

# Znowelizowana metoda oznaczania chlorowodoru w powietrzu na stanowiskach pracy<sup>1</sup>

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

Numer CAS: 7647-013-0

**Słowa kluczowe:** chlorowódór, metoda oznaczania, turbidymetria, powietrze na stanowiskach pracy.

**Keywords:** hydrogen chloride, determination method, turbidimetry, workplace air.

## Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania chlorowodoru w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr bibułowy impregnowany węglanem sodu. Powstałą na filtrze sól wypłukuje się wodą. Do roztworu dodaje się azotan(V) srebra. Zawiesina chlorku srebra w 20-pro-

centowym roztworze glicerolu jest podstawą oznaczania turbidymetrycznego (długość fali 400 nm).

Oznaczalność metody wynosi około 0,5 mg/m<sup>3</sup>.

Opracowana metoda oznaczania chlorowodoru została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

## Summary

This method is used for determining hydrogen chloride in workplace air. It is based on the adsorption of hydrogen chloride on a paper filter impregnated with sodium carbonate and extraction of the resulting salt. Silver nitrate is added to the resulting solution and the solution is completed with a 20% glycerol solution. The suspension

of silver chloride in glycerol is determined with turbidimetry (wavelength – 400 nm). The determination limit of the method is approximately 0.5 mg/m<sup>3</sup>.

The developed method of determining hydrogen chloride has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

<sup>1</sup> Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## WPROWADZENIE

Chlorowódor w warunkach normalnych jest niepalnym gazem bezbarwnym o ostrym, duszącym zapachu, toksycznym i żrącym. Jest 1,17-razy cięższy od powietrza. Masa cząsteczkowa substancji wynosi 36,64, gęstość gazu 1,64 g/dm<sup>3</sup>, temperatura topnienia -114,2 °C (przy ciśnieniu 1013 hPa i w temperaturze 0 °C), temperatura wrzenia -85 °C. Chlorowódor bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie (tworzy kwas solny). Rozpuszczalność w wodzie wynosi 770 g/l w temperaturze 20 °C.

Chlorowódor, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE nr 1272/2008), jest sklasyfikowany jako: Press. Gas; Acute Tox 3, H331; Skin Corr. 1A, H314.

Chlorowódor wchłania się do organizmu głównie z w układzie oddechowym, a w roztworze wodnym (kwas solny) – z przewodu pokarmowego. Substancja działa toksycznie przez drogi oddechowe. Powoduje także poważne oparzenia.

Chlorowódor jest otrzymywany w wyniku działania kwasu siarkowego na chlorek sodu. Synteza chlorowodoru może też być zintegrowana z innymi procesami chemicznymi, np. chlоровaniem węglowodorów. Źródłem szczególnie czystego chlorowodoru jest synteza z pierwiastków. W przemyśle substancja jest używana do produkcji kwasu solnego, a także niektórych syntez, np. chlorku winylu z etynu.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla chlorowodoru – 5 mg/m<sup>3</sup>, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 10 mg/m<sup>3</sup> (DzU 2002 nr 217, poz. 1833).

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania chlorowodoru podaną w normie PN-92/Z-04225/02. Norma ta będzie podlegała w 2013 r. przeglądowi w Komitecie Technicznym nr 159 i zostanie po tym przeglądzie

skierowana do wycofania, ponieważ została wprowadzona przed 1994 r. Oprócz niespełniania wymagań stawianych normom wprowadzanym obecnie, norma ta, a ściślej metoda w niej podana, ma także inną wadę, a mianowicie zakres stężeń roztworów wzorcowych chlorowodoru jest w niej stosunkowo mały – norma nie spełnia więc wymagań podanych w normie PN-EN 482:2012. Ponadto oznaczalność metody wynosi 1/5, a nie 1/10 wartości NDS, co zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia (DzU 2011 nr 33, poz. 166) pozwoliłoby uzyskać zwolnienie z prowadzenia pomiarów. Metoda podana w normie jest również niedostosowana do wykonywania pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej określonymi w normie PN-Z-04008-7:2002.

