

Kwas siarkowy(VI) – frakcja torakalna

- metoda oznaczania

dr MAŁGORZATA POŚNIAK¹

mgr inż. BEATA PESTKA-PĘDZIWIATR²

¹Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy
Instytut Badawczy

00-701 Warszawa

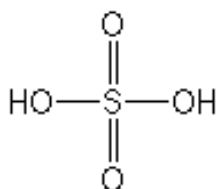
ul. Czerniakowska 16

²Wydział Laboratoriów PGE GiEK S.A

Elektrownia Bełchatów, Rogowiec

ul. Energetyczna 7

97-406 Bełchatów 5



Numer CAS: 7664-93-9

Słowa kluczowe: kwas siarkowy, frakcja torakalna, metoda analityczna, metoda chromatografii jonowymiennej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: sulphuric acid, thoracic fraction, determination method, workplace air, ion chromatographic analysis.

Streszczenie

Metoda polega na wyodrębnieniu frakcji torakalnej mgły kwasu siarkowego(VI) na filtrze celulozowym z zastosowaniem próbnika umożliwiającego rozdzielanie cząstek frakcji torakalnej, zgodnie z konwencją tej frakcji określo-

nej w normie PN EN 481, następnie ekstrakcji analitu wodą i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii jonowymiennej. Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³.

Summary

This method is based on separation thoracic fraction of sulphuric acid on membrane filter fiber placed in PPI sampler. Sulphuric acid is eluted using 30 ml of distilled water. The obtained

solution is analyzed with IC with conductometry detection. The working range is 0.01 to 0.1 mg/m³ for a 480 l air sample.

UWAGI WSTĘPNE

W ramach dostosowania polskich przepisów w obszarze bezpieczeństwa i higieny pracy do przepisów obowiązujących w państwach Unii Europejskiej w 2011 r. została wprowadzona dla kwasu siarkowego(VI) dodatkowa wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) na poziomie $0,05 \text{ mg/m}^3$ dla frakcji torakalnej rozporządzeniem ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. (DzU 274, poz. 1621) zmieniającym rozporządzenie z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833 ze zm.).

W związku z ustaleniem wartości NDS dla frakcji torakalnej (TPM) kwasu siarkowego, czyli frakcji aerozolu wnikażącej do dróg oddechowych w obrębie klatki piersiowej, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze tchawiczo-oskrzelowym i obszarze wymiany gazowej, niezbędne będzie wprowadzenie przez laboratoria środowiskowe nowej procedury analitycznej do pomiarów stężeń tego szkodliwego dla zdrowia czynnika w środowisku pracy.

W nowej metodzie oznaczania kwasu siarkowego zastosowano impaktor umożliwiający wyodrębnienie z badanego powietrza frakcji TPM zgodnie z konwencją podaną w normie PN EN 481, a także nową technikę pomiarową – chromatografię jonowymienną z detekcją konduktome-

tryczną do ilościowego oznaczania kwasu siarkowego w pobranych próbkach powietrza.

Frakcja torakalna aerozolu składa się z cząstek, które są wychwytywane zgodnie ze sprawnością zatrzymywania cząstek opisaną wzorem (Więcek 2012):

$$\text{TPM}(D) = \text{IPM}(D)[1 - F(x)],$$

w którym:

IPM(D) – sprawność zatrzymywania cząstek frakcji wdychanej,

$F(x)$ – skumulowana funkcja prawdopodobieństwa standaryzowanej zmiennej normalnej, x ,

$$x = \ln(D/M) / \ln(SG),$$

w którym:

D – średnica aerodynamiczna cząstek, w μm ,

M – mediana,

SG – geometryczne odchylenie standardowe,

M – $11,64 \mu\text{m}$, SG = 1,5.

Wychwytywanie z badanego powietrza frakcji TPM cząstek aerozolu zgodnie z odpowiednią sprawnością zapewnia opatentowany impaktor¹ (*parallel particle impactors* – PPI) produkcji SKC inc. przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1. Impaktor PPI

