



Oznaczanie antymonu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Determination of antimony and its compounds in the air at workplaces

PAWEŁ WASILEWSKI

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

e-mail: pawas@ciop.pl

AGNIESZKA WOŹNICA

<http://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 7440-36-0

Streszczenie

Antymon jest stosowany wraz z innymi metalami jako dodatek do stopów czcionkowych i łożyskowych. Antymon w formie metalicznej nie jest zaklasyfikowany jako substancja zagrażająca zdrowiu, natomiast jego sole zostały tak sklasyfikowane. Niektóre związki antymonu zostały sklasyfikowane jako substancje rakotwórcze. Obowiązująca wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 0,5 mg/m³ (Rozporządzenie MRPiPS 2018). Celem badań było opracowanie metody oznaczania antymonu do oceny narażenia zawodowego w zakresie 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS. Metoda polega na pobraniu antymonu i jego związków zawartych w powietrzu na filtr MCE, mineralizacji filtra w wodzie królewskiej w temperaturze 150°C oraz oznaczeniu zawartości antymonu w próbce z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) z atomizacją w płomieniu. Metoda oznaczania antymonu 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: antymon, absorpcyjna spektrometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Antimony is used as an additive in font and bearing alloys along with other metals. Antimony in metallic form is not classified as a health hazard, while its salts have been so classified. Some antimony compounds have been classified as carcinogens. The applicable value of the maximum allowable concentration (MAC) in air at workplaces is 0.5 mg/m³ (MRPiPS ordinance, 2018). The purpose of this study was to develop a method for the determination of antimony for occupational exposure assessment in the range of 1/10–2 of the proposed MAC values. The method consists of collecting antimony and its airborne compounds from an MCE filter, mineralizing the filter in aqua regia at 150°C, then determining

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

the antimony content in the sample using atomic absorption spectrometry (AAS) with flame atomization. The method for the determination of antimony is presented in the form of an analytical procedure, which is included in the appendix. The scope of the article includes health and environmental health and safety issues that are the subject of research in health sciences and environmental engineering.

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

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

WPROWADZENIE

Antymon (numer CAS: 7440-36-0) jest metaloidem należącym do 15. grupy i 5. okresu układu okresowego pierwiastków, o liczbie atomowej 51. Temperatura topnienia antymonu wynosi 630°C, a temperatura wrzenia 1635°C (ChemPył 2023; GESTIS 2023; Pubchem 2023).

Antymon jest rzadkim metaloidem i stanowi 0,00002% skorupy ziemskiej. W przyrodzie najczęściej jest spotykany w postaci siarczków (błyszczów), tj. antymonitu (Sb_2S_3), lub w postaci tlenków, tj. walentynitu (Sb_2O_3). Siarczki antymonu często są zanieczyszczeniem innych minerałów siarczkowych. W celu otrzymania antymonu przeprowadza się reakcję prażenia siarczków w atmosferze powietrza, a następnie redukcję uzyskanych tlenków z wykorzystaniem węgla. Można również zastosować bezpośrednią redukcję siarczków żelazem (Bieleński 2005).

Antymon to połyskujący, srebrzystobiały lub szary metal. Ma dwie odmiany alotropowe – reaktywną odmianę tworzącą tetraedryczne cząsteczki Sb_4 , przypominającą strukturą fosfor biały oraz znacznie mniej reaktywną odmianę metaliczną o strukturze warstwowej. Ogrzewany w tlenie antymon spala się do tlenku arsenu(III), stężony HNO_3 utlenia antymon do nierozpuszczalnego pentatlenku arsenu. Związek występuje na -III (SbH_3), +III (SbO^+) i +V (Sb_2O_5) stopniu utlenienia (Lee 1997).

Antymon jest słabo rozpowszechnionym pierwiastkiem. Jest ubocznym produktem podczas takich procesów hutniczych, jak obróbka rud cynku i bizmutu i występuje w formie pyłu piecowego podczas prażenia siarczku ołowiu(II). Antymon i jego związki stosuje się przy produkcji stopów metali w celu zwiększenia twardości i wytrzymałości, przy

produkcji baterii, farb, plastików o zmniejszonej palności, wyrobów tekstylnych, szkła, ceramiki, jako dodatek do półprzewodników, wytworów papierniczych oraz do produkcji artykułów jubilerskich (Bieleński 2005; PubChem 2023).