W celu znowelizowania metody podanej w normie PN-92/Z-04225/02 przeprowadzono badania. Zgodnie z metodą podaną w normie badane powietrze przepuszcza się przez filtr bibułowy, impregnowany węglanem sodu. Powstała na filtrze sól wymywa się wodą i do roztworu dodaje roztwór azotanu(V) srebra. Powstaje wtedy zawiesina chlorku srebra. Stopień zmętnienia jest podstawą oznaczania turbidymetrycznego. Technika analityczna, która ma być zastosowana do oznaczania chlorowodoru (turbidymetria przy długości fali 400 nm), pozostała taka sama jak w normie podlegającej nowelizacji.

Przeprowadzone badania obejmowały, w szczególności, walidację metody turbidymetrycznej oznaczania chlorowodoru w roztworze zmodyfikowanym w stosunku do roztworu zalecanego w normie PN-92/Z-04225/02, przy długości fali 400 nm, w przyjętym zakresie stężeń.

W metodzie przyjęto taki sam sposób pochłaniania substancji (z zastosowaniem impregnowanego węglanem sodu filtra bibułowego) jaki zastosowano w normie podlegającej nowelizacji.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Stosowana aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr Helios β firmy Thermo Spectronic (Anglia), wyposażony w kuwety o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

Destylację wody do analizy przeprowadzano za pomocą destylarki ZALiMP DE-5 produkcji polskiej.

Do sporządzania krzywej wzorcowej używano filtrów z bibuły Whatman 40, zaimpregnowanych

w roztworze węglańku sodu i wysuszonych w temperaturze 100 °C. Filtry takie są też używane do pobierania próbek powietrza.

Do sporządzania roztworów używano polskich pipet automatycznych firmy PZHTL S.A. oraz pipet szklanych.

### Odczynniki, roztwory

W badaniach stosowano wyłącznie odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. oraz wodę destylowaną, zwaną wodą w dalszej części artykułu. Podczas badań stosowano następujące odczynniki i roztwory:

- azotan(V) srebra ( $\text{AgNO}_3$ ); roztwór o stężeniu 0,1 mol/l
- chlorek sodu, wysuszony w temperaturze około 120 °C, do stałej masy
- glicerol, roztwór 20-procentowy (obj.)
- kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 1,3 g/ml
- węgiel sodu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), roztwór o stężeniu 0,2 mol/l
- chlorowódor, roztwór wzorcowy podstawowy przygotowany w następujący sposób: w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuszczono w niewielkiej ilości wody 1,6051 g chlorku sodu i po wymieszaniu dopełniono wodą do kreski; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 9,74 mg jonów chlorkowych, co odpowiada 10 mg chlorowodoru.

### Krzywa wzorcowa i precyzja

Z uwagi na fakt, że w podlegającej nowelizacji metodzie zawartej w normie PN-92/Z-04225/02 zakres stężeń oznaczanej substancji jest bardzo mały (7,5-raza największe do najmniejszego stężenia substancji) i jego proste rozszerzenie dla wskazanego tam roztworu nie było możliwe (dla większych stężeń następowało szybkie strącanie zawiesiny będącej podstawą oznaczania turbidymetrycznego, co skutkowało małą trwałością w czasie), zaproponowano modyfikację metody. Stwierdzono, że dodanie glicerolu do roztworów wzorcowych znacznie wydłuża czas, w którym można wykonać oznaczenie. Zawiesina będąca podstawą oznaczania stabilizuje się i udaje się wyodrębnić dostatecznie długi czas do wykonania oznaczania, od chwili sporządzenia roztworów. Wcześniej praktycznie nie było możliwe uzyskanie pełnej stabilizacji. Ustalono, że optymalne jest zastosowanie do końcowego dopełniania roztworów wzorcowych (i również roztworu oznaczanej próbki) 20-procentowego roztworu wodnego glicerolu, zamiast samej wody.

