

Tlenek wapnia

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Calcium oxide

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, Poland

Numer CAS 1305-78-8

Streszczenie

Tlenek wapnia jest stosowany w budownictwie, przemyśle chemicznym, cukrownictwie, garbarstwie, przemyśle mydlarskim i farbiarstwie. Jest używany również jako środek owadobójczy i nawóz sztuczny w rolnictwie.

Związek działa toksycznie w sposób podobny do działania ługu sodowego: drażni skórę, działa parząco, powoduje bardzo bolesne i trudno gojące się rany. Może prowadzić do przebicia przegrody nosowej i zapalenia płuc. Jest szczególnie niebezpieczny dla oczu. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia tlenku wapnia ustalono z uwzględnieniem frakcji; dla frakcji wdychalnej wartość NDS wynoszącą 2 mg/m³ i wartość NDSC_h wynoszącą 6 mg/m³, a dla frakcji respirabilnej wartość NDS wynoszącą 1 mg/m³ i wartość NDSC_h wynoszącą 4 mg/m³.

W artykule przedstawiono metodę oznaczania stężeń tlenku wapnia występującego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie 1/10 ÷ 2 wartości NDS. Metoda polega na: pobraniu tlenku wapnia zawartego w powietrzu we frakcjach na filtry membranowe, mineralizacji filtrów z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i oznaczaniu wapnia w roztworach przygotowanych do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze (F-AAS). Opracowana metoda umożliwi oznaczenie wapnia w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,50 ÷ 25,00 µg/ml. Uzyskana krzywa kalibracyjna wapnia charakteryzuje się wysoką wartością współczynnika korelacji ($R^2 = 0,9999$). Granica oznaczalności wapnia (LOQ) wyniosła 1,4 ng/ml, a granica wykrywalności (LOD) 0,5 ng/ml. Wyznaczony współczynnik odzysku z filtrów wyniósł 1,00.

Opracowana metoda analityczna umożliwi oznaczanie stężenia tlenku wapnia zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcji wdychalnej w zakresie stężeń 0,10 ÷ 4,86 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 720 l) i we frakcji respirabilnej w zakresie stężeń 0,10 ÷ 5,11 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 684 l). Metoda charakteryzuje się dobrą dokładnością i precyzją i spełnia wymagania zawarte w normach europejskich PN-EN 482 i PN-EN 13890:2010 dla procedur oznaczania czynników chemicznych. Metoda oznaczania tlenku wapnia 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: wapń i jego związki, tlenek wapnia, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

Calcium oxide is used in construction, the chemical industry, the sugar industry, tanning in the soap and dyeing industries. It is also used as an insecticide and fertilizer in agriculture. The compound is toxic in a similar way to caustic soda, irritates the skin, has a burning effect, causes very painful and difficult to heal wounds. May lead to puncture of the nasal septum and pneumonia. It is especially dangerous for the eyes. Currently, maximum allowable concentration value (MAC) for calcium oxide in the work environment in Poland has been determined taking into account the fraction; for inhalable fraction at 2 mg/m³ and STEL at 6 mg/m³ and for respirable fraction at 1 mg/m³ and STEL at 4 mg/m³. The aim of the study was to develop a method for determining the concentration of calcium oxide in the workplaces atmosphere, in the range from 1/10 to 2 of NDS. The developed method is based on collecting, stopping calcium oxide, contained in the inhalable and the respirable fraction, on membrane filters, mineralizing filters with concentrated nitric acid and determining calcium of the resulted solution by atomic absorption spectrometry with atomization in acetylene-air flame (F-AAS). The method enables determination of calcium in the air at workplaces in the concentration range 0.50 - 25.00 µg/ml. The obtained calcium calibration curve has a high correlation coefficient ($R^2 = 0.9999$). The limit of detection (LOD) is 0.5 ng/ml, whereas the limit of quantification (LOQ) is 1.4 ng/ml. The determined recovery factor was 1.00. The developed analytical method allows the determination of the concentration of calcium oxide contained in the workplace air in the inhalable fraction in the concentration range of 0.10 - 4.86 mg/m³ (for a sample air volume 720 l) and in the respirable fraction in the concentration range of 0.10 - 5.11 mg/m³ (for a sample air volume 684 l). The method has good precision and accuracy and meets the requirements of European Standards PN-EN 482 and PN-EN 13890:2010 for procedures for determining chemical agents. The method for determining calcium oxide was presented in the form of the analytical procedure (Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: calcium and its compounds, calcium oxide, atomic absorption spectrometry, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Tlenek wapnia [CAS 1305-78-8] (CaO, wapno palone) występuje w postaci bezwonnego, białego lub szarobiałego ciała stałego. Masa cząsteczkowa wynosi 56,08 g/mol, gęstość 3,37 g/cm³ (20 °C), temperatura topnienia 2 580 °C, a temperatura wrzenia 2 850 °C. Tlenek wapnia jest substancją niepalną. Słabo rozpuszcza się w wodzie – 1,65 g/l (20 °C) z wydzieleniem znacznej ilości ciepła. Powstająca zawiesina wodorotlenku wapnia, nazywana mlekiem lub ciastem wapiennym, ma odczyn silnie alkaliczny i wykazuje pH równe 12,6. Sproszkowany tlenek wapnia może reagować wybuchowo z wodą. Tlenek wapnia jest rozpuszczalny w kwasach i glicerolu i praktycznie nierozpuszczalny w alkoholu. Łatwo absorbuje wodę i ditlenek węgla z powietrza (GESTIS 2019; PubChem 2019).

