

Tal i jego związki

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Thallium and its compounds

Determination in workplace air

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

e-mail: josur@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa

ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 7440-28-0

Słowa kluczowe: tal, związki talu, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

Keywords: thallium, thallium compounds, analytical method, occupational exposure.

Streszczenie

Tal jest miękkim, szarym, bardzo aktywnym chemicznie metalem. W przemyśle jest stosowany jako składnik niektórych stopów, np. łatwo topliwych i żelazkowych. Tal jest również używany do produkcji: szkła optycznych, elementów półprzewodnikowych, fotoogniw oraz w syntezach organicznych, np. przy produkcji środków gryzoniobójczych. Związki talu są trujące. Tal uszkadza: tkankę nerwową, gruczoły skórne i korzenie włosów oraz nerki i wątrobę. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń talu i jego związków w środowisku pracy (w przeliczeniu na TI) wynoszą: najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – 0,1mg/m³ i najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – 0,3 mg/m³. Celem pracy było opracowanie metody oznaczania stężeń talu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi

w normie europejskiej PN-EN 482. Opracowana metoda zastąpi metodę kolorymetryczną oznaczania talu opisaną w normie PN-83/Z-04003/01. Opracowana metoda oznaczania talu i jego związków polega na: pobraniu talu i jego związków (zawartych w powietrzu) na filtr membranowy, mineralizacji filtra z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego oraz oznaczaniu talu w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze (FAAS). Uzyskana krzywa kalibracyjna talu w zakresie stężeń 0,50 ÷ 5,0 µg/ml charakteryzuje się wysoką wartością współczynnika korelacji ($R^2 = 1,0000$) oraz odpowiada zakresowi stężeń 0,007 ÷ 0,21 mg/m³ talu i jego związków w powietrzu dla próbki powietrza o objętości 720 l. Średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji wynosiła 0,99.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Opracowana metoda oznaczania talu i jego związków pozwala na oznaczanie najmniejszej ilości talu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie 0,007 mg/m³. Charakteryzuje się dobrą dokładnością i precyzją, a także spełnia wymagania stawiane procedurom

oznaczania czynników chemicznych stosowanych do oceny narażenia.

Opracowana metoda oznaczania talu i jego związków została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Thallium is a soft, gray and chemically active metal. In industry it is used as a component of certain alloys, e.g., fusible and bearing. Thallium is used to produce optical glasses, semiconductor devices, photovoltaics and in organic syntheses, e.g., in production of rodenticides. Thallium compounds are toxic. Thallium destroys nerve tissues, skin glands, hair roots, kidneys and liver. Exposure limit values for thallium and its compounds in the working environment, based on TL, are NDS 0.1mg/m³ and NDSCh 0.3 mg/m³. The aim of this study was to develop a method for determining thallium and its compounds in the workplace air in the range from 1/10 to 2 NDS values, in accordance with the requirements of Standard PN-EN 482. The developed method replaces the colorimetric method for determining thallium described in PN-83/Z-04003/01.

This method involves collecting thallium and its compounds from the air on a membrane filter, filter mineralization with concentrated nitric

acid and determination of thallium in a solution pre-prepared for analysis by atomic absorption spectrometry with atomization in air-acetylene flame (F AAS).

The calibration curve of thallium in a concentration range 0.50 - 15.0 µg/ml have a high correlation coefficient ($R^2 = 1.0000$), which corresponds with the concentration range of 0.007 - 0.21 mg/m³ and thallium compounds in air for 720-L air sample. The average value of mineralization was 0.99.

The developed method for the determination of thallium and its compounds enables determination of minimum amount of thallium and its compounds in workplace air at 0.007 mg/m³. This method is accurate, precise and it meets the requirements for procedures for determining the chemical factors used to assess occupational exposure. The developed method of determining thallium and its compounds is described as analytical procedures, on the basis of the draft of Polish Standards (appendix).

WPROWADZENIE

Tal (Tl) należy do grupy 13. (borowce) i 6. okresu układu okresowego. Liczba atomowa talu wynosi 81, natomiast masa atomowa – 204,38. Znanych jest trzydzieści jeden izotopów talu – w tym dwa trwałe. Temperatura topnienia talu wynosi 303,5 °C, a temperatura wrzenia 1457±10 °C. W temperaturze pokojowej tal tworzy odmianę heksagonalną β-Tl, która w temperaturze 232,2 °C przechodzi w odmianę regularną β-Tl o sieci przestrzennie centrowanej. Gęstość tego pierwiastka wynosi 11,85 g/cm³.

