

dr EWA GAWĘDA
mgr MARIA MADEJ
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Metoda oznaczania berylu do oceny narażenia zawodowego

Praca wykonana w ramach Programu Wieloletniego (b. SPR-1) pn. „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych

W niniejszym artykule przedstawiono metody oznaczania berylu w powietrzu na stanowiskach pracy w aspekcie obowiązujących normatywów higienicznych. Właściwości, zastosowanie oraz zagrożenia związane z występowaniem berylu i jego związków w środowisku pracy opisano w „BP” nr 5/99.

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla berylu i jego związków (w przeliczeniu na Be) wynosi $0,001 \text{ mg/m}^3$, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – $0,003 \text{ mg/m}^3$ [1].

METODA ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ Z PŁOMIENIEM PODTLENEK AZOTU-ACETYLEN

Podstawę pierwszej z przedstawionych metod stanowi metoda według NIOSH [2], z zastosowaniem techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z płomieniem podtlenek azotu-acetylen. Czulość tej metody jest jednak stosunkowo mała. Najmniejsze stężenie berylu, jakie można oznaczyć stosując metodę wg NIOSH, wynosi $0,3 \text{ } \mu\text{g/ml}$, co dla próbki powietrza o objętości 500 l odpowiada stężeniu $0,0006 \text{ mg/m}^3$, a 1000 l – $0,0003 \text{ mg/m}^3$. Przeprowadzone badania doświadczalne miały na celu sprawdzenie, czy metodą płomieniową ASA można oznaczać stężenia berylu przynajmniej od poziomu 1/4 wartości NDS.

Pomiary absorbancji wykonywano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej wyposażonego w: lampę z katodą węgłową do oznaczania berylu, komputer, kompresor powietrza (stały przepływ powietrza $4,5 \text{ l/min}$).

Optymalne parametry oznaczania

Linia analityczna

W przypadku oznaczania berylu metodą ASA stosuje się jedynie jego linię rezonansową, linię o długości fali $234,9 \text{ nm}$. Tylko dla tej długości fali można oczekiwać uzyskania oznaczalności metody na wymaganym poziomie, jak również dostatecznie dobrej precyzji oznaczania.

Prąd zasilania lampy

Zakres natężenia prądu zasilającego lampę użyteczny do celów analitycznych leży w przedziale 6-11 mA. Absorbancja jest w tym zakresie prawie stała, np. dla stężenia berylu $0,5 \text{ } \mu\text{g/ml}$ wynosi 0,248-0,237. W przedstawionych badaniach stosowano prąd zasilania lampy 7 mA, dla którego uzyskano zarówno najlepszą oznaczalność, jak i precyzję.

Skład płomienia i obszar pomiarowy

Z uwagi na stosunkowo małą czulość metody płomieniowej ASA istotną sprawą było staranne dobranie optymalnych warunków pomiaru, a w szczególności składu płomienia, gdyż od tego przede wszystkim zależy uzyskanieżądanego poziomu oznaczalności (NIOSH zaleca stosowanie płomienia redukującego, bogatego w paliwo). W wyniku badań stwierdzono, że absorbancja berylu dla przepływu acetyleny $4,3\text{-}4,7 \text{ l/min}$ przyjmuje największą wartość. Stwierdzono, że aby uzyskać największą czulość i jednocześnie dobrą precyzję oznaczania należy zastosować przepływ acetyleny $4,5 \text{ l/min}$.

Rozkład atomów berylu wykazuje maks. dla wysokości nad palnikiem 12-14 mm. W opisanym sposobie przyjęto $h = 14 \text{ mm}$.

Wymiary wiązki promieniowania (szerokość szczeliny)

W badaniach ustalono, że optymalna szerokość wiązki promieniowania (szerokość szczeliny) wynosi w przypadku oznaczania berylu $0,5 \text{ mm}$.

