

Dichlorek cynku

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Zinc dichloride

Determination in workplace air

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

<https://orcid.org/0000-0002-3936-5897>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw

Numer CAS: 7646-85-7

Streszczenie

Dichlorek cynku jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. Stosowany jest w procesach galwanicznych, do impregnacji drewna, w przemyśle włókienniczym, w syntezie organicznej i do produkcji materiałów wybuchowych, np. świec dymnych.

Dichlorek cynku wykazuje działanie: drażniące, żrące i uszkodzające oczy i błony śluzowe dróg oddechowych. Powoduje ciężkie zapalenie płuc, oparzenia skóry oraz ogólnoustrojowe zatrucie. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji wdychalnej dichlorku cynku wynosi 1 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 2 mg/m^3 .

Celem pracy była nowelizacja normy PN-Z-04367:2008, dotyczącej oznaczania dichlorku cynku w powietrzu na stanowiskach pracy i opracowanie metody oznaczania dichlorku cynku zawartego we frakcji wdychalnej w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS.

Opracowana metoda oznaczania polega na: pobraniu próbki powietrza na dwa filtry membranowe, wymywaniu dichlorku cynku z filtrów za pomocą wody dejonizowanej oraz oznaczeniu tego związku jako cynk metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen. Metoda pozwala na oznaczanie dichlorku cynku w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,07 \div 2,17 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 l), co odpowiada $0,1 \div 2,2$ wartości NDS. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania substancji chemicznych.

Metoda oznaczania dichlorku cynku została zapisana 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 oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: cynk, rozpuszczalne związki cynku, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Zinc chloride is very soluble in water. It is used in galvanic processes, for wood impregnation, in the textile industry, in organic synthesis and for the production of explosives, for example smoke candles. Zinc dichloride has an irritating, corrosive and damaging effect on the eyes, mucous membranes of the airways, causes severe pneumonia, skin burns and systemic poisoning. Maximum allowable concentration value (MAC) for the inhalable fraction of zinc dichloride in Poland is 1 mg/m^3 and the short-term exposure limit value (STEL) is 2 mg/m^3 . The aim of the study was to amend standard PN-Z-04367:2008 and to develop a method for determining zinc dichloride in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values. The developed method of determination is based on taking

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

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

a sample of air into two membrane filters, washing out zinc dichloride from the filters with deionized water and determining that compound as zinc by atomic absorption spectrometry (F-AAS) with atomization in air-acetylene flame. The method allows determination of zinc dichloride in the workplace air in the concentration range of 0.07–2.17 mg/m³ (for an air sample with a volume of 720 L, which corresponds to 0.1–2.2 of the MAC value. The method is characterized by good precision and accuracy and meets the requirements of European Standard PN-EN 482 for procedures for the determination of chemical substances. The method for the determination of zinc dichloride has been recorded in the form of an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: zinc, soluble zinc compounds, atomic absorption spectrometry, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Dichlorek cynku jest substancją krystaliczną, białą, bezwonną i niepalną. Jest higroskopijny. Jego masa cząsteczkowa wynosi 136,3 g/mol, gęstość 2,907 g/cm³ (25 °C), temperatura topnienia około 290 °C, a wrzenia 732 °C. W podwyższonej temperaturze występuje w postaci dymów. Prężność par dichlorku cynku w temperaturze 428 °C wynosi 1 tor (1,33 hPa), a w temperaturze 536 °C – 20 tor. Dichlorek cynku jest substancją bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie, w temperaturze 25 °C rozpuszcza się 432 g w 100 ml wody (Patnaik 2002).

Dichlorek cynku stosowany jest: jako topnik lutowniczy, do galwanicznego cynkowania, do impregnacji drewna, w przemyśle włókienniczym, w przetwórstwie tekstylnym, do produkcji pergaminu i jedwabiu sztucznego, jako zaprawa do drukowania i farbowania tkanin, do produkcji klejów i odwadniaczy sanitarnych oraz w syntezie organicznej i przy rafinacji ropy naftowej. Stosowany jest także do produkcji świec dymnych i specjalnych granatów, z których uwalnia się w postaci dymów pozoracyjnych (Jakubowski 2000; Patnaik 2002).

