



Oznaczanie platyny w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Determination of platinum in workplace air

PAWEŁ WASILEWSKI

<https://orcid.org/0000-0001-6735-4207>

e-mail: pawas@ciop.pl

AGNIESZKA WOŹNICA

<https://orcid.org/0000-0001-5335-5970>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 7440-06-4

Streszczenie

Platyna jest bardzo odporna na działanie czynników chemicznych. Wykorzystuje się ją podczas produkcji: tygli, parownic, elektrod, naczyń platynowych, drutów, folii, katalizatorów i wielu innych. Platyna metaliczna nie jest sklasyfikowana jako substancja zagrażająca zdrowiu, ale jej pyły, które są uwalniane podczas obróbki minerałów i stopów, mogą powodować podrażnienia oczu i skóry. Obowiązująca wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) platyny w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 1 mg/m³. Celem badań było opracowanie metody oznaczania platyny do oceny narażenia zawodowego w zakresie 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS. Metoda polega na pobraniu platyny zawartej w powietrzu na filtr MCE, mineralizacji filtra w wodzie królewskiej w temperaturze ok. 150°C oraz oznaczeniu zawartości platyny w próbce z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) z atomizacją w płomieniu. Metoda oznaczania platyny została przedstawiona w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu i inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: platyna, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska, powietrze na stanowiskach pracy.

Abstract

Platinum is highly resistant to chemical agents. Platinum is used in the manufacture of crucibles, vaporizers, electrodes, platinum vessels, wires, foils, catalysts and much more. Platinum metal is not classified as a health hazard, while its dusts which are released during processing of minerals and alloys, can cause eye and skin irritation. The maximum allowable concentration (MAC) of platinum in workplace air is 1 mg/m³. The aim of this study was to develop a method for determining platinum for occupational exposure assessment in the range of 1/10–2 of the proposed MAC values. The method consists in collecting platinum on a MCE filter, mineralizing the filter in aqua regia at 150°C, and determining platinum content in the sample using atomic absorption spectrometry (AAS) with flame atomization. The method of determination of platinum has

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.03 pt. „Opracowanie 9 znowelizowanych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

been presented as an analytical procedure, which is included in the appendix. The scope of the article includes occupational safety and health issues that are the subject of research in health sciences and environmental engineering.

Keywords: platinum, atomic absorption spectrometry, occupational exposure, health sciences, environmental engineering, workplace air.

Adres do korespondencji/Contact details: Paweł Wasilewski, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: pawas@ciop.pl

WPROWADZENIE

Platyna (numer CAS: 7440-06-4) jest metalem przejściowym należącym do 10. grupy i 6. okresu układu okresowego pierwiastków, o liczbie atomowej 78. Temperatura topnienia platyny wynosi 1768°C, a temperatura wrzenia 3825°C (ChemPył 2024; GESTIS 2024; PubChem 2024).

Platyna jest klasyfikowana jako platynowiec ciężki (razem z osmem i irydem charakteryzując się gęstością ok. 22 g/cm³). Platynowce są bardzo słabo rozpowszechnione w skorupie ziemskiej, ich zawartość stanowi zaledwie 2,5-7%. Platynowce występują jako zanieczyszczenia siarczkowych i arsenkowych rud niklu lub w postaci takich minerałów rodzimych, jak: sperrylit (PtAs₂), kuperyt (PtS) oraz bragit [(Pt, Pd, Ni)S]. Proces oczyszczania rud do otrzymania czystej platyny jest bardzo trudnym procesem. Platyna ulega reakcji z gorącą wodą królewską, dając rozpuszczalny kompleks tetrachloroplatynianu(II) – [PtCl₄]²⁻. W przypadku platynowców w stanie wolnym (bez innych metali towarzyszących) najłatwiej otrzymać platynę poprzez termiczny rozkład jej związków (Bielański 2005).