Skalę wzorców przygotowuje się z użyciem impregnowanych filtrów bibułowych – po dwa filtry na jeden roztwór wzorcowy. W taki sam sposób jak poszczególne roztwory wzorcowe przygotowuje się roztwór próbki powietrza, pobranej na dwa impregnowane filtry, umieszczone łącznie w oprawce. Zaproponowany sposób postępowania zwalnia użytkownika z konieczności wyznaczania współczynnika odzysku.

Na pięć par impregnowanych węgiel sodu filtrów bibułowych, umieszczonych w pięciu zlewkach o pojemności 50 ml, nanosi się kolejno mikropipetą: 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 i 0,40 ml roztworu wzorcowego podstawowego chlorowodoru i pozostawia do wysuszenia. Następnie do każdej zlewki dodaje się po 10 ml wody, ogrzewa się do temperatury wrzenia i podgrzewa przez 15 min. Po ostudzeniu roztwory przenosi się do kolb pomiarowych o pojemności 50 ml, a filtry przepłukuje trzema porcjami wody po 10 ml, dodając każdą porcję do roztworów z pierwszego płukania i uzupełnia wodą zawartość kolb do kreski. Jednocześnie przygotowuje się próbkę kontrolną. W tym celu należy umieścić w szóstej zlewce parę impregnowanych filtrów, następnie dodać 10 ml wody i dalej tak postępować, jak przy przygotowywaniu kolejnych roztworów wzorcowych. Z tak przygotowanych roztworów wzorcowych i z roztworu próbki kontrolnej pobiera się po 5 ml roztworu i przenosi do kolb pomiarowych o pojemności 50 ml. Do każdej kolby dodaje się po 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) i po 2 ml roztworu azotanu(V) srebra. Po wymieszaniu uzupełnia się zawartość kolb do kreski roztworem glicerolu, a nie wodą jak w metodzie podlegającej nowelizacji. Tak przygotowane roztwory wzorcowe odpowiadają zawartości chlorowodoru: 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 i 0,40 mg.

Po upływie 30 min wykonuje się pomiar spektrofotometryczny kolejnych roztworów wzorcowych przy długości fali 400 nm, stosując jako odnośnik roztwór próbki kontrolnej. Krzywą wzorcową sporządza się, odkładając na osi odciętych zawartości chlorowodoru w poszczególnych roztworach wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji.

Sporządzono trzy niezależne krzywe wzorcowe. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1. Krzywa wzorcowa ma charakter liniowy. Średni współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 0,9957.

**Tabela 1.****Wyniki pomiarów absorbancji dla roztworów wzorcowych chlorowodoru – krzywe wzorcowe**

| Numer wzorca           | Skala wzorców nr 1         |             | Skala wzorców nr 2         |             | Skala wzorców nr 3         |             |
|------------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
|                        | zawartość chlorowodoru, mg | absorbancja | zawartość chlorowodoru, mg | absorbancja | zawartość chlorowodoru, mg | absorbancja |
| 1                      | 0,020                      | 0,0131      | 0,020                      | 0,0136      | 0,020                      | 0,0132      |
| 2                      | 0,050                      | 0,0469      | 0,050                      | 0,0466      | 0,050                      | 0,0473      |
| 3                      | 0,100                      | 0,0987      | 0,100                      | 0,0995      | 0,100                      | 0,0912      |
| 4                      | 0,150                      | 0,1462      | 0,150                      | 0,1458      | 0,150                      | 0,1389      |
| 5                      | 0,200                      | 0,1800      | 0,200                      | 0,1801      | 0,200                      | 0,1781      |
| 6                      | 0,400                      | 0,3241      | 0,400                      | 0,3242      | 0,400                      | 0,3302      |
| Współczynnik korelacji |                            |             |                            |             |                            |             |
| 0,9924                 |                            | 0,9983      |                            | 0,9964      |                            |             |

