

Molibden i jego związki

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy^{1,2}

Molybdenum and its compounds

Method of determining molybdenum and its compounds in workplace air

dr EWA GAWĘDA
e-mail: ewgaw@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 7439-98-7

Słowa kluczowe: molibden i jego związki, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: molybdenum and its compounds, determination method, atomic absorption spectrophotometry, workplace air.

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania molibdenu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na: przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczo-

nym kwasie azotowym. Molibden oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem podtlenek azotu-acetylen. Oznaczalność metody wynosi 0,4 mg/m³ (dla objętości powietrza 600 l).

Opracowana metoda oznaczania molibdenu i jego związków została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

² Można przyjąć, że przedstawiona w artykule metoda jest odpowiednia do oznaczania molibdenu i tych jego związków, dla których zaproponowany sposób mineralizacji pobranej próbki powietrza (na gorąco, w stężonym kwasie azotowym(V) z dodatkiem kwasu siarkowego) umożliwia uzyskanie klarownego, przezroczystego (bez osadu czy zawiesiny) roztworu analizowanej próbki.

Summary

This method is used for determining molybdenum and its compounds in workplace air. It is based on stopping molybdenum on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and sulphuric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Molybdenum in the solution is de-

termined with atomic absorption spectrophotometry with a nitrogen peroxide-acetylene flame. The determination limit of the method is 0.4 mg/m³ (for a 600-L air sample). The developed method of determining molybdenum and its compounds has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

UWAGI WSTĘPNE

Molibden (Mo) jest srebrzystobiałym, bardzo twardym, wysokotopliwym metalem (temperatura topnienia 2617 °C), kowalnym, bardziej miękkim od stali, o znacznej wytrzymałości w temperaturze powyżej 900 °C. Molibden jest bardzo podatny na utlenianie w temperaturze powyżej 400 °C, więc jeśli ma być stosowany w wyższej temperaturze (około 1000 °C), musi zostać zabezpieczony przed działaniem powietrza przez pokrycie niklem lub krzemem. W postaci sproszkowanej molibden jest szaroczarowym proszkiem.

Największe ilości molibdenu (ponad 2/3 całej jego produkcji) są stosowane w stopach jako dodatek. Molibden jako metal stopowy w stalach wysokoodpornych i wysokotemperaturowych zwiększa: twardość, wytrzymałość i odporność na pełzanie oraz, podobnie jak wolfram, zwiększa twardość stali szybkochnących w podwyższonych temperaturach. Dodatek molibdenu do stali kwasoodpornych i nierdzewnych zwiększa ich odporność na korozję. Molibden jest też używany do wyrobu niektórych twardych stopów i stopów specjalnych dla przemysłu chemicznego.

Molibden jest też używany w przemyśle lotniczym i zbrojeniowym, a także w postaci drutu, do podtrzymywania skrętek wolframowych (wolframowy żarnik) w żarówkach elektrycznych. Pręty i druty molibdenowe w atmosferze gazu obojętnego są używane jako elementy grzejne w piecach elektrycznych, w których osiąga się temperatury powyżej 1700 °C.

Disiarczek molibdenu jest odpornym na wysokie temperatury dodatkiem do smarów.

Metaliczny molibden otrzymuje się przez redukcję tlenku molibdenu(VI) wodorem w temperaturze około 900 °C. Otrzymywany w postaci proszku prasuje się w pręty i spieka, rozżarzając je prądem elektrycznym w atmosferze wodoru.

Molibden nie został dotychczas sklasyfikowany jako substancja niebezpieczna. W postaci sproszkowanej jest substancją wysoce łatwopalną, w postaci litej nie stanowi zagrożenia, a w postaci pyłu wykazuje słabo drażniące właściwości. Może wywołać: łzawienie, ból i zaczerwienienie oczu, kaszel oraz duszność. Długotrwałe narażenie na duże stężenia molibdenu może prowadzić do wystąpienia: pylicy płuc, niedokrwistości, podwyższenia poziomu kwasu moczowego we krwi, ataków dny moczanej, niedoczynności tarczycy i uszkodzeń wątroby.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) molibdenu i jego związków wynosi 4 mg/m³, a wartości najwyższego stężenia chwilowego (NDSCh) – 10 mg/m³ (DzU nr 217, poz. 183 ze zm.).