Platyna jest szarobiałym metalem. Na platynę nie działają żadne kwasy oprócz wody królewskiej – mieszaniny kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowodorowego. Przy wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu reaguje również z tlenem, dając tlenek platyny(II) (PtO), oraz z fluorem przy temperaturze czerwonego żaru, dając fluorek platyny(IV) (PtF₄). Platyna tworzy wiele kompleksów (będąc na +II i +IV stopniu utlenienia), jest jednym z najbardziej kompleksotwórczych metali. Pierwiastki z grupy niklu są ważnymi katalizatorami dla platyny: katalizator Adamsa Pt/PtO do reakcji uwodorniania, Pt/Rh do utleniania amoniaku do tlenku azotu(II) oraz Pt jako katalizator reformingu paliw (Lee 1997).

Platyna charakteryzuje się dużą odpornością na wysoką temperaturę, wysokie ciśnienie oraz na oddziaływanie chemiczne. Platyna umożliwia rozpuszczanie wodoru we własnej strukturze. Dzięki swoim specyficznym właściwościom fizykochemicznym znajduje zastosowanie przy produkcji: tygli, parownic, elektrod, naczyń platynowych, drutów, folii, katalizatorów, sprzętu medycznego oraz materiałów ściernych, jubilerskich, antybakteryjnych i przeciwutleniających (Bielański 2005; PubChem 2024).

Platyna przedostaje się do organizmu człowieka (głównie w formie pyłu platynowego) przez układ oddechowy. Przy narażeniu gryzoni na pył platynowy 30% zatrzymanej w górnych drogach oddechowych platyny wykazywało bioaktywność. Pył platyny jest zazwyczaj uwalniany do środowiska pracy podczas obróbki stopów metali oraz minerałów zawierających platynę (GESTIS 2024).

Platyna nie została sklasyfikowana jako związek zagrażający zdrowiu zgodnie z rozporządzeniem WE 1272/2008.

Obecnie ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla platyny w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 1 mg/m³. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) nie została ustalona (Rozporządzenie MRPiPS... 2018).

Amerykański Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (NIOSH) do oznaczania platyny w powietrzu zaleca stosowanie metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Stosując zalecane metody można uzyskać granicę wykrywalności platyny na poziomie 4,5 µg/l. Metoda ta polega na dodaniu odczynnika mineralizującego, tzn. kwasu azotowego(V) oraz kwasu chlorowodorowego, i podgrzewaniu do 95°C przez 15 min (NIOSH 2003). Inną metodą do oznaczania platyny w powietrzu jest metoda zaproponowana

przez Amerykańską Administrację Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (OSHA). W metodzie tej wykorzystuje się absorpcyjną spektrometrię atomową z atomizacją w płomieniu. Platyna poddawana jest mineralizacji przy użyciu wody królewskiej przygotowanej poprzez zmieszanie 82 ml stężonego kwasu chlorowodorowego z 18 ml kwasu azotowego(V), którą następnie dodaje się do filtra, na który pobrano platynę. Granica wykrywalności tej metody wynosi 2 µg/ml (OSHA 1985).

W Polsce do oznaczania platyny stosowano metodę opisaną w czasopiśmie *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*. Metoda ta polega na zatrzymaniu platyny na filtrze membranowym i mineralizacji próbki w wodzie królewskiej. Otrzymany roztwór analizuje się za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen przy długości fali 265,9 nm (Gawęda 1997).

Z powodu braku znormalizowanej metody oznaczania platyny w powietrzu na stanowiskach pracy przeprowadzono nowelizację metody opisanej w kwartalniku *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* (Gawęda 1997). W metodzie tej oznaczalność wynosiła 0,25 mg/m³, co nie spełnia aktualnych wymagań odnośnie do oznaczalności.

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania platyny w zakresie 1/10 ÷ 2 wartości NDS (co odpowiada stężeniom 0,1 ÷ 2 mg/m³) oraz wyznaczenie parametrów walidacyjnych.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu i inżynierii środowiska.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura i sprzęt

Do oznaczania platyny stosowano spektrofotometr do absorpcji atomowej firmy Thermo Electron SOLAAR M wyposażony w lampę z katodą wewnętrzną (HCL) do oznaczania platyny, z deuterową korekcją tła. Próbkę poddaje się atomizacji w płomieniu acetylen-powietrze.

