

JOLANTA SURGIEWICZ
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Glin i jego związki

– metoda oznaczania

Numer CAS: 7429-90-5

Słowa kluczowe: glin, związki glinu, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

Keywords: aluminium, aluminium compounds, analytical method, occupational exposure.

Metoda polega na pobraniu glinu i jego związków na filtr membranowy, mineralizacji filtra za pomocą stężonego kwasu azotowego, a w przypadku obecności w badanym powietrzu tritlenku glinu stopieniu próbki z węglanem sodu oraz heptaoksotetraboranem sodu i oznaczeniu glinu w roztworze przygotowanym do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem płomienia podtlenek azotu-acetylen.

Oznaczalność metody wynosi 0,07 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Glin (Al) jest srebrzystobiałym metalem o liczbie atomowej 13 i masie atomowej 26,98. Temperatura topnienia glinu wynosi 660,4 °C, a temperatura wrzenia 1090 °C. Metaliczny glin jest wykorzystywany w metalurgii, do produkcji samolotów i samochodów oraz przy wytwarzaniu przedmiotów powszechnego użytku. Sproszkowany metal jest stosowany do produkcji: materiałów wybuchowych, proszków błyskowych, pigmentów oraz przy spawaniu części stalowych.

Glin tworzy związki na trzecim stopniu utlenienia. Wodorotlenek glinu (Al(OH)₃) jest stosowany w przemyśle: ceramicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym, papierniczym i chemicznym, np. do produkcji: leków, detergentów, farb, tworzyw sztucznych i gumy. Tritlenek glinu (Al₂O₃) stosuje się jako materiał szlifierski oraz składnik: szybko twardniejących cementów, szkła, emalii, porcelany, cegieł ogniotrwałych i izolatorów świec zapłonowych. Związek ten występuje przy produkcji aluminium z boksytu, w technologiach spawania, przy produkcji wyrobów z aluminium, stosowany jest także do otrzymywania syntetycznych kamieni szlachetnych używanych do celów przemysłowych.

Narażenie zawodowe na glin i jego związki wiąże się z: produkcją glinu, technologiami spawania, produkcją wyrobów z glinu i stosowaniem związków glinu w różnych gałęziach przemysłu.

Długotrwałe narażenie na działanie glinu i jego związków prowadzi do: wystąpienia zmian zwłóknieniowych w płucach, zapalenia pęcherzyków płucnych, zapalenia oskrzeli oraz przewlekłego śródmiąższowego zapalenia płuc. Wykazano zwiększoną liczbę przypadków występowania zmian zwłóknieniowych w płucach w zależności od stężenia frakcji respirabilnej pyłu. Glin nie wykazuje działania mutagennego, genotoksycznego ani rakotwórczego, jak również nie działa embriotoksycznie i teratogennie.

Obecnie w Polsce w wykazie najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) znajdują się wartości dla: glinu metalicznego, wodorotlenku glinu oraz tritlenku glinu. Dla każdego z tych czynników chemicznych przyjęto dwie wartości NDS – dla „dymu, pyłu całkowitego” wynoszącą $2,5 \text{ mg/m}^3$ i wartość dwukrotnie mniejszą dla – „dymu, pyłu respirabilnego” wynoszącą $1,2 \text{ mg/m}^3$. Ponieważ została wyodrębniona wartość NDS dla frakcji respirabilnej, ocenę narażenia zawodowego należy przeprowadzać oddzielnie dla glinu zawartego w dymie, pyłu całkowitym i oddzielnie w dymie, pyłu respirabilnym.

Przedstawiona metoda oznaczania glinu i jego związków z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej stanowi nowelizację metody podanej w normie PN-Z-04263-1:2000.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

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

Najmniejsze stężenie glinu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi $0,07 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Normy powołane

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”.

PN-91/Z-04030/05 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu całkowitego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową”.

PN-91/Z-04030/06 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową”.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim glinu lub/i jego związków – dymów, pyłu całkowitego oraz dymów, pyłu respirabilnego. Filtry po pobraniu próbki powietrza do oznaczania każdej z frakcji mineralizuje się

w stężonym kwasie azotowym, a w przypadku obecności w badanym powietrzu tritlenku glinu próbkę stapia się z węglanem sodu i heptaoksotetraboranem sodu. Sporządza się roztwory do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Glin oznacza się w tych roztworach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem płomienia podtlenek azotu-acetylen.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną wodą w dalszej części procedury.

4.2. Naczynia laboratoryjne

Podczas analizy należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą wg punktu 4.1

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe 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 uprawnionym instytucjom do unieszkodliwienia.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A zgodnie zapisem w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Podtlenek azotu

Stosować podtlenek do celów medycznych

5.3. Kwas azotowy

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór I

Stosować kwas azotowy, roztwór I o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 10\text{-procentowy (v/v)}$.

5.5. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.6. Roztwór chlorku lantanu i chlorku cezu

Stosować roztwór chlorku lantanu i chlorku cezu przygotowany w następujący sposób: 2,68 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ i 2,56 g CsCl rozpuścić w 94,8 ml kwasu azotowego wg punktu 5.4. Roztwór ten zawiera lantan i cez o stężeniu odpowiednio około 1 i 2%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy glinu

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

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni glinu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 10 ml roztworu wzorcowego podstawowego glinu wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie glinu w tak przygotowanym roztworze wynosi 100 µg/ml. Trwałość roztworu wynosi 14 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze glinu

Stosować roztwory glinu o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 2,0; 4,0; 10,0; 20,0 i 40,0. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć w mililitrach następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8.: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 ml, dodać po 2,5 ml roztworu chlorku lantanu i chlorku cezu wg punktu 5.6. i po 2,5 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. Po schłodzeniu zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem wody wg punktu 4.1. i wymieszać. W szóstej kolbie o pojemności 25 ml przygotować roztwór próbki zerowej, przez odmierzenie 2,5 ml roztworu chlorku lantanu i chlorku cezu wg punktu 5.6. i 2,5 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. i uzupełnienie zawartości kolby wodą wg punktu 4.1. do kreski. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.10. Węglan sodu

Stosować węglan sodu (Na_2CO_3) wg punktu 4.1.

