

Cyna i jej związki nieorganiczne

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Tin and its inorganic compounds Method of determining 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 7440-31-5

Słowa kluczowe: cyna i jej związki, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe.

Keywords: tin and its compounds, determination method, atomic absorption spectrometry, occupational exposure.

Streszczenie

Cyna w temperaturze pokojowej jest miękkim, srebrzystoszarym metalem. W przemyśle cyna jest stosowana jako składnik stopów: żelaznych, lutowniczych i odlewniczych oraz do wytwarzania powłok ochronnych naczyń cynowych i amalgamatów.

Związki cyny są toksyczne. Wynikiem narażenia na cynę może być niekołagenowa pylica płuc – określana nazwą cynicy. Cyna i jej związki powodują podrażnienia skórne i przewlekłe zapalenie spojówek. Związki cyny kumulują się

w organizmie. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla cyny i jej związków nieorganicznych została ustalona na poziomie 2 mg/m³.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania stężeń cyny i jej związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012E. Opracowana metoda zastąpi metodę oznaczania cyny opisaną w normie PN-Z-04229-03:1996.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowywanego w latach 2014-2016 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Opracowana metoda oznaczania cyny i jej związków nieorganicznych polega na: pobraniu cyny i jej związków zawartych w powietrzu na filtr membranowy, mineralizacji filtra z zastosowaniem stężonego kwasu solnego i azotowego oraz oznaczaniu cyny w roztworze przygotowanym do analizy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS).

Uzyskana krzywa kalibracyjna cyny w zakresie stężeń $5,00 \div 120,0 \mu\text{g/ml}$ charakteryzuje się wysoką wartością współczynnika korelacji ($R^2 = 1,0000$) oraz odpowiada zakresowi stężeń $0,17 \div 4,17 \text{ mg/m}^3$ cyny i jej związków w powietrzu dla próbki powietrza o objętości 720 l. Średnia wartość współczynni-

ka wydajności mineralizacji wynosi 1,00.

Metoda oznaczania cyny i jej związków nieorganicznych pozwala na oznaczanie najmniejszej ilości cyny i jej związków w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie $0,17 \text{ mg/m}^3$. Charakteryzuje się dobrą dokładnością i precyzją, a także spełnia wymagania stawiane procedurom stosowanym do oznaczania czynników chemicznych w celu przeprowadzania oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda oznaczania cyny i jej związków nieorganicznych została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Tin at room temperature is a soft, silvery metal. In the industry it is used as a component of bearing, brazing and casting alloys and for the preparation of protective coatings, dishes and tin amalgam.

Tin compounds are toxic. The result of exposure to tin can be a non-collagenous pneumoconiosis referred to as the cynics. Tin and its compounds cause skin irritation and chronic conjunctivitis. Tin compounds accumulate in the body. Exposure limit value (NDS) for tin and inorganic compounds is 2 mg/m^3 .

The aim of this study was to develop a method for determining concentrations of tin and its inorganic compounds in workplace air in the range from 1/10 to 2 NDS values, in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482:2012E. The developed method replaces the method described in Standard No. PN Z-04229-03:1996.

The method involves collecting tin and its compounds from the air on a membrane filter, filter

mineralization with concentrated hydrochloric acid and nitric acid, and determining tin in the solution prepared for analysis with flame atomic absorption spectrometry (AAS). The calibration curve obtained in the concentration range $5.00 \div 120.0 \mu\text{g/ml}$ has a high correlation coefficient ($R^2 = 1.0000$) and corresponds to the concentration range of $0.17 \div 4.17 \text{ mg/m}^3$ for a 720-L air sample. The average value of the efficiency factor of mineralization was 1.00.

