

Znowelizowane metody oznaczania substancji chemicznych (3)

Jak oznaczać beryl, kadm, miedź, glin i ich związki oraz bar i jego związki rozpuszczalne w powietrzu na stanowisku pracy?

Niniejszy artykuł stanowi kontynuację cyklu z lat 2008-2009, dotyczącego nowelizacji metod oznaczania wybranych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. W części 1. przedstawiono znowelizowane metody oznaczania – wodorotlenku sodu, jodu, chromu i jego związków oraz tlenku cynku [1], a w części 2. kolejne trzy metody – w odniesieniu do kobaltu i jego związków, tlenku magnezu oraz wodorotlenku potasu [2].

W 2010 r. opracowano znowelizowane metody oznaczania dalszych 5 szkodliwych czynników chemicznych – **berylu, kadmu, miedzi, glinu i ich związków, baru i jego związków rozpuszczalnych**. Z założenia przyjęto 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) za minimalny poziom oznaczalności danej substancji. Jest to konsekwencja rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [3], zezwalającego na zwolnienie z wykonywania badań czynnika, którego stężenie, oznaczone w dwukrotnie przeprowadzonych pomiarach było niższe od 1/10 wartości NDS. Jak poprzednio przyjęto, znowelizowana metoda oznaczania powinna umożliwić prowadzenie pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, określonymi w PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 [4]. Opracowane metody spełniają wymagania PN-EN 482 [5].

Wprowadzenie w punkcie dotyczącym pobierania próbek powietrza dowolności w wyborze objętości pobieranego powietrza – poprzez zapis „do” – umożliwia oznaczenie danej substancji w szerokim zakresie stężeń.

Beryl i jego związki

W zbiorze norm polskich znajdują się dwie normy dotyczące oznaczania berylu. Są to:

- PN-84/Z-04013/02 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości berylu. Oznaczanie berylu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z chromazurolom S*
- PN-Z-04013-3:2003 *Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości berylu. Oznaczanie berylu i jego związków nieorganicznych na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuletą grafitową.*

Wartość NDS berylu i jego związków nieorganicznych wynosi obecnie: 0,0002 mg/m³ [6]. Wartość normatywu higienicznego substancji obniżono w 2007 r. Poprzednio wartość NDS wynosiła 0,001 mg/m³, a ponadto określona była wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 0,003 mg/m³. Metoda wg PN-84/Z-04013/02 ma już w odniesieniu do poprzedniej wartości za małą oznaczalność, ponadto jest pracochłonna i skomplikowana w wykonaniu, a przede wszystkim do oznaczenia stężenia berylu na tym najniższym poziomie wymagane jest pobranie 2000 l powietrza, co wyklucza pomiar indywidualny.

Dруга z wymienionych metod zapewniała właściwy poziom oznaczania berylu w odniesieniu do starej wartości NDS. Pięciokrotne obniżenie tej wartości spowodowało konieczność nowelizacji metody oznaczania berylu podanej w PN-Z-04013-3:2003. Metoda wg PN-84/Z-04013/02 zostanie natomiast wycofana ze zbioru PN.

Znowelizowana metoda polega na przepuszczeniu określonej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim berylu i jego związków. Próbkę mineralizuje się na płycie grzejnej w kwasie azotowym z dodatkiem kwasu siarkowego i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Beryl w tym roztworze oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z kuletą grafitową.

Zakres pomiarowy dla berylu w roztworze od 0,5 do 5 ng/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu od ok. 0,00002 do 0,0002 mg/m³ (dla objętości roztworu – 25 ml, objętości próbki powietrza – 720 l), co wynosi od ok. 1/10 do ok. 1 wartości NDS. W przypadku konieczności oznaczania stężeń substancji większych od wartości NDS należy rozcieńczyć roztwór próbki lub pobrać mniejszą objętość powietrza.