W wyniku przeprowadzonych badań przyjęto następujące optymalne warunki pracy spektrometru absorpcji atomowej w przypadku oznaczania berylu:

- długość fali $234,9 \text{ nm}$;
- szerokość szczeliny $0,5 \text{ mm}$;
- prąd zasilania lampy z katodą węgłową 7 mA ;
- płomień podtlenek azotu-acetylen redukujący, bogaty w paliwo;
- obszar pomiarowy 14 mm nad palnikiem (w czerwonym grzebieniu).

Pobieranie próbek powietrza i badanie stopnia odzysku

Zarówno w metodach wg NIOSH [2,3], jak i OSHA [4] do pobierania próbek powietrza zanieczyszczonego pyłami berylu i/lub jego związków stosuje się sączki membranowe z estrów celulozy o średnicy porów $0,45\text{-}0,8 \text{ } \mu\text{m}$. Sączki takie (ewentualnie o średnicy porów $1,5 \text{ } \mu\text{m}$) są również stosowane w Polsce do pobierania próbek powietrza przy oznaczaniu różnych metali w środowisku pracy (zatrzymują one pyły i aerozole metali oraz ich związków praktycznie w 100%). Szybkość przepływu powietrza podczas pobierania próbek wynosi na ogół (w przypadku poboru stacjonarnego) 20 l/min . Taki sposób pobierania próbek powietrza zastosowano również w opracowanej metodzie oznaczania berylu na stanowiskach pracy. Objętość powietrza jaką należy pobrać, aby oznaczać Be przynajmniej od ok. 1/4 wartości NDS (co odpowiada $0,025 \text{ } \mu\text{g/ml}$ dla objętości analizowanej próbki – 10 ml) powinna wynosić 1000 l .

Sączki, za pomocą których pobierane są próbki powietrza, należy następnie zmineralizować. Do mineralizacji matrycy, którą stanowi sączek membranowy używa się zwykle stężonego kwasu azotowego. W literaturze podawane są różne sposoby postępowania z próbką powietrza. I tak, np. NIOSH [5] w metodzie oznaczania wielu metali z zastosowaniem techniki ICP AES (technika indukcyjnie sprzężonej plazmy emisyjnej

spektrometrii atomowej) proponuje użyć do rozpuszczenia próbki mieszaniny kwasów azotowego i nadchlorowego w proporcji objętościowej 4:1.

W innej metodzie NIOSH [3] dotyczącej oznaczania różnych metali (również berylu) metodą płomieniową ASA zastosowano do mineralizacji sączka i próbki stężony kwas azotowy. Z kolei w metodzie NIOSH [2] z zastosowaniem płomieniowej techniki ASA obejmującej jedynie beryl i jego związki, do mineralizacji używa się stężonego kwasu azotowego, a następnie 1:1 kwasu solnego. W kolejnej metodzie oznaczania berylu i jego związków zalecaniej przez NIOSH [6], tym razem wykorzystującej technikę bezpłomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej, próbkę mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym i stężonym kwasie siarkowym (proporcje objętościowe – 10:1).

Najprostszy sposób z użyciem jedynie kwasu azotowego nie pozwala przeprowadzić do roztworu całej próbki, zwłaszcza gdy na sączku znajdują się obecne w badanym na stanowisku pracy powietrzu takie związki berylu, jak jego tlenek.

W opracowanej metodzie zastosowano ostatni z omówionych sposobów przygotowania do oznaczania próbki powietrza (z użyciem kwasu azotowego i siarkowego). Przeprowadzone badania potwierdziły 100% odzysk z sączka oznaczanej substancji.

Wpływ substancji towarzyszących

Jak wynika z literatury, obecność substancji towarzyszących nie stwarza w przypadku oznaczania berylu metodą ASA z płomieniem podtlenek azotu-acetylen poważniejszych problemów.