The developed method for determining tin and its inorganic compounds enables determination of the smallest amount in workplace air at the level of 0.17 mg/m^3 . The method is accurate, precise and it meets the criteria for procedures for determining chemical agents used to evaluate occupational exposure. The developed method of determining tin and its inorganic compounds has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Cyna należy do grupy 14. (grupy IV głównej, węglowce) i 5. okresu układu okresowego. Liczba atomowa cyny wynosi 50, natomiast masa atomowa – 18,69. Znanych jest dziesięć izotopów trwałych cyny. Temperatura topnienia cyny wynosi $231,89 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura wrzenia $2270 \text{ }^\circ\text{C}$. Gęstość tego pierwiastka wynosi $7,31 \text{ g/cm}^3$ (Encyklopedia... 1993).

Cyna w skorupie ziemskiej występuje w ilości $4 \cdot 10^{-4} \%$, głównie w postaci kasyterytu

zawierającego ditlenek cyny (SnO_2). Rzadziej spotykane są rudy siarczkowe cyny, np. stannin ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Cyna tworzy trzy odmiany alotropowe. W temperaturze pokojowej cyna jest srebrzystoszarym metalem, tworzy odmianę tetragonalną białą $\beta\text{-Sn}$, która w temperaturze poniżej $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$ przechodzi w odmianę regularną $\alpha\text{-Sn}$ (szary proszek) i jest półprzewodnikiem. Cyna w temperaturze $161 \text{ }^\circ\text{C}$ jest krucha, metaliczna i pozbawiona plastyczności, o strukturze

rombowej γ -Sn.

Cyna jest odporna na działanie: czynników atmosferycznych, wody i słabych kwasów. W związkach występuje na +2 i +4 stopniu utlenienia. Najłatwiej rozpuszcza się w kwasie solnym, tworząc dichlorek cyny (SnCl_2) oraz w kwasie azotowym, w którym roztwarza się z wytworzeniem uwodnionego ditlenku cyny ($x \text{SnO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$). Cyna rozpuszcza się również w roztworach mocnych zasad, tworząc hydroksycyniany $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Z fluorowcami tworzy tetrahalogenki (SnX_4), które wykazują zdolność tworzenia związków kompleksowych.

Cyna tworzy stopy z takimi metalami, jak np.: Pb, Cu, Ag, Zn, Sb, Zr, Mo czy Ti, znane jako stopy łożyskowe i odlewnicze (ciśnieniowe) oraz spoiwa lutownicze. Ma ona również wiele innych zastosowań, m.in. do produkcji: powłok, naczyń cynowych i amalgamatów. Jest także stosowana do wytwarzania związków organicznych w przemyśle chemicznym oraz do produkcji tworzyw i środków biologicznie czynnych, np. biocydów czy biostatyków (Surgiewicz 2000; 2001).

Związki cyny są toksyczne. Narażenie zawodowe na cynę występuje najczęściej drogą inhalacyjną, którego skutkiem może być niekolegenowa pylica płuc – określana nazwą cynicy. Przy wytopie cyny ditlenek cyny (SnO_2) odkłada się w: płucach, wątrobie i śledzionie. Cyna powoduje również szereg podrażnień skórnych i zmian rumieniowatych. W wyniku zawodowego narażenia oczu na cynę i jej związki następuje przewlekłe zapalenie spojówek (Stetkiewicz 1995). Zatrucia ostre cyną związane są głównie ze spożyciem skażonej żywności.

Sposób oznaczania cyny i jej związków na stanowiskach pracy, stosowany do oceny narażenia zawodowego, opisano w znormalizowanej metodzie PN-Z-04229-03:1996. Metoda ta (z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej i atomizacją w płonieniu podtlenek azotu-acetylen) pozwala na oznaczenie najmniejszej ilości cyny w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie $0,5 \text{ mg/m}^3$

(PN-Z-04229-03:1996). Wymieniona norma została zakwalifikowana do nowelizacji.

Do oznaczania cyny i jej związków w powietrzu na stanowiskach pracy stosuje się na świecie różne metody analityczne, które można znaleźć w zbiorach NIOSH i OSHA. Najczęściej wykorzystuje się metodę spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP – AES) lub metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (F-AAS).