Tal w przyrodzie występuje w ilościach śladowych jako izomorficzna domieszka: w sieci krystalicznej sfaterytu i wurcytu ZnS, galeny PbS, pirytu i markasytu FeS₂. Związek występuje często z miedzią i cynkiem (w pokładach

solii potasowych) oraz w łuszczyku. Tworzy takie rzadkie minerały, jak loradyt (TlAsS₂) czy crookesyt (Tl,Cu,Ag)₂Se (Soloniewicz 1989).

Tal jest miękkim, szarym metalem podobnym do ołowiu. Jest bardzo aktywny chemicznie. Tal w temperaturze pokojowej rozpuszcza się w kwasach, wydzielając wodór. Najłatwiej rozpuszcza się w kwasie azotowym, trudniej – w kwasie siarkowym i solnym (w którym ulega pasywacji). Na powietrzu, zwłaszcza w obecności pary wodnej, łatwo się utlenia, pokrywając się szarym nalotem tlenku Tl₂O (Encyklopedia... 1993). Ogrzewany tal ulega działaniu tlenu z wytworzeniem mieszaniny tlenków Tl₂O i Tl₂O₃. W temperaturze pokojowej reaguje ponadto z: fluorowcami, fluorowodorem, a także z: siarką, selenem i tellurem

(wchodzi w reakcje w temperaturze podwyższonej). Tal w związkach występuje najczęściej na +1, rzadziej na +3 stopniu utlenienia. Jest odporny na działanie: wodoru, azotu, tlenku węgla(IV) i alkaliów. Tworzy takie jony kompleksowe, jak np.: $[Ti_2Cl_9]^{3-}$, mieszane tlenki z innymi metalami (np. $NaTiO_2$), związki metaloorganiczne (np. TiC_5H_5). Do ważniejszych związków talu należą: $TiOH$ (mocna zasada), $Ti(OH)_3$, $TiNO_3$, Ti_2SO_4 , Ti_2S , Ti_2CO_3 , $(CF_3COO)_3Ti$.

Tal tworzy stopy z takimi metalami, jak np.: Pb, Ag, Hg, As czy Sb i znalazł zastosowanie jako składnik niektórych stopów, np. łatwo topliwych i łożyskowych. Ma on również wiele innych zastosowań, m.in. do produkcji: szkielek optycznych, elementów półprzewodnikowych, fotoogniw, katalizatorów, związków akrylowo-talowych (w syntezach organicznych) i pestycydów (głównie środków gryzoniobójczych). Jest także stosowany do sporządzania amalgamatu – stopu z rtęcią oraz do napełniania termometrów niskotemperaturowych. Izotop ^{204}Ti jest źródłem promieniowania β , wykorzystywanym, m.in. w przemyśle papierniczym do pomiarów grubości papieru (*Soloniewicz* 1989).

Związki talu są silnie toksyczne. Zatrucia ostre talu są najczęściej zbrodnicze. Dawka śmiertelna talu wynosi około 1 g. Tal wchłania się do organizmu przez: przewód pokarmowy, drogi oddechowe i skórę. Wydalany jest wolno przez nerki i skórę oraz z potem. Tal gromadzi się głównie w: wątrobie, mózgu, mięśniach i włosach. Najbardziej jednak uszkadza: tkankę nerwową, gruczoły skórne i korzenie włosów oraz nerki i wątrobę.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla talu i jego związków (w przeliczeniu na Ti), wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – $0,3 \text{ mg/m}^3$ (DzU 2014, poz. 817).

Sposób oznaczania talu i jego związków na stanowiskach pracy, stosowany do oceny narażenia zawodowego, opisano w znormalizo-

wanej metodzie PN-83/Z-04003/01. Metoda ta pozwala na oznaczenie najmniejszej ilości talu w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie $0,033 \text{ mg/m}^3$. Wymieniona norma należy do najstarszych norm polskich (PN) z zakresu ochrony czystości powietrza na stanowiskach pracy i została zakwalifikowana do wycofania. Norma ta nie spełnia wymagań normy europejskiej EN 482, zgodnie z którą zwalidowana metoda oznaczania substancji chemicznej powinna umożliwiać oznaczanie najmniejszej ilości substancji w powietrzu na poziomie 1/10 wartości NDS (PN-EN 482). Ponadto, nie jest dostosowana do wykonywania pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej określonymi w normie PN-Z-04008-7:2002.

