

Ołów i jego związki nieorganiczne – metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Lead 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 7439-92-1

Słowa kluczowe: ołów i jego związki nieorganiczne, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe.

Keywords: lead, lead inorganic compounds, method for the determination, atomic absorption spectrometry, occupational exposure.

Streszczenie

Ołów jest miękkim i plastycznym metalem barwy niebieskoszarej. W przemyśle jest stosowany jako składnik wielu stopów. Ołów jest używany do produkcji: płyt akumulatorowych, kabli oraz ekranów zabezpieczających przed promieniowaniem jonizującym.

Ołów i jego związki są silnie trujące. Zatrucie ołowiem powoduje uszkodzenie: układu nerwowego i krwiotwórczego, krążenia i nerek. Kuluje się głównie w kościach. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki i na rozrodczość.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ołowiu i jego związków nieorganicznych, w przeliczeniu na Pb dla frakcji wdychalnej, została ustalona na poziomie 0,05 mg/m³.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania stężeń ołowiu i jego związków nieorganicznych (występujących we frakcji wdychalnej) w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

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

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Opracowana metoda polega na: pobraniu ołowiu i jego związków nieorganicznych (zawartych w powietrzu we frakcji wdychalnej aerozolu) na filtr membranowy, mineralizacji filtra z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i ditlenku diwodoru oraz oznaczaniu ołowiu w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze (F-AAS).

Metoda umożliwia oznaczenie ołowiu i jego związków nieorganicznych w zakresie stężeń 0,25 ÷ 10,00 µg/ml. Uzyskana krzywa kalibracyjna ołowiu charakteryzuje się wysoką wartością współczynnika korelacji ($R = 1,0000$).

Granica wykrywalności (LOD) wynosi 0,02 µg/ml, natomiast granica oznaczalności (LOQ) – 0,07 µg/ml. Wyznaczony współczynnik odzysku wynosi 0,99.

Opracowana metoda pozwala na oznaczanie stężenia ołowiu i jego związków nieorganicznych zawartych w powietrzu (we frakcji wdychalnej) na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,0035 ÷ 0,139 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 720 l), co stanowi 0,07 ÷ 2,8 wartości NDS oraz 0,0052 ÷ 0,208 mg/m³ (dla mniejszej próbki powietrza wynoszącej 480 l), co stanowi 0,10 ÷ 4,2 wartości NDS. Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Metoda oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Lead is a soft, flexible and grey metal. In industry, it is used as an ingredient of many alloys, jacketing cables, screens protecting against ionizing radiation and battery plates. Lead and its compounds are highly toxic. Lead can cause damage to the nervous, hematopoietic and circulatory systems, and kidneys. It accumulates in bones. It can cause harm to an unborn child and is reproductive. The exposure limit values for lead and its inorganic compounds in the working environment, based on Pb for inhalable fraction, are NDS 0.05 mg/m³.

The aim of this study was to develop a method for determining concentrations of lead and its inorganic compounds (in inhalable fraction) in workplace air in the range from 1/10 to 2 NDS values in accordance with the requirements of Standard No. EN 482.

This method involves collecting lead and its inorganic compounds (contained in air in the inhalable fraction of aerosol) on a membrane filter, filter mineralization with concentrated nitric acid and dihydrogen dioxide, and determining lead in

a solution prepared for analysis with flame atomic absorption spectrometry with atomization in air-acetylene flame (F-AAS).

This method enables determination of lead in the concentration range 0.25–10.00 µg/ml. The obtained calibration curve has a high correlation coefficient ($R^2 = 1.0000$). The detection limit for lead (LOD) is 0.02 µg/ml and the limit of quantification (LOQ) is 0.07 µg/ml. Determined coefficient of recovery is 0.99.

The developed method enables determination of concentrations of lead and its inorganic compounds in the inhalable fraction in workplace air in the concentration range 0.0035–0.139 mg/m³ (for a 720-L air sample), which represents 0.07–2.8 of NDS and 0.0052–0.208 mg/m³ (for a smaller air sample of 480-L), which represents 0.10–4.2 of NDS. The method is accurate, precise and it meets the requirements of Standard No. EN 482 for procedures for determining chemical agents. The method of determining lead and its inorganic compounds has been recorded as an analytical procedure (appendix).

WPROWADZENIE

Ołów należy do grupy 14. (grupy IV głównej – węglowce) i 6. okresu układu okresowego. Liczba atomowa ołowiu wynosi 82, natomiast masa atomowa – 207,2. Ołów występuje w postaci mieszaniny czterech trwałych izotopów: ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb,

²⁰⁷Pb i ²⁰⁸Pb. Temperatura topnienia ołowiu wynosi 237,5 °C, a temperatura wrzenia 1744 °C. Gęstość tego pierwiastka wynosi 11,34 g/cm³.