W przypadku oznaczania cyny z wykorzystaniem metody F-AAS w płomieniu acetylen-powietrze mogą występować interferencje spowodowane obecnością metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz: Cu, Co, Zn, Al i Ti, a także kwasu fosforowego i siarkowego. Ze względu na mniejsze oddziaływania spektralne rekomendowany jest gorący płomień podtlenek azotu-acetylen, który je znacznie redukuje lub całkowicie eliminuje (Price 1983). W płomieniu podtlenek azotu-acetylen uzyskano granicę oznaczania ilościowego na poziomie $0,0052 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości pobieranego powietrza 480 l), (OSHA 2006). Mineralizację próbki powietrza, pobranej na filtr z estrów celulozy, przeprowadzano za pomocą stężonych kwasów – kwasu solnego i kwasu azotowego z zastosowaniem płyty grzejnej. Najmniejsze stężenie cyny w próbce, jakie oznaczano w tych warunkach, wynosiło $0,01 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

Na potrzeby analizy powietrza na stanowiskach pracy możliwe jest zastosowanie techniki bezpłomieniowej tej metody (AAS), natomiast z zastosowaniem elektrotermicznej atomizacji (ET-AAS) można oznaczać nawet 100 pg cyny w próbce (Price 1983).

Do analizy powietrza stanowisk pracy wykorzystuje się metodę spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP – AES). Metoda ICP – AES pozwala na oznaczanie cyny i uzyskanie niskiej granicy oznaczania ilościowego – w zależności od sposobu przygotowania próbki z zastosowaniem kwasu solnego i azotowego na poziomie

0,0026 mg/m³ (NIOSH 2003c) lub na poziomie 0,00028 mg/m³ z zastosowaniem wody królewskiej (NIOSH 2003b), (dla objętości pobieranego powietrza 480 l). Stężony kwas azotowy

i nadchlorowy uzyskano, stosując do mineralizacji próbki tą samą granicę oznaczania ilościowego – 0,00028 mg/m³ (NIOSH 2003a).

METODA OZNACZANIA CYNY I JEJ ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

Podana w obowiązującym rozporządzeniu ministra pracy w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych w środowisku pracy wartość normatywu higienicznego nazwanego: cyna i jej związki nieorganiczne – frakcja wdychalna, wynosi 2 mg/m³ (NDS), (Rozporządzenie... 2014).

Ze względu na konieczność oznaczania najmniejszej ilości cyny i jej związków w powietrzu co najmniej na poziomie 0,2 mg/m³ zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii

atomowej (AAS). Zgodnie z opracowaną metodą powietrze stanowisk pracy zanieczyszczone cyną i jej związkami przepuszcza się przez filtr membranowy z estrów celulozy, próbkę mineralizuje się z użyciem stężonego kwasu solnego i azotowego, sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie solnym (zawierający bufor spektralny) i oznacza cynę w otrzymanym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy długości fali 224,6 nm.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

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

W badaniach stosowano wodę demineralizowaną o oporności 18,2 MΩ (w temp. 25 °C) z systemu Milli-Q firmy Millipore (prod. USA).

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

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego (lub polietylenu). Do przechowywania roztworów używano naczyń z polietylenu.

Badania sprawdzające przyjęty sposób przygotowania próbki do oznaczania przeprowadzono z użyciem filtrów nitrocelulozowych membranowych Pragopor 8 o średnicy porów

0,23 μm (prod. czeskiej).

Badane próbki mineralizowano w zlewkach o pojemności około 50 ml na płycie grzejnej; temperatura mineralizacji około 140 °C.