Narażenie zawodowe na dichlorek cynku występuje często przy lutowaniu, w czasie którego, oprócz innych substancji, uwalniają się dymy chlorku cynku, a także podczas ćwiczeń wojskowych – przy generowaniu dymów pozoracyjnych. Narażenie występuje również podczas cynkowania metodą gorącej galwanizacji, w syntezach organicznych oraz w przemyśle włókienniczym i papierniczym.

Dichlorek cynku ma działanie drażniące i uszkadzające oczy: powoduje przekrwienie, obrzęk spojówek, zmętnienie rogówki i pogorszenie ostrości wzroku. Uszkadza błony śluzowe: nosa, gardła oraz dróg oddechowych, powodując obrzęki, owrzodzenia i krwawienie do opłucnej. Wywołuje także zespół zaburzeń oddychania: duszność, kaszel, ból opłuc-

nowy, zwłóknienie płuc, ostre zapalenie płuc, a przy bardzo wysokim stężeniu u osób narażonych powoduje: rozlane nacieki w całych płucach, odmę płucną i zmniejszenie natężonej pojemności życiowej płuc. Związek ten powoduje ciężkie i głębokie oparzenia skóry. Dichlorek cynku powoduje również zatrucie ogólnoustrojowe: nudności, bóle głowy, objawy zmęczenia, a przy narażeniu na wysokie stężenia nie można wykluczyć wystąpienia gorączki metalicznej (HSDB 2018; Pakulska, Czerczak 2017).

Według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE), tzw. rozporządzenia CLP, ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi dichlorek cynku został sklasyfikowany jako substancja:

- wykazująca toksyczność ostrą, kat. 4. – droga pokarmowa (Acute Tox. 4, oral),
- wykazująca działanie żrące/drażniące na skórę, kat. 1B (Skin Corr. 1B),
- stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie ostre, kat. 1. (Aquatic Acute 1),
- stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie przewlekłe, kat. 1. (Aquatic Chronic 1), (Rozporządzenie... 2008).

Dichlorkowi cynku przypisano następujące zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

- H302: Działa szkodliwie po połknięciu.
- H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
- H400: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
- H410: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (CHEMPYŁ 2018).

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji wdychalnej dichlorku

cynku wynosi 1 mg/m^3 , a wartość stężenia chwilowego (NDSCh) – 2 mg/m^3 (Rozporządzenie... 2018).

Sposób oznaczania dichlorku cynku i jego związków na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego był zawarty w znormalizowanej metodzie – PN-Z-04367:2008. Metoda polega na: zatrzymaniu dichlorku cynku na dwóch filtrach membranowych ułożonych w oprawce jeden na drugim, wymywaniu związku z filtrów wodą, sporządzaniu roztworu w kwasie azotowym i analizie otrzymanego roztworu techniką płomieniową absorpcyjnej spek-

trometrii atomowej. Najmniejsze stężenie dichlorku cynku, jakie można było oznaczyć tą metodą, wynosi $0,15 \text{ mg/m}^3$, co stanowi 0,15 wartości NDS. Nowelizacja normy umożliwi oznaczanie dichlorku cynku – frakcji wdychalnej – na poziomie od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482.

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

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej SOLAAR M (Thermo Electron Corporation, USA) wyposażony w lampę z katodą węglową do oznaczania cynku.

Z systemu Milli-Q (Millipore, USA) uzyskiwano wodę demineralizowaną o oporności $18,2 \text{ M}\Omega$ (w temperaturze 25°C) stosowaną do wszystkich analiz.

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (Brand, Niemcy) oraz jednomiarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego, kl. A).

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

Badania sprawdzające sposób wymywania i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z estrów celulozy o średnicy porów $0,8 \mu\text{m}$ (SKC, USA).