Do oznaczania talu w powietrzu stosuje się na świecie różne metody analityczne. Najczęściej wykorzystuje się metodę spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP – OES), a także metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Metoda ICP – OES pozwala na uzyskanie niskiej granicy wykrywalności (LOD) na poziomie $0,004$ i $0,044 \text{ }\mu\text{g/ml}$ – w zależności od sposobu przygotowania próbki (NIOSH 2003a; 2003b; 2003c). Granica oznaczania ilościowego (LOQ) uzyskana w ostatniej wymienionej metodzie wynosi $0,13 \text{ }\mu\text{g/ml}$.

W dostępnym piśmiennictwie dotyczącym oznaczania talu i jego związków, mineralizację próbki powietrza pobranej na filtr przeprowadza się na drodze mokrej, za pomocą kwasu azotowego lub mieszaniny stężonych kwasów – kwasu azotowego i kwasu nadchlorowego oraz wody królewskiej w temperaturze około $150 \text{ }^\circ\text{C}$ z zastosowaniem płyty grzejnej (NIOSH 2003a; 2003b; *Strumi* i in. 2009). Natomiast w przypadku użycia łaźni wodnej (w temperaturze $95 \text{ }^\circ\text{C}$) przeprowadza się za pomocą mieszaniny kwasu azotowego oraz solnego (NIOSH 2003c).

Możliwość oznaczania małych stężeń talu i jego związków daje metoda AAS (*Veenendaal* i in. 1966). Na potrzeby analizy powietrza na

stanowiskach pracy możliwe jest zastosowanie techniki płomieniowej tej metody (FAAS). W płomieniu acetylen-powietrze uzyskuje się niską granicę wykrywalności wynoszącą 0,025 µg/ml, natomiast z zastosowaniem elektrotermicznej atomizacji – nawet 20 pg (0,001 µg/ml) talu w próbce (Price 1983). W przypadku związków rozpuszczalnych talu zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem AAS z atomizacją w płomieniu, uzyskano granicę wykrywalności wynoszącą 0,03 µg/ml (OSHA 2006).

Metoda AAS z wykorzystaniem różnych technik atomizacji jest również stosowana do oznaczania talu i jego związków w analizie i ocenie powietrza środowiska naturalnego. W przypadku oznaczania talu w zakresie stężeń 5 ÷ 50 µg/ml pozwala na uzyskanie granicy wykrywalności 0,01 µg/ml (Perkin-Elmer 1996). W zależności od zastosowanej techniki FAAS lub ETAAS w powietrzu środowiska naturalnego metoda ta umożliwi oznaczenie talu na niskim poziomie stężeń wynoszącym 0,002 µg/m³ lub 0,1 ng/m³ (Compendium 1999).

Przedstawiona w artykule metoda oznaczania talu i jego związków z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej stanowi nowelizację metody kolorymetrycznej zawartej w normie PN-83/Z-04003/01. W opracowanej metodzie oznaczania talu i jego związków uwzględniono wymagania zawarte w normie europejskiej EN 482 oraz normie PN-Z-04008-7: 2002.

Ze względu na konieczność oznaczania najmniejszej ilości talu i jego związków w powietrzu (co najmniej na poziomie 0,01 mg/m³) zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej. W zastosowanej metodzie powietrze stanowisk pracy (zanieczyszczone talem i jego związkami) przepuszcza się przez filtr membranowy, próbkę mineralizuje się z użyciem stężonego kwasu azotowego, sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym z dodatkiem buforów spektralnych i oznacza tal w otrzymanym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy długości fali 276,8 nm

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i stosowany sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M wyposażony w lampę z katodą węgłową do oznaczania talu.

Demineralizowaną wodę do analizy, o oporności 18,2 MΩ (w temp. 25 °C), uzyskiwano z systemu Milli-Q firmy Millipore (prod. USA).

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych firmy PZHTL S.A. (Polska) oraz jednomiarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego).