Odczynniki, roztwory

Podczas badań stosowano następujące roztwory oraz odczynniki o stopniu czystości przynajmniej cz.d.a.:

- kwas azotowy, stężony 65-procentowy ($p = 1,42 \text{ g/ml}$)
- kwas solny, stężony 30-procentowy ($p = 1,15 \text{ g/ml}$)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- kwas solny, roztwór o stężeniu $c(\text{HCl}) = 10\% \text{ (v/v)}$
- cynę, roztwór wzorcowy podstawowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM)

- roztwory wzorcowe robocze cyny o stężeniach: 5,00; 10,0; 20,00; 40,00; 80,00 i 120,0 µg/ml
- roztwór chlorku cezu, bufor spektralny o stężeniu około 10-procentowym (m/m) w przeliczeniu na Cs, przygotowany w następujący sposób: 12,8 g CsCl rozpuścić w 87,2 ml wody dejonizowanej
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998
- podtlenek azotu klasy czystości (do celów medycznych).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

W zastosowanej metodzie absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) atomizacja próbki zachodzi w płomieniu palnika podtlenek azotu-acetylen, o długości 5 cm, który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka. Według przyjętej metody oznaczanie cyny prowadzono przy długości fali 224,6 nm z zastosowaniem deuterowej korekcji tła. W badaniach stosowano parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie, przez ich optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy. Optymalizacja dotyczyła takich parametrów, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) i szerokość szczeliny. Najlepszą czułość i precyzję oznaczania cyny w przygotowanych roztworach uzyskano przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrofotometru:

- natężenie prądu lampy 9 mA
- szerokość szczeliny 0,5 nm
- wysokość nad palnikiem 7,5 mm
- strumień objętości acetyleny 4,6 l/min
- ciśnienie wyjściowe podtlenku azotu 2,8 Ba.

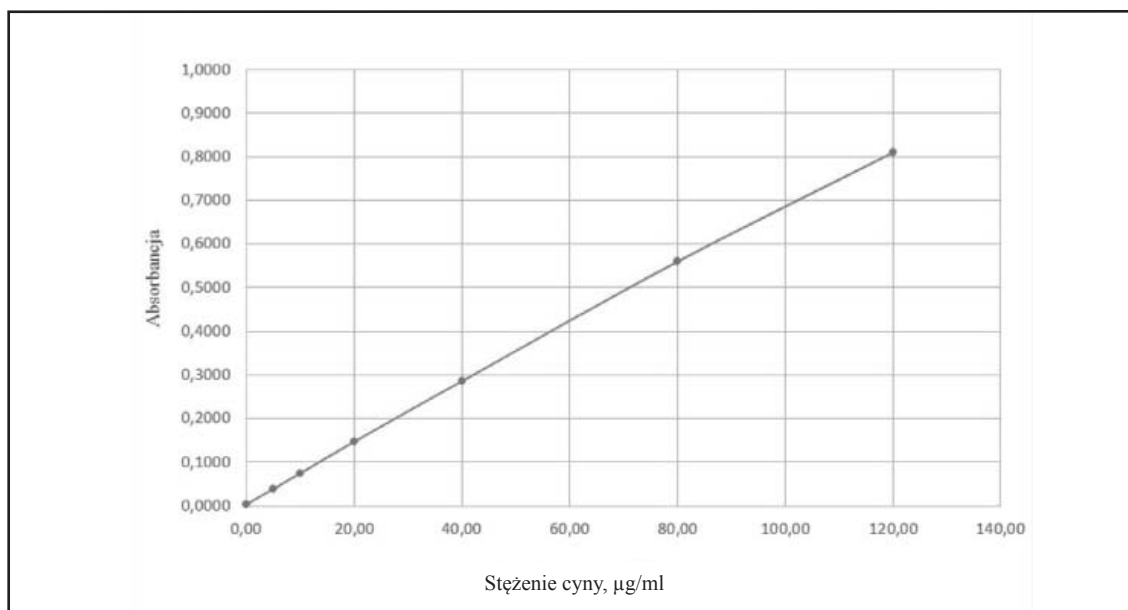
Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczeń

W opracowanej metodzie wyniki pomiarów stężeń cyny w badanych roztworach próbek należy odnosić do aktualnie sporządzanej krzywej

wzorcowej. W obecnie stosowanych spektrofotometrach do absorpcji atomowej stężenie pierwiastka w podawanym do aparatu roztworze jest obliczane automatycznie. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy dokonuje się wzorcowania aparatu z użyciem roztworów wzorcowych oznaczanego pierwiastka (skala wzorców).