Tlenek wapnia znajduje szerokie zastosowanie w budownictwie do produkcji cementów,

wyrobu fajansu wapiennego, kafli, porcelany miękkiej i szkliv. W przemyśle chemicznym używany jest do produkcji sody amoniakalnej i acetyleny, należących do najważniejszych surowców syntezy organicznej, np.: produkcji kauczuku syntetycznego, włókien czy PVC. Wodny roztwór tlenku wapnia to najtańsza zasada stosowana do produkcji sody kaustycznej i wapna chlorowanego, stosowana jest także w cukrownictwie, garbarstwie, przemyśle mydlarskim i farbiarstwie. Tlenek wapnia jest używany również w rolnictwie jako środek owadobójczy i nawóz sztuczny do podwyższania pH gleby (Kupczewska-Dobecka 2013).

Tlenek wapnia działa toksycznie w sposób podobny do działania ługu sodowego. Drażni skórę i działa parząco. Oparzenia pogarsza podwyższona temperatura reakcji, powstają bardzo bolesne i trudno gojące się rany. Przewlekłe

narażenie na tlenek wapnia powoduje stany zapalne skóry, owrzodzenia i wtórne zakażenia, może prowadzić do przebiccia przegrody nosowej i zapalenia płuc. Związek jest szczególnie niebezpieczny dla oczu.

Według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP) tlenek wapnia nie został sklasyfikowany ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi. Notyfikowana klasyfikacja i oznakowanie zgodne z kryteriami CLP opisują tlenek wapnia jako substancję:

- wykazującą działanie żrące/drażniące na skórę, kat. 2 (Skin Irrit. 2),
- powodującą poważne uszkodzenie oczu/wykazującą działanie drażniące na oczy, kat. 1 (Eye Dam. 1),
- wykazującą działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kat. 3 (STOT SE 3).

Ponadto tlenkowi wapnia przypisano następujące zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

- H315 – działa drażniąco na skórę,
- H318 – powoduje poważne uszkodzenie oczu,
- H335 – może powodować podrażnienie dróg oddechowych (ECHA 2020).

W Polsce wartości normatywów higienicznych (NDS) dla tlenku wapnia występującego w powietrzu na stanowiskach pracy ustalono

obecnie dla frakcji wdychalnej i frakcji respirabilnej. Dla frakcji wdychalnej obowiązuje wartość NDS wynosząca 2 mg/m³ i NDSch 6 mg/m³, a dla frakcji respirabilnej NDS wynosząca 1 mg/m³ i NDSch 4 mg/m³ (DzU 2018, poz. 1286).

Dotychczas sposób oznaczania tlenku wapnia na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego zawarty był w znormalizowanej metodzie PN-Z-04442:2013-10 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie tlenku wapnia na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metoda ta, zgodnie z ówczesną wartością NDS, nie uwzględniała występowania tlenku wapnia zawartego we frakcjach: wdychalnej i respirabilnej, a najmniejsze stężenie tlenku wapnia, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania, wynosiło 0,12 mg/m³ (Surgiewicz 2012).

Przedstawiona poniżej metoda jest dostosowana do obecnych wartości NDS i umożliwia oznaczanie tlenku wapnia we frakcjach aerozolu od 0,1 tych wartości zgodnie z wymaganiami zawartymi w normach europejskich PN-EN 482 i PN-EN 13890:2010 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

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 spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M (Thermo Electron Corporation, USA) wyposażony w lampę z katodą węgłową do oznaczania wapnia.