5.11. Dekahydrat heptaoksotetraboranu sodu

Stosować dekahydrat heptaoksotetraboranu sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) wg punktu 4.1.

5.12. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

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

6.2. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem podtlenek azotu-acetylen i wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania glinu.

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

- długość fali 309,3 nm
- płomień podtlenek azotu-acetylen stechiometryczny-bogaty.

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza w celu oznaczania glinu i jego związków (dymy, pył całkowity i respirabilny) należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07.

Glin (dymy, pył całkowity): w miejscu pobierania próbki przez filtr wg punktu 5.12. umieszczony w oprawce (jak przy pobieraniu próbek pyłu całkowitego zgodnie z normą PN-91/Z-04030/05) przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

Glin (dymy, pył respirabilny): pobrać jednocześnie próbkę do oznaczania pyłu respirabilnego – w miejscu pobierania próbki przez filtr wg punktu 5.12. umieszczony w górnej części mikrocyklonu (jak przy pobieraniu frakcji respirabilnej pyłu zgodnie z zapisem w normie PN-91/Z-04030/06) wykonanego z tworzywa sztucznego przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości odpowiednim do stosowanego mikrocyklonu, umożliwiającym prawidłową separację frakcji respirabilnej.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych glinu wg punktu 5.9., przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu próbki zerowej.

Krzywą wzorcową sporządza się, odkładając na osi rzędnych stężenia glinu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr do badania pyłu całkowitego, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w kolbie stożkowej o pojemności 50 ml (oznaczanie glinu i jego związków w przypadku nieobecności Al_2O_3) lub w tyglu platynowym (w przypadku obecności Al_2O_3), dodać 5 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C aż do rozpuszczenia filtra i odparowania roztworu do około 0,5 ml. Czynność tę powtórzyć kilkakrotnie, stosując porcje po 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. Ostatnią porcję w kolbie stożkowej odparować do objętości 0,5 ml lub w tyglu platynowym do sucha. Do tygla dodać 0,3 g węglanu sodu wg punktu 5.10. i 0,15 g heptaokso-tetraboranu sodu wg punktu 5.11. Tygiel umieścić w płomieniu palnika na około 10 min i stopić próbkę, po czym zdjąć tygiel z palnika i ochłodzić. Do kolby stożkowej lub do tygla dodać 5 ml kwasu azotowego wg punktu 5.4. (lekko podgrzewając na płycie grzejnej) i przenieść ilościowo do kolby o pojemności 25 ml za pomocą tego samego kwasu azotowego (wg punktu 5.4.), a następnie dodać 2,5 ml roztworu chlorku lantanu i chlorku cezu wg punktu 5.6. i uzupełnić kwasem azotowym wg punktu 5.4. do kreski, uzyskując roztwór nr 1 do badania.

Filtr, na który pobrano próbkę do oznaczania frakcji respirabilnej pyłu glinu i jego związków, należy poddać identycznej procedurze jak filtr do oznaczania pyłu całkowitego, uzyskując roztwór nr 2 do badania.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra i przygotować jak podano wcześniej roztwór do ślepej próby.

Wykonać pomiar absorbancji roztworów do badania nr 1 i nr 2 oraz roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej. Stężenie glinu w roztworze do badania nr 1

i nr 2 i w roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

W przypadku przekroczenia zakresu krzywej wzorcowej dla roztworu nr 1 lub nr 2 roztwór należy rozcieńczyć i oznaczenie powtórzyć, a krotność rozcieńczenia uwzględnić w końcowych obliczeniach. Roztwory rozcieńczone należy przygotowywać do analizy w identyczny sposób jak roztwory próbek, dodając roztwór chlorku lantanu i chlorku cezu w objętości odpowiedniej do objętości sporządzonego roztworu, uzupełniając roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania glinu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka wg punktu 5.9. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu próbki zerowej. Stężenie glinu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie glinu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, niezależnie dla każdej frakcji: dymy, pył całkowity i dymy oraz pył respirabilny, uzyskując dwa wyniki do porównania z odpowiednią wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V_1}{V},$$

w którym:

- c – stężenie glinu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- c_0 – stężenie glinu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 25$ ml, roztwór nr 1 lub nr 2 do badania),
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego 0,2 µg/ml
- współczynnik korelacji 0,9999
- precyzja kalibracji 0,9%
- niepewność kalibracji 3,7%.

PIŚMIENNICTWO

PN-Z-04263-1:2000 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości glinu i jego związków. Oznaczanie glinu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej” .

Sapota A., Nasiadek M. (2006) Glin metaliczny, glin proszek (niestabilizowany). Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. PiMOŚP nr 3(49).

JOLANTA SURGIEWICZ

Aluminium and its compounds – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on stopping aluminium and its selected compounds on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid or fusing with sodium heptaoxotetaborate and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Aluminium and its compounds in the solution are determined as aluminium with flame atomic absorption spectrometry.

The detection limit of the determined aluminium for this method is 0.07 mg/m³.