Do wzorcowania aparatu użyto sześciu roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach cyny: 5,00; 10,00; 20,00; 40,00; 80,00 i 120,0 µg/ml w roztworze 10-procentowym kwasu solnego, zawierających ponadto cez o stężeniu 0,2-procentowym oraz próbki zerowej nie zawierającej cyny, sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Analizy były wykonywane w wymienionych powyżej warunkach pracy spektrofotometru. 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 powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu cyny, dla sześciu poziomów stężenia cyny z zakresu krzywej wzorcowej: 5,00; 10,00; 20,00; 40,00; 80,00 i 120,0 µg/ml. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynniki zmienności CV wynoszą odpowiednio: 1,72; 2,41; 1,43; 1,33; 1,20 i 0,36%. Krzywą wzorcową przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywa wzorcowa oznaczania cyny metodą F-AAS z atomizacją w płomieniu podtlenek azotu-acetylen

Wykonano oznaczenia cyny w roztworach modelowych. Przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu cyny, dla pięciu poziomów stężeń cyny z zakresu krzywej wzorcowej: 8,00; 16,00; 30,00; 60,00 i 100,0 µg/ml. Współczynnik zmienności CV wynosi odpowiednio: 1,66; 1,88; 2,69; 2,76 i 1,81%. Średni błąd względny dla każdego poziomu stężeń wynosi odpowiednio: 1,27; 1,33; 1,80; 1,80; i 1,11%.

Zakres pomiarowy oznaczania cyny 5,00 ÷ 120,0 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń cyny i jej nieorganicznych związków w powietrzu w przeliczeniu na cynę 0,17 ÷ 4,17 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 25 ml, objętości próbki powietrza – 720 l), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,09 ÷ 2,1 tej wartości.

Zmianę zakresu oznaczania cyny i jej związków w powietrzu umożliwia zastosowanie innej krotności rozcieńczania roztworu badanej próbki. Roztwory rozcieńczone należy sporządzić, stosując odpowiedni do rozcieńczenia dodatek cezu, a precyzję rozcieńczania należy uwzględnić przy wyznaczaniu niepewności metody.

Badanie wydajności mineralizacji

W celu określenia wydajności mineralizacji dla cyny z filtra przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 0,200; 0,400; 0,600 i 1,00 ml roztworu wzorcowego podstawowego cyny o stężeniu 1 mg/ml i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 9 ml stężonego kwasu solnego oraz 2 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C w celu odparowania kwasu prawie do sucha. Następnie do zlewek dodawano po 4 ml 10-procentowego roztworu kwasu solnego i pozostawiano na około 30 min. Zawartość zlewek przenoszono ilościowo 5. ÷ 6. porcjami 10-procentowego kwasu solnego do kolb o pojemności 25 i 10 ml, stosując dodatek cezu o 0,2-procentowym stężeniu końcowym w próbce, uzupełniając zawartość kolb do kreski 10-procentowym roztworem kwasu solnego. Uzyskano cztery roztwory cyny o stężeniach z zakresu krzywej wzorcowej: 8,00; 16,00; 60,00 i 100,0 µg/ml, które

analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu podtlenek azotu-acetylen, w ustalonych wcześniej warunkach pracy aparatu.

Mierzono stężenie cyny w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym jednocześnie z czystego filtra po mineralizacji – roztwór do ślepej próby – roztwór kontrolny. Wartość stężenia próby ślepej odejmowano od wyniku oznaczenia. Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 25 i 10 ml takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego cyny, jakie nanoszono na filtry. Następnie próbkę

rozcieńczano i przygotowywano w identyczny sposób jak roztwory do badania mineralizacji. Przygotowano dla każdego stężenia po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badań wydajności mineralizacji cyny i jej związków z filtrów zamieszczono w tabeli 1. Przy zastosowaniu podanego wcześniej sposobu przygotowania próbki do oznaczania wydajność mineralizacji jest bardzo dobra. Uzyskano dla czterech poziomów stężenia cyny: 8,00; 16,00; 60,00 i 100,0 $\mu\text{g/ml}$ współczynnik wydajności mineralizacji odpowiednio: 1,00; 0,99; 1,00 i 1,00 oraz wskaźnik CV odpowiednio: 1,34; 0,91, 2,22 i 1,38%.