Do wymywania filtrów stosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska).

Próbki pobrane na filtry wymywano w kolbach stożkowych z korkiem, o pojemności około 50 ml, wykonanych z polietylenu.

Odczynniki, roztwory

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

- kwas azotowy(V), (HNO_3), stężony, 65-procentowy ($\rho = 1,39 \text{ g/ml}$), (Merck, Niemcy),
- kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- cynk, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (GUM, Polska),
- cynk, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu $10 \mu\text{g/ml}$ (do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzone 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełniono do określonego roztworem kwasu azotowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$),
- roztwory wzorcowe robocze cynku o stężeniach: 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 2,00; i $3,00 \mu\text{g/ml}$ w roztworze kwasu azotowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$,
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu 10,0% (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: 26,8 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 73,2 ml w roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A wg wymagań zawartych w normie PN-C-84905:1998.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

Oznaczanie dichlorku cynku wykonuje się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) jako cynk,

w płomieniu acetylen-powietrze, przy długości fali wynoszącej 213,9 nm, i zastosowaniu deuterowej korekcji tła. W badaniach przyjęto parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie, przez

ich optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania cynku metodą F-AAS w przygotowanych roztworach uzyskuje się przy zastosowaniu następujących warunków pracy spektrometru:

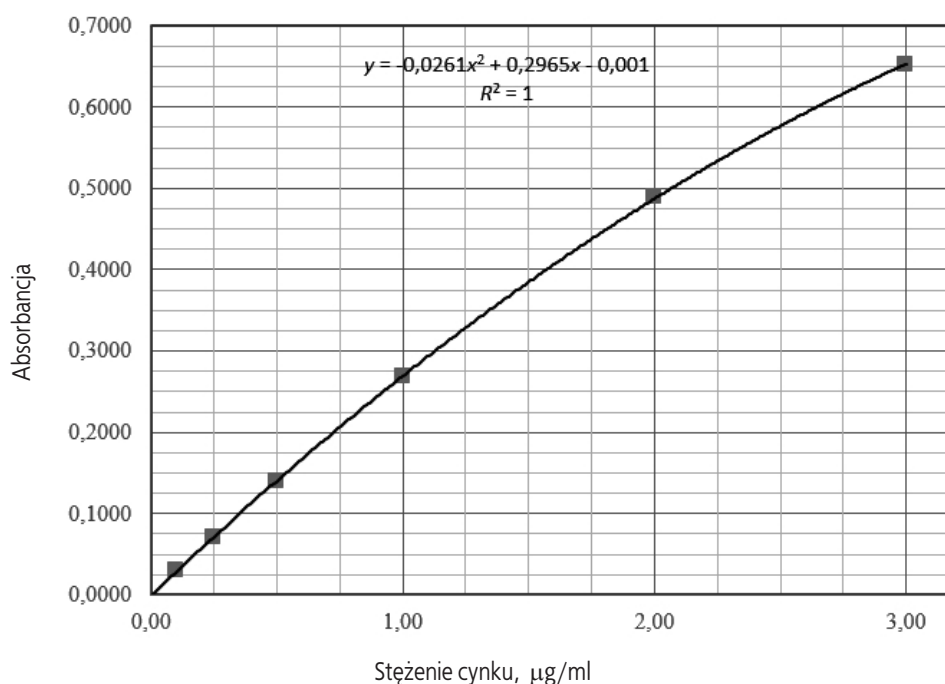
- analityczna długość fali: 213,9 nm,
- lampa z katodą wnątkową: HDL,
- natężenie prądu lampy: 7,5 mA,
- szerokość szczeliny: 0,2 nm,
- rodzaj płomienia: acetylen-powietrze (ubogi),
- strumień objętości acetylenu: 1,0 l/min,
- strumień objętości powietrza: 5 l/min,
- wysokość nad palnikiem: 10 mm.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczeń

Bezpośrednio przed wykonaniem analizy wzorcowa-
no aparat z użyciem sześciu roztworów wzorcowych

roboczych o stężeniach cynku: 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 i 3,00 $\mu\text{g/ml}$ oraz próbki zerowej niezawierającej cynku, sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Wszystkie roztwory sporządzono w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Analizy wykonywane były w podanych warunkach pracy spektrometru. Dla każdego poziomu stężeń wykonywano trzy pomiary absorbancji i trzy niezależne krzywe wzorcowe. Do zerowania spektrofotometru używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l.