¹ U.S Patent No.7,073,402

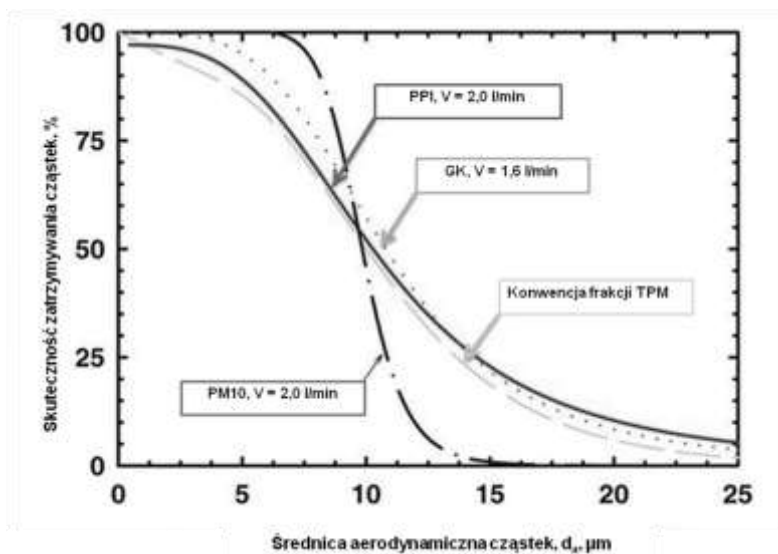
Impaktor PPI jest zbudowany z czterech połączonych równolegle impaktorów, a każdy z nich ma różny 50-procentowy punkt odcięcia. Konstrukcja impaktora zmniejsza do minimum negatywne skutki łączenia i odbicia cząstek. Skuteczność tych próbników nie jest zależna od rodzaju selekcionowanych cząstek. Frakcja torakalna jest wyodrębniana z badanego powietrza zgodnie z odpowiednią skutecznością, jeżeli przepływ objętości wynosi 2l/min. Próbnik ten jest również przystosowany do pobierania frakcji respirabilnej z powietrza. Jak podano w ulotce informacyjnej (<http://www.skinc.com/prod/225-380.asp>), impaktor ten był testowany przez pomiar stężenia arerozoli testowych: winianu sodowo-potasowego, ftalanu dioktylu i pyłu węglowego. Porównywano możliwości skuteczności zatrzymywania frakcji toraklnej przez PPI z innymi selektorami. Przedstawione na rysunku 2. zależności skuteczności wychwytywania cząstek od ich średnicy aerodynamicznej przez impaktory PPI i PM10 oraz cyklon GK wskazują, że impaktor PPI zapewnia skuteczność zatrzymywania najbardziej zbliżoną do skutecznością, jaką charakteryzuje się idealny selektor do wyodrębniania frakcji torakalnej arozołu z badanego powietrza.

Dzięki zastosowaniu chromatografii jono-

wymiennej do ilościowego oznaczania kwasu siarkowego w próbkach powietrza możliwe było uzyskanie oznaczalności na poziomie 1/5 nowo wprowadzonej wartości NDS. Technika ta, dotychczas sporadycznie stosowana w analizie chemicznych zanieczyszczeń powietrza przez krajowe laboratoria, jest obecnie zastąpiona w przypadku oznaczania małych stężeń substancji chemicznych występujących w postaci jonów. Należy jednak zaznaczyć, że podobnie jak stosowana dotychczas metoda spektrofotometryczna nowa procedura nie jest selektywną w przypadku obecności w badanym powietrzu jonów siarczanowych i tritlenku siarki.

Zastosowanie nowej procedury oznaczania oraz nowego kryterium do oceny narażenia zawodowego na kwas siarkowy(VI) – niebezpieczną substancją chemiczną produkowaną i powszechnie wykorzystywaną w krajowych przedsiębiorstwach – pozwoli na zidentyfikowanie stanowisk pracy, na których cząstki drobne mgły kwasu siarkowego stanowią zagrożenie dla zdrowia pracowników.

Szczegółowe informacje na temat szkodliwego działania kwasu siarkowego(VI), w tym również dla frakcji torakalnej tego kwasu są podane w opublikowanej dokumentacji poziomów narażenia zawodowego kwasu siarkowego (*Pakulska, Czerczak 2011*).



Rys. 2. Zależność skuteczności wychwytywania cząstek od ich średnicy aerodynamicznej przez impaktory PPI, PEM10 i cyklon GK. Substancją testującą jest winian sodowo-potasowego (<http://skinc.com/prod/225-380.asp>)

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej metodzie podano procedurę oznaczania zawartości frakcji torakalnej² kwasu siarkowego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii jonowymiennej z detektorem konduktometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie kwasu siarkowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w normie, wynosi $0,01 \text{ mg/m}^3$, przy pobraniu próbki powietrza o objętości 480 l.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszej metody są niezbędne podane niżej dokumenty:

PN-Z-04008-7 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

PN-EN 481:1998 „Atmosfera miejsca pracy.

Określenie składu ziarnowego dla pomiaru cząstek zawieszonych w powietrzu”.