Tabela 3.
Badania wydajności mineralizacji

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik wydajności mineralizacji	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik wydajności mineralizacji	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik wydajności mineralizacji	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie	Współczynnik wydajności mineralizacji		
	c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %			c, µg/ml	CV, %
Stężenia cyny oznaczone w roztworach porównawczych (n = 3)																					
1A	8,48	2,1	8,35		2A	16,01	0,3	16,10		3A	62,57	0,3	62,29		4A	107,97	0,1	109,07			
1B	8,32	1,1			2B	16,14	0,8			3B	61,85	0,4			4B	108,88	0,8				109,07
1C	8,25	1,0			2C	16,14	1,0			3C	62,45	0,3			4C	110,36	0,1				
Stężenia cyny oznaczone w roztworach z filtrów po ich mineralizacji																					
1a	8,11	2,0	8,35		2a	15,94	0,2	16,10		3a	59,75	0,4	62,29		4a	109,31	0,6	109,07			
1b	8,27	1,8			2b	16,01	0,5			3b	63,42	0,1			4b	107,31	0,8				
1c	8,17	1,2			2c	16,00	0,3			3c	61,79	0,4			4c	109,43	0,3				
1d	8,41	2,3			2d	15,99	0,6			3d	63,44	0,4			4d	110,71	0,0				
1e	8,42	0,7			2e	15,77	0,8			3e	61,52	0,8			4e	110,68	0,5				
1f	8,44	1,1			2f	16,13	0,9			3f	62,18	0,4			4f	107,38	0,90				
Średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji		1,00		Średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji		0,99		Średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji		1,00		Średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji		1,00		Średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji		1,00			
Odchylenie standardowe, SD		0,01		Odchylenie standardowe, SD		0,01		Odchylenie standardowe, SD		0,02		Odchylenie standardowe, SD		0,01		Odchylenie standardowe, SD		0,01			
Współczynnik zmienności mineralizacji, CV, %		1,34		Współczynnik zmienności mineralizacji, CV, %		0,91		Współczynnik zmienności mineralizacji, CV, %		2,22		Współczynnik zmienności mineralizacji, CV, %		1,38		Współczynnik zmienności mineralizacji, CV, %		1,38			

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach cyny: 0,00; 0,02; 0,05; 0,10; 0,25 $\mu\text{g/ml}$. Współczynnik zmienności wynosi odpowiednio: 41,46; 13,60; 4,42; 4,33 i 2,95%. Stężenie cyny 0,045 $\mu\text{g/ml}$ (na poziomie 5% CV) przyjęto jako granicę oznaczania ilościowego w opracowanej metodzie.

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie, czy w przyjętych warunkach obecność

substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania cyny. Badania wykonano dla tych czynników, które jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania, mogą występować wraz z cyną w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające, oprócz cyny, inne pierwiastki w nadmiarze w stosunku do cyny. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność pierwiastków: Pb, Cu, Zn i Ti w badanej próbce (do 250 $\mu\text{g/ml}$) nie wpływa na wynik oznaczenia cyny opracowaną metodą.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania cyny i jej związków z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej w celu uzyskania wymaganej granicy oznaczalności. Opracowano sposób przygotowania roztworu do analizy, zoptymalizowano parametry analityczne oraz wykonano walidację opracowanej metody.