W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu następujących substancji: niklu, kadmu, manganu, cynku, żelaza, glinu, magnezu, miedzi, H₂SO₄ i HCl na wynik oznaczania berylu zastosowaną metodą.

Kadm i jego związki

W zbiorze norm polskich znajdują się dwie pozycje dotyczące oznaczania kadmu i jego związków na stanowiskach pracy. Są to:

- PN-75/Z-04102/01 *Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z ditizonem*
- PN-85/Z-04102/03 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości kadmu i jego związków. Oznaczanie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.*

Metoda wg PN-75/Z-04102.01 nie jest dostosowana do wartości NDS przyjętej dla kadmu i jego związków nieorganicznych, która obecnie wynosi – 0,01 mg/m³, a dotyczy ona pyłów i dymów substancji. Oznaczalność metody podanej w tej normie wynosi 0,008 mg/m³ (dla objętości pobieranego powietrza – 400 l), jest więc na poziomie niewiele niższym od tej wartości. Zalecenie zwiększenia objętości po-

wietrza do 720 l (można to zrobić bez wykonywania badań) pozwoli uzyskać zwiększenie oznaczalności do około 1/2 wartości NDS.

Również metoda podana w PN-85/Z-04102/03 ma za małą oznaczalność w odniesieniu do wartości NDS kadmu. W punkcie 2. („Oznaczalność”) tej normy podano, że „najmniejsza ilość kadmu, jaką można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza (w tym przypadku 200 l) i wykonania oznaczania wynosi 0,005 mg/m³ (np. spektrofotometr AA firmy Beckman, model 1248) lub 0,02 mg/m³ (np. spektrofotometr AA firmy Zeiss, AAS1N)”. Jedynie w pierwszym przypadku można uzyskać poziom 1/2 wartości NDS. Oznaczalność metody może oczywiście zależeć od konkretnego, użytego w analizie aparatu, ale warunki muszą być dobrane tak, aby praktycznie w każdym laboratorium metodę można było „odtworzyć” i aby minimalny wymagany poziom można było osiągnąć. Metoda podana w tej normie nie uwzględnia też możliwości wykonywania pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej.

Znowelizowano metodę wg PN-85/Z-04102/03, z zastosowaniem techniki ASA z płomieniem powietrze-acetylen do oznaczania kadmu. Metoda według PN-75/Z-04102/01 może być natomiast stosowana jako alternatywna, w tych przypadkach, w których nie ma potrzeby oznaczania bardzo małych stężeń substancji.

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. Kadm oznacza się w tym roztworze techniką ASA z płomieniem powietrze-acetylen.

Zakres pomiarowy dla stężenia kadmu w roztworze od 0,70 do 1,50 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń kadmu i jego związków oznaczanych jako kadm w powietrzu od 0,001 do 0,02 mg/m³, dla objętości powietrza 720 l i objętości roztworu próbki – 10 ml. Nie stwierdzono wpływu obecności: chromu, cynku, żelaza, manganu, ołowiu, miedzi na wynik oznaczania kadmu opracowaną metodą.

Miedź i jej związki

W zbiorze norm polskich znajdują się trzy pozycje dotyczące oznaczania miedzi i jej związków na stanowiskach pracy. Są to:

- PN-77/Z-04106/01 *Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie miedzi i jej związków na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z dwuetylodwukarbaminianem sodowym*

- PN-79/Z-04106/02 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości miedzi i jej związków. Oznaczanie miedzi i jej związków*

na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

- PN-Z-04106-3:2002 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości miedzi i jej związków. Oznaczanie dymów i pyłów miedzi i jej związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.*

Wartość NDS, którą przyjęła w odniesieniu do miedzi i jej związków nieorganicznych (pyły, dymy oraz sole rozpuszczalne i nierozpuszczalne) Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timer Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy wynosi obecnie 0,2 mg/m³. Nie ustalono wartości NDSC. Nowa wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia została umieszczona w ostatniej zmianie do rozporządzenia w sprawie NDS i NDN, zastępując poprzednie wartości normatywów higienicznych.