Z systemu Milli-Q (Millipore, USA) uzyskiwano wodę demineralizowaną o oporności 18,2 MΩ (w temp. 25 °C) stosowaną do wszystkich analiz.

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (Brand, Niemcy) oraz jednorazowych pipet ze szkła borowo-krzemowego klasy A (PZ HTL SA, Polska).

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego klasy A lub poliety-

lenu. Do przechowywania roztworów używano naczyń z polietylenu.

Badania sprawdzające sposób mineralizacji i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z nitrocelulozy PragoPor 4 o średnicy porów 0,85 μm (Pragochem, Czechy) oraz filtrów z estrów celulozy MCE o średnicy porów 0,80 μm (SKC, USA), przygotowanych przez wymywanie z użyciem wody dejonizowanej w temperaturze około 70 °C.

Filtry mineralizowano w zlewkach o pojemności 25 ml na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C.

Odczynniki i roztwory

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

- kwas azotowy, stężony (HNO_3), 65-procentowy ($\rho = 1,39 \text{ g/ml}$), (Merck, Niemcy), oraz jego roztwory o stężeniach: $c = 1 \text{ mol/l}$ i $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- wapń, roztwór wzorcowy podstawowy do ICP o stężeniu 10 mg/ml (Merck, Niemcy),
- wapń, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu $100 \text{ }\mu\text{g/ml}$ oraz roztwory wzorcowe robocze wapnia o stężeniach:

0,00; 0,50; 2,50; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 i $25,00 \text{ }\mu\text{g/ml}$,

- roztwór chlorku cezu o stężeniu 1-procentowym (m/m) w przeliczeniu na cez w roztworze kwasu azotowego o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu 10-procentowym (m/m) w przeliczeniu na lantan, w roztworze kwasu azotowego o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/l}$,
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A według wymagań zawartych w normie PN-C-84905:1998.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania metodą AAS

Oznaczanie tlenku wapnia prowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) z atomizacją próbki w płomieniu powietrze-acetylen, oznaczając wapń przy długości fali $422,7 \text{ nm}$ z wykorzystaniem deuterowej korekcji tła.

W badaniach stosowano warunki pracy aparatu wyznaczone eksperymentalnie przez ich optymalizację. Najlepszą czułość i precyzję oznaczania wapnia uzyskano przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrometru:

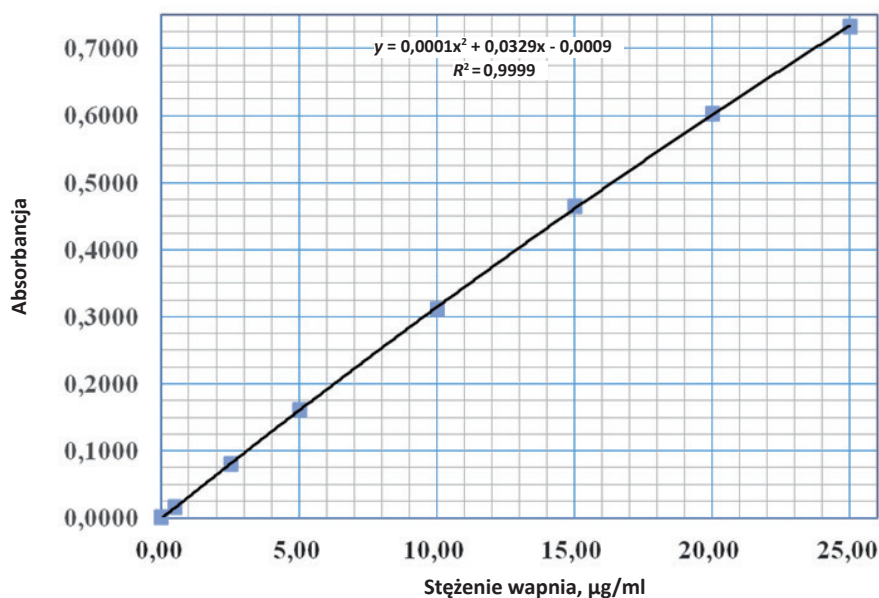
- długość fali $422,7 \text{ nm}$
- typ lampy z katodą wnątkową (HDL)
- natężenie prądu lampy 6 mA
- szerokość szczeliny $0,5 \text{ nm}$
- wysokość palnika 11 mm
- strumień objętości acetylenu $1,0 \text{ l/min}$
- strumień objętości powietrza 5 l/min .

Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczeń wapnia metodą AAS

Do wzorcowania aparatu użyto roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach wapnia: $0,50$; $2,50$; $5,00$; $10,00$; $15,00$; $20,00$ i $25,00 \text{ }\mu\text{g/ml}$, zawierających cez o stężeniu $0,2\%$ i lantan o stężeniu w próbce 1% , oraz próbki zerowej niezawierającej wapnia, a sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Analizy prowadzono w podanych wyżej warunkach pracy spektrometru. Dla każdego podawanego do palnika spektrometru roztworu wykonywano po trzy odczyty absorbancji. Do zerowania aparatu używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.

Wykonano trzy niezależne krzywe wzorcowe. Uzyskana krzywa wzorcowa jest opisana funkcją nieliniową: $y = 0,0001x^2 + 0,0329x - 0,0009$ i charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,9999$. Stężenie charakterystyczne oznaczania wapnia wynosiło $0,13 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Krzywą wzorcową wapnia przedstawiono na rysunku 1.

W celu oceny powtarzalności wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek o tym samym stężeniu wapnia dla siedmiu poziomów stężeń wapnia z zakresu krzywej wzorcowej: $0,50$; $2,50$; $5,00$; $10,00$; $15,00$; $20,00$ i $25,00 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Uzyskano dobrą powtarzalność oznaczeń. Współczynnik zmienności CV wynosił odpowiednio: $2,57$; $1,68$; $1,73$; $1,45$; $1,48$; $1,29$ i $1,27\%$.



Rys. 1. Krzywa wzorcową oznaczania wapnia metodą F-AAS przy długości fali 422,7 nm, z atomizacją w stechiometrycznym płomieniu acetylen-powietrze

Aby dokonać oceny powtarzalności i dokładności wyników oznaczeń stężeń wapnia w roztworach modelowych, przygotowano po siedem próbek o stężeniach: 2,00; 4,00; 6,00; 12,00 i 22,00 µg/ml. Uzyskane wartości stężeń z zakresu krzywej wzorcowej wykazywały dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV wynosił odpowiednio: 2,33; 2,28; 2,89; 2,06 i 1,95%. Średni błąd względny dla oznaczanych poziomów stężeń wynosił odpowiednio: 1,86; 1,77; 2,46; 1,48 i 1,56%.

Zakres pomiarowy oznaczania wapnia 0,50 ÷ 25,00 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń tlenku wapnia w powietrzu zawartego we frakcji wdychalnej 0,097 ÷ 4,86 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza – 720 l, objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml i współczynnika rozcieńczenia próbki $k = 10$). Zakres pomiarowy oznaczania wapnia odpowiada zakresowi stężeń tlenku wapnia w powietrzu zawartego we frakcji respirabilnej – 0,102 ÷ 5,11 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 648 l). W odniesieniu do wartości NDS dla frakcji wdychalnej opracowana metoda umożliwia oznaczanie tlenku wapnia w zakresie 0,05 ÷ 2,4 tej wartości, a dla frakcji respirabilnej w zakresie 0,1 ÷ 5,1 wartości NDS dla tej frakcji.

Zmianę zakresu oznaczania tlenku wapnia w powietrzu umożliwia rozcieńczenie roztworu

badanej próbki. W obliczeniu zawartości tlenku wapnia w powietrzu należy uwzględnić krotność rozcieńczania.

Badanie skuteczności mineralizacji

W celu określenia skuteczności mineralizacji określonej współczynnikiem odzysku z filtra przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 40; 100 i 200 µl roztworu wzorcowego o stężeniu 10 mg/ml i pozostawiano do wyschnięcia. Następnie filtry mineralizowano z użyciem 2 ml stężonego kwasu azotowego w temperaturze około 140 °C, aż do odparowania kwasu prawie do sucha. Mineralizację powtarzano z użyciem 2 ml kwasu azotowego. Suchą pozostałość rozpuszczano w 2 ml kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l i zawartość zlewek przenoszono ilościowo 5 ÷ 6 porcjami kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l do kolb o pojemności 10 ml. Następnie pobierano 1 ml uzyskanego roztworu, dodawano 2 ml chlorku cezu i 1 ml chlorku lantanu i uzupełniano do 10 ml kwasem o stężeniu 0,1 mol/l. Po mineralizacji i rozcieńczeniu uzyskano stężenia wapnia z zakresu krzywej wzorcowej wynoszące: 4,00; 10,00 i 20,00 µg/ml.

Stężenie wapnia w roztworach po mineralizacji oraz w roztworze przygotowanym jednocze-

śnie z czystego filtra po mineralizacji (roztwór do ślepej próby) oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen w podanych powyżej warunkach pomiarowych. Wartość stężenia ślepej próby odejmowano od wyniku oznaczania.

Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml takich samych objętości roztworu wzorcowego podstawowego wapnia, jakie nanoszono na filtry, i przygotowywanie próbek w identyczny sposób jak roztworów do badania mineralizacji. Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badania skuteczności mineralizacji wapnia i jego związków z filtrów zamieszczono w tabeli 1. Przy zastosowaniu podanego sposobu przygotowania próbki do oznaczania skuteczność mineralizacji jest bardzo dobra. Dla trzech poziomów stężeń wapnia: 4,00; 10,00 i 20,0 $\mu\text{g/ml}$ uzyskano stopień odzysku o wartości odpowiednio: 0,99; 1,00 i 1,01, a współczynniki zmienności CV wynosiły odpowiednio: 1,09; 1,46 i 0,65%. Średni współczynnik odzysku z filtra wyniósł 1,00.

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego wapnia

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach wapnia: 0,0000; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004 i 0,008 $\mu\text{g/ml}$. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Wyznaczony współczynnik zmienności (CV) wynosił odpowiednio: 14,62; 11,34; 7,86; 2,73; 1,95 i 1,92%. Na podstawie zależności CV od absorbancji wyznaczono (na poziomie CV 5%) stężenie wapnia o wartości 1,4 ng/ml jako granicę oznaczania ilościowego (LOQ) w opracowanej metodzie. Granica wykrywalności wapnia (LOD) wyniosła 0,5 ng/ml .

Wpływ substancji towarzyszących

Przy oznaczaniu wapnia metodą AAS obserwuje się wiele interferencji pochodzących od matrycy lub związków współwystępujących. W opracowanej metodzie stosuje się bufory spektralne lantan i cez, które skutecznie eliminują możliwe interferencje. Kilkakrotny nadmiar pierwiast-

ków: Al, Mg, Ba i Na zawartych w badanej próbce nie wpływa na wynik oznaczania wapnia zastosowaną metodą. Dopiero dużo większe nadmiary: 50-, 100- i 200-krotne powodują błędy względne rzędu kilkunastu procent. Ponieważ próbkę pochodzącą ze stanowisk pracy rozcieńcza się po mineralizacji, więc w dużym stopniu ogranicza się także występowanie znaczących nadmiarów substancji przeszkadzających. Oddziaływanie innych substancji na wapń można również wyeliminować przez zastosowanie gorącego płomienia podtlenek azotu-acetylen (Price 1993). Metody oznaczania tlenu wapnia nie należy stosować w obecności innych związków wapnia występujących w powietrzu na stanowiskach pracy.

Dane z walidacji charakterystyki metody

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane z walidacji:

- zakres analityczny oznaczania wapnia metodą AAS: $0,50 \div 25,0 \mu\text{g/ml}$,
- granica oznaczania ilościowego wapnia (LOQ) = 1,4 ng/ml
- granica wykrywalności wapnia (LOD) = 0,5 ng/ml
- krzywa wzorcowa: $y = 0,0001x^2 + 0,0329x - 0,0009$
- współczynnik korelacji $R^2 = 0,9999$
- zakres pomiarowy w powietrzu dla frakcji wdychalnej tlenu wapnia: $0,097 \div 4,86 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza 720 l i współczynnika rozcieńczenia $k = 10$).
- zakres pomiarowy w powietrzu dla frakcji respirabilnej tlenu wapnia: $0,102 \div 5,11 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza 684 l i współczynnika rozcieńczenia $k = 10$)
- precyzja pomiaru (etapu analitycznego i etapu pobierania próbki powietrza) wynosi 5,63%
- względna niepewność złożona pomiaru (etapu analitycznego i etapu pobierania próbki powietrza) wynosi 13,08%
- względna niepewność rozszerzona pomiaru dla $p = 95\%$ (współczynnik rozszerzenia $k = 2$) wynosi 26,16%.