Wstępnie przeprowadzono badania w celu znowelizowania metody podanej w normie PN-88/Z-04186/02 (Gawęda 2013). Metoda opisana w normie polega na przepuszczeniu powietrza zanieczyszczonego molibdenem lub/i jego związkami przez filtr membranowy, który następnie mineralizuje się na gorąco w mieszaninie kwasu azotowego i siarkowego. Podstawą oznaczania molibdenu jest pomiar absorbancji pomarańczowoczerwonego kompleksu utworzonego w wyniku reakcji z rodankiem amonu w obecności kwasu askorbinowego. Należy pod-

kreślić, że metoda podana w normie jest bardzo czuła. Pozwala na osiągnięcie poziomu 1/10 wartości NDS dla stosunkowo małej objętości przepuszczonego przez filtr powietrza – 100 l. Zakres oznaczania jest jednak zbyt mały – zaledwie od 1/10 do wartości NDS. Ponadto, jak wykazały wstępne wyniki badania, bardzo trudno jest osiągnąć stabilną barwę. Po dodaniu do roztworu wszystkich składników intensywność barwy, co prawda bardzo wolno, lecz systematycznie rośnie. Trochę poprawia sytuację podgrzewanie roztworu próbki w trakcie przeprowadzania reakcji barwnej, cały proces ulega przyspieszeniu, ale pełnej stabilizacji, w rozsądnym czasie, nie udaje się uzyskać, co praktycznie rzecz biorąc, dyskwalifikuje tę metodę.

Dlatego też opracowano metodę oznaczania molibdenu z zastosowaniem innej techniki analitycznej – absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w szczególności w wersji płomieniowej, charakteryzuje się, podobnie jak w przypadku innych wysokotopliwych metali (np. wolframu),

stosunkowo małą oznaczalnością. Jednak wartość NDS molibdenu jest, przynajmniej w porównaniu z takimi metalami, jak: kadm, nikiel czy ołów (ich wartości NDS to zaledwie ułamki miligramy w 1 m³), bardzo duża. Na podstawie wyników wstępnie przeprowadzonych badań wykazano już, że dla płomienia podtlenek azotu-acetylen można osiągnąć wymaganą oznaczalność metody.

Przeprowadzone badania wynikały z zapisów w normie PN-EN 482:2012(U) i w szczególności obejmowały sprawdzenie i walidację:

- sposobu przygotowania do oznaczania próbki analizowanego powietrza zawierającego molibden (mineralizacja próbki w temperaturze około 200 °C w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego); sposób przygotowania roztworu próbki przyjęto zbliżony do zalecanego w metodzie opisanej w normie PN-88/Z04186/01
- metody oznaczania molibdenu w roztworze z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii z płomieniem podtlenek azotu-acetylen, w założonym zakresie stężeń.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M wyposażony w lampę z katodą wewnęką do oznaczania molibdenu.

Dejonizowaną wodę do analizy, o oporności 18,2 MΩ, uzyskiwano z systemu Mili-Q (produkcji Millipore Polska).

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych firmy PZHTL (Polska) oraz jednomicarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego).

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego (lub polietylenu), a do przechowywania roztworów naczyń z polietylenu.

Badania sprawdzające przyjęty sposób przygotowania próbki do oznaczania przeprowadzono z użyciem filtrów: nitrocelulozowych membrano-

wych Pragopor 4 o średnicy porów 0,85 μm (produkcji czeskiej).

Badane próbki mineralizowano w zlewkach o pojemności około 50 ml na płycie grzejnej o regulowanej temperaturze (maksymalna temperatura mineralizacji wynosiła około 200 °C).

Odczynniki i roztwory

Podczas badań stosowano następujące odczynniki (o stopniu czystości przynajmniej cz.d.a) i roztwory:

- kwas azotowy, stężony 65-procentowy ($d = 1,42 \text{ g/ml}$)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1$ oraz $0,1 \text{ mol/l}$
- kwas siarkowy, roztwór 1:1
- molibdenian amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. (produkcji Riedel de Haen)

- molibden, roztwór do badania wydajności mineralizacji (roztwór do badania odzysku), przygotowany przez odważenie 184,3 mg molibdenianu amonu do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml i uzupełnienie wodą jej zawartości do kreski. Roztwór ten zawiera 10 mg molibdenu w 1 ml
- molibden, roztwór wzorcowy podstawowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (produkcji GUM)
- roztwory wzorcowe robocze molibdenu o stężeniach: 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 200,0 µg/ml, przygotowane w kolbach o pojemności 25 ml
- acetylen rozpuszczony klasy czystości A wg normy PN-C-84905:1998
- podtlenek azotu klasy czystości: do celów medycznych.