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego, natomiast do przechowywania roztworów używano naczyń

z polietylenu. Badania sprawdzające sposób przygotowania próbki do analizy instrumentalnej przeprowadzono z użyciem filtrów nitrocelulozowych membranowych Pragopor 4 o średnicy porów 0,85 µm (produkcji czeskiej). Badane próbki mineralizowano w zlewkach o pojemności około 50 ml na płycie grzejnej, temperatura mineralizacji około 140 °C.

Odczynniki i roztwory

Podczas badań zastosowano następujące odczynniki (o stopniu czystości przynajmniej cz.d.a.) oraz roztwory:

- kwas azotowy, stężony 65-procentowy ($\rho = 1,42 \text{ g/ml}$)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu

- $c(\text{HNO}_3) = 1$ oraz $0,1$ mol/l
- tal, roztwór wzorcowy podstawowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM)
- tal, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu 50 $\mu\text{g/ml}$, przygotowany przez odważenie 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego do kolby miarowej o pojemności 100 ml i uzupełnienie roztworem kwasu azotowego $0,1$ mol/l jej zawartości do kreski
- tal, roztwór do badania wydajności mineralizacji o stężeniu 500 $\mu\text{g/ml}$, przygotowany przez odważenie 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego do kolby miarowej o pojemności 10 ml i uzupełnienie roztworem kwasu azotowego $0,1$ mol/l jej zawartości do kreski
- roztwory wzorcowe robocze talu o stężeniach: $0,50$; $1,50$; $5,00$; $10,0$; $15,0$ $\mu\text{g/ml}$
- roztwór chlorku cezu o stężeniu około 1% (m/m) w przeliczeniu na cez, przygotowany w następujący sposób: $1,28$ g CsCl rozpuścić w $98,72$ ml wody dejonizowanej
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu około 10% (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: $26,8$ g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w $73,2$ ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A wg wymagań zawartych w normie PN-C-84905:1998.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

W zastosowanej metodzie absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F AAS) atomizacja próbki zachodzi w płomieniu powietrze-acetylen, który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka. Według przyjętej metody oznaczanie talu przeprowadza się przy długości fali $276,8$ nm. W badaniach takie parametry analityczne, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości paliwa), obszar pomiarowy i szerokość szczeliny wyznaczono eksperymentalnie przez ich optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania talu w przygotowanych roztworach uzyskano przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrofotometru:

- natężenie prądu lampy – 7 mA
- wysokość nad palnikiem – $8,6$ mm
- strumień objętości acetyleny – $0,9$ l/min
- strumień objętości powietrza – 5 l/min
- szerokość szczeliny – $0,5$ nm.

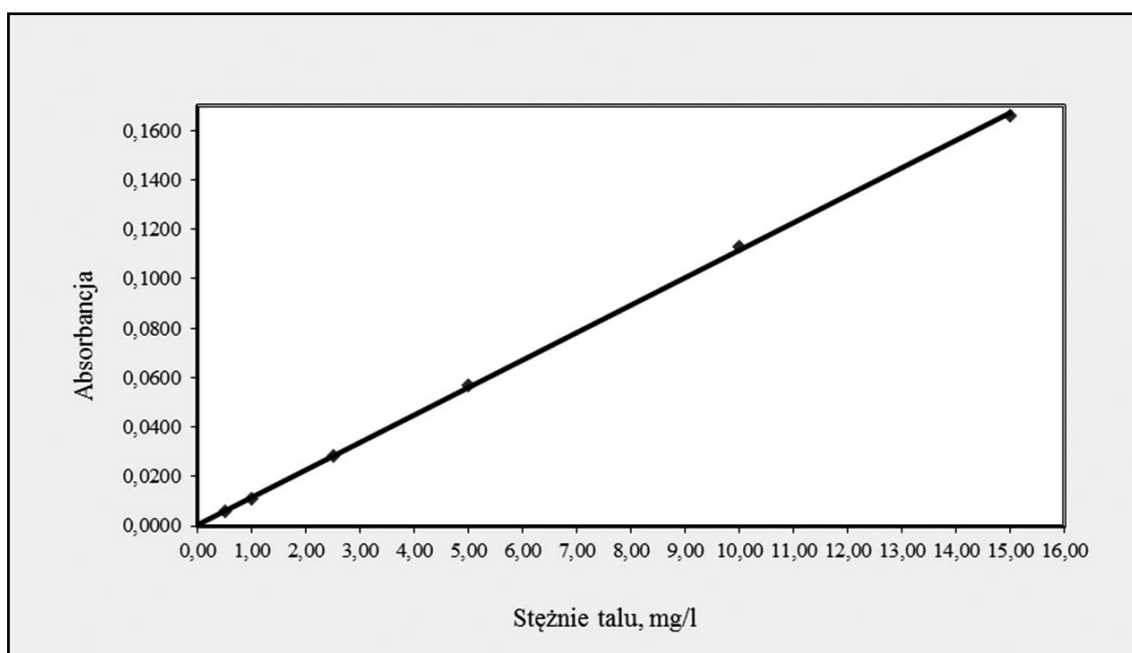
Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczeń

W opracowanej metodzie wyniki pomiarów stężeń talu w badanych roztworach próbek należy odnosić do sporządzanej krzywej wzorcowej. Dla przyrządów, które są obecnie stosowane, stężenie pierwiastka w podawanym do aparatu roztworze jest obliczane automatycznie. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy dokonuje się wzorcowania aparatu z użyciem roztworów wzorcowych oznaczanego pierwiastka. Do wzorcowania użyto roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach talu: $0,00$; $0,50$; $1,00$; $2,50$; $5,00$; $10,0$ i $15,0$ $\mu\text{g/ml}$, zawierających ponadto cez (Cs) o stężeniu około $0,1\%$ i lantan (La) o stężeniu około 1% , dodanych w celu eliminacji zjawisk jonizacji i interferencji chemicznych (Surgiewicz 2013). Analizy były wykonywane w omówionych wcześniej warunkach. Dla każdego roztworu podawanego do palnika spektrofotometru wykonywano po trzy odczyty absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używano roztworu

kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l.

W celu dokonania oceny precyzji wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu talu, dla sześciu poziomów stężeń talu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 10,00 i 15,00 $\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wartości stę-

żeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV wynosi odpowiednio: 1,73; 1,96; 1,04; 0,86; 0,72 i 0,27%, natomiast współczynnik korelacji „ r ” wyznaczonej krzywej wzorcowej jest równy 1,0000. Krzywą wzorcową talu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywa wzorcową talu (TI) uzyskana z zastosowaniem płomienia acetylen-powietrze; równanie krzywej: $y = -0,000053x^2 + 0,01167x - 0,0009$; współczynnik korelacji – 1,0000

W celu dokonania oceny dokładności metody i precyzji wyników wykonano oznaczanie talu w roztworach modelowych. Przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu talu, dla czterech poziomów stężenia z zakresu krzywej wzorcowej. Wyniki tych badań świadczą o dobrej dokładności i wysokiej precyzji metody. Średni błąd względny oznaczania roztworów modelowych o stężeniach: 1,50; 3,00; 6,00 i 12,00 $\mu\text{g/ml}$ wynosił odpowiednio: 1,10; 0,54; 0,38 i 1,24%, natomiast współczynnik zmienności CV wynosił: 1,39; 0,66; 0,50 i 1,82%.

Zakres pomiarowy stężeń talu 0,50 ÷ 15,0 $\mu\text{g/ml}$ roztworu odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu talu i jego związków w przeliczeniu na tal 0,007 ÷ 0,208 mg/m^3 (dla objętości

analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml i objętości próbki powietrza – 720 l), co w odniesieniu do wartości NDS talu wynosi 0,07 ÷ 2,1 krotności NDS. Zmianę zakresu oznaczania talu i jego związków w powietrzu umożliwia rozcieńczenie roztworu badanej próbki. Roztwory rozcieńczone należy sporządzić, stosując odpowiedni do rozcieńczenia dodatek cezu i lantanu, a współczynnik rozcieńczenia należy uwzględnić przy obliczaniu zawartości talu w powietrzu na stanowiskach pracy. Precyzję rozcieńczania należy uwzględnić przy wyznaczaniu niepewności metody.