Oznaczalność metody kolorymetrycznej wg PN-77/Z-04106/01 wynosi 0,4 mg/m³ i jest za mała zarówno w odniesieniu do starej, jak i nowo przyjętej wartości NDS dymów tlenków miedzi i soli rozpuszczalnych. Metoda według PN-79/Z-04106.02 ma oznaczalność znacznie większą – 0,05 mg/m³, co stanowi 1/4 nowej wartości NDS, ale również nie spełnia założeń, np. nie jest dostosowana do wykonywania pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej. Metoda najnowsza, według PN-Z-04106-3:2002, z zastosowaniem techniki ASA z płomieniem powietrze-acetylen, ma właściwą oznaczalność w odniesieniu do nowej wartości NDS. Metoda została jednak dostosowana do dwóch wartości NDS podanych poprzednio w rozporządzeniu ministra pracy [6] – oddzielnie przyjętych dla dymów i soli rozpuszczalnych oraz pyłów miedzi, tlenków i soli nierozpuszczalnych. W związku z tym, nie precyzuje się w niej sposobu oznaczania miedzi i jej związków, bez wyszczególniania i w jakiej postaci (pyły czy dymy).

Nowelizacji podlegała metoda wg PN-79/Z-04106.02.

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim miedzi lub/i jej związków. Próbkę mineralizuje się następnie w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Miedź oznacza się w tym roztworze metodą ASA z płomieniem powietrze-acetylen.

Zakres pomiarowy dla stężenia miedzi w roztworze od 0,2 do 5,0 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu od 0,02 do 0,5 mg/m³, dla objętości powietrza 500 l i objętości roztworu próbki – 25 ml. W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu obecności na wynik oznaczania miedzi zastosowaną metodą: kadmu, kobaltu, cynku, cyny, srebra, glinu, magnezu, niklu i ołowiu.

Glin i jego związki

W zbiorze polskich norm znajdują się 2 pozycje dotyczące oznaczania glinu i/lub związków glinu na stanowiskach pracy:

- PN-80/Z-04080 *Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie zawartości tlenku glinowego na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną*

- PN-Z-04263-1:2000 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości glinu i jego związków. Oznaczanie glinu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.*

W związku z istotnymi zmianami, jakie nastąpiły w 2005 r. w odniesieniu do wartości NDS glinu i jego związków zaistniała konieczność nowelizacji norm dotyczących ich oznaczania, w szczególności w zakresie sposobu pobierania próbki powietrza na stanowisku pracy. Wraz z wyodrębnieniem wartości NDS dla frakcji respirabilnej ocenę narażenia zawodowego należy przeprowadzać oddzielnie dla glinu zawartego w dymach, pył całkowitym i respirabilnym. Problem ten został obszernie omówiony w artykule opublikowanym w „Bezpieczeństwie Pracy” w 2006 r. [7]. Ponieważ wartości NDS określone w rozporządzeniu ministra pracy są jednakowe dla glinu, tritlenku glinu i wodorotlenku glinu, substancje te można oznaczać łącznie, jedną metodą – jako glin i związki glinu.

Znowelizowano metodę wg PN-Z-04263-1:2000. Polega ona na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez dwa filtry membranowe, w celu osadzenia na nich glinu lub/i jego związków (dymy, pył całkowity oraz respirabilny). Pobrane próbki mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym, a w przypadku obecności w badanym powietrzu tritlenku glinu próbkę stapia z heptaoksotetraboranem sodu. Sporządza się roztwory do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Glin oznacza się w tych roztworach metodą ASA z płomieniem podtlenek azotu-acetylen. Opracowaną metodą można oznaczać glin w zakresie 0,07 – 2,8 mg/m³.