Metoda oznaczania cyny i jej związków polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym (umieszczonym w głowicy) cyny i jej związków obecnych w powietrzu na stanowiskach pracy. Filtr mineralizuje się na gorąco w stężonym kwasie solnym i azotowym, a następnie sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie solnym. Roztwór ten zawiera dodatkowo bufor spektralny – chlorek cezu. Cynę oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w bogatym płomieniu podtlenek azotu-acetylen, przy długości fali 224,6 nm.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy stężeń cyny 5,00 ÷ 120,0 $\mu\text{g/ml}$, który odpo-

wiada zakresowi stężeń cyny i jej związków w powietrzu od 0,17 ÷ 4,17 mg/m^3 (dla objętości powietrza – 720 l), co stanowi od około 0,1 ÷ 2,1 wartości NDS.

Uzyskano dobre parametry walidacji – precyzję całkowitą metody wynoszącą 5,23% i niepewność całkowitą metody wynoszącą 11,92 %.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń cyny i jej związków na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, co umożliwi przeprowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda oznaczania cyny i jej związków w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Metoda ta stanowi podstawę projektu normy polskiej (PN). Po jej uzgodnieniu i przyjęciu norma ta zastąpi normę PN-Z-04229-03:1996.

PIŚMIENNICTWO

- Encyklopedia Techniki Chemia (1993) Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003a) Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP 7300 (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Fourth Edition. Salt Lake City.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003b) Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP 7301 (Aqua Regia Ashing). Fourth Edition. Salt Lake City.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003c) Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP 7303 (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion). Fourth Edition. 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.
- PN-EN 482:2012E 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-C-84905:1998 Gazy techniczne. Acetylen rozpuszczony.
- PN-Z-04229-03:1996 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości cyny i jej związków. Oznaczanie cyny i jej nieorganicznych związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- 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.
- Price W. J.* (1983) Spectrochemical analysis by atomic absorption. John Wiley & Sons. Pye Unicam Ltd. New York, Cambridge.
- Stetkiewicz J.* (1995) Cyna i jej związki nieorganiczne, dymy i pyły z wyjątkiem wodoru cynowego. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 12.
- Surgiewicz J.* (2000) Organiczne związki cyny – zagrożenia na stanowiskach pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(25).
- Surgiewicz J., Hibner Z.* (2001) Cyna i jej nieorganiczne związki – zagrożenia zdrowia w różnych procesach przemysłowych na stanowiskach pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(30).

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA CYNY I JEJ NIEORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. 1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania cyny i jej nieorganicznych związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie cyny i jej nieorganicznych związków w przeliczeniu na cynę, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej metodzie, wynosi $0,17 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

2. 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 na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu solnego i azotowego oraz sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie solnym zawierającym bufor spektralny. Cynę i jej nieorganiczne związki oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją, w płomieniu podtlenek azotu-acetylen.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do 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 lub dejonizowaną, zwaną w dalszej części procedury 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 dwukrotnie destylowaną lub demineralizowaną wodą.

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 zgod-

nie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o $p = 1,42$ g/ml.

5.3. Kwas solny

Stosować kwas solny stężony, 30-procentowy ($p = 1,15$ g/ml).

5.4. Kwas azotowy, roztwór

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l.

5.5. Kwas solny, roztwór

Stosować kwas solny, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 10\%$ (v/v).

5.6. Roztwór chlorku cezu

Stosować roztwór chlorku cezu przygotowany w następujący sposób: 12,8 g CsCl rozpuścić w 87,2 ml wody dejonizowanej. W tak przygotowanym roztworze stężenie cezu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 10%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy cyny

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

5.8. Roztwory wzorcowe robocze cyny

Stosować roztwory cyny o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 5,00; 10,00; 20,00; 40,00; 80,00 i 120,0. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. w mililitrach: 0,125; 0,250; 0,50; 1,00; 2,00 i 3,00, następnie dodać 0,5 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.6. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu solnego wg punktu 5.5. i wymieszać. W siódmej kolbie o pojemności 25 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 0,5 ml chlorku cezu wg punktu 5.6., a następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu solnego wg punktu 5.5. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.9. Filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,23 μm

5.10. Podtlenek azotu do celów medycznych

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. Separator frakcji

Stosować separator frakcji umożliwiający wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej aerozolu zawierającego cynę i jej związki nieorganiczne.