Badanie wydajności mineralizacji

W celu określenia wydajności mineralizacji

tal i jego związków osadzonych na filtrze przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) наносono po 0,120 i 0,300 ml roztworu wzorcowego talu o stężeniu 50 µg/ml oraz po 0,120 i 0,240 ml roztworu wzorcowego podstawowego talu o stężeniu 500 µg/ml i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 2 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania kwasu i uzyskania suchej pozostałości. Operację powtarzano dwukrotnie z użyciem 2 ml kwasu azotowego. Następnie do zlewek dodawano po 4 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l i pozostawiano na około 30 min. Zawartość zlewek przenoszono ilościowo 5. ÷ 6. porcjami o stężeniu 0,1 mol/l (HNO₃) do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml, stosując dodatek Cs i La o stężeniu odpowiednio około 0,1 i 1% w próbce, uzupełniając następnie zawartość kolb do kreski 0,1 mol/l roztworem kwasu azotowego. Uzyskano cztery roztwory talu o stężeniach z zakresu krzywej wzorcowej: 0,60; 1,50; 6,0 i 12,0 µg/ml, które analizowano

metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen, w ustalonych warunkach pracy aparatu. Jednocześnie przeprowadzano mineralizację czystego filtra i przygotowano roztwór po mineralizacji jako roztwór ślepej próby. Wartość stężenia próby ślepej odejmowano od wyniku oznaczania talu. Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego talu, jakie наносono na filtry, bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml (przygotowywane w identyczny sposób jak roztwory do badania mineralizacji). Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badania wydajności mineralizacji talu i jego związków z filtrów zamieszczono w tabeli 1. Dla czterech poziomów stężeń talu: 0,60; 1,50; 6,0 i 12,0 µg/ml uzyskano bardzo dobrą wydajność mineralizacji. Współczynniki wydajności wynosiły odpowiednio: 0,99; 1,00; 0,99 i 0,99 oraz wskaźniki *CV* – 2,45; 1,06, 0,91 i 0,60%. Średni współczynnik wydajności mineralizacji wynosił 0,99.

Tabela 1.
Badania wydajności mineralizacji – odzysku związków talu (Tl) z filtra membranowego

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	
	c , $\mu\text{g/ml}$	CV , %				c , $\mu\text{g/m}$	CV , %				c , $\mu\text{g/ml}$	CV , %				c , $\mu\text{g/ml}$	CV , %			c , $\mu\text{g/ml}$
Stężenie talu (Tl) oznaczone w roztworach porównawczych (n = 3)																				
1A	0,56	2,1	0,56		2A	1,54	0,3	1,55		3A	6,03	0,3	6,10		4A	11,84	0,1	11,94		
1B	0,56	1,1			2B	1,56	0,8			3B	6,11	0,4			4B	11,97	0,8			
1C	0,55	1,0			2C	1,55	1,0			3C	6,13	0,3			4C	12,02	0,1			
Stężenie talu (Tl) oznaczone w roztworach z filtrów po ich mineralizacji																				
1a	0,56	1,6		1,00	2a	1,54	0,2		0,99	3a	5,96	0,4		0,98	4a	11,97	0,6		1,00	
1b	0,57	1,2		1,02	2b	1,55	0,5		1,00	3b	6,09	0,1		1,00	4b	11,94	0,8		1,00	
1c	0,57	1,1		1,02	2c	1,56	0,3		1,01	3c	5,97	0,4		0,98	4c	11,90	0,3		1,00	
1d	0,54	1,2		0,96	2d	1,53	0,6		0,99	3d	6,05	0,4		0,99	4d	11,79	0,0		0,99	
1e	0,54	2,4		0,96	2e	1,56	0,8		1,01	3e	6,08	0,8		1,00	4e	11,81	0,5		0,99	
1f	0,56	1,2		1,00	2f	1,52	0,9		0,98	3f	6,02	0,4		0,99	4f	11,87	0,90		0,99	
Średnia wartość współczynnika odzysku				0,99						1,00										0,99
Odchylenie standardowe, S				0,02						0,01										0,01
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %				2,45						1,06										0,60

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie czy obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania talu w przyjętych warunkach. Badania przeprowadzono dla tych czynników, które, jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania, mogą występować wraz z talem w powietrzu na stanowiskach pracy. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz talu – ilości innych metali.

