

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Oznaczanie metali w powietrzu na stanowiskach pracy – technika ASA

Dużą grupę czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy w Polsce stanowią metale i ich związki, a także tzw. metaloidy inaczej nazywane pierwiastkami półmetalicznymi (arsen, selen, tellur). Metale posiadają wiele właściwości, które odróżniają je od innych pierwiastków, jak np.: połysk metaliczny, dobre przewodnictwo ciepła i elektryczności, posiadają też z reguły dobre właściwości mechaniczne – można je walcować, kuć, wyciągać na druty – stąd też m.in. ich szerokie zastosowanie. Niektóre z nich (antymon, bizmut) są jednak kruche i obróbce mechanicznej się nie poddają.

Najważniejszymi metalami w środowisku pracy w Polsce są m.in.: ołów, kadm, chrom, kobalt, żelazo, cynk, cyna, miedź i nikiel. Z jednej strony są one szeroko stosowane, w związku z czym grupa osób narażonych zawodowo jest stosunkowo liczna, z drugiej natomiast, przynajmniej niektóre należą do czynników najbardziej szkodliwych dla zdrowia ludzkiego.

W wykazie stanowiącym załącznik do rozporządzenia ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (z późn. zm.), około 40 pozycji stanowią metale i/ lub ich związki.

Techniki stosowane do oznaczania metali na stanowiskach pracy

Spektrofotometria absorpcyjna konwencjonalna

Podstawą opracowanych przed laty metod oznaczania metali w środowisku pracy podanych w polskich normach są reakcje zachodzące pomiędzy oznaczanym metalem a określonym odczynnikiem lub odczynnikami chemicznymi,

w wyniku czego powstają barwne (niekiedy bezbarwne) związki lub kompleksy. Dany metal oznacza się wówczas metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w świetle widzialnym (kolorymetryczna), w wyjątkowych przypadkach, gdy produkt reakcji jest bezbarwny, w nadfiolecie. Ścisłe rzecz biorąc metoda kolorymetryczna to metoda polegająca na wizualnym porównaniu barwy roztworu badanej próbki ze skalą wzorców (bez użycia aparatu). Potocznie (tak jest w tytułach niektórych norm, szczególnie tych starszych), metoda kolorymetryczna oznacza metodę spektrofotometrii absorpcyjnej w widzialnym zakresie widma, a więc metodę instrumentalną. Metody spektrofotometryczne stosowane do oznaczania metali podane w polskich normach są na ogół pracochłonne i trudne w wykonaniu, jednak w niektórych przypadkach, np. do oznaczania związków chromu, metody spektrofotometrii konwencjonalnej mogą nie mieć alternatywy.

Absorpcyjna spektrometria atomowa – ASA

Absorpcyjna spektrometria atomowa jest instrumentalną techniką analityczną, stosowaną już od prawie 50 lat do oznaczania bardzo małych ilości pierwiastków w najróżniejszych materiałach i środowiskach, także w powietrzu i na stanowiskach pracy.

Mówiąc najprościej, zjawisko absorpcji atomowej polega na absorbowaniu przez swobodne atomy określonego pierwiastka, promieniowania o charakterystycznych dla niego długościach fali.

Zakres promieniowania w jakim ma zastosowanie ASA jest stosunkowo szeroki i wynosi od 180 do 900 nm. Ponieważ jednak jedynie nieliczne aparaty pozwalają mierzyć w całym podanym wyżej zakresie, użyteczny do celów analitycznych przedział długości fali jest nieco mniejszy i wynosi 190÷850 nm. W za-

Metody omówione w artykule opracowano w ramach realizacji prac wdrożeniowych i upowszechniających wyniki zadań badawczych programu wieloletniego (b. SPR-1) pn. "Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy" dofinansowanego w zakresie prac badawczo-rozwojowych przez Komitet Badań Naukowych, a w zakresie prac wdrożeniowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej

kresie tym można z dużą czułością oznaczać większość metali.

ASA występuje w dwu podstawowych wersjach – **plamieniowej i bezplamieniowej**. W obu przypadkach proces tworzenia gazu atomowego (atomizacja) następuje pod wpływem wysokiej temperatury; w pierwszym przypadku w płomieniu (np. temperatura płomienia powietrze-acetylen wynosi około 2100 °C), w drugim – w atomizerze elektrotermicznym (tu temperatura atomizacji może być jeszcze wyższa, nawet 2800÷2900 °C). Niektóre pierwiastki, np. arsen, z uwagi na uzyskanie większej czułości lepiej oznaczać metodą wodorkową ASA (w wyniku reakcji z borowodorkiem sodu w specjalnej rurce kwarcowej powstają lotne wodorki) – temperatura atomizacji może być wówczas o wiele niższa niż w typowym płomieniu, np. powietrze-acetylen. Jedynym metalem, który można skutecznie oznaczać z roztworu bez podwyższania temperatury jest rtęć (oznaczanie metodą zimnych par).