Ołów jest miękkim i plastycznym metalem barwy niebieskoszarej. Na powietrzu utlenia

się i pokrywa szarym nalotem tlenków (Encyklopedia... 1993). W związkach chemicznych występuje najczęściej na +II, rzadziej na +IV stopniu utlenienia. Związki ołowiu (II), np. tlenek ołowiu (PbO) i dichlorek ołowiu (PbCl₂) są trwalsze niż związki ołowiu (IV). Dytlenek ołowiu (IV), (PbO₂) jest silnym środkiem utleniającym. Ołów w podwyższonej temperaturze z tlenem tworzy żółty tlenek (PbO) lub czerwony tetratlenek (Pb₃O₄) – minię. Pod wpływem wody pasuje się, tworząc warstwę wodorotlenku lub zasadowego węglanu ołowiu. Jest odporny na działanie rozcieńczonego kwasu solnego i siarkowego. W kwasach o własnościach utleniających (azotowym i siarkowym) ołów rozpuszcza się na gorąco.

Ołów tworzy stopy z takimi metalami, jak np.: cyna (Sn), miedź (Cu), antymon (Sb), kadm (Cd). W normie PN-EN 12659: 2002 opisano wymagania dotyczące ołowiu i jego stopów, tj.: sposób oznaczania, skład chemiczny, pobieranie próbek i analizę chemiczną, cechowanie, etykietowanie. Stopy ołowiu z domieszką antymonu i cyny są stosowane na powłoki do kabli, do produkcji akumulatorów i śrutu oraz jako stopy drukarskie. Stopy z antymonem znalazły zastosowanie do wyrobu: aparatury chemicznej, pomp tłoczących kwasy, anod do galwanizacji. Stopy z antymonem z domieszką arsenu i berylu są stosowane do budowy akumulatorów. Ołów ma również wiele innych zastosowań, m.in. do produkcji blachy ołowianej i uszczelki (szczególnie w ochronie radiologicznej, ponieważ wykazuje dużą zdolność pochłaniania promieniowania) oraz do produkcji kwasu siarkowego (Soloniewicz 1989).

Ołów działa szkodliwie na zdrowie człowieka. Najbardziej uszkadza: obwodowy i ośrodkowy układ nerwowy oraz nerki, wywołuje również niedokrwistość – głównie wskutek hamowania syntezy hemoglobiny krwinek czerwonych. Ołów kumuluje się głównie w kościach. Działa szkodliwie na drogi oddechowe.

Objawy zatrucia ostrego mogą wystąpić po kilkudniowym narażeniu na bardzo duże stężenie ołowiu i jego związków w powietrzu lub w wyniku przewlekłego narażenia na ołów o stężeniu przekraczającym dopuszczalne normatywy higieniczne. Występują wtedy gwałtowne bóle brzucha (kolka brzuszna), może także wystąpić podwyższenie ciśnienia tętniczego krwi. Objawami zatrucia przewlekłego jest niedokrwistość niedobarwliwa oraz zmiany w nerwach obwodowych – głównie kończyn. W ciężkich i przewlekłych zatruciach ołowiem występuje niedowład kończyn (zwłaszcza rąk) oraz objawy uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego (encefalopatia ołowicza). Ołów może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Przy narażeniu na ołów występuje ryzyko upośledzenia płodności. Międzynarodowa Agencja do Badań nad Rakiem (IARC) w roku 2006 zaklasyfikowała ołów i jego związki nieorganiczne do grupy 2.A (substancji prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi), (Jakubowski 2014).

Według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP), ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi, ołów został sklasyfikowany jako substancja: działająca szkodliwie na rozrodczość (kategoria zagrożenia 1.A), wykazująca toksyczność ostrą przy wdychaniu (kategoria zagrożenia 4.), wykazująca toksyczność ostrą drogą pokarmową (kategoria zagrożenia 4.), działająca toksycznie na narządy docelowe przy narażeniu powtarzanym (kategoria zagrożenia 2.), stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie ostre (kategoria zagrożenia 1.), stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie przewlekłe (kategoria zagrożenia 1.).

Ołów ma przypisane następujące zwroty zagrożenia (CHEMPYL 2015):

- H360Df: może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność
- H302: działa szkodliwie po połknięciu

- H373: może spowodować uszkodzenie narządów
- H410: działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe zmiany.

