwony płomień).

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. Łażnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową umożliwiającą wmywanie z filtrów membranowych rozpuszczalnych związków baru.

6.4. Płyta grzejna do podgrzewania wody

Stosować płytę grzejną do podgrzewania wody do temperatury około 100 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

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

W miejscu pobierania próbki, przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w oprawce, 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 baru wg punktu 5.9., przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych stężenia baru 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, umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 8 ml wody o temperaturze około 100 °C wg punktu 5.3. i wymywać delikatnie pod przykryciem na łaźni ultradźwiękowej przez 10 min, następnie lekko ostudzony roztwór przelać do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml, a filtr zalać następną porcją wody – 5 ml o temperaturze około 100 °C i wymywać na łaźni ultradźwiękowej przez 5 min. Roztwór zlać do tej samej co uprzednio kolby pomiarowej i powtórzyć jeszcze raz wymywanie za pomocą 5 ml wody o temperaturze 100 °C w czasie 5 min. Filtr przepłukać niewielką ilością wody (około 2 ml) wg punktu 4.1. i roztwór przenieść ilościowo za pomocą wody wg punktu 4.1. do kolby o pojemności 25 ml, w której znajdują się już roztwory z wcześniejszego wymywania. Do kolby dodać 0,4 ml kwasu wg punktu 5.4. oraz 2,5 ml roztworu chlorku potasu wg punktu 5.6., a po ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej uzupełnić go do kreski wodą wg punktu 4.1. i wymieszać. Uzyskuje się w ten sposób roztwór do badania. W razie potrzeby roztwór do badania zdekantować lub przesączyć.

Jednocześnie z wymywaniem filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób wymywanie czystego, nieużywanego filtra i przygotować roztwór do ślepej próby jak podano wcześniej.

Wykonać pomiar absorpcji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej. Stężenie baru 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 baru w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka wg punktu 5.9. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej. Stężenie baru w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- c – stężenie baru w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- c_0 – stężenie baru 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.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem podtlenu azotu-acetylen wyposażonego w lampę z katodą wnątkową do oznaczania baru.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- | | |
|----------------------------------|------------|
| – granica oznaczania ilościowego | 0,06 µg/ml |
| – współczynnik korelacji | 0,9999 |
| – precyzja całkowita metody | 5,7% |
| – niepewność całkowita metody | 12,5%. |

PIŚMIENNICTWO

NIOSH (1994) Manual of analytical methods. Method No 7056. Barium, soluble compounds, 4 th ed., Cincinnati.

Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. (2006) Bar i jego związki rozpuszczalne. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. PiMOŚP nr 1(47).

JOLANTA SURGIEWICZ

Barium and its soluble compounds – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on stopping barium and its soluble compounds on a membrane filter, extracting soluble compounds with hot water and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Barium and its soluble compounds in the solution are determined as barium with flame atomic absorption spectrometry.

The detection limit of determined barium for this method is 0.03 mg/m³.