W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu obecności: żelaza, niklu, cynku, chromu i sodu na wynik oznaczania glinu zastosowaną metodą.

Opracowane metody przedstawione w postaci odpowiednich procedur analitycznych zostaną opublikowane w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”. Stanowią one ponadto podstawę projektów norm polskich, które po zastosowaniu procedury normalizacyjnej zastąpią normy, które podlegały nowelizacji.

Bar i jego związki rozpuszczalne

W zbiorze norm polskich znajdują się dwie pozycje dotyczące oznaczania baru i jego związków. Są to:

• PN-82/Z-04024.02 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości baru i jego związków. Oznaczanie baru i jego związków na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną*

• PN-91/Z-04024/03 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości baru i jego związków. Oznaczanie baru i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.*

Poprzednio obowiązujące wartości normatywów higienicznych obejmowały bar i jego związki nieorganiczne i wynosiły: NDS – 0,5 mg/m³ oraz NDSCh – 1,5 mg/m³. Obecnie podana w zmianie (z dnia 30 sierpnia 2007 r.) do rozporządzenia ministra pracy [6] wartość NDS również wynosi 0,5 mg/m³, ale obejmuje bar i jego związki rozpuszczalne. Ponadto nie ustalono wartości NDSCh. Zaproponowany w metodzie wg PN-91/Z-04024/03 sposób przygotowania roztworu próbki (mineralizacja z użyciem kwasu azotowego) nie pozwala na „wydzielenie” związków rozpuszczalnych, a ponadto metoda ta ma stosunkowo małą oznaczalność. Można z jej zastosowaniem oznaczać bar od poziomu 1/4 wartości NDS, ale przy bardzo dużej objętości pobieranego powietrza – 1600 l, co wyklucza zastosowanie dozymetrii indywidualnej. Oznaczalność metody wg PN-82/Z-04024.02 jest jeszcze gorsza, wynosi bowiem 1/2 wartości NDS. Metodą tą można jednak z uwagi na sposób przygotowania roztworu próbki – wymywanie substancji z filtra wodą, oznaczać bar i jego rozpuszczalne związki.

Przeprowadzono badania w celu znowelizowania metody wg PN-91/Z-04024/03.

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim baru lub/i jego związków. Substancję wymywa się gorącą wodą i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Bar oznacza się w tym roztworze metodą ASA z płomieniem podtlenek azotu-acetylen (poprzednio stosowany był płomień powietrze-acetylen).

Zakres pomiarowy dla stężenia baru od 1 do 15 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu od 0,035 do 0,52 mg/m³, dla objętości powietrza 720 l i objętości roztworu próbki – 25 ml. W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu obecności na wynik oznaczania baru zastosowaną metodą: kadmu, kobaltu, cynku, cyny, srebra, glinu, magnezu, niklu i ołowiu.

PIŚMIENNICTWO

- [1] E. Gawęda *Znowelizowane metody oznaczania substancji chemicznych (1)*. „Bezpieczeństwo Pracy” 10 (445) 2008, s. 13-15
- [2] E. Gawęda *Znowelizowane metody oznaczania substancji chemicznych (2)*. „Bezpieczeństwo Pracy” 9 (456) 2009, s. 24-25
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 73, poz. 645 ze zm. DzU z 2007 r. nr 241, poz. 1772)
- [4] PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 *Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników*
- [5] PN-EN 482:2009 *Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych*
- [6] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 217, poz. 1833 ze zm. DzU z 2005 r. nr 212, poz. 1969; DzU z 2007 r. nr 161, poz. 1142; DzU z 2009 r. nr 105, poz. 873)
- [7] E. Gawęda *Oznaczanie glinu w powietrzu na stanowiskach pracy – pył całkowity i respirabilny*. Bezpieczeństwo Pracy 6 (417) 2006, s. 28-29

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Znajdziesz nas w Internecie: www.ciop.pl, e-mail: bpredakcja@ciop.pl