W celu sprawdzenia powtarzalności oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po sześć próbek dla czterech zawartości chlorowodoru w roztworze próbki: 0,020; 0,050; 0,100 i 0,400 mg i zmierzono absorbancję każdego roztworu. Jako odnośnik stosowano roztwór próbki kontrolnej przygoto-

wany jednocześnie z próbkami badanymi. Zawartość chlorowodoru w roztworach wyznaczano z krzywej wzorcowej. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Współczynniki zmienności *CV* wynoszą odpowiednio: 1,08; 2,35; 1,63; 2,46%.

**Tabela 2.****Ocena precyzji oznaczeń kalibracyjnych chlorowodoru i granicy oznaczania ilościowego**

| Zawartość chlorowodoru w roztworze wzorcowym, mg |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,007  | 0,010  | 0,020  | 0,050  | 0,100  | 0,400  |
| Odczytana zawartość, mg                          |        |        |        |        |        |
| 0,0087   | 0,0111 | 0,0206 | 0,0469 | 0,1098 | 0,3827 |
| 0,0075   | 0,0113 | 0,0205 | 0,0468 | 0,1100 | 0,3829 |
| 0,0073   | 0,0112 | 0,0204 | 0,0466 | 0,1097 | 0,3812 |
| 0,0082   | 0,0116 | 0,0202 | 0,0473 | 0,1098 | 0,3809 |
| 0,0085   | 0,0107 | 0,0203 | 0,0450 | 0,1102 | 0,3814 |
| 0,0083   | 0,0103 | 0,0200 | 0,0447 | 0,1100 | 0,3807 |
| Współczynnik zmienności <i>CV</i> , %            |        |        |        |        |        |
| 6,91   | 4,17   | 1,08   | 2,35   | 1,63   | 2,46   |

Zakres pomiarowy dla zawartości chlorowodoru w próbce od 0,02 do 0,40 mg odpowiada zakresowi stężeń substancji w powietrzu od około 0,5 do około 10 mg/m<sup>3</sup>, dla objętości powietrza 400 l.

### Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

Przeprowadzono badania dla roztworów o zawartości chlorowodoru mniejszej od zawartości substancji w pierwszym roztworze wzorcowym: 0,010 i 0,007 mg. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w

tabeli 2. Za granicę oznaczania ilościowego przyjęto zawartość chlorowodoru 0,007 mg. Absorbancja wykazuje dobrą powtarzalność – *CV* wynosi około 7%.

### Wpływ substancji towarzyszących

W oznaczaniu chlorowodoru zaproponowaną metodą przeszkadza obecność: chloru, bromu, bromowodoru, jodu, jodowodoru oraz siarczków i siarkowodoru. Odpowiednią uwagę zamieszczono w treści pierwszego rozdziału procedury analitycznej.

## Trwałość roztworów

O problemach związanych z uzyskaniem stabilnego roztworu do pomiaru turbidymetrycznego już wcześniej informowano. Trwałe, czyli niezmieniające się w czasie, zmętnienie uzyskano, dodając do badanych roztworów glicerol. Czas ustalenia się „barwy” (w tym przypadku jest to zmętnienie) wynosi około 25 ÷ 30 min. W procedurze analitycznej dotyczącej oznaczania substan-

cji przyjęto 35 min. Roztwory od momentu przygotowania są stabilne przynajmniej przez 90 min i w tym okresie należy wykonywać pomiar. Można jednak, co jest wygodne, krzywą wzorcową sporządzić nieco wcześniej niż pobiera się próbki powietrza i przeprowadza oznaczanie chlorowodoru. Ważne jest, aby nie był przekraczany czas liczony od momentu przygotowania roztworu oznaczanej próbki.

## PODSUMOWANIE

Technika analityczna, którą zastosowano do oznaczania chlorowodoru, pozostała taka sama jak w metodzie zawartej w normie podlegającej nowelizacji.