Absorpcyjna spektrometria atomowa powinna być podstawową techniką stosowaną do oznaczania metali i ich związków w powietrzu na stanowiskach pracy, szczególnie w wersji plamieniowej (jej czułość jest na ogół wystarczająca do oznaczania zawartości metali od poziomu ułamków NDS), głównie z płomieniem powietrze-acetylen, który jest uniwersalny i powszechnie dostępny, ewentualnie z płomieniem podtlenu azotu-acetylen.



Stanowisko do analizy metali metodą absorpcyjną spektrometrii atomowej (ASA)

Oprócz tego, że ASA jest metodą czułą, selektywną i dokładną jest ona także bardzo wygodna w stosowaniu, mało pracochłonna i z uwagi na nieskomplikowany sposób wykonania analizy, przydatna do prowadzenia oznaczeń rutynowych. Ważną jej zaletą jest również to, że w wielu przypadkach pozwala oznaczyć zawartość kilku metali z jednej próbki powietrza. Metoda ASA jest tym bardziej wygodna w stosowaniu, że nie wymaga użycia wielu odczynników chemicznych. Poza roztworami wzorcowymi oznaczanych metali, stosowany jest głównie kwas azotowy o czystości przynajmniej cz.d.a. Absorpcyjna spektrometria atomowa wymaga ponadto wody odpowiedniej czystości.

Czułość metody płomieniowej ASA jest wystarczająca do oznaczania większości metali. Jednak **niektóre metale, jak np. beryl czy wanad należy oznaczać stosując wielokrotnie czulszą metodę bezpłomieniową ASA** (w nowoczesnych spektrofotometrach atomizacja następuje w kuwecie grafitowej, obecnie pokrywanej pirolitycznie, znacznie droższej ale i trwalszej). Ta odmiana techniki ASA wymaga znacznie większych nakładów finansowych.

Emisyjna spektrometria atomowa z plazmą wzbudzoną indukcyjnie

Do oznaczania metali w środowisku pracy w takich krajach, jak USA, Francja czy Niemcy, coraz częściej stosuje się w ostatnich latach, **technikę emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES)**. Technika ta jest szczególnie przydatna do oznaczania takich wysoce szkodliwych dla zdrowia czynników, jak ołów i kadm, a ponadto metali wysokotopliwych (np. wolfram, tytan, cyrkon), a także ich wysokotopliwych węglików. Niestety, me-

toda ta jest kosztowna i nie należy oczekiwać w najbliższym czasie szerszego wprowadzenia jej w laboratoriach higieny środowiska pracy w naszym kraju, tym bardziej że wiele z nich nie posiada nawet spektrometru ASA w najprostszej wersji.

Ograniczenia w stosowaniu absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Metody ASA i ICP, chociaż bardzo selektywne, czułe i wygodne w stosowaniu, mają pewne istotne ograniczenie. Nie mogą być stosowane w tych przypadkach, gdy wartość normatywu higienicznego jest różna dla różnych związków danego metalu (lub gdy dotyczy tylko określonego związku), i gdy związki te występują równocześnie w określonym procesie technologicznym, a więc w badanym powietrzu. Zarówno bowiem przy zastosowaniu jednej, jak i drugiej techniki oznacza się sumaryczną zawartość metalu w próbce, niezależnie od jego postaci, co wynika z zasady metody (pomiar absorpcji lub emisji promieniowania o długościach fali dla niego charakterystycznych). W przypadku takich pierwiastków, jak selen, molibden czy tytan nie ma to żadnego znaczenia, gdyż wartości NDS są określone w odniesieniu do sumarycznej zawartości tych pierwiastków i nie ma żadnych wyłączeń (np. molibden i jego związki w przeliczeniu na Mo). Sprawa się komplikuje, gdy wartości NDS różnych związków danego metalu nie są jednakowe, lub gdy określono je tylko dla jednej jego postaci. W pewnych sytuacjach z problemem tym można sobie poradzić oddzielając od siebie różne związki danego metalu na etapie pobierania lub przygotowania do analizy badanej próbki. Tak może być np. w przypadku równoczesnego występowania w badanym powietrzu związków rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych metalu (np. srebro i jego związki nierozpuszczalne oraz rozpuszczalne związki srebra). Sytuacja wygląda podobnie w odniesieniu do związków nierozpuszczalnych i rozpuszczalnych żelaza. Obowiązująca w Polsce wartość NDS tlenków żelaza (są one nierozpuszczalne w płynach ustrojowych) wynosi 5 mg/m^3 . Chlorek żelaza i inne rozpuszczalne sole żelaza są znacznie bardziej toksyczne. Podawana w innych krajach wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia wynosi 1 mg/m^3 (w Polsce dotychczas nie ustanowiono wartości NDS rozpuszczalnych związków Fe). W przypadku równoczesnego występo-