Do sporządzania roztworów stosowano pipety automatyczne (Brand, Niemcy), do analiz stosowano wodę destylowaną otrzymaną z destylarki (Chemland, Polska). Do pochłaniania i badania stopnia mineralizacji stosowano filtry

membranowe wykonane z mieszaniny estrów celulozowych (MCE) o średnicy porów 0,45 µm (SKC, USA). Mineralizację filtrów przeprowadzono na płycie grzejnej (IKA, Japonia).

Odczynniki i roztwory

Podczas prac badawczych używano następujących odczynników i roztworów o czystości przynajmniej cz.d.a.: kwas azotowy(V) 65-procentowy o gęstości 1,42 g/ml (Merck, USA), kwas chlorowodorowy 30-procentowy o gęstości 1,15 g/ml (Merck, USA), roztwór wzorcowy platyny o stężeniu 1 mg/ml do absorpcji atomowej (Merck, USA).

Parametry oznaczania

W zastosowanej technice absorpcyjnej spektrometrii atomowej próbka jest atomizowana w płomieniu powietrze-acetylen. Następnie wiązka promieniowania charakterystycznego dla analizowanego metalu przechodzi przez płomień i jest mierzona absorbancja. Podczas oznaczania platyny stosuje się promieniowanie przy długości fali 266,0 nm. Wykonując analizę, wykorzystano parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie poprzez optymalizację wykonaną dla sporządzonej próbki zawierającej platynę. Zoptymalizowano wysokość, ustawienie palnika oraz przepływ paliwa.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczeń uzyskano przy zastosowaniu następujących parametrów:

- długość fali 266,0 nm
- typ lampy lampa z katodą wewnętrzną – HCL
- szerokość szczeliny 0,5 nm
- natężenie prądu lampy 15 mA
- rodzaj płomienia acetylen-powietrze
- przepływ paliwa (acetylen) 0,9 l/min
- wysokość palnika 10,22 mm.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe oznaczenie platyny z powietrza, przeprowadzono następujące badania: naniesiono po 720 µl roztworu wzorcowego platyny o stężeniu 1 mg/ml na sześć filtrów MCE

umieszczonych w oprawkach. Ponieważ tak duża objętość roztworu wzorcowego zalałaby filtr, nanoszono na filtr po 120 μl roztworu, a następnie filtr suszono w suszarce w temperaturze 60°C. Czynność tę powtarzano sześciokrotnie. Przez filtry przepuszczono 720 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min przez 6 h. Następnie filtry poddano mineralizacji za pomocą 4 ml świeżo sporządzonej wody królewskiej, którą przygotowano poprzez zmieszanie stężonego kwasu chlorowodorowego ze stężonym kwasem azotowym(V), (3: 1, v/v). Mineralizowano filtry na płycie grzejnej w temperaturze około 150°C aż do odparowania wody królewskiej prawie do sucha (około 0,5 ml). Proces był prowadzony w dygestorium. Mineralizację powtarzano aż do uzyskania klarownego roztworu. Po wystudzeniu zlewki z roztworem dodano 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/ml i wymieszano, roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 ml. Kolbę z tak otrzymanym roztworem uzupełniono do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l. W ten sam sposób przygotowano filtr zerowy, lecz z pominięciem naniesienia roztworu wzorcowego platyny.

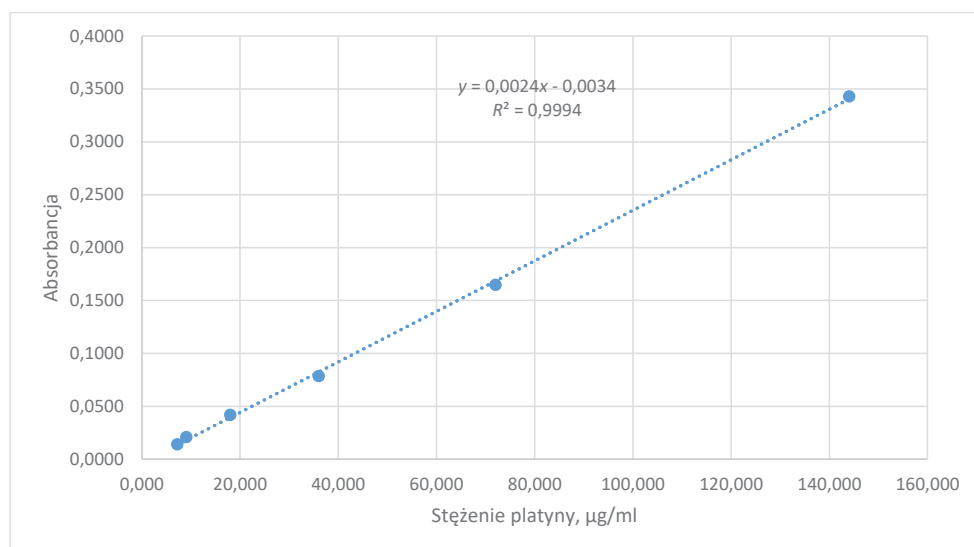
Dodatkowo przygotowano trzy roztwory porównawcze: do kolby o pojemności 10 ml dodano 720 μl roztworu wzorcowego platyny, a następnie dodano 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu

1 mol/l i uzupełniono do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l.

Tak otrzymane roztwory analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy zastosowaniu tych samych parametrów, jak przy sporządzeniu krzywej wzorcowej. Wyznaczona dla otrzymanych roztworów wydajność pochłaniania wynosiła 1,00, a zmienność wydajności pochłaniania wynosiła 0,78%.

Krzywa wzorcowa i precyzja

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej wykorzystano sześć roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach platyny: 7,20 $\mu\text{g/ml}$; 9,00 $\mu\text{g/ml}$; 18,00 $\mu\text{g/ml}$; 36,00; 72,00 $\mu\text{g/ml}$ i 144,00 $\mu\text{g/ml}$, oraz próbkę zerową sporządzoną tak samo jak roztwory wzorcowe, lecz bez dodatku platyny. Pomiary były prowadzone przy podanych powyżej parametrach. Do zerowania spektrometru wykorzystywano kwas azotowy(V) o stężeniu 0,1 mol/l. Przy wykonywaniu analizy program uśredniał po trzy odczyty absorbancji dla pomiaru każdej próbki. Sporządzono trzy serie roztworów do krzywej kalibracyjnej, których wyniki uśredniono. Otrzymano liniową funkcję o wzorze $y = 0,0024x - 0,0034$ i współczynniku korelacji $R^2 = 0,9994$. Otrzymaną krzywą kalibracji przedstawiono na rycinie 1.



Rycina 1. Krzywa wzorcowa oznaczania platyny metodą F-AAS przy długości fali 266,0 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze
Figure 1. Calibration curve for determining platinum with F-AAS method, 266.0 nm, with acetylene-air flame

Tabela 1. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych platyny metodą F-AAS przy długości fali 266,0 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze
Table 1. Precision of the calibration determinations of platinum with F-AAS method, 266.0 nm, with acetylene-air flame atomization

Badany parametr	Stężenie platyny		
	7,20 µg/ml	36,00 µg/ml	72,00 µg/ml
Średnia absorbancja (n = 8)	0,0161	0,0479	0,1755
Odchylenie standardowe	0,0004	0,0007	0,0013
Współczynnik zmienności, %	2,75	1,39	0,77

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano po osiem roztworów modelowych ($n = 8$) na trzech następujących poziomach stężenia platyny: 7,20 µg/ml; 36,00 µg/ml i 72,00 µg/ml, co odpowiada: 0,1; 0,5; 1,0 wartości NDS. Każdy pomiar przeprowadzono w takich samych warunkach jak wykonywanie oznaczeń kalibracyjnych. Wyniki badań precyzji przedstawiono w tabeli 1. Współczynnik zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynosi odpowiednio: 2,75%; 1,39% i 0,77%.