Uzyskana krzywa wzorcowa, opisana funkcją: $y = -0,0261x^2 + 0,2965x - 0,0001$, charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$. Stężenie charakterystyczne oznaczania cynku wynosiło 0,01 $\mu\text{g/ml}$. Krzywą wzorcową oznaczania cynku przedstawiono na rys 1.



Rys. 1. Krzywa wzorcowa oznaczania cynku uzyskana metodą F-AAS, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze, przy długości fali 213,9 nm

W celu dokonania oceny powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu cynku, dla siedmiu poziomów stężeń cynku z zakresu krzywej wzorcowej: 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 i 3,00 $\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wartości stężeń wykazują bardzo dobrą

powtarzalność. Współczynnik zmienności (CV) wynosi odpowiednio: 3,83; 2,19; 1,15; 1,10; 0,74 i 1,29%.

W celu oceny precyzji i dokładności pomiarów wykonano oznaczenia cynku z zakresu krzywej wzorcowej w roztworach modelowych o stężeniach: 0,20; 0,40; 0,60 i 2,5 $\mu\text{g/ml}$. Przygotowano po siedem

zmienności (CV) dla każdego poziomu stężeń wynosił odpowiednio: 1,96; 1,28; 1,04 i 0,87%. Średni błąd względny dla siedmiu pomiarów dla danego stężenia wynosił odpowiednio: 1,26; 1,18; 0,47 i 0,66%.

Zakres pomiarowy oznaczania cynku $0,10 \div 3,00 \mu\text{g/ml}$ roztworu odpowiada zakresowi stężeń dichlorku cynku w powietrzu $0,072 \div 2,17 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości analizowanego roztworu – 25 ml i objętości próbki powietrza – 720 l), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi $0,1 \div 2$ tej wartości.

Zmianę zakresu oznaczania dichlorku cynku w powietrzu umożliwia zastosowanie innego rozcieńczenia próbki po wymywaniu filtrów. W obliczeniu zawartości rozpuszczalnych związków dichlorku cynku w powietrzu należy uwzględnić krotność rozcieńczania, a przy wyznaczaniu niepewności metody należy uwzględnić precyzję rozcieńczania.

Badanie skuteczności wymywania

W celu zbadania skuteczności wymywania dichlorku cynku z filtrów i określenia stopnia odzysku przeprowadzono następujące badania. Sporządzono po sześć próbek dla trzech poziomów stężeń cynku. Dla każdego stężenia, na dwa filtry umieszczone w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml nanoszono po: 100; 200 i 600 ml z roztworu wzorcowego cynku o stężeniu 1 mg/ml i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie do każdej kolby stożkowej dodawano, dokładnie odmierzając, po 25 ml wody dejonizowanej, zamykano korkiem i pozostawiano na 1 h, poruszając co pewien czas zawartością kolby. Kolby stożkowe przenoszono na wytrząsarkę i przez 45 min wymywano filtry, stosując najniższy stopień drgań urządzenia. Z kolb stożkowych pobierano ilościowo 1 ml roztworu, który przenoszono do kolby miarowej o pojemności 10 ml i uzupełniano kolby do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Uzyskano w ten sposób stężenia cynku w próbkach wynoszące: 0,40; 0,80 i 2,40 $\mu\text{g/ml}$. Stężenie cynku w roztworach do sprawdzania skuteczności wymywania oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen, w ustalonych warunkach pomiarowych. Mierzono również absorbancję roztworów przygotowanych jednocześnie z dwóch czystych filtrów po wymywaniu – roztworów kontrolnych. Roztwory porównawcze do badania wydajności wymywania przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb stożkowych o pojemności 50 ml takich samych ilości roztworu cynku, jakie nanoszono na filtry. Następnie próbkę

przygotowywano w identyczny sposób jak roztwory do badania wymywania. Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze. Wyniki badania wydajności wymywania i wyznaczania stopnia odzysku cynku z filtrów zamieszczono w tabeli 1.