wania na stanowisku pracy tlenków żelaza i jego rozpuszczalnych soli, można je od siebie oddzielić na etapie przygotowania do oznaczania próbki powietrza. Związki rozpuszczalne Fe najpierw ekstrahuje się z sączką gorącą wodą i analizuje ich zawartość metodą ASA, następnie mineralizuje się sączek i oznacza pozostałą część żelaza.

Są też sytuacje, gdy metody ASA nie można zastosować, gdyż uzyskanych z jej zastosowaniem stężeń nie można zinterpretować, a wobec tego dokonać oceny narażenia zawodowego. Przykładem może tu być sytuacja, gdy w powietrzu na stanowisku pracy występują równocześnie wodorotlenek sodu oraz chlorek sodu. Wartość NDS obejmuje wyłącznie pierwszą substancję. Na etapie przygotowania próbki do analizy nie da się rozdzielić obu substancji (próbka powietrza jest pobierana do płuczki ze spiekem zawierającej wodę). Również na etapie przygotowania próbki do analizy obu związków nie da się od siebie oddzielić (oznaczanie sodu bezpośrednio w wodzie z płuczki). Stosując więc metodę ASA (jak również ICP) nie można oznaczyć zawartości samego tylko NaOH (oznaczana będzie suma sodu pochodzącego z wodorotlenku oraz chlorku). W takich przypadkach należy zastosować np. **metodę spektrofotometryczną w świetle widzialnym**. Alternatywna do metody ASA – metoda spektrofotometryczna może być również przydatna w przypadku oznaczania związków chromu trój- oraz sześciowartościowego.

Przy oznaczaniu pierwiastków metodą ASA istotną sprawą jest zbadanie oddziaływań związanych z występowaniem w procesach przemysłowych różnych anionów i kationów. Oddziaływania te mogą powodować zawyżenie lub zaniżenie wyniku oznaczania (ten drugi przypadek jest szczególnie niebezpieczny w odniesieniu do zdrowia pracownika narażonego na działanie danego czynnika chemicznego).

Badania wpływu związków współwystępujących na stanowisku pracy na wynik oznaczania danego pierwiastka metalicznego stanowią istotny element pracy badawczej, której końcowym wynikiem jest znormalizowana metoda jego oznaczania.

W razie stwierdzenia w trakcie prowadzenia pracy badawczej wpływów innych jonów na wynik oznaczania określonego metalu zaleca się **zastosowanie, jako dodatku do próbki, bufora spektralnego**, np. przy oznaczaniu tlenku magnezu, wpływ tlenków glinu, wapnia i krzemu eliminuje się przez dodanie do próbek

wzorcowych i próbki analizowanej nadmiaru soli lantanu. Innym sposobem wyeliminowania wpływów substancji współwystępujących jest **zmiana warunków oznaczania**. I tak np., oznaczając ołów przy długości fali 283,3 nm stwierdza się wpływ wapnia, co powoduje znaczne obniżenie sygnału (zmierzona absorbanca jest mniejsza niż powinna być). Zastosowanie linii analitycznej o długości fali 217,0 nm nie tylko pozwala wpływ ten wyeliminować, lecz także poprawia czułość metody.

Wiele oddziaływań można też eliminować na etapie przygotowania próbki do oznaczania, stosując np. ekstrakcję lub oddzielanie na wymiennikach jonowych. Takie sposoby eliminacji oddziaływań znacznie wydłużają czas przeprowadzania analizy i nie są na ogół brane pod uwagę przy opracowywaniu metody oznaczania metali w powietrzu środowiska pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Nowe znormalizowane metody oznaczania metali i ich związków w powietrzu na stanowiskach pracy

Większość polskich norm ustanowionych w latach 1996-2001 oraz projektów PN dotyczących m.in. metod oznaczania metali na stanowiskach pracy jest wynikiem realizacji w latach 1995-1997 strategicznego programu rządowego (SPR-1) pt. „Bezpieczeństwo i ochrona człowieka w środowisku pracy”, a w latach 1998-2001 programu wieloletniego pod tym samym tytułem. Należy podkreślić, że wszystkie metody dotyczące oznaczania poszczególnych czynników chemicznych na stanowiskach pracy (a więc również metali i ich związków), podane w normach oryginalnych (własnych), opracowywane są na podstawie wyników badań doświadczalnych. Zakres badań wynika z obecnie wprowadzanej do polskiego systemu normalizacyjnego normy europejskiej EN 482, co zapewnia ustanowienie polskiej normy na poziomie nie odbiegającym od poziomu norm zagranicznych.