Badanie skuteczności mineralizacji

Mineralizację przeprowadzono z wykorzystaniem filtrów MCE oraz wody królewskiej. Wodę królewską przygotowano poprzez zmieszanie stężonego kwasu chlorowodorowego ze stężonym kwasem azotowym(V), (3: 1, v/v). W celu określenia współczynnika odzysku platyny z filtrów przeprowadzono pomiary dla trzech różnych poziomów stężeń platyny (sześć próbek na każdy poziom). Wodę królewską przygotowywano za każdym razem bezpośrednio przed rozpoczęciem procedury mineralizacji filtrów. Do zbadania wydajności mineralizacji filtrów w sześciu zlewkach umieszczono filtry MCE, na które naniesiono dla każdego poziomu po: 150 µl; 350 µl; 720 µl wzorcowego roztworu platyny o stężeniu 1 mg/ml. Po wyschnięciu filtrów dodawano po 4 ml wody królewskiej i ogrzewano na płycie grzejnej w temperaturze około 150°C aż do odparowania wody królewskiej prawie do sucha (około 0,5 ml). Proces był prowadzony pod dygestorium ze względu na ulatniające się toksyczne gazy. Mineralizację powtarzano aż do uzyskania klarownego roztworu. Po wystudzeniu zlewki z roztworem dodano 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/ml i wymieszano, roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 ml. Kolbę z tak otrzymanym roztworem uzupełniono do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l.

Uzyskano roztwory o następujących stężeniach platyny: 15,00 µg/ml; 35,00 µg/ml; 72,00 µg/ml. Równolegle zmineralizowano czysty filtr bez naniesionego roztworu platyny (jako ślepą próbę), której wynik był odejmowany od wyniku oznaczenia.

Dla każdego poziomu stężeń przygotowano również po trzy roztwory porównawcze. Do przygotowania roztworów porównawczych należy do kolby o pojemności 10 ml dodać taką samą objętość roztworu wzorcowego platyny, jaką nanoszono na filtry, a następnie dodać 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/l i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l.

Do wyznaczenia skuteczności mineralizacji należy analizować próbki metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, stosując takie same parametry jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Dla otrzymanych roztworów na trzech poziomach stężeń wyznaczono odzysk: 1,01; 1,00 i 0,99 oraz współczynnik zmienności odzysku: 4,36%; 1,48% i 1,45%; średni współczynnik odzysku wyniósł 1,0. Wyniki badań wydajności odzysku platyny z filtrów MCE podano w tabeli 2.

Wpływ substancji współtowarzyszących

Przeprowadzono badania w celu sprawdzenia, czy obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania platyny dla opracowanej metody oznaczania. Badania przeprowadzono dla metali, które mogą występować wraz z platyną w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające (oprócz platyny) inne pierwiastki w nadmiarze. Metale, które wytypowano jako współtowarzyszące, są metalami występującymi z platyną w rudach (Bielański 2005).

Na podstawie wyników badań ustalono, że nadmiar pierwiastków: As, Cu, Pb i Ni w stężeniach do 50 µg/ml nie wpływa na wynik oznaczania platyny z wykorzystaniem opracowanej metody.

Tabela 2. Wydajność odzysku platyny z filtrów MCE
Table 2. Efficiency of platinum recovery from MCE filters

Numer próbki	Średnia absorbancja roztworów po odzysku	Średnia absorbancja roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia absorbancja roztworów po odzysku	Średnia absorbancja roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia absorbancja roztworów po odzysku	Średnia absorbancja roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
	stężenie 0,25 NDS			stężenie 0,5 NDS			stężenie 1 NDS					
1	0,0390	0,0384	1,02	1,01	0,0899	0,0881	1,02	1,00	0,1639	0,1682	0,97	0,99
2	0,0374		0,97		0,0879		1,00		0,1682		1,00	
3	0,0396		1,03		0,0879		1,00		0,1674		1,00	
4	0,0402		1,05		0,0858		0,97		0,1656		0,98	
5	0,0357		0,93		0,0877		1,00		0,1639		0,97	
6	0,0397		1,03		0,0877		1,00		0,1698		1,01	
Średnia absorbancja				0,0390	średnia absorbancja			0,0880	średnia powierzchnia pików			0,1660
Odchylenie standardowe, S				0,0017	odchylenie standardowe, S			0,0013	odchylenie standardowe, S			0,0024
Współczynnik zmienności, v, %				4,36	współczynnik zmienności, v, %			1,48	współczynnik zmienności, v, %			1,45