3. Zasada metody

Metoda polega na pobieraniu zawartej w powietrzu frakcji torakalnej kwasu siarkowego na filtr z metylocelulozy o średnicy porów $0,8 \mu\text{m}$, ekstrakcji osadzonej substancji wodą i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki do przygotowania eluen-

tu, roztworów wzorcowych, mycia szkła wodą dejonizowaną o przewodnictwie $0,10 \mu\text{S/cm}$, zwaną w dalszej części procedury wodą oraz odczynniki wyłącznie spektralnie czyste i certyfikowane wzorce.

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

Szkło nowe przed użyciem należy umyć wodą, wygotować i wypłukać.

Naczynia z polietylenu przed użyciem należy dokładnie umyć przez wielokrotne napełnianie wodą, moczenie przez 4 h i wypłukanie wodą.

Należy sprawdzić chromatograficznie czystość sprzętu wykonanego ze szkła i polietylenu. Wymaga się, aby oznaczone stężenia jonów było mniejsze od przyjętej granicy oznaczalności.

Umyte i sprawdzone naczynia napełnić do pełna wodą, zamknąć i tak przechowywać. Przed użyciem naczynia należy opróżnić i przepłukać wodą. Aby zapobiec ryzyku wtórnego zanieczyszczenia, nie stosować do mycia kwasów mineralnych ani detergentów.

Naczyń używać tylko zgodnie z ich przeznaczeniem, tj. dla tych samych mediów stosować zawsze te same naczynia.

Do przygotowania roztworów wzorcowych dla poszczególnych krzywych wzorcowych używać zawsze tych samych zestawów szkła tak przygotowanych jak wcześniej opisano. Po wykonaniu krzywej wzorcowej szkło po roztworach wzorcowych umyć, napełnić wodą i tak przechowywać.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich utylizacją.

4.1. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu $0,005 \text{ mol/l}$

Stosować kwas siarkowy, roztwór o stężeniu $0,005 \text{ mol/l}$.

4.4. Wzorzec podstawowy anionów SO_4^{2-}
Certyfikowany wzorzec $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/l}$ (1 mg/ml). Wzorzec należy przechowywać w

² Frakcja torakalna – frakcja aerozolu wnikająca do dróg oddechowych w obrębie klatki piersiowej, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze tchawiczno-oskrzelowym i obszarze wymiany gazowej (rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 274, poz. 1621).

oryginalnym opakowaniu w lodówce, zgodnie z zaleceniami podanymi w certyfikacie. Dokładne wartości stężeń jonów podano w certyfikacie.

4.5. Roztwór wzorcowy pośredni anionów SO_4^{2-}

Odmierzyć do kolby miarowej o pojemności 100 ml 1 ml roztworu wzorca podstawowego wg punktu 4.4. i dopełnić do kreski wodą. Stężenie jonów SO_4^{2-} w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,01 mg/ml. Roztwór wzorcowy jest trwały przez 24 h.

4.6. Roztwory wzorcowe robocze anionów SO_4^{2-}

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno: 0,0; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 i 10 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 4.5., następnie uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Stężenie jonów SO_4^{2-} w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio około: 0, 00; 0,10; 0,30; 0,50; 0,70 i 1,00 $\mu\text{g/ml}$. Roztwory przygotować bezpośrednio przed wykonywaniem krzywej kalibracji.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny.

5.1. Chromatograf jonowy

Chromatograf jonowy z detektorem konduktometrycznym z urządzeniem tłumiącym i elektronicznym integratorem lub oprogramowaniem komputerowym do sterowania aparatem i zbierania danych pomiarowych.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie jonów SO_4^{2-} w obecności innych nieorganicznych anionów i o zdolności rozdzielczej nie mniejszej niż $R \geq 1,5$, np. kolumna anionowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, np. Ion-PacAS22 z kolumną ochronną o długości 50 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, np. AG22.

5.3. Kolby

Stosować kolby miarowe klasy A o pojemności: 25; 50; 100 i 2000 ml.

5.4. Pojemniki polietylenowe

Stosować pojemniki polietylenowe do prze-

chowywania roztworów wzorcowych.

5.5. Pipety

Stosować pipety jednomiarowe klasy A o pojemności: 2; 10; 5; 2; 1 i 0,2 ml.

5.6. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki o pojemności 50 μl .

5.7. Zestaw do filtracji

Stosować zestaw do filtracji roztworów z filtrami membranowymi o średnicy porów 0,45 μm .

5.8. Próbnik do pobierania próbek powietrza

Stosować dostępne w handlu próbki do wyodrębniania frakcji torakalnej z badanego powietrza. Próbki te muszą zapewniać wyodrębnienie frakcji torakalnej aerozolu kwasu siarkowego z badanego powietrza, zgodnie z konwencją podaną w normie PN-EN 481.

5.9. Filtry

Stosować filtry z metylocelulozy o średnicy porów 0,8 μm .