Ustalenie warunków oznaczania

Parametry oznaczania

W zastosowanej wersji metody ASA atomizacja próbki zachodzi w płomieniu podtlenek azotu-acetylen, który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka. Według przyjętej metody oznaczanie molibdenu przeprowadza się przy długości fali 313,3 nm. W badaniach przyjęto parametry oznaczania wyznaczone eksperymentalnie przez ich optymalizację dla sporządzonej próbki. Optymalizacja dotyczyła takich parametrów, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), szerokość szczeliny. Najlepszą czułość i precyzję

oznaczania molibdenu w przygotowanych roztworach uzyskuje się przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrofotometru:

- natężenie prądu lampy – 11,25 mA
- wysokość nad palnikiem – 11 mm
- szerokość szczeliny – 0,5 mm
- płomień – redukujący.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja

W przyjętej metodzie wyniki pomiarów stężenia molibdenu w badanych roztworach próbek należy odnosić do aktualnie sporządzanej krzywej wzorcowej. Dla przyrządów, które są obecnie stosowane, stężenie pierwiastka w podawanym do palnika roztworze jest odczytywane automatycznie. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy dokonuje się wzorcowania aparatu z użyciem roztworów wzorcowych roboczych oznaczanego pierwiastka – skala wzorców.

Do wzorcowania aparatu użyto pięciu roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach molibdenu: 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 200,0 µg/ml. Analizy były wykonywane w omówionych wcześniej warunkach. Dla każdego roztworu podawanego do palnika spektrofotometru roztworu były wykonywane trzy odczyty absorbancji. Do zerowania aparatu używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l.

W celu dokonania oceny precyzji wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po sześć próbek o tym samym stężeniu molibdenu z niezależnego roztworu wzorcowego, dla trzech poziomów stężenia z zakresu krzywej wzorcowej: 10,0; 50,0; 180,0 µg/ml. Wyniki badań podano w tabeli 1. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą precyzję. Współczynnik zmienności *CV* wynosi odpowiednio: 1,3; 2,3 i 0,9%.

Tabela 1.

Ocena precyzji oznaczeń kalibracyjnych molibdenu (Mo) i granicy oznaczania ilościowego

Stężenie Mo, µg/ml					
4,0	6,0	8,0	10,0	50,0	180,0
odczytane stężenie, µg/ml/współczynnik zmienności, %					
3,89/0,5	6,07/0,8	8,08/0,2	9,68/0,8	49,18/0,9	181,57/0,2
3,97/0,5	6,08/0,9	8,55/0,7	9,91/0,4	52,04/0,4	177,85/0,6
3,59/1,0	6,06/0,6	7,97/0,9	9,91/0,3	51,19/0,2	181,58/0,3
3,84/0,3	5,93/0,7	7,93/1,2	9,92/0,6	50,23/0,3	180,79/0,1

cd. tab. 1.

Stężenie Mo, µg/ml					
4,0	6,0	8,0	10,0	50,0	180,0
odczytane stężenie, µg/ml/współczynnik zmienności, %					
4,27/1,8	5,66/0,7	8,12/0,2	9,99/0,6	51,96/0,0	181,20/0,1
4,14/2,2	5,90/0,2	7,99/0,4	10,07/0,1	52,12/0,2	183,00/0,2
Średnia wartość współczynnika odzysku, C_{sr} 3,95	5,95	8,11	9,91	51,17	181,00
Odchylenie standardowe, S 0,2384	0,1615	0,2285	0,1304	1,1939	1,7247
Współczynnik zmienności, CV , % 6,0	2,7	2,8	1,3	2,3	0,9

Zakres pomiarowy stężeń molibdenu 10,0 ÷ 200,0 µg/ml roztworu odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu 0,4 ÷ 8,0 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu 25 ml, objętości pobranego powietrza – 600 l), co w odniesieniu do wartości NDS molibdenu wynosi od 0,1 do 2.

Badanie odzysku

W celu określenia stopnia odzysku molibdenu z filtra przeprowadzono następujące badania. Na filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 25; 125 i 500 µl roztworu wzorcowego molibdenu do badania odzysku, uzyskując trzy stężenia z zakresu krzywej wzorcowej i pozostawiano do wyschnięcia, do następnego dnia. Do każdej zlewki dodawano po 2 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano przez około 10 min na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C, następnie dodawano po 2 ml roztworu kwasu siarkowego 1: 1, podnosząc temperaturę płyty do około 200 °C i ogrzewano próbki aż do uzyskania suchej pozostałości. Po ostudzeniu do zlewki dodawano 3 ml kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l i przenoszono jej zawartość ilościowo 2 ÷ 3 porcjami kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l do kolb pomiarowych o pojemności 25 ml, uzupełniając następ-

nie zawartość kolb do kreski tym samym roztworem kwasu azotowego(V).