W ostatnich latach opracowano wiele nowych metod oznaczania metali na stanowiskach pracy, przy czym część dotyczy czynników nowo wprowadzanych do przepisów ministra pracy i polityki społecznej. Natomiast z grupy tych metali, dla których wcześniej opracowano metody oznaczania, ustanowione na ich podstawie normy należy z różnych powodów unieważnić i ustanowić nowe PN (np. beryl, rtęć, pentatlenek wanadu).

W KWARTALNIKU

Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy:

• w numerze 3(33) 2002 r. opublikowano dokumentacje następujących związków chemicznych: cykloheksanolu, cykloheksanonu, cykloheksenu, dikwatu dibromku, dimetoatu, N,N-dimetyloaniliny, 4-etoksyacetanilidu, kwasu propionowego, ozonu, perokso-disiarcznanu(VI) potasu (pyły) oraz tetratlenku osmu.

Warunki prenumeraty:

Zamówienia na prenumeratę roczną lub na pojedyncze numery prosimy kierować do Centralnego Instytutu Ochrony Pracy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, tel.: (022) 623-36-98, 623-32-63;
fax: 623-36-93; e-mail: basuc@ciop.pl
Cena 1 egz. w 2002 r. wynosi 18,- zł. Przedpłat nie przyjmujemy

Szczególnie ważny jest **beryl**, który jako czynnik o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka należy do najbardziej szkodliwych czynników chemicznych spośród wymienionych w załączniku do rozporządzenia ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Metoda oznaczania z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana, umożliwia pomiar od 0,25 wartości NDS, ale można ją bardzo łatwo dostosować do oznaczania znacznie niższych stężeń berylu (np. zmniejszając objętość roztworu próbki z 50 ml do 10 ml lub/i zwiększając objętość pobieranego powietrza). Jest to o tyle ważne, że na świecie istnieje tendencja do obniżania wartości normatywów higienicznych czynników o udowodnionym działaniu rakotwórczym.

Zupełnie nową metodę oznaczania, również z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana opracowano dla **pentatlenku wanadu** (V_2O_5 jest oznaczany jako wanad). Opracowano też nową metodę oznaczania **par rtęci**, polegającą na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez rurkę szklaną wypełnioną stałym sorbentem (hopkalit) w celu zaadsorbowania na nim par rtęci występujących w badanym powietrzu. Rtęć zaadsorbowaną na hopkalicie przeprowadza się do roztworu przez wmywanie kwasem azotowym i oznacza metodą zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej przez pomiar absorbancji przy długości fali 253,7 nm. Z kolei dla **antymonu** opracowano metodę z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wytwarzaniem wo-

dorków. Na podobnej zasadzie jest też oparta nowa metoda oznaczania **arsenu i jego związków**. Metody oznaczania niektórych metali zostały natomiast znówelizowane.

Opracowywane metody oznaczania metali i ich związków (jak również wszystkich innych szkodliwych czynników chemicznych) na stanowiskach pracy są sukcesywnie publikowane w wydawanym przez CIOP kwartalniku *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*. Do czasu ustanowienia odpowiedniej normy polskiej mogą być stosowane jako tzw. metody zalecane.

PIŚMIENNICTWO

- [1] EN 482:1994 *Powietrze na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych*
- [2] Gawęda E. *Metale w środowisku pracy – znormalizowane metody oznaczania*. Normalizacja, 4, 1998, s. 17
- [3] Gawęda E. *Normalizacja nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy*. Normalizacja, 12, 2001, s. 12
- [4] Gawęda E., Hibner Z. *Oznaczanie szkodliwych substancji chemicznych w środowisku pracy*. Przemysł Chemiczny, 1, 2002, s. 8
- [5] NIOSH *Manual of Analytical Methods*. Cincinnati, Ohio 1994, wyd. IV
- [6] OSHA *Analytical Methods Manual*. Salt Lake City, Utah 1991, wyd. II
- [7] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 79, poz. 513)
- [8] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 2 stycznia 2001 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 4, poz. 36)