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego metody

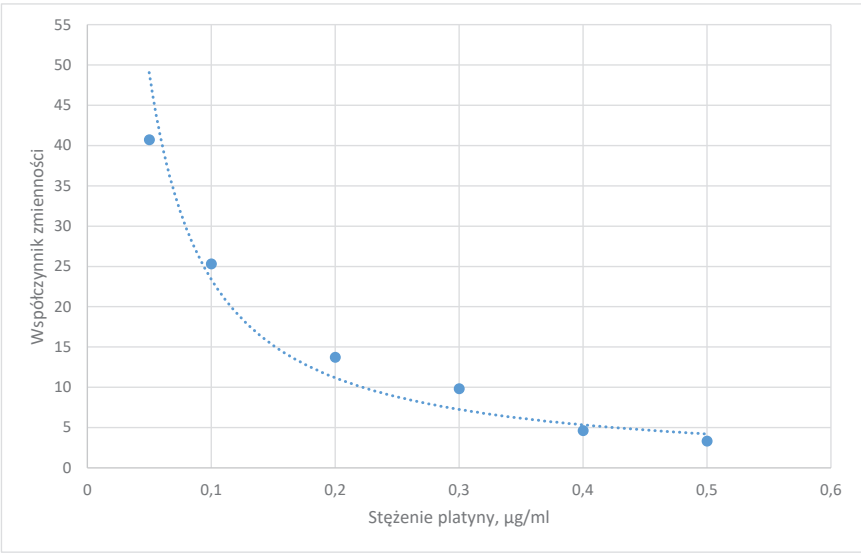
W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego (LOQ) wykreślono zależności współczynnika zmienności CV dla dziesięciu pomiarów dla danego stężenia w próbce od stężenia platyny w próbce, następnie na podstawie metody graficznej określono LOQ na poziomie 5% współczynnika zmienności (ryc. 2), (Konieczka 2004).

Do wyznaczenia granicy oznaczania wykorzystano próbki o stężeniach platyny: 0,05 µg/ml; 0,10 µg/ml; 0,20 µg/ml; 0,30 µg/ml; 0,40 µg/ml i 0,50 µg/ml. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięć pomiarów absorbancji. Wyznaczone współczynniki zmienności wynosiły kolejno: 40,7%; 25,3%; 13,7%; 9,8%; 4,6% i 3,3%.

Granica oznaczalności (LOQ) wynosi 0,42 µg/ml. Do obliczenia granicy wykrywalności (LOD) wykorzystano następujący wzór: $LOQ = 3 \cdot LOD$, wartość ta wyniosła 0,14 µg/ml.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482. Do oznaczania platyny wykorzystano spektrometr do absorpcji atomowej firmy Thermo Electron Corporation, model SOLAAR M. Zastosowano także lampę z katodą wnątkową do oznaczania platyny firmy Thermo Electron Corporation. Uzyskane dane kalibracyjne przedstawiono w tabeli 3.



Rycina 2. Wykres zależności współczynnika zmienności sygnału od stężenia platyny. Metoda F-AAS, długość fali 266,0 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze

Figure 2. Dependence of coefficient of variation of the signal on platinum concentration with F-AAS method, 266.0 nm, with acetylene-air flame

Tabela 3. Parametry walidacyjne metody oznaczania platyny

Table 3. Validation parameters of the method for determining platinum

Parametr	Wyznaczona wartość
Zakres pomiarowy metody	0,1 ÷ 2 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	720 l
Zakres krzywej wzorcowej	7,20 ÷ 144,00 µg/ml
Granica wykrywalności	0,14 µg/ml
Granica oznaczalności	0,42 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,33%
Względna niepewność całkowita	11,65%
Niepewność rozszerzona	23,30%

PODSUMOWANIE

Znowelizowano obowiązującą do tej pory metodę opisaną w czasopiśmie *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* pod względem oznaczania platyny w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej (Gawęda 1997). Zakres znowelizowanej metody oznaczania

wynosi 0,1 ÷ 2 mg/m³, co odpowiada zakresowi 1/10 ÷ 2 obowiązującej wartości NDS.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze MCE aerozolu platyny obecnego na stanowiskach pracy. Po mineralizacji filtra oznacza się ilościowo platynę z użyciem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze przy długości fali 266,0 nm.