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych opracowaną metodą nie stwierdzono wpływu na wynik oznaczania talu w obecności: Mn, Ni, Cr i Cu w badanej próbce w zakresie stężeń $50 \div 100 \mu\text{g/ml}$, zawierającej jednocześnie bufory spektralne Cs i La.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie

z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Granicę oznaczalności wyznaczono dla dziesięciu niezależnych pomiarów stężeń talu: 0,00; 0,02; 0,05; 0,10; i 0,25 $\mu\text{g/ml}$, dla których wyznaczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Stężenie talu 0,10 $\mu\text{g/ml}$ ($CV < 5\%$) przyjęto za granicę oznaczania ilościowego (LOQ), a stężenie 0,03 $\mu\text{g/ml}$ za granicę wykrywalności (LOD).

Wyznaczono następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczania ilościowego, LOQ	0,10 $\mu\text{g/ml}$
– granica wykrywalności, LOD	0,03 $\mu\text{g/ml}$
– współczynnik korelacji, R ,	1,0000
– precyzja całkowita metody	5,28%
– niepewność całkowita metody	11,46%.

PODSUMOWANIE

Opracowana metoda oznaczania talu i jego związków polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym talu i jego związków obecnych w powietrzu na stanowiskach pracy. Filtr mineralizuje się na gorąco w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy, zawierający bufory spektralne – chlorek cezu i chlorek lantanu. Tal oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w ubogim płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali 276,8 nm.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy stężeń talu od 0,50 do 15,0 $\mu\text{g/ml}$, który odpowiada zakresowi stężeń talu i jego związków

w powietrzu od około 0,007 do 0,208 mg/m^3 (dla objętości powietrza – 720 l), co stanowi od 0,07 do 2,1 wartości NDS.

Uzyskano dobre parametry walidacji – precyzję całkowitą metody wynoszącą 5,28% i niepewność całkowitą metody wynoszącą 11,46%.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń talu i jego związków na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, co umożliwia przeprowadzenie obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania talu i jego związków zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (1999) Compendium Method IO-3.2. Determination of metals in ambient particulate matter using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268.
- Encyklopedia techniki Chemia (1993) Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- NIOSH (2003a) Manual of analytical methods (NMAM). Method No. 7300. Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Salt Lake City.
- NIOSH (2003b) Manual of analytical methods (NMAM). Method No. 7301. Elements by ICP (Aqua Regia Ashing). Salt Lake City.
- NIOSH (2003c) Manual of analytical methods (NMAM). Method No. 7303. Elements by ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion). Salt Lake City.
- OSHA (2006) Analytical chemical method. Method No. ID121. Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (Atomic Absorption). Division of Physical Measurements and Inorganic Analyses OSHA Technical Center. Salt Lake City, Utah.
- Perkin-Elmer Corp (1996) Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. USA.
- PN-EN 482:20012E Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.
- PN-83/Z-04003.01 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości talu i jego związków. Oznaczanie talu i jego związków na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną przy użyciu rodaminy B.
- Price W. J. (1983) Spectrochemical by atomic absorption. John Wiley & Sons. Pye Unicam Ltd. Cambridge.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817.
- Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 2.02.2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 33, poz. 166.
- Sołowiec R. (1989) Pierwiastki chemiczne grup głównych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- Surgiewicz J. (2013) Selektywność absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie powietrza na stanowiskach pracy. Warszawa, Bezpieczeństwo Pracy nr 3, 24.
- Strumi M., Maraschi F., Cucca L., Spini G., Profumo A. (2009) Determination of inorganic thallium compounds in the particulate matter of emissions and workplace air by sequential dissolution. Anal. Sci. vol. 25, 121.
- Veenendaal W. A., Polak H.L. (1966) Determination of thallium by atomic absorption spectrophotometry. Fresenius Z. Anal. Chem. vol. 223.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA TALU I JEGO ZWIĄZKÓW W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania talu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie talu i jego związków w przeliczeniu na tal, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,07 mg/m³ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Normy związane

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.

3. Zasada metody

Metoda polega na: przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji filtra z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym, zawierającym cez i lantan. Tal i jego związki oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją, w płomieniu powietrze-acetylen.

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

W analizie 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 lub demineralizowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwór wzorcowy podstawowy i pośredni należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami 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. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$.

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 chlorku cezu

Stosować roztwór chlorku cezu przygotowany w następujący sposób: 1,28 g CsCl rozpuścić w 98,72 ml wody dejonizowanej. W tak przygotowanym roztworze stężenie cezu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 1%.