Przy zastosowaniu podanego sposobu przygotowania próbki do oznaczania wydajność wymywania jest bardzo dobra. Dla trzech poziomów stężeń cynku: 0,40; 0,80 i 2,40 mg/ml uzyskano stopień odzysku odpowiednio: 1,01; 0,99 i 0,99 oraz współczynniki zmienności (CV) wynoszące odpowiednio: 3,15; 2,01 i 0,99%. Średni współczynnik odzysku z filtra wyniósł 1,00.

Tabela 1.
Badania skuteczności wymywania związków cynku z filtra

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c, µg/ml	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c, µg/ml	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c, µg/ml	Współczynnik odzysku	
	c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %			c, µg/ml
1A	0,38	1,7	0,37		2A	0,82	0,8	0,81		3A	2,44	1,1	2,41		
1B	0,37	0,5			2B	0,80	0,1			3B	2,41	0,4			
1C	0,37	1,0			2C	0,81	0,5			3C	2,38	1,3			
1a	0,39	2,3		1,05	2a	0,82	1,8		1,01	3a	2,39	0,6		0,99	
1b	0,36	2,6		0,97	2b	0,78	0,3		0,96	3b	2,46	0,7		1,02	
1c	0,39	1,2		1,05	2c	0,78	1,9		0,96	3c	2,34	1,0		0,97	
1d	0,37	0,1		0,99	2d	0,80	1,4		0,99	3d	2,40	0,8		1,00	
1e	0,38	1,5		1,02	2e	0,80	0,2		0,99	3e	2,34	0,3		0,97	
1f	0,38	0,8		1,02	2f	0,81	0,5		1,00	3f	2,33	0,1		0,97	
Średnia wartość współczynnika odzysku		1,01		Średnia wartość współczynnika odzysku		0,99		Średnia wartość współczynnika odzysku		0,99		Średnia wartość współczynnika odzysku		0,99	
Odchylenie standardowe, SD		0,03		Odchylenie standardowe, SD		0,02		Odchylenie standardowe, SD		0,02		Odchylenie standardowe, SD		0,02	
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		3,15		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		2,01		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		2,11		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		2,11	

Wyznaczanie granicy oznaczalności

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach cynku: 0,000; 0,002; 0,005; 0,020 i 0,050 µg/ml. Dla każdego stężenia wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Wyznaczony współczynnik zmienności (CV) dla każdego ze stężeń wynosił odpowiednio: 47,9; 32,6; 13,8; 2,51 i 1,8%.

Na podstawie zależności CV od absorbancji wyznaczono (na poziomie CV 5%) stężenie cynku 0,011 µg/ml jako granicę oznaczania ilościowego (LOQ) w opracowanej metodzie. Granica wykrywalności cynku (LOD) wyniosła 0,004 µg/ml.

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie wpływu na wynik oznaczania cynku takich substancji współwystępujących, jak: Zn, Fe, Al, Pb, Cr i Cu. Mogą one występować wraz z cynkiem w różnych procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające, oprócz cynku (o stężeniach: 0,1; 0,2; 1,0 i 2,0 µg/ml), także wymienione pierwiastki w nadmiarze (10 ÷ 200 µg/ml).

W przyjętych warunkach analitycznych na wynik oznaczania cynku wymienione pierwiastki nie wpływają znacząco. Absorbancję cynku podwyższają jedynie Al i Fe, szczególnie dla niższych stężeń cynku (oddziaływanie powyżej kilku procent).