Roztwory analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem podtlenu azotu-acetylen, w ustalonych warunkach. Mierzono stężenie metalu w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym po jednoczesnej mineralizacji czystego filtra. Absorbancja próbki zerowej była na poziomie tła (przyjęto zero). Roztwory porównawcze do badania stopnia odzysku przygotowano w identyczny sposób przez odmierzenie takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego molibdenu, jakie nanoszono na filtry bezpośrednio do kolb o pojemności 25 ml (przygotowano po trzy roztwory porównawcze). Wyniki badania stopnia odzysku z filtrów zamieszczono w tabeli 2. (podane wartości współczynnika zmienności dotyczą $n = 3$ oznaczeń dla każdej próbki).

Jak wynika z prezentowanych danych, przy zastosowaniu opisanego wcześniej sposobu przygotowania próbki, odzysk z filtra jest bardzo dobry. Dla trzech poziomów stężenia molibdenu uzyskano: 10,0; 50,0 i 200,0 µg/ml, stopień odzysku odpowiednio: 0,981; 0,998; 1,001 oraz CV – 4,3; 1,8 i 1,3%.

Tabela 2.

Badania odzysku molibdenu (Mo) z filtra membranowego

Numer próbki	Stężenie Mo = 10,0 µg/ml			Stężenie Mo = 50,0 µg/ml			Stężenie Mo = 200,0 µg/ml			
	odczytane stężenie	współczynnik zmienności, %	współczynnik odzysku	odczytane stężenie	współczynnik zmienności, %	współczynnik odzysku	odczytane stężenie	współczynnik zmienności, %	współczynnik odzysku	
1	11,05	0,7	1,015	51,92	0,6	1,012	201,94	0,4	1,021	
2	11,03	0,3	1,013	51,89	0,2	1,012	201,23	0,6	1,018	
3	10,36	0,7	0,951	50,90	0,7	0,992	199,08	0,7	1,007	
4	9,97	0,7	0,915	52,24	0,3	1,018	196,10	0,2	0,992	
5	10,64	1,2	0,977	50,21	0,8	0,979	195,56	0,1	0,989	
6	11,08	0,8	1,017	50,01	1,1	0,975	193,55	0,4	0,979	
1 _P	11,31	2,5	–	52,19	0,5	–	198,27	0,3	–	
2 _P	10,20	0,7	–	51,17	0,4	–	198,42	0,6	–	
3 _P	11,16	0,9	–	50,50	0,9	–	196,53	0,3	–	
Średnia wartość współczynnika odzysku, C_r			0,981				0,998			
Odchylenie standardowe, S			0,0418				0,0185			
Współczynnik zmienności, CV , %			4,3				1,8			

Objaśnienia:

Numery próbek z indeksem dolnym „P” są to roztwory porównawcze.

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach molibdenu: 8,0; 6,0 i 4,0 µg/ml. Współczynnik zmienności wynosi odpowiednio: 2,8; 2,7 i 6,0%. Stężenie molibdenu 6,0 µg/ml przyjęto za granicę oznaczania ilościowego w opracowanej metodzie. Wyniki zamieszczono w tabeli 1. Stężenie charakterystyczne molibdenu wynosi 0,46 µg/ml.

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie czy obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania molib-

denu w przyjętych warunkach. Badania przeprowadzono dla tych czynników, które, jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania, mogą występować wraz z molibdenem w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz molibdenu w ilości 50 µg/ml (1/2 wartości NDS substancji) duże ilości innych metali. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność takich metali, jak: nikiel, cynk, glin, chrom, mangan i żelazo, w ilościach w badanym powietrzu odpowiadającym 20-krotnościom ich wartości NDS, nie wpływa na wynik oznaczania molibdenu zastosowaną metodą. W oznaczaniu molibdenu nie przeszkadza także obecność kwasu siarkowego w roztworze próbki.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę oznaczania molibdenu i/lub jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie substancji od 0,4 mg/m³, co stanowi około 1/10 wartości NDS molibdenu. Pozwala to uzyskać dla zakładu pracy zwolnienie z konieczności wyko-

nywania badań w sytuacjach określonych w rozporządzeniu ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów (DZU 2011, nr 33, poz. 166).

Metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń molibdenu i/lub jego związków na stanowiskach pracy również zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002, co umożliwia przeprowadzenie obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda stanowi podstawę projektu normy polskiej (PN), która po przeprowadzeniu wymaganej procedury normalizacyjnej zastąpi normę będącą przedmiotem nowelizacji. Z formalnego punktu widzenia metoda ta nie będzie

mogła zastąpić metody podanej w normie PN-88/Z-04186/02, która zostanie wycofana, lecz będzie wprowadzona jako nowa norma.

Wprowadzenie w punkcie dotyczącym sposobu pobierania próbek powietrza dowolności w wyborze objętości pobieranego powietrza przez wprowadzenie zapisu „do”, umożliwia oznaczenie danej substancji w szerokim zakresie stężeń.

Przedstawioną w artykule metodę oznaczania molibdenu i jego związków w powietrzu środowiska pracy zapisano w formie procedury, którą zamieszczono w dalszej części artykułu w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- Gawęda E. (2013) Znowelizowane metody oznaczania substancji chemicznych. *Bezpieczeństwo Pracy* 11, 24.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29.11.2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833; ze zm.
- Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 2.02.2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 33, poz. 166.
- PN-88/Z-04186/02 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości molibdenu i jego związków. Oznaczanie molibdenu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- PN-EN 482:2012 (U) Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.
- PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – acetylen rozpuszczony.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA MOLIBDENU I JEGO ZWIĄZKÓW W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w normie stosuje się do oznaczania molibdenu (nr CAS: 7439-98-7) i jego związków na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie molibdenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi około $0,4 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 600 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.

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim molibdenu lub/i jego związków. Filtr z pobraną próbką mineralizuje się w mieszaninie kwasów: azotowego oraz siarkowego i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Molibden oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w płomieniu 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 w dalszej treści 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) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną.

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 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 stężony, 65-procentowy (m/m) o $d = 1,42 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy, roztwór I

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

5.4. Kwas azotowy, roztwór II

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

5.5. Kwas siarkowy

Stosować kwas siarkowy o $d = 1,84 \text{ g/ml}$, roztwór 1:1 (V/V).

5.6. Podtlenek azotu

Stosować sprężony podtlenek azotu, o stopniu czystości jak do celów medycznych.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy molibdenu

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

5.8. 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. Płyta grzejna

Stosować płytę grzejną z termostatem umożliwiającą uzyskanie temperatury około 140 °C oraz około 200 °C.

6.3. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem podtlenek azotu-acetylen, wyposażony w lampę z katodą węgłową do oznaczania molibdenu.

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

- długość fali: 313,3 nm
- płomień podtlenek azotu-acetylen: redukujący.

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbki, przez umieszczony w oprawce filtr wg pkt. 5.8., przepuścić

do 600 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

8. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć kolejno, następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego molibdenu wg punktu 5.7. w mililitrach: 0,25; 0,50; 1,25; 2,50; 5,00 i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Otrzymane roztwory wzorcowe robocze molibdenu zawierają odpowiednio w mikrogramach: 10; 20; 50; 100; 200 molibdenu w 1 ml roztworu. Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji każdego z tak przygotowanych roztworów wzorcowych roboczych molibdenu, przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze molibdenu zachowują trwałość przez siedem dni.

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

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

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C przez około 10 min. Następnie dodać 2 ml roztworu kwasu siarkowego wg punktu 5.5., podnieść temperaturę płyty do około 200 °C i ogrzewać próbkę aż do uzyskania suchej pozostałości. Po ostudzeniu dodać do zlewki 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.4. i przemieścić jej zawartość ilościowo $2 \div 3$ porcjami kwa-

su azotowego wg punktu 5.4. do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml. Uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu i wymieszać, uzyskując w ten sposób roztwór 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 oznaczanego pierwiastka.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie molibdenu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej przygotowanej wg punktu 8.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania molibdenu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych roboczych przygotowanych wg punktu 8. i stosując trzykrotny pomiar absorbancji. Do zerowania spektrofotometru należy używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu

5.4. Stężenie molibdenu w roztworze badanej próbki i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

W przypadku uzyskania wyniku przekraczającego zakres krzywej wzorcowej, roztwór do badania rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4., a w obliczeniach uwzględnić krotność rozcieńczenia.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- C – stężenie molibdenu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- C_0 – stężenie molibdenu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- k – krotność rozcieńczenia próbki.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażonego w lampę z katodą węgłową do oznaczania molibdenu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego 6,0 µg/ml
- współczynnik korelacji 1,000
- precyzja całkowita metody 5,25%
- niepewność całkowita metody 12,97%.