Znowelizowana metoda umożliwia oznaczanie substancji od około 0,5 mg/m<sup>3</sup>, co stanowi około 1/10 wartości NDS. Jest ona dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń chlorowodoru na stanowiskach pracy również zgodnie z zasadami dozometrii indywidualnej, co umożliwia prze-

prowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

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

Procedurę analityczną dotyczącą oznaczania chlorowodoru w powietrzu zamieszczono w Załączniku.

## PIŚMIENNICTWO

Gawęda E. (2012) Znowelizowane metody oznaczania substancji chemicznych. *Bezpieczeństwo Pracy*, nr 11, 30.

PN-92/z-04225/02: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorowodoru. Oznaczanie chlorowodoru na stanowiskach pracy metodą turbidymetryczną z pobieraniem próbek na sączki.

PN-Z-04008-7:2002: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.

PN-EN 482:2012 (U): Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.

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.

Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 33, poz. 166.

## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA CHLOROWODORU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres stosowania

Metodę podaną w procedurze stosuje się do oznaczania chlorowodoru w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem turbidymetrii, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metody nie należy stosować w przypadku obecności: chloru, bromu, bromowodoru i jodu oraz siarczków i siarkowodoru w badanym powietrzu.

Najmniejsze stężenie substancji, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi  $0,5 \text{ mg/m}^3$ , co stanowi 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS).

### 2. Normy powołane

PN-Z-04008-07: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

### 3. Zasada metody

Oznaczanie polega na zatrzymaniu chlorowodoru zawartego w badanym powietrzu na filtrze bibułowym impregnowanym węglanem sodu. Powstałą na filtrze sól wypłukuje się wodą i dodaje roztwór azotanu(V) srebra. Zawiesina chlorku srebra w roztworze glicerolu jest podstawą oznaczania turbidymetrycznego.

### 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, zwaną w dalszej treści wodą.

#### 4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy odważać z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ .

4.3. Postępowanie z substancjami chemicznymi  
Wszystkie czynności z substancjami chemicznymi 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. Azotan(V) srebra

Stosować roztwór azotanu srebra o stężeniu  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

#### 5.2. Glicerol

Stosować roztwór glicerolu 20-procentowy (V/V).

#### 5.3 Kwas azotowy(V)

Stosować roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu  $c(\text{HNO}_3) = 1,3 \text{ mol/l}$ .

#### 5.4. Węglan sodu

Stosować roztwór węglanu sodu o stężeniu  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ mol/l}$ .

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy chlorowodoru

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odważyć 1,6051 g chlorku sodu wysuszonego uprzednio w temperaturze około  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  do stałej masy i uzupełnić do kreski wodą. Pozostawić do rozpuszczenia i zawartość kolby wymieszać; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 9,74 mg jonów chlorkowych, co odpowiada zawartości 10 mg chlorowodoru. Trwałość roztworu wynosi tydzień.

#### 5.6. Filtry

Stosować filtry bibułowe jakościowe średnie, impregnowane węglanem sodu, przygotowane w następujący sposób. Filtry umieścić w krystalizatorze, zalać roztworem węglanu sodu wg punktu 5.4. i pozostawić na 4 do 8 h. Następnie wyjąć je z roztworu, rozłożyć na bibule, umieścić w suszarce i wysuszyć w temperaturze około  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tak przygotowane filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu lub eksykatorze z żelalem krzemionkowym.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

### 6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

### 6.2. Mikropipety

Stosować mikropipety o pojemności 200  $\mu$ l.

### 6.3. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do pomiarów absorpcji w zakresie światła widzialnego, wyposażony w kuwety o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

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

W miejscu pobierania próbki przez dwa filtry wg punktu 5.6., umieszczone łącznie w oprawce dostosowanej do wymiarów filtra, przepuścić do 400 l powietrza, ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny). Pobrane próbki, przechowywane w ekssykatorze z żelazem krzemionkowym, są trwałe przez dwa dni.