Obowiązująca wartość normatywu higienicznego dla ołowiu i jego związków nieorganicznych, z wyjątkiem arsenianu(V) ołowiu(II) i chromianu(VI) ołowiu(II), w przeliczeniu na Pb – frakcja wdychalna, podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy wynosi $0,05 \text{ mg/m}^3$ (DzU 2014, poz. 817).

Sposób oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego jest zawarty w dwóch znormalizowanych metodach:

- PN-Z-04139.04: 1989 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości ołowiu i jego związków. Oznaczanie ołowiu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej
- PN-ISO 8518: 1994 Powietrze na stanowiskach pracy. Oznaczanie pyłów ołowiu i jego związków. Metoda płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Norma PN-Z-04139.04: 1989 pozwala na oznaczanie najmniejszych stężeń ołowiu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy (również na mniejszym niż na wymaganym poziomie – 1/5 wartości NDS). W normie tej zastosowano do pobierania próbki powietrza zestaw filtrów czystych i najodownych (o wielkości porów $1,5 \mu\text{m}$) oraz pobieranie próbki powietrza 450 l przy przepływie 15 l/min. Opisana w cytowanej normie metoda nie uwzględnia pobierania próbek z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej, co uniemożliwia pobranie frakcji wdychalnej aerozolu.

Norma PN-ISO 8518:1994 jest tłumaczeniem normy ISO 8518:1990(E) Workplace air – Determination of particulate lead and lead compounds

– Flame atomic absorption spectrometric method.

Norma ta jest przeznaczona do oznaczania stężeń ołowiu $10 \div 200 \mu\text{g}$ w próbce, a zakres stężeń ołowiu w powietrzu jest zależny od sposobu pobierania próbek powietrza stosowanego przez użytkownika normy (stacjonarny lub dozymetrii indywidualnej). Wymieniony zakres analityczny ołowiu w próbce pozwala na oznaczanie ołowiu i jego związków w powietrzu w zakresie $0,0138 \div 0,278 \text{ mg/m}^3$ dla objętości powietrza 720 l i $0,0208 \div 0,416 \text{ mg/m}^3$ dla objętości powietrza 480 l. Norma ta została zakwalifikowana do wycofania, ponieważ powstała norma ISO 8518:2001, która zastąpiła normę z 1994 r.

W dostępnej literaturze metody dotyczące oznaczania ołowiu i jego związków na potrzeby analizy powietrza na stanowiskach pracy wykorzystują metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z techniką płomieniową atomizacji (F-AAS). Przy użyciu atomizacji próbki w płomieniu acetylen-powietrze jest możliwe uzyskanie granicy oznaczania ilościowego (LOQ) na poziomie $0,0018 \text{ mg/m}^3$ (dla 480 l pobranego powietrza), (ISO 8518:2001; MDHS 6/3 1998; NIOSH 1994a). W przypadku metody umożliwiającej oznaczanie wielu pierwiastków w powietrzu na stanowiskach pracy (OSHA), granica oznaczania ołowiu (LOQ) wynosiła $0,0026 \text{ mg/m}^3$ (dla 480 l pobranego powietrza), (OSHA 2006).

Zastosowanie elektrotermicznej atomizacji w metodzie AAS pozwala na uzyskanie dużo mniejszej granicy oznaczania ilościowego – na poziomie $0,00014 \text{ mg/m}^3$ (dla pobieranej próbki powietrza 480 l), (NIOSH 1994b).

Do oznaczania ołowiu w powietrzu na stanowiskach pracy wykorzystuje się również metodę spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP – AES), która pozwala na uzyskanie granicy oznaczania ilościowego ołowiu (w zależności od sposobu przygotowania próbki) na poziomie: $0,00043$; $0,0036$ lub $0,0017 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości pobranego powietrza 480l), (ISO 15202: 2000; 2001; 2004; NIOSH 2003a; 2003b; 2003c).

Analizując różne metody stosowane do mineralizacji próbek powietrza (pochodzących ze stanowisk pracy) pobranych na filtry stwierdzono, że w oznaczeniach ołowiu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej zarówno z atomizacją w płomieniu (F-AAS), jak i z wykorzystaniem elektrotermicznej atomizacji (ET-AAS), mineralizację przeprowadza się w temperaturze 140 °C z użyciem stężonego kwasu azotowego z dodatkiem ditlenku diwodoru (MDHS 6/3:1998; NIOSH 1994a; 1994b). W metodzie F-AAS dotyczącej oznaczania wielu pierwiastków, a wśród nich i ołowiu (OSHA 2006), użyto do mineralizacji jedynie kwasu azotowego. Jeżeli do oznaczania ołowiu stosowano metodę ICP-AES próbkę najczęściej mineralizowano z wykorzystaniem kwasu azotowego i nadchlorowego lub wręcz z zastosowaniem wody królewskiej (HCl i HNO₃), (NIOSH 2003a; 2003b; 2003c).