5.10. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez próbnik wg punktu 5.8. należy przepuścić co najmniej 480 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min za pomocą pompy ssącej wg punktu 5.10.

Pobrane próbki przechowywane w ekssykatorkach z żelazem krzemionkowym zachowują trwałość przez trzy dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział jonów SO_4^{2-} od innych nieorganicznych anionów występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny pokojowa

- faza ruchoma 4,5 mmol/l węglanu sodu i 1,4 mmol/l wodorowęglanu sodu (wg punktu 4.2.)
- natężenie przepływu fazy ruchomej 1 ml/min lub 1,2 ml/min
- detektor konduktometryczny z supresorem natężenie prądu 25 mA
- objętość wstrzykiwanej próbki 50 μ l.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 50 μ l roztworów wzorcowych roboczych anionów SO_4^{2-} wg punktu 4.6. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 10% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie jonów SO_4^{2-} w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr z próbnika wg punktu 5.8. umieścić w zestawie do filtracji wg punktu 5.7. na zwilżonym wodą filtrze o średnicy porów 0,45 μ m. Włączyć pompę próżniową i przemywać filtr wodą – przepuścić sześć porcji po 5 ml. Przesącz przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski wodą. Jednocześnie z ekstrakcją filtra, na który pobrano powietrze, przeprowadzić w identyczny sposób ekstrakcję nieużywanego filtra w celu sporządzenia roztworu próbki ślepej.

Roztwory do czasu analizy przechowywać w lodówce nie dłużej niż trzy dni. Następnie roztwór otrzymany po ekstrakcji nieużywanego filtra badać chromatograficznie w warunkach

określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików jonów SO_4^{2-} według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 10% wartości średniej. Zawartość jonów SO_4^{2-} w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej. W taki sam sposób wykonać oznaczanie jonów SO_4^{2-} w roztworze uzyskanym po ekstrakcji nieużywanego filtra.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na sześć filtrów wg punktu 5.9. nanieść po 50 μ l roztworu kwasu siarkowego wg punktu 4.3., co odpowiada około 0,025 mg w próbce (wartość około 1 NDS). Sączki pozostawić w temperaturze pokojowej w eksykatorze na 24 h i postępować dalej zgodnie z punktem 9. Z otrzymanych roztworów wykonać dwukrotny pomiar.

Jednocześnie wykonać oznaczanie jonów SO_4^{2-} co najmniej z trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez dodanie po 50 μ l roztworu kwasu siarkowego wg punktu 4.3. do kolby miarowej o pojemności 50 ml i dopełnienie wodą do kreski. Tak uzyskane roztwory należy badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik odzysku dla kwasu siarkowego (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików lub stężenie jonów SO_4^{2-} na chromatogramach roztworów po odzysku,

P_o – średnia powierzchnia pików lub stężenie jonów o czasie retencji jonów SO_4^{2-} na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików lub stężenie jonów SO_4^{2-} na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla kwasu siarkowego (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d), którą należy uwzględnić przy obliczaniu wyników. Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

9. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{(c_1 - c_2) \cdot 50 \cdot b}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- c_1 – stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- c_2 – stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworze znad filtra kontrolnego odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

50 – objętość roztworu uzyskanego po płukaniu filtrów, w mililitrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona zgodnie z punktem 10.,

B – współczynnik przeliczeniowy jonów SO_4^{2-} na kwas siarkowy (1,02).

12. Protokół z badań

W protokole z badań należy podać następujące informacje:

- powołanie się na niniejszą metodę
- wszystkie dane konieczne do pełnej identyfikacji próbki
- wyniki wyrażone w sposób podany w punkcie 11.
- wszystkie szczegóły niepodane w niniejszej metodzie lub pozostawione do wyboru, a także wszelkie czynniki, które mogły wpłynąć na wyniki.

INFORMACJE DODATKOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności,
 X_{gw} $8,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{S}/\text{min}$ (wartość uzależniona od stanu kolumny)
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} $0,1 \mu\text{g}/\text{ml}$

- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r $0,995$
- całkowita precyzja badania, V_c 4% .

PIŚMIENNICTWO

Pakulaska D., Czerczak S. (2011) Kwas siarkowy (VI) – mgły. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia. PiMOŚP nr 3(69), 95–132.

Więcek E. (2011) Kryteria zdrowotne pobierania próbek aerozoli w środowisku pracy. PiMOŚP nr 2(68), 5–21.

PN-EN 481:1998 (1998) Atmosfera miejsca pracy. Określanie składu ziarnowego dla pomiaru frakcji wymiarowych. Warszawa, PKN.

<http://www.skinc.com/prod/225-380.asp>.