## 8. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Na pięć par filtrów wg punktu 5.6., umieszczonych w zlewkach o pojemności 50 ml, nanieść kolejno mikropipetą w mililitrach: 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 i 0,40 roztworu wzorcowego wg punktu 5.5. i pozostawić do wysuszenia. W szóstej zlewce umieścić parę czystych filtrów, w celu przygotowania próbki kontrolnej. Do każdej zlewki odmierzyć po 10 ml wody, przykryć szkiełkiem zegarkowym, ogrzać do temperatury wrzenia i utrzymywać je w stanie wrzenia przez około 15 min. Po ostudzeniu przenieść zawartość każdej zlewki do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, a każdą parę filtrów przepłukać trzema porcjami wody po 10 ml, dodając następną porcję do roztworów z pierwszego płukania. Dopełnić zawartość kolb do kreski wodą i wymieszać. Z tak przygotowanych roztworów wzorcowych oraz z próbki kontrolnej pobrać po 5 ml roztworu i przenieść do kolb pomiarowych o pojemności 50 ml. Do każdej kolby dodać kolejno po 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i po 2 ml roztworu azotanu(V) srebra wg punktu 5.1., wymieszać, uzupeł-

nić do kreski roztworem glicerolu wg punktu 5.2. i ponownie wymieszać. Tak przygotowane roztwory wzorcowe odpowiadają zawartości chlorowodoru w miligramach: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,4.

Po upływie 35 min wykonać pomiar absorpcji<sup>2</sup> przy długości fali 400 nm, stosując jako odnośnik roztwór próbki kontrolnej.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi odciętych zawartości chlorowodoru w roztworach wzorcowych w poszczególnych roztworach wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorpcji. Roztwory wzorcowe są trwałe przez 2 h.

## 9. Wykonanie oznaczania

Parę filtrów, na które pobrano próbkę powietrza, umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 10 ml wody i przykryć szkiełkiem zegarkowym. Roztwór ogrzać do temperatury wrzenia i utrzymywać w stanie wrzenia przez około 15 min. Roztwór ostudzić. Ostudzony roztwór przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml i dalej postępować jak przy przygotowywaniu roztworów wg punktu 8. Wykonać pomiar absorpcji w taki sam sposób jak podano w punkcie 8., stosując jako odnośnik roztwór próbki kontrolnej. Odczytać zawartość chlorowodoru z krzywej wzorcowej.

W przypadku przekroczenia zakresu krzywej wzorcowej należy oznaczanie powtórzyć, pobierając odpowiednio mniejszą objętość roztworu uzyskanego z wymywania filtra.

## 10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{50 \cdot m \cdot 1000}{V \cdot V_1},$$

którym:

$m$  – zawartość chlorowodoru w próbce odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

<sup>2</sup> Informacja dotycząca wielkości mierzonej. W procedurze użyto terminu absorpcja, chociaż w tym przypadku – pomiar turbidymetryczny – mierzy się osłabienie promieniowania przez zawieszoną ciało stałego w cieczy (w odniesieniu do próbki kontrolnej), które jest wynikiem rozproszenia promieniowania w środowisku optycznie niejednorodnym.

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$V_1$  – objętość roztworu pobrana do analizy, w mililitrach,

50 – całkowita objętość roztworu uzyskanego z wymywania filtrów, w mililitrach.

### DANE WALIDACYJNE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru Helios  $\beta$  firmy Thermo Spectronic (Anglia) wyposażonego w kuwety o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres oznaczania  
chlorowodoru w roztworze  
próbki  $0,02 \div 0,40$  mg

– granica oznaczania  
ilościowego  
chlorowodoru 0,007 mg  
– współczynnik korelacji  
charakteryzujący liniowość  
krzywej wzorcowej 0,9957  
– całkowita precyzja  
metody 5,20%  
– niepewność całkowita  
metody 10,40%.