Metoda spełnia wymagania zawarte w normie PN-EN 482 i ma dobrą precyzję oznaczeń. Metoda może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy przy oznaczaniu zawartości platyny metalicznej w powietrzu w środowisku pracy.

PIŚMIENNICTWO

Bieleński A. (2005). Podstawy chemii nieorganicznej 2. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.

ChemPył (2024). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. CIOP-PIB, Warszawa, <https://www.ciop.pl/chem-pyl> [dostęp: 12.06.2024].

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2020/0262 zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy (2020/0262/COD).

Gawęda E. (1997). Platyna. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 17, 109–112.

GESTIS (2024). GESTIS Substance database. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety and Health.

Konieczka P. (2004). Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych. Gdańsk, CEEAM Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.

Lee J.D. (1997). Zwięzła chemia nieorganiczna. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003). Elements by ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion). Method 7303. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

Opracowaną metodę oznaczania platyny zamieszczono w załączniku w formie procedury analitycznej.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1985). Method No ID-121. Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (atomic absorption), (sampling and analytical method, revised February 2002). Organic Methods Evaluation Branch. OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah.

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.

PubChem (2024). Platinum, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Platinum> [dostęp: 12.06.2024].

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające (w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego) rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Dz. Urz. UE L/115/1 z 4.05.2018 r.

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 ze zm.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA PLATYNY W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania platyny metalicznej (numer CAS: 7440-06-4) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie platyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisywanych w procedurze, wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

2. Powołania normatywne

PN-EN 481 Atmosfera miejsca pracy – Określenie składu ziarnowego dla pomiaru cząstek zawieszonych w powietrzu.

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

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy (umieszczony w próbniku) po to, by osadził się na nim aerozol platyny. Filtr mineralizuje się w wodzie królewskiej, a następnie sporządza się roztwór w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Platynę oznacza się metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Czystość szkła

W analizie używano wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemianowego lub z polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu

azotowego(V) o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ i wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się stężonych kwasów nieorganicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki i roztwory

Należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści procedury – wodą.

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Acetylen rozpuszczony

Acetylen rozpuszczony o czystości zalecanej do spektrometru absorpcji atomowej.

5.2. Kwas azotowy(V)

Kwas azotowy(V), stężony, o ułamku masowym 65%, o gęstości $1,42 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas chlorowodorowy

Kwas chlorowodorowy, stężony, o stężeniu 30%, o gęstości $1,15 \text{ g/ml}$.

5.4. Kwas azotowy(V)

Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3)$ równym $0,1 \text{ mol/l}$.

5.5. Kwas azotowy(V)

Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3)$ równym 1 mol/l .

5.6. Roztwór wzorcowy platyny

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

5.7. Roztwory wzorcowe robocze platyny

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: $0,072 \text{ ml}$; $0,090 \text{ ml}$; $0,180 \text{ ml}$;

0,360 ml; 0,720 ml; 1,440 ml roztworu wzorcowego platyny wg punktu 5.6, dodać 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/l wg punktu 5.5, następnie uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l wg punktu 5.4 i wymieszać. Zawartość platyny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 7,20 µg; 9,00 µg; 18,00 µg; 36,00 µg; 72,00 µg; 144,00 µg.

5.8. Woda królewska

Do kolby miarowej o pojemności 50 ml odmierzyć 37,5 ml kwasu chlorowodorowego wg punktu 5.3 oraz 12,5 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2, dokładnie wymieszać.

5.9. Filtry

Filtry z mieszaniny estrów celulozy (MCE) o średnicy porów 0,80 µm.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.2. Próbniki

Dostępne w handlu i stosowane zgodnie z instrukcją producenta próbniaki umożliwiające pobranie powietrza wg rozdziału 7.

6.3. Spektrometr

Spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania platyny.

6.4. Płyta grzewcza

Płyta grzewcza z termoregulacją umożliwiającą utrzymywanie na powierzchni temperatury 150°C.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przez próbnik wg punktu 6.2 z filtrami MCE wg punktu 5.9 przepuścić badane powietrze np. 720 l ze stałym strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta próbnika (np. 2 l/min).