Obecność wielu metali, jak również soli (siarczany, chlorki, azotany, fosforany i inne) w analizowanej próbce nie wpływa na sygnał, a więc i mierzoną absorpcję. Zauważono jedynie wpływ obecności dużych ilości krzemu, glinu i magnezu [2,7], ponadto manganu [3]. Z problemem tym można sobie poradzić stosując wodorową lub deuterową korekcję tła (obecnie stosowane spektrometry absorpcji atomowej to umożliwiają). Stosuje się też metodę dodatków. Wpływ glinu eliminuje się np. dodając do badanej próbki oraz roztworów wzorcowych kwas solny [7].

W przypadku oznaczania berylu na stanowiskach pracy, problem mogłaby ewentualnie stanowić obecność glinu (ani krzem,

ani magnez nie występują wraz z nim w środowisku pracy). Wpływ ten stwierdzano jednak dla stężeń powyżej 500 µg/ml, co w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania określonych dla opracowanej metody odpowiada stężeniu glinu na stanowisku pracy – 5 mg/m³, co stanowi 2,5-krotną wartość NDS.

W toku badań laboratoryjnych stwierdzono, że obecność w badanej próbce kationów: kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, manganu, molibdenu, glinu, ołowiu, niklu, cyny, cynku i srebra nie wpływa na wynik oznaczania berylu metodą ASA. Jedynie platyna przeszkadza w oznaczaniu berylu metodą płomieniową ASA (badany sygnał ulega obniżeniu w obecności nawet niewielkich ilości Pt).

Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda płomieniowa absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykorzystująca atomizację w płomieniu podtlenek azotu-acetylen może być stosowana do oznaczania stężeń berylu w powietrzu na stanowiskach pracy. Oznaczanie trzeba wykonywać przy długości fali 234,9 nm, a stosować płomień bogaty w paliwo.

Próbki powietrza należy pobierać przy użyciu nitrocelulozowych sączków membranowych, które mineralizuje się z zastosowaniem stężonych kwasów azotowego i siarkowego.

Przy zastosowaniu opracowanej metody można oznaczać stężenia berylu w zakresie 0,025-0,50 µg/ml, co odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu 0,00025-0,005 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 1000 l).

Metoda ta jest selektywna w odniesieniu do substancji współwystępujących na stanowiskach pracy. Jedynie obecność platyny w analizowanej próbce powoduje zaniżanie wyników oznaczania. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych charakteryzują się dobrą precyzją. Względne odchylenie standardowe wynosi 0,043 dla stężenia berylu na poziomie 1/2 wartości NDS.

METODA OZNACZANIA BERYLU Z ZASTOSOWANIEM ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ Z KUWETĄ GRAFITOWĄ I KOREKCJĄ TŁA ZEEMANA

Metoda ASA oznaczania berylu w wersji płomieniowej jest z uwagi na stosunkowo dużą objętość pobieranego powietrza (1000 l) niezbyt wygodna do stosowania w praktyce. Ponadto jest ona dostosowana do wartości NDS obecnie

obowiązującej w Polsce, a na świecie istnieje tendencja do obniżania wartości normatywnych higienicznych dla czynników o udowodnionym działaniu rakotwórczym. Higieniści amerykańscy (ACGIH) zaproponowali ostatnio wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia berylu (średnia dla 8-godzinnej zmiany roboczej) na poziomie 0,0002 mg/m³, a więc 5-krotnie niższym w stosunku do wartości NDS.

W przypadku ewentualnego obniżenia tej wartości opracowana metoda płomieniowa ASA nie będzie odpowiednia do przeprowadzania oceny narażenia zawodowego (zwiększenie jej oznaczalności nie jest możliwe). Ponadto pomiary można z jej zastosowaniem wykonywać jedynie metodą stacjonarną. Dlatego też opracowano metodę alternatywną z zastosowaniem ASA w wersji bezpłomieniowej, o znacznie większej czułości, dostosowaną do obecnie obowiązującej wartości NDS, którą jednak będzie łatwo zmodyfikować w razie obniżenia tej wartości. Badania przeprowadzono za pomocą spektrometru absorpcji atomowej wyposażonego w: lampę z katodą węglową do oznaczania berylu, kuwety grafitowe pokrywane pirolitycznie (pyrolytic coated).