5.6. Roztwór chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób: 26,8 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 73,2 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 10%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy talu

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

5.8. Roztwór talu do badania wydajności mineralizacji

Stosować roztwór o stężeniu 500 $\mu\text{g/ml}$. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodziarce wynosi trzydzieści dni.

5.9. Roztwór wzorcowy pośredni talu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie talu w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 $\mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodziarce wynosi trzydzieści dni.

5.10. Roztwory wzorcowe robocze talu

Stosować roztwory talu o stężeniach: 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 10,0 i 15,0 $\mu\text{g/ml}$. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,10; 0,2; 0,50; 1,00; 2,00

i 3,00 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.9., dodać 1 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. W siódmej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 1 ml chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6., a następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.11. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 μm .

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. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wielkości strumienia objętości zasysanego powietrza określonego wg punktu 7.

6.3. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową (HDL) do oznaczania talu.

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

- długość fali: 276,8 nm
- płomień powietrze-acetylen: ubogi.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny i obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

6.4. Płyta grzejna do mineralizacji filtrów w temperaturze około 140 °C

7. Pobieranie próbek powietrza

Przed przystąpieniem do pomiarów skalibrować układ do pobierania próbek powietrza według instrukcji producenta kalibratora dla przepływu wymaganego przez producenta próbnika. Stosować kalibrator przepływu wg punktu 6.2.

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

W miejscu pobierania próbek, przez umieszczony w próbniku filtr wg punktu 5.11., przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min – zalecanym zazwyczaj przez producentów próbników do pobierania frakcji wdychalnej.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych talu wg punktu 5.10. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.3. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową należy sporządzić, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia talu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i próbce zerowej, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C do odparowania kwasu i uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć

dwukrotnie. Następnie dodać 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min, przenieść jej zawartość ilościowo (po $5 \div 6$ porcji kwasu azotowego) wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml, dodać 1 ml chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. Uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4., uzyskując w ten sposób roztwór do badania.

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

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru stosować roztwór kwasu azotowego wg punktu 5.4. Stężenie talu w roztworze badanej próbki i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

W przypadku uzyskania wyniku przekraczającego zakres krzywej wzorcowej, roztwór do badania należy rozcieńczyć: roztworem kwasu azotowego, chlorkiem cezu oraz chlorkiem lantanu o stężeniu identycznym, jak w roztworze próbki badanej. Wykonać pomiar absorbancji roztworu próbki po rozcieńczeniu, odczytać stężenie talu, jak w przypadku roztworu badanej próbki, a krotność rozcieńczenia próbki (k) uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg punktu 10.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów umieszczonych w zlewkach o pojemności 50 ml wg punktu 5.11. nanieść po 0,120 ml roztworu do badania wydajności mineralizacji wg punktu 5.8. i pozostawić do wyschnięcia do następnego dnia. Do każdej zlewki dodać po 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do uzyskania

suchej pozostałości. Operację powtórzyć dwukrotnie. Po ostudzeniu dodać do zlewek po 4 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić przez około trzydzieści minut. Następnie przenieść ich zawartość ilościowo (po 5 ÷ 6 porcji kwasu azotowego) wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml. Dodać 1 ml chlorku cezu wg punktu 5.5. i 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4. i wymieszać.

Jednocześnie przygotować w kolbach o pojemności 10 ml roztwór kontrolny z czystego filtra oraz roztwór porównawczy przez odmierzenie do kolby 0,120 ml roztworu do badania odzysku wg punktu 5.8. Następnie roztwór rozcieńczyć i postępować, jak przy sporządzaniu roztworów do badania wydajności mineralizacji.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów próbek do badania: wydajności mineralizacji, roztworu kontrolnego oraz roztworu porównawczego, przyjmując ustalone wg punktu 6.3. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu próbki zerowej. Współczynnik wydajności mineralizacji dla talu (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w_m = \frac{C_d - C_o}{C_p},$$

w którym:

C_d – stężenie talu w roztworze do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,

C_o – stężenie talu w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,

C_p – stężenie talu w roztworze porównawczym, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji dla talu jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości $\overline{w_m}$. Współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie talu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_1 \cdot k}{V \cdot \overline{w_m}},$$

w którym:

C – stężenie talu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,

C_0 – stężenie talu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,

V_1 – objętość roztworu po mineralizacji, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$\overline{w_m}$ – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji,

k – krotność rozcieńczenia próbki.