6.3. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wartości strumienia objętości powietrza zasysanego przez separator frakcji zalecany przez producenta do wyodrębniania z powietrza frakcji wdychalnej aerozolu.

6.4. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem podtlenek azotu-acetylen i wyposażony w lampę z katodą węglową (HDL) do oznaczania cyny.

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

- długość fali 224,6 nm
- płomień podtlenek azotu-acetylen bogaty.

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

6.5. Płyta grzejna do mineralizacji filtrów

Stosować płytę grzejną 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 6.3.

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

W miejscu pobierania próbek, przez filtr wg punktu 5.9. umieszczony w próbniku wg 6.2. przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości zalecanym przez producenta próbnika do wyodrębniania frakcji wdychalnej aerozolu (najczęściej 2 l/min).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych cyny wg punktu 5.8. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych zgodnie z instrukcją do aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia cyny 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 9 ml stężonego kwasu solnego wg punktu 5.3. oraz 2 ml stężonego kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania kwasu prawie do sucha. Następnie, po wystudzeniu, dodać 4 ml roztworu kwasu solnego (10-procentowego) wg punktu 5.5. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5. ÷ 6. porcjami

10-procentowego roztworu kwasu solnego wg punktu 5.5. do kolby o pojemności 25 ml (stosując dodatek 0,5 ml chlorku cezu wg punktu 5.6.) i uzupełnić do kreski roztworem solnym (10-procentowym) wg punktu 5.5.

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

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, przyjmując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru stosować roztwór kwasu azotowego wg punktu 5.4. Stężenie cyny w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

Spektrofotometr należy wzorcować bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania cyny w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby, używając roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach pierwiastka i próbki zerowej wg punktu 5.8. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Stężenie cyny w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby obliczane jest automatycznie.

W przypadku gdy oznaczone stężenie cyny w roztworze badanej próbki przekroczy zakres krzywej wzorcowej, próbkę należy odpowiednio rozcieńczyć, sporządzając roztwór próbki rozcieńczonej zawierający kwas solny wg punktu 5.5. oraz cezu wg punktu 5.6. o stężeniu identycznym jak w roztworze próbki badanej. Wykonać pomiar absorbancji roztworu próbki po rozcieńczeniu, odczytać stężenie cyny jak w przypadku roztworu badanej próbki, natomiast krotność rozcieńczenia próbki (k) uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg punktu 11.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.9. umieszczonych w zlewkach o pojemności 50 ml nanieść po 750 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. i pozostawić do następnego dnia do wyschnięcia. Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności mineralizacji, tj. do każdej zlewki dodać 9 ml stężonego kwasu solnego wg punktu 5.3. oraz 2 ml stężonego kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do uzyskania suchej pozostałości. Następnie dodać po 4 ml 10-procentowego roztworu kwasu solnego wg punktu 5.5. i pozostawić przez około 30 min. Przenieść ilościowo ich zawartość 5. ÷ 6. porcjami 10-procentowego kwasu solnego wg punktu 5.5. do kolb o pojemności 25 ml (stosując dodatek cezu 0,5 ml wg punktu 5.6.) i uzupełnić do kreski 10-procentowym roztworem kwasu solnego wg punktu 5.5., używając roztwór do badania wydajności mineralizacji.

Jednocześnie przygotować w kolbach o pojemności 25 ml roztwór kontrolny z czystego filtra oraz roztwór porównawczy przez odmierzenie do kolby 750 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. i tak 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 cyny (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

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

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

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

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji dla cyny jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości \bar{w}_m . Współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie cyny i jej związków nieorganicznych (X) w badanym powietrzu we frakcji wdychalnej obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_s) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_m} \cdot k,$$

w którym:

C – stężenie cyny w roztworze badanej próbki, w mikrogramach na mililitr,

C_s – stężenie cyny w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,

V_1 – objętość badanego roztworu, w mililitrach ($V_1 = 25$ ml),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

\bar{w}_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji,

k – krotność rozcieńczenia.