Parametry oznaczania

W metodach bezpłomieniowych ASA atomizacja próbki zachodzi nie w płomieniu, lecz w piecu np. grafitowym, znajdującym się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka. Jako punkt wyjścia przyjęto parametry oznaczania (w szczególności program temperaturowy) podane w przepisie zamieszczonym w bibliotece metod oznaczania zaproponowanych przez producenta aparatu. Wstępne badania wykazały, że beryl można stosunkowo łatwo oznaczać stosując zaproponowaną metodę analityczną. Jest ona dostatecznie czuła, a samo wykonanie nie sprawia większych problemów (nie trzeba np. stosować modyfikatorów, co jest w wielu przypadkach konieczne).

Ponieważ w skład roztworu oznaczanej próbki wchodzi kwas siarkowy (matryca zawiera kwas siarkowy), a jego obecność wpływa niekorzystnie na kuwety grafitowe (czas jej życia ulega skróceniu, maleje precyzja oznaczania), do zaproponowanego przepisu wprowadzo-

no pewne modyfikacje. Tak więc, zwiększono czas suszenia próbki z 10 do 15 s, podwyższono temperaturę atomizacji próbki do 2500°C, a temperaturę końcowego wygrzewania do 2800°C i czas do 3 s. Modyfikacja warunków oznaczania wpłynęła korzystnie na „zachowanie się” kuwety, a ponadto zwiększyła się czułość, co jednak nie było konieczne. W metodzie bezpłomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej należy bardzo ostrożnie podchodzić do zmiany warunków analizy, w szczególności podwyższenie temperatury atomizacji może poprawić czułość, może jednocześnie spowodować np. zwiększenie wpływów ze strony substancji współwystępujących.

Długość fali linii analitycznej była taka sama jak w metodzie płomieniowej ASA – 234,9 nm, prąd zasilania lampy 5 mA, a szerokość szczeliny 1 nm.

Należy pamiętać, że w zaproponowanej metodycie wyniki pomiarów stężeń metalu w roztworze badanej próbki trzeba zawsze odnosić do aktualnie sporządzonej krzywej wzorcowej (bezwzględna wartość absorbancji może być dla tej samej próbki różna dla innej kuwety lub innego stopnia jej zużycia).

Pobieranie próbek powietrza i badanie stopnia odzysku

Sposób pobierania próbek powietrza zastosowano identyczny, jak w metodzie płomieniowej ASA – z użyciem sączków membranowych o średnicy porów 0,8 µm. Szybkość przepływu powietrza podczas pobierania próbek w przypadku poboru stacjonarnego również i tu wynosi 20 l/min. Ponieważ czułość metody bezpłomieniowej jest znacznie większa niż płomieniowej i można pobrać mniejsze objętości powietrza, może też ona być stosowana w przypadku pobierania próbek zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, które pozwalają na dokonanie bardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego. Szybkość pobierania próbek powietrza wynosi wówczas z reguły nie więcej niż 2 l/min. Objętość powietrza jaką należy pobrać, aby oznaczać Be przynajmniej od ok. 1/4 wartości NDS powinna wynosić – 200 l (dla objętości analizowanej próbki – 50 ml).

Sposób przygotowania próbki przyjęto taki sam, jak dla metody płomieniowej. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły, że i w przypadku innego za-

kresu stężeń berylu (są one znacznie niższe) niż badane metodą płomieniową, odzysk z sączka jest praktycznie 100%.

Wpływ substancji towarzyszących

Jak wynika z literatury, obecność substancji towarzyszących nie stwarza również w przypadku oznaczania berylu metodą ASA z kuwetą grafitową poważniejszych problemów. W metodzie wg NIOSH [6] stwierdzano wpływ obecności wapnia, sodu, potasu i glinu, jak również anionów kwasów: nadchlorowego, fosforowego i chlorowodorowego. Wpływy wapnia maskowano dodając 3% kwas siarkowy, natomiast sodu, potasu i glinu 2% roztworem siarczanu sodu. Anion Cl⁻ jest usuwany w trakcie mineralizacji próbki, jego obecność nie wpływa więc na wynik oznaczania berylu.