Tabela 1.
Badania odzysku związków wapnia z filtra membranowego

Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c_s , $\mu\text{g}/\text{ml}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c_s , $\mu\text{g}/\text{ml}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie		Średnie stężenie c_s , $\mu\text{g}/\text{ml}$	Współczynnik odzysku
	c_s , $\mu\text{g}/\text{ml}$	CV , %				c_s , $\mu\text{g}/\text{ml}$	CV , %				c_s , $\mu\text{g}/\text{ml}$	CV , %		
1A	4,08	3,2	4,10		2A	10,08	1,0	10,03		3A	20,36	0,3		
1B	4,09	0,3			2B	10,06	1,6			3B	20,13	1,7		
1C	4,12	0,7			2C	9,95	0,7			3C	20,16	1,7		
1a	4,06	3,2		0,99	2a	10,04	0,7		1,00	3a	20,45	0,4		1,01
1b	4,03	1,3			2b	10,24	1,0			3b	20,47	0,2		
1c	4,05	1,5			2c	10,01	0,2			3c	20,32	1,2		
1d	3,96	1,4			2d	9,89	0,7			3d	20,18	0,9		
1e	4,07	2,7			2e	9,88	1,1			3e	20,50	0,4		
1f	4,05	0,1			2f	9,87	0,8			3f	20,38	0,3		
Średnia wartość współczynnika odzysku		0,99		Średnia wartość współczynnika odzysku		1,00		Średnia wartość współczynnika odzysku		1,01				
Odchylenie standardowe, S		0,011		Odchylenie standardowe, S		0,014		Odchylenie standardowe, S		0,010				
Współczynnik zmienności, CV, %		1,11		Współczynnik zmienności, CV, %		1,40		Współczynnik zmienności, CV, %		0,99				

PODSUMOWANIE

Opracowana metoda oznaczania tlenu wapnia z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej umożliwia uzyskanie wymaganej oznaczalności na poziomie 1/10 wartości NDS dla frakcji wdychalnej i frakcji respirabilnej aerozolu.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrach membranowych tlenu wapnia obecnego w powietrzu na stanowiskach pracy, zawartego we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu. Próbkę powietrza pobiera się z wykorzystaniem separatorów frakcji. Filtry, na które pobrano tlenek wapnia, mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym. Tlenek wapnia w roztworach po mineralizacji oznacza się jako wapń metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w stechiometrycznym płomieniu powietrze-acetylen przy długości fali 422,7 nm. Do analizy wapnia stosuje się buforę spektralne: chlorek cezu i chlorek lantanu.

Przyjęto i zwalidowano zakres pomiarowy metody analitycznej dla stężenia wapnia w roztworze $0,50 \div 25,00 \mu\text{g/ml}$. Przeprowadzono badania odzysku z filtra, sprawdzające zastosowany sposób mineralizacji w tym zakresie stężeń. Średni współczynnik odzysku dla trzech poziomów stężeń z zakresu krzywej wzorcowej wynosi 1,00.

Wyznaczony zakres pomiarowy odpowiada zakresowi stężeń tlenu wapnia w powietrzu dla frakcji wdychalnej w przedziale $0,097 \div 4,86 \text{ mg/m}^3$

(dla objętości powietrza 720 l), co stanowi $0,05 \div 2,4$ wartości NDS dla tej frakcji, a dla frakcji respirabilnej w przedziale $0,102 \div 5,11 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 684 l), co stanowi $0,10 \div 5,1$ wartości NDS dla tej frakcji.

W wyniku przeprowadzonej walidacji uzyskano: precyzję pomiaru wynoszącą 5,63%, względną niepewność złożoną (etapu analitycznego i etapu pobierania próbki powietrza) wynoszącą 13,08% oraz względną niepewność rozszerzoną wynoszącą 26,16%, spełniającą wymagania norm PN-EN 482:2012 i PN-EN 13890:2010.

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń tlenu wapnia zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcji wdychalnej i respirabilnej zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej i umożliwia przeprowadzenie oceny narażenia zawodowego zgodnie z normą PN-Z-04008-7/Az1:2004

Opracowaną metodę oznaczania tlenu wapnia w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

ECHA (2020). European Chemicals Agency. Calcium oxide [<https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/72139>].

GESTIS (2019). Substance database. Calcium oxide. BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany [[http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestis-eng:sdbeng\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestis-eng:sdbeng$3.0)].

Kupczewska-Dobecka M. (2013). Tlenek wapnia. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Calcium oxide. Documentation of proposed values of occupational exposure limits (OELs)]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 2(76), 121–141.

PN-EN 13890:2010 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania metali i metaloidów zawartych w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania i metody badań [Workplace exposure – Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles – Requirements and test methods].

PN-EN 482+A1:2016-01 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].

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 – Princi-

ples of air sampling in work place and interpretation of results].

PN-Z-04442:2013-10 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie tlenku wapnia na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej [Air purity protection – Determination of calcium oxide at workplaces by flame atomic absorption spectrometry].

Price W.J. (1993). Spectrochemical by atomic absorption, John Wiley & Sons, Cambridge. Pye Unicam Ltd.

PubChem (2019). Database. Calcium oxide. National Center for Biotechnology Information (NCBI). USA, U.S. National Library of Medicine, United States National Institutes of Health (NIH) [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=calcium%20oxide>].