Absorbancję cynku zmienia – obniża o kilka procent – obecność w analizowanej próbce kwasu siarkowego. Wyższe stężenie kwasu, np. 5% (v/v), obniża absorbancję cynku do 10%. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań dotyczących wpływu kwasu azotowego i nadchlorowego wykazano, że w zakresie stężeń kwasów 0,5 ÷ 5% nie występują istotne oddziaływania chemiczne.

W przypadku występowania innych oddziaływań chemicznych przy oznaczaniu cynku dodatek buforu spektralnego w postaci chlorku lantanu, o stężeniu 0,5% w próbce, skutecznie niweluje te wpływy. Sposób przygotowania próbki do analizy, poprzez wymywanie związku – dichlorku cynku, eliminuje większość oddziaływań, które mogłyby zmienić absorbancję cynku tak, że zastosowanie chlorku lantanu w wielu przypadkach nie jest konieczne.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej (PN-EN 482), z zastosowaniem spektrometru absorpcji atomowej (F-AAS), przystosowanego do pracy z płomieniem acetylen-powietrze, wyposażonego w lampę z katodą wnątkową do oznaczania cynku.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,10 ÷ 3,00 µg/ml,
- stężenie charakterystyczne oznaczania cynku: 0,01 µg/ml,
- granica oznaczania ilościowego (LOQ): 0,011 µg/ml,
- granica wykrywalności (LOD): 0,004 µg/ml,
- zakres pomiarowy w powietrzu: 0,072 ÷ 2,17 mg/m³ (dla próbki powietrza: 720 l),
- współczynnik korelacji $R^2 = 1,0000$,
- całkowita precyzja metody: 5,74%,
- niepewność całkowita metody: 12,37%,
- niepewność rozszerzona metody: 24,71%.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania frakcji wdychalnej dichlorku cynku z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, zastępując metodę oznaczania dichlorku cynku zawartą w normie PN-Z-04367:2008, aby umożliwić oznaczanie substancji na poziomie 1/10 wartości NDS.

Metoda polega na zatrzymaniu, obecnego w badanym powietrzu na stanowisku pracy, dichlorku cynku na dwóch filtrach membranowych, umieszczonych w próbniku przeznaczonym do pobierania frakcji wdychalnej. Filtry wymywa się w wodzie de-

jonizowanej i sporządza w roztworze słabego kwasu azotowego. Dichlorek cynku oznaczano w tym roztworze jako cynk metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w ubogim płomieniu powietrze-acetylen, przy długości fali 213,9 nm.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy 0,10 ÷ 3,00 µg/ml stężeń cynku w roztworze. Przeprowadzono badania odzysku z filtra sprawdzające zastosowany sposób wymywania rozpuszczalnych związków cynku. Średni współczynnik odzysku dla trzech poziomów stężeń z zakresu krzywej wzorcowej wyniósł 1,00.

Wyznaczony zakres pomiarowy odpowiada zakresowi stężeń dichlorku cynku w powietrzu $0,072 \div 2,17 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości pobranego powietrza 720 l), co stanowi około $0,1 \div 2,2$ wartości NDS.

Uzyskano dobre parametry walidacji: precyzję całkowitą metody wynoszącą 5,7% i niepewność całkowitą metody wynoszącą 12,4%.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń frakcji wdychalnej dichlorku cynku zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy zgod-

nie z zasadami dozymetrii indywidualnej i umożliwia przeprowadzenie oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda oznaczania dichlorku cynku została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2018). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych [Knowledge database on chemical and aerosol hazards]. Warszawa, CIOP-PIB [https://m.ciop.pl/CIOP-PortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P27600224401410431343241&id_czynn_chem=449].

HSDB (2018). Hazardous Substances Data Bank. Zinc dichloride. USA, U.S. National Library of Medicine (NLM), Toxicology Data Network (TOXNET).

Jakubowski M. (2000). Dichlorek cynku – dymy. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego [Zinc chloride]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 2(24), 15–22.