W artykule przedstawiono metodę oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. W celu oznaczania najmniejszej ilości ołowiu i jego związków nieorganicznych

w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie 0,005 mg/m³ zastosowano metodę AAS z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen, pozwalającą na oznaczanie małych stężeń ołowiu w próbce (LOD – dla długości fali 217,0 nm wynosi 0,01 µg/ml), (Price 1983). Zgodnie z opracowaną metodą powietrze stanowisk pracy zanieczyszczone ołowiem i jego związkami nieorganicznymi przepuszcza się przez filtr membranowy w celu wyodrębnienia z powietrza frakcji wdychalnej aerozolu. Uzyskaną próbkę mineralizuje się z użyciem stężonego kwasu azotowego i ditlenku diwodoru, sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym zawierający bufor spektralny i oznacza ołów w otrzymanym roztworze przy długości fali 283,3 nm.

Opracowana metoda zastąpi metodę oznaczania podaną w normie PN-Z-04139.04: 1989, pozwalającą na oznaczenie najmniejszej ilości ołowiu w powietrzu stanowisk pracy na poziomie 0,01 mg/m³.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

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

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 PZH TL 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 sposób mineralizacji i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów nitrocelulozowych membranowych Pragopor 4 o średnicy porów 0,85 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.:

- ditlenek diwodoru, roztwór 30-procentowy (m/m)
- kwas azotowy, stężony 65-procentowy ($\rho = 1,38 \text{ g/ml}$), suprapur (Merck)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 10\%$ (v/v)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- ołów, roztwór wzorcowy podstawowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM)
- ołów, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu $50 \text{ }\mu\text{g/ml}$, przygotowany w następujący sposób: do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzone 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełniono do kreski roztworem kwasu azotowego $0,1 \text{ mol/l}$
- roztwory wzorcowe robocze ołowiu o stężeniach: $0,25$; $0,50$; $1,00$; $2,50$; $5,00$; $7,50$ i $10,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu około 10-procentowym (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: $26,8 \text{ g LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w $73,2 \text{ ml}$ roztworu kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A zgodnie z wymaganiami zawartymi 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 (o długości palnika 5 cm), który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka. Według przyjętej metody oznaczanie ołowiu prowadzono przy długości fali $283,3 \text{ nm}$ z wykorzystaniem 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 ołowiu w przygotowanych roztworach uzyskano przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrofotometru:

- lampa z katodą wnątkową (HDL) do oznaczania ołowiu

- deuterowa korekcja tła
- długość fali $283,3 \text{ nm}$
- natężenie prądu lampy 7 mA
- szerokość szczeliny $0,5 \text{ mm}$
- wysokość palnika $7,8 \text{ mm}$
- strumień objętości acetyleny $1,1 \text{ l/min}$
- strumień objętości powietrza 5 l/min .

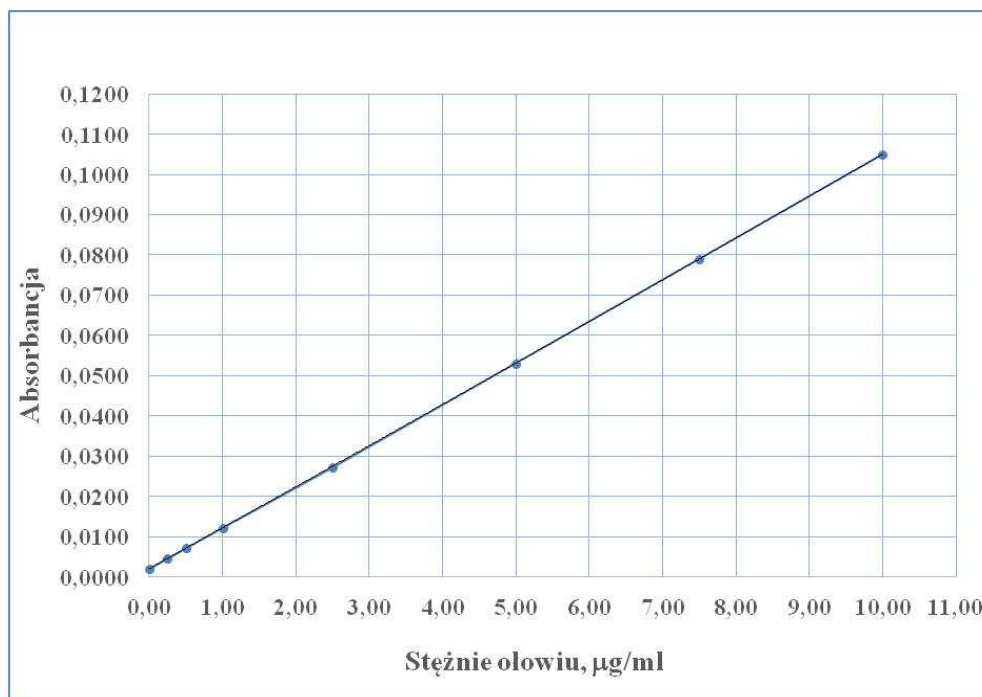
Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczeń

Bezpośrednio przed wykonaniem analizy dokonuje się wzorcowania aparatu z użyciem roztworów wzorcowych ołowiu (skala wzorców). Do wzorcowania aparatu użyto siedmiu roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach ołowiu: $0,25$; $0,50$; $1,00$; $2,50$; $5,00$; $7,50$ i $10,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$, zawierających ponadto lantan (La) o stężeniu 1-procentowym oraz próbki zerowej nie zawierającej ołowiu, sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce.

Analizy były wykonywane w wymienionych wcześniej warunkach pracy spektrofotometru.

Dla każdego roztworu wzorcowego wykonywano po trzy odczyty absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Uzyskana krzywa wzorcowa charakteryzuje się wysokim współczynnikiem korelacji ($R = 1,0000$).

Stężenie charakterystyczne oznaczania ołowiu wyniosło 0,43 $\mu\text{g/ml}$. Krzywą wzorcową ołowiu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywa wzorcowa oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych metodą F-AAS z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze

W celu dokonania oceny powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu ołowiu, dla siedmiu poziomów stężenia ołowiu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 7,5 i 10,0 $\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wyniki dla poszczególnych poziomów stężeń wykazywały dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV wynosił odpowiednio: 2,67; 2,31; 1,12; 1,00; 0,44; 0,55 i 0,61%.

W celu dokonania oceny dokładności metody i powtarzalności wyników wykonano oznaczenia ołowiu w roztworach modelowych. Przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu ołowiu, dla pięciu poziomów stężenia ołowiu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,40; 0,80; 2,00; 6,00 i 8,00 $\mu\text{g/ml}$, zawierających

podobnie jak wzorce – lantan i rozcieńczony kwas azotowy. Współczynniki zmienności CV dla poszczególnych poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 2,48; 1,36; 1,01; 0,33 i 0,55%. Średni błąd względny dla oznaczanych stężeń wynosił odpowiednio: 1,97; 1,10; 0,82; 0,25 i 0,43%.

Zakres pomiarowy oznaczania ołowiu 0,25 ÷ 10,0 $\mu\text{g/ml}$ odpowiada zakresowi stężeń ołowiu i jego związków nieorganicznych w powietrzu w przeliczeniu na ołów 0,0035 ÷ 0,139 mg/m^3 (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l) i zakresowi 0,0052 ÷ 0,208 mg/m^3 (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml i objętości próbki powietrza – 480 l), co w odniesieniu do wartości NDS pozwala na

oznaczanie ołowiu i jego związków odpowiednio w zakresie $0,07 \div 2,8$ i $0,10 \div 4,2$ tej wartości. Zakres pomiarowy metody pozwala na wykonywanie pomiarów z wykorzystaniem dozymetrii indywidualnej (PN-Z-04008-7/Az1:2004).

Zmianę zakresu oznaczania ołowiu i jego związków w powietrzu umożliwia rozcieńczenie roztworu badanej próbki. Roztwory rozcieńczone należy sporządzić, stosując odpowiedni do rozcieńczenia dodatek lantanu, a współczynnik rozcieńczenia należy uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania. Precyzję rozcieńczania należy uwzględnić przy wyznaczaniu niepewności metody.

Badanie skuteczności mineralizacji

W celu określenia skuteczności mineralizacji ołowiu i jego związków nieorganicznych osadzonych na filtrze i wyznaczenia współczynnika odzysku, przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 50; 125 i 250 μl roztworu wzorcowego podstawowego ołowiu o stężeniu 1 mg/ml i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 3 ml stężonego kwasu azotowego oraz 1 ml ditlenku diwodoru i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C w celu odparowania kwasu prawie do sucha. Operację powtarzano dwukrotnie. Następnie do zlewek dodawano po 1 ml roztworu kwasu azotowego stężonego i pozostawiano na około 30 min. Zawartość zlewek przenoszono ilościowo $5 \div 6$ porcjami wody do kolb pomiarowych o pojemności 25 ml, stosując dodatek lantanu o stężeniu końcowym 1% w próbce, uzupełniając następnie zawartość kolb do kreski wodą. Uzyskano roztwory ołowiu o stężeniach z zakresu krzywej wzorcowej: 2,00; 5,00; 10,00 $\mu\text{g/ml}$, które analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem

powietrze-acetylen, w ustalonych wcześniej warunkach pracy aparatu.

Mierzono stężenie ołowiu w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym jednocześnie z czystego filtra po mineralizacji – roztwór kontrolny. Wartość stężenia roztworu kontrolnego odejmowano od wyniku oznaczenia. Roztwory porównawcze do badania skuteczności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 25 ml takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego ołowiu, jakie nanoszono na filtry. Następnie próbkę przygotowywano w identyczny sposób jak roztwory do badania skuteczności mineralizacji. Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badań skuteczności mineralizacji nieorganicznych związków ołowiu naniesionych na filtry zamieszczono w tabeli 1. Zastosowanie podanego wcześniej sposobu mineralizacji i przygotowania próbki do oznaczania pozwala na uzyskanie bardzo dobrych współczynników odzysku. Dla trzech poziomów stężeń ołowiu: 2,00; 5,00; i 10,00 $\mu\text{g/ml}$ wyznaczone współczynniki odzysku wynosiły odpowiednio: 0,99; 0,99 i 1,00, a wskaźniki zmienności *CV* wynosiły odpowiednio: 1,34; 1,15 i 0,90%. Średni współczynnik odzysku wynosił 0,99.

Tabela 1.

Badania skuteczności mineralizacji związków nieorganicznych ołowiu naniesionych na filtry membranowe

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie <i>c</i> , µg/ml	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie <i>c</i> , µg/ml	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie <i>c</i> , µg/ml	Współczynnik odzysku
	<i>c</i> , µg/ml	<i>CV</i> , %				<i>c</i> , µg/ml	<i>CV</i> , %				<i>c</i> , µg/ml	<i>CV</i> , %		
1A	1,92	0,6	1,90	0,97	2A	4,92	0,8	4,89	1,01	3A	10,08	0,3	9,99	1,00
1B	1,89	0,9			2B	4,88	0,3			3B	9,91	0,2		
1C	1,90	0,4			2C	4,88	0,6			3C	9,98	0,4		
1a	1,84	0,8			2a	4,92	0,9			3a	10,02	0,7		
1b	1,91	0,5			2b	4,81	0,4			3b	10,12	0,8		
1c	1,88	0,9	0,99	2c	4,80	0,3	1,00	3c	9,88	0,2	0,99			
1d	1,87	1,0	0,98	2d	4,88	0,8	0,98	3d	10,03	0,6	1,00			
1e	1,88	0,4	0,99	2e	4,91	0,7	0,98	3e	9,95	0,5	1,00			
Średnia wartość współczynnika odzysku				0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku				0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku				1,00
Odchylenie standardowe, <i>SD</i>				0,01	Odchylenie standardowe, <i>SD</i>				0,01	Odchylenie standardowe, <i>SD</i>				0,01
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, <i>CV</i> , %				1,34	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, <i>CV</i> , %				1,15	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, <i>CV</i> , %				0,90

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach ołowiu: 0,00; 0,05; 0,10; 0,25 $\mu\text{g/ml}$. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Wyznaczony współczynnik zmienności wynosił odpowiednio: 8,28; 5,95; 2,48 i 1,64%. Na podstawie zależności CV od absorbancji wyznaczono (na poziomie CV 5%) stężenie ołowiu 0,07 $\mu\text{g/ml}$ jako granicę oznaczania ilościowego (LOQ) w opracowanej metodzie. Granica wykrywalności ołowiu (LOD) wyniosła 0,02 $\mu\text{g/ml}$.

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie, czy w przyjętych warunkach

obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania ołowiu. Badania przeprowadzono dla tych czynników, które jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania mogą występować wraz z ołowiem w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające, oprócz ołowiu, inne pierwiastki w nadmiarze w stosunku do ołowiu oraz lantan o stężeniu 1% (w badanej próbce).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że 20-krotny nadmiar pierwiastków: Sn, Sb, Zn, As, Cu, Ni, Cd w badanej próbce, zawierającej ponadto bufor spektralny – lantan, nie wpływa na wynik oznaczania ołowiu zastosowaną metodą.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcji wdychalnej aerozolu. W celu uzyskania wymaganej granicy oznaczalności na poziomie 1/10 wartości NDS do oznaczania ołowiu zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu. Opracowano sposób przygotowania roztworu do analizy, zoptymalizowano parametry analityczne i wykonano walidację opracowanej metody.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym ołowiu i jego związków nieorganicznych obecnych w badanym powietrzu we frakcji wdychalnej na stanowiskach pracy. Filtry mineralizuje się na gorąco w stężonym kwasie azotowym z dodatkiem ditlenku diwodoru i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Roztwór ten zawiera dodatkowo chlorek lantanu. Ołów oznacza się metodą absorpcyjnej

spektrometrii atomowej z atomizacją w stechiometrycznym płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali 283,3 nm.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy dla stężenia ołowiu w roztworze $0,25 \div 10,00 \mu\text{g/ml}$. Wyznaczony zakres pomiarowy odpowiada zakresowi stężeń ołowiu i jego związków w powietrzu $0,0035 \div 0,139 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza – 720 l), co stanowi $0,07 \div 2,8$ wartości NDS. Metoda umożliwia oznaczanie ołowiu na wymaganym poziomie 1/10 wartości NDS również dla mniejszej objętości próbki powietrza wynoszącej 480 l w zakresie stężeń $0,0052 \div 0,208 \text{ mg/m}^3$, co stanowi $0,10 \div 4,2$ wartości NDS.

Uzyskano dobre parametry walidacji opracowanej metody: precyzję całkowitą wynoszącą 5,31% i niepewność całkowitą wynoszącą 11,53%.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń ołowiu i jego związków na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozy-

metrii indywidualnej, co umożliwia przeprowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych zapisano

w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Metoda ta stanowi podstawę projektu normy PN.

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2015) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

Encyklopedia Techniki Chemia (1993) Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.

ISO 15202 (2000; 2001; 2004) Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part 1: Sampling. Part 2: Sample preparation. Part 3: Analysis.

ISO 8518:2001 Workplace air – Determination of particulate lead and lead compounds – Flame Or electrothermal atomic absorption spectrometric method.

Jakubowski M. (2014) Ołów i jego związki nieorganiczne, z wyjątkiem arsenianu(V), ołowiu(II) i chromianu(VI) ołowiu(II) – w przeliczeniu na ołów, frakcja wdychalna. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2(80), s. 111–144.

MDHS 6/3:1998 Lead and inorganic compounds of lead in air. Laboratory method using flame or electrothermal atomic absorption spectrometry.

NIOSH (1994a) Manual of analytical methods (NMAM). Lead by FAAS 7082.

NIOSH (1994b) Manual of analytical methods (NMAM). Lead by GFAAS 7105.

NIOSH (2003a) Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP 7300 (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Salt Lake City.

NIOSH (2003b) Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP 7301 (Aqua Regia Ashing). Salt Lake City.

NIOSH (2003c) Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP, 7303 (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.

Price W.J. (1983) Spectrochemical by atomic absorption. John Wiley & Sons. Pye Unicam Ltd. Cambridge.

PN 89/Z-04139.04: 1989 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości ołowiu i jego związków. Oznaczanie ołowiu i jego związków na stanowiskach pracy metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

PN-EN 12659: 2002 Ołów i stopy ołowiu.

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

PN-ISO 8518: 1994 – Powietrze na stanowiskach pracy. Oznaczanie pyłów ołowiu i jego związków ołowiu i jego związków. Metoda płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

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

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 Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006

Soloniewicz R. (1989) Pierwiastki chemiczne grup głównych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA OŁOWIU I JEGO ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania ołowiu i jego związków nieorganicznych w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie ołowiu i jego związków nieorganicznych w przeliczeniu na ołów, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej metodzie, wynosi $0,0035 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l) i $0,0052 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 480 l).

2. Powołania normatywne

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 azotowego i ditlenku diwodoru oraz sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym zawierającym lantan. Ołów i jego związki oznaczają się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu powietrze-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 zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Ditlenek diwodoru

Stosować ditlenek diwodoru (nadtlenek wodoru), roztwór 30-procentowy (m/m).

5.3. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o $\rho = 1,38$ g/ml.

5.4. Kwas azotowy, roztwór I, roztwór rozcieńczony (1 + 9)

Stosować roztwór kwasu azotowego przygotowany w następujący sposób: do 800 ml wody dodać 100 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i uzupełnić wodą do 1000 ml.

5.5. Kwas azotowy, roztwór II

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

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 $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 10%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy ołowiu

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

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni ołowiu

Do kolby miarowej 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 ołowiu w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodni wynosi 30 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze ołowiu

Stosować roztwory ołowiu o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 i 10,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. w mililitrach: 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50 i 2,00 oraz

1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6., a następnie uzupełnić do kreski zawartość kolb roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. W ósmej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej, przez odmierzenie 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. i uzupełnienie do kreski zawartość kolby roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania oznaczenia.

5.10. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,80 lub 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. Separator frakcji

Stosować separator frakcji umożliwiający wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej aerozolu, zawierającego ołów i jego 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 powietrze-acetylen i wyposażony w lampę z katodą wnątkową (HDL) do oznaczania ołowiu.

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

- długość fali 283,3 nm
- płomień powietrze-acetylen stechiometryczny.

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 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 5.10. umieszczony w próbniku przepuścić co najmniej 480 l powietrza ze strumieniem objętości zalecanym przez producenta próbnika (najczęściej 2 l/min.).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych ołowiu wg punktu 5.9. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.5.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia ołowiu 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 wg punktu 5.10., na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 3 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml ditlenku diwodoru wg punktu 5.2. i ogrzewać ostrożnie na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu do sucha. Operację powtórzyć dwukrotnie z 3 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml ditlenku diwodoru wg punktu 5.2. Następnie, po wystudzeniu zlewki, dodać 1 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5. ÷ 6. porcjami wody do kolby miarowej o pojemności 10 ml, dodać 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6. i uzupełnić do kreski wodą, uzyskując roztwór do badania.

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, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru stosować roztwór kwasu azotowego wg punktu 5.5. Stężenie ołowiu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

W przypadku gdy oznaczone stężenie ołowiu w roztworze badanej próbki przekroczy zakres krzywej wzorcowej, próbkę należy odpowiednio rozcieńczyć, sporządzając roztwór próbki rozcieńczonej zawierający kwas azotowy oraz chlorek lantanu o stężeniu identycznym jak w roztworze próbki badanej. Wykonać pomiar absorbancji roztworu próbki po rozcieńczeniu, odczytać stężenie ołowiu jak w przypadku roztworu badanej próbki, natomiast krotność rozcieńczenia próbki (k) uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg punktu 10.

10. Sprawdzenie skuteczności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w zlewkach o pojemności 50 ml nanieść po 60 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. i pozostawić do następnego dnia do wyschnięcia. Następnie sporządzić roztwory do badania skuteczności mineralizacji i wyznaczenia współczynnika odzysku, tj. do każdej zlewki dodać 3 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. oraz 1 ml ditlenku diwodoru wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć dwukrotnie, używając 3 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml ditlenku diwodoru wg punktu 5.2. Następnie, po wystudzeniu zlewki, dodać 1 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5. ÷ 6. porcjami wody do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski wodą i wymieszać, uzyskując roztwór do badania wydajności mineralizacji.

Jednocześnie przygotować w kolbach o pojemności 10 ml roztwór kontrolny z czystego filtra oraz roztwór porównawczy przez odmierzenie do kolby 60 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7. Następnie roztwór rozcieńczyć i tak postępować, jak przy sporządzaniu roztworów do badania skuteczności mineralizacji.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów próbek do badania skuteczności mineralizacji, roztworu kontrolnego oraz roztworu porównawczego, przyjmując ustalone warunki pracy spektrofotometru wg punktu 6.4. Do zerowania spektrofotometru należy stosować roztwór próbki zerowej. Współczynnik odzysku dla ołowiu (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- C_d – stężenie ołowiu w roztworze do badania odzysku, w mikrogramach na mililitr,
- C_o – stężenie ołowiu w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,
- C_p – stężenie ołowiu w roztworze porównawczym, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku \bar{w}_m dla ołowiu i jego związków jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w_m . Współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie ołowiu i jego związków (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_m} \cdot k,$$

w którym:

- C – stężenie ołowiu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- C_0 – stężenie ołowiu 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,
- \bar{w}_m – średnia wartość współczynnika odzysku,
- k – krotność rozcieńczenia.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem powietrze-acetylen wyposażonego w lampę z katodą wnątkową do oznaczania ołowiu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego, LOQ 0,07 µg/ml

- granica wykrywalności, LOD 0,02 µg/ml
- współczynnik korelacji, *R* 1,0000
- precyzja całkowita metody 5,31%
- niepewność całkowita metody 11,53%
- niepewność rozszerzona metody 23,06%.