Antymon przedostaje się do ludzkiego organizmu głównie w formie drobnego proszku przez układ oddechowy. Pył ten jest zazwyczaj uwalniany podczas obróbki stopów metali oraz minerałów zawierających antymon. Długotrwałe narażenie na pyły antymonu i jego związków może powodować zniszczenia wewnętrznych organów, podejrzewa się, że może również powodować choroby nowotworowe (GESTIS 2023).

Antymon nie został sklasyfikowany jako związek zagrażający zdrowiu zgodnie z rozporządzeniem WE 1272/2008, natomiast zostały tak sklasyfikowane związki antymonu, tj.: chlorek antymonu(III), chlorek antymonu(V), fluorek antymonu(III) i inne. Związki te sklasyfikowano jako substancje działające drażniąco na skórę (kat. 1B), działające szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (kat. 2; toksyczność ostra kat. 3 i 4), mogą również powodować reakcję alergiczną skóry (kat. 1). Dodatkowo tlenek antymonu(III) sklasyfikowano jako substancję rakotwórczą (kat. 2). Substancjom tym przypisano również zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

- H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu,
- H301: działa toksycznie po połknięciu,
- H302: działa szkodliwie po połknięciu,
- H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą,
- H332: działa szkodliwie w następstwie wdychania,
- H351: podejrzewa się, że powoduje raka,
- H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (WE 1272/2008).

Obecnie ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla antymonu i jego związków nieorganicznych, z wyjątkiem stibanu (antymonowodoru), w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie została ustalona (Rozporządzenie... 2018).

W literaturze światowej do oznaczania antymonu i jego związków zgodnie ze wskazaniami amerykańskiego Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (NIOSH) zaleca się stosowanie metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Stosując zalecane metody, można uzyskać granicę wykrywalności antymonu na poziomie $7,7 \text{ }\mu\text{g/l}$ (NIOSH 2003a) lub $18 \text{ }\mu\text{g/l}$ (NIOSH 2003b) w zależności od sposobu przygotowania próbki. Pierwsza metoda polega na dodaniu odczynnika mineralizującego, tzn. kwasu azotowego(V) oraz kwasu chlorowodorowego, i podgrzewaniu do 95°C przez 15 min (NIOSH 2003a). Druga metoda polega na zastosowaniu wody królewskiej i podgrzewaniu do 120°C aż do uzyskania $0,5 \text{ ml}$ roztworu po mineralizacji.

W Polsce do oznaczania antymonu i jego związków stosowano metodę opisaną w kwartalniku *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* (Matczak 2000), która polega na adsorpcji antymonu i jego związków na sączku membranowym umieszczonym na podkładce celulozowej, mineralizacji próbki stężonym kwasem azotowym i chlorowodorowym, a następnie analizie antymonu w otrzymanym roztworze techniką płomieniową lub wodorkową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS).

W związku z wycofaniem normy dotyczącej oznaczania antymonu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przeprowadzono nowelizację normy PN-Z-04146-3:2006. W normie tej oznaczalność metody wynosiła $0,125 \text{ mg/m}^3$, co nie spełnia wymagań odnośnie do oznaczalności metody od 1/10 wartości NDS ($0,05 \text{ mg/m}^3$).

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania antymonu w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS, co odpowiada stężeniom $0,05 \div 1 \text{ mg/m}^3$, 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 antymonu i jego związków (z wyjątkiem stibanu) zastosowano spektrofotometr do absorpcji atomowej firmy Thermo Electron SOLAAR M wyposażony w lampę z katodą wnątkową (HDL) do oznaczania antymonu, z deuterową korekcją tła. Próbkę poddaje się atomizacji w płomieniu acetylen-powietrze.

Do sporządzania roztworów stosowano pipety automatyczne (Brand, Niemcy), do analiz zastosowano wodę destylowaną otrzymaną z destylarki (Chemland, Polska). Do pochłaniania i badania stopnia mineralizacji zastosowano filtry membranowe wykonane z mieszaniny estrów celulozowych (MCE) o średnicy porów $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (SKC, USA). Mineralizację filtrów przeprowadzono na płycie grzejnej (IKA, Japonia).