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].

Surgiewicz J. (2012). Tlenek wapnia – metoda oznaczania [Calcium oxide – determination method]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 1(71), 129–133.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego 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 TLENKU WAPNIA W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej tlenku wapnia (CAS: 1305-78-8) występującego we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę wykorzystuje się podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie należy stosować w obecności innych związków wapnia.

Najmniejsze stężenie tlenku wapnia, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,10 \text{ mg/m}^3$ we frakcji wdychalnej aerozolu (dla objętości powietrza 720 l) i $0,10 \text{ mg/m}^3$ we frakcji respirabilnej aerozolu (dla objętości powietrza 684 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 filtry membranowe umieszczone w separatorach frakcji w celu wyodrębnienia frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu, mineralizacji filtrów z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego oraz sporządzeniu roztworów do analizy zawierających cez i lantan. Próbkę powietrza do oznaczania tlenku wapnia zawartego we frakcjach aerozolu pobiera się równocześnie. Tlenek wapnia w sporządzonych roztworach oznacza się jako wapń metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej dla każdej frakcji osobno.

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), (HNO_3) o stężeniu $c = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub demineralizowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwór wzorcowy podstawowy i pośredni wapnia 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. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy(V) stężony (HNO_3), 65-procentowy (m/m) o $\rho = 1,39 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy, roztwór I,
roztwór rozcieńczony

Stosować roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu $c = 1$ mol/l.

5.4. Kwas azotowy, roztwór II,
roztwór rozcieńczony

Stosować roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu $c = 0,1$ mol/l.

5.5. Roztwór chlorku cezu

Stosować roztwór chlorku cezu przygotowany w następujący sposób: 1,28 g CsCl rozpuścić w 98,7 ml roztworu kwasu azotowego(V), (HNO_3) o stężeniu $c = 0,1$ mol/l. W tak przygotowanym roztworze stężenie cezu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 1%.

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(V) o stężeniu $c = 0,1$ mol/l. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 10%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy wapnia

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy wapnia o stężeniu 10 mg/ml.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni wapnia

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie wapnia w tak przygotowanym roztworze wynosi 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodziarce wynosi 30 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze wapnia

Stosować roztwory wapnia o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,50; 2,50; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 i 25,00. Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. w mililitrach: 0,05; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; i 2,50. Dodać po 2 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5., 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. oraz 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. Zawartość każdej kolby dopełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. W ósmej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie: 2 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5., 1 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. i 2 ml

kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3 i uzupełnienie do kreski roztworem kwasu azotowego(V) 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 , przygotowane w następujący sposób: każdy z filtrów umieścić w osobnej zlewce ze szkła borowo-krzemowego lub w naczyniu z polietylenu o pojemności 100 ml. Do naczynia odmierzyć 90 ml wody dwukrotnie destylowanej, podgrzanej do temperatury około 70 °C. Po 1 h wodę zlać z nad filtrów, a filtry zalać nową porcją wody o temperaturze około 70 °C i pozostawić na około 20 h. Po tym czasie zlać wodę i pozostawić filtry w zlewkach do wyschnięcia. Tak przygotowane filtry stosować do pobierania próbek powietrza. Etap przygotowania filtrów można pominąć, jeżeli roztwór próby ślepej nie zawiera wapnia.

Wszystkie operacje przy filtrach należy wykonywać wyłącznie za pomocą szczypic z tworzywa sztucznego.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.2. Separatory frakcji

Stosować separatory frakcji umożliwiające wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu zawierającego tlenek wapnia.

6.3. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wartości strumienia objętości powietrza zasysanego przez separatory frakcji zalecane przez producenta do wyodrębniania z powietrza frakcji wdychalnej i frakcji respirabilnej aerozolu.

6.4. Spektrometr

Stosować spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażony w lampę z katodą węgłową (HDL) do oznaczania wapnia.

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

- długość fali 422,7 nm,

- płomień powietrze-acetylen stechiometryczny.

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

6.5. Płyta grzejna

Stosować płytę grzejną do mineralizacji filtrów w temperaturze około 140 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza do oznaczania tlenu wapnia we frakcjach aerozolu: wdychalnej i respirabilnej należy pobierać równocześnie, umieszczając separatory frakcji w pobliżu siebie, zgodnie z normą PN-Z-04008-7.

Przed przystąpieniem do pomiarów skalibrować układ do pobierania próbek powietrza zgodnie z instrukcją producenta kalibratora przepływu wg punktu 6.3. odnoszącą się do strumienia objętości powietrza wymaganego przez producenta separatorów frakcji.

W celu wykonania oznaczania tlenu wapnia we frakcji wdychalnej aerozolu przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w separatorze frakcji wg punktu 6.2. przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta, najczęściej 2 l/min (dozymetria indywidualna).

Próbki powietrza do oznaczania tlenu wapnia we frakcji respirabilnej aerozolu pobierać w następujący sposób: w miejscu pobierania próbki powietrza przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w separatorze frakcji wg punktu 6.2. przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta do prawidłowego wyodrębnienia frakcji respirabilnej.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych wapnia wg punktu 5.9. i próbki zerowej, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją użytkownika aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia wapnia 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

Do oznaczania należy przygotować następujące roztwory do badania:

- frakcja wdychalna tlenu wapnia, roztwór do badania I,
- frakcja respirabilna tlenu wapnia, roztwór do badania II.

Filtr wg punktu 5.10., na który pobrano próbkę powietrza do badania tlenu wapnia we frakcji wdychalnej aerozolu, umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego(V) 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. Dodać do zlewki 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Następnie zawartość przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolby miarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml przenieść 1,0 ml przygotowanego roztworu, dodać: 2 ml roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5., 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6. i 1,8 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Uzyskuje się w ten sposób roztwór do badania I.

W identyczny sposób postępować z filtrem, na który pobrano próbkę powietrza do oznaczania tlenu wapnia we frakcji respirabilnej aerozolu, aby uzyskać roztwór do badania II.

Jednocześnie z mineralizacją filtrów, na które pobrano próbki powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego filtra

wg punktu 5.10. i przygotować roztwór do próby ślepej dla roztworu do badania I i roztworu do badania II.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania I, roztworu do badania II i roztworów do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 8. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie wapnia w badanych roztworach, odczytane z krzywej wzorcowej, podawane jest automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie w roztworze do badania I lub II przekroczy zakres krzywej wzorcowej, roztwór należy odpowiednio rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4., stosując odpowiedni do objętości próbki końcowej dodatek roztworu chlorku cezu wg punktu 5.5., roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6. i kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu, odczytać stężenie, a krotność rozcieńczenia (k) uwzględnić w obliczaniu wyniku oznaczania.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w zlewkach o pojemności 25 ml nanieść po 100 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wapnia wg punktu 5.7. i pozostawić do wyschnięcia do następnego dnia. Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności mineralizacji, tj. do każdej zlewki dodać po 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzewczej o temperaturze około 140 °C aż do uzyskania suchej pozostałości. Operację powtórzyć. Do zlewek dodać po 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i pozostawić na około 30 min. Przenieść ilościowo ich zawartość pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolb miarowych o pojemności 10 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. Następnie po 1,0 ml tak przygotowanych roztworów przenieść do następnych kolb miarowych o pojemności 10 ml, dodać do każdej 2 ml chlorku cezu wg punktu 5.5., 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6. i 1,8 ml kwasu azotowego(V) wg

punktu 5.3. i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4., aby uzyskać roztwory do badania wydajności mineralizacji.

Jednocześnie przygotować z czystego filtra roztwór do próby ślepej.

Przygotować również trzy roztwory porównawcze przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml po 100 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wapnia wg punktu 5.7. Roztwory przygotować jak przy sporządzaniu roztworów do badania wydajności mineralizacji.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów do badania wydajności mineralizacji, roztworu kontrolnego oraz roztworów porównawczych, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

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

$$w_m = \frac{C_m - C_o}{\bar{C}_p},$$

w którym:

C_m – stężenie wapnia w roztworach do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,

C_o – stężenie wapnia w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,

\bar{C}_p – średnie stężenie wapnia w roztworach porównawczych, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji wapnia (\bar{w}_m) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w_m . Dla opisanego sposobu mineralizacji współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie tlenu wapnia we frakcji wdychalnej i we frakcji respirabilnej (X) w badanym powietrzu obliczyć osobno dla każdej frakcji, w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_o) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_m} \cdot k \cdot 1,399,$$

w którym:

- C – stężenie wapnia w roztworze do badania I lub w roztworze do badania II, w mikrogramach na mililitr,
- C_o – stężenie wapnia 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,
- \bar{w}_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji,
- k – krotność rozcieńczenia (dla frakcji wdychalnej, dla frakcji respirabilnej $k = 10$),
- 1,399 – współczynnik przeliczeniowy wapnia na tlenek wapnia.

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