Z przeprowadzonego rozpoznania procesów przemysłowych w kraju wynika, że beryl może występować wraz z: miedzią, cyną, cynkiem, niklem, srebrem, kobaltem i glinem. Stwierdzono, że obecność w badanej próbce kationów: cyny, cynku, miedzi, kobaltu, niklu, a także molibdenu, ołowiu i kadmu nie wpływa na wynik oznaczania berylu metodą ASA z kuwetą grafitową w przyjętych warunkach atomizacji nawet dla stężeń metalu w analizowanej próbce – 20 µg/ml.

Interferencje ze strony takich metali, jak srebro czy glin nie mają praktycznego znaczenia, gdyż stwierdza się je dla stężeń przekraczających 2-krotne wartości NDS tych metali.

Z uwagi na to, że matryca zawiera kwas siarkowy, przeprowadzono również badania wpływu obecności tego kwasu na wynik oznaczania berylu metodą ASA z kuwetą grafitową i korekcją tła Zeemana. Obecność H₂SO₄ w ilościach większych niż 4% nie wpływa na mierzoną absorbcję berylu (i wyznaczone stężenie), dlatego też wszystkie roztwory muszą zawierać kwas siarkowy w ilości 5% (V/V).

* *

Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda bezpłomieniowa absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykorzystująca atomizację w kuwecie grafitowej (z korekcją tła Zeemana) może być stosowana do oznaczania stężeń berylu w powietrzu na stanowiskach pracy. Oznaczanie należy wykonywać przy długości fali 234,9 nm i stosować temperaturę atomizacji 2500°C.

Próbki powietrza mogą być pobierane zgodnie z zasadami określonymi dla dozymetrii indywidualnej.

Przy zastosowaniu opracowanej metody można oznaczać stężenia berylu w zakresie 1-8 ng/ml, co odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu 0,00025 – 0,0025 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza – 200 l i objętości analizowanego roztworu – 50 ml). Metoda ta jest selektywna w odniesieniu do substancji współwystępujących na stanowiskach pracy. Wyniki oznaczają kalibracyjnych charakteryzują się dobrą precyzją. Względne odchylenie standardowe wynosi 0,0197 dla stężenia berylu na poziomie 1/2 wartości NDS.

Oznaczalność opracowanej metody można łatwo zwiększyć w razie obniżenia wartości NDS, zmniejszając z 50 do 10 ml objętość analizowanego roztworu próbki.

Dokładny tok postępowania przy oznaczaniu berylu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą ASA z płomieniem podtlenu azotu-acetylen oraz metodą ASA z kuwetą grafitową i korekcją tła Zeemana podano w procedurach analitycznych, zamieszczonych w *Podstawach i metodach oceny środowiska pracy* nr 22/99, wydawanego przez Centralny Instytut Ochrony Pracy.

Wykorzystanie przedstawionych powyżej metod stanowi podstawę i niezbędny element oceny warunków bezpieczeństwa i higieny pracy oraz jest punktem wyjścia do oceny prawidłowości funkcjonowania rozwiązań technicznych i podejmowania odpowiednich przedsięwzięć w celu ich poprawy.

PIŚMIENICTWO

- [1] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, Dz.U. nr 79, poz. 514
- [2] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, vol. 3, Method S185, Cincinnati 1977
- [3] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, vol. 1, 173-1, General Procedure for Metals, Cincinnati 1977
- [4] OSHA *Analytical Methods Manual, Part 2 Inorganic Substances*, vol 1, Method ID-121, Salt Lake City. 1991
- [5] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, vol. 2, Method 7300 – Elements by ICP, Cincinnati 1994
- [6] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, 4th ed., Method 7102 – Beryllium and Compounds, as Be, Cincinnati 1994
- [7] Whiteside P.J., Milner B.A.: *Pye Unicam Absorption Data Book*, Cambridge 1983