Pakulska D., Czerczak S. (2017). Zagrożenia zdrowotne wynikające z narażenia na cynk i jego związki nieorganiczne w przemyśle [Health hazards resulting from exposure to zinc and its inorganic compounds in industry]. Medycyna Pracy 68(6), 779–794.

Patnaik P. (2002). Handbook of Inorganic Chemicals. Zinc chloride. McGraw-Hill, 985–986.

PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony [Polish standard].

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of air sampling in work place and interpretation of results].

PN-Z-04367:2008 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości dichlorku cynku na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej [Polish standard].

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 [Polish legal act].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r. [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA DICHLORKU CYNKU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania dichlorku cynku w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie dichlorku cynku, jakie można oznaczać w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w normie, wynosi $0,07 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

Metoda nie jest selektywna wobec innych rozpuszczalnych związków cynku występujących w powietrzu na stanowiskach pracy.

2. Powołania normatywne

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

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

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane dokumenty, które, w całości lub w części, zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez dwa filtry membranowe umieszczone w próbniku w celu osadzenia na nich dichlorku cynku zawartego we frakcji wdychalnej. Dichlorek cynku wymywa się w wodzie dejonizowanej, a następnie sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Dichlorek cynku oznacza się w sporządzonym roztworze metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako cynk.

4. Wytyczne 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 należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borokrzemianowego lub z polietylenu. Naczynia należy myć kolejno: roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V), (HNO_3) o stężeniu $c = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi Czynności, podczas których używa się stężonych kwasów, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie substancje i roztwory należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., a do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści normy wodą.

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen rozpuszczony klasy czystości A wg PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy(V)

Stosować kwas azotowy(V), stężony, o ułamku masowym 65%, o gęstości $\rho = 1,39 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy(V)

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

5.4. 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(V) wg punktu 5.3. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 10%.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy cynku

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

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni cynku

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego cynku wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski roztworem

kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie cynku w tak przygotowanym roztworze wynosi 10 µg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez 2 tygodnie.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze cynku

Stosować roztwory cynku o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 i 3,00 µg/ml. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego cynku wg punktu 5.6., w mililitrach: 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 i 3,00. Dodać 1 ml wody i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i wymieszać. Jako roztwór próbki zerowej, niezawierającej cynku, stosować roztwór kwasu wg punktu 5.3. zawierający w 10 ml, 1 ml wody.

Roztwory należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.8. Filtry

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o wielkości porów 0,80 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Pompa ssąca

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

6.2. Próbnik

Próbnik umożliwiający wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej dichlorku cynku.

6.3. Kalibrator przepływu

Kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wielkości strumienia objętości powietrza zasysanego przez próbnik, zalecanej przez producenta próbnika do wyodrębniania z powietrza frakcji wdychalnej dichlorku cynku.

6.4. Spektrometr

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

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

- długość fali: 213,9 nm,
- płomień powietrze-acetylen: ubogi.

Pozostałe parametry pracy spektrometru – natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) – należy dobrać

w zależności od indywidualnych możliwości spektrometru.

6.5. Wytrząsarka mechaniczna-laboratoryjna
Stosować wytrząsarkę mechaniczną-laboratoryjną.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza do badań należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07. Przed przystąpieniem do pomiarów skalibrować układ do pobierania próbek powietrza, zawierający dwa filtry wg punktu 5.8., na podstawie instrukcji producenta kalibratora przepływu wg punktu 6.3. dla strumienia objętości powietrza wymaganego przez producenta próbnika, wg punktu 6.2., do pobrania frakcji wdychalnej.

W celu wykonania oznaczania dichlorku cynku przez dwa filtry wg punktu 5.8., umieszczone w próbniku wg punktu 6.2., przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta próbnika, najczęściej 2 l/min (dozymetria indywidualna).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych cynku i próbki zerowej wg punktu 5.7., przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z funkcji wzorcowania spektrometru i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją użytkownika.