Pobrane próbki powietrza (zabezpieczone w celu uniknięcia przypadkowego zanieczyszczenia filtra) przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość przez tydzień.

8. Warunki pracy spektrometru

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

- | | |
|------------------------------|----------|
| – długość fali | 266,0 nm |
| – płomień powietrze-acetylen | ubogi. |

Pozostałe parametry pracy spektrometru, jak: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), należy określić indywidualnie dla danego modelu spektrometru.

9. Sporządzenie krzywej wzorcowania

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych platyny i próbki zerowej wg punktu 5.7, przyjmując ustalone wg rozdziału 8 warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcowania sporządzić z wykorzystaniem funkcji wzorcowania spektrometru i komputerowego zbierania danych analitycznych zgodnie z instrukcją użytkownika. Krzywą wzorcowania należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania platyny.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

W celu wyznaczenia wydajności mineralizacji należy nanieść po 175 µl roztworu wzorcowego platyny wg punktu 5.6 na sześć filtrów wg punktu 5.9 umieszczonych w zlewkach i pozostawić do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodać po 4 ml wody królewskiej wg punktu 5.8 i ogrzewać na płycie grzejnej wg punktu 6.4 w temperaturze około 150°C do prawie całkowitego odparowania roztworu. W przypadku gdy roztwór nie jest klarowny, powtarzać mineralizację aż do uzyskania klarownego roztworu po mineralizacji. Po ostygnięciu roztworu dodać po 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/l wg punktu 5.5 i pozostawić na 30 min do wystygnięcia. Następnie całość przenieść ilościowo do kolby o pojemności 10 ml, przemyć pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4 i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4.

W taki sam sposób wykonać roztwór kontrolny z czystego filtra z pominięciem nanoszenia 175 µl roztworu wzorcowego platyny wg punktu 5.6. Należy przygotować trzy roztwory porównawcze poprzez odmierzenie do kolb o pojemności 10 ml po 175 µl roztworu wzorcowego platyny wg punktu 5.6 i 5 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.5, uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4. Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji przygotowanych roztworów, przyjmując warunki pracy spektrometru wg rozdziału 8. Do zerowania spektrometru używać kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Współczynnik wydajności mineralizacji platyny (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

$$w_m = \frac{C_m - C_0}{C_p}$$

w którym:

- C_m – stężenie platyny w roztworach do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,
- C_0 – stężenie platyny w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,
- C_p – stężenie platyny w roztworach porównawczych, w mikrogramach na mililitr.

11. Wykonanie oznaczenia

Filtr wg punktu 5.9, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 4 ml wody królewskiej wg punktu 5.8 i ogrzewać na płycie grzejnej wg punktu 6.4 w temperaturze około 150°C do prawie całkowitego odparowania roztworu. W przypadku gdy roztwór nie jest klarowny, powtarzać mineralizację aż do uzyskania klarownego roztworu po mineralizacji. Po ostygnięciu roztworu dodać 5 ml kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 mol/l wg punktu 5.5 i pozostawić na 30 min. Następnie całość przenieść ilościowo do kolby o pojemności 10 ml, przemyć pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4 i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4. Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra. W ten sam sposób jak roztwór do badania przygotować roztwór do próby ślepej. Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do

badania oraz roztworu próby ślepej. Pomiar należy wykonać w takich samych warunkach jak pomiary krzywej wzorcowania wg rozdziału 9. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Stężenie platyny w roztworze do badania i roztworze do próby ślepej (odczytane z krzywej wzorcowania) podawane jest automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie platyny w roztworze do badania przekroczy zakres krzywej wzorcowania roztwór należy rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu, odczytać stężenie platyny, a krotność rozcieńczenia roztworu uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg rozdziału 12.

12. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie (X) platyny w badanym powietrzu należy obliczyć na podstawie wzoru, otrzymując jednostkę miligramów na metr sześcienny:

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

w którym:

- C – stężenie platyny w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- C_0 – stężenie platyny w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- w_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji.

Jeżeli tak stanowią przepisy krajowe, wynik oznaczania stężenia substancji, w miligramach na metr sześcienny, sprowadzić do określonych warunków odniesienia (np. 20°C i 101,3 kPa).