Odczynniki i roztwory

Podczas badania stosowano następujące odczynniki i roztwory o czystości przynajmniej cz.d.a.: kwas azotowy(V) 65-procentowy o gęstości $1,42 \text{ g/ml}$ (Merck, USA), kwas chlorowodorowy 30-procentowy o gęstości $1,15 \text{ g/ml}$ (Merck, USA), roztwór wzorcowy antymonu o stężeniu 1 mg/ml do absorpcji atomowej (GUM, Polska).

Parametry oznaczania

W zastosowanej technice płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) próbka jest atomizowana w płomieniu powietrze-acetylen. Następnie wiązka promieniowania charakterystycznego dla analizowanego metalu przechodzi przez płomień i jest mierzona absorbancją. Podczas oznaczania antymonu wykorzystuje się promieniowanie przy długości fali $217,6 \text{ nm}$. W analizie wykorzystano parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie poprzez optymalizację wykonaną dla sporządzonej próbki zawierającej antymon. Zoptymalizowano wysokość oraz ustawienie palnika i przepływ paliwa.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczeń uzyskano przy zastosowaniu następujących parametrów:

- długość fali $217,6 \text{ nm}$
- typ lampy $\text{lampa z katodą wnątkową – HDL}$

- szerokość szczeliny 0,2 nm
- natężenie prądu lampy 15 mA
- rodzaj płomienia acetylen-powietrze
- przepływ paliwa (acetylen) 1 l/min
- wysokość palnika 9,4 mm.

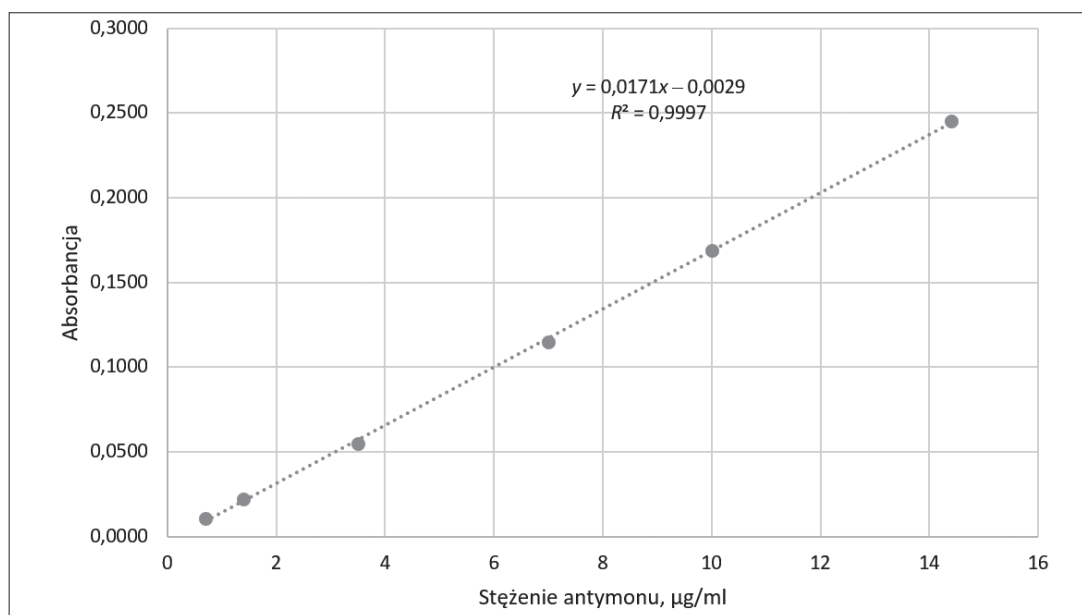
Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu ustalenia warunków pobierania próbek, które zapewnią ilościowe oznaczenie antymonu i jego związków z powietrza, przeprowadzono następujące badania: naniesiono po 180 μl roztworu wzorcowego antymonu o stężeniu 1 mg/ml na sześć filtrów MCE umieszczonych w oprawkach. Przez filtry przepuszczono powietrze ze stałym strumieniem powietrza o przepływie 2 l/min przez 6 h (720 l). Następnie filtry poddano mineralizacji z wykorzystaniem 4 ml 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 150°C aż do odparowania wody królewskiej prawie do sucha (ok. 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. Następnie do kolby o pojemności 10 ml przeniesiono po 2 ml roztworu po mineralizacji i uzupełniono kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l. W ten sam sposób przygotowano filtr zerowy, lecz z pominięciem naniesienia roztworu wzorcowego antymonu.