Krzywą wzorcową należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

9. Wykonanie oznaczania

Dwa filtry wg punktu 5.8., na które pobrano próbkę powietrza, umieścić płasko na dnie w kolbie stożkowej o pojemności 50 ml, dodać dokładnie odmierzone 25 ml wody, zamknąć korkiem i pozostawić na 1 h, poruszając co pewien czas zawartością kolby. Kolby stożkowe umieścić w wytrząsarce laboratoryjnej i wymywać przez 45 min, stosując najniższy stopień drgań urządzenia. Z roztworu znad filtrów pobrać 1 ml i przenieść do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3., uzyskując w ten sposób roztwór do badania.

Jednocześnie z wymywaniem filtrów, na które pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób wymywanie czystego, nieużywanego filtra, przygotowując w ten sposób roztwór do próby ślepej.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 6.4. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. Stężenie cynku w roztworze do badania i roztworze do próby ślepej odczytane z krzywej wzorcowej podawane jest automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie cynku w roztworze do badania przekroczy zakres krzywej wzorcowej, roztwór należy rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3., wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu i odczytać stężenie cynku. Krotność rozcieńczenia roztworu do badania (k) uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg punktu 11.

W przypadku obecności w powietrzu związków glinu, żelaza lub innych substancji mogących wpływać na wynik oznaczania należy do: roztworów wzorów roboczych cynku, roztworu próbki zerowej, roztworu do ślepej próby oraz do roztworów próbek do badania dodać 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.4. i wykonać analizę.

10. Sprawdzanie wydajności wymywania

Sporządzić sześć próbek, po dwa filtry wg punktu 5.8. umieszczone w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, na które nanieść po 200 μ l roztworu wzorcowego cynku wg punktu 5.5. i pozostawić do wyschnięcia do następnego dnia. Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności wymywania, tj. do każdej kolby odmierzyć dokładnie 25 ml wody, zamknąć korkiem i pozostawić na 1 h, poruszając co pewien czas zawartością zlewki. Kolby stożkowe umieścić w wytrząsarce laboratoryjnej i wymywać przez 45 min, stosując najniższy stopień drgań urządzenia. Z roztworu znad filtrów pobrać 1 ml, przenieść do kolby o pojemności 10 ml i uzupełnić kwasem azotowym wg punktu 5.3., uzyskując roztwór do badania wydajności wymywania.

Jednocześnie, w identyczny sposób jak roztwory do badania wydajności wymywania, przygotować z czystego filtra roztwór kontrolny.

Przygotować także trzy roztwory porównawcze przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 25 ml po 200 μ l roztworu wzorcowego cynku wg punktu 5.5. Do każdej kolby odmierzyć dokładnie

25 ml wody, zamknąć korkiem i pozostawić na 1 h, poruszając co pewien czas zawartością zlewki. Kolby stożkowe umieścić w wytrząsarce laboratoryjnej na 45 min, stosując najniższy stopień drgań urządzenia. Następnie pobrać 1 ml tego roztworu i przenieść do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i wymieszać.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów do badania wydajności wymywania i roztworu kontrolnego oraz roztworów porównawczych, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3.

Współczynnik wydajności wymywania cynku (w_m) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- C_p – stężenie cynku w roztworze do badania wydajności wymywania, w mikrogramach na mililitr,
- C_o – stężenie cynku w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,
- $\overline{C_p}$ – średnie stężenie cynku w roztworze porównawczym, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności wymywania cynku ($\overline{w_m}$), jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w_m . Dla opisanego sposobu wymywania współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{(C - C_s) \cdot V_1}{V \cdot \overline{w_m}} \cdot k \cdot 2,085,$$

w którym:

- C – stężenie cynku w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- C_s – stężenie cynku 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,
- $\overline{w_m}$ – średnia wartość współczynnika wydajności wymywania,

k – krotność rozcieńczenia roztworu do badania ($k = 25$),
2,085 – współczynnik przeliczeniowy cynku na dichlorek cynku.

Adres do korespondencji/Contact details:

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

e-mail: josur@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND