

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

Tlenek cynku

– metoda oznaczania

Numer CAS: 1314-13-2

Słowa kluczowe: tlenek cynku, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrofotometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: zinc oxide, determination method, atomic absorption spectrometry, workplace air.

Metodę stosuje się do oznaczania tlenku cynku 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. Tlenek cynku oznacza się w tym roztworze jako cynk metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Oznaczalność metody wynosi $0,043 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l i krotności rozcieńczenia – 5).

UWAGI WSTĘPNE

Tlenek cynku (ZnO) jest bezwoną, niepalną, białą lub jasnożółtą substancją stałą. Otrzymuje się go w wyniku prażenia rudy cynkowej z dostępem powietrza lub przez szybkie utlenianie cynku w wysokiej temperaturze. Tlenek cynku jest stosowany jako barwnik (biel cynkowa) do wyrobu farb i lakierów, a ponadto jako stabilizator gumy i kauczuku. Jest również wykorzystywany do produkcji tworzyw sztucznych, mas izolacyjnych i środków do impregnacji drewna. Narażenie na tlenek cynku może występować w przemyśle hutniczym, odlewniczym, gumowym, ceramicznym, papierniczym, farmaceutycznym i kosmetycznym oraz w stomatologii i w galwanizerniach.

Podstawowym skutkiem działania toksycznego dymów tlenków cynku w warunkach przemysłowych jest „gorączka cynkowa” („gorączka odlewników”, „gorączka metalowców” – *metal fume fever*), której głównymi objawami są: kaszel, duszność, krótki oddech, gorączka, zapalenie oskrzeli i wysoka leukocytoza. Objawy te są przejściowe.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) tlenku cynku wynosi 5 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczanego stężenia chwilowego (NDSCh) – 10 mg/m^3 . Wartości te zostaną prawdopodobnie w najbliższym czasie zmniejszone zgodnie z propozycją Komitetu Naukowego Dopuszczalnych Limitów Narażenia Unii Europejskiej (SCOEL) do $0,5 \text{ mg/m}^3$ (NDS) i do 2 mg/m^3 (NDSCh). Dyskutowana jest też propozycja przyjęcia tych wartości, ale jedynie dla frakcji respirabilnej pyłu.

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania podanej w normie PN-87/Z-04100/03.

U w a g a: podkreślonym pismem pochyłym przyjęto w metodzie wariant oznaczania tlenku cynku w przypadku przyjęcia wartości NDS tylko dla frakcji respirabilnej.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania tlenku cynku, jak również cynku metalicznego i innych związków cynku w przeliczeniu na tlenek cynku w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie tlenku cynku, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi $0,043 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l i krotności rozcieńczenia – 5).

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.

PN-91/Z-04030/06 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczenie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową.

3. Zasada metody

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. Tlenek cynku oznacza się w tym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako cynk.

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 w dalszej treści wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

Do analizy 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 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 sprawą 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 $d = 1,42 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy, roztwór I

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy cynku

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

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni cynku

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie cynku w tak przygotowanym roztworze wynosi $10 \mu\text{g/ml}$.

Trwałość roztworu wynosi 30 dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze cynku

Stosować roztwory cynku o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 1,5. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 50 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6. w mililitrach: 0,5; 1; 5; 10 i 15. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i wymieszać. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.8. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów $0,85 \mu\text{m}$.

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 i wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania cynku.

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

- długość fali: 213,9 nm
- płomień powietrze-acetylen: stechiometryczny.

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 5.8. przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

Próbki powietrza do oznaczania frakcji respirabilnej dymu tlenku cynku należy pobierać w następujący sposób. W miejscu pobierania próbki przez filtr wg punktu 5.8. umieszczony w mikrocyklonie (jak przy pobieraniu frakcji respirabilnej pyłu wg normy PN-91/Z-04030/06) przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości odpowiednim do stosowanego mikrocyklonu umożliwiającym prawidłową separację frakcji respirabilnej.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych cynku wg punktu 5.8., 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 stężenia cynku w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzać 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 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż filtr się rozpuści i dalej ogrzewać do odparowania kwasu prawie do sucha. Dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać aż do odparowania kwasu. Następnie dodać do zlewki 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 2 ÷ 3 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg

punktu 5.4. Aby uzyskać roztwór do badania, należy odmierzyć 10 ml tego roztworu do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i wymieszać. Uzyskuje się w ten sposób krotność rozcieńczenia – 5.

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

U w a g a

Jeżeli zachodzi potrzeba oznaczania tlenu cynku obecnego w powietrzu w większych stężeniach, należy zastosować większą krotność rozcieńczenia.

Wykonać pomiar absorpcji roztworu do badania i roztworu kontrolnego, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. Stężenie cynku w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej wg punktu 8.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania spektrofotometru zgodnie z instrukcją do aparatu. Bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania cynku w roztworze do badania i w roztworze do ślepej próby dokonać wzorcowania spektrofotometru, używając pięciu roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka wg punktu 5.7. i stosując trzykrotny pomiar absorpcji. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. Stężenie cynku w roztworze badanej próbki i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V_1 \cdot k}{V} \cdot 1,244,$$

w którym:

- c – stężenie cynku w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr
- c_0 – stężenie cynku w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 50$ ml)
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach
- k – krotność rozcieńczenia
- 1,244 – współczynnik przeliczeniowy z cynku na tlenek cynku.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem powietrze-acetylen wyposażonego w lampę z katoda wnękową do oznaczania cynku.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczanie ilościowego	5 µg/ml
– współczynnik korelacji	0,9996
– precyzja całkowita metody	6,38%
– niepewność całkowita metody	15,83%.

EWA GAWĘDA

Zinc oxide – determination method

A b s t r a c t

This method is based on stopping zinc oxide on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis. Zinc oxide is determined in the solution with flame atomic absorption spectrophotometry, as zinc.

The determination limit of the method is 0.043 mg/m³.