Dodatkowo przygotowano trzy roztwory porównawcze: do kolby o pojemności 10 ml dodano 180 μl roztworu wzorcowego antymonu, 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. Następnie pobrano po 2 ml roztworu i przeniesiono do kolby o pojemności 10 ml. Uzupełniono do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l.

Tak otrzymane roztwory analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy użyciu takich samych parametrów, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Dla otrzymanych roztworów wyznaczono wydajność pochłaniania na poziomie 0,99, a zmienność wydajności pochłaniania wynosiła 3,2%.



Rycina 1. Krzywa wzorcowa oznaczania antymonu metodą F-AAS przy długości fali 217,6 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze
Figure 1. Calibration curve for determining antimony with F-AAS method, 217.6 nm, with acetylene-air flame

Krzywa wzorcowa i precyzja

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej wykorzystano sześć roztworów wzorcowych roboczych o stężeniu antymonu: 0,70; 1,40; 3,50; 7,00; 10,00 i 14,40 $\mu\text{g/ml}$ oraz próbkę zerową sporządzoną tak samo jak roztwory wzorcowe, lecz bez dodatku antymonu. Pomiar prowadzono przy podanych parametrach. Do zerowania spektrometru wykorzystywano kwas azotowy(V) o stężeniu 0,1 mol/l. Przy wykonywaniu analizy program uśredniał po trzy odczyty absorbancji dla każdej próbki. Sporządzono trzy serie roztworów do krzywej kalibracyjnej, których wyniki uśredniono. Otrzymało liniową funkcję o wzorze $y = 0,0171x - 0,0029$ i współczynnika korelacji $R^2 = 0,9997$.

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano po osiem roztworów modelowych ($n = 8$) na trzech następujących poziomach stężenia antymonu: 0,70; 3,50 i 10,00 $\mu\text{g/ml}$, co odpowiada: 0,1; 0,5 i 1,5 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: 2,84; 0,74 i 1,18%.

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 przeprowadzono pomiary na trzech różnych poziomach stężeń antymonu (sześć próbek na każdy poziom). Do zbadania wydajności mineralizacji filtrów w sześciu zlewkach umieszczono filtry MCE, na które naniesiono dla każdego poziomu po: 35; 175 i 350 μl wzorcowego roztworu antymonu o stęże-

niu 1 mg/ml. Po wyschnięciu filtrów dodawano po 4 ml wody królewskiej i ogrzewano na płycie grzejnej w temperaturze ok. 150°C aż do odparowania wody królewskiej prawie do sucha (ok. 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. Następnie przeniesiono do kolby o pojemności 10 ml po 2 ml roztworów po mineralizacji i uzupełniono kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l. Uzyskano roztwory o następujących stężeniach antymonu: 0,70; 3,50 i 7,00 $\mu\text{g/ml}$. Równolegle zmineralizowano czysty filtr bez naniesionego roztworu antymonu – ślepą próbę, której wynik był odejmowany od wyniku oznaczenia.

Dla każdego poziomu stężeń przygotowano również po trzy roztwory porównawcze. W celu przygotowania roztworów porównawczych należy do kolby o pojemności 10 ml dodać taką samą objętość roztworu wzorcowego antymonu, jaką naniesiono 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. W dalszej kolejności pobrać po 2 ml roztworu i przenieść do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l.

Do wyznaczenia skuteczności mineralizacji należy analizować próbki metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy użyciu takich samych parametrów jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Dla otrzymanych roztworów na trzech poziomach stężeń wyznaczono odzysk: 1,00; 1,03 i 0,97 oraz współczynnik zmienności odzysku: 4,48; 2,71 i 2,40%. Średni współczynnik odzysku wyniósł 1,0. Dane badania wydajności odzysku z filtra MCE zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 1. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych antymonu metodą F-AAS przy długości fali 217,7 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze
Table 1. Precision of the calibration determinations of antimony with F-AAS method, 217.7 nm, with acetylene-air flame

Badany parametr	Stężenie antymonu		
	0,70 $\mu\text{g/ml}$	3,50 $\mu\text{g/ml}$	10,00 $\mu\text{g/ml}$
Średnia absorbancja ($n = 8$)	0,0101	0,0537	0,1720
Odchylenie standardowe	0,0003	0,0004	0,0020
Współczynnik zmienności, %	2,84	0,74	1,18

Tabela 2. Badania wydajności odzysku antymonu z filtra MCE
Table 2. Studies on the recovery of antimony from a MCE filter

Numer próbki	Stężenie 0,1 NDS			Stężenie 0,5 NDS			Stężenie 1 NDS			
	Średnia absorbanca roztworów po odzysku	Średnia absorbanca roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średnia absorbanca roztworów po odzysku	Średnia absorbanca roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średnia absorbanca roztworów po odzysku	Średnia absorbanca roztworów porównawczych	Średni współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
1	0,0109	0,0103	1,06	0,0580	0,0557	1,04	0,1205	0,1234	1,03	0,98
2	0,0098		0,95	0,0569		1,02	0,1224			0,99
3	0,0103		1,00	0,0577		1,04	0,1144			0,93
4	0,0102		0,99	0,0548		0,98	0,1206			0,98
5	0,0106		1,03	0,0589		1,06	0,1217			0,99
6	0,0097		0,94	0,0590		1,06	0,1190			0,96
Średnia absorbanca			0,0103	Średnia powierzchnia piksu			Średnia powierzchnia piksu			
Odchylenie standardowe S			0,0005	Odchylenie standardowe S			Odchylenie standardowe S			
Współczynnik zmienności, v, %			4,48	Współczynnik zmienności, v, %			Współczynnik zmienności, v, %			

Wpływ substancji współtowarzyszących

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

W toku badań ustalono, że nadmiar takich pierwiastków, jak: Sn, Fe, Cu, Pb i Ni w stężeniach do 50 µg/ml nie wpływa na wynik oznaczania antymonu z wykorzystaniem opracowanej metody.

Wyznaczanie granicy oznaczania

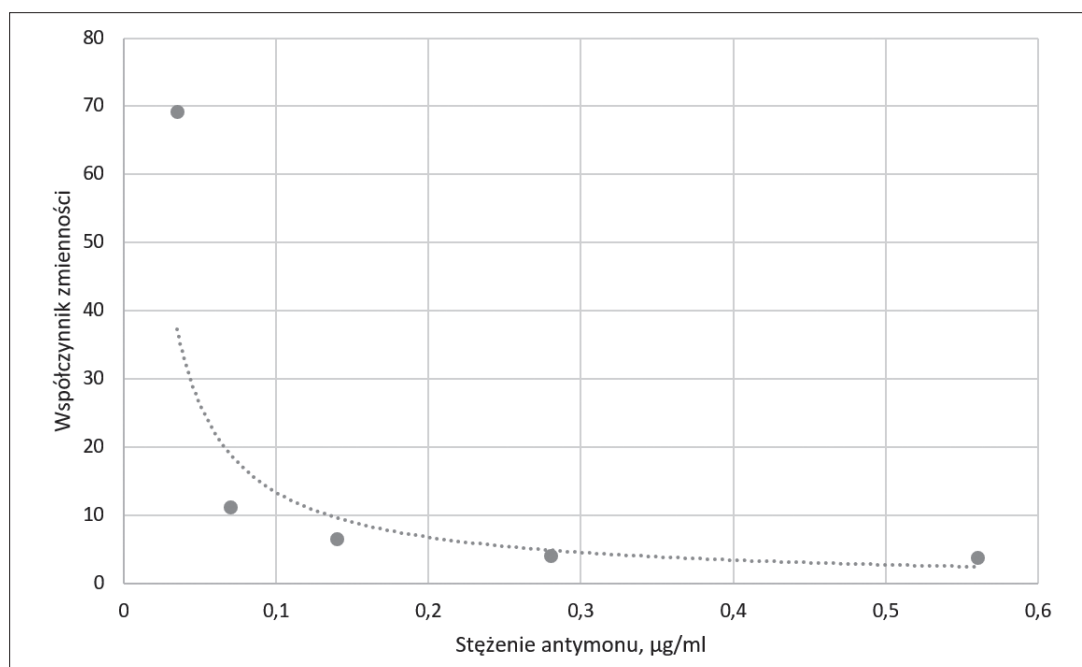
W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego (LOQ) wykreślono zależności współczynnika zmienności CV od absorbancji antymonu, następnie na podstawie metody graficznej określono LOQ na poziomie 5% współczynnika zmienności (Koniczko 2004).

Do wyznaczenia granicy oznaczania wykorzystano próbki o stężeniach antymonu: 0,035; 0,070; 0,140; 0,280 i 0,560 µg/ml. Następnie dla każdego poziomu stężeń wykonano sześć pomiarów absorbancji. Wyznaczone współczynniki zmienności wynosiły kolejno: 69,3; 11,3; 6,6; 4,2 i 3,9%.

Granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono przy stężeniu 0,28 µg/ml. Do obliczenia granicy wykrywalności (LOD) wykorzystano wzór: $LOQ = 3 \cdot LOD$, wartość ta wyniosła 0,093 µg/ml.

Walidacja metody

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



Rycina 2. Wykres zależności współczynnika zmienności sygnału od stężenia antymonu. Metoda F-AAS, długość fali 217,7 nm, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze

Figure 2. Dependence of coefficient of variation of the signal on antimony concentration with F-AAS method, 217.7 nm, with acetylene-air flame

Tabela 3. Parametry walidacyjne metody oznaczania antymonu i jego związków
Table 3. Validation parameters of the method for determining antimony and its compounds

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy metody	0,05 ÷ 1 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	720 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,70 ÷ 14,4 µg/ml
Granica wykrywalności	0,093 µg/ml
Granica oznaczalności	0,28 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,32%
Względna niepewność całkowita	11,65%
Niepewność rozszerzona	23,29%

PODSUMOWANIE

Znowelizowano normę PN-Z-04146:2006 do oznaczania antymonu i jego związków (z wyjątkiem stibanu) w powietrzu na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej. Zakres znowelizowanej metody oznaczania wynosi 0,05 ÷ 1 mg/m³, co odpowiada zakresowi 1/10 ÷ 2 zaproponowanej wartości NDS. Obecna norma nie spełniała wymagań odnośnie do oznaczalności.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze MCE aerozolu antymonu i jego związków obecnych w powietrzu na stanowiskach pracy. Po mineralizacji filtra oznacza się ilościowo antymon z użyciem

absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze przy długości fali 217,7 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 antymonu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowaną metodę oznaczania antymonu i jego związków przedstawiono w załączniku w formie procedury analitycznej.

PIŚMIENICTWO

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

ChemPył (2023). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. CIOP-PIB, Warszawa [dostęp: 4.07.2023].

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).

GESTIS (2023). GESTIS Substance database. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety and Health [dostęp: 4.07.2023].

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

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

Matczak W. (2000). Antymon – metoda oznaczania. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 3(25), 34–40.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003a). Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Method 7301. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

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

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

PN-Z-04146-3:2006 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości antymonu i jego związków – Oznaczanie antymonu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

PubChem (2023). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Antimony> [dostęp: 4.07.2023].

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 dnia 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 ANTYMONU I JEGO ZWIĄZKÓW W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania antymonu (numer CAS: 7440-36-0) i jego związków (z wyjątkiem stibanu) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie antymonu i jego związków w przeliczeniu na antymon, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisywanych w procedurze, wynosi $0,05 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są potrzebne podane niżej dokumenty.

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

PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony.

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu aerozolu antymonu i jego związków na filtrze z mieszaniny estrów celulozy (MCE). Filtr mineralizuje się w wodzie królewskiej, a następnie sporządza roztwór w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Antymon i jego związki oznaczają się w tym roztworze jako antymon 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 $0,0002 \text{ g}$.

4.2. Czystość szkła

W analizie używano wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub z polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu 1 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 rozpuszczalników organicznych, 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 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 klasy czystości A wg PN-C-84905:1998
- 5.2. Kwas azotowy(V), stężony, o stężeniu 65%, o gęstości $1,42 \text{ g/ml}$
- 5.3. Kwas chlorowodorowy, stężony, o stężeniu 30%, o gęstości $1,15 \text{ g/ml}$
- 5.4. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$
- 5.5. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 1 mol/l
- 5.6. Roztwór wzorcowy antymonu, o stężeniu 1 mg/ml do absorpcji atomowej
- 5.7. Roztwór wzorcowy pośredni antymonu, o stężeniu $0,1 \text{ mg/ml}$

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml dodać 1 ml roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg/ml wg punktu 5.6, a następnie uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,07; 0,14; 0,35 0,70; 1,00; 1,44 ml roztworu wzorcowego pośredniego antymonu wg punktu 5.7, 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 antymonu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,70; 1,40; 3,50; 7,00; 10,00; 14,44 µg.

5.9. 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.

6. Aparatura i przyrządy

- 6.1. Aspirator umożliwiający pobieranie powietrza ze stałym przepływem 2 l/min
- 6.2. Pipety i mikropipety do sporządzania roztworów
- 6.3. Filtry z mieszaniny estrów celulozy (MCE) o średnicy porów 0,23 µm
- 6.4. Spektrometr

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przez próbnik z filtrami MCE wg punktu 6.3 przepuścić badane powietrze ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

8. Warunki pracy spektrometru

Do oznaczania antymonu i jego związków (z wyjątkiem stibanu) zastosowano spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową (HDL) do oznaczania antymonu.

Aby zapewnić wymaganą czułość i precyzję spektrofotometru podczas oznaczania antymonu, należy przyjąć następujące warunki pracy:

- długość fali 217,6 nm

- typ lampy lampa z katodą wnątkową – HDL
- szerokość szczeliny 0,2 nm
- natężenie prądu lampy 15 mA
- rodzaj płomienia acetylen-powietrze
- przepływ paliwa (acetylen) 1 l/min
- wysokość nad palnikiem 9,4 mm.

9. Przygotowanie roztworów wzorcowych i sporządzanie krzywej wzorcowej

Krzywą wzorcową sporządzić z wykorzystaniem roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8, korzystając z funkcji wzorcowania oprogramowania przeznaczonego dla spektrometru zgodnie z instrukcją użytkownika.

Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed każdym pomiarem.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W celu wyznaczenia wydajności mineralizacji należy nanieść po 175 µl roztworu wzorcowego antymonu wg punktu 5.6 na sześć filtrów wg punktu 6.3 umieszczonych w zlewkach i pozostawić do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodać po 4 ml wody królewskiej wg punktu 5.9 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze ok. 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. 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 dalszej kolejności przenieść ilościowo po 2 ml otrzymanych roztworów do kolb miarowych o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l wg punktu 5.4.

W taki sam sposób wykonać roztwór kontrolny z czystego filtra z pominięciem nanoszenia 175 µl roztworu wzorcowego antymonu wg punktu

5.6. Należy przygotować trzy roztwory porównawcze poprzez odmierzenie do kolb o pojemności 10 ml po 175 μ l roztworu wzorcowego antymonu wg punktu 5.6 i 5 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.5. Uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) wg punktu 5.4. Następnie przenieść ilościowo po 2 ml otrzymanych roztworów do kolb miarowych o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l 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 antymonu (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

C_m – odczytane z krzywej stężenie antymonu w roztworach do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,

C_0 – odczytane z krzywej stężenie antymonu w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,

C_p – odczytane z krzywej stężenie antymonu w roztworach porównawczych, w mikrogramach na mililitr.

11. Wykonanie oznaczenia

Filtr wg punktu 6.3, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w zlewce, dodać 4 ml wody królewskiej wg punktu 5.9 i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze ok. 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. W dalszej kolejności przenieść ilościowo 2 ml otrzymanego roztworu do kolby miarowej o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,1 mol/l wg punktu 5.4. W taki sam sposób wykonać mineralizację czystego filtra wg punktu 6.3 w celu przygotowania roztworu do próby ślepej.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania oraz roztworu próby ślepej. Pomiar należy wykonać w takich samych warunkach jak pomiary krzywej wzorcowej wg rozdziału 9.

12. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie (X) antymonu i jego związków, z wyjątkiem stibanu, w badanym powietrzu należy obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

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

w którym:

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

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

V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),

V – objętość powietrza przepuszczanego przez filtr, w litrach,

w_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji,

k – krotność rozcieńczenia roztworu do badania ($k = 5$).

